# REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

# MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

# UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF – 1 INSTITUT D'OPTIQUE ET MECANIQUE DE PRECISION

## Thèse de Doctorat en Sciences

# Présenté par

# Abdelouahab Redjechta

#### **Thème**

# Etude microstructurale et mécanique des alliages Cu-Zn frittés sous pression et par électrodéposition

## Présentée le 30 Mai 2015

# Devant le jury

Amor Azizi	Prof. UFA- Sétif 1	Président
Kamel Loucif	Prof. UFA- Sétif 1	Rapporteur
El-Hadj Ouakdi	Prof. UFA- Sétif 1	Examinateur
Azeddine AYADI	Prof. Univ Boumerdès	Examinateur
Younes Benarioua	Prof. Univ M'Sila	Examinateur
Abdellah Merrouche	Prof. Univ M'Sila	Examinateur

# **DEDICACES**

Je dédie ce travail à mes défunts Parents

A

Ma Femme

Et

Mes enfants.

#### Remerciements

Il m'aurait été impossible de réaliser les travaux de cette thèse au sein du laboratoire des matériaux non métalliques et de rédiger cette thèse sans le soutien du professeur Kamel LOUCIF. Son soutien, sa patiente et ses encouragements m'ont permis tout au long de ces années de poursuivre mon travail. Je voudrais l'en remercier sincèrement.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Amor AZIZI pour son accueil au sein du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ainsi que pour sa disponibilité au cours de ces travaux. Je remercie également le professeur El-Hadj OUAKDI pour son accueil au sein du Laboratoire Mécanique appliquée.

Que Messieurs les professeurs Elhadj OUAKDI, Azeddine AYADI, Younes BENARIOUA et Abdallah MERROUCHE trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir bien voulu l'examiné.

Ma reconnaissance et remerciement vont tout également aux Docteur Mohamed KHELADI, Docteur Lyazid MESSAOUDI et aux personnes Ingénieurs et techniciens du labo de nano technologie et en particulier Docteur Melle Widad BEKA trouvent en ce modeste travail le témoignage de mes profondes et sincères gratitudes.

Je tiens à remercier ceux qui ont contribué à la réalisation des travaux, Hacen BAHRI, le personnel du laboratoire LMNM, SEMCHEDINNE Riadh Ingénieur de labo, Salah chef d'atelier IOMP, et tous le personnel de l'IOMP.

Tous mes remerciements vont à ceux qui ont participé à la correction de cette thèse en particulier au Professeur Mokhtar BOUDISSA et à tous ceux qui, de près ou de loin, ont rendu ce travail possible reçoivent tous mes remerciements.

Introduction
CHAPITRE I : METALLURGIE DES POUDRES ET ELECTRODEPOSITION
I.1 – Métallurgie des poudres
I.1.1 - Elaboration des poudres métalliques10
L1.1.1 - Procédés mécaniques
I.1.1.2- Procédés Physico-chimiques14
I.1.1.2- Propriétés des poudres métalliques
I.1.1.2.1 - Caractéristiques morphologiques et dimensionnelles
I.1.1.2.2 - Caractéristiques physiques et chimiques16
I.2 - Techniques de Frittage
I.2.1 - Mélange
I.2.2 - Méthode de formage par compression
L3 - Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres19
1.3.1 - Paramètres de frittage
I.3.2 - Mécanisme de frittage
I.3.3 - Types de frittage
L3.3.1 - Frittage en phase solide
I.3.3.2 - Frittage en phase liquide
I.3.4 - Frittage sous compression à chaud24
I.5 - Déposition électrochimique24
I.5.1 – Notion de la double couche électrochimique24
I.5.2 – Electrodéposition25

I.5.3 - Conditions de codéposition de métaux ......28

I.5.3.1-Thermodynamique de l'électrodéposition	28
I.5.3.2 - Cinétique de l'électrodéposition	29
CHAPITRE II : FRITTAGE DES METAUX – ALLIAGES DE CUIVRE	
II.1- Frittage des métaux	31
II.1.1- Propriétés des métaux frittés	.31
II.1.1.1 - Propriétés physiques	31
II.1.1.2- Propriétés mécaniques	31
II.1.2- Les débouchés de la métallurgie des poudres	32
II.1.3 - Pièces mécaniques frittées	33
II.1.3.1 – Les laitons poreux	33
II.1.3.2 – Les matériaux de friction	33
II.1.3.3 - Les avantages économiques	34
II.1.3.4 - Les avantages techniques	34
II.1.4 - Métaux et alliages compact	34
II.1.5 - Pseudo-alliages	35
II.5.1.1 - Produits de frottement	35
II.2 - Cuivre et leurs alliages	36
II.2.1- Cuivre	.36
II.2.1.1 - Les alliages cuivre – zinc (laitons)	37
II.2.1.2 - Laitons alliages à base de cuivre contenant de 5 à 45 % de zinc	

(Laitons simples)	37
II.3 - Produit poreux et perméables	37
II.3.1 - Coussinets autolubrifiants	38
II.3.2 – Filtres	38
II.3.2.1- Fabrication des filtres	39
II.3.3 - Variétés industrielles des laito	ns40
II.4 - Etude du diagramme de phase	de Cu-Zn41
CHAPITRE III	: TECHNIQUES EXPERIMENTALES
III.1 - Mise en forme des échantillons	44
III.1.1 - Etude et réalisation de la presse n	nécanique44
III.1.2 - Etude et réalisation de la matrice	e – poinçon45
III.1.3 - Réalisation du Four électriqu	e46
III.2 – Matériaux	47
III.2.1 – Poudres	47
III.3 – Elaboration	47
III.3.1 – Mélange	47
III.3.2 - Mise en forme	48
III.4 – Techniques de caractérisation des é	chantillons49
III.4.1 - Diffraction des rayons RX	49
III.4.2 - Microscopie	50
III.4.2.1 - Microscopie Optique	50

III.4.2.2 - Microscope à force atomique (AFM)
III.4.3 - Caractérisation physique
III.4.3.1 – Densité5
III.4.4 – Caractérisations mécaniques
III.4.3.1 - Essais de dureté
III.4.4.2 - Résistance de traction indirecte5
III.4.4.3 - Essai de l'indentation cyclique5
III.5 - Dispositifs expérimentaux électrochimiques5
III.5.1 - Cellule électrochimique
III.5.2 – Electrodes
III.5.3 - Solutions d'électrolyte
III.5.4 - Diagrammes potentiel-pH du Cu et du Zn
III.6 - Méthodes de caractérisations électrochimiques6
III.6.1 - Voltampérométrie cyclique (VC)
III.6.2 - Rendement en courant (R <sub>c</sub> )
III.6.3 - Chronoampérométrie (CA)

## **CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1 - Caractérisation microstructurale	69
IV.1.1 - Diffraction des rayons X (DRX)	69
IV.1.2 – Microscopies	76
IV.1.2.1 - Etude Structurale	78
IV.2 - Caractérisation physique et mécanique	e78
IV.2.1 - Etude de la première série d'élabora	tion des échantillons par compression
à chaud	78
IV.2.1.1 - Effet de la pression de compactage	et de la température de frittage sur
la densité apparente et sur la dureté	79
IV.2.2 - Etude de la deuxième série d'élabora	ntion des échantillons par compression
à chaud	84
IV.2.2.1- Effet du temps de compactage sur l	a densité apparente84
IV.2.2.2 - Effet du temps de compactage sur	la dureté85
IV.2.2.3 - Essai de traction indirecte (essai bi	resilien)86
IV.2.2.4 - Effet du temps de compactage sur	la résistance de traction indirecte89
IV.2.2.5 - Force de traction maximale avant	rupture - %Zn90
IV.2.2.6 - Indentation cyclique	91
IV.3 - Eléctrodéposition des alliages de Cu-Z	n94
IV.3.1 - Etude électrochimique	94

IV.3.1.1 - Voltampérométrie cyclique	94
IV.3.1.1.a) Effet de la solution électrolytique	94
IV.3.1.1.b) Effets de potentiel de déposition	97
IV.3.1.1.c) Effet de dégagème d'hydrogène	99
IV.3.2.2 - Chronoampérométrie (CA)	100
IV.3.3 – Caractérisations des électrodépôts	102
IV.3.3.1- Caractérisation morphologique	102
IV.3.3.2 - Caractérisation structurale	104
IV.3.4- Conclusion	100
Conclusion générale	108
Références bibliographiques	109

#### INTRODUCTION

Durant l'histoire de l'industrie et de la technologie, on a souvent rencontré des endommagements et des détériorations de certaines pièces utilisées dans des systèmes mécaniques. Il est intéressant de prévoir la durée de vie d'un matériau en service pour éviter des avaries. Il est donc normal que le constructeur cherche des matériaux qui seront, dans les conditions considérées, les moins susceptibles de se déformer.

Parmi les procédés de fabrications connues des pièces, la métallurgie des poudres s'est développée depuis quelques décennies. Elle a apportée des solutions techniques concurrentielles ou innovantes pour divers secteurs industriels.

La métallurgie des poudres est un procédé d'élaboration direct sans fusion de pièces métalliques mais elle est plus développée et duplication plus universelle. Elle s'associe de plus en plus en procédé anciens d'élaboration ou de transformation des métaux. Pour contribuer à créer des vois nouvelles d'obtention de matériaux métalliques dans les fabrications, la métallurgie des poudres comprend trois opérations essentielles :

- a) L'élaboration de poudre métallique : Les poudres peuvent être des métaux purs ou des alliages,
- b) La compression : cette opération donne des pièces de forme et de dimensions précises, elle peut être a froid, comme elle peut être a chaud.
- c) Le frittage : il consiste a chauffer les comprimes a une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu.

Le procédé assure l'uniformité des dimensions et des propriétés des pièces, car la compression et le frittage sont des opérations répétitives, identiques pour les grandes séries.

Le procédé de frittage par compression à chaud permet la production en grande série pour divers secteurs de la production mécanique. Les avantages économiques et techniques de la production de composants par métallurgie de poudre comprennent le taux très rapide de la production, moins d'étapes de fabrication pour la production des formes complexes, faible gaspillage de matériel grâce à l'élimination de nombreuses opérations d'usinage et la capacité de maintenir les tolérances de précision. Un produit uniforme peut être fabriqué en très grande quantité, la forme, la taille et la finition de surface.

La métallurgie des poudres à rendu possible la fabrication de pièces offrant des porosités contrôlées, fines et uniformément réparties. On trouve des pièces qui possèdent jusqu'à 30% du volume total en pores. Des composants en alliage poreux réalisés par le procédé de la métallurgie de poudre gagnent de plus

en plus l'importance en raison de leurs avantages économiques et leurs bonnes propriétés mécaniques. Ainsi la production de l'alliage de Cu-Zn ou laiton par compression à chaud est devenu une réalité. C'est grâce à la métallurgie de poudre qui a offert à l'alliage Cu-Zn des porosités contrôlées fines et uniformément réparties. Ce composant utilisé pour différentes applications, exemples paliers autolubrifiants capable d'effectuer des milliers d'heures de fonctionnement sans entretien et filtres poreux.

Egalement, ces alliages technologiques ont été obtenus par la voie électrochimique. Ce procédé d'élaboration des alliages par voie chimique est en plein développement car il est beaucoup plus simple que les autres techniques. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation et conduit à la formation de structure de haute qualité. Dans cette perspective, la voie électrochimique a été choisie comme méthode alternative pour la synthèse de nos alliages.

L'objective de cette thèse est d'élaborer et de caractériser des alliages Cu-Zn obtenu par frittage sous pression, et par voie électrochimique.

Le premier chapitre de cette thèse est divisé en deux parties distinctes, la première est consacrée à une revue bibliographique sur la métallurgie des poudres, le secteur d'application, les procédés de fabrications des poudres et leurs propriétés, les techniques de frittages et les étapes d'élaborations par métallurgie des poudres. La seconde partie de ce chapitre est consacré à la technique de la déposition électrochimique (l'électrodéposition).

Le deuxième chapitre de cette thèse concerne l'étude du frittage des métaux plus particulièrement l'alliage de Cu-Zn ou laiton, ses phases et ses propriétés.

Le troisième chapitre est consacré essentiellement aux différentes techniques utilisées pour l'élaboration de nos alliages Cu-Zn. Egalement, tout au long de ce chapitre, les méthodes d'analyse et les techniques de caractérisation physico-chimiques ont été présentées.

Le chapitre quatre est réservé aux résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude. Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale.

#### CHAPITRE I: METALLURGIE DES POUDRES ET ELECTRODEPOSITION

#### I.1 – Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est une technique tout à fait originale et diffère totalement des autres techniques classiques de mise en forme d'objet métallique. Cette originalité vient du fait de la matière premier qui est sous forme de poudre, ce qui permet de créer un large éventail de pièce tout en restant économiquement favorable. La métallurgie des poudres est l'ensemble des sciences et techniques de fabrication des pièces métalliques par frittage de poudres.

Comme il n'y a pas de fusion (le frittage consiste globalement en un soudage des grains par diffusion et fusion locale), cette technique permet de moins chauffer (donc de faire des économies d'énergie), et d'avoir un retrait très faible au refroidissement. On peut donc avoir des surfaces fonctionnelles brutes de frittage, ne nécessitant pas d'usinage ultérieur, ce qui permet d'économiser du matériau et de la main d'œuvre, donc de réduire les coûts ainsi que l'impact environnemental.

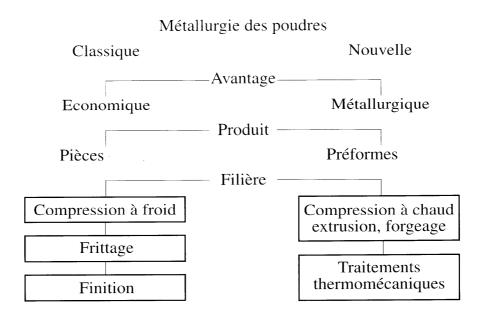


Fig. I.1: Les deux principales familles de procédés de la métallurgie des poudres [1].

Les pièces mécaniques frittées sont fabriquées pour les secteurs de l'industrie de l'automobile, l'industrie mécanographique, l'électronique dans la bureautique, l'électroménager, le bâtiment, l'outillage....

La figure I.2 représente quelques exemples de pièces frittées : Pignons de distribution par chaînes simple, double ou triple,....

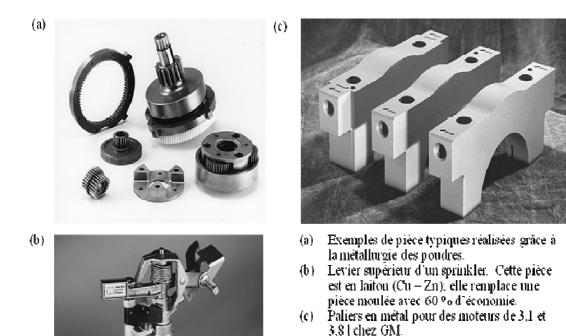


Fig. I.2 : Pièces réalisées par métallurgie de poudres [Musty-s-cafarnaeum-Infoscience]

#### I.1.1 - Elaboration des poudres métalliques

C'est un ensemble des particules dont la taille est généralement comprise entre 1 et  $500 \mu m$  [2]. Les procédés de fabrication des poudres sont nombreux et s'appliquent en fonction de la nature des métaux, quantités, prix de revient caractéristiques, pureté et application des poudres [3]. Dans ce qui suit, on essaye de donner un aperçu sur les méthodes de fabrication des poudres.

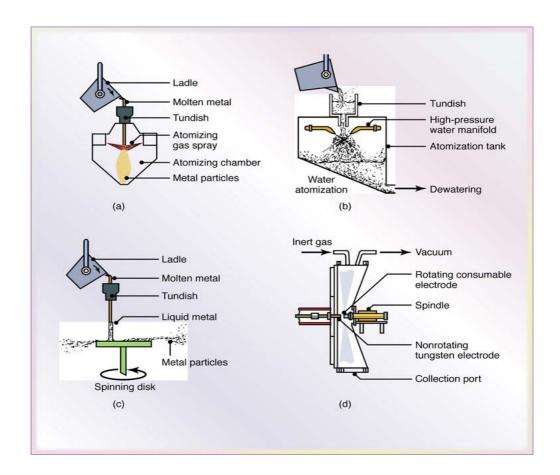


Fig. I.3: Procédé de production des poudres

#### I.1.1.1 - Procédés mécaniques

Parmi les procédés mécaniques on cite:

#### a-Broyage

Le broyage est une opération consistant à diviser un solide, pour augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse) et donc sa réactivité.

En minéralurgie, le broyage se fait jusqu'à la maille de libération. La maille de libération d'un minéral est la taille au dessous de laquelle une particule de minerai est parfaitement libérée, c'est à dire constituée uniquement de poudres introduites.

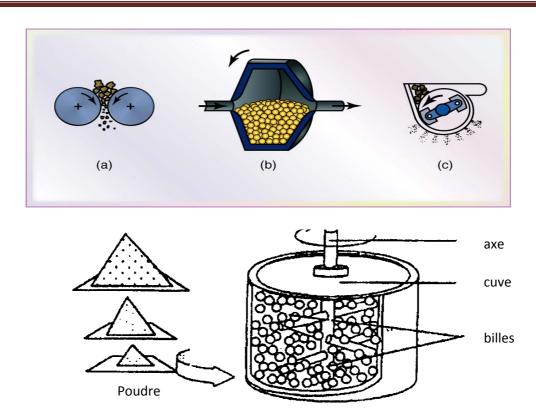
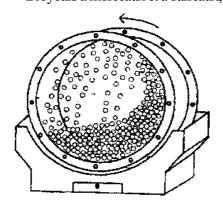
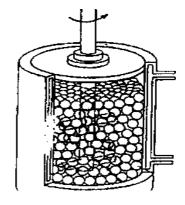


Fig. I.4: Exemple de broyeur mécanique [4].

Le broyeur peut être décrit comme une enceinte fermée contenant des éléments broyant (billes, hélices). Il y a plusieurs types de broyeurs (Fig. I.4).

- Broyeurs à tambour ou broyeurs à boulets,
- Broyeurs vibrants,
- Broyeurs attriteurs,
- Broyeurs à morceaux et à barreaux,





a) à tambour tournant

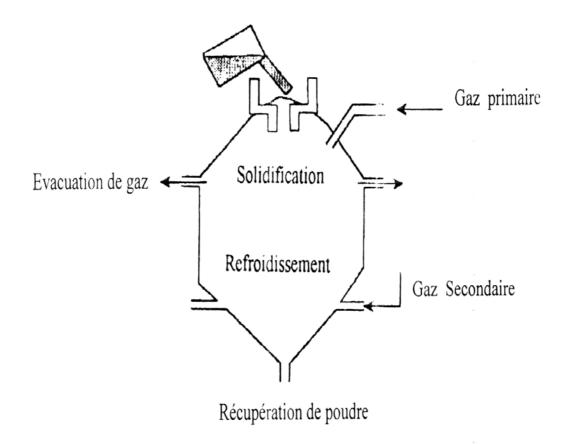
b) à attrition

Fig. I.5: Deux types de broyeurs [4]

Les méthodes mécaniques s'appliquent essentiellement aux poudres métalliques. La plus utilisée est le broyage à l'aide d'appareils à marteaux ou à boulets. Les métaux liquides peuvent être dispersés en fines gouttelettes qui sont ensuite solidifiées rapidement dans l'air ou dans l'eau. Dans la plupart des méthodes utilisées, un flux de métal liquide est soumis à un jet d'air (ou d'eau) qui refroidit ou gèle les gouttes de métal. Une autre méthode consiste à faire tomber le jet de métal fondu sur un disque rotatif qui est simultanément refroidi par de l'air ou de l'eau. Ces procédés, appelés atomisation sont applicables à n'importe quel métal ou alliage qui peut être facilement fondu.

#### b)- Atomisation

Sous l'action d'un jet d'eau ou de gaz, un matériau métallique liquide peut se désintégrer sous la forme de petites gouttelettes généralement sphériques toute nature de matériau métallique peut être ainsi obtenue sous forme des poudres. Toute fois, les plus répondues sont les poudres de cuivre, de fer, d'aluminium, et surtout des alliages tels que les laitons, les bronzes les aciers. En général, l'atomisation se fait par : air, azote, argon, eau; la vapeur d'eau sous pressions de 4 à 50 bars [3].



**Fig. I.6 :** Exemple d'atomisation par gaz [4].

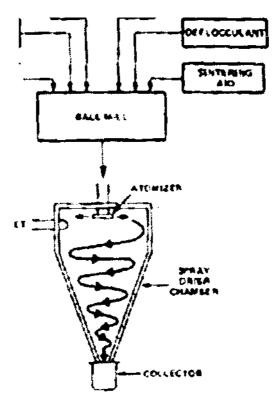


Fig. I.7: Schéma de l'atomiseur et principe de l'atomisation [4].

#### I.1.1.2 Procédés Physico-chimiques

Ce sont des procédés qui permettant d'obtenir de la poudre après une réaction chimique ou une transformation de phase parmi ces procédés, on a :

#### a) Réduction des oxydes :

Les oxydes métalliques sont en général fragiles et peuvent être facilement réduites en poudres fines par broyage. En réduisant les poudres d'oxydes a une température inférieure au point de fusion du métal correspondant, on obtient une poudre métallique dont la finesse dépend en grand partie de la finesse de l'oxyde utilise [1].

La densité apparente des poudres réduites est faible car les grains sont spongieux. La compressibilité est bonne et le comprime a une résistance a la flexion élevée [1].

#### b) Electrolyse

Les méthodes chimiques sont utilisables pour un grand nombre de métaux. La plus employée est la réduction d'un composé (généralement un oxyde, plus rarement un sulfure ou un chlorure) par un agent chimique (gaz, liquide ou solide) qui fractionne le composé en métal à l'état de fins granules et en un sous-produit qui peut être éliminé. Si le composé métallique initial est un solide, la dimension des granules du métal résultant dépend fortement de la morphologie du composé de départ. Quand le sous-produit de la réduction est gazeux, son élimination s'effectue directement par le gaz porteur ou à l'aide d'une installation à vide.

#### I.1.1.2 - Propriétés des poudres métalliques

#### I.1.1.2.1 - Caractéristiques morphologiques et dimensionnelle

#### a) Morphologie

L'observation en microscope montre que la forme des grains varie selon le procédé d'obtention de la poudre, depuis la sphère parfaite jusqu'aux aiguilles aux lamelles et aux dendrites (Fig. I.8) [5]. Les propriétés des poudres métalliques ont une importance capitale sur les résultats du frittage.

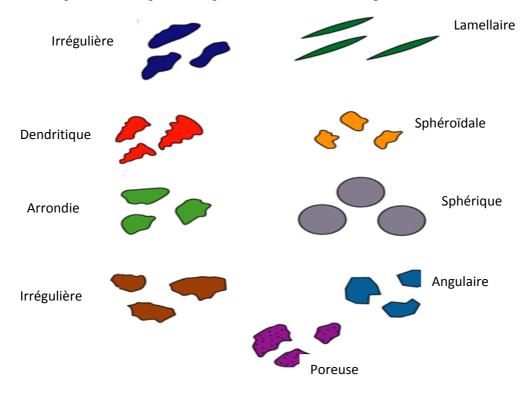


Fig. I.8: Forme des grains de poudres métalliques [5].

#### b) Analyse granulométrique

La grosseur des grains, leurs formes et leurs répartitions granulométrique est une caractéristique importante pour l'utilisation des poudres. Pour cela il existe plusieurs méthodes d'analyse dans le but de séparer les poudres selon les tailles.

Méthode de separation	Taille des grains	
Tamis	60 -100 un	
Microscope optique	0.5 -100 um	
Sedimentation	1 -80 um .	
Microscope électronique	5 -1000 urn	

Tableau I.1 : Séparation des grains

#### I.1.1.2.2 Caractéristiques physiques et chimiques

Pour assurer l'aptitude ultérieure des poudres au frittage, il est important de connaître leurs propriétés physiques et chimiques, qui peuvent être;

#### a) Aptitude à l'écoulement

Cette grandeur, liée au temps d'écoulement d'une masse donnée de poudre dans un entonnoir détermine, permet d'évaluer la durée du remplissage de la matrice [6].

#### b) Masse volumique:

La masse ou densité apparente de la poudre à l'état libre ou après tassage à volume constant: cette caractéristique sert à déterminer le volume occupe par la poudre avant compression ce qui définit les dimensions de l'outillage sur presse [3].

#### c) Volume massique apparent.

Cette donnée permet de déterminer le volume à prévoir pour la cavité de la matrice. Le volume massique apparent augmente avec la finesse de la poudre, avec la rugosité des grains, avec leur porosité; il est minimal quand la poudre est un mélange en proportions convenables de particules de diverses dimensions

#### d) Compressibilité.

Le comportement d'une poudre à la compression dépend de deux facteurs : variation de la masse volumique en fonction de la pression, et aptitude a la mise en forme (netteté des arêtes vives)

#### e) Cohésion du comprimé

Cela représente un critère de qualité du mélange des poudres résistant à la flexion ou à tout autre essai mécanique de rupture par flexion, compression ou cisaillement d'un comprimé en forme de barreau

#### I.2 - Techniques de Frittage

#### I.2.1 - Mélange

Avant de passer au procédé de mise en forme, la poudre doit être bien choisie afin d'avoir un produit économique et qu'il ait les caractéristiques voulues. Au cours de ce choix, il faut tenir compte des facteurs suivants [2]:

- Forme de la particule poudreuse;
- Grosseur de la particule ;
- Qualité de fluage;
- Compressibilité ;
- Aptitude au frittage;

Le mélange s'effectue soit à sec, soit à la présence d'un liquide. Le liquide (hydrocarbure, solvant chloré acétone ...) protège les produits de l'oxydation par l'air et facilite le mélange [4].

#### I.2.2 Méthode de formage par compression

- Compression uniaxiale;
- Compression isostatique;
- laminage, extrusion;

Nous allons mettre l'accent sur la compression uniaxiale compte tenue de son utilisation fréquente et répondue.

#### a) Compression uniaxiale

La compression à froid des poudres métallique s'effectue en trois phases (le remplissage, la compression, l'éjection du comprimé) et avec un moyen d'outillage comprenant une matrice placée sur une table de presse et deux poinçons.

#### b) Compression unilatérale

Dans ce type de compression, un seul poinçon est mobile pendant la compression. Ce qui fait le mouvement des grains les uns par rapport aux autres est plus important dans la partie voisine du poinçon mobile qu'en s'éloignant ainsi, on obtient une inuniformité de la densité de l'aggloméré: Forte densité prés du poinçon mobile et faible densité prés du poinçon immobile (fixe).

#### c) Compression bilatérale

La pression est exercée par deux poinçons mobiles convergents l'un vers l'autre, dans ce cas le déplacement des particules au voisinage des deux poinçons fait que les densités des parties supérieure et inférieure soient plus fortes une dans la partie centrale.

#### d) Compression isostatique

C'est un procédé de façonnage agissant sur toutes les faces du matériau pour la fabrication des produits spéciaux tels que creusets, tubes, pièces réfractaires. La compression est appliquée par l'intermédiaire d'un fluide (huile, eau) moyennant une matrice élastique généralement en caoutchouc [8], nous montre les phases à suivre pour la compression isostatique. Le moule élastique est ouvert au moins d'un coté, et après remplissage on ferme le moule mécaniquement et on fait agir la pression par un liquide placé entre l'enveloppe élastique et un bloc d'acier.

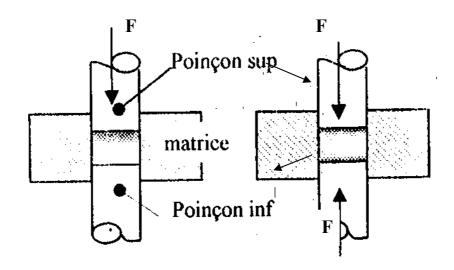


Fig. I.9: Types de compression uniaxial [6].

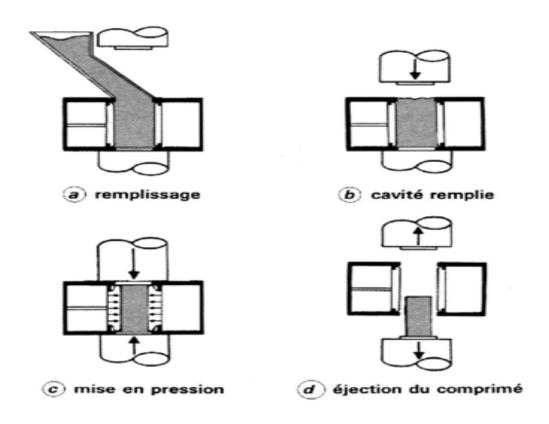


Fig. I.10: Phases à suivre pour la compression

#### I.3 - Etapes d'élaboration par métallurgie des poudres

#### 1.3.1 Paramètres de frittage

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

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

#### a) Température:

Les températures sont choisies en principe dans un intervalle limité par les deux tiers (2/3) et les trois quart (3/4) de la température de fusion du matériau principal avec des durées assez courte (de 15 min à 2h) afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Le frittage d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que l'ensemble des constituants reste en phase solide, soit à une température telle qu'un des constituants soit en phase liquide [9].

#### b) Durée de frittage:

Les durées peuvent être plus courtes que la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau utilisé de l'opération de frittage comprend la montée et le maintient en température ainsi que le refroidissement [9].

#### c) Compression:

La densité et la dureté du produit finis sont fonction de la pression de compression. Alors, il ne faut pas oublier qu'il y a une pression optimale pour chaque mélange et que le fait de dépasser cette pression n'améliore pas notablement les qualités du produit fini [8].

#### d) Atmosphère de frittage:

L'atmosphère doit être neutre ou réductrice et parfaitement sèche, pour éviter toute oxydation qui propagerait dans la masse du comprimé l'atmosphère réductrice favorise en supprimant la pellicule d'oxyde qui recouvre les grains de poudre [9].

#### e) Grosseurs des grains

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

#### I.3.2 Mécanisme de frittage

En principe, le processus de frittage est un processus continu et non séparable, mais on le divise en trois stades, juste pour comprendre au moins en première approximation les différents mécanismes cinétiques. Au cours de l'opération de frittage, plusieurs mécanismes ont lieu entre les grains de poudres agglomérés. Ces mécanismes sont habituellement étudiés en trois phases essentielles, une phase primaire, intermédiaire et une phase finale [8].

#### a) Phase primaire « formation des ponts »:

Ce stade correspond à la formation et à la croissance des ponts, par les mécanismes évoques plus haut au fur et à mesure que les ponts grossissent, les gradients de courbures à la surface diminuent.

Le premier stade se termine lorsque la courbure est uniforme entre deux joints de grains voisins [2]. Le retrait total dans cette étape est très limite. Cette dernière a lieu quand la substance atteint le 1/4 de la température de fusion.

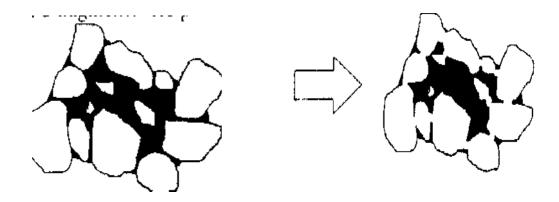


Fig. I.11: Premier stade du frittage

Au fur et à mesure que le traitement thermique continue, la zone de raccordement tend à s'accroître selon deux hypothèses:

- Soit que les centres des sphères granulaires se rapprochent (Fig. I.12. a) créant ainsi un fluage du matériau (Fig. I.12. b),
- Soit qu'il ne se rapproche pas (Fig. I.12. c) et dans ce cas la matière a tendance à s'évaporer de la calotte sphérique du granule pour aller se condenser dans la cavité formée entre les particules (Fig. I.12. d)

Dans les deux cas la zone de raccordement initialement formée, évolue pour donner enfin naissance à ce que l'on appel " pont" ou ce moment la porosité reste importante [8].

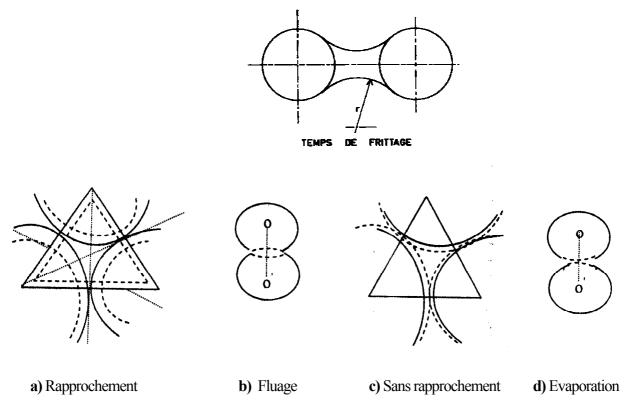


Fig. I.12: Formation des ponts [8].

#### b) Stade intermédiaire ou phase intermédiaire (Cristallisation)

Au fur et à mesure que le frittage se produit, on peut observer une croissance des grains, tandis que les particules commencent à perdre leur identité. Ce changement morphologique est causé par le transport de matière à partir des joints de grains vers les pores.

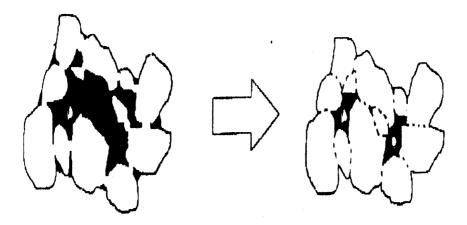


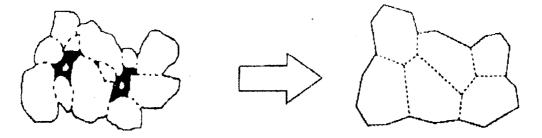
Fig. I.13: 2<sup>ème</sup> stade du frittage [8].

Les grains de poudre, étant écrouis lors de la compression, subissent une recristallisation suite à un grossissement de grains tant que le processus de frittage se poursuit. Cette phase est d'une importante dans le contrôle de développement de la structure. Elle est aussi le siège du maximum de densification. A ce stade, la croissance rapide des grains

engendre une diminution importante de la porosité. Et l'agrandissement des ponts continus. Il s'agit dans ce cas d'une porosité continue ouverte [8].

#### c) Stade final

Ce stade consiste en la suppression de la porosité, les pores diffusent le long des joints de grains vers la surface (diffusion volumique), conduisant à une densification optimale. Le retrait dans ce stade devient beaucoup moins marque, de sorte qu'il est difficile de déterminer avec exactitude le moment ou le processus de frittage peut être considéré comme terminé



**Fig. I.14:** 3<sup>ème</sup> Stade du frittage.

Lorsque les 80 à 90 de la densité théorique sont atteints, des pores fermes débute et mène au stade final du frittage [7].

Les pores dites "fermes" parce qu'ils ont tendance à rester isolés dans la masse du produit à cause de la croissance rapide des grains. A ce moment, la vitesse de densification subit un ralentissement et le retrait, qui est le phénomène macroscopique le plus frappant de la phase précédente, devient beaucoup moins marqué.

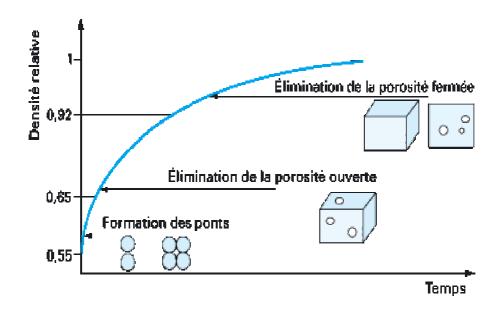


Fig. I.15: Evolution de la densité relative au cour des étapes de densification [15].

#### I.3.3 - Types de frittage

#### I.3.3.1 - Frittage en phase solide

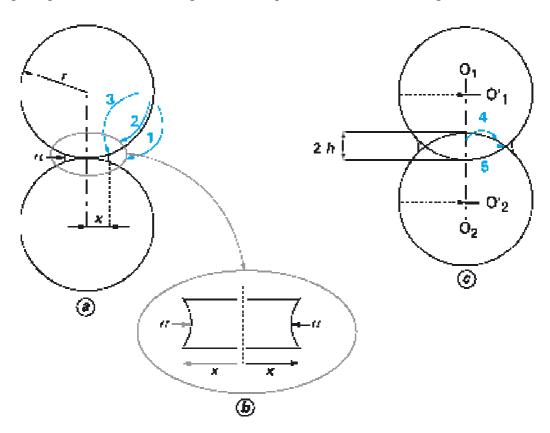
Au cour du frittage en phase solide tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut être monophasé a un constituant, ou polyphasé.

À l'intérieur de la phase solide règne une pression uniforme  $P_i$ . Si le composé est massif ou plan, la pression  $P_i$  est égale à la pression de vapeur au-dessus d'un plan,  $P_{\infty}$ . Si le solide est divisé en grains sphériques de rayon r, la pression à l'intérieur de la phase solide est donnée par la relation de Laplace :

$$\mathbf{P_i} = \mathbf{P}_{\infty} + 2\gamma_{sg}/\mathbf{r} \tag{I.1}$$

avec  $\,\gamma_{sg}\,$ : tension superficielle solide-gaz

La pression P<sub>i</sub> dans un grain est donc supérieure à la pression qui existe sous un plan. L'écart positif traduit l'existence de forces de compression qui agissent à la surface d'un grain sphérique. Plus un grain est petit, plus les forces de compression auxquelles il est soumis sont grandes



**Fig. I.16 :** Les différents déplacements de matière au cours du frittage de deux grains (les chiffres en bleu indiquent les mécanismes de transport de matière) [7].

#### I.3.3.2 - Frittage en phase liquide

Dans ce cas la température de frittage est supérieure au point de la fusion d'un des constituants du mélange. Toutefois, on signal que la proportion de la phase liquide ne peut dépasser 25 à 30 % en volume en raison de risque d'affaissement de produit [5].

Un grand nombre de phénomènes peuvent avoir lieu, on parle de :

- Diffusion en phase liquide,
- Moulage de la poudre solide,
- Remplissage des ports par la phase liquide,
- Frittage entre particules solides,

Cette technique est utilisée pour améliorer la densité des systèmes à base de poudre présentant des points de fusion très élevée (tungstène, carbure de tungstène) très difficiles à fritter à des températures raisonnables [7].

#### I.3.4 - Frittage sous compression à chaud

Les procédés de compression à chaud sont évidemment multiples. On les distingue selon le mode d'application de la contrainte. Notons que certains procédés peuvent se placer à différentes étapes du processus d'élaboration et de mise en forme. Ainsi, la compression isostatique à chaud peut transformer, en une seule opération, la poudre en une pièce de forme, éventuellement aux côtes finales ou bien être utilisée comme l'étape finale du processus, permettant de parachever la densification et d'ajuster la forme et la microstructure de la pièce [2].

#### I.5 - Déposition électrochimique

#### I.5.1 – Notion de la double couche électrochimique

A l'interface entre une surface chargée et une solution, il existe une couche, notée "double couche électrique", possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dû à la différence de potentiel entre la surface chargée et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et en solution. La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible (< 0.01 nm) localisée à la surface du métal.

Du côté de la solution, la couche compacte (couche de Helmholtz) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont "spécifiquement" adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) (Fig. I.18). Les ions non spécifiquement adsorbés sont solvatés et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvatation. Le plan

passant par le centre de ces ions non spécifiquement adsorbés est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur mouvement Brownien, les ions non spécifiquement adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface diffèrent de leurs valeurs loin de l'électrode. Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. L'ensemble couche de Helmholtz + couche de Gouy-Chapman constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern) [36].

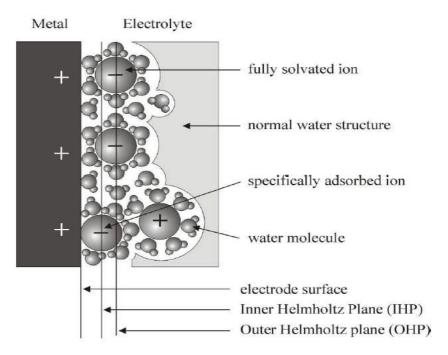


Fig. I.18 : Représentation de la Structure de la double couche à l'interface métal-électrolyte.

#### I.5.2 - Electrodéposition

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction d'ions métallique d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal M plongée dans une solution d'un de ses sels  $M^{re+}$ , il s'établit un équilibre du a un transfert à l'interface métal-électrolyte.

$$M \leftrightarrow M^{n+} + ne^- \tag{1.2}$$

L'électrode prend un potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $M^{n+}/M$  et de l'activité des espèces  $M^{n+}$ dans l'électrolyte [37, 38] :

$$E_{eq} = E_{M}^{0} n_{+/M} + \frac{RT}{z_F} \ln \left[ \frac{\alpha_M n_+}{z_M} \right]$$
 (I.3)

Où  $E_{M^{n+}/M}^{0}$  est le potentiel standard de couple redox, F est la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>), z est le nombre d'électrons échangés, R est la constante des gaz parfait (8.315 J.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>), T est la température et  $\alpha_{M^{n+}}$  est l'activité des ions  $M^{n+}$  dans l'électrolyte.

Le potentiel d'équilibre peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel  $\Delta E$  entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée.

L'équation de Nernst cité précédemment, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (Figure I.19) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- O Lorsque le potentiel appliqué (E) à une électrode, est inférieur à  $E_{eq}$ , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- O Lorsque le potentiel appliqué (E) est supérieur à  $E_{eq}$ , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

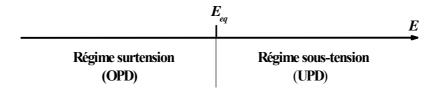


Fig. I.19: Schéma des régimes surtension et sous-tension.

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série [39]. C'est ce que montre la figure I.20.

- i) Le transfert de masse : le transport de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets :
  - o La migration : Déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
  - o La diffusion : Déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
  - o La convection: Transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

- ii) Le transfert de charge : le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :
  - o Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
  - o Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.
  - o Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.
- iii) La cristallisation : Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes :
  - o Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
  - o La formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
  - o Le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline).

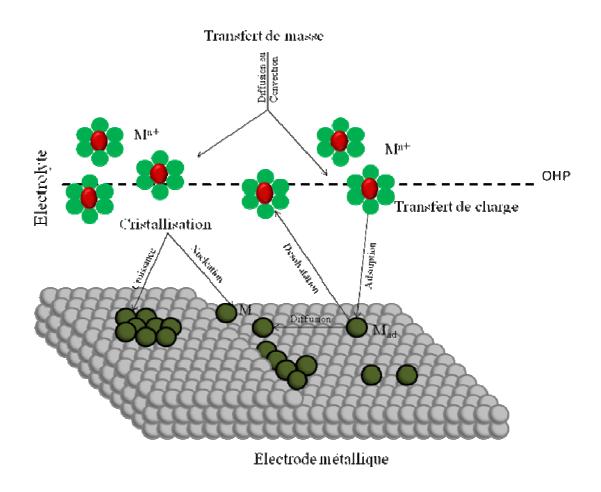


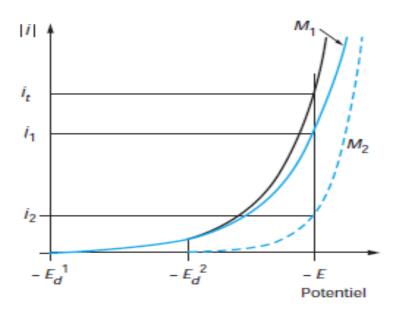
Fig. I.20: Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étranger [39].

#### I.5.3 - Conditions de codéposition de métaux

#### I.5.3.1 - Thermodynamique de l'électrodéposition

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à la cathode, il est nécessaire qu'ils aient un même potentiel de dépôt  $E_d$  lors de l'électrolyse.

Ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments. Pour rapprocher les potentiels, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant ou d'additifs.



**Fig. I.21:** Courbes de polarisation schématiques lors du dépôt d'un alliage (jt) de deux métaux  $M_1$  et  $M_2$ .

La figure I.21 schématise le processus [40]. Deux métaux,  $M_1$  et  $M_2$ , pourront être codé posés s'il existe un potentiel E où les intensités partielles de dépôt de chacun des deux métaux,  $i_1$  et  $i_2$ , sont non nulles. Si les deux métaux,  $M_1$  et  $M_2$ , ne forment pas de composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire :

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{n_z F} ln \left[ M_1^{n_z^+} \right] + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{n_z F} ln \left[ E_2^{n_z^+} \right] + \eta_2$$
 (I.4)

$$E_{gg}^{1}(I=0) + \eta_{1} = E_{gg}^{2}(I=0) + \eta_{2}$$
(I.5)

Dans la zone de potentiel entre  $E_{d}^{1}$  (I =0) et  $E_{d}^{2}$  (I = 0), seul le métal  $M_{1}$  se dépose. La formation de codépôt apparait lorsque le potentiel est inférieur à  $E_{d}^{2}$  (i = 0), potentiel de décharge du constituant le moins noble. Au potentiel  $E_{r}$ , il passe un courant total  $i_{t} = i_{1} + i_{2}$ . Les vitesses de décharge individuelles correspondent aux courant  $i_{1}$  et  $i_{2}$ . La fraction de courant  $i_{2}/(i_{1} + i_{2})$  sert à déposer l'élément 1 et la fraction de courant  $i_{2}/(i_{1} + i_{2})$  sert à déposer l'élément 2. On peut remarque, en général, en solutions a queues, s'ajoute à ces deux réactions, celle de la réduction parasite des protons et/ou du solvant à un dégagement parasite de dihydrogènes [41].

Les principaux facteurs qui déterminent la possibilité de codé poser deux ou plusieurs métaux et leur teneur relative dans l'alliage sont :

- Le potentiel d'équilibre de chacun des métaux dans l'électrolyte donné ;
- La surtension cathodique de dépôt de chacun des métaux ;
- La concentration relative des ions métalliques dans la solution ;
- La surtension de dégagement d'hydrogène ;
- Les conditions de dépôt : température, densité de courant, conditions hydrodynamiques, présence d'additifs, etc.

Pour obtenir un codépôt, il est donc indispensable de rapprocher les potentiels de décharge des métaux, c'est-à-dire :

- rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux ;
- -accroître la surtension de dépôt du métal le plus électropositif : on peut modifier la cinétique de dépôt du métal en la rendant plus difficile en ayant recours à un agent complexant ;
- diminuer celle du métal le plus négatif (alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales) [40].

#### I.5.3.2 - Cinétique de l'électrodéposition

Considérons un électrolyte composé de deux éléments métalliques M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub>. Ainsi dans un processus de l'électrodéposition, la densité du courant total est la somme de toutes les densités de courants partiels. Le dépôt de l'alliage binaire implique au moins deux réactions partielles, mais en général d'avantage : une pour la décharge de chacun des deux métaux et l'autre pour la réduction de

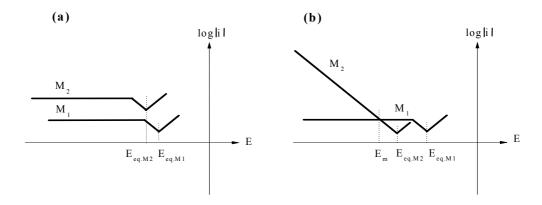
l'eau: 
$$i_T = \sum_i i(M_1) + i_H \tag{I.6}$$

Avec 
$$\sum_{i} i(M_1) = i_{M1} + i_{M2}$$
 (I.7)

Ou  $i_{M1}$ ,  $i_{M2}$  sont les densités de courant partielle de réduction des espèces,  $M_1$  et  $M_2$ , et  $i_H$  la densité courant partielle correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de espèce  $M_1$  et  $M_2$  au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces densités de courants partiels :

$$X_{MI} = \frac{\left(\frac{i_{M1}}{n_{M1}}\right)}{\left(\frac{i_{M1}}{n_{M1}} + \frac{i_{M2}}{n_{M2}}\right)} \tag{I.8}$$

Où  $n_{M1}$  et  $n_{M2}$  les nombres d'oxydation des espèces  $M_1$  et  $M_2$  respectivement



**Fig. I.22:** Courbes log i = f(E) de deux métaux  $M_1$  et  $M_2$ ,  $M_1$  où est noble que  $M_2$ , (a) la déposition des métaux est régie par la diffusion, (b) la déposition de  $M_1$  est régie par la diffusion celle de  $M_2$  par le transfert de charge [42].

La figure I.22 représente deux cas particuliers d'électrodéposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée par simplicité :

- Dans le cas (a) : la déposition des deux métaux est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion.
- Dans le cas (b) : la déposition de l'espèce  $M_1$  est régie par la diffusion, alors que celle de  $M_2$  est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre  $E_{eq.M1}$  et  $E_m$  (potentiel imposé) l'alliage est majoritairement composé de l'élément  $M_1$ , puis majoritairement composé de l'élément  $M_2$  pour des potentiels inférieurs.

#### CHAPITRE II: FRITTAGE DES METAUX - ALLIAGES DE CUIVRE

#### II.1- Frittage des métaux

#### II.1.1- Propriétés des métaux frittés

Aujourd'hui, les produits frittés ne sont plus des matériaux de remplacement, mais des produits nouveaux élaborés par des techniques originales, et qui contribuent à résoudre des problèmes de fonction de pièce avec des avantages économiques notables et une fiabilité accrue. A ces conditions les pièces frittées nécessitent certaines caractérisations de propriétés. On se limite à présenter les propriétés mécaniques à cause de sa grande importance, bien que nombreux facteurs influent sur les propriétés des pièces frittées.

#### II.1.1.1 - Propriétés physiques

On cite de deux propriétés physiques :

Les conductivités électrique et thermique;

La perméabilité magnétique maximale;

En général, il n'y a pas une relation simple ou même unique entre la valeur de la propriété et de la densité relative. En effet, ce n'est pas seulement la valeur de la porosité relative qu'a une influence, mais aussi la taille et la forme des pores et leur répartition.

#### II.1.1.2- Propriétés mécaniques

Les caractérisations de la résistance des métaux qu'on appelle propriétés mécaniques sont établies expérimentalement à l'aide d'éprouvette ou dès-pièces finies mises à l'essai. Il existe encore quelques difficultés à obtenir simultanément de hautes caractéristiques mécaniques et une grande précision dimensionnelles à cause de l'existence des pores, qu'ils ont des effets négatifs sur les propriétés mécaniques (dureté, traction, allongement à la rupture ... etc).

#### a) Résistance à la traction

En général, la résistance à la traction des pièces frittées (réalisées d'une poudre métallique) est inférieure à celle d'un métal fondu.

#### b) Allongement à la rupture

A de rares exceptions, l'allongement avant rupture des métaux frittés dont la porosité dépasse 10 % est très faible. Cet allongement décroît avec l'augmentation de la porosité. En effet, lorsque l'on tire sur une éprouvette, le métal se déforme plastiquement de façon importante au seul voisinage des pores. Il n'en résulte qu'une déformation minime pour l'éprouvette entière.

#### c) Dureté

La dureté macroscopique (Brinell, Rockwell...) varie en fonction de la porosité. La microdureté permet de connaître la dureté du métal lui-même pour apprécier la résistance à l'usure, mais la mesure est très difficile à faire, car il faut s'assurer que l'empreinte n'intéresse qu'un seul grain et que celui-ci a un diamètre et une épaisseur supérieurs à trois fois le diamètre ou la diagonale de l'empreinte. Comme l'épaisseur est inconnue, on est conduit à éliminer les deux résultats les plus faibles sur cinq empreintes.

La dureté Brinell est égal à trois fois la résistance à la traction dans le cas des aciers faiblement alliés ; à la condition, toutefois, que le métal ait un allongement plastique non négligeable. Cela est d'une importance pratique considérable car, si l'on peut s'assurer que le métal d'une pièce ne casse pas sans allongement, la dureté donne la valeur de la résistance.

#### d) Ténacité

La ténacité, pour les métaux qui ont un certain allongement avant rupture, fait essentiellement appel à l'énergie de déformation plastique au voisinage de la fissure. Les alliages frittés ont donc une bonne ténacité d'autant que, souvent, l'extrémité de la fissure rencontre un pore dont le rayon de courbure n'est pas négligeable. La concentration de contrainte sera limitée localement par ce rayon. Cela est spécialement vrai lorsque la porosité dépasse environ 7 % et de plus, dans ce cas, on constate que les résultats de mesure sont indépendants des dimensions des éprouvettes.

- K<sub>1C</sub> peut être mesuré sur de petites éprouvettes lorsque la porosité dépasse 7 %.

#### e) Fatigue

La limite de fatigue suit des règles analogues à celles des métaux ordinaires. En flexion, sa valeur varie en fonction de la résistance, entre 0,5 et 0,3 fois R'<sub>m</sub>

#### II.1.2- Les débouchés de la métallurgie des poudres

Les pièces mécaniques frittées possèdent des caractéristiques étonnantes et permettent ainsi l'autolubrification qui s'emploi aussi bien dans les pièces technique que dans la bille du stylo à bille que on utilise tous les jours. Mais leurs propriétés exceptionnelles en friction et en température permettent aussi de mettre au point des alliages jusqu'alors seulement imaginables.

#### II.1.3 - Pièces mécaniques frittées

Les pièces mécaniques représentent, de beaucoup, le plus grand tonnage des productions de la métallurgie des poudres.

Il est possible qu'il soit dépassé, un jour, par la fabrication de lingots et d'ébauches de grosses pièces.

La fabrication des pièces mécaniques correspond à un chiffre d'affaires voisin de celui de l'industrie du tungstène qui comprend celle des métaux durs.

Le développement de la métallurgie des poudres n'est pas particulièrement rapide bien que les coûts des opérations de base, compression, frittage et calibrage, soient faibles. Cela tient à certaines restrictions dans les formes et au coût des outillages qui limitent cette industrie aux pièces d'assez grande série.

Il y a quelques années, le développement était également limité par la faiblesse des propriétés mécaniques obtenues. Cela n'est plus vrai mais, cependant, il existe encore quelques difficultés à obtenir simultanément de hautes caractéristiques mécaniques et une grande précision dimensionnelle.

#### II.1.3.1 – Les laitons poreux

La métallurgie des poudres a rendu possible la fabrication de pièces offrant des porosités contrôlées, fines et uniformément réparties. On trouve des pièces qui possèdent jusqu'à 30% du volume total en pores. C'est autant d'espace qui peut être remplis de lubrifiant dans le cas d'un coussinet par exemple, on obtient ainsi une pièce autolubrifiante et capable d'effectuer des milliers d'heures de fonctionnement sans entretien.

Les produits poreux servent aussi pour les filtres métalliques qui suivant leurs composants serviront dans des milieux précis. Les plus connus étant les filtres métalliques en bronze ou acier inoxydable.

#### II.1.3.2 – Les matériaux de friction

Cette famille de pièces permet de créer des objets intégrants des éléments lubrifiants ou au contraire abrasifs. On retrouve ce type de fabrication dans les embrayages ou les disques de freins (Insertion de lubrifiants solide tels que le graphite, le plomb ou les bisulfures de molybdène dans la matrice métallique servant de liant) ou dans les machine d'abrasion (insertion d'agent de frottement et résistants à l'usure tels que la silice ou l'alumine dans la matrice métallique servant de liant).

#### II.1.3.3 - Les avantages économiques

Les pièces frittées revendiquent deux avantages principaux :

- La diminution des coûts de matière première : La métallurgie des poudres permet de remplacer le cycle complexe d'élaboration de pièces usinées, (demi-produit, ébauches, gamme d'usinage) par une gamme simple (élaboration de la poudre métallique, compression, frittage) sans perte notable de matière.

- La réduction très importante des investissements : Le fait que la production de pièces mécaniques frittées peuvent être sous-traitée à des entreprises disposant des équipements nécessaires permet de réduire considérablement les investissements tant en machine outils d'usinage qu'en locaux industriels. Précisons également que cette industrie est non polluante. A aucun stade de la fabrication, il n'y a d'émission de fumées ou de produits nocifs.

# II.1.3.4 - Les avantages techniques

La métallurgie des poudres offre plusieurs avantages pour la réalisation de pièces mécaniques, notamment des avantages techniques comme :

- Des tolérances semblables à celle des pièces usinées, une précision bien meilleure pour les dimensions situées dans des plans perpendiculaires au sens de compression,
- L'obtention de formes complexes sans répercussion sensible sur les coûts,
- La réalisation de formes et de profils irréalisables industriellement par d'autres méthodes,
- Une très bonne reproductibilité quelle que soit la série,
- Une très bonne résistance à l'usure, un faible coefficient de frottement, un bon état de surface, et leur corollaire : une réduction du temps de rodage,
- Une possibilité de lubrification à vie.

En conclusion on remarque que les P.M.F. (pièces mécaniques frittées) permettent une réduction pouvant attendre 50 % sur les prix de revient par rapport aux autres modes d'élaboration pour des séries minimales de 5000 à 15000 pièces.

### II.1.4 - Métaux et alliages compact

Les pièces ou ébauches compactes ou à porosité très faible peuvent être obtenues par différents moyens dont le forgeage après frittage, la compression à chaud ou des procédés de déformation tels que le laminage ou le filage.

Ces fabrications font l'objet de ce paragraphe. Ici, on désire mentionner les particularités physiques ou mécaniques de certains métaux et alliages obtenus par ces procédés parce qu'ils relèvent de caractères généraux [9].

## II.1.5 - Pseudo-alliages

Les métallurgistes des poudres appellent ainsi des structures de plusieurs métaux, ou des mélanges de métaux et de composés métalliques, qui ne forment pas de solutions solides ou de composés intermétalliques, ou bien qui n'en donnent que très peu, soit que cela est impossible, soit que la température de frittage est suffisamment basse pour empêcher leur formation. C'est le cas des mélanges qui permettent d'associer différentes propriétés physiques.

#### II.5.1.1 - Produits de frottement

Les patins frittés, destinés aux freinages à grande énergie, sont des mélanges où l'on combine de multiples propriétés. Ils sont utilisés pour les locomotives et les trains à grande vitesse ainsi que pour la plupart des avions bien qu'ils soient remplacés, pour les tout derniers modèles, par des freins en graphite plus légers. Leur composition a varié dans le temps. Les plus efficaces comprennent du graphite, du molybdène, du fer, des silicates et du bronze.

Ces mélanges sont comprimés à chaud. L'énergie mécanique est éliminée par amortissement interne et frottement visqueux. Ce dernier est produit par la couche de silicates qui se forme au contact du disque d'acier sur lequel frottent les patins. Cette couche fond instantanément par le frottement et sa viscosité, variable avec la température, autostabilise le coefficient de frottement en fonction de la vitesse. Les silicates, qui adhèrent à l'acier, le protègent contre l'usure.

Dans la composition chimique, le graphite a de bonnes propriétés de frottement à haute température et il empêche le soudage des patins et de l'acier à basse température.

Par rapport aux compositions à base organique, celles-ci supportent des températures très élevées, sont insensibles à l'humidité et s'usent beaucoup moins vite. Leur coût supérieur est compensé par la réduction d'usure.

Des compositions plus simples à base de bronze ou de fer et contenant des silicates sont employées pour la fabrication de disques d'embrayage. Il s'agit, le plus souvent, de couches assez fines déposées sur des supports en acier et comprimées à chaud, par empilement, dans des fours à cloche. On supprime ainsi la porosité et on assure le soudage des couches sur le disque d'acier qui est préalablement cuivré ou nickelé par électrolyse.

Lorsque des disques sont employés dans l'huile, les couches sont volontairement poreuses et l'élimination de l'huile, à la fin de l'embrayage, est réalisée par la porosité. La dimension des pores règle la durée d'embrayage avant contact sec.

### II.2 - Cuivre et leurs alliages

#### II.2.1 Cuivre

La couleur du cuivre est rouge. Elle fonce à l'air et noircit par sulfuration. Par transparence (feuilles très minces) le cuivre est vert. Le cuivre est un métal doux et malléable à froid à cause de sa structure cristalline c.f.c. Par écrouissage, la dureté peut être augmentée jusqu'a HV = 110 et la résistance jusqu'a 42 hbar. La recristallisation commence dès 220 °C et le cuivre peut être considéré comme recuit vers 400 °C. La conductivité du cuivre dépend beaucoup de sa pureté. On distingue les cuivres HC à haute conductibilité pour usages électriques et mécaniques et les cuivres moins bons conducteurs pour usages mécaniques seuls. Le cuivre est un métal inaltérable à l'air sec; l'eau est sans action sur le cuivre à toute température [15].

Le cuivre pur se comprime très aisément mais il ne faut pas obtenir des porosités fermées car le lubrifiant et les moindres traces d'oxyde résiduel provoquent des gonflements anormaux ou des pustules en surface. Curieusement, on obtient de bons résultats en gardant une porosité supérieure à 10 % et en oxydant les pièces avant de les fritter. Le chauffage oxydant élimine bien le lubrifiant et la réduction des oxydes semble favorable au frittage.

Dans ces conditions, et après calibrage et revenu éventuels, les propriétés électriques et mécaniques sont très voisines de celles du cuivre compact coulé et transformé. Les pièces de cuivre fritté sont rares car la mise en forme par d'autres méthodes est très aisée.

Le bronze à 10 % d'étain est utilisé pour la majeure partie des coussinets autolubrifiants. Ayant une porosité élevée, ils ne font pas partie de ce chapitre mais leur procédé de fabrication est semblable et leurs caractéristiques géométriques sont voisines.

Le frittage d'un mélange des poudres de cuivre et d'étain donnant lieu à un gonflement, les pièces mécaniques de faible porosité sont faites, de préférence, à partir de poudres partiellement ou totalement alliées. L'addition de nickel, de l'ordre de 5 %, permet d'obtenir des résistances élevées après un durcissement structural.

Les laitons sont, à l'état coulé et corroyé, faciles à mettre en forme, comme le cuivre. Les pièces frittées sont donc assez rares, d'autant que le frittage en est délicat à cause de la tension de vapeur du zinc. Sans précautions, les pièces sont appauvries en zinc à leur surface, et, pour éviter cet appauvrissement, il faut les placer dans une boîte ou dans une poudre inerte très sèche telle que l'alumine éventuellement mélangée avec une faible quantité de poudre de zinc.

On estime que plus de 70 % de la production de cuivre est utilisée à l'état de cuivre pur pour la fabrication de fils électriques, de laminés, de tubes. Le reste sert à élaborer les très nombreux alliages de cuivre dont l'importance est considérable. Les plus fabriqués d'entre eux sont les laitons dénommés

cuivre jaune. Viennent ensuite les bronzes, les cuproaluminiums, les cupronickels, les cuprochromes, les cuprobéryliums, etc..

# II.2.1.1 - Les alliages cuivre – zinc (laitons)

Les alliages industriels contiennent de 5 à 40 % de zinc se classent deux catégories;

- Les laitons monophasés dont la teneur en zinc est généralement inférieure à environ 32 %; ils sont constitués de grains de solution solide de Zn dans Cu;
- Les laitons biphasés dont la teneur en zinc est généralement supérieur à environ 32 %; ils sont constitués de grains de solution solide de Zn dans Cu et de grain de phase β (phase cubique centrée voisine de CuZn qui peut s'ordonner à basse température). Ils peuvent contenir des additions d'autres éléments d'alliages. Ils sont généralement durcis par écrouissage ; selon l'importance de celui-ci leur résistance à la traction peut varier entre 250 et 690N/mm² alors que l'allongement passe de 35 à 1 %. Ils sont définis par les normes NF A 51-101 à NF A 51-115 et NF A 53-703 [16].

### II.2.1.2 - Laitons alliages à base de cuivre contenant de 5 à 45 % de zinc (Laitons simples)

Laitons simples ou binaires, ils ont pour seuls constituant le cuivre et le zinc. Au fur et à mesure que la teneur en zinc augment la température de fusion et la conductibilité électrique de l'alliage diminuent alors que ses qualités de résistance mécanique et de dureté augmentent.

Les laitons au plomb contiennent environ 40 % de zinc et de 1 à 3 % de plomb. Ils sont parmi les matériaux ceux qui présentent la meilleure aptitude au décolletage. En effet, le plomb étant pratiquement insoluble dans les laitons est disséminé en fins nodules qui provoquent une bonne fragmentation des copeaux lors des opérations de décolletage sur tour automatique. Les laitons au plomb possèdent d'autre part une excellente malléabilité à chaud mise à profit lors d'opérations de matricage. Le plomb agit aussi comme lubrifiant.

# II.3 - Produit poreux et perméables

La métallurgie des poudres permet de réaliser des métaux dont la porosité en volume peut dépasser 95 %. Au point de vue structure, il faut rappeler que des billes de même diamètre tassées donnent une porosité de 26 % en assemblage cubique à faces centrées et 32 % en assemblage cubique centré. Avec une poudre de grains sphériques identiques, tassée par vibration, on obtient une porosité intermédiaire et l'on peut reconnaître localement les deux systèmes. Si l'on veut obtenir des porosités plus élevées, il faut réaliser des structures différentes, soit à partir de poudres sphériques,

soit avec des particules filamenteuses ou qui se rapprochent de telles formes. Avec une poudre filamenteuse, on obtient de telles porosités par versement simple dans un moule ou par coulée d'une barbotine faite avec une telle poudre, un corps ou un sel organique et un solvant. Dans ce dernier cas, on a employé des alginates et des méthacrylates solubles dans l'eau ainsi que des collodions dissous dans l'acétone.

Dans les paragraphes qui suivent, quelques applications de ces structures sont étudiées, classées en fonction d'une porosité croissante.

#### II.3.1 - Coussinets autolubrifiants

D'un point de vue pratique, on peut proposer sous forme synthétique l'essentiel de ce qu'il faut retenir de la bibliographie. Les principales caractéristiques que doivent avoir notamment les paliers autolubrifiants sont comme suit [17]:

- Une porosité comprise entre 10 % et 30 %,
- Une durée de vie comprise entre 1000 et 3000 heures,
- Un coefficient de frottement variable entre 0.07 et 0.2,
- Le dimensionnement est réalisé par la courbe du P. V limite.

Le choix des paliers est lié profondément aux aspects thermiques des matériaux. Dans le cas de l'aluminium, son excellente conductibilité thermique abaisse la température de régime obtenu et augmente ainsi le PV limite accessible. Les désavantages liés à l'usage de l'aluminium comme matériau de frottement restent cependant dissuasifs, car celui-ci présente une mauvaise compatibilité métallurgique avec la plupart des matériaux antagonistes rencontrés [18], des propriétés mécaniques peu intéressantes et un prix relativement élevé. De nos jours, seules les nuances Fe-C et bronze subsistent sur le marché des produits autolubrifiants à imbiber.

#### II.3.2 - Filtres

Pour obtenir des filtres dont le diamètre des pores est à peu près constant, il faut utiliser des poudres dont les grains se rapprochent de la forme sphérique. La porosité est comprise entre 35 et 40 % et le diamètre des pores est de l'ordre du sixième du diamètre des grains de la poudre employée.

Les filtres frittés sont appréciés pour leur solidité et la résistance aux agents chimiques obtenue par le choix du métal ou de l'alliage. Les plus courants sont en bronze CuSn10 et en acier inoxydable 18-10 mais il en existe en Ti, Zr, Ta, Ag et Pt ainsi qu'en alliages riches en chrome et en nickel.

Les filtres à fine porosité comportent souvent plusieurs couches, ce qui permet d'associer une forte perméabilité à un seuil d'arrêt de faible diamètre. Dans ce cas, les couches grossières, qui servent de support à la couche fine, sont réalisées avec des poudres irrégulières dont la porosité peut être plus élevée.

Les formes sont très variées mais, pour des débits importants, on utilise des assemblages de tubes parallèles qui sont commodes à réaliser et sont relativement compacts.

Après un calibrage intérieur, les filtres tubulaires apparaissent comme lisses et ils sont facilement décolmatables par un courant inverse de courte durée.

#### II.3.2.1- Fabrication des filtres

Les filtres à base de poudres sphériques et en forme de doigt de gant sont obtenus par moulage sec ou en barbotine. Les tubes peuvent être extrudés en pâte, ou, à partir d'une barbotine, fabriqués par centrifugation ou projection sur un mandrin.

Les poudres dendritiques ou filamenteuses peuvent être comprimées sous faible charge. On peut mélanger des poudres diverses qui se décomposent au cours du frittage et augmentent la porosité.

Pour des applications diverses, des filtres comportant des couches de toiles métalliques ou de tôles perforées ont été réalisés pour obtenir des matériaux de plus grande résistance à la traction.

En partant de fils métalliques pliés et coupés, on peut fabriquer des couches qui ressemblent à des feutres et ont également de bonnes caractéristiques mécaniques compte tenu de leur forte porosité.

De façon générale, les particules irrégulières ou les fibres donnent des filtres plus poreux mais avec des pores de diamètre très variable.

Si le but est d'assurer qu'aucune particule ne peut traverser, au-dessus d'un certain diamètre, on est conduit à un diamètre moyen relativement très faible, et donc à une perméabilité réduite qui peut être plus faible que celle d'un assemblage de billes.

# II.3.3 - Variétés industrielles des laitons

Laitons: Cu + Zn (élément principal d'addition).

Designation	Composition		E R		A.	HV	Observations -Utilisations	
	Zn	Etat						
Laitons ordinaires	5 a 10	Recuit 650 °C	12	30	35		Toles. Medailles. Emaillage. Flans. Munitions (amorces).	
U-Z 5 a 10		Dur	24	42	10			
U-Z15	15	Recuit 1/2 dur		30	35		Toiles metalliques. Fermetures a	
(Tombac)				45	3		glissiere. Fils. Boucles. Tubes.	
U-Z 28	28	Recuit	35	40	45	100	Toles. Enveloppes de cartouches. Culots, douilles de lampe. Tubes condenseurs. Tamiserie.	
U-Z 30	30		12	40	20	90	Emboutissage. Visserie. Rivets.	
U-Z 33	33			30	53		Emboutissage profond : cartouches.	
U-Z 36	36		15	35	32	100	Déformation a froid. Barres. Lustrerie. Repoussage. Fils. Optique. Serrurerie.	
U-Z 40	40	Recuit 250 °C	20	40	20	100	Laitons de forge.	

Tableau II.1: Varietiés industrielles des laitons [15].

### II.4 - Etude du diagramme de phase de Cu-Zn

La solubilité du zinc dans le cuivre varie de 39 % a 35,2 % entre 454 °C et l'ambiante (Fig. II.1). La structure cristalline de la phase  $\alpha$  dans les laitons est c.f.c. Le paramètre a varie de 360 à 369 pm pour les teneurs en zinc de 0 à 36 %. Le paramètre a croit avec la teneur en zinc et suit la loi de VEGARD. Les structures cristallines des phases  $\beta$  et  $\beta$ ' sont c.c.; la phase  $\gamma$  est c.c complexe[15].

On distingue les laitons monophasés  $\alpha$  qui contiennent plus de 64 % de cuivre; les laitons diphasés  $\alpha$  -  $\beta$ ', contenant de 54 a 64 % de cuivre, et les laitons monophasés  $\beta$ '. A la température ambiante, la phase  $\beta$ ' est trop fragile pour la plupart des applications industrielles, aussi la rencontre-t-on rarement.

Les principales propriétés d'utilisation des laitons sont :

- La résistance à la corrosion,
- L'aptitude au brasage par les alliages Pb—Sn,
- L'aptitude au formage à froid (laitons  $\alpha$ ) et au formage à chaud (laiton  $\beta$ ),
- L'usinabilité pour le laiton de décolletage a 1,5 % Pb,
- L'aptitude au nickelage et au chromage, [15].

La phase  $\beta'$  des laitons diphasés a-  $\beta'$  s'attaque plus rapidement au réactif au chlorure ferrique. Elle apparaît très généralement couleur chamois plus ou moins foncée, alors que la phase  $\alpha$  reste claire.

La solidification d'un U-Z 40 commence par la formation de la seule phase  $\beta$ . A 750 °C, la phase  $\alpha$  germe à partir de la phase  $\beta$  et cette germination a lieu préférentiellement aux joints des grains ou, suivant certains plans cristallographiques, à l'intérieur des grains.

Après attaque, les grains  $\beta'$  sont discernables à l'œil nu. Ils peuvent atteindre les dimensions de l'ordre du centimètre, dans certaines conditions de recuit.

La règle des segments inverses permet de calculer la teneur en zinc d'un laiton diphasé  $\alpha$ -  $\beta'$ .

Soit x le pourcentage moyen de la phase  $\beta'$ , évalué sur une micrographie suffisamment représentative par la méthode des pointés. Au moyen d'une pointe fine, piquer au hasard sur la micrographie en comptant pour 1 la phase  $\beta'$ , pour 0 la phase x et pour 1/2 un pointé à la limite des plages de la phase  $\beta'$ . Après cent pointés, le nombre trouvé est égal au pourcentage cherché[15].

$$x/100 = (Zn \% - 39) / (45 - 39),$$
  $Zn \% = 39 + 0.06x$  (1.II)

Cette formule est valable pour les alliages refroidis rapidement. Pour les alliages refroidis lentement, la formule devient

$$x/100 = (Zn \% - 36) / (47 - 36),$$
  $Zn \% = 36 + 0.11x$  (2.II)

Les laitons monophasés  $\beta'$  ont une structure très grossière et présentent le faciès des solutions solides à pavage continu de cristaux. Le grossissement des grains est caractéristique de la phase  $\beta'$  fragile. Les différences de coloration entre les grains illustrent le phénomène d'anisotropie cristalline [15].

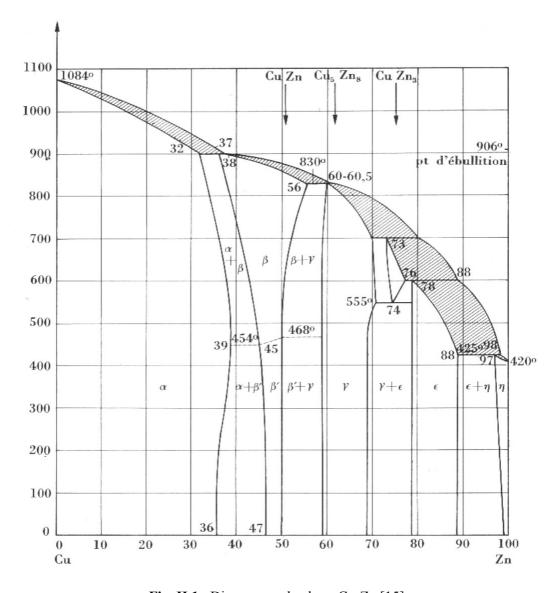


Fig. II.1: Diagramme de phase Cu-Zn [15].

On peut introduire dans le cuivre jusqu'à 100 % de nickel, 40 % de zinc, 25 % d'étain et 15 % d'aluminium. Les laitons sont les alliages de cuivre et de zinc contenant de 5 à 45 % de zinc et éventuellement d'autres éléments : plomb, étain, manganèse, aluminium, fer, silicium, nickel, arsenic.

Le laiton est l'alliage de cuivre le plus fabriqué. Il présente la plus grande facilité d'emploi. Il peut être utilisé sous toutes les formes de demi-produits, et sa mise en œuvre peut être opérée par tous les procédés : moulage, matriçage, décolletage, emboutissage, usinage, etc... Le laiton est par excellence l'alliage du décolletage, c'est-à-dire de l'usinage de pièces sur tour automatique, et du matriçage, qui consiste en une déformation à chaud d'un lopin de métal par pression instantanée dans une matrice. De plus, il peut recevoir tous les traitements de surface et offre l'avantage de laisser des déchets de fabrication de valeur intrinsèque élevée.

Le diagramme d'équilibre Cu-Zn indique une solubilité maximale de 39 % de Zn vers à 456 °C : phase  $\alpha$  de structure c.f.c .Mais en pratique industrielle : la phase  $\beta$  de structure c.c, hors équilibre, apparaît au delà de 35 % de Zn.

# 1- Laiton « 1<sup>er</sup> titre » monophasé α: CuZn5 à CuZn35

Les alliages contenant jusqu'à 35 % de Zinc sont monophasés. Ils sont réputés pour leurs propriétés de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid. L'alliage de type alpha le plus largement utilisé est l'alliage 64/36 "common brass". Il est l'alliage le meilleur marché (le zinc est généralement moins cher que le cuivre). Toutefois, l'alliage à 30 % de zinc "cartridge brass" offre une meilleure ductibilité et une résistance à la corrosion supérieure.

# 2- Laiton " $2^{nd}$ titre » biphasé $\alpha + \beta$ : CuZn40

Au delà de 35 % de Zinc : la phase  $\beta$  apparaît et la dureté augmente. La ductibilité à froid des alliages  $\alpha + \beta$  n'est pas très bonne, mais ils présentent une excellent ductibilité à chaud en raison de la plasticité de la phase  $\beta$  à haute température.

# 3- Passage de la solution β désordonnée à la solution stable β'

Aux environs de 450° C à 470 °C : la phase β se transforme pour donner la phase β'. Cette modification de structure est liée au passage des atomes de Zinc d'une structure aléatoire à une structure ordonnée dans le réseau. L'aspect de la microstructure n'est pas affecté par ce changement dont l'influence sur les propriétés mécaniques est négligeable.

C'est donc toujours cette phase β' qui est présente dans l'alliage à température ambiante.

La phase  $\beta$ ' est dure et fragile. En ce sens, elle ne permet pas de déformation à froid, et favorise donc le fractionnement des copeaux et, par conséquent, l'usinabilité du métal.

L'alliage à deux phases le plus répandu est le laiton 60/40. Les laitons duplex présentent une excellente ductibilité aux températures de déformation à chaud et existent dès lors aussi à l'état forgé par extrusion et laminage à chaud.

# 4- La concentration limite en Zinc pour les usages commerciaux : 42%

La concentration limite en Zn est de 42 %. Au delà de cette limite, les alliages sont trop fragiles et n'ont pas d'utilité commerciale.

# CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### III.1 - Mise en forme des échantillons

# III.1.1 - Etude et réalisation de la presse mécanique

Afin d'élaborer les échantillons, on a commencé par l'étude et la réalisation de l'ensemble – presse mécanique – poinçon matrice et four électrique, étant donné qu'on ne dispose pas de ce système d'élaboration.

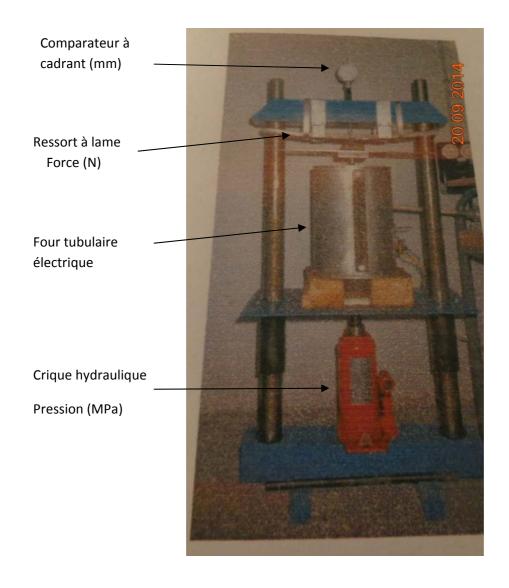


Fig. III.1: Presse mécanique et four réalisés.

### III.1.2 - Etude et réalisation de la matrice - poinçon

Le but de cette opération est de réaliser sur une presse mécanique, et dans un outillage comportant une matrice, des poinçons, un supérieur, l'autre inférieur et deux pastilles respectivement supérieur et inférieur. Le mélange peut se soumettre à des pressions allant jusqu'à 1000 MPa et à des températures allant jusqu'à 600° C.

L'outil de compression le plus simple est de forme cylindrique et comporte les parties suivantes :

- Une matrice cylindrique qui constitue le volume de réception de la poudre,
- Une matrice est close, dans sa basse par un poinçon inférieur et la pastille inférieure,
- Deux pastilles cylindriques, une supérieure et l'autres inférieures bien tolérées afin d'éviter le blocage du mélange lors de la compression
- La compression est assurée par un cric hydraulique qui agit sur la pastille et le poinçon inférieur et qui pénètrent dans la matrice après remplissage,

Le poinçon supérieur est évidemment soumis à une pression P, la matrice est soumise à une pression radiale Pr qui évolue suivant le schéma (Fig. III.2) et qui, dans les différentes phases du cycle de compression, a pour valeur [11] :

$$Pr = \alpha Pa (P - \sigma ea) / (1 - \alpha Pa)$$
 (III.1)

αPa = coefficient de poisson en déformation plastique des agglomérés

σea = la limite élastique en compression des agglomérés

Pr: Pression radiale

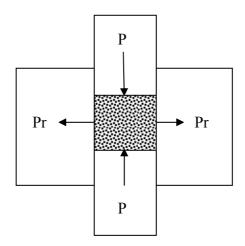


Fig. III.2: Schéma du principe de compression uniaxiale du mélange de poudre



Fig. III. 3: Eléments du dispositif de compactage réalisé en acier réfractaire

# III.1.3 - Réalisation du Four électrique

En général, les fours utilisés sont des fours électriques à moufle avec enroulement. Le four de forme tubulaire réalisé est équipé d'une résistance électrique divisée en plusieurs parties égales, ceci pour permettre d'assurer une homogénéité parfaite de température sur toute la longueur de l'outil contenant la poudre (Fig. III.4).

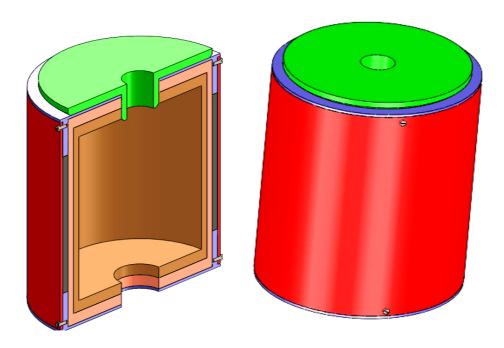


Fig. III.4: Schéma du four tubulaire électrique réalisé

### III.2 - Matériaux

#### III.2.1 - Poudres

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

Poudre	Granulométrie	Pureté	Origine
Cuivre	Moyenne 40 μm	99,8 %	Riedel de Maen 12806
Zinc	Moyenne 40 μm	99,8 %	ECKA ASO81

Tableau III.1: Caractéristiques générales des poudres utilisées

### III.3 - Elaboration

### III.3.1 - Mélange

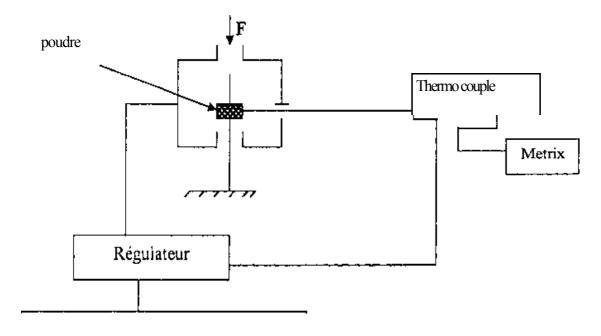
On cherche à obtenir un alliage Cu-Zn, on part de poudre de Cu et de Zn purs. La composition désirée est réalisée par pesage au moyen d'une balance de précision Sartorius d'erreur 0,5 mg. Le mélange est effectué à sec, il est scellé avec des pastilles en céramique dans une enceinte en verre tournant à une vitesse de 250 trs/min pendant 3 heures. Ces conditions nous assurent une composition homogène, et une compression facile. Les compositions choisies sont : 5, 10, 20 et 30 % Zn en masse.

Une fois que l'opération de mélange effectuée à sec est terminée, on a procédé à la pesé désirée qui est de 3 grammes pour chaque échantillon, ceci pour les quatre compositions de Cu-Zn choisies en utilisant toujours la même balance de précision.

#### III.3.2 - Mise en forme

Avant de verser la poudre dans la matrice, on procède au nettoyage intérieur de la matrice, des deux pastilles et du poinçon supérieur à l'aide de la cire d'abeille. Ceci facilite en particulier, le glissement de la poudre sur les parois de l'outillage et l'évacuation du comprimé obtenu.

La mise en forme des échantillons de forme cylindrique de 13 mm de diamètre et d'épaisseur moyenne de 3 mm pour chaque composition, a été effectuée dans un moule (poinçon -matrice) qui assure la compression uniaxial. L'outil de mise en forme est monté sur une presse mécanique. L'échauffement de la poudre du mélange Cu-Zn est effectué par un four tubulaire, vertical, et à résistance électriques dans lequel se trouve l'outil de mise en forme contenant le mélange. La température est contrôlée par un régulateur analogique et mesurée par un millivoltmètre liée à un thermocouple (Fig. III.4).



Alimentation (220V/50 HZ)

Fig. III.5: Schéma du système d'élaboration des échantillons

L'ensemble constitué de la presse mécanique, matrice-poinçon qu'on a réalisé au niveau de l'I.O.M.P travaille jusqu'à 10 tonnes, quand au four tubulaire peut atteindre une température de 1200° C. Les paramètres d'élaboration pour la première série d'échantillons sont de 100 à 250 MPa pour la

pression de compactage, avec un pas de 50 MPa, quand à la température de frittage est de 225 à 325 °C avec un pas de 25 °C et d'une durée de frittage de 10 minutes de maintient.

Pour la deuxième série d'échantillons, les paramètres d'élaborations sont de 150 MPa pour la pression de compactage, 300°C pour la température de frittage et d'une durée de temps de maintient allant de 10, 15, 30, 60, 120 et 180 minutes.

# III.4 – Techniques de caractérisation des échantillons

# III.4.1 - Diffraction des rayons RX

Pour identifier les phases formées au cours de la compression à chaud et de l'éléctrodéposition des alliages Cu-Zn élaborés, on a réalisé les expériences de diffraction des rayons X sur un diffractomètre du type "BRUKER axs D8 ADVANCE" (Fig. III.6) sur un goniomètre  $2\theta$  comprise:  $10\text{-}100^\circ$  à une température ambiante de  $25^\circ$ C. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre  $CuK_{\alpha 1}$  ( $\lambda$ =1.54056 Å). Les dépôts sont réalisés en mode potentiostatique à différents potentiels - 1.10, - 1.20 et - 1.30 V/ECS, pendant 15 minutes sur un substrat de Ru avec un rapport de  $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 43$ .

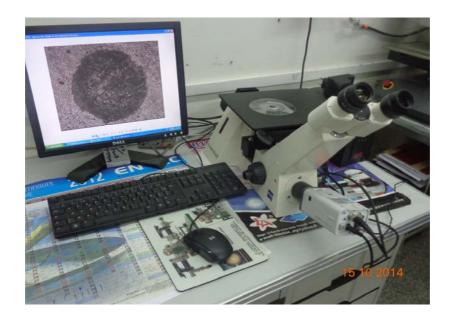


Fig. III.6: Diffractomètre BRUKER axs D8 ADVANCE

### III.4.2 - Microscopie

# III.4.2.1 - Microscopie Optique

Au cours de la présente étude, on a travaillé avec un microscope optique à réflexion Zeiss – Axievert /40MAT. Les échantillons élaborés par frittage sous compression à chaud ont été préparés par un polissage mécanique au papier abrasif jusqu'à un polissage très fin suivi par une attaque chimique par une solution de 40 % d'acide nitrique et 60 % d'eau distillé [12].



**Fig. III.7:** Microscope optique à réflexion Zeiss – Axievert /40MAT.

# III.4.2.2 - Microscope à force atomique (AFM)

La caractérisation morphologique des dépôts de l'alliage Cu-Zn obtenu par électrodéposition a été observée par un microscope à force atomique (AFM) de type Advancing nano technology, dans les conditions suivantes :

- Vitesse de balayage : 0,5 Hz

- Température ambiante : 26°C

- Surface de balayage : 20x20 μm<sup>2</sup>

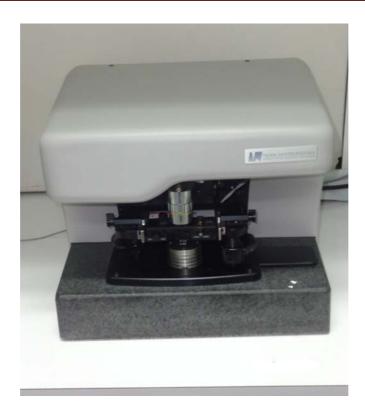


Fig. III.8: Microscope à force atomique (AFM) de marque Pacific Nano Technology

# III.4.3 Caractérisation physique

### III.4.3.1 - Densité

La densité est une propriété physique des corps frittés. Cette grandeur donne une idée du volume poreux, elle permet de juger les propriétés mécaniques de ce corps.

Les techniques de mesure des densités sont très variées. Dans le cas des matériaux frittés, les plus utilisées sont :

- Méthode des volumes,
- ➤ Méthode d'Arthur,
- Méthode d'Archimède.

Dans notre travail, on a utilisé la méthode d'Archimède, qui consiste à peser l'échantillon dans l'air  $(m_{air})$  puis dans l'eau  $(m_{eau})$ .

Avant de procéder aux mesures, on a procédé, à l'arrachement des très petites bavures apparus sur les bords des échantillons, puis à leurs polissages poussé et soigné. Enfin, on a placé les échantillons dans

une étuve à 80 °C pendant 08 heures. Cela est nécessaire pour évacuer toutes traces d'humidité contenues dans leurs pores.

La densité du matériau **d** apparente d'un échantillon est donnée par la relation :

$$\mathbf{d} (g/cm^{3}) = (m_{air}.d_{eau}) / (m_{air} - m_{eau})$$
 (III.2)

avec m air: masse de l'échantillon dans l'air,

m eau : masse de l'échantillon dans l'eau,

d<sub>eau</sub>: densité de l'eau (0.9978 g/cm<sup>3</sup> à 22 °C)

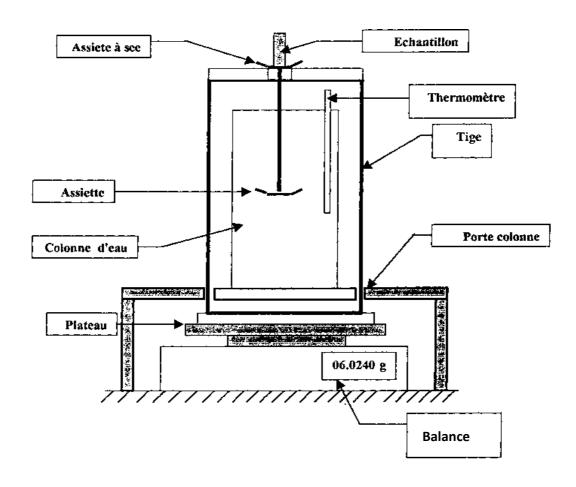


Fig. III. 9 : Schéma du principe utilisé pour la mesure de la densité d'Archimède [13].

### III.4.4 – Caractérisations mécaniques

#### III.4.3.1 Essais de dureté

Les essais de dureté ont été effectués sur un duromètre Universel ZHU. Cet appareil est destiné pour tous les tests conventionnels de dureté. Il est équipé d'un kit de changement des paramètres de dureté et de conversion des types d'essais. Les mesures sont prises directement par un viseur optique.

Les types d'essais suivants peuvent être effectués :

- HV 10/HVlOO,
- HR15-N/HR45-N,
- HR15T/HR45-T,
- -HRA/B/C/D/E/F/G/H/K,
- -HB 1/2.5; 10; 30,
- -HB 2.5 / 15.16; 3L2; 62.5; 187.5

Avant de réaliser les essais de dureté, les échantillons ont été polis mécaniquement. Quatre mesures ont été prises pour chaque échantillon et leurs moyenne est prise comme valeur de dureté HB. Les essais de dureté sont réalisés avec une bille de 2,5 mm, une charge de 15,6 N et un temps de maintien de 15 secondes.

### III.4.4.2 - Résistance de traction indirecte

Les essais de traction indirecte ont été effectués sur une machine de traction universelle Zwick / roell Z100 (Fig. III.11) dont les caractéristiques sont données comme suit :

- capacité de charge : 50 kN,
- vitesse de la traverse : 0.001-500 mm/mn de résolution : 0.026 μm,
- extensomètre (longitudinal) : multi sens, plage : 10 740 mm de résolution : 0.2 μm.

Les essais son pilotés et les résultats sont exploités par ordinateur avec logiciel testXpert, le chargement est appliqué dans le sens radial de l'échantillon (Fig. III.10) par l'intermédiaire d'un inverseur. La vitesse de déplacement de la traverse a été choisie égale à O.l mm/rnin. On a suivi le déroulement des essais ceci dans le but d'enregistrer l'initiation et la propagation de fissure jusqu'à la rupture finale. La contrainte maximale est calculée par la relation :

$$\sigma(MPa) = 2/\Pi.F/(e.d)$$
 (III.3)

tels que F, e et d sont respectivement force maximale (en N), épaisseur (en mm) et diamètre (en mm) de l'échantillon.

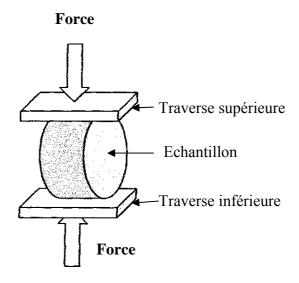


Fig. III.10 : Schéma du chargement des échantillons



- a) Essai de traction indirecte
- b) Machine de traction universelle Zwick / roell Z100

Fig. III.11: Machine de traction universelle Zwick / roell Z100

### III.4.4.3 - Essai de l'indentation cyclique

L'indentation d'un matériau permet d'y générer des déformations élastoplastiques de façon très localisée. Cette technique offre donc la possibilité d'obtenir l'évolution de la pénétration de l'indenteur en fonction de la force normale appliquée sur l'échantillon. Pour étudier l'indentation cyclique ou dynamique, on a réalisé un micro indenteur à fréquences et charges variables adapté à une fraiseuse horizontale (Fig. III.12).

La force appliquée sur l'échantillon qui a été poli mécaniquement, initialement est définie comme force normale. Elle est en fonction de la raideur du ressort de chargement. Quand à la fréquence de l'impact de l'indenteur sur l'échantillon est en fonction de la vitesse de rotation de la came fixée sur l'arbre horizontal de la fraiseuse.

Les essais réalisés s'appuient essentiellement sur le chargement cyclique d'un contact bille / plan. Ce type de contact a l'avantage de ne présenter aucun effet de bord ou défaut de parallélisme, contrairement au contact cylindre / plan. Le champ de déformation et de contrainte généré par un tel chargement et décrit par la théorie de Hertz (JOHNSON 1985) [22]. L'empreinte de l'indenteur de forme circulaire est amplifiée à 100 fois puis mesurée en quatre lectures différentes à l'aide d'un microscope de profil « néophote MP320 » (Fig. III.15).



**Fig. III.12 :** Indenteur réalisé à fréquences et charges variables adapté à une fraiseuse horizontale.

Les essais de l'indentation cyclique sont réalisés avec les conditions suivantes

F(N)	Densité (g/cm³)	Fréquence (Hz)		
1	≥6,5	1		
2	≥6,5	1		
4	≥6,5	1		
10	6,5 ≥ d ≥6,5	1		

**Tableau III.2 :** Conditions d'essais



Fig. III.13: Microscope de profil " néophote MP320 ".



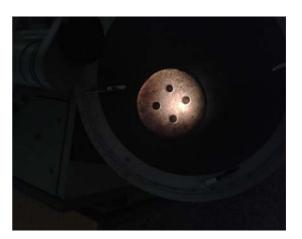
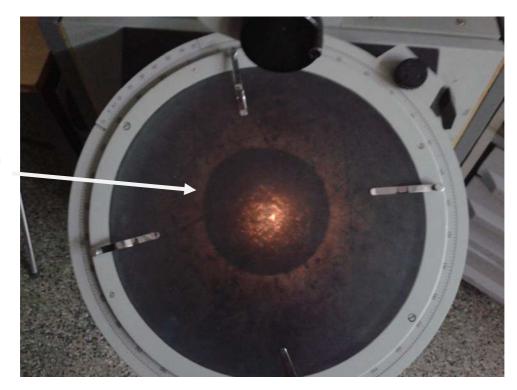


Fig. III.14: Echantillon élaboré ayant subit l'indentation cyclique



Empreinte de l'échantillon

Fig. III.15 : Mesure de l'empreinte de l'indenteur de forme circulaire amplifiée

### III.5 - Dispositifs expérimentaux électrochimiques

### III.5.1 - Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus tard) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme il est illustré dans la figure III.17. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée de l'azote.

#### III.5.2 - Electrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- o L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS : Hg /Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /KCL). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH.
- La contre électrode utilisée dans tous les essais électrochimiques est constitué d'un fil de platine placé en parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition du courant.
- o l'électrode de travail est constituée d'une plaque de silicium comme support sur laquelle est déposé par évaporation sous vide (sputtring) une couche de tantale de 100 nm (couche d'accrochage) suivie par une couche de ruthénium de 50 nm d'épaisseur (couche tampon) comme le montre la figure III.16.

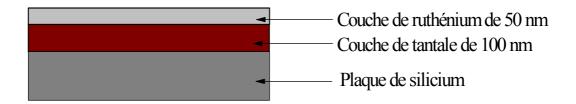


Fig. III.16: Structure de substrat Si(100)/Ta/Ru avec l'épaisseur des différentes couches.

Avant chaque mesure et dépôt sur le substrat de Si(100)/Ta100nm/Ru50 nm, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage pour éliminer les impuretés (graisse, poussières, ....). Le procédé de nettoyage consiste, tout d'abord avec l'acétone et l'éthanol durant une période d'environ

15 minutes dans un bain sous ultrasons à 30 °C puis les substrats sont bien rincés avec de l'eau bidistillée. Après ce procédé de nettoyage, les substrats sont séchés et stockés dans des boîtes en plastique pour éviter des contaminations éventuelles. Egalement, avant chaque expérience, un barbotage de la solution par l'azote pour une durée de 15 min environ à été utilisé afin d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans cette dernière. L'azote est introduit dans la solution par l'intermédiaire d'un tuyau provenant d'une bouteille d'azote.

Toute l'étude électrochimique et l'élaboration des films minces de Cu, Zn et de l'alliage Cu-Zn est réalisée par un Galvanost-Potentiostat de type Voltalab 40 piloté par un ordinateur équipé du logiciel Voltamaster (Fig. III.17).



Fig. III.17 : L'ensemble de l'appareillage utilisé pour l'électrodéposition des échantillons.

## III.5.3 - Solutions d'électrolyte

Le bain d'électrodéposition de l'alliage Zn-Cu est dans tous les cas, composé comme suivant :

Bain	Electrolytes	Concentrations	pН	Température
		(mol/l)		(°C)
		0.14		
	$CuSO_4$ , $5H_2O$	0.14		
	$ZnSO_4$ , $7H_2O$	0.06		
Alliage Zn-Cu	$Na_2SO_4$	1	4.2	20-25
	$H_3BO_3$	0.5		
	$C_{10}H_{14}Na_2O_8,2H_2O$	0.35		
	(EDTA)			

Tableau III.3: Bain d'électrodéposition de l'alliage Zn-Cu

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la formation de l'hydroxyde métallique, si on ne maintient pas le pH de la solution au-dessous de 5. Pour éviter ce phénomène qui influe sur la qualité des dépôts, on contrôle le pH de la solution par l'addition de l'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose comme il est indiqué dans la réaction suivante :

$$H_3BO_3 \to H_3BO_3^- + H^+; pKa = 9$$
 (III.4)

D'après la littérature, l'acide borique agit comme tampon dans les électrolyses de cobalt. Son action fait régulariser le pH dans le film cathodique et évite la précipitation de cobalt ; son effet est maximal autour de pH 3 et 5 [46]. Dans tous les cas, nous avons utilisé le sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) comme électrolytes supports, ainsi que le sulfate cuivre et de zinc (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O et ZnSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O) pour l'électrodépôt. L'utilisation de l'agent complexant EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 2H<sub>2</sub>O) est indispensable pour rapprocher les potentiels de déposition de deux métaux ( $E_{Cu}^{0}$ <sup>2+</sup>/ $E_{Cu}$  et  $E_{Zn}^{0}$ <sup>2+</sup>/ $E_{Cu}$ ) et d'améliorer l'adhérence de la surface des dépôts.

# III.5.4 - Diagrammes potentiel-pH du Cu et du Zn

# -Le système Cu-H<sub>2</sub>O

La figure III.18 représente le diagramme potentiel-pH à 25  $^{\circ}$ C d'une électrode de cuivre en contact avec une solution contenant  $10^{-6}$  M en espèces dissoutes.

Cette représentation a été obtenue en considérant les équilibres suivants :

- Les équilibres acide-base :

$$Cu^{2+} + H_2O \Leftrightarrow CuO + 2H^+$$
  $log [Cu^{2+}] = 7.89 - 2pH$  (III.5)

$$CuO + H2O \Leftrightarrow HCuO2^{-} + H+ log [HCuO2-] = -18.83 + pH$$
 (III.6)

$$HCuO_2^- \Leftrightarrow CO_2^{2-} + H^+$$
  $log [CO_2^{2-}]/[HCuO_2^-] = -13.15 + pH$  (III.7)

- les équilibres rédox ( $E_{th}$  correspond au potentiel d'équilibre thermodynamique de la réaction considérée), les potentiels sont exprimés en volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) .

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu$$
  $E_{th} = 0.34 \text{ V}$  (III.8)

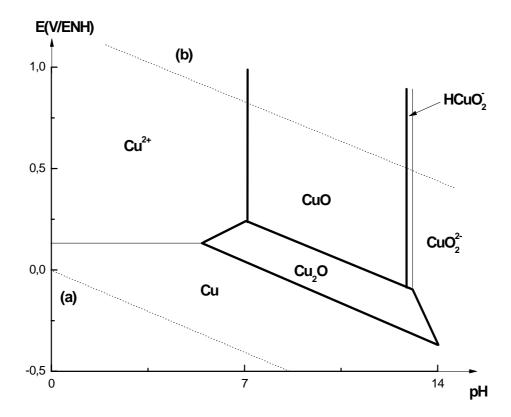
$$Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2Cu + H_2O$$
  $E_{th} = 0.471 - 0.06 \text{ pH}$  (III.9)

$$2CuO + 2H^{+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu_{2}O + H_{2}O$$
  $E_{th} = 0.67 - 0.06 \text{ pH}$  (III.10)

$$2Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow Cu_2O + 2H^+$$
  $E_{th} = 0.203 + 0.06 \text{ pH} + 0.06 \log[Cu^{2+}]$  (III.11)

$$2 \text{HCuO}_{2}^{-} + 4 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \Leftrightarrow \text{Cu}_{2}\text{O} + 3 \text{H}_{2}\text{O} \qquad \text{E}_{\text{th}} = 1.78 - 0.12 \text{ pH} + 0.06 \log[\text{HCuO}_{2}^{-}] \qquad \text{(III.12)}$$

$$2CO_2^{2-} + 6H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Cu_2O + 3H_2O$$
  $E_{th} = 2.56 - 0.18 \text{ pH} + 0.06 \log[CO_2^{2-}]$  (III.13)



**Fig. III. 18 :** Diagramme E-pH du système Cu-H<sub>2</sub>O (concentration des espèces en solution :  $C = 10^{-6}$  M) [47].

On a également présenté sur la figure III.18 les équilibres des deux principales réactions d'oxydoréduction de l'eau par des lignes en pointillés.

La ligne (a) correspond à la réaction (
$$P_{H2} = 1$$
 atm) :  
 $2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$  Eth = - 0.06 pH (III.14)

La ligne (b) est représentative de l'équilibre ( $P_{O2}$  = 1 atm) :  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O \qquad \qquad E_{th} = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$  (III.15)

Ainsi, la zone entre les lignes (a) et (b) sur la figure III.18 représente le domaine où, d'un point de vue thermodynamique, l'eau est stable à pression ambiante.

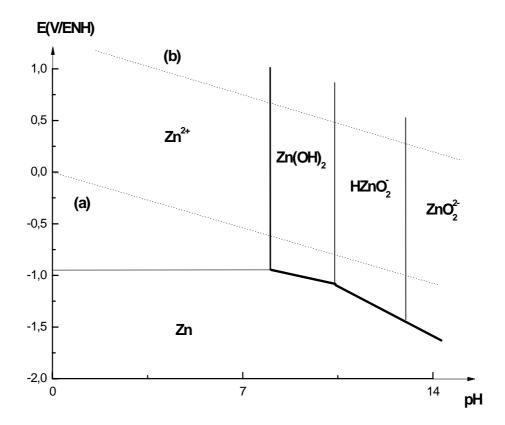
En considérant que la prédominance d'une forme du cuivre sur une autre est quasi-totale ou rapidement importante dès que l'on s'écarte de la droite d'équilibre les séparant, le diagramme de la figure III.18 met en évidence différentes zones. Elles peuvent être groupées en trois catégories :

- O Le domaine de stabilité du cuivre dans l'eau qui correspond au bas du diagramme. Dans cette zone, le cuivre en présence d'eau ne se dissout pas. On l'appelle généralement domaine d'immunité ou de protection cathodique du métal.
- Les domaines où se forment des composés solubles. Ce sont les domaines de corrosion du métal.
- Les domaines où se forment des composés solides à la surface du métal qui peuvent empêcher ou ralentir fortement la corrosion. Ils sont appelés domaines de passivation.

# - Le système Zn-H2O

De la même façon que précédemment, nous avons déterminé le diagramme potentiel-pH (Fig. III.19) à 25 °C d'une électrode de zinc en contact avec une solution contenant 10<sup>-6</sup> M en espèces dissoutes.

De l'observation de la figure III.19, on constate que le zinc est thermodynamiquement instable en présence d'eau. Il va spontanément se dissoudre en produisant un dégagement d'hydrogène quelque soit le pH de la solution. Toutefois, cette réaction est souvent extrêmement lente en raison de la valeur élevée de la surtension de dégagement d'hydrogène sur le zinc [47]. Par contre, cette forme de corrosion peut devenir très importante lorsque le zinc est en contact avec un métal ayant une faible surtension d'hydrogène comme le platine.



**Fig. III.19**: Diagramme potentiel-pH du système Zn-H<sub>2</sub>O (concentration des espèces en solution :  $C = 10^{-6}$  M).

L'étude de ces diagrammes nous a permis d'estimer les réactions d'oxydoréduction qui se produiront lors de la mise en contact d'une électrode de cuivre ou de zinc avec une solution aqueuse.

### III.6 - Méthodes de caractérisations électrochimiques

### III.6.1 - Voltampérométrie cyclique (VC)

Le principe de cette technique électrochimique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage aller d'un potentiel (régime de diffusion pure), et d'un balayage retour au potentiel afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe de retour est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant  $t_1$ , soit pour un potentiel d'inversion  $E_1$ . Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface d'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants : le courant faradique,  $\mathbf{I}_f$  et le courant capacitif,  $\mathbf{I}_c$ :

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_f + \mathbf{I}_c \tag{II.16}$$

Le courant faradique résulte des réactions d'oxydoréduction des espèces chimiques à analyser à l'interface électrolyte-solution. Ainsi, le courant faradique peut être influencé par des différentes vitesses (vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée, vitesse de transfert d'électrons et vitesse des réactions chimiques). Les courbes I = f(E) (voltampérogrammes) sont des courbes représentants le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques sont données par la figure III.20.

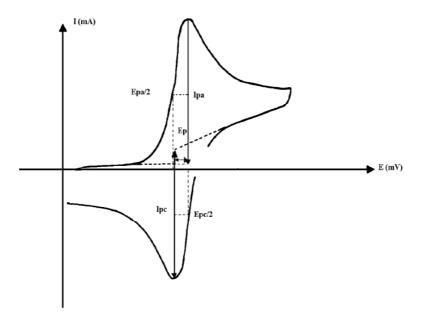


Fig. III.20: Allure générale courbe voltapérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

Avec  $I_{Pa}$ ,  $I_{Pc}$ : courant de pic anodique et cathodique.

 $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ : potentiel de pic anodique et cathodique.

 $E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$ : les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

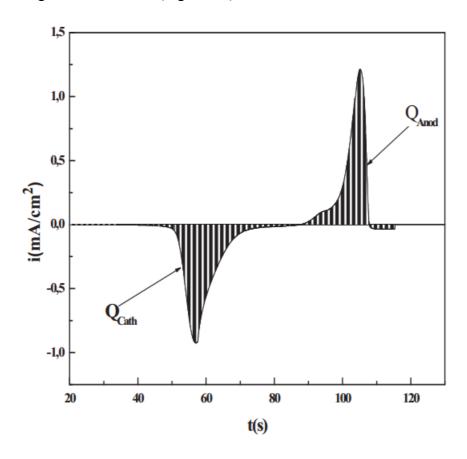
# III.6.2 - Rendement en courant (R<sub>c</sub>)

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [49,50] :

$$R_c = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \tag{III.17}$$

Avec Q<sub>anod</sub> la quantité d'électricité anodique (dissolution) et Q<sub>cath</sub> la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale de la surface (Fig. III.21).



**Fig. III.21**: Voltamogramme i=f(E) convertit en i=f(t) [45].

## III.6.3 - Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et en mesure le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [51]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [52].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{4}{2}} \tag{III.18}$$

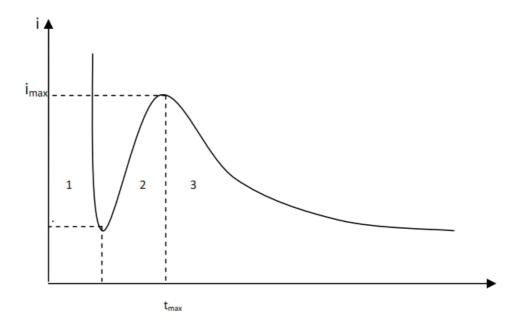
Où i est la densité du courant appliquée (A/cm²), n est le nombre d'électrons d'échange, F est la constante de Faraday (96500 C/mol), D le cœfficient de diffusion (cm²/s), la concentration (mol/cm³) et t le tems de déposition (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Fig. III.22) comprend trois zones distinctes [53, 54] :

**Zone 1** : Correspond à la charge de la double coucheélectrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

**Zone 3** : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite Pour la réaction.



**Fig. III.22 :** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la nucléation tridimensionnelle (3D).

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de  $t^{1/2}$ ; pour une nucléation progressive, le courant est fonction de  $t^{2/3}$ . La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

#### **CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Dans ce chapitre, on a exposé les résultats obtenus et leurs analyses. Ce chapitre est subdivisé en deux grandes parties : la première partie est consacrée à l'étude microstructurale, physique et mécanique des échantillons élaborés sous compression à chaud. Par contre, la deuxième partie est consacrée à l'eléctrodéposition des échantillons de Cu-Zn, et leurs caractérisations morphologiques et structurale.

## IV.1 - Caractérisation microstructurale

## IV.1.1 - Diffraction des rayons X (DRX)

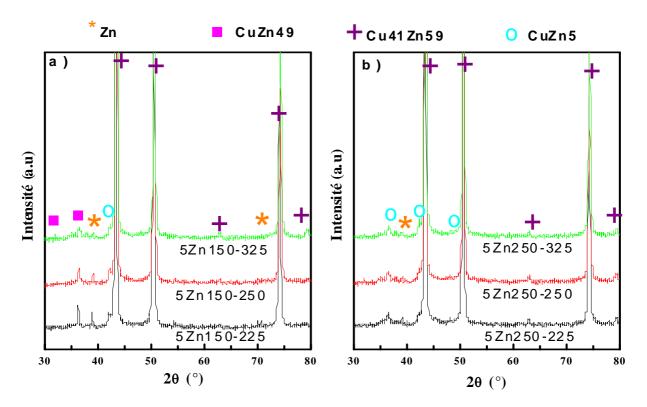
Dans la présente étude on représente les figures des diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons élaborés par compression à chaud afin d'étudier l'effet de la température et de la pression de compactage sur la structure des compositions Cu-5%Zn, Cu-10%Zn, Cu-20%Zn et Cu-30%Zn.

## A) Composition Cu-5%Zn

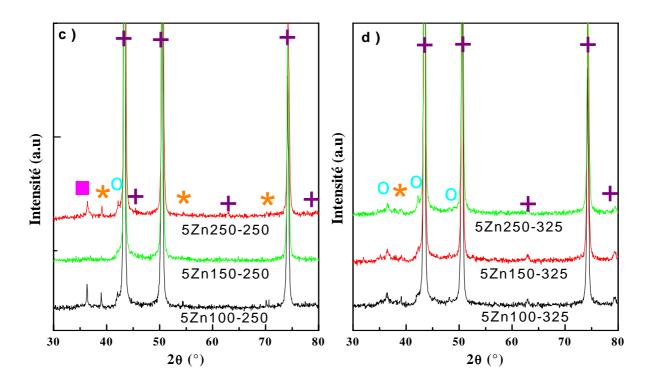
Les courbes de la figure IV.1 a-b, représentent les spectres DRX du mélange Cu-5%Zn traités aux températures de frittage de 225, 250 et 325 °C pour des pressions respectives de 150 MPa et 250 MPa et les courbes de la figure IV.2 c-d, représentent les spectres DRX du mélange Cu-5%Zn traités aux pressions de frittage (100, 150, 250 MPa) pour des températures respectives T=250 °C et T=325 °C, respectivement.

Sur les courbes (a et b) on remarque l'apparition des phases Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn<sub>5</sub> mais on constate que le pic du Zn disparait presque totalement à la température de frittage de 325°C, ceci indique une plus grande réaction du Zn avec Cu lorsque la température augmente et cela pour les deux pressions de frittage (150 et 250 MPa).

Sur la Figure. IV.2 on remarque l'apparition des phases Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn<sub>5</sub> mais on constate que le pic du Zn reste visible pour la température de 250 °C pour toutes les pressions de frittage (Fig. IV.2 .c) mais disparait presque totalement à la température de frittage de 325 °C (Fig. IV.2 .d), ceci indique une plus grande réaction du Zn avec le Cu lorsque la température augmente et cela pour les trois pressions de frittage (100, 150 et 250 MPa).



**Fig. IV.1 :** Diagrammes DRX 5%Zn : effet de la température de frittage (225, 250, 275 et 325 °C) pour la pression de compactage : a) 150 et b) 250 MPa.

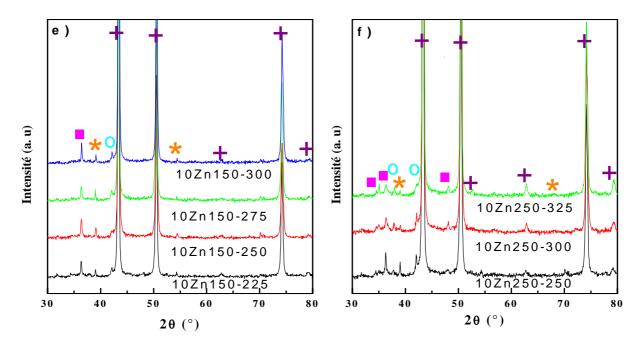


**Fig. IV.2 :** Diagrammes DRX 5%Zn : Effet de la pression de compactage (100, 150, et 250 MPa) pour la température de frittage : c) 250° et d) 325 °C.

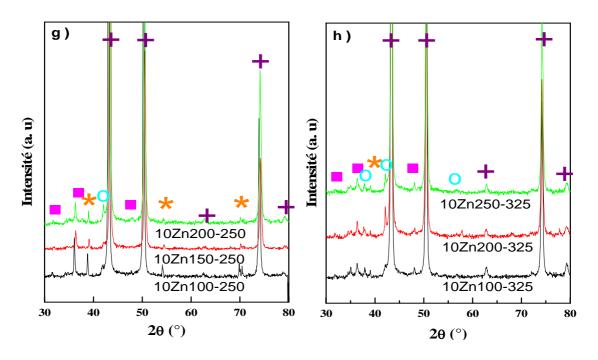
## B) Composition 10%Zn

Les courbes de la figure IV.3.e-f, représentent les spectres DRX du mélange Cu-10 %Zn traités aux températures respectives de frittage 225, 250, 275, 300 °C et 250, 300, 325 °C pour des pressions respectives constantes de 150 MPa et 250 MPa. Les courbes de la figure IV.4.g-h, représentent les spectres DRX des mélanges Cu-10%Zn traités aux pressions de frittage respectives de (100, 150,200 MPa) et 100, 200,250 MPa pour des températures respectives de T=250 et T=325 °C. Sur la Figure. IV.3, on remarque l'apparition des phases Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn5, mais on constate que le pic du Zn disparait presque totalement à la température de frittage de 325 °C à la pression de 250 MPa, ceci indique une plus grande réaction du Zn avec le Cu lorsque la température augmente et cela à la plus haute pression de frittage (250 MPa). Vue l'intensité de son pic, on peut dire que la phase Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, est la plus abondante dans le composé.

Sur les courbes (g, h) de la figure. IV.2, on remarque l'apparition des phases Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn5, mais on constate que le pic du Zn disparait presque totalement à la température de frittage de 325 °C à la pression de 250 MPa, ceci indique une plus grande réaction du Zn avec le Cu lorsque la température augmente et cela à plus haute pression de frittage (250 MPa). Vue l'intensité de son pic, on peut dire que la phase Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, est la plus abondante dans le composé.



**Fig. IV.3 :** Diagrammes DRX 10 %Zn : Effet de la température de frittage (225, 250, 275 et 300 °C) pour la pression de compactage :e) 150 et f) 250 MPa.



**Fig. IV.4 :** Diagrammes DRX 10 %Zn : Effet de la pression de compactage (100, 150, et 250 MPa) pour la température de frittage : g) 250° et h) 325 °C.

## C) composition 20%Zn

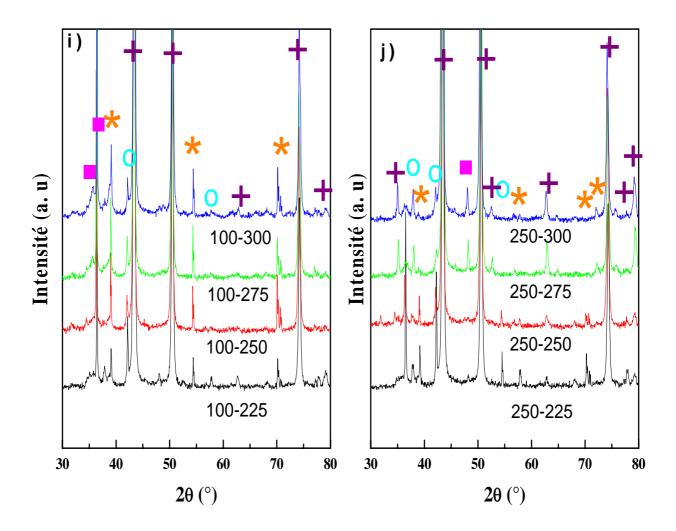
Les courbes de la figure IV.5.i-j, représentent les spectres DRX du mélange Cu-20 %Zn traités aux températures respectives de frittage 225, 250, 275, 300 et 225, 250, 275 et 300 °C pour des pressions respectives constantes de 100 MPa (Fig. IV.5.i) et 250 MPa (Fig. IV.5.j) et les courbes de la figure IV.6.k-l, représentent les spectres DRX des mélanges Cu-20%Zn traités aux pressions de frittage respectives de (100, 150,200 et 250 MPa) et 100, 150, 200,250 MPa pour des températures respectives T=225°C (Fig. IV.6.k) et T=300°C (Fig. IV.6.l).

Sur la figure. IV.5, on remarque l'apparition des phases Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn<sub>5</sub>

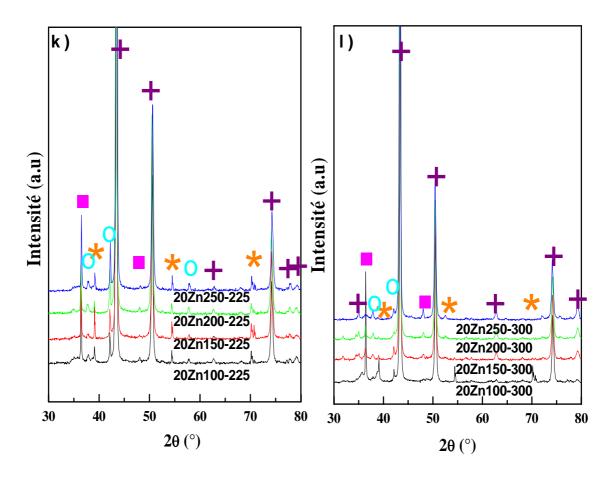
- Pour la pression de 100 MPa, (Fig. IV.5 .i) pour toutes les températures de frittages, on constate que les pics de toutes les phases sont relativement importants bien que la phase Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub> reste prédominante et le pic de zinc ne disparait pas avec l'augmentation de température
- Pour la pression de 250 MPa, (Fig. IV.6.j) on constate que les pics de toutes les phases sont relativement moins importants que ceux de la phase Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub> qui reste prédominante et on constate que le pic du zinc disparaît totalement pour la température de frittage la plus importante (300 °C) indiquant une réaction accélérée du zinc avec le Cu.

Sur figure. IV.6, on remarque l'apparition des phases Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn5, mais on constate que le pic du Zn disparait presque totalement à la température de frittage de 300 °C à la

pression de 250 MPa (Fig. IV.6. l), ceci indique une plus grande réaction du Zn avec le Cu lorsque la température et la pression augmentent et cela à plus haute pression de frittage (250 MPa). Vue l'intensité de son pic, on peut dire que la phase Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, est toujours la plus abondante dans le composé, mais ici, dans le composé Cu-20%Zn, les intensités relatives des pics des phases CuZn<sub>49</sub>, CuZn5 indiquent une plus grande proportion de celles ci dans le composé final.



**Fig. IV.5 :** Diagrammes DRX 20 %Zn : Effet de la température de frittage (225, 250, 275 et 300 °C) pour la pression de compactage : i) 100 et j) 250 MPa.



**Fig. IV.6 :** Diagrammes DRX 20% Zn : Effet de la pression de compactage (100, 150, 200 et 250 MPa) pour la température de frittage : k) 225° et l) 300 °C.

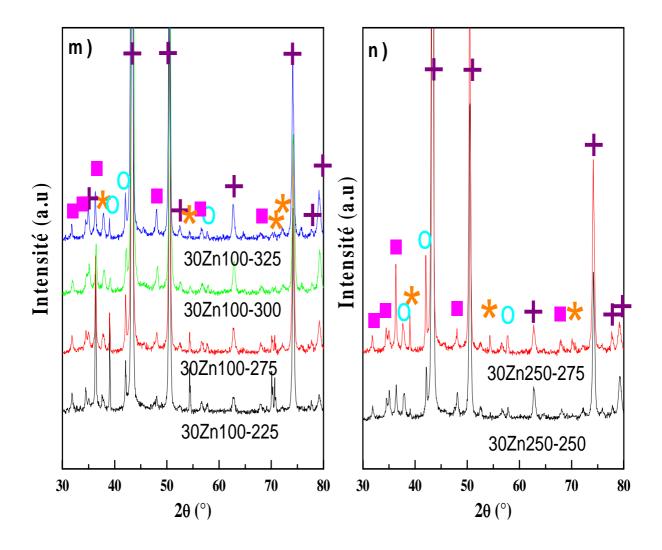
## D) Composition 30%Zn

Les courbes de la figure IV.7, représentent les spectres DRX du mélange Cu-30%Zn traités aux températures respectives de frittage 225, 275 ,300, 325 °C et 250, 275 °C pour des pressions respectives constantes de 100 MPa (Fig. IV.7. m) et 250 MPa (Fig. IV.7. n) et les courbes de la figure IV.8, représentent les spectres DRX des mélanges Cu-30%Zn traités aux pressions de frittage respectives de (150, 200 et 250 MPa) et (100, 150, et 250 MPa) pour des températures respectives T=250°C (Fig. IV.8. o) et T=300°C (Fig. IV.8. p). Sur la figure Fig. IV.7, on remarque l'apparition des phases Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn<sub>5</sub>.

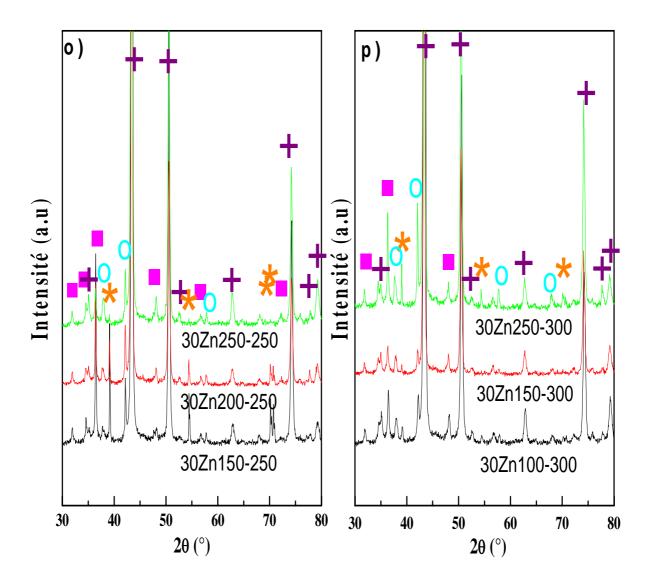
- Pour la pression de 100 MPa, (Fig. IV.7. m) pour toutes les températures de frittages, on constate que les pics de toutes les phases sont relativement importants bien que la phase  $Cu_{41}Zn_{59}$  reste prédominante et le pic de zinc ne disparait pas avec l'augmentation de température.

- Pour la pression de 250 MPa, (Fig. IV.7. n), on constate que les pics de toutes les phases sont relativement moins importants que ceux de la phase Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub> qui reste prédominante et on constate aussi que le pic du zinc ne disparaît totalement pour la température de frittage la plus important (300 °C), le pic de la phase CuZn<sub>49</sub> est relativement important aussi.

Sur la figure. IV.8. o – p, on remarque l'apparition des phases : Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, Zn, CuZn<sub>49</sub>, CuZn5 mais on constate que le pic du Zn ne disparait presque pas totalement à la température de frittage de 300 °C à la pression de 250 MPa (Fig. IV.8. p). Vue l'intensité de son pic, on peut dire que la phase Cu<sub>41</sub>Zn<sub>59</sub>, est toujours la plus abondante dans le composé, mais ici, dans le composé Cu-30%Zn les intensités relatives des pics des phases CuZn<sub>49</sub>, CuZn5 indiquent une plus grande proportion de celles ci dans le composé final.



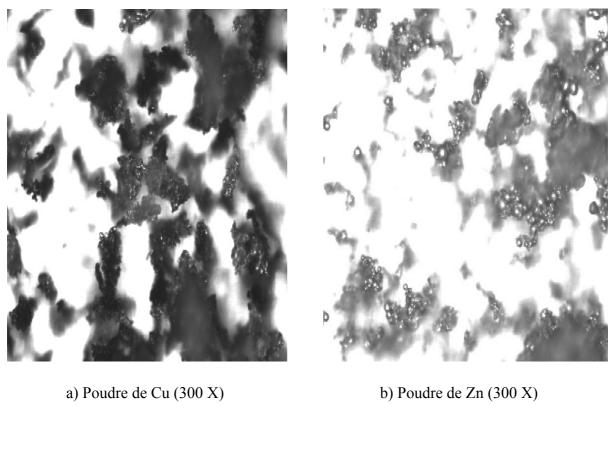
**Fig. IV.7 :** Diagrammes DRX 30%Zn : Effet de la température de frittage (225, 275 et 325 °C) pour la pression de compactage : m) 100 et n) 250 MPa.



**Fig. IV.8 :** Diagrammes DRX 30%Zn : Effet de la pression de compactage (150, 200, et 250 MPa) pour la température de frittage : o) 250° et p) 300 °C.

## IV.1.2 – Microscopies

La figure IV.9 montre la morphologie des poudres dans leurs états initiaux utilisés pour l'élaboration des échantillons. L'observation en microscope optique montre que la forme des grains de Cu est irrégulière (Fig. IV.9. a), par contre la forme des grains de Zn est sphériques (Fig. IV.9. b).



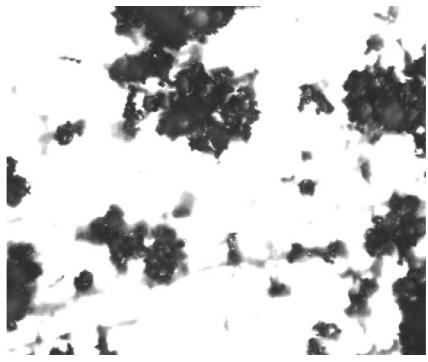
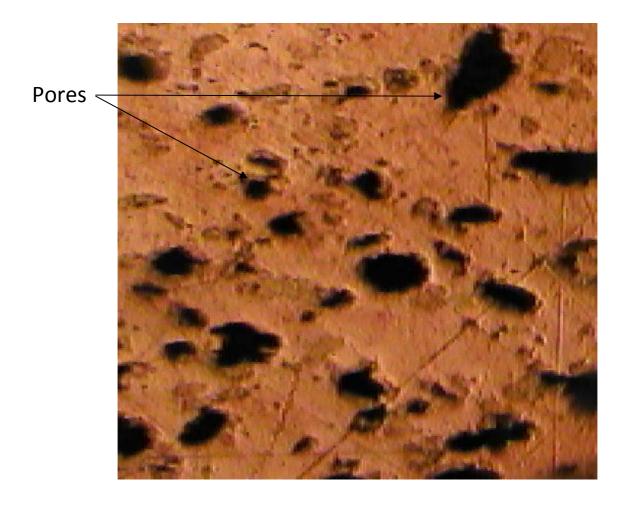


Fig. IV.9: Images des poudres obtenues par microscopie optique : a) Cu, b) Zn et c) Cu-Zn.

c) Poudre de Cu-Zn (300 X)

## IV.1.2.1 Etude Structurale

Sur la figure IV.10, on observe que l'échantillon présente une porosité presque régulière répartie sur toute la surface observée. Les échantillons ont été prépares comme décrit au chapitre III.4.2.1.



**Fig. IV.10 :** Image microscopique optique d'un échantillon Cu-Zn élaborée sous compression à chaud obtenue par AFM - (300 X).

## IV.2 - Caractérisation physique et mécanique

## IV.2.1 - Etude de la première série d'élaboration des échantillons par compression à chaud.

Dans ce qui suit, on présente l'étude des échantillons élaborés par compression à chaud, dans les conditions suivantes :

- Température de frittage varie de 225 °C à 325 °C avec un pas de 25 °C
- Pression de compactage varie de 100 MPa à 250 MPa avec un pas de 50 MPa
- Durée de frittage constante est de 10 min
- Quatre concentrations choisies: Cu-5%Zn, 10%Zn; 20%Zn et 30%Zn

# IV.2.1.1 - Effet de la pression de compactage et de la température de frittage sur la densité apparente et sur la dureté

## a) Effet de la pression

On remarque clairement que la densité présente une variation linéaire pour les compositions 5 et 10%Zn pour les différentes températures, (Fig. VI.10 . a - b). Par ailleurs, cette densité garde sa linéarité avec la pression pour les faibles températures: 225, 250, et 275 °C pour une composition à 20%Zn, (Fig. VI.10.c).

Pour les cas: la composition 20%Zn et température 300 et 325 °C, (Fig. VI.10.c) ainsi que la composition 30%, (Fig. VI.10.d) les courbes présentent deux stades:

- Une linéarité pour les faibles pressions (inférieures à 200 MPa).
- Une stabilité de la densité pour les pressions supérieures à 200 MPa.

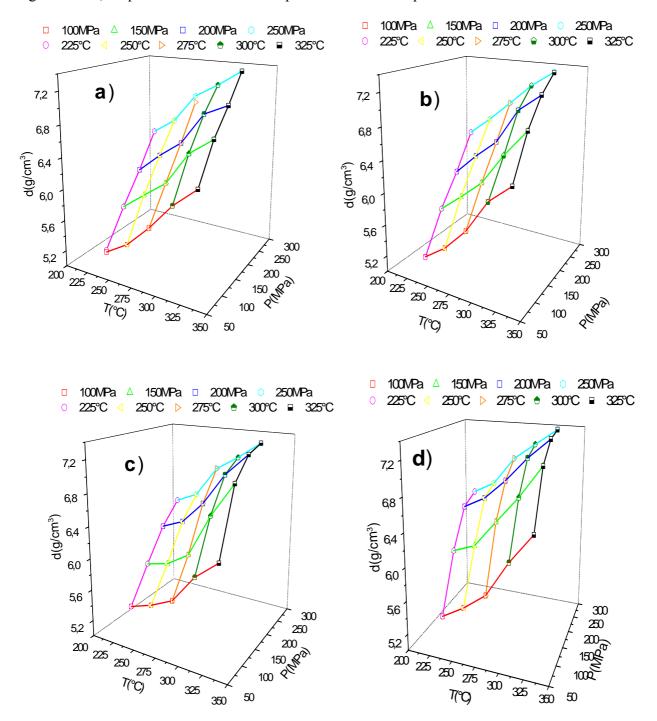
Ceci laisse supposer que l'effet de la pression est significatif pour les faibles températures et les faibles teneurs en zinc. Au delà de certaines valeurs de températures (>300 °C) et de composition (> 20%), l'effet de la pression devient réduit.

## b) Effet de la température

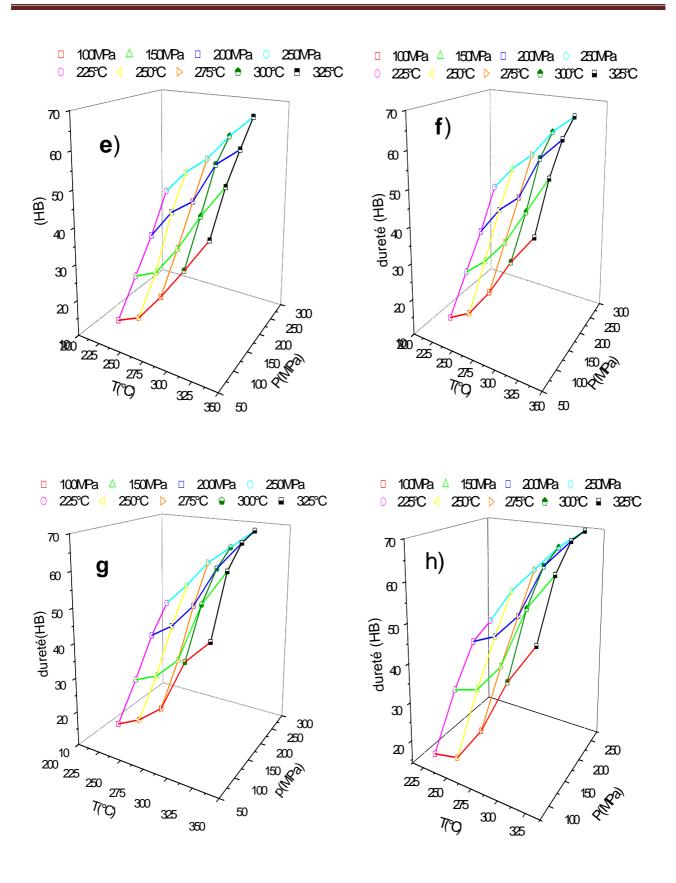
Dans ce cas, nous remarquons que la densité croît presque linéairement en fonction de la température quelque soient la pression et la composition. On signal que les droites tirées des courbes présentent une pente moyenne de 0,01g/cm³.K. Cela signifie que l'effet de la température est similaire pour toute composition. Il semble que l'effet de la température prime sur celui de la pression. Cette constatation peut être déduite clairement des figures VI.10 c et d, tels que les courbes se rapprochent de plus en plus lorsque la pression augmente. En effet, l'augmentation de la température provoque la mobilité des atomes de zinc et par conséquent la diffusion du zinc s'accélère dans le cuivre restant solide. Cependant, la pression agit d'une manière mécanique et ainsi son influence est limitée.

## c) Etude de la dureté

Les courbes de la figure IV.11 représentent la variation de la dureté en fonction de la température de frittage et de la pression de compactage pour les 4 compositions. On constate que les courbes de la figure IV.11 ont respectivement les mêmes allures que celles des courbes de la figure IV.10, respectivement. En conséquence on conclue que la dureté est fonction de la densité.



**Fig. IV.10 :** Effet de la température et de la pression sur densité apparente : a) 5%Zn, b) 10%Zn c) 10%Zn et d) 30%Zn.



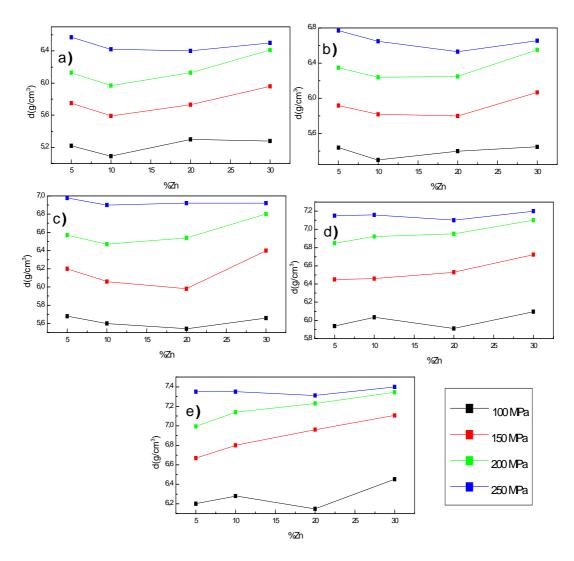
**Fig. IV.11 :** Effet de la température et de la pression sur la dureté: e) 5%Zn, f) 10%Zn, g) 10%Zn et h) 30%Zn.

## d) Effet de la composition sur la densité apparente

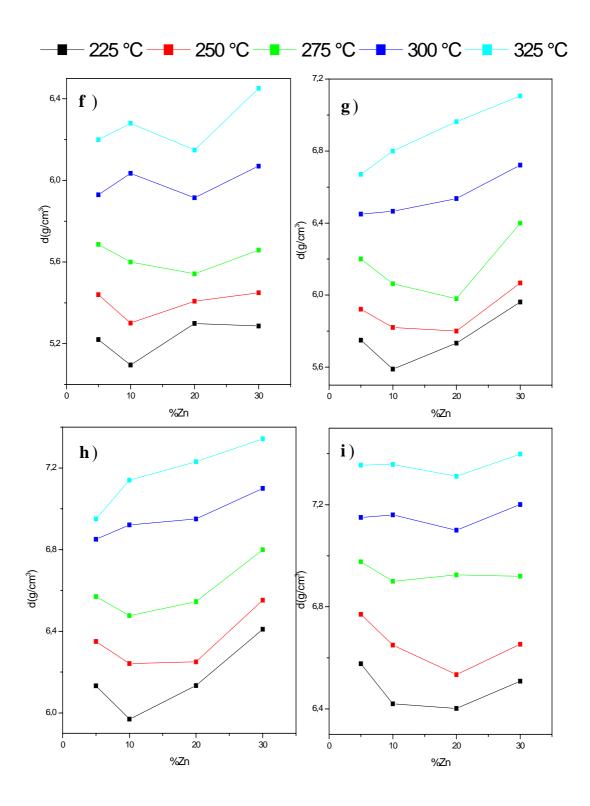
cours du frittage et remplissage des pores en conséquence.

Les courbes de la figure IV.12 et de la figure IV.13 donnent respectivement la variation de la densité en fonction de la composition pour différentes températures et différentes pressions. L'allure générale des courbes montre une quasi-constance de la densité pour différentes pressions (Fig. IV.13) et une légère augmentation pour les différentes températures (Fig. IV.12). Cette remarque confirme encore une fois donc l'activation thermique et la diffusivité des atomes de zinc et l'influence importante de la température sur celle de la pression. Cette quasi-constance de la densité peut être expliquée par le concours de deux phénomènes contradictoires. D'une part, l'augmentation de la teneur du zinc dimunie la densité du système étant donné que la densité du zinc est plus faible

que celle du cuivre. D'autre part, cette augmentation du zinc conduit à augmenter la phase liquide au



**Fig. IV.12 :** Variation de la densité apparente du mélange en fonction du pourcentage de Zn à différentes températures : a) 225 °C, b) 250, c) 275, d) 300 et e) 325 °C.



**Fig. IV.13 :** Variation de la densité apparente du mélange en fonction du pourcentage de Zn pour différentes pressions : e) 100 MPa, f) 150, g) 200, et h) 250 MPa.

## IV.2.2 - Etude de la deuxième série d'élaboration des échantillons par compression à chaud

Dans la partie suivante, on présente l'étude des échantillons élaborés dans les conditions suivantes :

- Température de frittage : T=300 °C

- Pression de compactage : P=150 MPa

- Durée de frittage varie de : 10 min, 15, 30, 60, 120 et 180 min

- Quatre concentrations choisies: Cu-5%Zn, 10%Zn; 20%Zn et 30%Zn.

Le but de cette étude est de mettre en évidence l'influence de la durée de compactage sur les caractéristiques physiques et mécaniques de l'alliage élaboré.

## IV.2.2.1- Effet du temps de compactage sur la densité apparente

La figure VI.14 représentant la variation de la densité en fonction de la durée de frittage pour différents mélanges, montre deux paliers distincts :

Au cours de la première, on observe que la densité des différents mélanges augmente rapidement dans le domaine 6,4 - 6,95 g/cm³ et tend dans la deuxième étape et tend vers une valeur limite pour les longues durées. L'obtention de la valeur limite dépend de la composition utilisée. En effet, pour les compositions importantes (20%Zn et 30%Zn) cette valeur est atteinte au bout de trente 30 minutes, par contre, cette valeur est retardée quand la composition en zinc diminue. On constate environ 60 et 120 minutes pour les compositions 10 et 5% en zinc, respectivement.

Cette valeur correspond à la densité limite que peut avoir le matériau élaboré. L'augmentation de la densité est attribuée à la réorganisation des particules au cours du frittage. Le temps d'atteinte des valeurs limites correspond au temps nécessaire au frittage qui n'est plus nécessaire au delà. D'autre part, on remarque que la valeur limite de la densité est fonction de la composition. On observe que plus la composition en zinc augmente, la densité limite diminue. Cette variation est due certainement à la différence de densité entre le cuivre et le zinc, étant donné que le zinc possède une faible densité, son ajout fait donc baisser la densité du mélange.

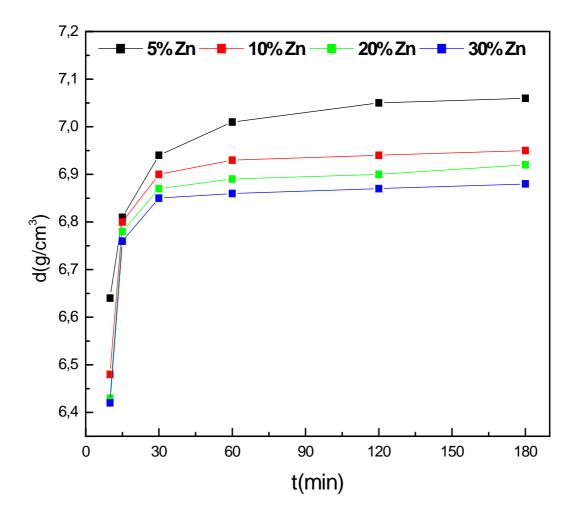


Fig. IV.14: Variation de la densité en fonction temps de compactage pour différents mélanges

## IV.2.2.2 - Effet du temps de compactage sur la dureté

Sur la figure IV.15, on constate clairement que la dureté des échantillons élaborés est directement proportionnelle à la quantité de zinc rajoutée dans l'alliage. On remarque aussi une augmentation rapide de la dureté pendant les 60 premières minutes, puis une augmentation lente vers une valeur limite tendant à se stabiliser au-delà de 120 minutes dans le domaine 70 à75 HB pour 20 et 30% de zinc et de 47HB pour 5 et 10% de zinc respectivement, pour se stabiliser enfin au-delà.

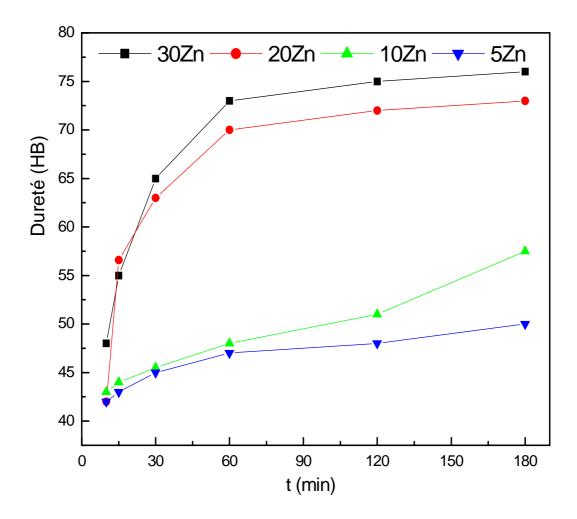


Fig. IV.15 : Variation de la dureté en fonction temps de compactage pour différents mélanges

## IV.2.2.3 - Essai de traction indirecte (essai bresilien)

Étant donné que la forme des échantillons élaborés est cylindrique, on est contraint de les caractériser mécaniquement par essai de traction indirecte.

Les images suivantes (a), b), c) et d)) de la figure IV.16 montrent le début de la fissure de même échantillon Cu-5%Zn jusqu'à sa rupture lors de l'essai de traction indirecte. La figure VI.17 montre la rupture d'un autre échantillon Cu-30%Zn élaborée avec des paramètres différents de la première pastille. On constate clairement que la propagation de la fissure principale suivie par des fissures secondaires a évolué diamétralement selon les axes de force de chargement appliquée sur l'échantillon. On conclue que pour une faible concentration de Zn et pour de faibles paramètres d'élaborations la fissure principale est suivie par des fissures secondaires ce qui n'est pas le cas pour une concentration forte en Zn et pour des paramètres d'élaborations considérés. Ceci prouve encore

une fois que la dureté augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur en Zn et avec l'augmentation de la température de frittage et la pression de compactage.

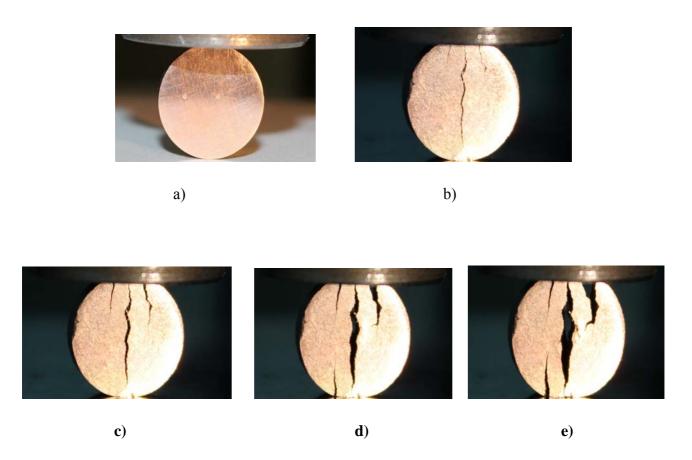


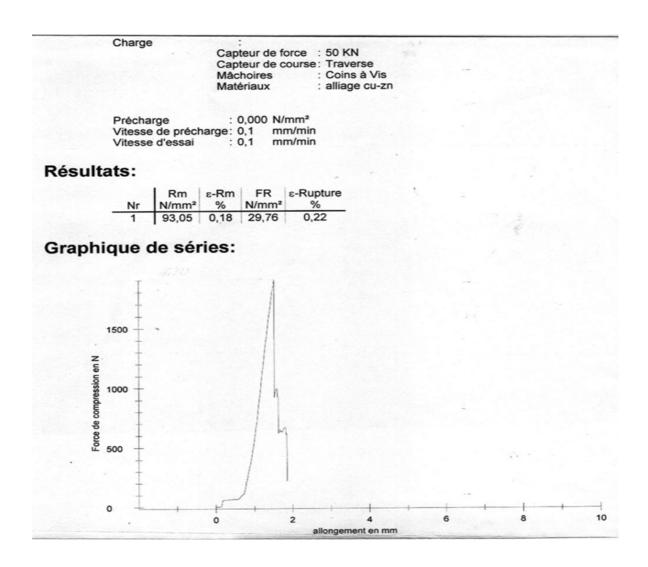
Fig. IV.16: Propagation des fissures pour le même échantillon de Cu-5%Zn (T=275 °C, P=150 MPa)



Fig. IV. 17: Rupture avec une seule fissure d'un échantillon de Cu-30%Zn (T=350 °C, P=200 MPa).

La figure VI.18 présente une série de courbes de traction indirecte pour les quatre compositions. L'allure générale des courbes peut être divisée en deux parties distinctes : une partie ou les courbes présentent une linéarité parfaite et la seconde partie est instable.

- <u>Première partie</u>: Elle est distinguée par une parfaite linéarité entre la force de chargement appliquée sur l'échantillon et son allongement. Cette partie est analogue à un comportement élastique rencontré dans les essais classiques de traction.
- <u>Deuxième partie</u>: Elle présente des irrégularités puis suivi d'une rupture brutale. Ainsi, on peut distinguer que le comportement des échantillons élaborés présente un domaine élastique suivi d'un domaine d'instabilité parfois plastique selon les conditions d'élaborations des échantillons qui conduit à une rupture brutale.



**Fig. IV.18**: Allure générale des courbes de traction indirecte : cas d'un échantillon Cu-30%Zn élaboré à T=225° C, P=2MPa, t=10min

On a vu auparavant que la densité augmentait aussi bien en fonction du temps de compactage que de la composition en zinc (Fig. VI.14), de même que pour la force de traction F. Il est donc évident de s'attendre à une variation linéaire entre ces 2 paramètres à savoir la densité en fonction de la force de traction et inversement, c'est ce qu'on observe en effet sur la figure IV.19, du moins dans le domaine de 1400 à 2400 N. Au-delà de cette force limite, la densité se stabilise pour l'ensemble des matériaux élaborés.

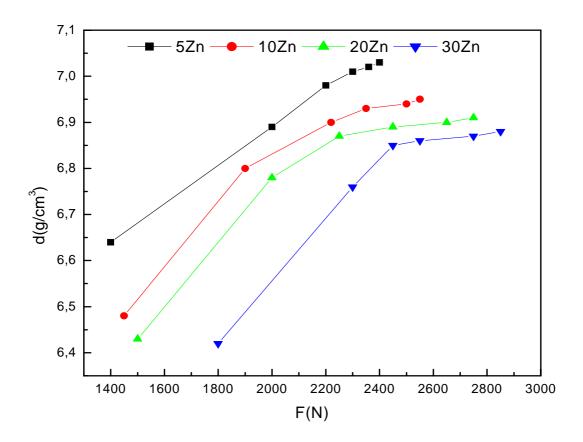


Fig. IV.19 : Variation de la densité en fonction de la force de traction pour différents mélanges.

## IV.2.2.4 - Effet du temps de compactage sur la résistance de traction indirecte

D'après les figures (VI.14 et VI.20), on remarque que la force de traction maximale est proportionnelle à la densité. En effet cette figure montre une évolution régulière de la force max (valeur atteinte juste avant la rupture suite à l'allongement du matériau élaboré). On remarque aussi que pour toutes les compositions, l'évolution est la même où se distingue néanmoins deux régions différentes. La première, où la force max augmente de façon exponentielle de 1400 à 2200 N pour

les matériaux à faible composition en zinc 5 et 10%, respectivement après 30 minutes de compactage et jusqu'à 2500 pour les échantillons à haute composition 20 et 30%Zn après 60 minutes de compactage pour commencer à se stabiliser au-delà.

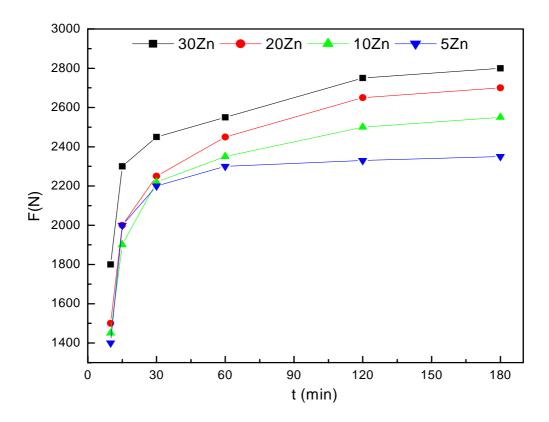


Fig. IV.20 : Variation de la force en fonction temps de compactage pour différents mélanges.

## IV.2.2.5 - Force de traction maximale avant rupture - %Zn

La figure IV.21 est similaire à la figure IV.20, où on a simplement étudié la force de traction max avant rupture d'un échantillon donné. Nous remarquons que la force de traction est proportionnelle au temps de frittage où elle augmente en fonction du temps. A savoir que cette force est aussi proportionnelle au taux de Zn dans la composition du matériau. Cette force augmente de façon modérée pour les matériaux à 5, 10, voire 20% mais plus rapidement pour celui de 30%Zn.

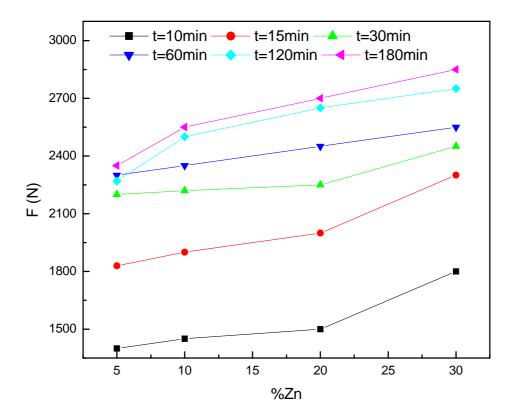


Fig. IV.21 : Variation de la force de traction en fonction de la composition des différents mélanges.

## IV.2.2.6 - Indentation cyclique

Sur la figure IV. 22 et d'une manière générale, on constate que la dureté de chaque échantillon a trois zones dans l'ordre suivant :

- La première zone élastique
- La seconde zone élastoplastique
- La troisième zone parfaitement plastique

Les courbes de la figure IV.22 présentent la variation de l'empreinte de l'indenteur en fonction du nombre de cycle appliqués sur des échantillons ayant une densité apparente supérieur ou égale à 6 g/cm<sup>3</sup> pour les quatre compositions pour différentes forces de charges. On constate que pour les courbes de la composition de 5% Zn (Fig. IV.22. a) présentent 3 zones.

- La première zone est élastique limitée entre 20 et 100 coups.
- La seconde zone est élastoplastique limitée entre 100 et 5000 coups.
- La troisième zone est parfaitement plastique comprise entre 5000 et 10000 coups.

Quand à la composition de 10%Zn (Fig. IV.22. b), on constate qu'il ya disparition de la première zone élastique quand la charge appliquée dépasse les 4 N. Pour la composition de 20% Zn

(Fig. IV.22. c), on constate l'existence des trois zones sauf pour l'application d'une faible charge c'est-à-dire de 1 N il ya disparition de la première zone.

Pour la composition de 30% Zn (Fig. IV.22. d) on constate l'apparition de la troisième zone si la charge appliquée dépasse les 4 N. On conclu que l'ajout du zinc fait augmenter la dureté.

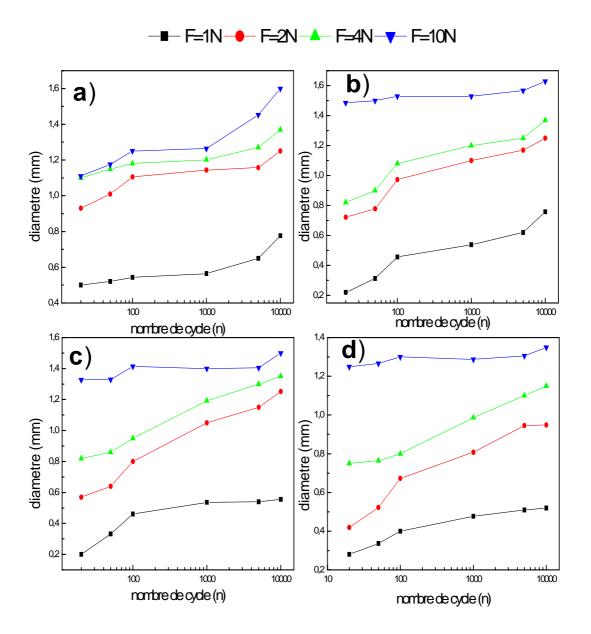


Fig. IV. 22 : Variation de l'empreinte de l'indenteur en fonction du nombre de cycle pour une densité  $\geq 6.5$  et pour la fréquence de 1hz.

a) 5% Zn, b)10% Zn, c) 20% Zn et d) 30% Zn.

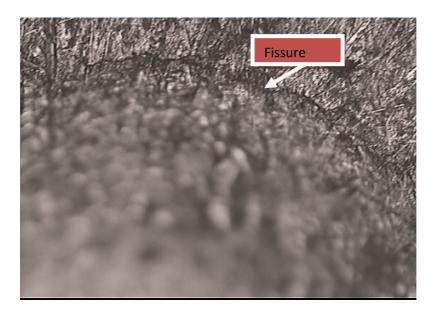
Les images suivantes ont été prisent à l'aide du microscope à réflexion Zeiss – Axievert /40MAT de trois différents échantillons montrent bien les différentes zones de l'indentation cyclique et sont prises à la fin de l'essai.



 a) Image de l'empreinte montrant une périphérie régulière ( stade élastique)



b) périphérie irrégulière(Stade élastoplastique)



c) Bord de l'empreinte montrant la fissure de la périphérie (stade plastique).

**Fig. IV.23 :** Images microscopiques (optique) des formes précédentes de l'empreinte de l'indenteur (a, b, et c).

## IV.3 - Eléctrodéposition des alliages de Cu-Zn

## IV.3.1 - Etude électrochimique

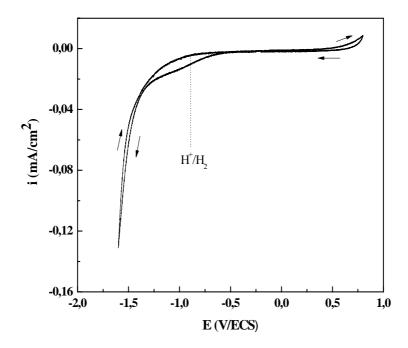
Les méthodes électrochimiques le plus couramment employées pour l'élaboration de films métalliques à partir d'une solution électrolytique sont la voltamètrie cyclique et la chronoampérométrie. Ces méthodes permettent de contrôler très précisément la morphologie des films, ainsi que la masse et l'épaisseur déposée. La voltamètrie cyclique est intéressante pour observer la progression de la réaction électrochimique. Le choix du potentiel appliqué en chronoampérométrie permet d'obtenir soit des films fins et homogènes (faibles densité de courant ou de potentiel), soit des structures nodulaires (fortes densité de courant ou de potentiel).

## IV.3.1.1 - Voltampérométrie cyclique

## IV.3.1.1.a) Effet de la solution électrolytique

Les courbes présentées dans cette partie sont appelées voltammogrammes qui désignent l'évolution de l'intensité du courant (i) en fonction du potentiel appliqué (E). Ces Courbes permettent de déterminer les gammes de potentiel et l'intensité du courant pour lesquelles l'électrodéposition est envisageable. L'électrolyte utilisé pour la réalisation des codépôts d'alliage Cu-Zn est composé de 0.14 M CuSO<sub>4</sub> + 0.06 M ZnSO<sub>4</sub> + 0.35 M EDTA + 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. La solution est dégazée avant toute expérience par passage d'un courant d'azote pendant 15 minutes. Le pH de la solution électrolytique est contrôlé par l'acide borique et la température de solution est maintenue entre 20-25 °C. Cette étude électrochimique a été envisagée pour une solution présentant un rapport Zn/Cu de 43. Le substrat de Ru présente l'électrode de travail d'une surface totale égale à 0.25 cm<sup>2</sup>.

Une étude préliminaire menée par voltammétrie cyclique a été consacrée au comportement électrochimique de nos substrats. Effectivement, la figure IV.24 montre un voltammogramme typique de substrat Ru dans une solution électrolytique contenant 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Vu l'absence des ions de cuivre et de zinc, on observe un grand courant cathodique (de réduction) à un potentiel autour de - 0.9 V/ECS, attribué au dégagement de l'hydrogène (H<sub>2</sub>). Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [55].



**Fig. IV.24 :** Voltammogramme cyclique typique d'une électrode de Ru dans une solution électrolytique contenant 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.5 M H<sub>3</sub>BO avec une vitesse v = 20 mV/s.

Dans notre système Cu-Zn, le cuivre est le métal le plus noble, c'est à dire qu'il se réduit à des potentiels de réduction plus positifs. Par contre le zinc est le métal le moins noble c'est-à-dire qu'il se réduit à des potentiels plus négatifs. Notre méthode expérimentale consiste donc d'étudier le comportement de notre substrat de Ru pris dans des bains contenant les ions Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> individuellement et de l'alliage Cu-Zn. En effet, la figure IV.25 montre les courbes voltamétriques des deux métaux individuels Cu (courbes a) et Zn (courbes b) et de l'alliage Cu-Zn (courbe c), respectivement.

Pour le bain du Cu (Figure IV.24 a), au cours du balayage aller on observe une diminution du courant à - 0.02 V/ECS, qui est caractéristique du processus de réduction de cuivre sur la surface du substrat avec un pic caractéristique d'une croissance limitée par la diffusion à - 0.25 V/ECS. Au cours du balayage retour, on observe un pic anodique intense dû à la dissolution du cuivre déjà formé à un potentiel d'environ 0.1 V/ECS.

La figure IV.24b montre un voltammograme cyclique typique d'une électrode Ru plongée dans un bain contenant les ions de zinc. Lors du balayage aller, un courant de réduction qui apparaît à partir d'un potentiel de - 0.70 V/ECS correspond à la réduction des ions de zinc (Zn<sup>2+</sup>), suivi par une augmentation du courant à des potentiels plus négatifs, celle-ci qui est due à la réduction des protons. En outre, lors du balayage retour, un croisement de la courbe cathodique et de la courbe

anodique est observé. Ce phénomène est fréquemment observé dans les voltammogrames cycliques quand les processus de nucléation et de croissance sont impliqués [56-60].

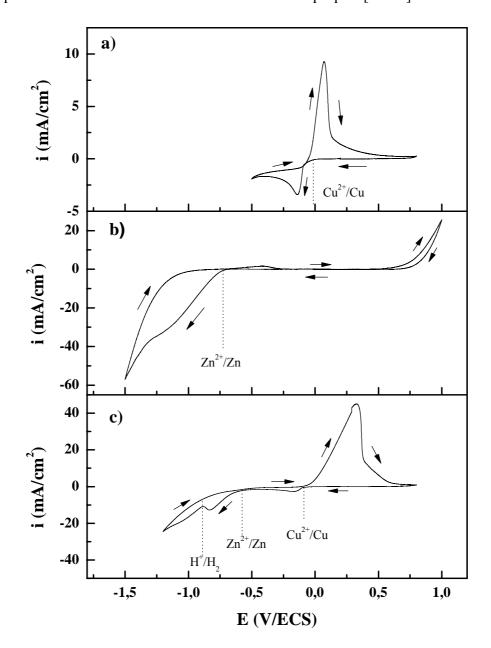


Fig. IV.25 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de Ru dans un électrolyte contentant 1 M  $Na_2SO_4$ , 0.5 M  $H_3BO_3$  et 0.35 M EDTA avec une solution: a) 0.14 M  $CuSO_4$ , b) 0.06M  $ZnSO_4$  et c) 0.14 M  $CuSO_4 + 0.06$  M  $ZnSO_4$  avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et à pH=4.2.

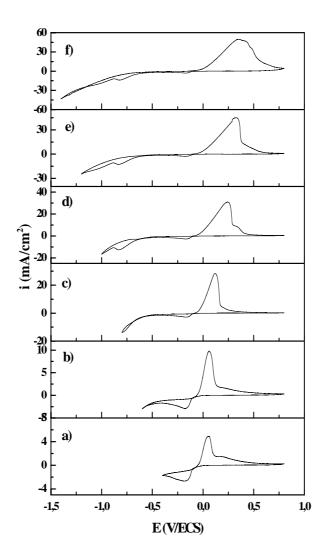
La figure IV.25c montre un voltammograme cyclique du Ru immergé dans un bain contenant 0.14 M CuSO<sub>4</sub> et 0.06 M ZnSO<sub>4</sub>. Lors du balayage aller, la diminution du courant observée à partir de - 0.08 V/ECS est attribuée au début de réduction de Cu. Également, le pic cathodique de réduction situé à - 0.163 V/ECS est très large, indique que lors de l'électrodéposition de cuivre l'étape de transfert de charge est rapide et le taux de croissance est contrôlé par le taux de

transfert de masse des ions de Cu<sup>2+</sup> du cœur de la solution vers les sites de nucléation au niveau de la surface de l'électrode (Ru). La grand concentration des ions Cu<sup>2+</sup> dans la solution indique que le dépôt est contrôlé par la diffusion sur un large palier de potentiel allant de - 0.20 V/ECS jusqu'au début de dépôt du Zn aux alentours de - 0.5 V/ECS. Donc, cette différence en comparaison avec le pic cathodique observé dans une solution contenant seulement du Zn est probablement due au faite que le Zn ici est déposé sur un substrat précouvert par le Cu et bien évidement une énergie plus faible à dépenser que celle d'une surface de Ru vierge.

## IV.3.1.1.b) Effets de potentiel de déposition

La figure IV.26 montre les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de Ru lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn à différents potentiels appliqués, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Dans tous les cas, les pics anodiques sont légèrement décalés vers les potentiels positifs. La densité de courant anodique et cathodique augmente avec l'augmentation de la valeur du potentiel, ce qui indique que les dépôts de zinc ont été obtenus dans la région ou le zinc se dépose avec un potentiel plus négatif.

Dans le cas des potentiels faibles (- 0.40 à - 0.80 V/ECS), on constate un seul pic anodique qui apparu dans les trois courbes (Fig. IV.26a-c). Par comparaison avec ces courbes voltammétriques, on peut conclure que le pic cathodique est bien évidemment lié à l'oxydation du cuivre. Pour un potentiel de - 1.00 V/ECS, deux pics anodiques sont apparues dans la figure IV.26c. Ces deux pics anodiques sont attribués à l'oxydation du zinc et du cuivre, respectivement. Enfin, à des potentiels plus élevés, tous les pics anodiques sont fusionnés en un seul large pic. Ainsi, ce seul pic d'oxydation observé est dû probablement à la grande quantité de zinc dans le film durant le balayage aller. Le dégagement de l'hydrogène a eu lieu lors du dépôt de zinc, de sorte que ce large pic anodique est attribué à la dissolution du Cu, du Zn et de l'alliage Cu-Zn. Vu que le Zn et le Cu pourraient former des composés intermétalliques ou des alliages selon le diagramme de phase du système Cu-Zn, ce pic pourrait être attribué à la dissolution de l'alliage granulaire Cu-Zn.

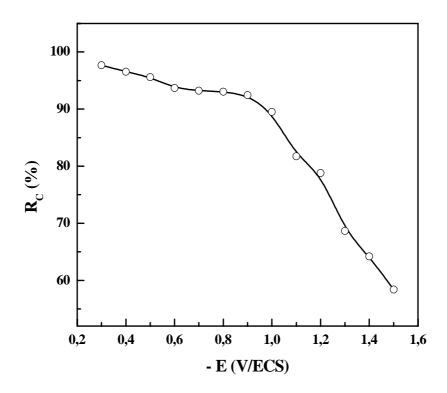


**Fig. IV.26 :** voltampérogrammes cycliques d'une électrode de Ru lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn à différents potentiels appliqués, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

## IV.3.1.1.c) Effet de dégagement d'hydrogène

Le rendement en courant de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution ( $Q_{anod}$ ) et la charge du pic de déposition ( $Q_{cach}$ ) lors de la déposition de Cu-Zn à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant ( $R_C$ ) est calculé suivant l'équation II.5 (Chap. II). La figure IV.27 montre la contribution de la réaction de dégagement d'hydrogène lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn à différents potentiels cathodique. Généralement, l'augmentation du rendement en courant pourrait être expliquée par le faible dégagement d'hydrogène lors de la déposition des métaux [61-63]. Dans notre cas, le rendement en courant diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué (de - 0.4 à - 1.4 V/ECS) lors de

l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn. Ce rendement est grand dans l'intervalle de potentiel de - 0.4 à -0.8 V/ECS, ceci est dû au fait que à ce potentiel, la quantité du Cu déposée est plus importante que la quantité du Zn, c'est-à-dire que la vitesse de déposition des ions de cuivre est plus rapide par rapport à la vitesse de déposition des ions de zinc. La figure IV.25a, confirme bien l'absence totale de réaction de dégagement de l'hydrogène. Il est connu que le dégagement d'hydrogène est un processus limité sur la diffusion des ions vers la surface [64]. A des potentiels plus élevés que - 0.8 V/ECS, le rendement en courant diminue progressivement jusqu'à 40%. Cette diminution en R<sub>C</sub> est due à l'augmentation du taux de déposition du Zn dans l'alliage, ce processus a été gêné par le taux de dégagement d'hydrogène qui à été accélérée avec des potentiels plus négatives. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures présentées précédemment de la voltampérométrie cyclique (Fig. IV.25c), ou le potentiel de déposition du Zn commence à partir de - 0.80 V/ECS. Celui-ci est en accord avec les résultats de Juskenas et al. [65].

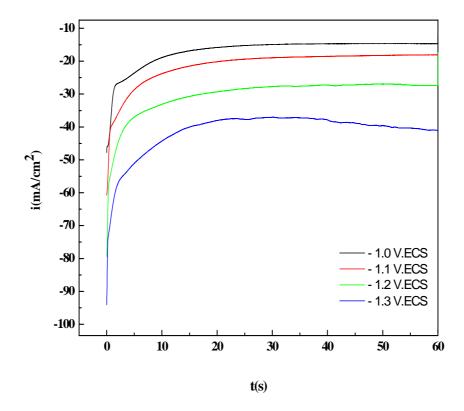


**Fig. IV.27** : Variation du rendement en courant  $(R_C)$  lors de la codépodition de Cu et Zn en fonction du potentiel cathodique.

## IV.3.2.2 - Chronoampérométrie (CA)

En exploitant les résultats de la voltampérométrie cyclique nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) qui nous permettent la

formation des films de bonne qualité. Cette méthode a été employée pour la caractérisation électrochimique lors de la déposition de l'alliage Cu-Zn et simultanément comme une technique appropriée pour étudier les mécanismes électrochimiques de nucléation-croissance. L'étude de la chronoampérométrie dans différents potentiels - 1.0, - 1.1, - 1.2 et - 1.3 V/ECS dans un temps de déposition de 1 min et toujours dans un bain contenant 0.14 M CuSO<sub>4</sub> et 0.06 M ZnSO<sub>4</sub> avec EDTA est présenté dans la figure IV.28.



**Fig. IV. 28 :** Courant transitoire lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn sur un substrat de Ru à différents potentiels.

On observe que le chronoampérogramme se subdivise en deux parties :

- La première partie : la courbe affiche une remonté du courant qui se poursuit de façon arquée avant de se stabiliser.
- La deuxième partie : sous forme d'un palier ou le courant atteint une valeur limite pour un temps assez important dans tout le processus, indiquant l'établissement d'un régime diffusionel qui régit la croissance du film obtenu.

Il ya une partie absente dans cette courbe, qui commence dès le début du processus jusqu'au début de la montée du courant correspond à la décharge de la double couche et au temps nécessaire

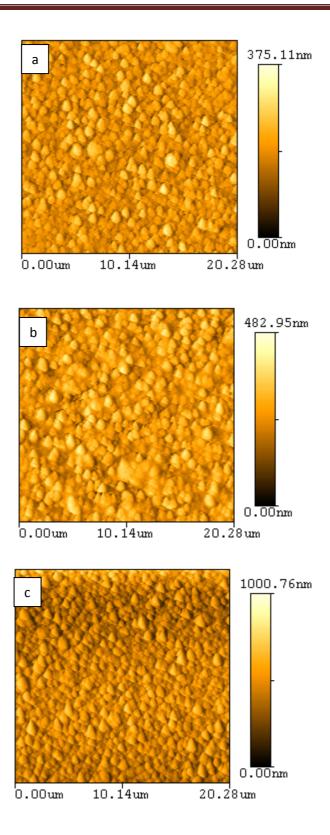
pour former les premiers germes, cette dernière ne s'affiche pas sur le chronoampérogrammes car elle se fait très rapidement. La déposition électrochimique des métaux à partir de solutions électrolytiqes est un processus contrôlé par le transport des ions métalliques. Dans ce cas l'évolution du courant en fonction du temps doit suivre la loi de Cottrel (Chap. II équation II.18) qui prédit une diminution du courant de réduction en 1/t<sup>1/2</sup>. Celui-ci doit donc dans ces conditions décroître au cours du temps et tendre asymptotiquement vers zéro. Cependant, notre géométrie expérimentale impose une diffusion hémisphérique autour de l'électrode. Ce phénomène introduit un terme correctif dans l'équation de Cottrel [66] qui conduit à l'obtention d'un courant constant aux temps longs. Cette réponse en courant est un processus particulier à l'électrodépôt aux interfaces et à été observé lors l'électrodéposition des métaux et des alliages [67-69].

## IV.3.3 – Caractérisations des électrodépôts

## IV.3.3.1- Caractérisation morphologique

Cette partie sera consacrée à la caractérisation morphologique de nos dépôts menée essentiellement par la technique de microscopie à force atomique (AFM). La figure IV.29 montre une séries d'images en 2D obtenues par AFM lors de l'électrodéposition des films d'alliage Cu-Zn obtenues à différents potentiel de dépôt - 1.10, - 1.20 et - 1.30 V/ECS. La figure indique que pour tous les potentiels appliqués, les images ont une surface granulaire ; cependant, les dimensions des cristallites dans les images sont différentes. Pendant l'électrolyse, les cristallites de Cu-Zn se développent aléatoirement sur le substrat polycristallin et peuvent former des agrégats. La composition et la taille des cristallites dépendent fortement du potentiel appliqué. Si la densité du courant est très faible, tous les sites actifs de la surface du substrat sont remplis dés les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fines avec une surface rugueuse. Si la densité du courant est élevée, les grains métalliques obtenus seront de forme aléatoire avec une surface poreuse.

Afin de quantifier cette rugosité, le paramètre de la rugosité de la surface (RMS) des électrodépôts a été déterminé. L'analyse des images donne des valeurs de RMS de 33.12, 65.60 et 82.08 nm pour des dépôts réalisés sur un substrat de Ru à - 1.10, - 1.20 et - 1.30 V/ECS, respectivement. La rugosité de surface augmente avec l'augmentation de potentiel appliquée. Cette différence topographique est nettement distinguée sur les images ci-dessous.

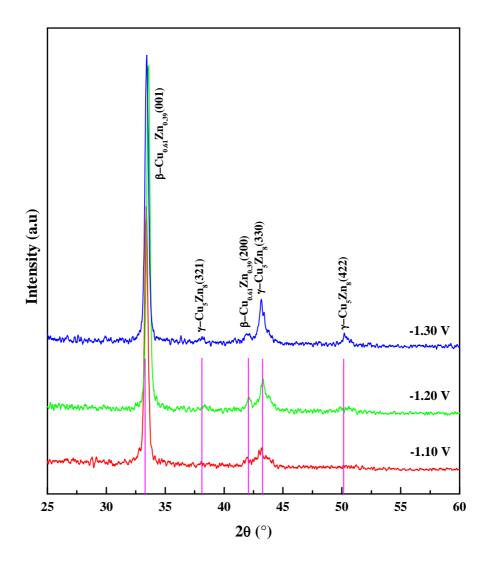


**Fig. IV.29 :** Images AFM d'un film mince d'alliage Cu-Zn électrodéposé sur Ru à différents potentiels : a) - 1.10 V/ECS, b) - 1.20 V/ECS et c) - 1.30 V/ECS.

L'effet de la densité du courant dans cette morphologie de surface peut être expliqué, par la densité du courant élevée qui implique une vitesse de nucléation plus rapide (grande mobilité des atomes), donnant naissance à des structures cristallines fines, et donc une surface plus lisse [70]. Cependant, une nouvelle théorie [71, 72] a vu le jour, proposant que la concentration d'ions métalliques fait changer le bain de façon homogène, mais augmente plutôt de préférence à l'interface du substrat. Cette concentration relative dans la zone de déchargement est de peu d'importance à la faible densité de courant, à laquelle la surface du film déposé est rugueuse. A forte densité du courant, la convexité du film augmente, associée à une concentration relative d'ions dans la zone de décharge. La surface des films déposés dans ces conditions est très lisse. La partie convexé du film attire plus d'ions en agissant comme un centre de nucléation, ce qui accroît la convexité du film. Cela peut expliquer le mécanisme de dépôt [73].

#### IV.3.3.2 - Caractérisation structurale

La figure IV.30 rassemble les diagrammes DRX réalisés sur des couches Cu-Zn obtenues à différents potentiels de déposition. L'observation de l'ensemble des pics de diffraction indique que les films de l'alliage Cu-Zn ont une structure cristalline composée de deux phases  $\beta$  et  $\gamma$ , respectivement. Il est clair que les diagrammes de DRX des dépôts électrolytiques de l'alliage Cu-Zn sont différents de ceux de métaux purs (Zn et Cu). Également, les pics de diffraction de la phase  $\gamma$  augmentent en intensité lorsque le potentiel de dépôt devient plus négatif; en d'autres termes, la phase  $\gamma$  augmente pendant que le taux de déposition de Cu diminue lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn. A partir de ces résultats, la phase  $\gamma$  a été plus dominante que la phase  $\beta$  dans les films minces de l'alliage Cu-Zn. À un potentiel de déposition plus élevée, la diminution de la concentration Cu est expliquée par ce que à ces potentiels, la réduction de Cu est limitée par le transport de masse, et une augmentation de potentiel de déposition ne ferait qu'augmenter taux de déposition de Zn dans l'alliage [74-76].



**Fig. IV.30 :** Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Cu-Zn obtenus sur un substrat de Ru à différents potentiels cathodiques.

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction, selon la relation classique de Scherrer [77] :

$$D = \frac{0.9 \,\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{IV.1}$$

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm),  $\beta$  est la largeur à mi hauteur du pic de diffraction,  $\lambda$  est longueur d'onde des rayons X ( $\lambda$ =1.54056 Å Cu) et  $\theta$  est la position du pic considéré.

-E	Orientations	θ	β	D
(V/ECS)	Cu-Zn	(°)	(nm)	(nm)
1.10	(001)	33.41	0.342	48.20
1.20	(001)	33.43	0.357	46.50
1.30	(001)	33.43	0.360	46.10

**Tableau IV.1:** Composition et paramètres dérivés des diffractogrammes de RX à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn sur Ru.

Le tableau IV.1 montre la taille moyenne de cristallites obtenus à partir de DRX pour les plans (001) de la phase β de l'alliage Cu-Zn obtenu lors de l'électrodéposition à différents potentiels appliqués; -1.10, - 1.20 et - 1.30 V/ECS. La taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation de la concentration en zinc dans les films en augmentant le potentiel appliqué. Cette observation montre que, à un potentiel plus négatif le taux de dépôt est élevé, et par conséquent, les atomes adsorbés (adatomes) sont incorporés dans le film avec peu de migration en surface, ce qui limite la taille des cristallites.

#### **IV.3.4- Conclusion**

Nous avons au cours de ce chapitre montré que le potentiel cathodique à une influence significative sur les propriétés des couches minces de l'alliage Cu-Zn électrodéposé sur substrat de Ru. L'étude par voltampérométrie cyclique à montré qu'en absence des ions électroactives, un grand courant cathodique est observé due au dégagement de l'hydrogène. La comparaison des courbes expérimentales obtenues pour chaque électrolyte montre des différences suivant l'électrolyte envisagé. En effet, pour l'électrolyte qui contient les ions du Cu et du Zn, la courbe expérimentale de la voltampérométrie cyclique montre deux pics de réduction liée à la formation du Cu et du Zn, respectivement. L'étude des différents paramètres d'électrodéposition à montré que l'augmentation du potentiel appliqué permet de diminuer le nombre des pic d'oxydation dans le dépôt de l'alliage Cu-Zn. Ainsi, pour un potentiel plus cathodique en remarque un seul pic caractéristique d'un dépôt d'alliage Cu-Zn riche en Zn. Les résultats de l'effet du rendement cathodique (R<sub>C</sub>) sur le dépôt de l'alliage Cu-Zn montrent que l'augmentation du potentiel conduit à une diminution du R<sub>C</sub>. L'étude du courant transitoire a montrée que les courbes chronoampérométrique ont toute la même allure

avec une augmentation du courant en fonction du potentiel appliqué. La morphologie des dépôts de l'alliage Cu-Zn par la microscopie à force atomique a montré que pour tous les potentiels appliqués la morphologie de surface est granulaire. La topographique de la surface des dépôts a montrée augmentation dans la rugosité de surface (RMS) en fonction de potentiel appliquée. La caractérisation de ces films par la technique de DRX à permis de mettre en évidence deux phases  $\gamma$  et  $\beta$  avec une prédominance pour la phase  $\gamma$  dans les films minces de l'alliage Cu-Zn. En outre, la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation de potentiel appliqué.

## **CONCLUSION GENERALE**

Les Travaux effectués concernant de nouveaux alliages Cu-Zn élaborés par compression à chaud et par électrodéposition sont destinés d'une façon générale au domaine de technologie. Nous avons choisi d'élaborer ces alliages en raison de leurs propriétés physiques et mécaniques favorables à ce type d'utilisation.

Notre étude a nécessité une longue période d'étude et de réalisation du système de mise en forme composé de presse mécanique, matrice-poinçon et four tubulaire ainsi qu'à l'étude et réalisation du micro-indenteur

L'objectif de ce travail est de caractériser du point de vue microstructural et mécanique des alliages Cu-Zn élaborés par compression à chaud en relation avec le paramètre structural densité. Ce dernier reflète l'effet des paramètres d'élaboration, à savoir la pression de compactage, la température de frittage, la concentration du zinc et durée de maintien. La seconde étape consiste à étudier les alliages Cu-Zn obtenus par électrodéposition en liaison avec les différents potentiels appliqués.

Pour l'élaboration par compression à chaud, le travail a été divisé en deux parties essentielles. La première est consacrée à la caractérisation morphologique des poudres utilisées et l'étude microstructurale (DRX et microscopie). La seconde partie a été réservée à la caractérisation physique et mécanique des échantillons élaborés.

L'intérêt du présent travail consiste à améliorer les performances de l'alliage élaboré. En effet, l'élaboration des laitons par métallurgie des poudres a prouvé l'aptitude de tels matériaux utilisés à ces fins. Ainsi, nous pouvons conclure que:

- L'alliage élaboré par compression à chaud est poreux et présente une répartition presque homogène du zinc dans le cuivre, ce qui a conduit à la formation de phases secondaires.
- L'effet combiné de la pression et de la température sous un faible maintien en temps est capable de fritter des laitons, notamment pour une forte teneur en zinc.
- La densité croit linéairement avec la pression pour les faibles compositions, et les faibles valeurs de températures. Au-delà de ces valeurs, la pression cesse d'avoir un effet.
- La température a un effet constant sur la densité pour toute valeur de composition.
- La dureté dépend de la densité. En effet l'augmentation de la dureté dépend de la composition du mélange.

- les caractéristiques du produit dépendent d'un choix minutieux de température et de pression.
- L'effet de la durée de temps de maintien montre que la densité du produit augmente rapidement et tend vers une limite pour les longues durées. En effet, l'obtention de la valeur limite de la densité dépend de la composition utilisée.
- D'autre part, l'augmentation de la teneur en Zinc fait croitre la dureté et la résistance mécanique à la traction indirecte.

Pour l'alliage Cu-Zn élaboré par voie électrochimique, nous pouvons conclure que:

- La caractérisation structurale par diffraction des rayons X, a mis en évidence dans les conditions d'élaboration, la formation de phases secondaires béta (β) et gamma (γ), avec une morphologie de surface très lisse et régulière.
- La quantité de Zn déposée croit avec l'augmentation du potentiel cathodique et conduit à une diminution de la taille des grains.
- En conclusion au travail effectué, les résultats obtenus sont très prometteurs. Ces alliages offrent une bonne tenue mécanique et les alliages électrodéposés ouvrent des perspectives inattendues dans différents domaines de technologie.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Mayer "Généralités sur la métallurgie des poudres ", Technique de l'Ingénieur ; M860 M862.
- [2] D. Bouvard et G. Cizeron "La métallurgie de poudre", N° 270, volume25, 1994.
- [3] R. Cazaud "Métallurgie, mise enforme et traitement", Ed. Dunod, Paris 1974, pp75-88
- [4] M. Eudier "Métallurgie des poudres", Technique de l'Ingénieur; M866.
- [5] R. Cazaud, et R. Leroux « Métallurgie, mise en forme et traitement », Ed. Dunod, Paris 1951
- [6] C. Chaussin et G. Hilly "Technologie et métallurgie C/T/Science et génie des matériaux", Ed. Dunod, Paris 1974.
- [7] M. Eudier "Métallurgie des poudres, généralités ", Technique de l'Ingénieur, M860
- [8] J. Curé, "Métallurgie appliquée ",1970
- [9] M. Eudier "Métallurgie des poudres, fabrication des produits frittés ", Technique de l'Ingénieur, M864, M866
- [10] R. kiffer et W. Hold "Fer et aciers frittés", Ed, Dunod, Paris 1951
- [11] M. Pleney "Matériaux et Techniques" Métallurgie des poudres, P400, N°10-11-Octobre- Novembre 1984
- [12] J. Barrilis, G Meder, "Précis de métallurgie, Elaboration, Structure, Propriétés et Normalisation", Ed. AFNOR-NATHAN 1982,185p
- [13] M Hamidouche "Mesure de densité des matériaux frittés ", Instruction de Travaux Pratiques, I.O.M.P, Université de Sétif
- [14] F. Keraghel "Elaboration et caractérisation des bronzes frittés sous pression", Mémoire de Magister, Institut de Génie Mécanique, Université Badji Mokhtar de Annaba, 1999, 84p
- [15] Ch. Bouchy, F. Gobin, "Métallurgie, 1- Métallurgie Structurale", ARMAND COLIN 109
- [16] Guy Murry, Aide-Mémoire, Métallurgie, Métaux-Alliages- Propriétés, DUNOD
- [17] M. Nélis, "Optimisation théorique et expérimentale du régime autolubrifiant des paliers poreux ", Thèse de Doctorat, Fac. Des Sces App. Univ. De Liège 2000, 191p
- [18] G. Zambelli, L. Vincent "Matériaux et contact, une approche tribologique ", Ed. PPUR, Lausanne 1998, 336p
- [19] D. Bouvard, mécanique et Ingénierie des Matériaux, "Métallurgie des poudres ", Hermes Lavoisier

- [20] J. Philibert, A. Vignes, Y. bréchet, P. Combrade, "Métallurgie du minerai au matériau", Masson
- [21] A. Cornet, F. Hlawka, Sciences des matériaux, "Métallurgie mécanique", Ellipses
- [22] F. LEDRAPPIER, Thèse de Doctorat, Génie des matériaux, Ecole Centrale de LYON, 2005
- [23] Daren Li, Zuyan Liu, Yang Yu, Erde Wang, Research on the densification of W-40 wt.%Cu by liquid sintering and hot-hydrostatic extrusion, Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2007
- [24] Farid Akhtar, Effect of Additive Cu-lOSn Alloy on Sintering Behavior of Elemental Powders in Composition of 465 Stainless Steel, Journal of iron and steel research, International. 2007, 14(4): 61-64, 74
- [25] L.Zhigang, J. Chengchung, S. Lun, H. Yuntao, and F.Shimin, Pressure sintering of W-lSwt.%Cu alloys prepared by mechanical alloying as a subsequent densification treatment method, Rare metals, Vol. 25, No. 2, Apr 2006, p. I24
- [26] A. Ibarra a, J. San Juan b, E.H. Bocanegra, M.L. N´o, Thermo-mechanical characterization of Cu–Al–Ni shape memory alloys elaborated by powder metallurgy, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 782–786
- [27] S. Itoa, M. Kikuchi, T. Fujiia, T. Ishikawa, HIP sintering and magnetic properties of m2Fe17N3 with Zn additive, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 270 (2004) 15–21
- [28] C. Ding, C. Jihua, Y. Hongge, C. Zhenhua, Synthesis of binary and ternary intermetallic powders via a novel reaction ball milling technique, Materials Science and Engineering A 444 (2007) 1–5
- [29] C.B. Wei, X.B. Tian, Y. Yang, S.Q. Yang, R. K.Y. Fu, P. K. Chu, Microstructure and tribological properties of Cu–Zn/TiN multilayers fabricated by dual magnetron sputtering, J. Surface & Coatings Technology 202 (2007) 189–193
- [30] G. B. SCHAFFER, S. H. HUO, J. DRENNAN and G. J. AUCHTERLONIE, the effect of trace elements on the sintering of An al–zn–mg–cu alloy, J, Acta mater. 49 (2001) 2671–2678
- [31] Z. Li, C. Jia, Y. He, and L. Chen, Kinetic characteristics of liquid phase sintering of mechanically activated W-15wt % Cu powder, Journal of University of Science and Technology Beijing, Volume 13, Number 4, August 2006, Page 338
- [32] J.-M. Koo, H. Araki, S-B. Jung, Effect of Zn addition on mechanical properties of brass

- hollow spheres, Materials Science and Engineering (2007)
- [33] S.R. Casolco, G. Dominguez, D. Sandoval, J.E. Garay, Processing and mechanical behavior of Zn–Al–Cu porous alloys, Materials Science and Engineering A 471 (2007) 28–33
- [34] H.Z. Huang, X.Q. Wei and L. Zho, effects of zn concentration on wettability of Sn-Zn alloy on cu and on the interfacial microstructure between Sn-Zn alloy and Cu, Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) Vol. 19 No.4 pp251-257 Aug. 2006
- [35] I. Lakhtine, « Métallographie et traitements thermiques des métaus » Ed. Mir, Moscou 1978
- [36] J. O. Dukovic, « Current distribution and shape change in electrodeposition of thin films for microelectronic fabrication » in Adv. Electrochem. Sci. and Eng., Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p117 (1993).
- [37] W. Plieth, Electrochimistry for Materials Science, (2008).
- [38] G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films. Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
- [39] M.R. Khelladi, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Farhat Abbas-Sétif (2012).
- [40] Elisabeth Chassaing: « Technique d'ingénieur » M 1620- P 4, 7, 9, 11, 13, (1982).
- [41] M. Paunovic, M. Schlesinger « Fundamentales of electrochemical déposition » 2<sup>nd</sup> Ed (copyright) John Wiley & Sons, Inc, 199, (2006).
- [42] A. Benner, « Electrodéposition of Alloys, principle and practic », volume 1, Academic Press, New York et london, (1963).
- [43] W. Plieth, Electrochimistry for Materials Science, (2008).
- [44] G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films. Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
- [45] M.R. Khelladi, Thèse de Doctorat en Science, Université de farhat abbas, sétif (2012).
- [46] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications Ed W Kern (Ridge, NI: Noyes): (1993).
- [47] M. Pourbaix, "Atlas d'Equilibes Electrochimiques", Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963).
- [48] L. Nzoghe Mendome, Thèse de Doctorat, Université de Champagne-Ardenne, France (2007).
- [49] S. M. S. I. Dulal, H. J. Yun, C. B. Shin, C. K. Kim, Electrochim. Acta 53 (2007) 934.
- [50] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 669.
- [51] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition

- Masson, Paris (1993).
- [52] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [53] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2047.
- [54] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochim. Acta. 51 (2005) 1941.
- [55] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [56] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [57] V. D. Jovic, R. M. Zejnilovic, A. R. Despic, J. S. Stevanovic, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 511.
- [58] A. B. Soto, E. M. Arce, M. P. Pardave, I. González, Electrochim. Acta. 41 (1996) 2647.
- [59] E. Gomez, M. Marin, F. Sanz, E. Vallés, J. Elctroanal. Chem. 139 (1997) 422.
- [60] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochim. Acta. 49 (2004) 4719.
- [61] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 669.
- [62] J. Vaes, J. Fransaer, J. P. Celis, J. Electrochim. Soc.147 (2000) 3718.
- [63] P. Fricoteaux, C. Rousse, J. Electroanal. Chem. 612 (2008) 9.
- [64] A. N. Correia, S. A. S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733.
- [65] R. Juskenas, V. Karpaviciene, V. Pakstas, A. Selskis, V. Kapocius, J. Electroanal. Chem. 602 (2007) 237.
- [66] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réactions en solution", Tome 2, Masson, Paris (1993).
- [67] Z. Grubac, M. Metikos-Hukovic, Mater. Lett. 61 (2007) 794.
- [68] S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, Q. Yan, H. Zhang, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 15973.
- [69] N. Pewnim, S. Roy, Electrochim. Acta. 90 (2013) 498.
- [70] I. Ohno, J. Surf. Finishing Soc. Jpn. 39 (1988) 149.
- [71] T. Watanabe, The Surface Science Society of Japan, 2nd Thin Film Fundamental Seminar (1999) 115.
- [72] K. Inoue, T. Nakata, T. Watanabe, Mater. Transact. 43 (2002) 1318.

- [73] A. Sahari, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, Surf. Rev. Lett. 12 (2005) 391.
- [74] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, L. Makhloufi, G. Schmerber, A. Dinia, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 23 (2012) 2245.
- [75] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Beniaiche, A. Azizi, International Journal of Nanoscience, DOI: 10.1142/S0219581X1250038X1250038.
- [76] P. Y. Chen, M. C. Lin, I. W. Sun, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3350.
- [77] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [78] A. Redjechta, K. Loucif, L. Mentar, M.R. Khelladi, A. Beniaiche, Materiali in tehnologije / Materials and technology 48 (2014) 2, 221–226.

#### Résumé

Le présent travail consiste en la maîtrise de l'élaboration des pièces à partir poudres métalliques, cuivre et zinc, à l'air libre sans prendre de conditions particulières (traitement sous vide ou sous atmosphère contrôlé). La présente étude consiste en l'élaboration et la caractérisation microstructurale et mécaniques des alliages binaires Cu-Zn de différentes compositions frittés sous pression. Cette étude est couplée avec l'élaboration d'un alliage de surface Cu-Zn électro-déposé sur un substrat conducteur. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : DRX, AFM, mesure de densité, dureté, traction indirecte et choc cyclique. Par ailleurs, nous devons signaler que quelques équipements ont été conçus et réalisés au sein de notre institut.

En premier stade, l'étude a porté sur l'effet des paramètres d'élaboration sur la densité des échantillons. La deuxième série de résultats a porté sur la variation de la dureté, l'indentation cyclique et la résistance à la traction indirecte (essai brésilien) en fonction des paramètres d'élaboration. En ce qui concerne l'étude microstructurale, nous avons mis en évidence la formation des phases secondaires.

Pour les alliages Cu-Zn électrodéposés, la microscopie à force atomique a montré que pour tous les potentiels appliqués la morphologie de surface est granulaire.

En conclusion au travail effectué, les résultats obtenus sont très prometteurs. Ces alliages offrent une bonne tenue mécanique et les alliages électrodéposés ouvrent des perspectives inattendues dans différents domaines de technologie.

#### **Abstract**

The purpose of our study here consists on the elaboration of parts from metallic powders (copper and zinc, in the free atmosphere without taking any particular condition such as annealing under vacuum or any controlled atmosphere). The work on this case consisted on the elaboration and the microstructural and mechanical characterization of Cu-Zn binary alloys, with different composition, sintered under pressure. This study is coupled with the elaboration of an electrodeposited Cu-Zn alloy on conducting substrate. Different characterizations were used: X-ray diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), density measurements, hardness, direct traction and cyclic choc. On the other hand, we have to report that some experimental apparatus were designed and realized within our institute (homemade).

At first, we studied the effect of the elaboration parameters on the samples density. The second series of the results concerned the variation of the hardness, the cyclic indentation and the resistance to traction (Brazilian test) as a function of the elaboration parameters. With regard to the microstructural study, we have put into evidence the formation of secondary phases. As for the electrodeposited Cu-Zn Alloys, the Atomic Force Microscopy has shown that, for all the applied potentials, the surface morphology is Granular.

At the end, we can conclude that the obtained results are very promising. These alloys present a good mechanical strength and the electrodeposited ones open unexpected perspectives within different domain of technology.