

1011F
1115

APPLICATION DE LA MICROCALORIMETRIE A L'ETUDE
DES PHENOMENES DE RESTAURATION ET DE
RECRISTALLISATION AU COURS DU FRITTAGE DE
DE POUDRES METALLIQUES

R. CYTERMANN, M. MAZADIER, B. AUGUIN,
A. DEFRESNE et P. GILLES

Service de Chimie-Physique, Division de Chimie
C.E.N. SACLAY, B.P. N°2, 91190, Gif-sur-Yvette

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres comprend deux étapes successives :

- compression de la poudre
- chauffage du comprimé à une température inférieure au point de fusion du matériau (frittage).

De nombreuses études ont été consacrées à la compression des poudres, mais le rôle et l'étendue de la déformation plastique sont encore fort controversés. Dans un récent article (1) HEWITT a montré, dans le cas d'une poudre de fer, qu'une déformation plastique notable avait lieu même aux plus faibles pressions de compactage. Par contre, DONACHIE et BURR (2) n'ont observé que très peu de déformation plastique dans le cas de poudres de cuivre comprimées jusqu'à 700 MN/m². De tels résultats ont également été observés par ARMSTRONG (3) (poudres de fer comprimées jusqu'à 550 MN/m²) et par MATSUMURA (4) (poudres de cuivre). De cet ensemble d'études, il ressort une grande confusion, dont les origines semblent être:

- la nature différente des poudres utilisées
- leur granulométrie
- leur morphologie

La déformation plastique des métaux provoquant une altération de leur structure, la microcalorimétrie nous a paru une méthode judicieuse pour apporter une réponse aux problèmes évoqués précédemment, par l'intermédiaire de l'énergie restituée lors du chauffage de la poudre comprimée.

I - POUDRES ETUDIÉES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

De manière à bien mettre en évidence l'influence des divers paramètres de la poudre utilisée (nature, granulométrie, morphologie), nous nous sommes limités à l'étude de deux poudres de nickel ox-carbonylo, sensiblement de même granulométrie, de puretés assez voisines et ne différant que par leur morphologie. Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de ces deux poudres.

Poudres	Granulométrie	Forme	Surface	O ₂ ppm	C ppm	S ppm	Surface spécifique	Densité tapée %
Ni 435	4 μ	Sphérique	Granuleuse	940	705	140	0,33 m ² /g	38,42
Ni 123	4 μ	sphérique	Très irrégulière	820	725	< 20	0,44 m ² /g	38,04

Ces poudres ont été comprimées isostatiquement à des pressions variant de 1 à 13 Kbars (100 à 1300 MN/m²) afin d'obtenir des comprimés homogènes et reproductibles. Les mesures calorimétriques ont été réalisées à l'aide du microcalorimètre NCB du type fluxmètre dont le principe et le fonctionnement ont déjà largement été décrits (5). Les différents essais ont été réalisés sous balayage d'hydrogène, après dégazage sous vide, et à une même vitesse de montée en température (90°C/h).

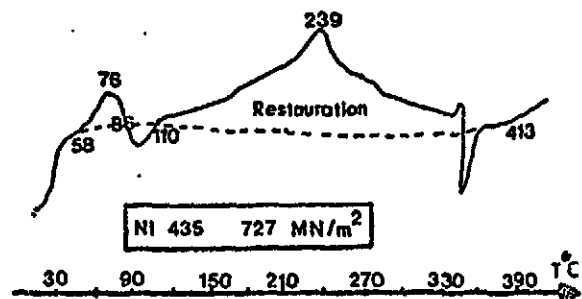
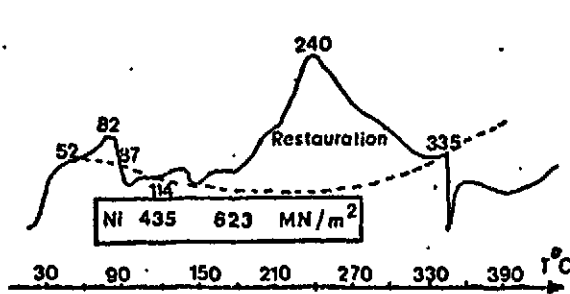
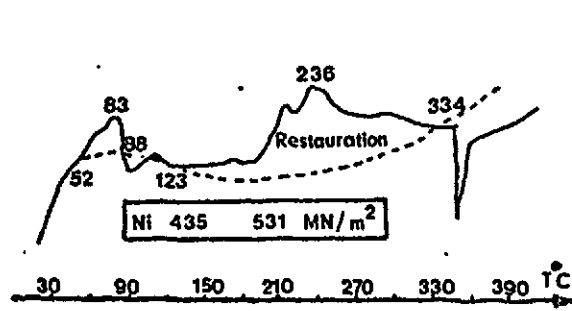
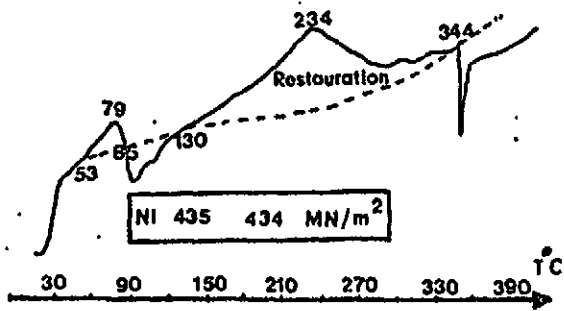
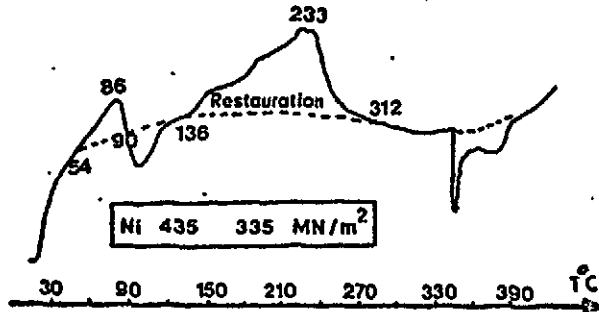
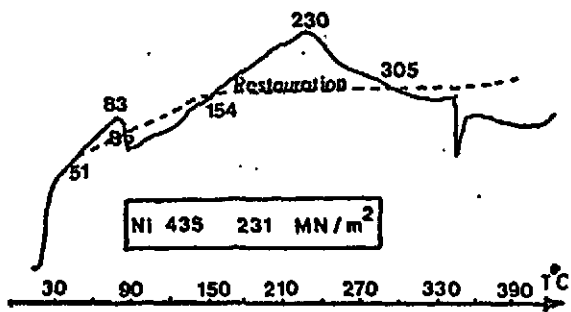
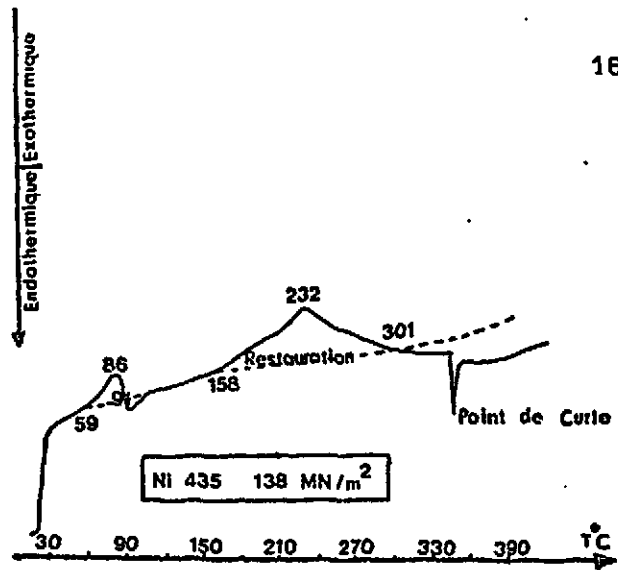
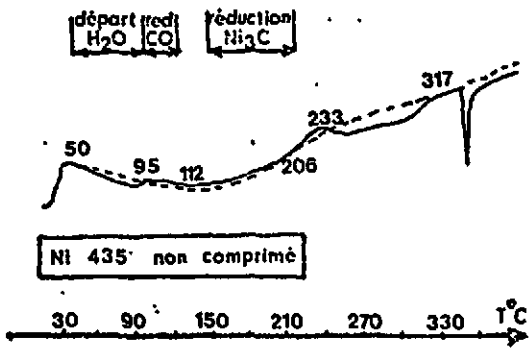
Enfin, l'écroutissage des poudres a également été mis en évidence par l'élargissement des raies de diffraction de rayons X en utilisant le rayonnement $k\alpha_1$ du cuivre et la raie (311) du nickel.

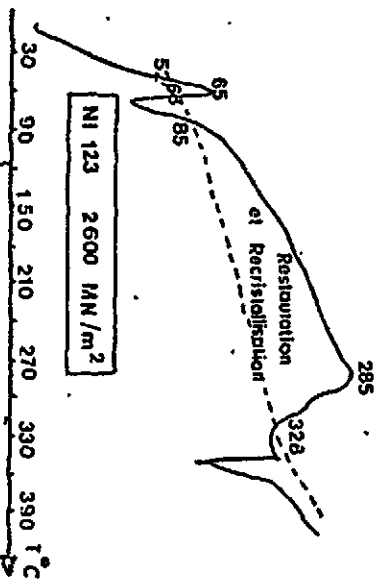
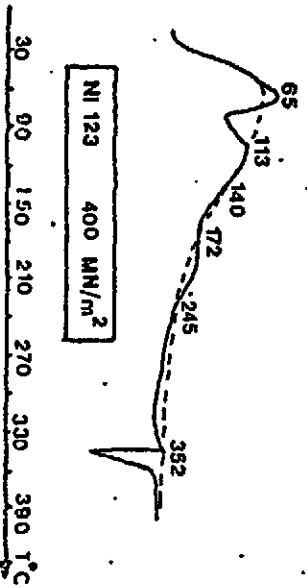
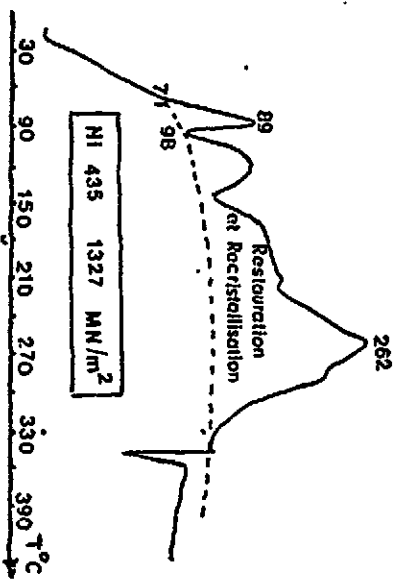
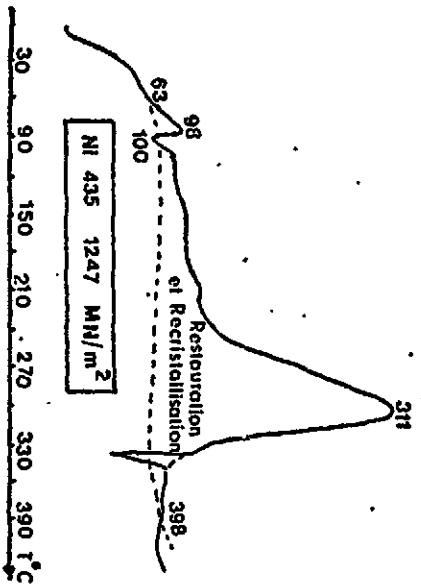
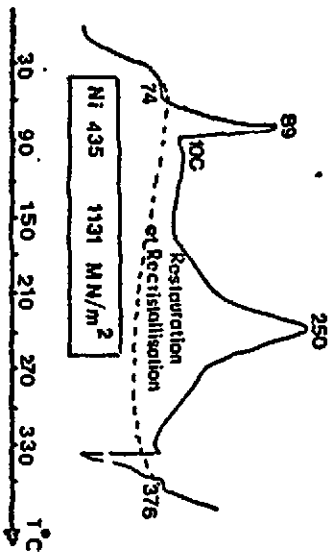
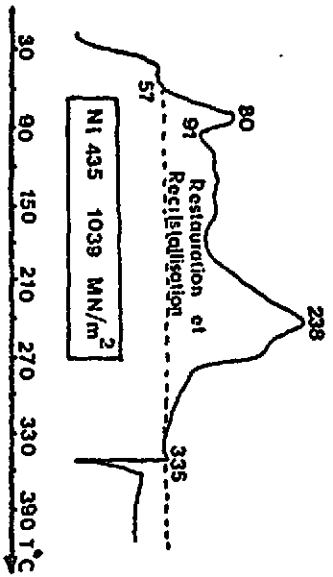
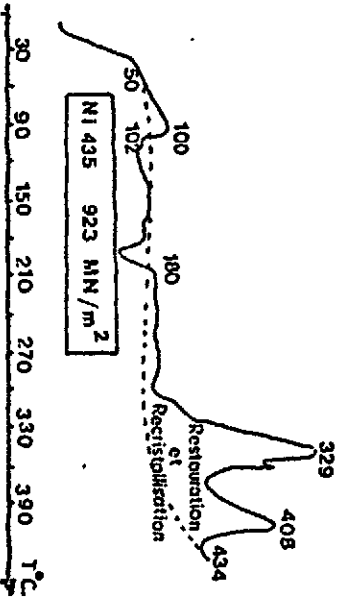
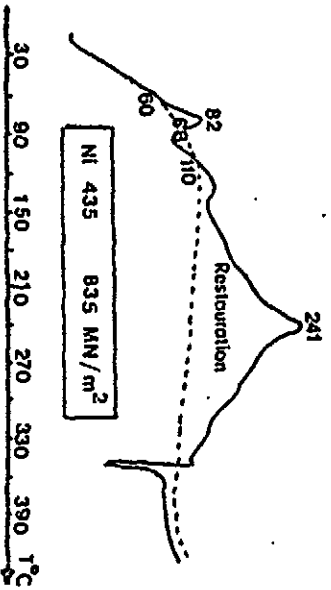
II - RESULTATS ET INTERPRETATION

1.- Cas de la poudre de nickel (435 ou 123) non comprimée

Les résultats obtenus sont analogues à ceux observés par SENEVAT (6) grâce à la microcalorimétrie associée à différentes autres techniques d'analyses thermiques. En résumé, on observe successivement au cours de la montée en température les réactions solide - gaz suivantes :

- la réduction de l'oxygène chimisorbé de surface (50 - 95°C)
- la réduction des groupements CO de surface (95 - 112°C)
- la décomposition du carbure Ni₃C (140 - 206°C).





2.- Cas de la poudre de Nickel 435 comprimée

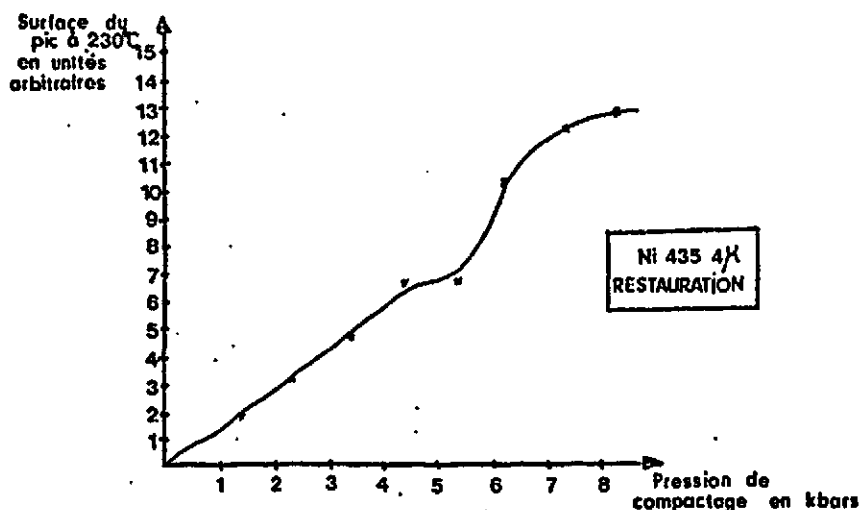
De façon générale, les phénomènes mis en évidence sont analogues à ceux observés par CLAREDRUGH (7) dans le cas du nickel massif déformé par compression.

a) 1 à 8 Kbars

On observe une libération d'énergie à un taux à peu près indépendant de la température. A ce fond se superposent des pics correspondant à des quantités d'énergie plus importantes :

- un pic à 80°C et un pic à 230°C correspondent à la restauration, c'est-à-dire à la réduction du nombre de défauts ponctuels (lacunes particulièrement), l'annihilation mutuelle de dislocations de signe opposé et réarrangement des dislocations en réseaux plus stables par glissement et montée;
- un pic à partir de 400°C correspondant à la recristallisation, c'est-à-dire à l'absorption des dislocations par des joints qui en migrant balaient le métal et à la réduction de l'aire totale des surfaces limitant les grains.

L'énergie restaurée augmente en fonction de la pression de compactage, de la manière suivante :



Les résultats obtenus nous indiquent donc deux étapes successives dans le processus de compactage. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par d'autres méthodes (8). Les deux étapes proposées sont les suivantes :

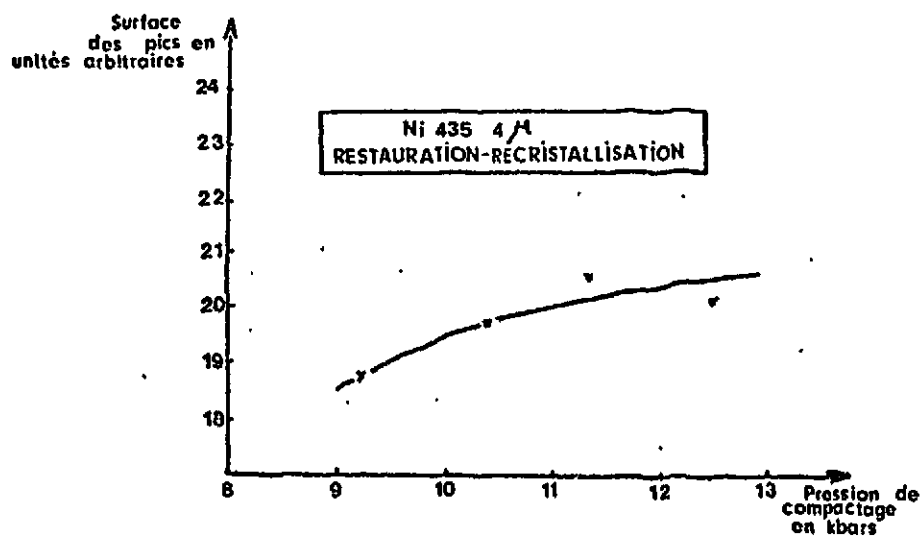
- de 1 à 5,5 Kbars
réarrangement avec déformation locale
- au-delà de 5,5 Kbars
déformation plastique massive

b) 9 à 13 Kbars

On n'observe plus que deux pics :

- un pic à 80°C correspondant toujours à la restauration
- un pic très étalé (150 à 400°C) correspondant à la restauration et à la recristallisation.

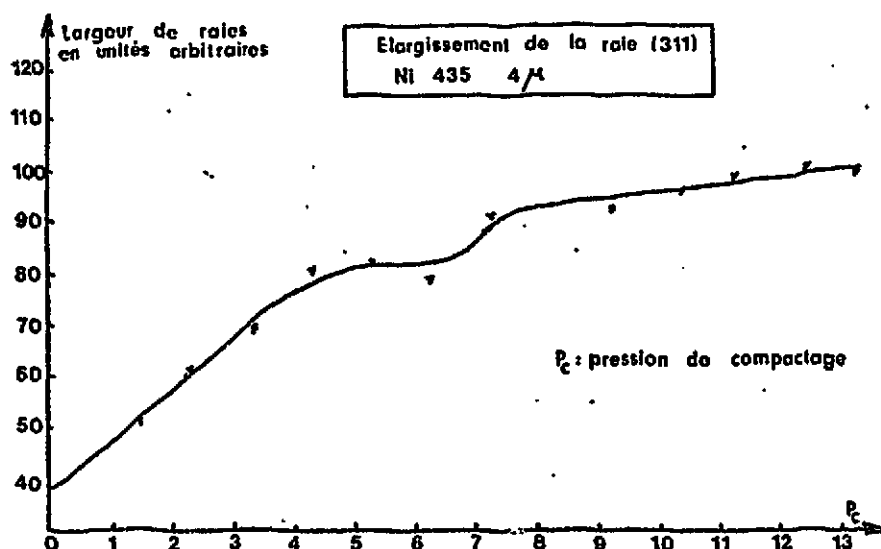
Ce phénomène est dû à l'abaissement de la température de recristallisation lorsque l'écroutissage augmente. L'énergie totale restituée augmente en fonction de la pression de compactage de la manière suivante :



L'énergie emmagasinée n'augmente que très légèrement en fonction de la pression de compactage. Ce phénomène est dû au fait qu'on ne peut écrouir indéfiniment un métal. Au-delà d'une certaine pression l'écrouissage tend vers une limite qu'on ne peut dépasser.

c) Confirmation par les rayons X

La courbe suivante représente l'élargissement de la raie (311) du nickel en fonction de la pression de compactage.



L'écrouissage a pour effet d'élargir les raies de diffraction X (tensions internes et diminution de la taille des cristallites). Nous avons donc confirmé :

- l'écrouissage des poudres même à faible pression de compactage
- l'existence de deux étapes dans le processus de compactage
- la tendance de l'écrouissage vers une limite pour les fortes pressions.

3.- Cas de la poudre de nickel 123 comprimée

a) 4 Kbars

À cette pression, aucun pic de restauration n'est observé, les seuls phénomènes visibles sont les réactions solide - gaz ... (voir paragraphe II 1.)

b) 26 Kbars (en matrice)

Pour cet essai, nous avons dû utiliser une compression en matrice, ce qui nous a permis de mettre en évidence un pic de restauration à 80°C et un pic de restauration - recristallisation analogues à ceux observés (pour des pressions bien plus faibles) dans le cas de la poudre 435. A titre de vérification, quelques essais ont été effectués pour cette dernière poudre à partir de compressions en matrice et ont bien confirmé que la poudre de forme régulière restituait plus d'énergie que la poudre de forme irrégulière.

Ce phénomène peut être interprété à partir des deux hypothèses suivantes :

- dans le cas de la poudre de forme irrégulière, les surfaces de contact entre grains de poudre sont plus importantes que dans le cas de la poudre de forme régulière et de ce fait il y a diminution des contraintes et par suite de l'écroutissage ;

- d'autre part, les surfaces de contact plus importantes peuvent assurer une meilleure répartition des contraintes alors que dans le cas de la poudre de forme régulière il peut exister des zones où l'écroutissage est beaucoup plus important que dans l'ensemble du grain de poudre.

c) Un examen des raies de diffraction d'un comprimé de nickel 123 (4 Kbars) avant et après chauffage à 400°C sous hydrogène a confirmé que la poudre était écroutie bien que ce phénomène n'ait pu être observé de façon significative en microcalorimétrie.

CONCLUSION

Les poudres de nickel (4 μ) de forme régulière sont écrouties de façon importante et même à des pressions relativement faibles.

Par contre, les poudres de forme irrégulière sont bien moins écrouties et il faut atteindre des pressions considérables pour pouvoir mettre en évidence ce phénomène en microcalorimétrie. Enfin, il faut également souligner que la microcalorimétrie nous a également permis de confirmer la séparation du processus de compactage

en deux étapes : réarrangement avec déformation locale et déformation plastique massive. Des essais futurs viseront à étendre ces observations à des poudres de nature différente (fer, cuivre) et de granulométrie différente (15, 60, 100 μ).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.L. HEWITT, W. WALLACE, M.C. de MALHERBE
Powder Metallurgy, 1974, Vol.17, n°33
- (2) M.J. DONACHIE et M.F. BURR
J. Metals, 1963, 15, 849
- (3) J.T. ARMSTRONG
Ph D Thesis, Univ. College, Swansea, 1966.
- (4) G. MATSUMURA
Planseeber. Pulvermet, 1961, 9, (3), 143.
- (5) P. BARBERI
-Brevet CEA n° EN 7019831, France, 1970
-3è Symposium sur la chimie du fluor, 1970
Aix-en-Provence
-Journées de calorimétrie et d'A.T.D
Mulhouse, 1971
-Revue générale de thermique XI 124, 1972
-Bull. Soc. Chim. 8, 3092, 1972
-Thèse Univ. de Provence, 1974.
- (6) J.T. SENEVAT
Thèse Docteur Ingénieur (Orsay), 1974.
- (7) CLAREBROUGH, L.M. HARGREAVES, M.E. LORDETTO,
M.H. et WEST, G.W.
Acta Met.8 (1960), 797.
- (8) R. CYTERMANN, B. AUGUIN, A. DEFRESNE, F. GILLES
4è Symposium Européen de Métallurgie des
Poudres (Grenoble), 1975.

