

Filière: Systèmes Industriels

Design & Materials

Diplôme 2007

Hussein Hamdan

**Coulage en bande: Elaboration d'une barbotine
à base de cuivre/bronze renforcée par des
particules améliorant le frottement à sec**

Professeur : Michel Cans

| | | | | |
|----|----|----|----|-----|
| SI | TV | EE | IG | EST |
| X | X | X | X | |

Filière / Studiengang : Systèmes industriels

Confidentiel / Vertraulich ☐

| | | |
|---|---------------------------------------|---|
| Etudiant / Student Hussein Hamdan | Année scolaire / Schuljahr 2006/07 | No TD / Nr. DA SI/2007/34 |
| Proposé par / vorgeschlagen von Michel CANS HES-SO Valais, UDM | | Lieu d'exécution / Ausführungsort HES-SO Valais, DSI Expert / Experte |

Titre / Titel:

Coulage en bande : Elaboration d'une barbotine à base de cuivre/ bronze renforcée par des particules améliorant le frottement à sec

Description / Beschreibung:

Les caractéristiques mécaniques d'une feuille mince obtenue par la technique du coulage en bande, dépendent de la qualité de la barbotine et ceci plus particulièrement dans la réalisation de feuilles de composites à matrice métallique dans lesquelles la répartition des particules céramiques sera primordiale pour les propriétés mécaniques.

Dans ce travail de diplôme, la matrice métallique sera un alliage de cuivre (bronze, par exemple) et les particules céramiques seront destinées à l'amélioration du coefficient de frottement et de la résistance à l'usure.

La barbotine, mélange contenant les diverses poudres métallique et céramique ainsi que de nombreux additifs (solvant, dispersant, plastifiant) doit posséder des caractéristiques bien spéciales (viscosité, présence de bulles d'air, ...) pour d'une part être facilement coulée et d'autre part donner à la feuille de bonnes propriétés mécaniques. Les caractéristiques de la barbotine dépendent de la quantité respective de chacun de ses éléments.

Objectifs / Ziele:

- Familiarisation aux procédés de coulage en bande
- Réalisation de feuilles de cuivre / bronze
- Réalisation de feuilles de composites cuivre/bronze renforcées par des particules (graphite)
- Caractérisations métallographiques et mécaniques des différentes feuilles obtenues.

Signature ou visa / Unterschrift oder Visum

Resp. de l'orientation design and materials

A. M. L.

Professeur/Dozent: Michel Cans

P. Cans

Etudiant/Student:

Hussein Hamdan

Délais / Termine

Attribution du thème / Ausgabe des Auftrags:
03.09.2007Remise du rapport / Abgabe des Schlussberichts:
23.11.2007Exposition publique / Ausstellung Diplomarbeiten:
30.11.2007Défenses orales / Mündliche Verfechtungen
Semaine 49

Rapport reçu le / Schlussbericht erhalten am Visa du secrétariat / Visum des Sekretariats:

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Choix de la métallurgie des poudres | 4 |
| CHAPITRE I : Technique de coulage en bande | 5 |
| I.1) Définition | 5 |
| I.2) Historique | 6 |
| I.3) La poudre | 7 |
| I.3.1 Définition | 7 |
| I.3.2 Granulométrie | 7 |
| I.3.3 Agglomération | 8 |
| I.3.4 Surface spécifique | 9 |
| I.3.5 Masse volumique | 10 |
| I.3.6 Dispersion de la poudre | 10 |
| I.4) Composition de la barbotine | 14 |
| I.4.1 Le solvant | 14 |
| I.4.2 Le dispersant | 17 |
| I.4.3 Les polymères | 20 |
| I.5) Coulage en bande | 23 |
| I.5.1 Préparation de la barbotine | 23 |
| I.5.2 Coulage de la barbotine | 25 |
| I.6) Le séchage dans le coulage en bande | 27 |
| I.6.1 Mécanisme du séchage: retrait et perte de masse | 27 |
| I.6.2 Propriétés de la bande crue (corps vert) | 31 |
| I.7) Traitements thermiques | 32 |
| I.7.1 Cycle de déliantage | 32 |
| I.7.2 Cycle de frittage | 35 |
| I.7.3 Pressage à chaud | 37 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE II : Réalisation des bandes | 40 |
| II.1) Barbotine à base de cuivre | 40 |
| II.2) Barbotine à base de Cu-graphite (7,5% et 15% volumique) ... | 44 |
| II.3) Barbotine à base de Cu-MoS₂ (7,5% et 15% volumique) | 49 |
| II.4) Barbotines à base de Cu-WC (5% massique) | 54 |
| CHAPITRE III : Frittage du cuivre sur un support d'acier | 58 |
| III.1) Introduction | 58 |
| III.2) Réalisation du frittage | 58 |
| III.3) Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) | 60 |
| III.3.1 Première méthode | 60 |
| III.3.2 Deuxième méthode | 62 |
| CHAPITRE IV : Résultats | 65 |
| IV.1) Densité | 65 |
| IV.2) Mesure de la répartition par analyse d'images | 67 |
| IV.3) Caractérisation des propriétés mécaniques | 70 |
| IV.3.1 Essais de traction | 70 |
| IV.3.2 Calcul de l'usure et du frottement | 71 |
| CHAPITRE V : Conclusions | 77 |
| Références bibliographiques | 78 |
| Table des annexes | 79 |

Introduction générale

L'idée de ce travail de diplôme est née du besoin de remplacer les revêtements internes des cylindres, composés d'un alliage bronze plomb, par un autre alliage (sans plomb) possédant au moins les mêmes propriétés que celui-ci, étant donné que le plomb est considéré comme un matériau toxique.

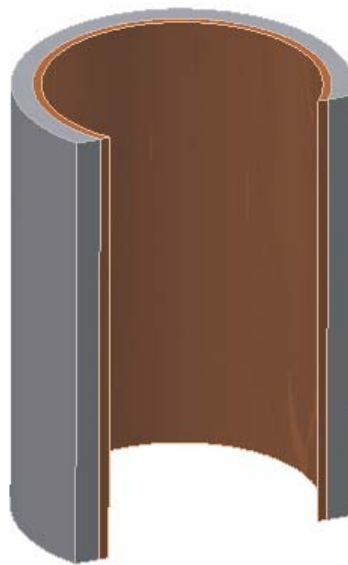


Figure 1 : revêtement interne d'un cylindre

Le cuivre a été choisi pour ses nombreuses propriétés.

L'application du cuivre se réfère aux deux propriétés dominantes suivantes :

- sa conductibilité thermique (transfert de la chaleur).
- sa résistance à la corrosion.

Mais à ces deux propriétés de base, il faut ajouter (chercher) des propriétés qui améliorent la résistance à l'usure et le coefficient de frottement. Le cuivre ne possédant pas ces propriétés, il faut alors faire appel à ses alliages.

Les alliages cuivreux regroupés sous cette désignation contiennent des éléments d'addition qui permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques souhaitées du cuivre, sans pour autant altérer trop fortement ses propriétés fondamentales de conductibilité thermique et de résistance à la corrosion.

Dans ce travail de diplôme, la matrice métallique sera le cuivre et les particules céramiques seront destinées à l'amélioration du coefficient de frottement et de la résistance à l'usure.

Ainsi, l'addition d'un faible pourcentage de graphite (ou de bisulfure de molybdène: MoS_2) améliore le coefficient de frottement et l'addition d'une quantité de carbure de tungstène (WC) rend le composite mieux résistant contre l'usure.

L'alliage Cu-Graphite présente de bonnes propriétés thermiques, électriques et mécaniques en comparaison avec d'autres composites à matrice métallique à base de cuivre [1] ; toutefois l'élaboration de ce composite se heurte à un problème technologique majeur : le carbone est pratiquement insoluble dans le cuivre, même à haute température et la différence de leur masse volumique ($\text{Cu} : 8.96 / \text{C} : 2.2$) rend leur mélange difficile voire impossible. Ainsi, peu de techniques permettent aujourd'hui la mise au point de ces matériaux.

Un procédé pour fabriquer ce type d'alliage est la métallurgie des poudres. La réalisation d'un revêtement interne des pistons avec ces composites sera atteinte grâce au procédé de coulage en bande appelé « technique Doctor Blade ». Le principe de cette dernière permet d'obtenir, à partir de poudres métalliques ou/et de céramiques, des feuilles très minces de composites qui seront densifiées après un cycle de frittage.

Le but essentiel de ce travail de diplôme est donc d'optimiser les caractéristiques de la barbotine (viscosité, homogénéité, présence de bulles d'air, ...) afin de réaliser des feuilles de cuivre renforcées avec des particules céramiques dans lesquelles ces dernières sont bien réparties.

Ce travail est composé de cinq chapitres; il s'articule de la manière suivante :

Le premier chapitre, principalement dédié aux généralités, introduit toutes les définitions nécessaires à notre étude. Y sont développés: la notion sur la technique de coulage en bande, les caractéristiques principales des poudres et les problèmes concernant leur manipulation, le rôle et les caractéristiques de chaque composant de la barbotine ainsi que l'élaboration par coulage en bande et les différents paramètres liés à la bande crue (coulage, séchage, retrait, propriétés...).

Le premier chapitre se conclut par des analyses ATG et ATD afin de bien définir le cycle de déliantage et réaliser le frittage des bandes.

Le second chapitre est consacré à la réalisation des bandes à base de cuivre ; d'autres particules comme le graphite, le sulfure de molybdène et le carbure de tungstène seront mélangés au cuivre, avec des pourcentages différents, afin d'améliorer certaines caractéristiques des bandes.

Au cours du chapitre III, un frittage d'une bande de cuivre sera effectué sur un support d'acier en vue de déterminer si une diffusion entre les deux couches - et par conséquent un bon accrochage entre ces deux métaux – se confirmait.

Le chapitre IV traite des propriétés des bandes frittées à travers leur densité finale, leur coefficient de frottement, leurs résistances à l'usure et à la traction.

Enfin, le dernier chapitre présente une conclusion générale sur les résultats obtenus dans les chapitres précédents.

Choix de la métallurgie des poudres [2].

La technologie des poudres est une technique qui concerne la préparation de poudres et la réalisation d'objets à partir de ces poudres en utilisant des procédés de mise en forme et de frittage afin d'obtenir rapidement des pièces homogènes, ayant à la fois des formes précises et complexes.

Les procédés de mise en forme des matériaux à partir de poudres ou plus spécifiquement les procédés de métallurgie des poudres, permettent la production de produits finis en un minimum d'étapes, en limitant notamment le nombre d'étapes d'usinage et un minimum de perte de matière, ce qui réduit le plus souvent les coûts de production.

Ces procédés permettent également d'obtenir des matériaux ayant des propriétés uniques, qui ne peuvent être obtenus par d'autres procédés : par exemple, le tungstène pour les filaments de lampe à incandescence ou encore des composites métal-céramique pour les plaquettes de freins d'avions.

De plus, la fabrication des pièces par métallurgie des poudres est une des méthodes de production les plus directes qui permettent de réaliser une pièce en une seule étape (procédé « near-net-shape »). Grâce aussi à l'adjonction de polymères, il est possible d'utiliser directement le principe de l'injection plastique.

Dans notre cas, la métallurgie des poudres a été choisie pour deux motifs essentiels:

- Le besoin de réaliser des composites formés de matériaux de densités différentes se heurte en fonderie, au problème du mélange de ces matériaux: la métallurgie des poudres permet d'éviter ce genre de problème.
- Le besoin de réaliser un revêtement interne pour les cylindres nous pousse à adopter la technique du coulage en bande, laquelle nous permet d'obtenir des feuilles minces destinées à la réalisation de ces revêtements.

Chapitre I : Technique de coulage en bande

I.1) Définition

Le coulage en bande est devenu une technique largement utilisée pour la fabrication de feuilles métalliques ou céramiques.

Ce procédé nécessite la mise en suspension de poudres dans un milieu comprenant des solvants, agents de dispersion, liants et plastifiants. L'ensemble de ces constituants forme une barbotine qui est coulée sur un support de polymère parfaitement lisse et plane.

Le film obtenu est ensuite séché par évaporation du solvant et découpé à la forme voulue, puis il subit un frittage qui a pour effet de brûler le liant et de densifier la pièce.

L'avantage principal que présente ce procédé de fabrication est la production de feuilles de faible épaisseur (entre 5 et 500 μm) à un coût réduit ; il s'agit de la meilleure technique utilisée pour l'obtention de minces feuilles en céramique, utilisées sous forme de substrat dans l'industrie microélectronique. En effet, de telles pièces sont impossibles à presser et très difficiles à extruder.

Par contre, certains composants intervenant dans les étapes de fabrication sont dégradants pour l'environnement.

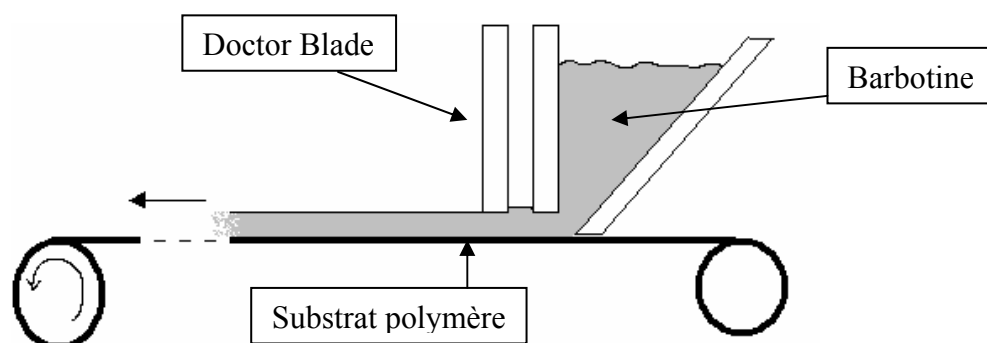


Figure I-1 : Schéma du procédé de coulage en bande

La mise en forme se fait en trois étapes :

1. dispersion de la poudre dans un solvant à l'aide d'un dispersant
2. ajout des polymères : liant et plastifiant
3. coulage par la technique dite « Doctor Blade »

I.2) Historique

Historiquement [3], les années 1943-1945 marquent le début du développement de la technique de coulage en bande par des chercheurs américains, suivi par les premiers résultats publiés (1947) et les premiers brevets (1952-1954) concernant la fabrication de condensateurs. Suivent l'industrialisation et l'évolution vers des composants multicouches dont les composites céramique – métal (1961), qui, après optimisation des conditions de frittage, conduiront à la mise au point de circuits imprimés (1965). Ces composants trouvent alors leur application dans le domaine de l'informatique (1967) et les premiers substrats d'alumine à partir de poudres fines sont fabriqués (1972). A partir de 1980, plusieurs équipes de chercheurs vont s'intéresser à la conception des bancs de coulage, à l'amélioration de la technique de coulage en bande et à la formulation des suspensions. Les critères de choix du matériau (forme des particules, distribution granulométrique de la poudre) et des auxiliaires organiques dépendent alors des propriétés souhaitées et des applications envisagées. L'étude des suspensions, et notamment de leurs propriétés rhéologiques, permet de faire évoluer positivement ce procédé. D'autres voies sont alors explorées, telles que la mise au point de membranes et la diminution de l'épaisseur des bandes qui peut alors être contrôlée jusqu'à 3 μm (1998). Parmi les extensions exploitées de cette technique, la fabrication d'objets 3D par dépôts successifs de couches de suspension a donné naissance à un procédé de prototypage rapide, connu sous le nom de "Laminated Object Manufacturing" (LOM).

I.3) La poudre

I.3.1 Définition [2]

La poudre est définie comme un ensemble de particules habituellement plus petites que 1mm. Dans ce processus de fabrication, la poudre est l'ingrédient le plus important : c'est elle qui définit les propriétés finales de la pièce produite. Les autres ingrédients, tels que le solvant, le dispersant, le liant et le plastifiant, sont là simplement pour faciliter la mise en forme.

La poudre doit en outre remplir certains critères. Tout d'abord, elle doit permettre l'obtention d'une suspension à forte concentration en solide. Ensuite, elle doit permettre d'élaborer des bandes crues de microstructure homogène avec une densité élevée. Finalement, la poudre doit être assez réactive au frittage pour obtenir des substrats denses. Les paramètres physiques et chimiques qui vont avoir une influence sur ces différentes exigences sont la taille et la forme des particules, l'état d'agglomération, la répartition granulométrique, ainsi que la nature chimique de la surface des grains [4].

I.3.2 Granulométrie

L'écoulement d'une pâte est facilité par la suspension de particules sphériques. A l'inverse, des particules sphéroïdales ou en aiguilles présentent un écoulement perturbé et une dispersion plus difficile. En plus, les particules de grande taille accélèrent la sédimentation et la porosité des couches.

La technique utilisée dans ce travail pour mesurer la taille des particules est la diffractométrie laser. Cette analyse est basée sur la diffraction d'un rayon laser par les particules de la poudre à tester. L'angle de diffraction du faisceau est fonction de la taille des grains. Les poudres ont été mises en suspension dans de l'eau distillée et dispersées à l'aide d'un canon à ultrasons (60 secondes) afin d'éviter les agglomérats (figure I-2).

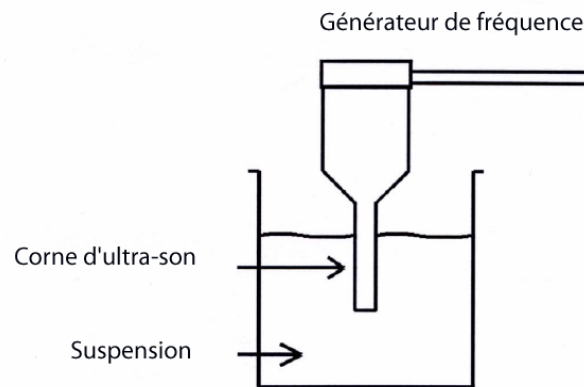


Figure I-2: canon à ultrasons

L'appareil utilisé est le MALVERN Mastersizer IP (figure I-3), équipé d'une pompe verticale. La lentille utilisée possède une distance focale de 300 mm (adapte a la taille moyenne des particules utilisées).

Les résultats des essais sont portés dans l'annexe A.



Figure I-3: Diffractomètre laser MALVERN Mastersizer IP

I.3.3 Agglomération

L'agglomération est une forme de liaison entre des particules, due à des forces cohésives faibles du type Van der Waals et à des forces électrostatiques en présence d'humidité.

Plus la poudre est fine, plus son énergie de surface est haute et par conséquent les particules trop petites s'agglomèrent très fortement entraînant une mauvaise dispersion de la poudre dans la pâte.

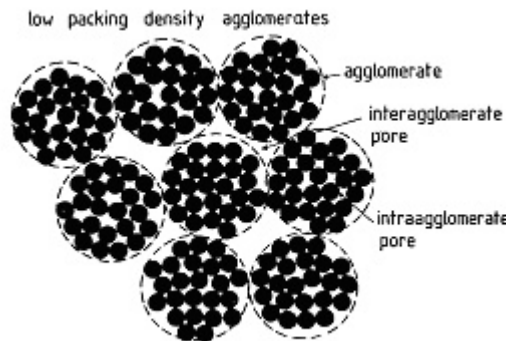


Figure I-4 : Agglomération de petites particules [5].

Dans le procédé du coulage en bande, un des buts primaires est celui de briser les agglomérats et d'empêcher leur reformation.

Il y a différentes méthodes de dispersion des agglomérats comme le séchage dans un four, le broyage, l'agitation par ultrasons en milieu liquide et enfin une solution qui consiste à créer des conditions qui permettent d'augmenter les forces de répulsion entre les particules avec un dispersant par exemple.

I.3.4 Surface spécifique

La surface spécifique est définie comme la surface par unité de masse (m^2/g) [2]. Elle représente la surface totale par unité de masse d'une poudre ou d'un échantillon massif ; c'est le paramètre le plus significatif lié à la réactivité chimique, à l'adsorption et contamination, à la compaction et au frittage.

La surface spécifique des poudres dépend principalement de la forme et de la taille des particules, ainsi que de leur état d'agglomération. Elle a été mesurée pour les différentes poudres avec un appareil de type MICROMERITICS : GEMINI III 2375 Surface Area Analyzer (figure I-5).

Cet appareil utilise la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller, 1938), basée sur le phénomène de l'adsorption d'une monocouche d'un gaz (N_2 , Ar ou Kr) à la surface de la poudre à basse température. L'élimination de l'humidité de la poudre est nécessaire : pour les

différentes poudres utilisées, les conditions de dégazage sont les suivantes: 120°C pendant 15 heures sous balayage d'azote ($P_0 = 780$ mm Hg).



Figure I-5: schéma de l'appareil GEMINI.

I.3.5 Masse volumique

Dans le cas de mélange de poudres de densités différentes il existe des risques d'inhomogénéité de la suspension: les poudres lourdes ont tendance à se déposer dans le fond (sédimentation).

I.3.6 Dispersion des poudres [6]

L'une des plus importantes étapes dans le coulage en bande est la mise en suspension d'une poudre. Quand on met une poudre en suspension, on souhaite disperser les particules individuellement (sans agglomérats) pendant la période de manipulation : c'est-à-dire qu'elles doivent posséder une certaine stabilité colloïdale empêchant leur réagglomération.

La dispersion d'une poudre sèche dans un liquide se fait en deux étapes qui, en pratique, ont lieu simultanément. Dans la première, le liquide mouille la surface des particules. La seconde étape concerne la stabilité de la dispersion. En effet, les particules parfaitement dispersées ont

une tendance à se réagglomérer ou à flocculer sous l'effet du mouvement brownien qui rapproche les particules et permet ainsi aux forces attractives de Van der Waals de s'exercer.

Deux types de forces répulsives sont capables en pratique de contrebalancer ces forces attractives et d'assurer ainsi la stabilité d'une suspension: les forces de répulsion électrostatique et les forces de répulsion stérique.

Dans le cas de la dispersion de poudre en milieu aqueux ou en milieu organique fortement polaire, les particules portent une charge de surface de même signe et sont entourées d'un nuage de contre-ions de charge opposée qui forment une double couche autour de la surface de la particule et assurent la neutralité de la charge globale (figure I-6).

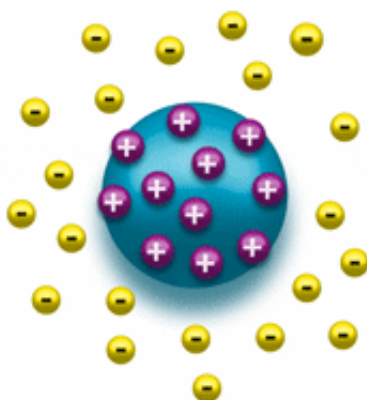


Figure I-6 : stabilisation électrostatique

La première couche, appelée couche de Stern, est composée d'ions contraires immobiles disposés contre la surface en équilibre dynamique avec une couche diffuse d'ions contraires résultant de l'agitation thermique. Quand deux particules se rapprochent, leurs couches diffuses d'ions contraires commencent à s'interpénétrer provoquant une forte répulsion d'origine coulombienne qui augmente à mesure que la distance diminue. La résultante des forces d'attraction de Van der Waals et de répulsion coulombienne présente un maximum du potentiel de répulsion à une distance donnée entre les deux particules (Figure I-7). Si on rapproche encore les particules, la courbe passe par un minimum pour lequel les particules sont très fortement liées. Les forces de répulsion électrostatique sont particulièrement importantes en milieu aqueux où elles dépendent fortement du PH du milieu.

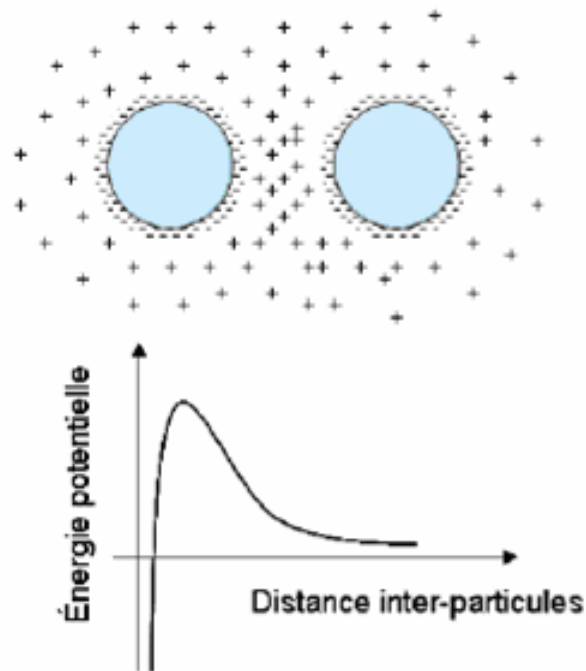


Figure I-7: Répulsion électrostatique

Pour les dispersions en milieu organique faiblement polaire, ce n'est pas le mécanisme de stabilisation électrostatique qui domine du fait d'une densité de charges en solution trop faible mais le mécanisme de stabilisation stérique (Figure I-8).

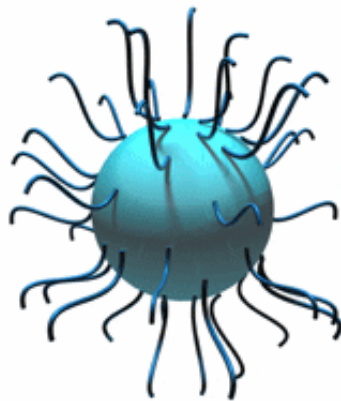


Figure I-8 : stabilisation stérique

Dans ce cas la stabilisation est due aux forces de répulsion entre les molécules en interaction qui sont fixées à la surface des particules. La courbe d'énergie potentielle totale du système ne présente plus de minimum, mais une barrière de potentiel (Figure I-9).

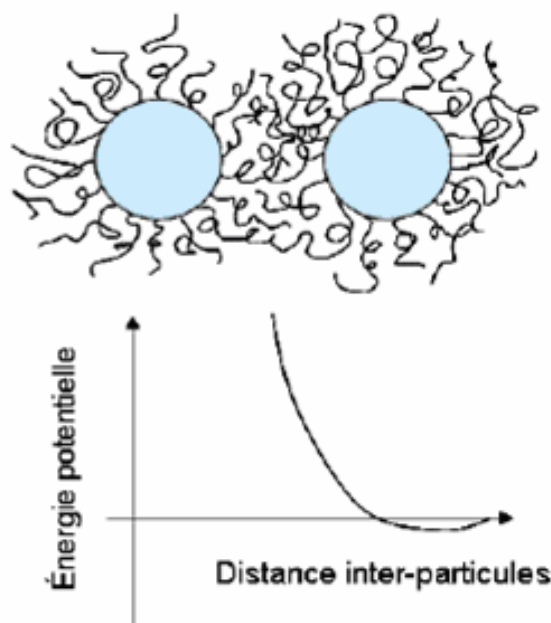


Figure I-9: Répulsion stérique

L'origine des forces de répulsion stérique peut être décrite en considérant des collisions dues au mouvement brownien entre particules entourées de chaînes de polymère ancrées à leur surface. Quand les chaînes s'interpénètrent, il se produit une perte d'entropie de configuration qui augmente l'énergie libre du système et provoque des forces de répulsion entre les chaînes de polymère.

La barrière physique constituée par les chaînes adsorbées contribue également à diminuer les forces d'attraction de Van der Waals entre les particules en les maintenant à une certaine distance.

Cependant, les mécanismes de stabilisation stérique et électrostatique sont le plus souvent combinés. En milieu organique, il est évident que même si elles sont faibles, les forces de répulsion électrostatique existent, de même qu'en milieu aqueux il est souvent préférable d'utiliser un dispersant à effet stérique. En effet, les meilleures stabilisations sont obtenues en combinant répulsions électrostatique et stérique.

Les polymères utilisés pour la stabilisation stérique des dispersions sont appelés dispersants, surfactants ou défloculants.

I.4) Composition de la barbotine

I.4.1 Le solvant

Les rôles du solvant sont multiples: il dissout le liant et les additifs pour obtenir un liquide homogène, assure la mouillabilité de la poudre et ajuste la viscosité de la pâte.

Il doit être miscible avec tous les constituants organiques mais ne doit pas réagir avec eux.

En plus de leur volatilité, les critères de toxicité, d'inflammabilité et de coût sont à prendre en compte.

La vitesse de séchage est le facteur important de la détermination de la vitesse de coulée: une bande qui sèche en 10 minutes peut être coulée deux fois plus vite qu'une bande qui sèche en 20 minutes (augmentation de la productivité).

Le choix des solvants sera déterminé par leur coût (en général élevé) ainsi que par leur effet nocif sur l'homme et l'environnement.

Dans ce travail, deux types de solvant ont été utilisés : le Xylène et l'Ethanol (achetés auprès de Sigma-Aldrich Chemie, GmbH, Suisse).

Le Xylène (figure I-10) est un liquide incolore, d'odeur agréable et très inflammable. Il est naturellement présent dans le pétrole et le goudron de houille, et se forme durant les feux de forêts.

| Général [w1] | |
|--------------------------|--|
| Nom | Xylène |
| Nom complet | diméthylbenzène |
| Autres noms | Xylol |
| Formule chimique | $C_6H_4(CH_3)_2$ |
| Masse molaire | 106.16 g/mol |
| Apparence | liquide incolore |
| Propriétés | |
| Densité | 0.87 g/cm ³ (liquide) |
| Solubilité dans l'eau | quasiment insoluble (soluble dans les solvants) |
| Température d'ébullition | 140 °C |
| Sécurité | |
| Dangers | inflammable, toxique par ingestion et inhalation, réagit avec les acides forts et les oxydants forts |

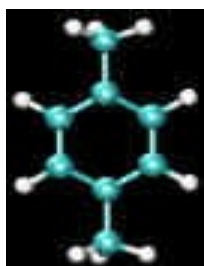


Figure I-10: structure du Xylène : $C_6H_4(CH_3)_2$

Le Xylène a été choisi pour sa capacité de mettre en solution le dispersant et le liant. La figure I-11 montre la dissolution complète du dispersant (MFO) dans le Xylène.



Figure I-11 : dissolution du dispersant dans le Xylène

Un autre test a été effectué sur le Xylène et montre sa capacité à dissoudre le liant.

L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool, possédant la structure décrite dans la figure I-12. On le fabrique industriellement par hydratation de l'éthylène.

| Général [w1] | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Nom | Ethanol |
| Nom complet | alcool éthylique |
| Formule chimique | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ |
| Masse molaire | 46,069 g/mol |
| Apparence | liquide incolore |
| Propriétés | |
| Densité | 0,789 g/cm ³ (liquide) |
| Solubilité dans l'eau | Complète dans l'eau et les solvants |
| Température de vaporisation | 78,4 °C |
| Sécurité | |
| Dangers | Facilement inflammable |

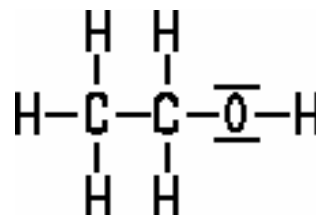
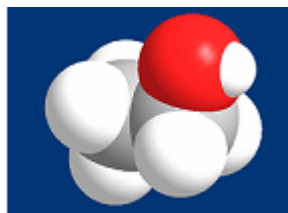


Figure I-12 : structure de l'Ethanol (Rouge : Oxygène, Gris : Carbone, Blanc : Hydrogène)

L'Ethanol a été choisi pour sa capacité à rendre la pâte bien homogène et pour sa vitesse de séchage : l'Ethanol s'évapore mieux que le Xylène, comme le montre la comparaison suivante (figure I-13) :

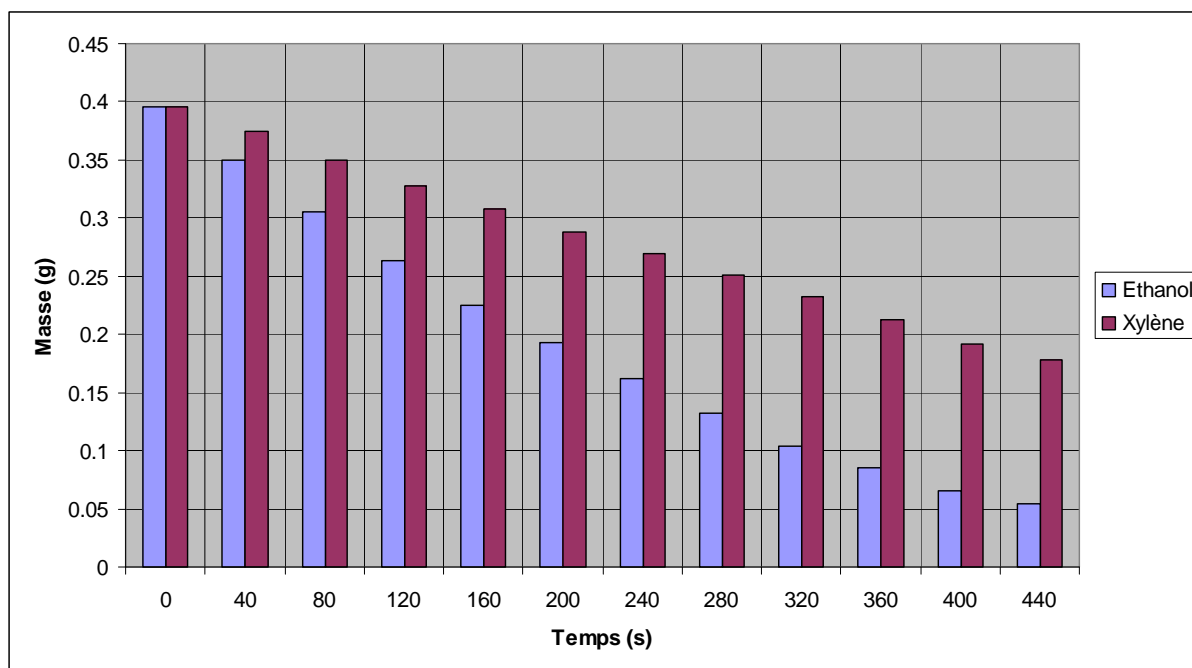


Figure I-13: comparaison entre l'évaporation de l'Ethanol et du Xylène (température ambiante)

I.4.2 Le dispersant

Afin d'assurer la stabilité de la barbotine, on y introduit un dispersant. Son action se localise au niveau des forces de répulsion stérique. Les molécules du dispersant se greffent à la surface des particules en créant ainsi, autour de celles-ci, un nuage de longues chaînes organiques assurant les répulsions stériques.

Leur but est ainsi de briser les agglomérats des particules de poudres pour permettre au liant d'enrober toutes les particules séparément et d'empêcher la formation de ces agglomérats.

En pratique, ces agents forment une couche à la surface des particules et changent le potentiel de surface des grains de poudre, ce qui engendre une répulsion ionique entre les grains. Leur rôle est donc primordial pour l'obtention d'une bande de bonne qualité.

Ces agents de surface sont constitués de longues chaînes carbonées plus ou moins ramifiées possédant à leur extrémité un groupement fonctionnel servant à l'ancrage sur la particule.

Les liaisons dispersant-particule peuvent être de deux types :

- *liaison ionique*: le dispersant possède une charge opposée à celle de la surface des particules. Elle se rencontre donc surtout en milieu aqueux.
- *liaison hydrogène*: le dispersant contient un groupement fonctionnel organique de type acide, cétone, aldéhyde, ester, alcool.... Elle se rencontre évidemment plutôt en milieu organique.

Le dispersant doit bien évidemment être soluble dans le solvant sélectionné. Il doit en outre satisfaire aux exigences suivantes :

- compatibilité avec les polymères introduits ultérieurement (liant et plastifiant).
- inertie chimique vis-à-vis de la poudre et du support de coulage.

Ainsi, le dispersant assure la stabilité des suspensions en améliorant la dispersion; il permet d'augmenter la proportion de poudre dans la barbotine tout en préservant une viscosité compatible avec les impératifs du coulage. Le choix du milieu organique, moins favorable aux phénomènes électrostatiques, conduit à l'utilisation de dispersants agissant par effet stérique [6]. Le dispersant utilisé est l'huile de poisson de mer de menhaden MFO (Menhaden Fish Oil, acheté auprès de Richard E. Mistler, Inc; MORRISVILLE, PA, U.S.A.)

Il est nécessaire d'introduire une quantité suffisante de dispersant afin de recouvrir la totalité de la surface de chaque grain. De cette manière, l'effet répulsif dû à l'encombrement stérique est optimisé (figure I-14).

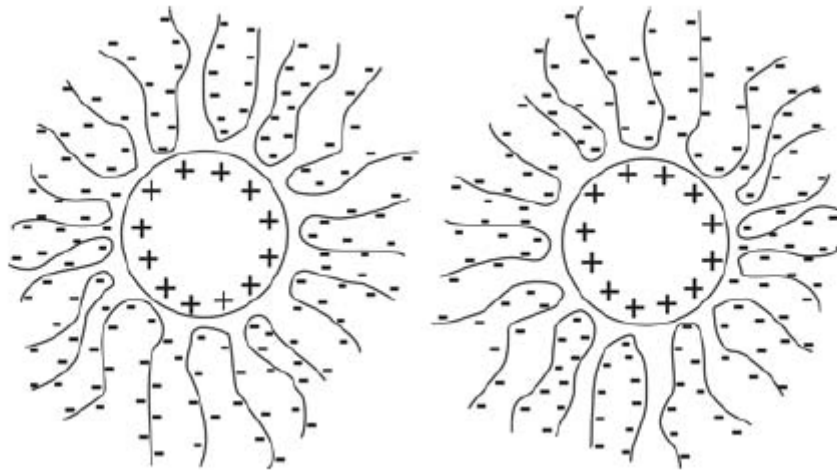


Figure I-14: particules entourées d'un nuage de longues chaînes.

Si la quantité est insuffisante, des ponts se créent entre différentes particules (figure I-15) : l'agglomérat résultant présente un volume plus élevé et la sédimentation est alors plus rapide

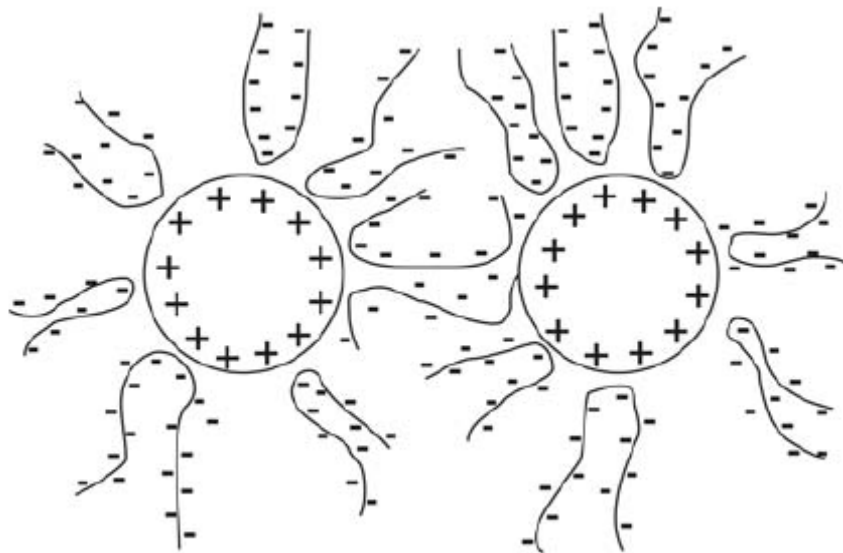


Figure I-15: pontage entre particules

I.4.3 Les polymères

Les polymères ajoutés à la dispersion initiale sont de deux types : liant et plastifiant. Le rôle du liant consiste à apporter, après évaporation des solvants, une tenue mécanique à la feuille coulée. Il doit être soluble dans le solvant de dispersion et éviter la formation de craquelures, bulles ou défauts. Le liant utilisé est le Polyvinyl Butyral, Grade B-98 (PVB) acheté auprès de Richard E. Mistler, Inc; MORRISVILLE, PA, U.S.A. C'est un polymère utilisé dans les applications de coulage en bande; il est préparé à partir d'alcool polyvinylique par réaction avec le butyraldéhyde (Figure I-16).

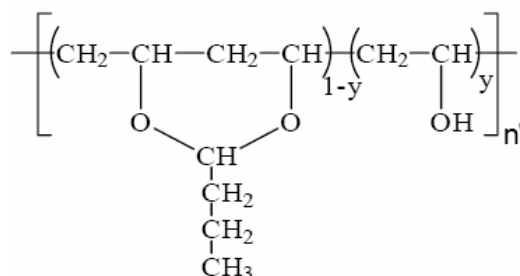


Figure I-16 : structure du PVB

| Général [w1] | |
|--------------------------|--|
| Symbole | PVB |
| Nom complet | Polyvinyl Butyral |
| Formule chimique | C ₁₀ H ₁₈ O ₆ |
| Masse atomique | 234.246 g/mol |
| Apparence | Granulés (poudre blanche) |
| Propriétés | |
| Densité | 1.1 g/cm ³ |
| Température d'ébullition | 300 °C |
| Sécurité | |
| Dangers | inflammable, toxique par ingestion et inhalation |

| Général [w1] | |
|--------------------------|--|
| Symbole | BBP |
| Nom complet | phtalate de butylbenzyle (Butyl Benzyl Phthalate) |
| Formule chimique | $C_{19}H_{20}O_4$ |
| Masse molaire | 312.35 g/mol |
| Apparence | liquide incolore |
| Propriétés | |
| Densité | 1.12 g/cm ³ (liquide) |
| Température d'ébullition | 370 °C |
| Sécurité | |
| Dangers | inflammable, toxique par ingestion et inhalation, réagit avec les acides forts et les oxydants forts |

I.5) Coulage en bande

I.5.1 Préparation de la barbotine

La préparation des barbotines a été réalisée à l'aide d'une tourne jarre (figure I-18)



Figure I-18 : schéma d'un mélangeur tourne jarre.

Les jarres utilisées sont en plastique, et contiennent chacune des billes en acier (20 % du volume de la jarre) pour aider à la dispersion (figure I-19)

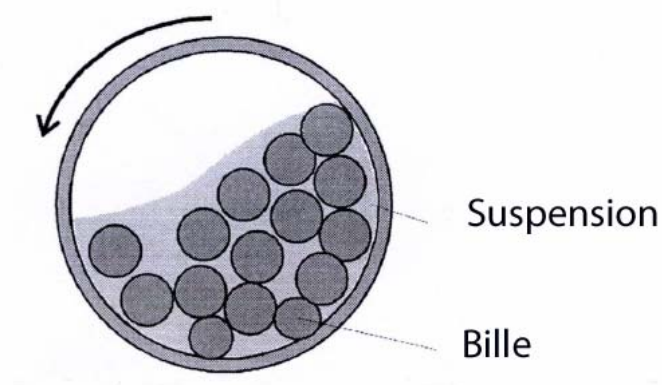


Figure I-19: intérieur d'une jarre

La préparation se fait en trois étapes (Figure I-20):

- dispersion de la poudre dans un mélange de solvant et de dispersant durant 4heures (le mélange est passé à l'ultrason durant deux minutes avant la dispersion)
- ajout des polymères puis dissolution et homogénéisation pendant 23heures.
- dégazage pour éliminer les bulles d'air en suspension dans la barbotine par rotation lente pendant 1heure.

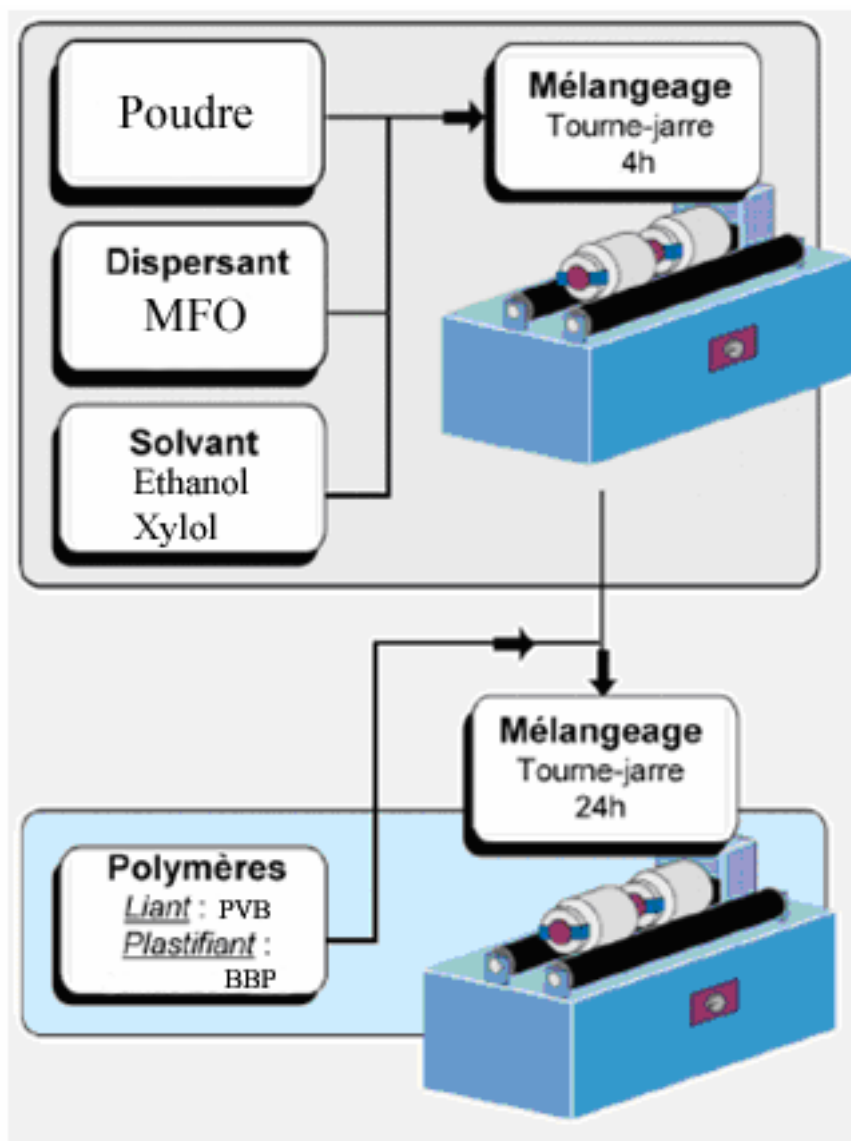


Figure I-20: étape nécessaire à l'obtention d'une barbotine

I.5.2 Coulage de la barbotine

Avant d'effectuer le coulage en bande, la barbotine est mise sous vide afin d'extraire l'air. La figure I-21 montre la différence entre deux bandes: la première est une bande obtenue à partir d'une barbotine mise sous vide; la deuxième est obtenue à partir d'une barbotine contenant de l'air (on note bien les bulles d'air présentes dans la bande).

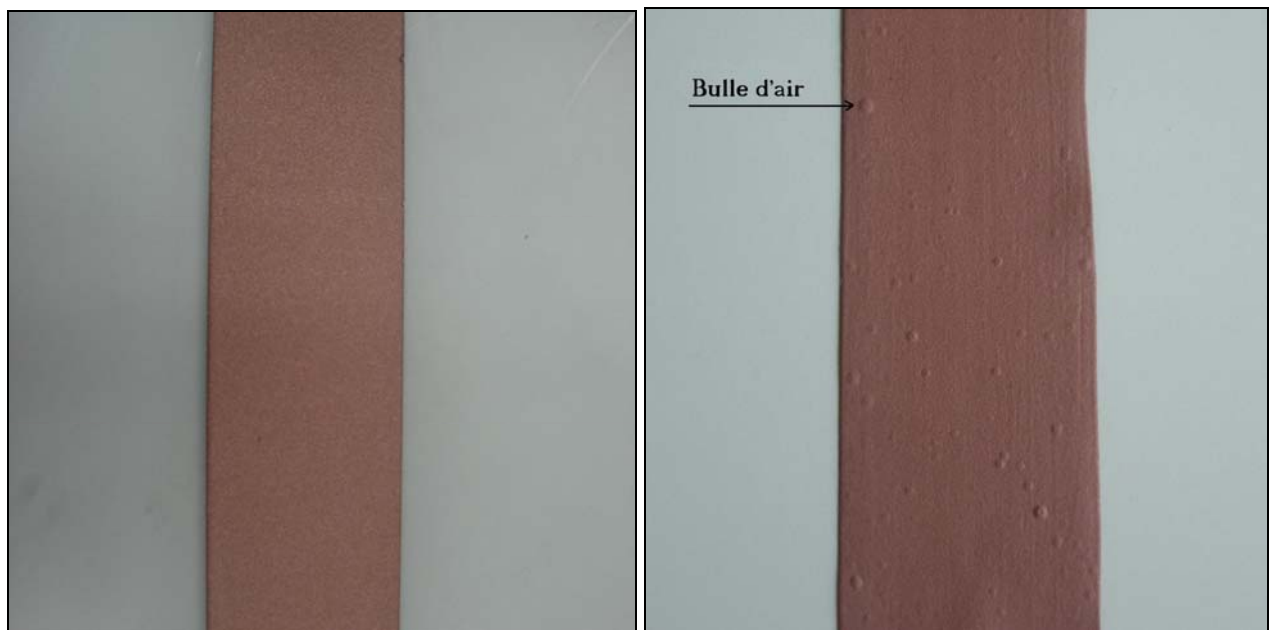


Figure I-21: deux bandes

La figure I-22, réalisée avec le microscope optique (100:1), montre l'effet d'une bulle d'air sur la structure d'une pièce de bande frittée.

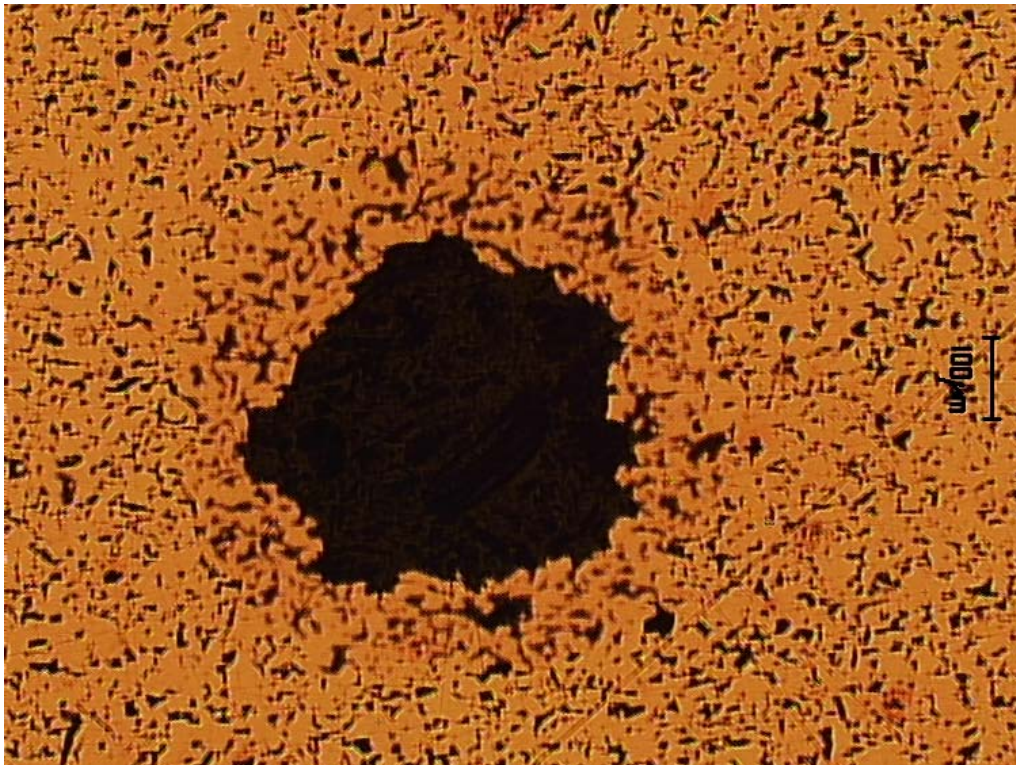


Figure I-22: effet d'une bulle d'air (surface de la bande frittée)

Pour le coulage des barbotines, nous avons utilisé un banc de coulage à sabot immobile (Figure I-23) d'une largeur de 10 cm.

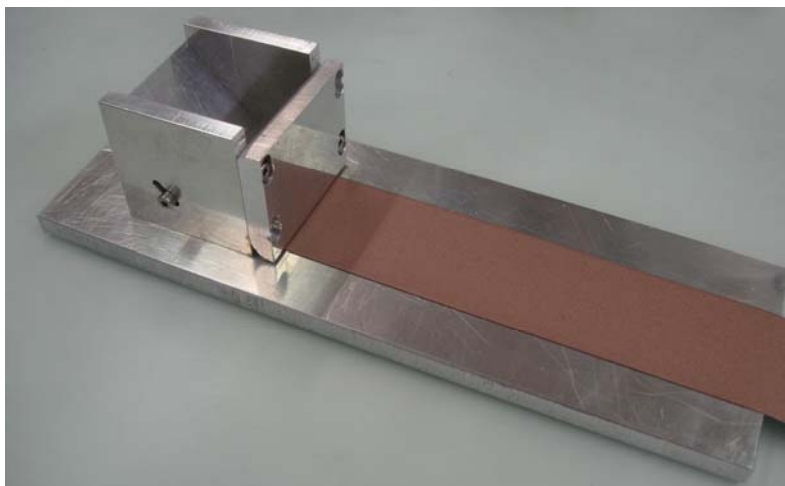


Figure I-23: banc de coulage de la barbotine

Sur le sabot se déplace une feuille mince de polypropylène. La hauteur du couteau du sabot a été fixée à 1,2 mm, les bandes obtenues après séchage ont une épaisseur d'environ 0,6 mm.

I.6) Le séchage dans le coulage en bande

I.6.1 Mécanisme du séchage: retrait et perte de masse

Le séchage est une étape critique du procédé de fabrication du coulage en bande: il doit à la fois être rapide et ne pas générer de fissuration dans la bande.

Le séchage des bandes a été effectué sous atmosphère ambiante (figure I-24).

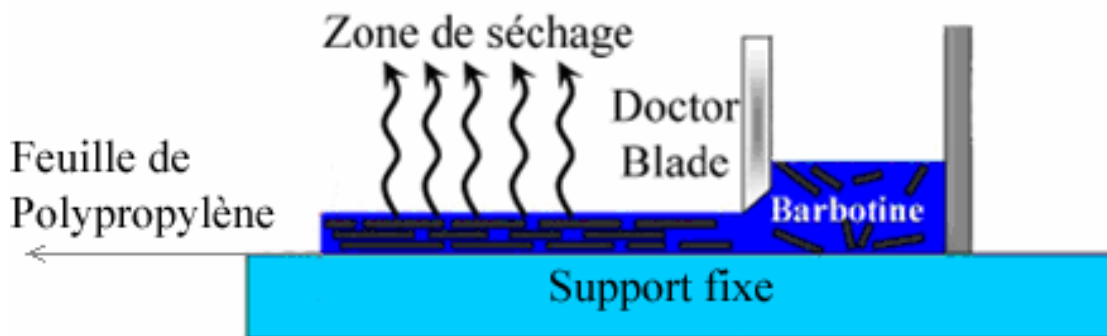


Figure I-24: Schéma du banc de coulage

Après coulage en bande, la couche déposée est constituée de particules (métallique, céramique, liant et plastifiant) et d'une phase liquide (solvant) qui remplit les espaces libres. L'évaporation de ce liquide au cours du séchage va provoquer le réarrangement des particules qui vont se rapprocher les unes des autres. Ainsi le retrait est étroitement lié à la cinétique d'évaporation [7].

Donc durant le séchage des suspensions déposées par coulage en bande, la bande crue (corps vert) obtenue subit une perte de masse et un retrait dus à l'évaporation. La presque totalité du retrait s'effectue selon l'axe perpendiculaire au plan de coulage. En effet, le retrait dans le plan de coulage est négligeable car la bande adhère sur le support polypropylène.

Conjointement à la perte de masse, la bande subit un retrait pendant le séchage qui est schématisé sur la Figure I-25. Dans un premier temps, la variation de volume de la bande correspond au volume du liquide évaporé, de telle manière que l'interface liquide/gaz se trouve à la surface de la bande [8].

Le retrait est une fonction linéaire du temps ; il se stabilise après une certaine durée de séchage. L'arrêt du retrait correspond à l'apparition de porosités dans la bande puisque la perte du solvant n'est plus compensée par la réduction du volume.

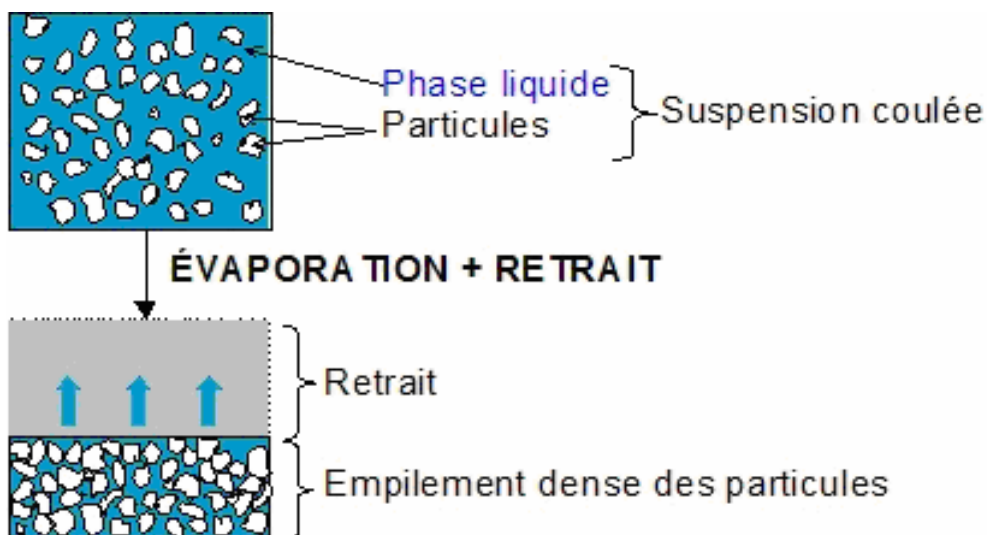


Figure I-25: Schéma de l'évolution de la bande coulée au cours du séchage.

La perte de masse et le retrait sont les deux phénomènes les plus visibles qui accompagnent le séchage des bandes coulées. L'étude de leurs cinétiques permet d'approcher un premier aspect du mécanisme de séchage.

Dans le but d'enregistrer le retrait et la perte de masse en fonction du temps, une caméra et une balance électronique Mettler PM 480 Deltarange ont été utilisés.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure I-26. La suspension est déposée par coulage en bande sur un support polypropylène. Après coulage, le support est rapidement placé sur la balance, sous la caméra. La masse mesurée par la balance décroît avec l'évaporation du solvant pendant le séchage. Ainsi, la perte de masse et le retrait de la bande coulée peuvent être visualisés et enregistrés au cours du temps grâce à une interface informatique.

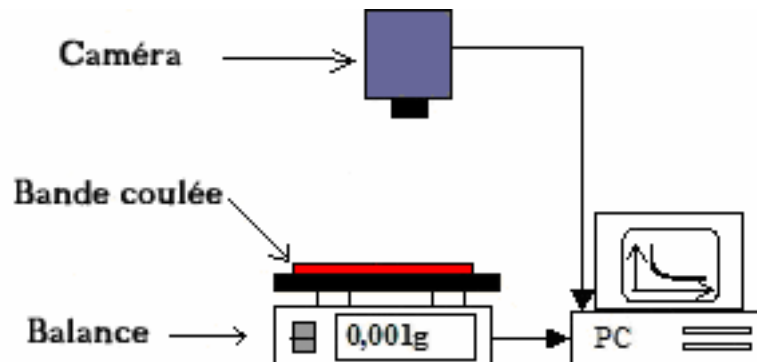


Figure I-26: Représentation schématique des mesures du retrait et de la perte de masse.

La figure I-27 représente la cinétique de perte de masse d'une bande coulée de 7g de poids. On constate que le solvant s'évapore complètement après 166 minutes (10000 s). Après ce temps la masse de la bande reste constante.

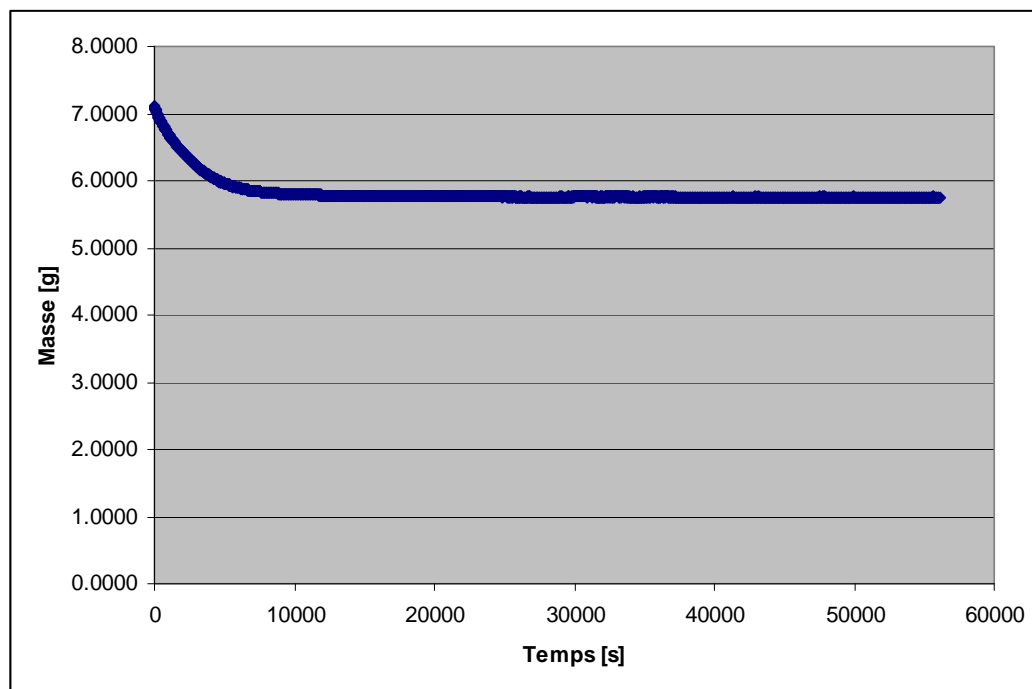


Figure I-27: schéma du perte de masse d'une bande crue

La figure I-28 présente deux photos de la même bande et en montre le retrait: la première photo est prise juste après le coulage, la deuxième après 15 heures.

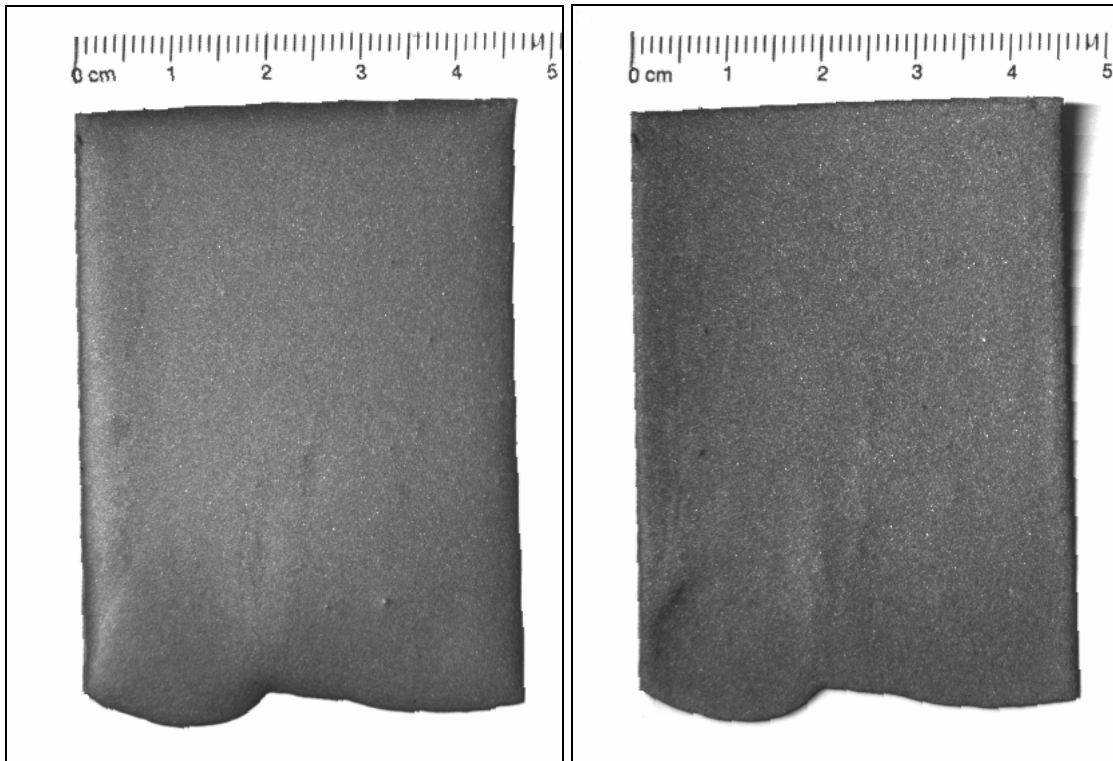


Figure I-28: schéma illustrant le retrait de la bande (à gauche: première photo)

Le retrait est vu aussi latéralement comme le montre la figure suivante (figure I-29).

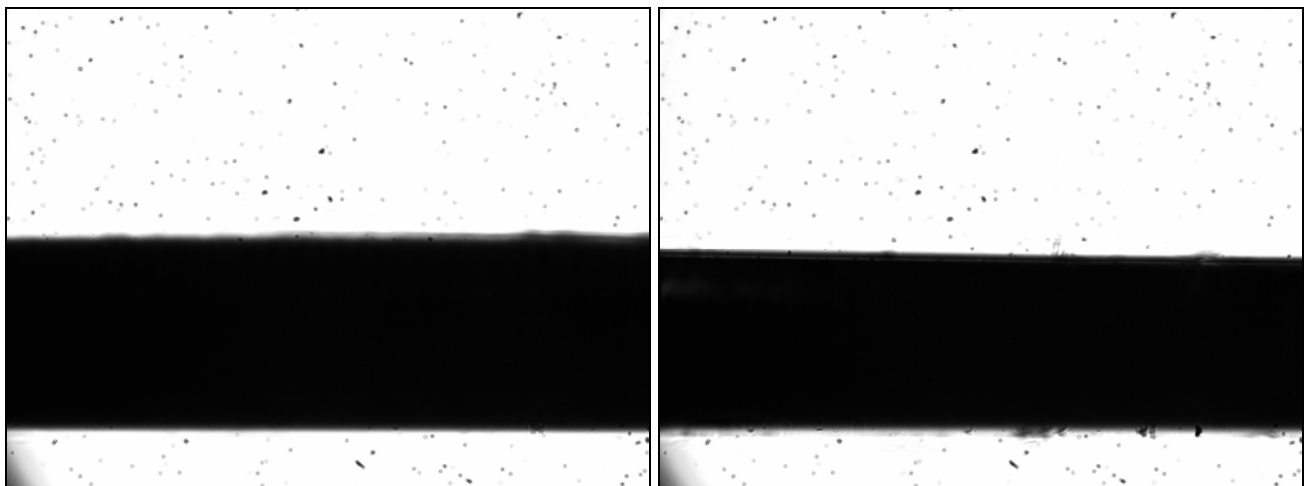


Figure I-29: retrait vu d'une position latéral.

I.6.2 Propriétés de la bande crue (corps vert)

Le liant doit apporter la résistance mécanique, la flexibilité et l'élasticité adéquates aux bandes crues. La bande crue doit présenter une résistance et une flexibilité suffisantes pour qu'elle puisse se décoller du support de coulage et être manipulée sans se fracturer.

La résistance mécanique permet également aux bandes de supporter les différents traitements qu'elles doivent subir lors du processus de fabrication (découpage, impression, laminage, poinçonnage, ...) [9]. De plus, un certain degré d'élasticité est nécessaire pour le contrôle dimensionnel des bandes crues [10].

En effet, les bandes crues subissent inévitablement des contraintes lors du procédé de fabrication. Ces contraintes peuvent provoquer des variations de dimension qui, si elles ne sont pas réversibles, se transforment en défauts permanents.

Généralement, les travaux effectués sur ce thème montrent une augmentation de la résistance mécanique de la bande avec la quantité de liant, et une élongation qui augmente avec l'augmentation de la quantité de plastifiant au détriment de la résistance mécanique du matériau [11].

Dans ce travail, les bandes obtenues se décolle facilement de la surface de dépôt après l'évaporation du solvant; de plus, elles sont souples et flexibles.

Avant les traitements thermiques, les bandes sont découpées aux dimensions désirées (figure I-30)

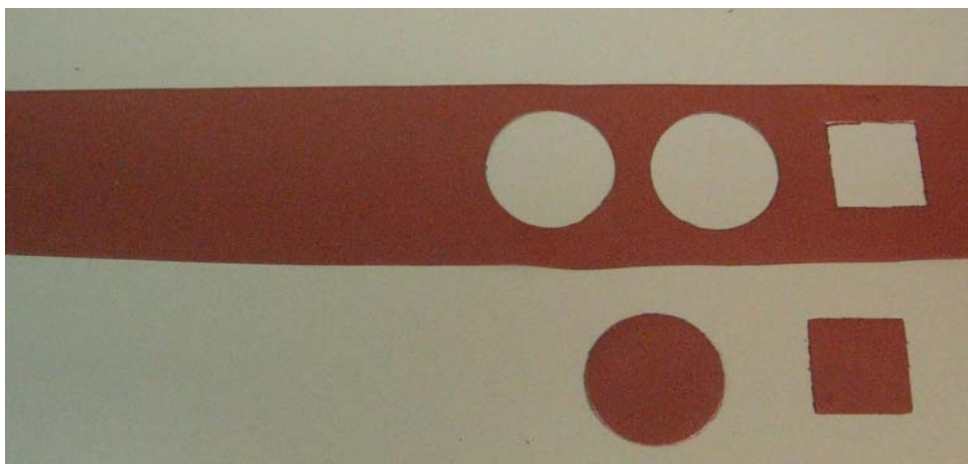


Figure I-30: bande crue découpée

I.7) Traitements thermiques

I.7.1 Cycle de déliantage

Le déliantage est un traitement (thermique, catalytique, ...) appliqué au corps vert afin d'éliminer le liant sans induire de contraintes supplémentaires dans la pièce.

Au cours du déliantage, la cinétique d'élimination des composés organiques est longue. La vitesse de montée en température est généralement d'une fraction de degré à un degré par minute et la durée du déliantage est de plusieurs heures. Elle dépend des dimensions de la pièce. Plus la pièce est grosse, plus le déliantage est long.

Afin de déterminer le profil thermique nécessaire à un bon déliantage des bandes crues, des mesures ATG (analyse thermogravimétrique) et ATD (analyse thermodifférentielle) ont été effectuées sur les bandes jusqu'à 1100°C.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques. Cette analyse est souvent couplée avec une analyse thermogravimétrique (ATG) qui détermine les pertes ou les gains de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage.

Ainsi, réaliser une analyse ATG est particulièrement intéressant dans l'étude de la décomposition des hydrates, des carbonates, des produits organiques...

Donc, connaissant la température de décomposition d'une substance, cette analyse permet de déterminer son poids contenu dans un matériau.

L'appareil utilisé est le SETARAM TAG 24 équipé de deux fours symétriques et d'une balance B24 (figure I-31)



Figure I-31: Analyseur thermogravimétrique

Un échantillon est posé sur la microbalance; en chauffant l'échantillon ainsi que la référence, on obtient la différence de masse en fonction de la température.

Le résultat est représenté dans la figure I-32.

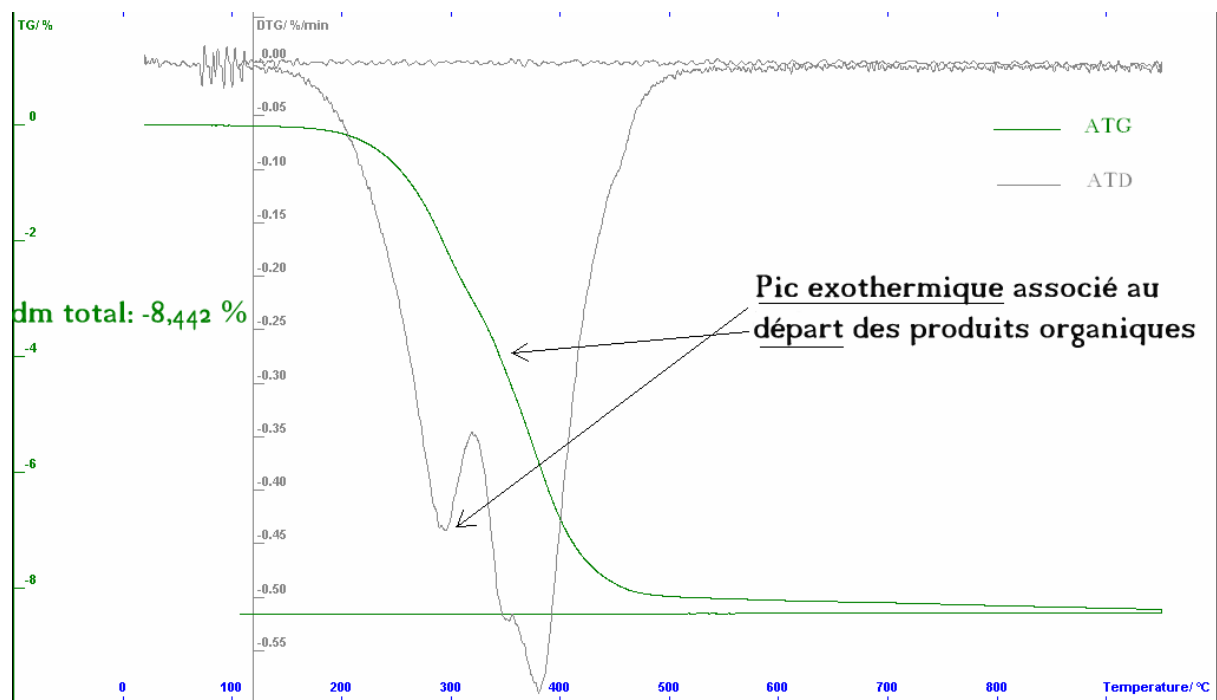


Figure I-32 : Analyse ATG et ATD du PVB sous Argon pour une montée de 5°C/min

La température de fin d'élimination des produits organiques (liant + plastifiant) est comprise entre 450 et 500°C. Le profil de perte de masse présente trois zones distinctes [12]:

- élimination de l'eau avant 200°C,
- départ de CO₂ et de butoxydes par oxydation pour des températures inférieures à 350°C,
- dégagement d'hydrocarbures légers insaturés jusqu'à 500°C.

Ces étapes se traduisent chacune par un pic exothermique sur la courbe d'ATD correspondante.

Cette analyse nous permis de constater que la majorité du liant se dégrade entre 200°C et 500°C

Le profil thermique du déliantage a été fixé comme suit :

- une montée à 6°C/min jusqu'à 180°C
- une montée à 1°C/min jusqu'à 300°C
- un palier d'une heure à 300°C
- une montée à 1°C/min jusqu'à 500 °C

La durée totale du cycle de déliantage est de 6 heures et 50 minutes (figure I-33).

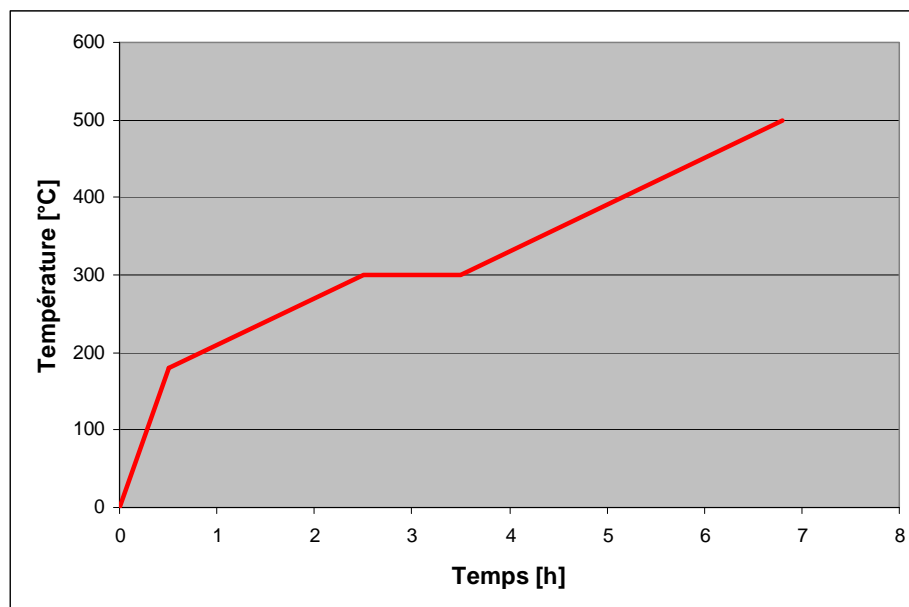


Figure I-33: cycle de déliantage des bandes crues

I.7.2 Cycle de frittage

Le frittage est défini comme un procédé thermique qui augmente la résistance d'une masse de poudre (corps vert ou brun) par soudage de particules adjacentes, via un phénomène de diffusion au niveau de joint des grains (figure I-34).

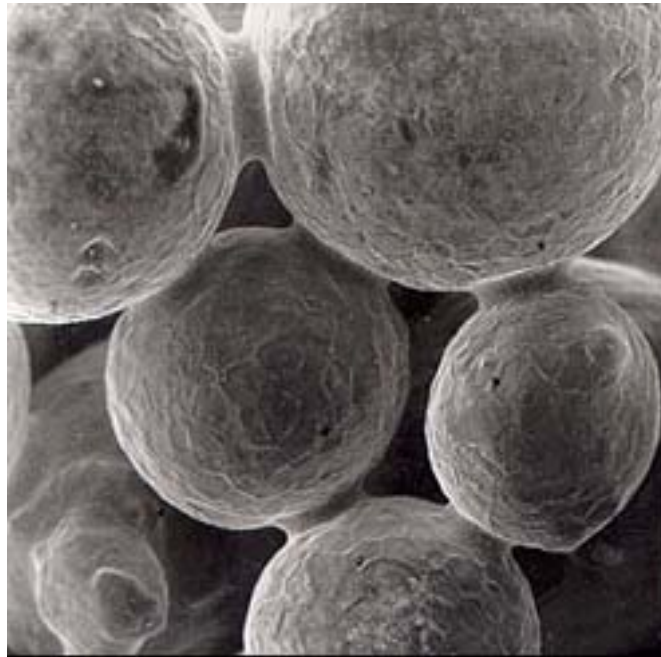


Figure I-34 : phénomène de diffusion au niveau de joint de grains

La plupart des propriétés du corps vert sont augmentées, en particulier la densité.

L'élimination des interfaces solide-vapeur autrement dit la réduction des pores conduit à la formation d'interfaces solide-solide, c'est-à-dire à la création des joints de grains (figure I-35). Ce phénomène s'accompagne d'une diminution des dimensions de la pièce correspondant à une augmentation de la densité de la pièce frittée.

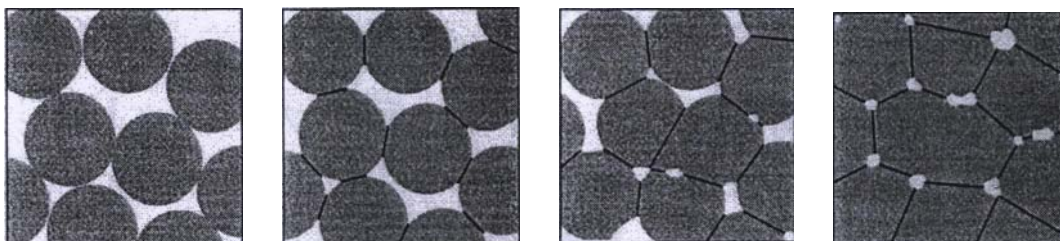


Figure I-35: les phases du frittage

La température de frittage est toujours inférieure au point de fusion du composant principal; en général, elle est comprise entre $0,6$ et $0,8 \times T_f$ (température de fusion en Kelvin).

Le frittage est l'opération la plus importante du processus de fabrication, car de lui découle les principales caractéristiques mécaniques des pièces fabriquées.

Les pièces ont été déliantées et frittées dans le même four sous atmosphère d'azote.

Le four utilisé est le SOLO – 111 (figure I-36), il permet de réaliser des frittages jusqu'à 1150°C , sous atmosphère contrôlée (N_2).



Figure I-36: four de frittage SOLO - 111

Le cycle de frittage utilisé dans ce four a une durée de 14 heures, il est représenté dans la figure I-37.

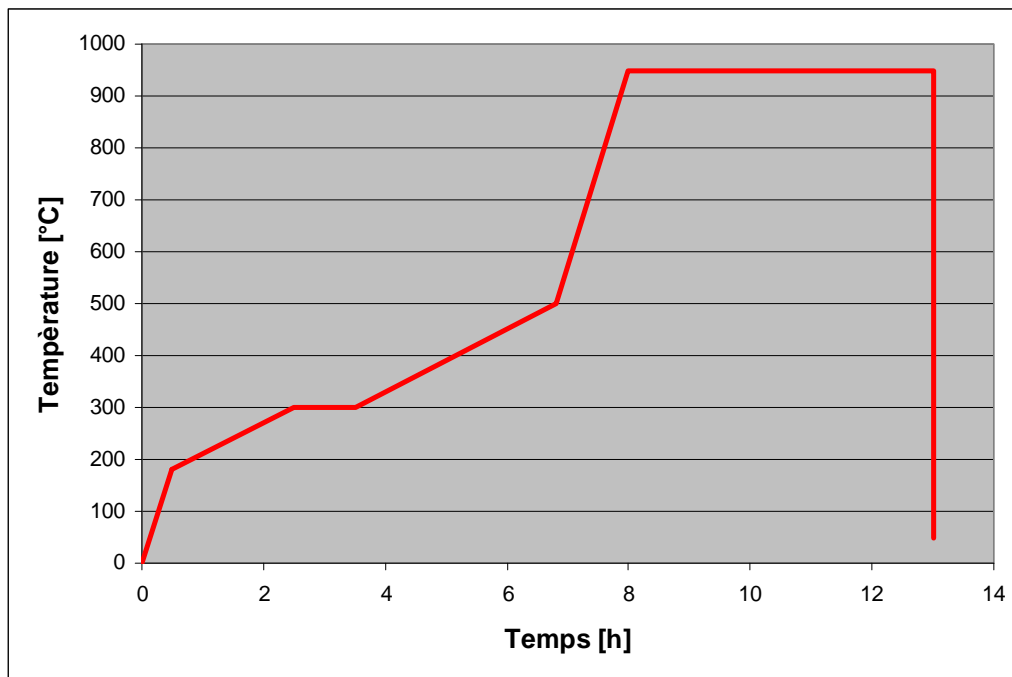


Figure I-37: cycle de frittage des bandes crues

À partir du cycle de déliantage on réalise :

- une montée à 6°C/min jusqu'à 950°C
- un palier de 5 heures à 950°C
- un refroidissement rapide jusqu'à température ambiante.

I.7.3 Pressage à chaud

Pour améliorer encore la texture et la densité, les bandes sont pressées à chaud.

La presse utilisée est la SINTRIS 10 ST/V (figure I-38)



Figure I-38: Photo de la SINTRIS 10 ST/V et de la matrice utilisée

Caractéristique technique de la presse:

- type de machine :
 - pression appliquée : 50 MPa
 - température max utilisée : 950°C
 - matrice : graphite 30 mm de diamètre
 - conditions de frittage : sous vide

Le cycle de frittage utilisé dans cette presse est représenté dans la figure I-39.

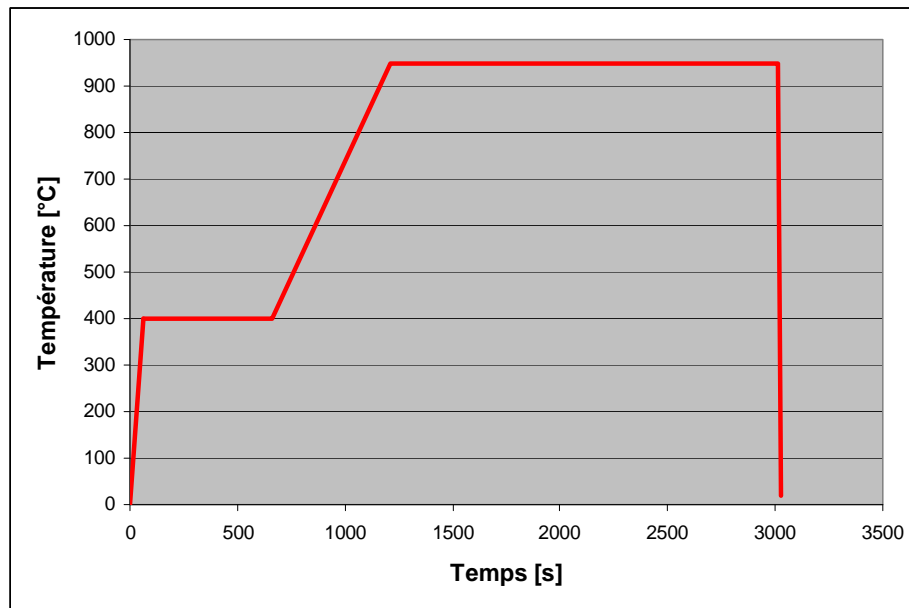


Figure I-39: cycle de frittage des bandes crues sous pression

Donc le profil thermique du déliantage est comme suit :

- une montée à 400°C pendant 60 secondes
- un palier à 400°C pendant 600 secondes
- une montée à 1°C/sec jusqu'à 950°C (durée 550 secondes)
- un palier de 1800 secondes à 950°C
- un refroidissement pendant 20 secondes

La durée totale du cycle de frittage est de 3030 secondes (figure I-39).

Chapitre II : Réalisation des bandes

II.1) Barbotine à base de cuivre

Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre qui possède une haute conductivité thermique et électrique. Il est un des rares métaux qui existe à l'état natif: ce fait d'ailleurs explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfo-sel. Le cuivre pur est très ductile (élongation à la rupture élevée).

Ses propriétés sont reportées dans le tableau suivant¹:

| Général | |
|-------------------------------|---|
| Nom, Symbole, Numéro atomique | cuivre, Cu, 29 |
| Groupe, Période, Bloc | 11, 4, d |
| Masse volumique | 8,960 g/cm ³ |
| Propriétés atomiques | |
| Structure cristalline | Cubique face centrée |
| Propriétés physiques | |
| État ordinaire | solide |
| Température de fusion | 1084,6 °C (1357,6 K) |
| Température de vaporisation | 2567 °C (2840 K) |
| Volume molaire | 7,11×10 ⁻⁶ m ³ /mol |
| Propriétés mécaniques | |
| Module de Young | E = 115 GPa |
| Résistance mécanique | Rm = 200 – 410 MPa |
| Divers | |
| Chaleur massique | 380 J/(kg·K) |
| Conductivité électrique | 59,6×10 ⁶ S/m |
| Conductivité thermique | 401 W/(m·K) |

¹ SWISS METAL

La poudre de cuivre utilisée pour la réalisation de la barbotine a les caractéristiques suivantes:

| | |
|--|-------------------------------|
| Composé | Poudre de cuivre |
| Fournisseur | Alfa Aesar |
| Désignation | -325 mesh (10% max +325 mesh) |
| Taille moyenne des grains de poudre d_{50} | 21,75 μm |
| Surface spécifique BET | 0,1994 m^2/g |

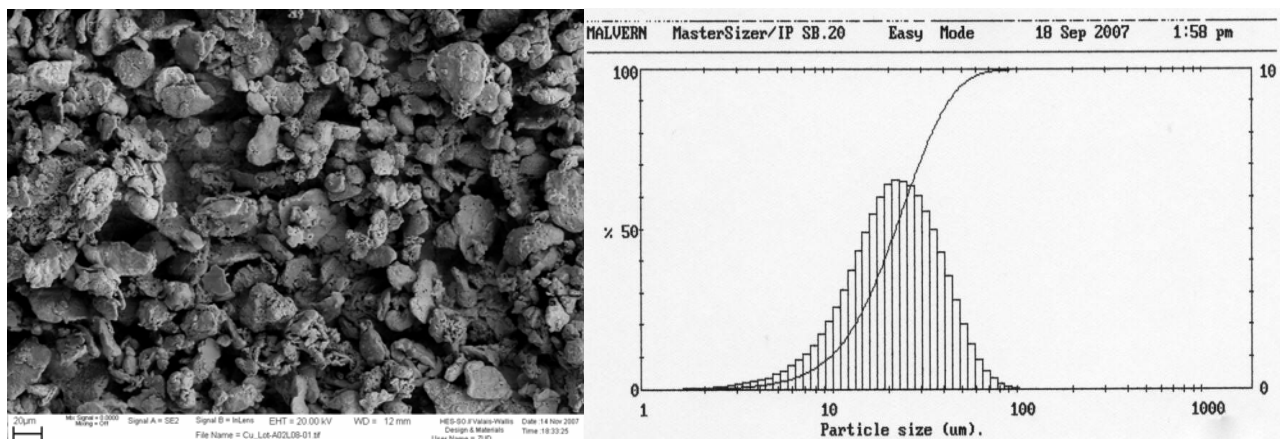
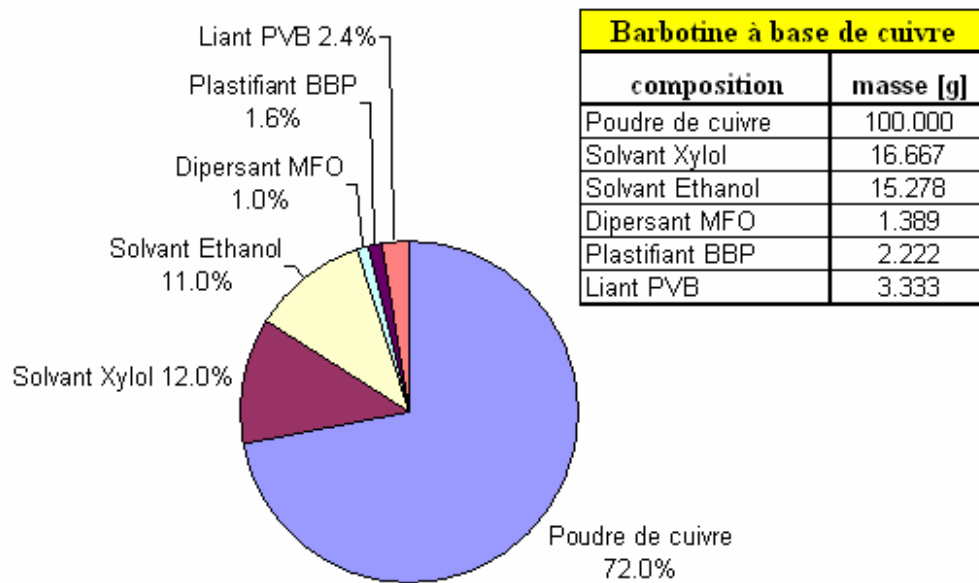


Figure II-1: poudre de cuivre

Notre démarche a consisté à adapter (avec de légers changements) les conditions déjà utilisées dans le travail de diplôme de Yassin Öner².

Les quantités utilisées pour la réalisation d'une barbotine à base de poudre de cuivre avec les pourcentages massiques et volumiques sont reportées dans l'annexe B.

² Yassin Öner, Parameterbestimmung zur Herstellung von metallischen Folien auf Kupfer-Basis mit dem Foliengießverfahren (Tape Casting-Prozess), HES-SO, Sion 2007



Pourcentage massique de la composition

Figure II-2: composition de la barbotine à base de cuivre

Cette barbotine a été préparée selon les indications reportées dans le chapitre I.

Une fois la bande prête, deux échantillons ont été découpés.

Le premier échantillon Cu-1 est fritté dans le four SOLO-111 (frittage normal) et le deuxième échantillon Cu-2 a été fritté dans la machine SINTRIS 10 ST/V (frittage sous pression).

Une fois le frittage terminé, les deux échantillons ont été découpés et enrobés afin d'en faire le polissage, pour pouvoir, ensuite, mieux les examiner au microscope optique (figure II-3).

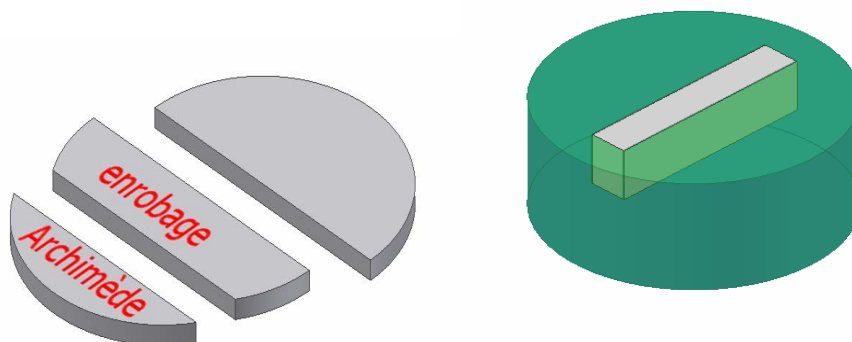


Figure II-3: découpage et enrobage de l'échantillon

Une fois le polissage terminé, les échantillons ont été observés au microscope optique afin d'en examiner la structure interne (cœur).

La figure II-4 (échelle 100:1) montre la structure de l'échantillon Cu-1 (frittage normal).

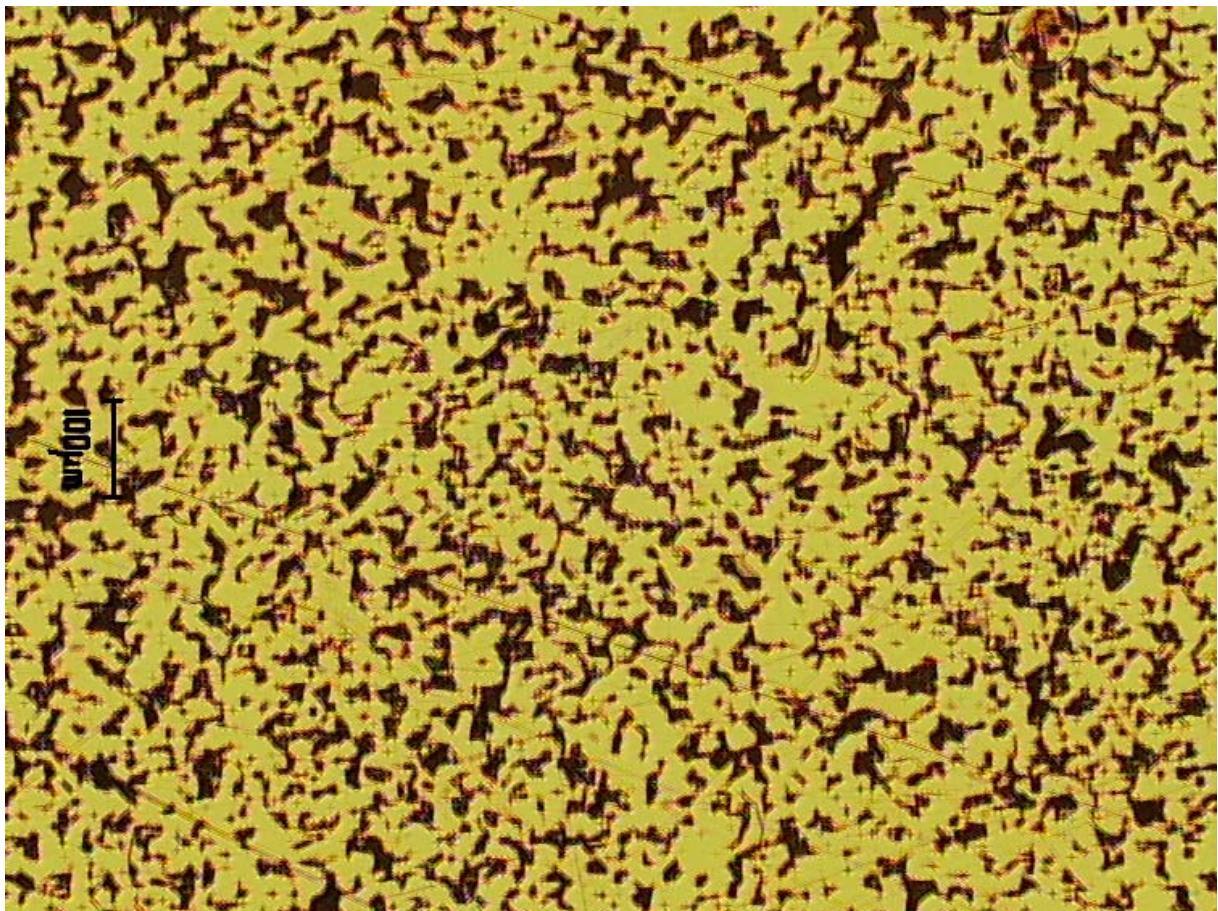


Figure II-4: structure de l'échantillon Cu-1 (cœur)

La figure II-5 (échelle 100:1) montre la structure de l'échantillon Cu-2 (frittage sous pression).

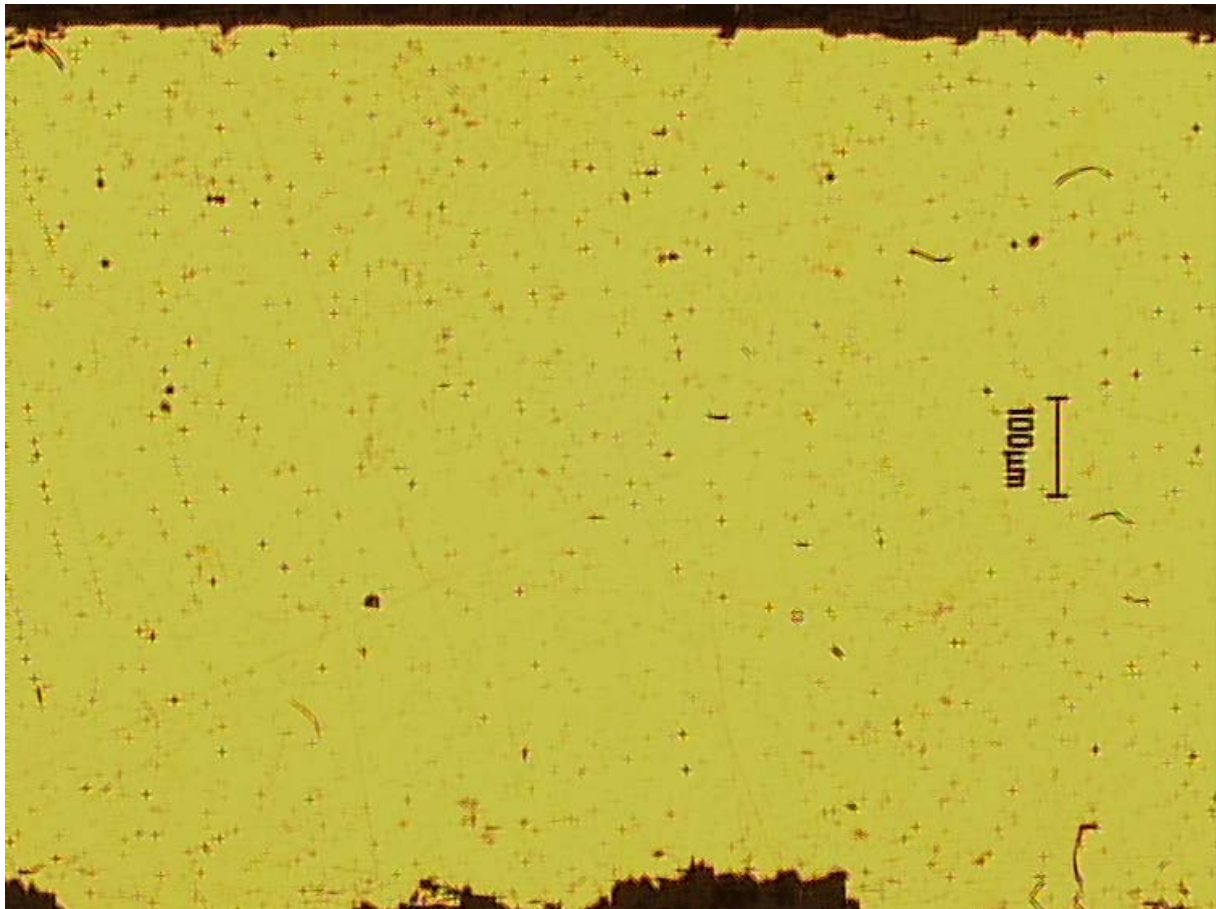


Figure II-5: structure de l'échantillon Cu-2 (cœur)

A première vue on voit bien que l'échantillon Cu-2 fritté sous pression est plus dense que l'échantillon Cu-1 qui a subi un frittage normal; ce dernier présente beaucoup plus de porosités (ouvertes et fermées).

Ce résultat nous a poussés à adapter le frittage sous pression pour pouvoir obtenir des pièces bien denses, et par conséquent possédant de bonnes propriétés mécaniques.

II.2) Barbotines à base de cuivre-graphite (7,5% et 15% volumique)

Le graphite est un polymorphisme du carbone. Sa structure est constituée de plans ou de feuillets hexagonaux non compacts, séparés d'environ 0,34 nm le long de la direction de leur normale (figure II-6).

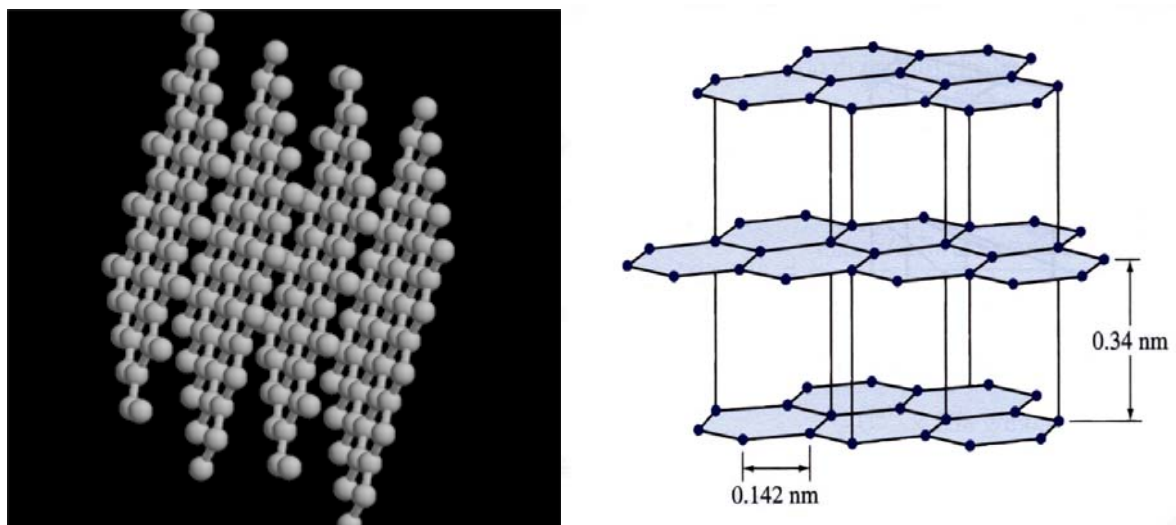


Figure II-6 : Structure cristalline du graphite [13]

Ces plans sont décalés de telle sorte qu'un atome de carbone se projette au milieu d'un hexagone des plans voisins.

Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes, ce qui donne au graphite des propriétés mécaniques élevées dans la direction parallèle aux plans. Les liaisons entre les feuillets selon la normale étant faibles, les feuillets peuvent facilement glisser l'un contre l'autre ce qui confère au graphite ses propriétés lubrifiantes. Si on passe un doigt sur du graphite, on sent une douceur grasse, due au glissement des feuillets de carbone les uns par rapport aux autres (ils se détachent facilement). Quand on écrit avec un crayon "à papier", on laisse sur notre feuille une traînée de minuscules plaquettes de graphite.

Ainsi, grâce à sa structure en feuillets, le graphite possède des propriétés dites « anisotropes ». Ceci signifie, en particulier, que la conductivité électrique du graphite est très différente entre le plan des feuillets et la direction perpendiculaire.

La poudre de graphite utilisée avec la poudre de cuivre pour la réalisation de la barbotine a les caractéristiques suivantes:

| | |
|--|-------------------------------|
| Composé | Poudre de graphite |
| Fournisseur | Merck |
| Désignation | 99,5% $\leq 50 \mu\text{m}$ |
| Taille moyenne des grains de poudre d_{50} | 8,84 μm |
| Surface spécifique BET | 11,3211 m^2/g |

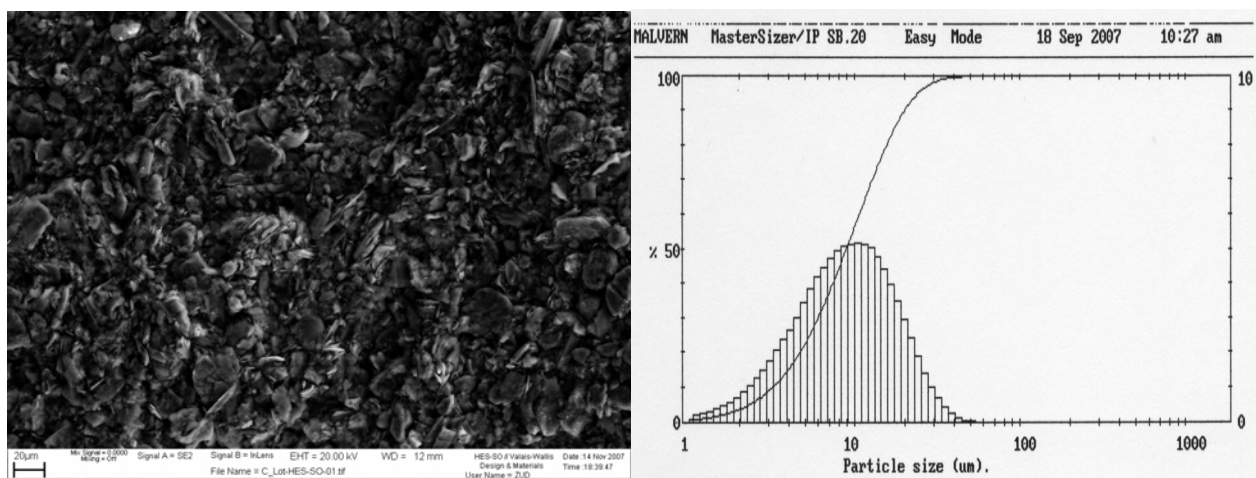


Figure II-7: poudre de graphite

Les quantités utilisées pour la réalisation des deux barbotines à base de Cu-C (7.5% et 15% volumique) avec les pourcentages massiques et volumiques sont reportées dans l'annexe B.

La figure II-8 illustre la composition de la barbotine à base de cuivre-graphite (7,5% volumique).

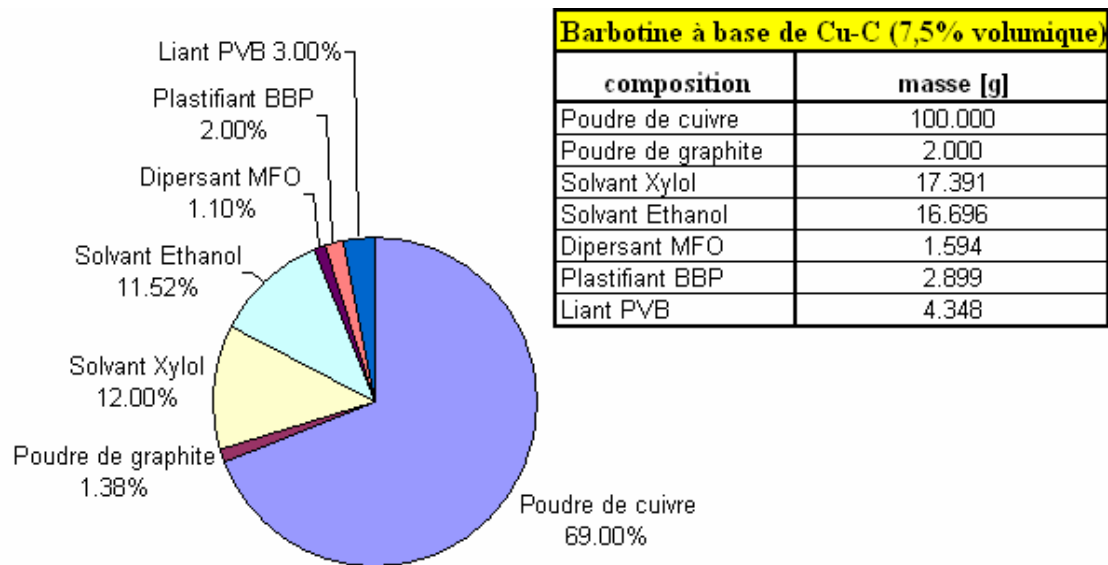


Figure II-8: composition de la barbotine à base de cuivre-graphite (7,5% volumique)

La figure II-9 illustre la composition de la barbotine à base de cuivre-graphite (15% volumique).

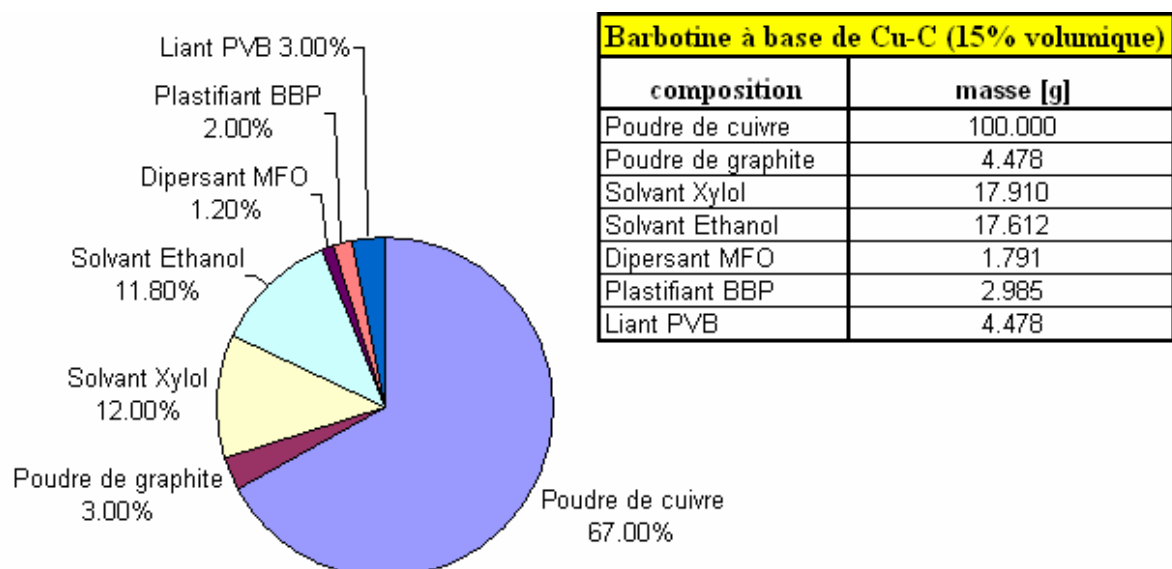


Figure II-9: composition de la barbotine à base de cuivre-graphite (15% volumique)

Ces deux barbotines ont été préparées selon les indications indiquées dans le chapitre I. Une fois les deux bandes prêtes, deux échantillons ont été découpés (un de chaque bande). Le premier échantillon désigné Cu-C7 est découpé de la bande possédant un pourcentage volumique de 7,5% de graphite, tandis que le deuxième échantillon désigné Cu-C15 a été découpé de la bande ayant un pourcentage volumique de 15% de graphite.

Les deux échantillons ont été frittés dans la machine SINTRIS 10 ST/V (frittage sous pression).

Une fois le frittage terminé, les deux échantillons ont été découpés et enrobés afin d'en faire le polissage, pour pouvoir, ensuite, mieux les examiner à l'aide du microscope optique.

La figure II-10 (échelle 500:1) montre la structure de l'échantillon Cu-C7 observé au microscope optique.

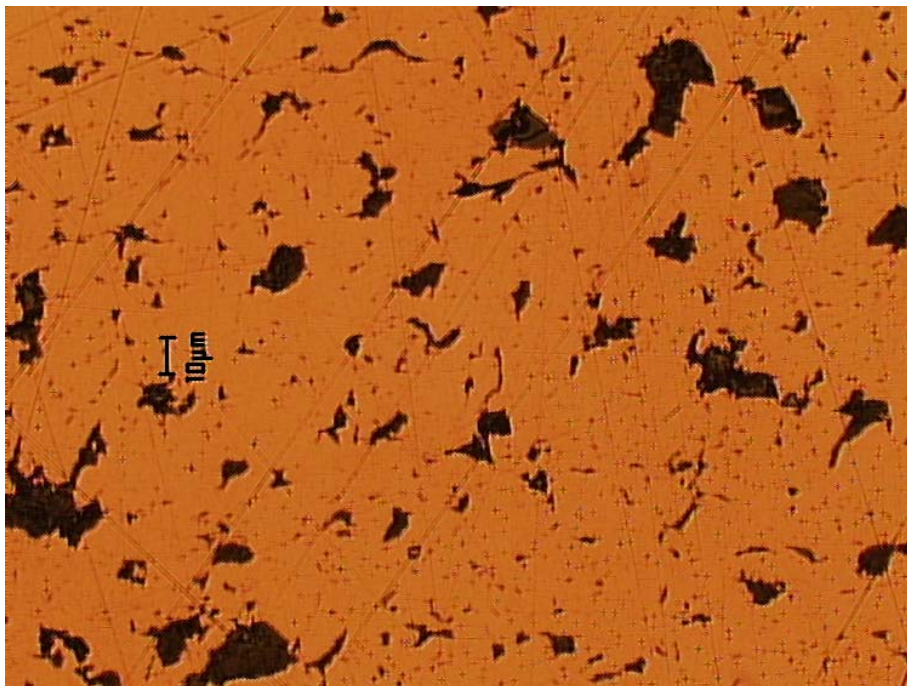


Figure II-10: structure de l'échantillon Cu-C7 (cœur)

La figure II-11 (échelle 500:1) montre la structure de l'échantillon Cu-C15 observé au microscope optique.

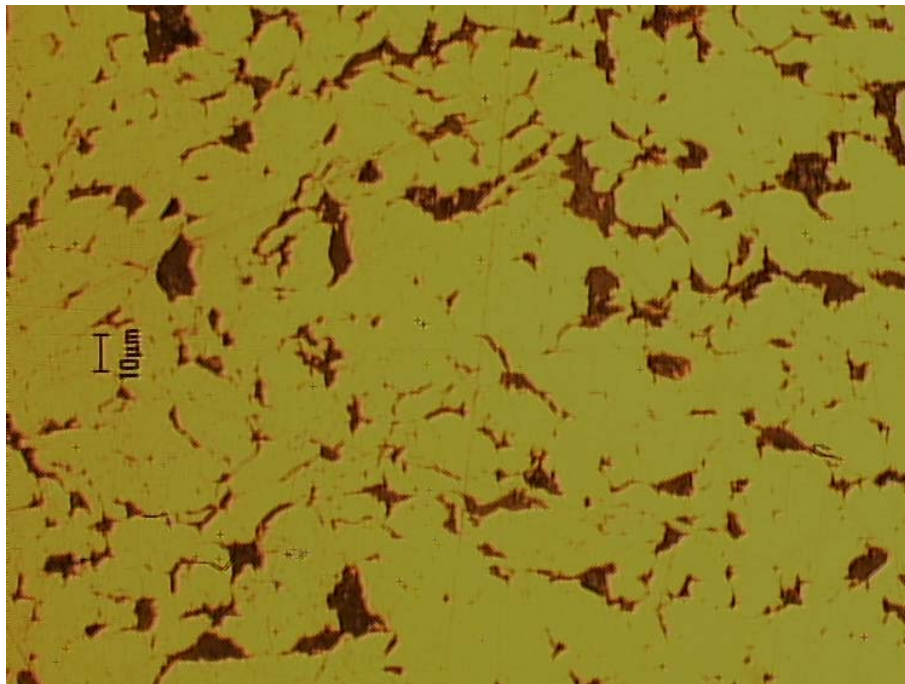


Figure II-11: structure de l'échantillon Cu-C15 (cœur)

II.3) Barbotines à base de Cu-MoS₂(7,5% et 15% volumique)

La molybdénite est le sulfure de molybdène de formule MoS₂; sa liaison intra-couche est essentiellement covalente tandis que l'inter-couche est normalement considérée comme de type Van der Waals, ce qui explique le clivage facile et la faible dureté.

Par rapport aux autres sulfures, la molybdénite est un conducteur relativement médiocre ; sa résistivité est très anisotrope à cause de sa structure en couches.

Les cristaux de molybdénite sont lamellaires, flexibles et séparables en leurs plans; ils ressemblent à des couches de papier d'aluminium. La molybdénite est le minéral de molybdène le plus important, utilisé comme lubrifiant solide (comme le graphite).

Le molybdène est utilisé comme élément d'alliage pour les aciers.

| Sulfure de molybdène (Molybdénite) | |
|------------------------------------|------------------------|
| Formule brute | MoS ₂ |
| Identification | |
| Masse moléculaire | 160.07 g/mol |
| Couleur | gris argenté, noir |
| Système cristallin | Hexagonal |
| Clivage | parfait |
| Densité | 4.80 g/cm ³ |

La poudre de sulfure de molybdène (MoS₂) utilisée avec la poudre de cuivre pour la réalisation de la barbotine a les caractéristiques suivantes:

| | |
|---|--------------------------------------|
| Composé | Poudre de MoS ₂ |
| Fournisseur | Alfa aesar |
| Désignation | -325 Mesh powder, 99% (metals basis) |
| Taille moyenne des grains de poudre d ₅₀ | 4,28 µm |
| Surface spécifique BET | 4,4196 m ² /g |

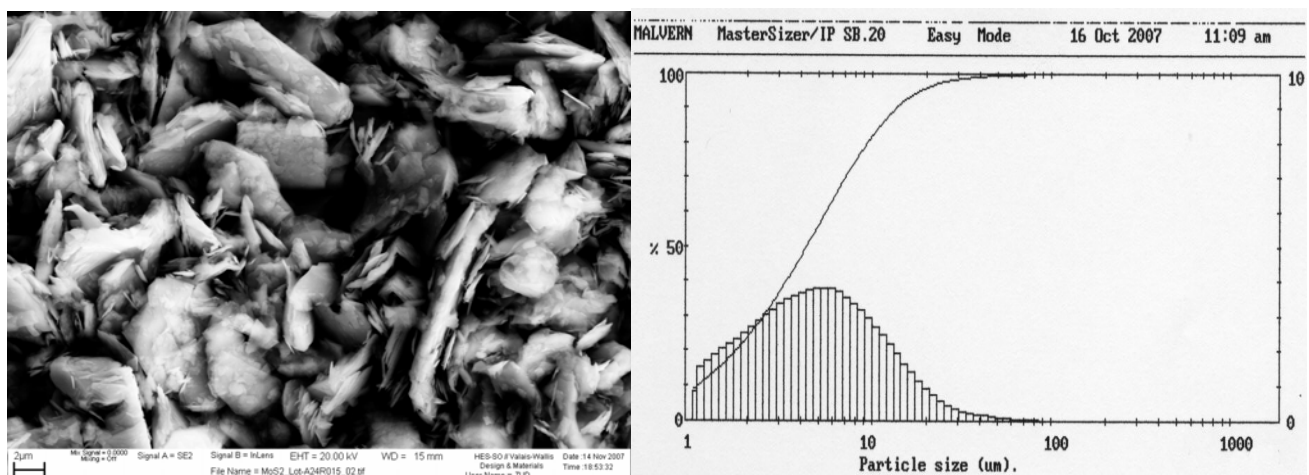
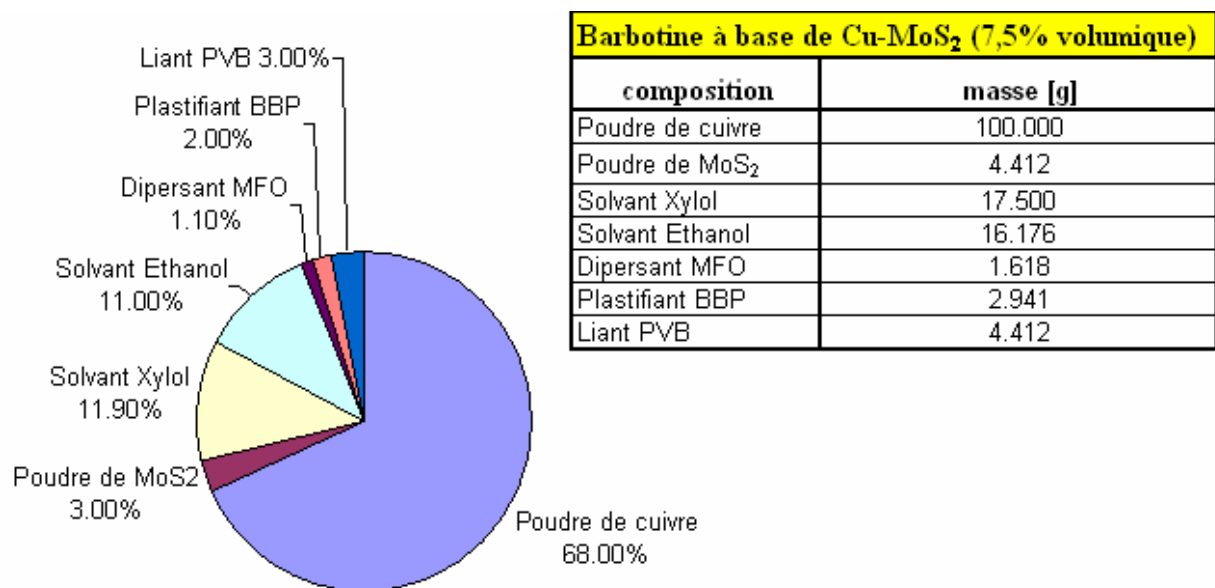


Figure II-12: poudre de MoS₂

Les quantités utilisées pour la réalisation des deux barbotines à base de Cu-MoS₂ (7.5% et 15% volumique) avec les pourcentages massiques et volumiques sont reportées dans l'annexe B.

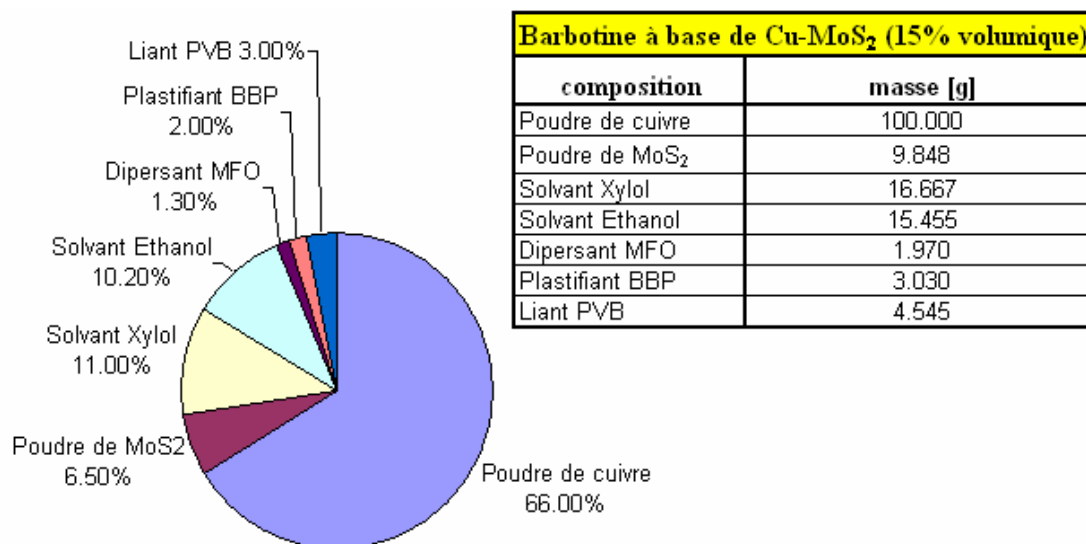
La figure II-13 illustre la composition de la barbotine à base de Cu-MoS₂ (7,5% volumique).



Pourcentage massique de la composition

Figure II-13: composition de la barbotine à base de Cu-MoS₂ (7,5% volumique)

La figure II-14 illustre la composition de la barbotine à base de Cu-MoS_2 (15% volumique).



Pourcentage massique de la composition

Figure II-14: composition de la barbotine à base de Cu-MoS_2 (15% volumique)

Ces deux barbotines ont été préparées selon les indications indiquées dans le chapitre I.

Une fois les deux bandes prêtes, deux échantillons ont été découpés (un de chaque bande).

Le premier échantillon désigné Cu-MoS_27 est ôté de la bande possédant un pourcentage volumique de 7,5% de sulfure de molybdène, tandis que le deuxième échantillon désigné Cu-MoS_{215} a été découpé de la bande ayant un pourcentage volumique de 15% de sulfure de molybdène.

Les deux échantillons ont été frittés dans la machine SINTRIS 10 ST/V (frittage sous pression).

Une fois le frittage terminé, les deux échantillons ont été découpés et enrobés afin d'en faire le polissage, pour pouvoir, ensuite, mieux les examiner à l'aide du microscope optique.

La figure II-15 (échelle 500:1) montre la structure de l'échantillon Cu-MoS_27 observé au microscope optique.

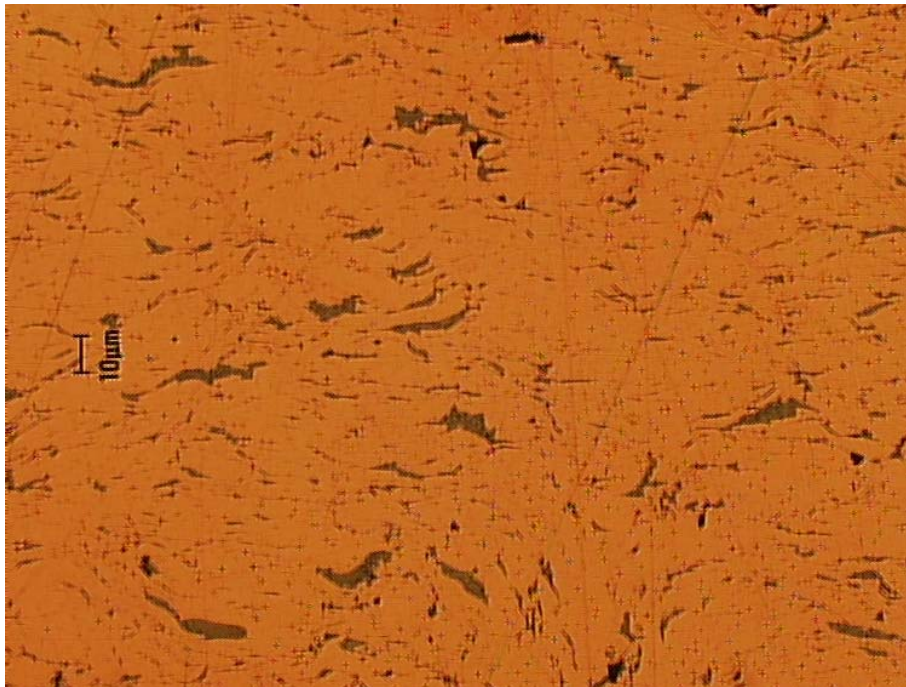


Figure II-15: structure de l'échantillon Cu-MoS₂₇ (cœur)

La figure II-16 (échelle 500:1) montre la structure de l'échantillon Cu-MoS₂₁₅ observé au microscope optique.

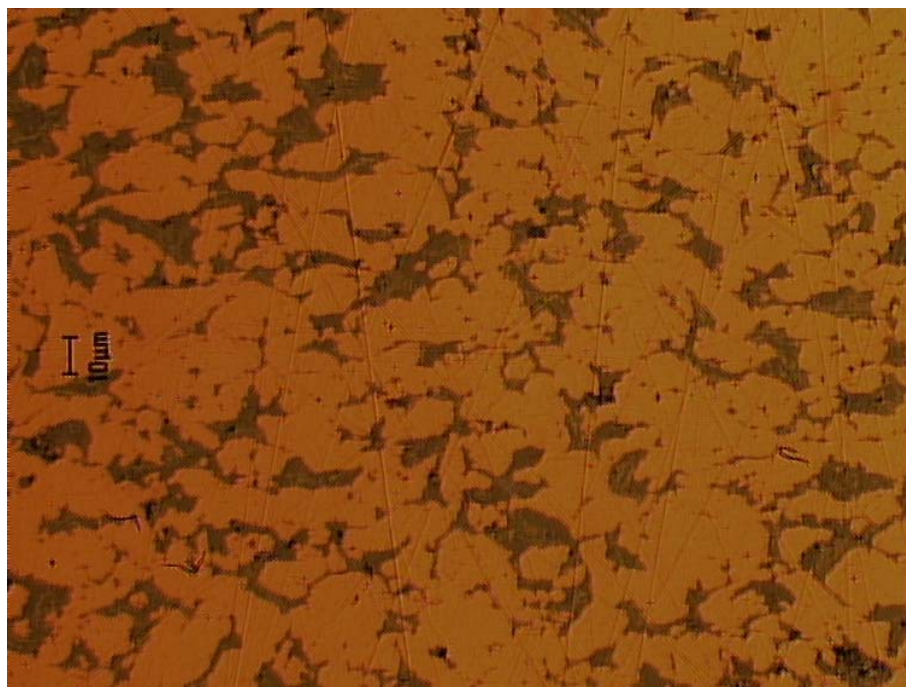


Figure II-16: structure de l'échantillon Cu-MoS₂₁₅ (cœur)

II.4) Barbotines à base de Cu-WC (5% massique)

Le carbure de tungstène est une céramique très dure résultant d'une combinaison de carbone et de tungstène.

Il convient à divers alliages servant à la confection d'outils devant résister à l'usure comme les scies, la fraise (outil)...

Combiné avec du cobalt, il forme un cermet (métal céramique) résistant utilisé dans les outils de coupe, du fait qu'il contient des cristaux durs de céramique de quelques microns dans une matrice de métal malléable.

Le matériau qui en résulte (WC-Co) peut supporter des tensions de compression élevées pendant le découpage tout en ayant de bonnes caractéristiques de résistance à l'usure et à l'oxydation aux températures élevées qui sont atteintes.

| carbure de tungstène | |
|-------------------------------|---|
| Catégorie | céramique |
| Formule brute | WC |
| Caractéristiques physiques | |
| Densité | 15.50 g/cm ³ |
| Caractéristiques mécaniques | |
| Dureté - Vickers | 1550 kgf/mm ² |
| Module de traction | 600 GPa |
| Résistance à la compression | 5300-7000 MPa |
| Résistance à la traction | 1440 MPa |
| Caractéristiques thermiques | |
| Conductivité thermique (20°C) | 60-80 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

La poudre de carbure de tungstène (WC) alliée à la poudre de cuivre pour la réalisation de la barbotine a les caractéristiques suivantes:

| | |
|--|--------------------------------|
| Composé | Poudre de WC |
| Fournisseur | Treibacher powdermet (Austria) |
| Désignation | - |
| Taille moyenne des grains de poudre d_{50} | 1,67 μm |
| Surface spécifique BET | 0.769 m^2/g |

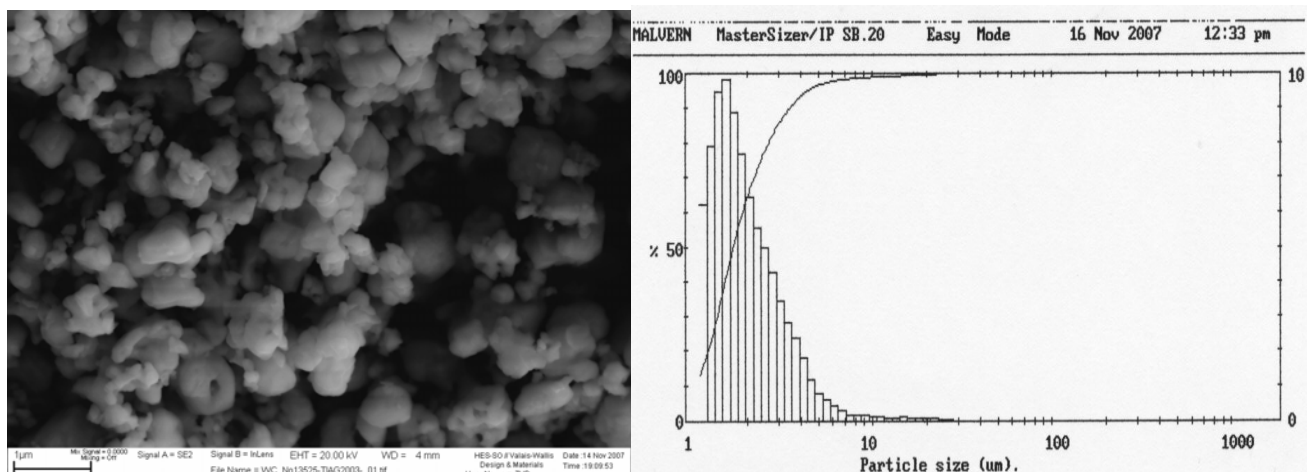


Figure II-17: poudre de WC

Les quantités utilisées pour la réalisation d'une barbotine à base de Cu-WC (5% massique) avec les pourcentages massiques et volumiques sont reportées dans l'annexe B.

La figure II-18 illustre la composition de la barbotine à base de Cu-WC (5% massique).

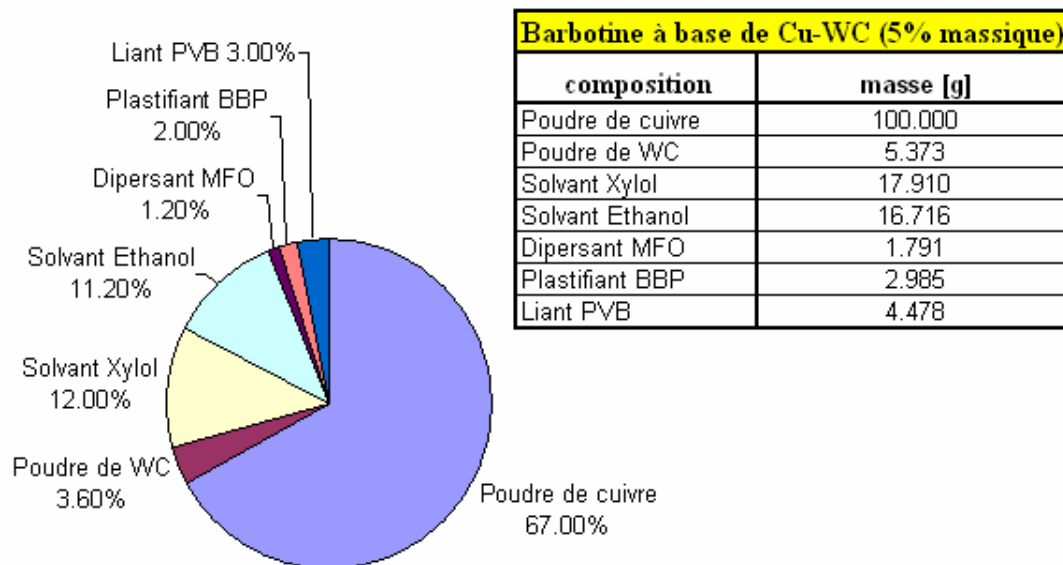


Figure II-18: composition de la barbotine à base de Cu-MoS₂ (15% volumique)

Cette barbotine a été préparée selon les indications présentes dans le chapitre I.

Une fois la bande prête, un échantillon désigné Cu-WC5 a été découpé de la bande et fritté dans la machine SINTRIS 10 ST/V (frittage sous pression).

Une fois le frittage terminé, l'échantillon a été découpé et enrobé afin d'en faire le polissage, pour pouvoir, ensuite, mieux l'examiner à l'aide du microscope optique.

La figure II-19 (échelle 500:1) montre la structure de l'échantillon Cu-WC5 observé au microscope optique.

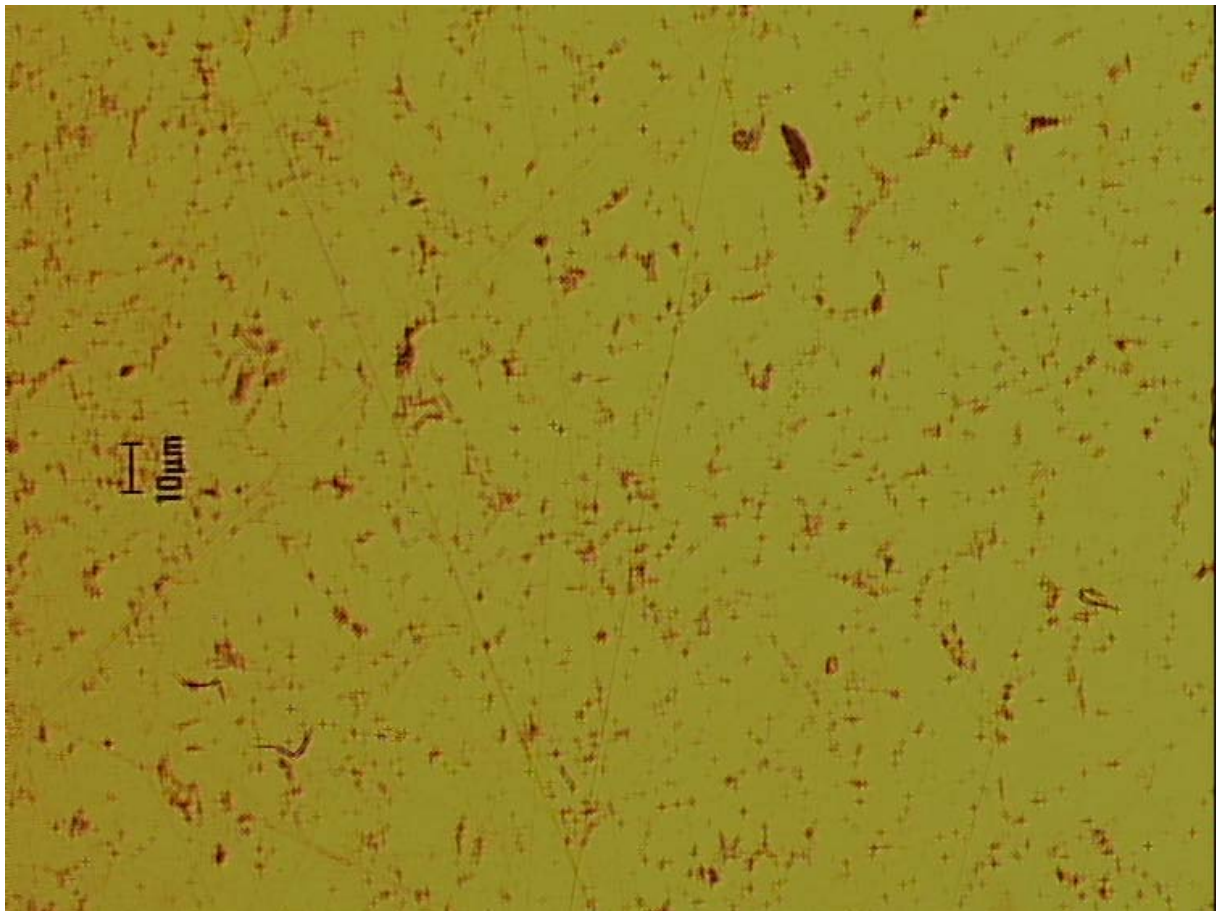


Figure II-19: structure de l'échantillon Cu-WC7 (cœur)

Chapitre III : frittage du cuivre sur un support d'acier

III.1) Introduction

Comme énoncé dans l'introduction, l'idée de ce travail de diplôme est née du besoin de remplacer le revêtement interne des cylindres en acier, constitué d'un alliage bronze/plomb, par un autre revêtement possédant au moins les mêmes propriétés. Le choix de ce revêtement s'est porté sur le cuivre allié à différentes particules. Un frittage de cuivre sur un support d'acier a été réalisé en vue de déterminer si une diffusion entre les deux couches - et par conséquent un bon accrochage entre ces deux métaux – se confirmait.

III.2) Réalisation du frittage

Comme le montre la figure III-1, une couche de bande crue de cuivre à été coupée et placée entre deux supports d'acier 37 (faible teneur en carbone : 0,17%).

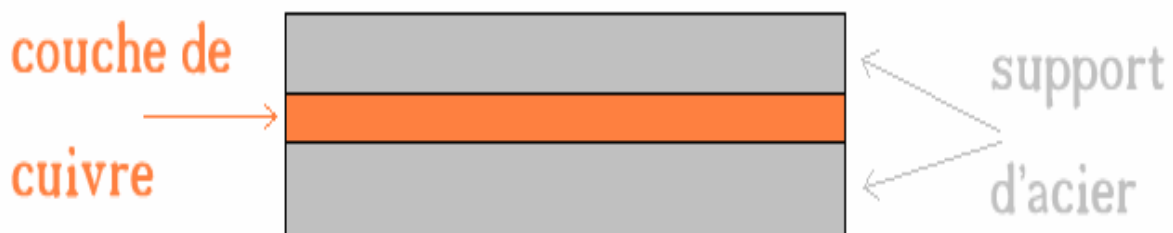


Figure III-1: sandwich en acier avec une couche de cuivre à l'intérieur

L'ensemble est ensuite mis dans une matrice (figure III-2) pour être pressé à chaud dans la machine SINTRIS.

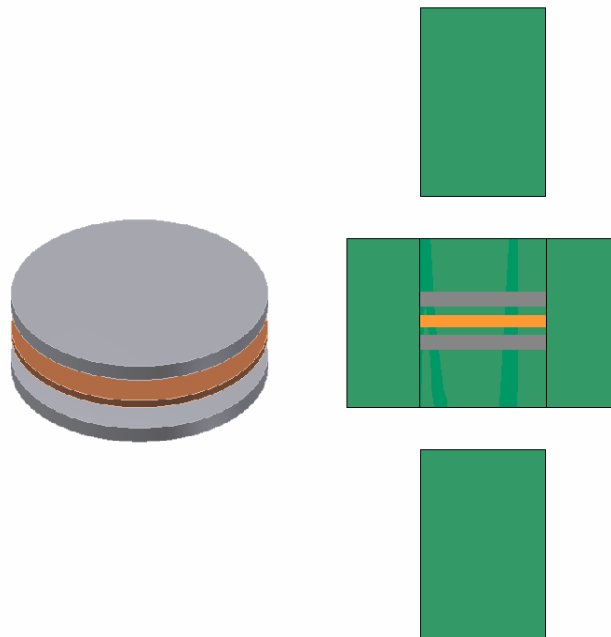


Figure III-2: les bandes placées dans la matrice

Les conditions de frittage sont les mêmes que celles présentes dans les expériences relatées dans les chapitres précédents (température max de 950°C et pression de 50 MPa).

Une fois fritté, l'échantillon a été découpé et enrobé afin d'en faire le polissage, pour pouvoir, ensuite, mieux l'examiner, à l'aide du microscope optique et électronique à balayage (figure III-3).

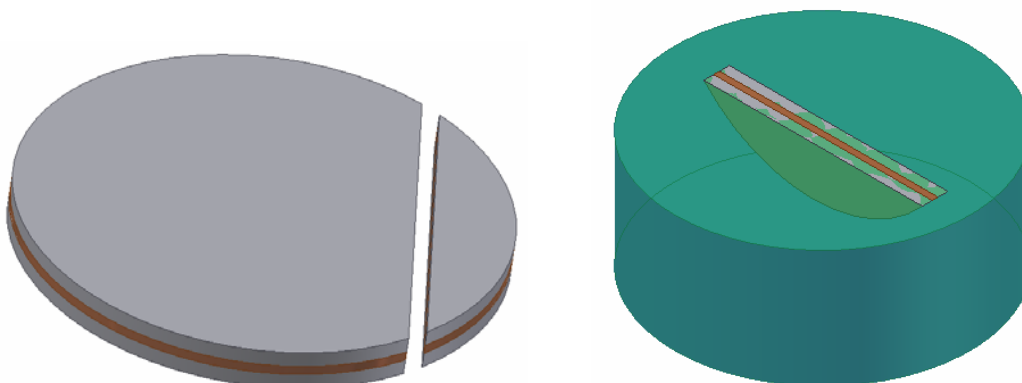


Figure III-3: découpage et enrobage de l'échantillon fritté

Une fois le polissage terminé, l'échantillon a été attaqué avec du Nital 3% pendant 10 secondes ; il a ensuite été observé au microscope optique afin d'examiner l'interface entre le cuivre et l'acier.

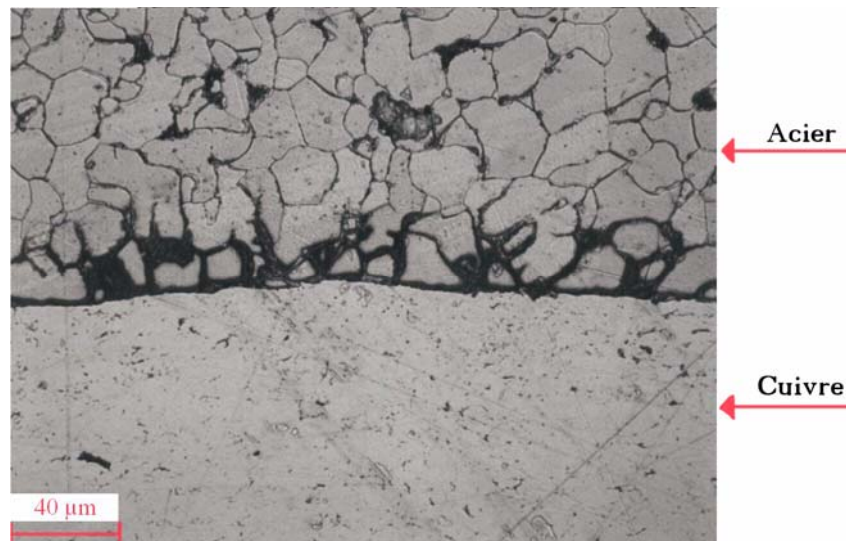


Figure III-4: interface entre le cuivre et l'acier

À première vue, la figure III-4 nous montre une diffusion du cuivre au niveau des joints des grains de l'acier. Pour vérifier cette hypothèse, l'échantillon a été observé au microscope électronique à balayage.

III.3) Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Afin de vérifier la diffusion, deux méthodes différentes ont été appliquées :

III.3.1 Première méthode

Comme le montre la figure III-5, on analyse une zone (une certaine longueur et largeur) qui traverse les deux couches (acier à gauche et cuivre à droite).

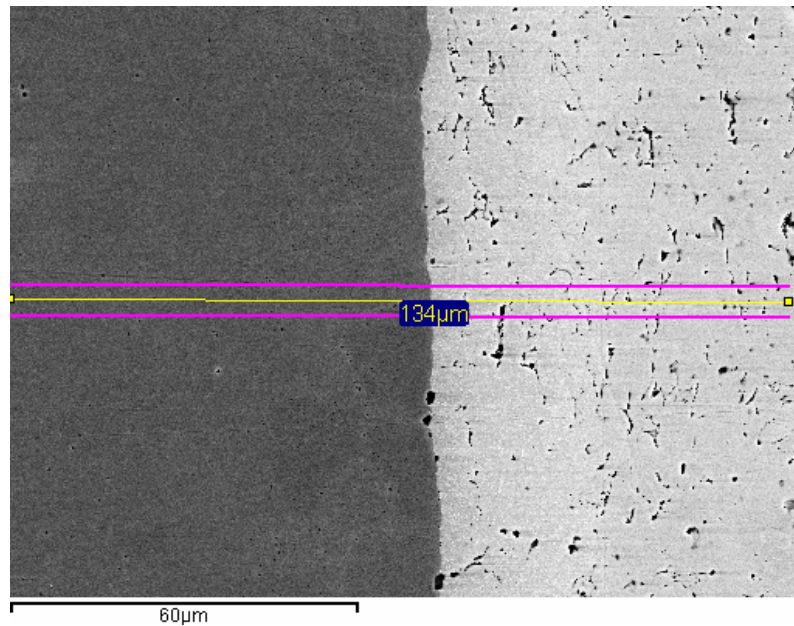


Figure III-5: schéma qui illustre la zone d'analyse

Comme la montre la figure III-6, le résultat de cette analyse nous confirme qu'une diffusion d'acier dans le cuivre a bien eu lieu (ligne de couleur rouge) ; d'autre part, la ligne verte confirme une diffusion du cuivre dans l'acier (ligne de couleur verte).

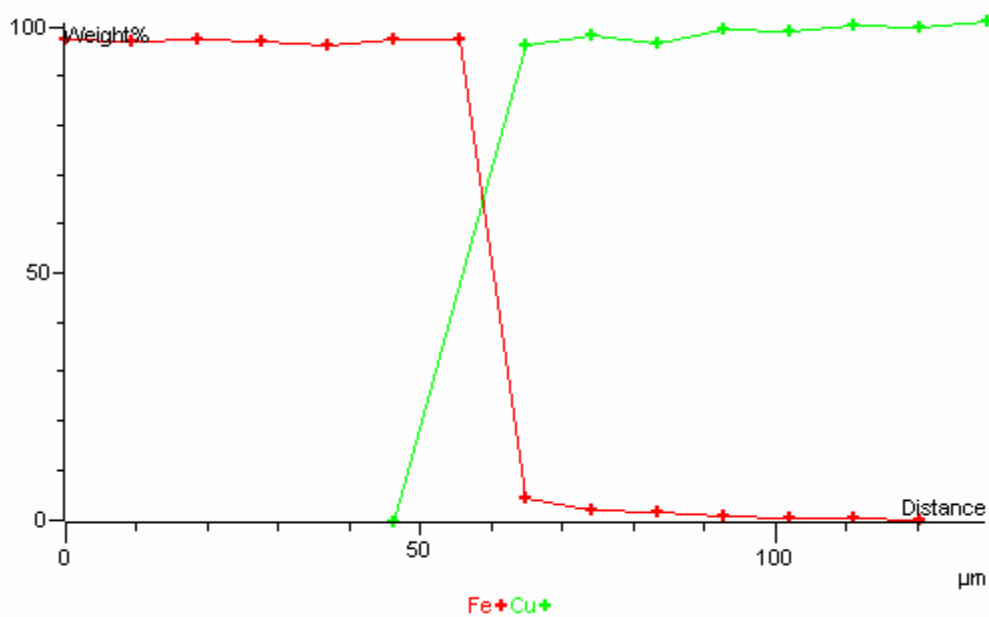


Figure III-6: les lignes qui illustrent la diffusion de l'acier et du cuivre

III.3.2 Deuxième méthode

Comme le montre la figure III-7, on analyse de petites zones autour de certains points (Line Spectrum) situés sur une ligne traversant les deux couches (acier à gauche et cuivre à droite).

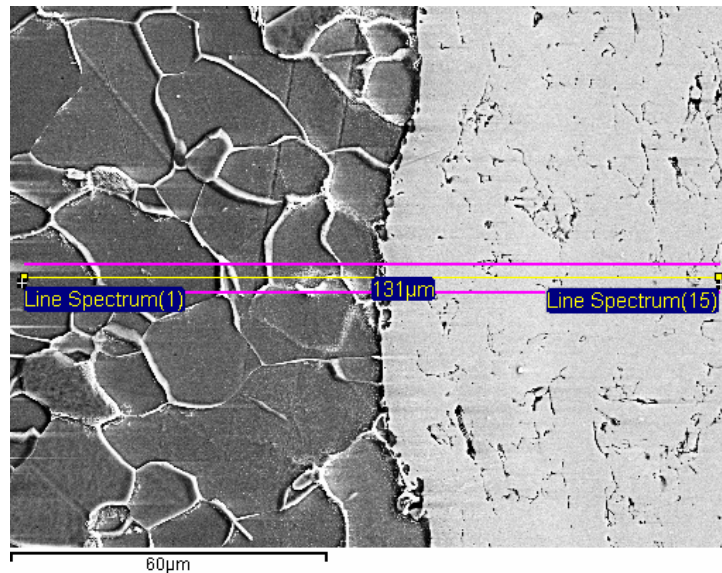


Figure III-7: schéma illustrant le premier et le dernier point de détection

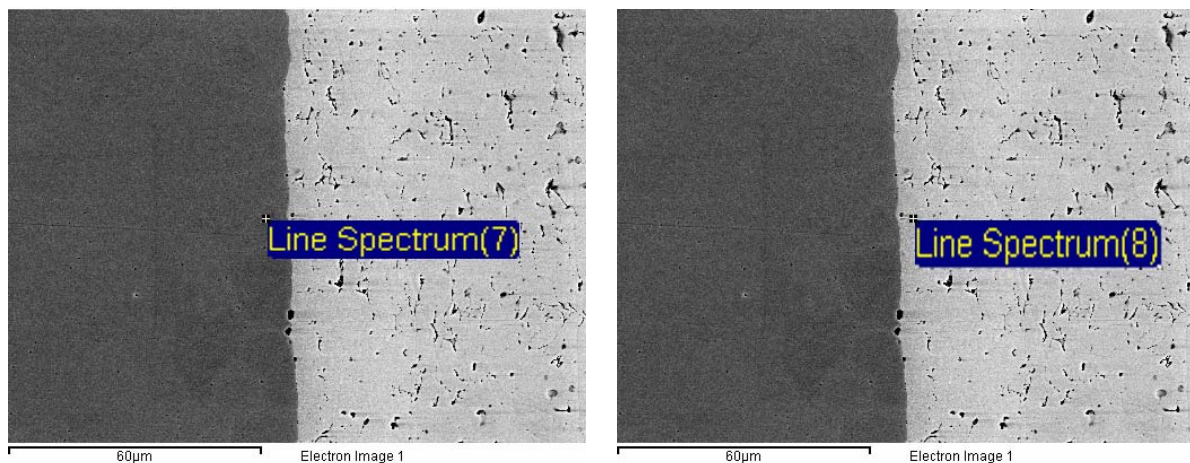


Figure III-8 : positions des points 7 et 8

La figure III-8 illustre la position des points 7 et 8 (le point 7 se trouve dans l'acier et le point 8 se trouve dans le cuivre).

Comme la montre la figure III-9, le résultat de cette analyse nous confirme le résultat de la première méthode : il y a bien eu diffusion d'acier dans le cuivre (ligne de couleur bleue) et diffusion du cuivre dans l'acier (ligne de couleur rouge).

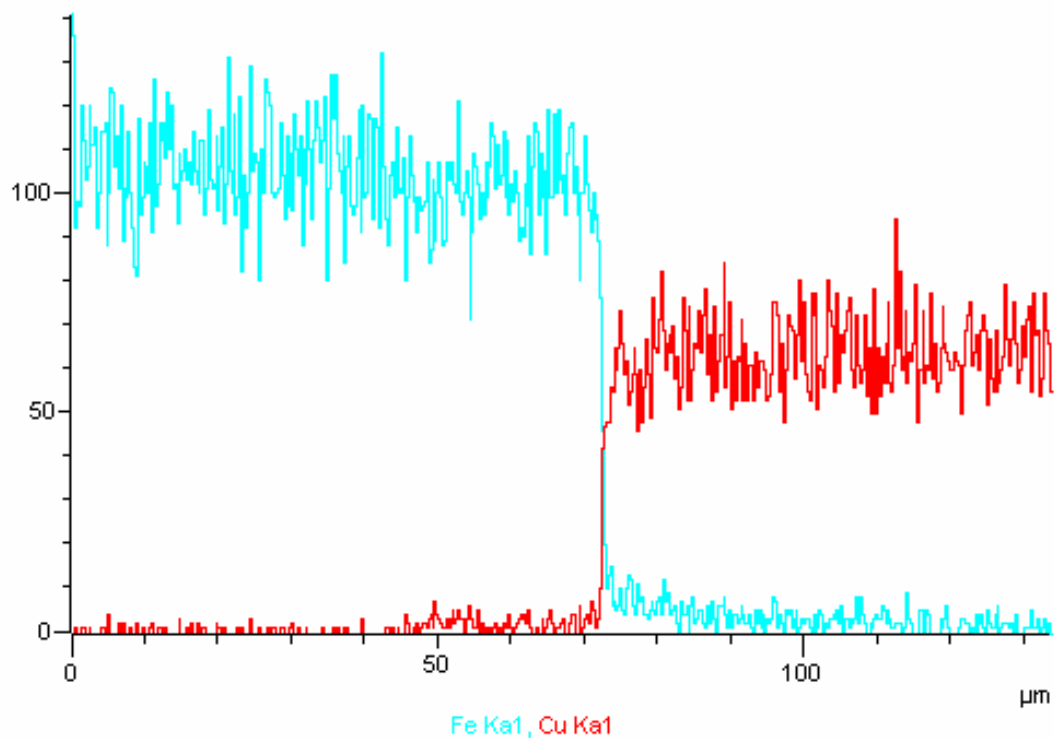


Figure III-9: lignes illustrant la diffusion de l'acier et du cuivre

Dans le tableau suivant sont illustrées les valeurs de pourcentage en poids calculé dans chaque point.

| Spectrum | X (mm) | Y (mm) | C (*) | Fe | Cu | Total |
|--------------------------|---------------|---------------|--------------|-----------|-----------|--------------|
| Line Spectrum(1) | -0.063 | 0.002 | 2.6 | 97.4 | 0 | 100.1 |
| Line Spectrum(2) | -0.054 | 0.002 | 2.7 | 97.1 | 0 | 99.7 |
| Line Spectrum(3) | -0.044 | 0.002 | 1.5 | 97.3 | 0 | 98.9 |
| Line Spectrum(4) | -0.035 | 0.002 | 1.7 | 97.1 | 0 | 98.8 |
| Line Spectrum(5) | -0.026 | 0.002 | 1.8 | 96.4 | 0 | 98.7 |
| Line Spectrum(6) | -0.017 | 0.002 | 1.9 | 97.6 | 0 | 99.5 |
| Line Spectrum(7) | -0.007 | 0.002 | 1.4 | 97.5 | 0 | 98.8 |
| Line Spectrum(8) | 0.002 | 0.002 | 2.5 | 4.8 | 96.2 | 103.5 |
| Line Spectrum(9) | 0.011 | 0.002 | 2.1 | 2.3 | 98.3 | 102.6 |
| Line Spectrum(10) | 0.02 | 0.002 | 2.3 | 1.7 | 96.8 | 100.8 |
| Line Spectrum(11) | 0.03 | 0.002 | 2 | 0.9 | 99.7 | 102.6 |
| Line Spectrum(12) | 0.039 | 0.002 | 2.3 | 0.5 | 99.1 | 101.9 |
| Line Spectrum(13) | 0.048 | 0.002 | 1.7 | 0.5 | 100.1 | 102.3 |
| Line Spectrum(14) | 0.057 | 0.002 | 2 | 0.3 | 99.9 | 102.2 |
| Line Spectrum(15) | 0.066 | 0.002 | 2.3 | 0 | 101.3 | 103.6 |

(*) A titre informatif (à considérer comme présence de C).

Dans la deuxième méthode, le tableau nous indique que le pourcentage en poids du cuivre dans l'acier est nul même si dans la figure 7 on voit qu'il y a eu une diffusion du cuivre dans l'acier.

Dans tous les cas, nous pouvons noter la présence d'une diffusion entre les deux couches. Cette dernière confirme l'existence d'un bon accrochage entre le cuivre et l'acier, ce que nous désirions obtenir.

Chapitre IV : Résultats

IV.1) Densité

Pour déterminer la densité des pièces obtenue par la méthode d'Archimède, une balance METTLER PM480 a été utilisée.

Le principe d'Archimède énonce que tout corps plongé dans un liquide subit de la part de ce liquide une poussée verticale du bas vers le haut égale au poids du liquide déplacé.

Comme liquide de référence, on utilise de l'eau déminéralisée de masse volumique connue à une certaine température :

$$(\rho_0 = 0,9980 \text{ g/cm}^3 \text{ à } 21^\circ\text{C})$$

La poussée d'Archimède est exprimée par ces 2 relations :

$$P_{Arch} = P_{sec} - P_{mou}$$

$$P_{Arch} = V_S \cdot \rho_0 \Rightarrow V_S = \frac{P_{Arch}}{\rho_0} \Rightarrow V_S = \frac{(P_{sec} - P_{mou})}{\rho_0}$$

où

$$P_{sec} = \text{poids sec}$$

$$P_{mou} = \text{poids mouillé}$$

Donc, la masse volumique est donnée par :

$$\rho_S = \frac{P_S}{V_S} \Rightarrow \rho_S = \frac{P_{sec}}{P_{sec} - P_{mou}} \cdot \rho_0$$

Les densités des différents composites ont été calculées selon la loi du mélange:

$$\rho_{th} = v_A \cdot \rho_A + v_B \cdot \rho_B$$

Où : v_A et v_B sont les fractions volumiques des deux composants du composite, et ρ_A et ρ_B sont leurs densités théoriques respectives.

Cette loi nous donne :

$$\rho_{th} = \frac{V_A}{V_{tot}} \cdot \rho_A + \frac{V_B}{V_{tot}} \cdot \rho_B = \frac{V_A \cdot \rho_A + V_B \cdot \rho_B}{V_{tot}} = \frac{M_A + M_B}{V_A + V_B} \Rightarrow \rho_{th} = \frac{\frac{M_A}{\rho_A} + \frac{M_B}{\rho_B}}{\frac{M_A}{\rho_A} + \frac{M_B}{\rho_B}}$$

Le tableau suivant illustre les densités calculées sur les différentes bandes crues, préparées dans le chapitre II.

| Echantillon | Densité théorique du composite [g/cm³] | Densité d'Archimède [g/cm³] | Pourcentage de la densité théorique [%] | Pourcentage de la porosité [%] |
|-----------------------------|--|---|--|---|
| Cu-2 | 6.035 | 3.789 | 62.785 | 37.215 |
| Cu-C7 | 5.435 | 2.567 | 47.231 | 52.769 |
| Cu-C15 | 5.186 | 2.952 | 56.919 | 43.081 |
| Cu-MoS₂7 | 5.524 | 2.760 | 49.966 | 50.034 |
| Cu-MoS₂15 | 5.368 | 3.849 | 71.697 | 28.303 |
| Cu-WC5 | 5.663 | 4.166 | 73.561 | 26.439 |

Le tableau suivant illustre les densités calculées sur les différents échantillons frittés, préparés dans le chapitre II.

| Echantillon | Densité théorique du composite [g/cm³] | Densité d'Archimède [g/cm³] | Pourcentage de la densité théorique [%] | Pourcentage de la porosité [%] |
|-----------------------------|--|---|--|---|
| Cu-1 | 8,960 | 7,800 | 87,059 | 12,941 |
| Cu-2 | 8,960 | 8,576 | 95,710 | 4,290 |
| Cu-C7 | 8,451 | 7,210 | 85,317 | 14,683 |
| Cu-C15 | 7,917 | 7,640 | 96,496 | 3,504 |
| Cu-MoS₂7 | 8,643 | 8,445 | 97,703 | 2,297 |
| Cu-MoS₂15 | 8,314 | 7,728 | 92,950 | 7,050 |
| Cu-WC5 | 9,157 | 8,048 | 87,893 | 12,107 |

Avec ces résultats, on peut déduire le retrait de la bande crue après son frittage (figure IV-1).

N.B.: le volume est exprimé en cm³, la densité en g/cm³ et la masse en g.

| | bande crue (Archimède) | | | bande fritté (Archimède) | | | | |
|-----------|------------------------|---------|-------|--------------------------|---------|-------|--------------------|-----------------------|
| | volume | densité | masse | volume | densité | masse | perte en masse [%] | retrait volumique [%] |
| Cu-2 | 0.442 | 3.787 | 1.672 | 0.182 | 8.576 | 1.563 | 6.493 | 58.709 |
| Cu-C7 | 0.565 | 2.567 | 1.450 | 0.185 | 7.210 | 1.334 | 7.976 | 67.236 |
| Cu-C15 | 0.467 | 2.952 | 1.380 | 0.166 | 7.640 | 1.268 | 8.137 | 64.505 |
| Cu-MoS27 | 0.464 | 2.760 | 1.280 | 0.140 | 8.445 | 1.179 | 7.912 | 69.904 |
| Cu-MoS215 | 0.309 | 3.849 | 1.190 | 0.142 | 7.728 | 1.095 | 7.995 | 54.176 |
| Cu-WC5 | 0.449 | 4.166 | 1.870 | 0.214 | 8.048 | 1.719 | 8.073 | 52.415 |

Figure IV-1: retrait volumique et massique des bandes frittées

Les résultats des calculs des différentes densités effectuées ci-dessus, nous permis d'avoir une idée précise sur le changement de volume - et donc sur le retrait - subi par la bande à peine coulée jusqu'à son frittage.

Ainsi, il est désormais possible de régler la hauteur du couteau (Docteur Blade) en fonction de l'épaisseur voulue après le frittage (épaisseur finale).

IV.2) Mesure de la répartition par analyse d'images

L'échantillon choisi pour effectuer cette mesure est le Cu-C15 (la présence du graphite dans le cuivre est de 15% volumique).

L'analyse d'images est employée pour pouvoir déterminer le pourcentage volumique du graphite dans le cuivre ainsi que sa répartition spatiale dans la matrice métallique.

Après être fritté et poli à 1 μm , l'échantillon est placé sous un microscope optique et une image de 500:1 est prise (figure IV-2).

Caractéristiques techniques :

- Type d'appareil: ZEISS KS 400 Imaging System
- Microscope Olympus AX 70
- Paramètres d'utilisation: Objectif 50x



Figure IV-2: Appareil d'analyse d'images

Sur cette image, une discrimination est ensuite faite pour obtenir un contraste en noir et blanc. Les grains de graphite ressortent en noir dans l'image discriminée (figure IV-3).

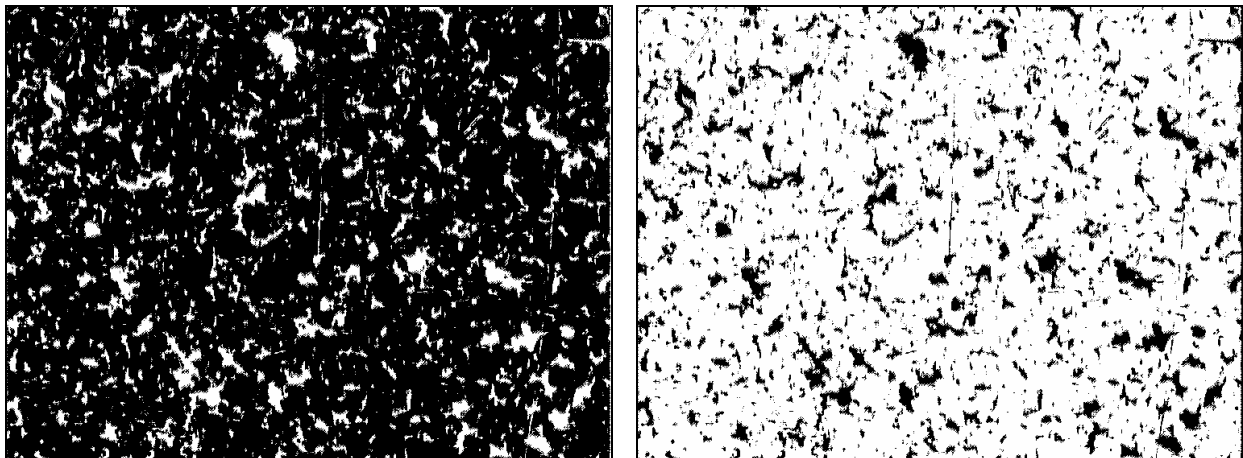


Figure IV-3: Image de base et image discriminée (15% volumique de graphite)

La proportion du noir dans l'image discriminée est finalement calculée par un programme. Le pourcentage volumique du graphite peut alors être déterminé.

Une seule mesure sur l'échantillon ne donne pas un résultat précis; il est alors nécessaire de réaliser sur le même échantillon plusieurs mesures et d'en faire la moyenne.

La figure IV-4 illustre la moyenne effectuée sur une série d'images de différentes zones de l'échantillon.

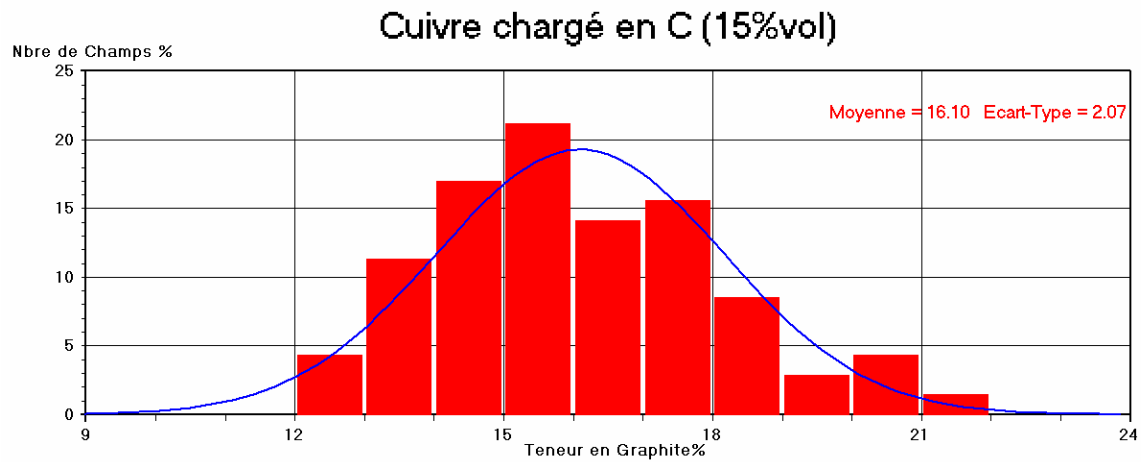


Figure IV-4: Distribution gaussienne de la teneur en graphite

La forme gaussienne montre bien que le graphite est réparti d'une manière totalement aléatoire. Malgré les différences des masses volumiques entre le cuivre et le graphite, la répartition est bien homogène.

IV.3) Caractérisation des propriétés mécaniques

IV.3.1 Essais de traction

Pour la détermination des propriétés mécaniques (E , R_m , $R_{p0,2}$, ...), nous avons eu recours à une machine de traction (figure IV-5).



Figure IV-5: Machine de traction Zwick 1455

Caractéristiques techniques :

- Type de machine : Zwick 1455, machine de traction universelle
 - force de traction max. : 20 kN
 - vitesse de traverse : 0,05 – 1000 mm/min
 - encastrement des éprouvettes : mécanique
 - charge : traction
- Paramètres d'utilisation :
 - précharge : 5 N
 - vitesse d'essai 10 N/mm²s
 - numéro du programme : 7047.5a
 - nom de fichier (.PAR) : D:\TD5\HAMD2007\HAMD-1
 - nom de fichier (.TRS) : D:\TD5\HAMD2007\

Les échantillons ont été découpés et frittés dans une matrice à cœur, de forme rectangulaire (figure IV-6)

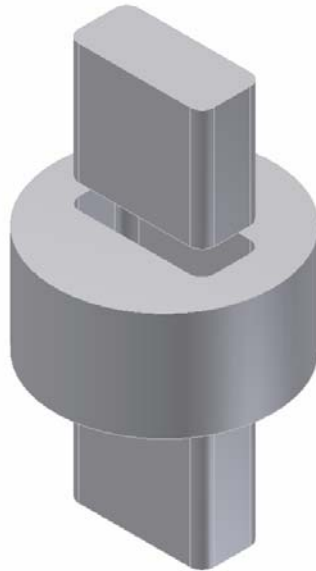


Figure IV-6: matrice à cœur, de forme rectangulaire (24mm x 56mm)

Suite au mauvais état de la matrice utilisée pour la réalisation des échantillons, ces derniers ont eu un mauvais état de surface. De plus, des bavures dans les bords ont causé un mauvais encastrément de l'échantillon (glissement pendant l'essai de traction).

Cet état des échantillons ne permet pas de traiter les résultats de mesure.

IV.3.2 Calcul de l'usure et du frottement

L'usure est définie comme l'enlèvement de matière d'une surface qui résulte de l'action mécanique exercée par un autre corps solide [14]

Afin de voir les variations de la résistance à l'usure et du coefficient de frottement de chaque échantillon, un essai a été effectué avec la machine CSEM TRIBOMETER – Pin-Disc Machine, représentée dans la figure IV-7.



Figure IV-7: Pin-Disk Machine

Principe de fonctionnement de la machine

Une bille d'acier (6 mm) chargée de 5 N est en contact avec l'échantillon qui tourne à une certaine vitesse (figure IV-8). Après un nombre de tours choisi, l'échantillon subit une usure (rayure le long du contact entre l'échantillon et la bille).

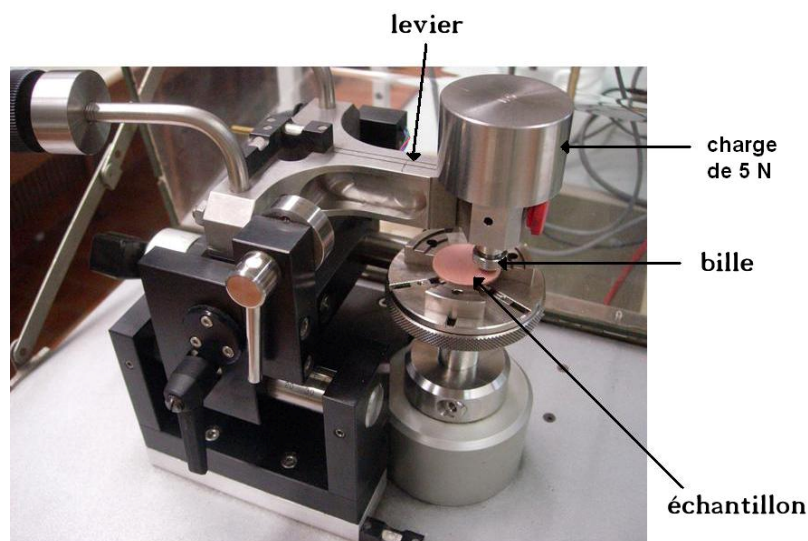


Figure IV-8: éléments de la Pin-Disk Machine

La différence entre la masse de l'échantillon avant l'essai et sa masse après nous donne une valeur proportionnelle à l'état de l'usure.

En outre, le levier qui contient la bille est connecté avec un appareil qui mesure le frottement entre la bille et l'échantillon: le frottement est traduit par un signal électrique exprimé en volts.

Naturellement, à partir de cet essai, on ne peut pas déduire des valeurs bien définies sur l'usure et le frottement, mais on peut avoir une comparaison entre les échantillons et savoir lequel est plus résistant à l'usure et celui qui possède un plus faible coefficient de frottement par rapport aux autres (valeurs comparatives).

Paramètres de la machine

Sur le manuel de la machine, il est indiqué que la vitesse doit être autour de 10 cm/s pour une charge de 5 N ; il faut donc fixer la vitesse de rotation et le rayon (distance entre le point de contact de la bille avec la surface de l'échantillon et le centre de ce dernier, étant donné que l'échantillon a une forme circulaire).

Pour $n = 90$ tour/min la vitesse de rotation $\omega = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60} = 9.42$ rad/sec.

Si on prend $R = 12$ mm, on aura la vitesse $v = \omega \cdot R = 11.3$ cm/s.

La durée de chaque essai a été fixée à 3000 tours.

On peut déduire le chemin parcouru $x = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot n = 226$ m.

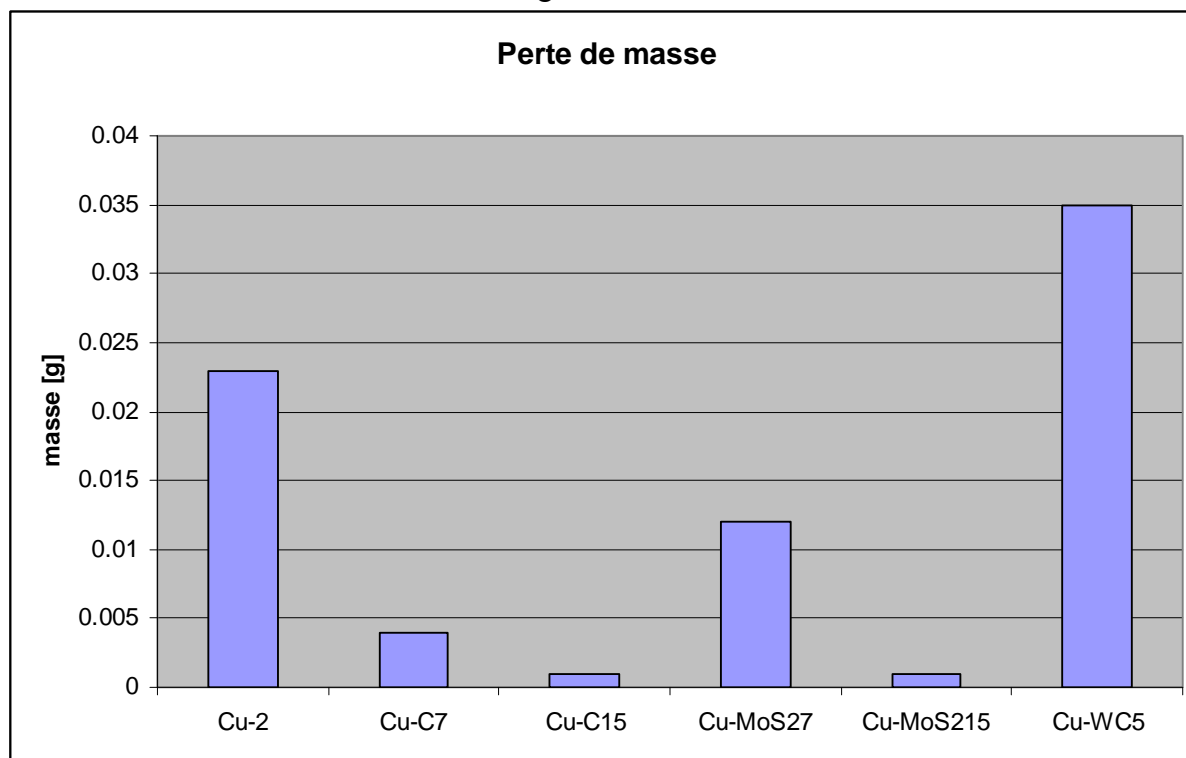


Figure IV-9 : perte de masse de chaque échantillon

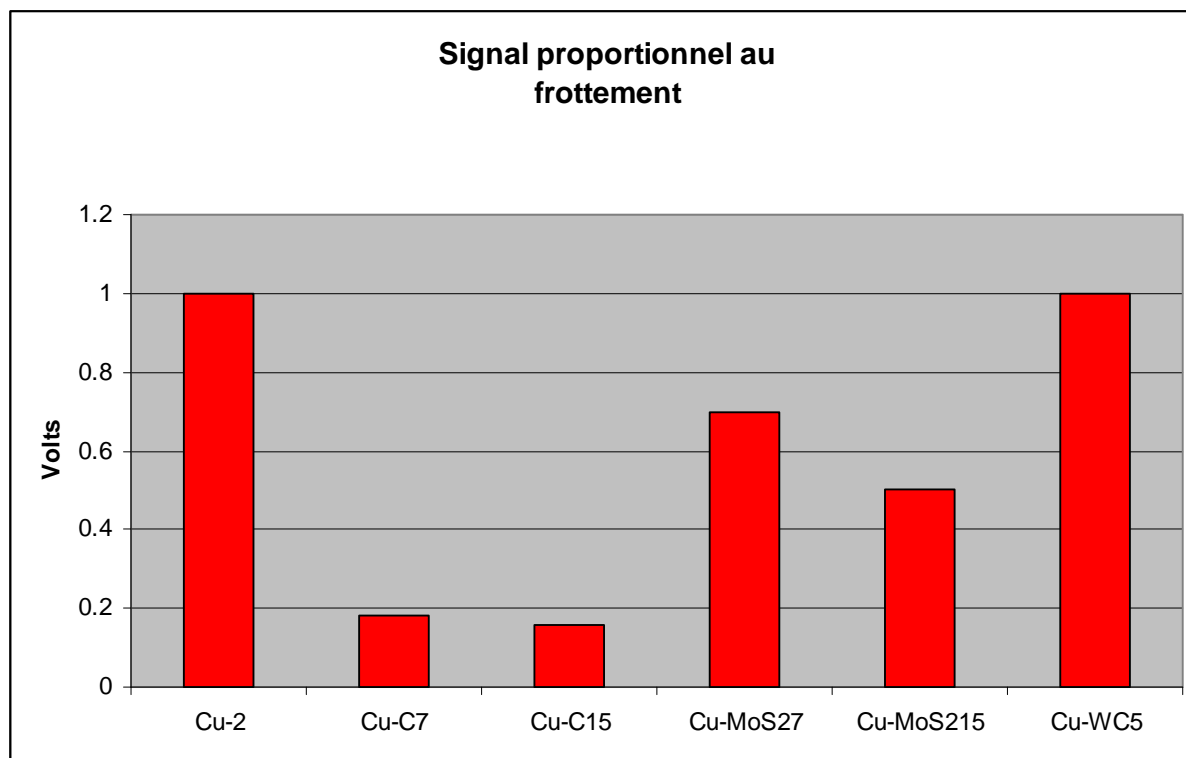


Figure IV-10: variation du coefficient de frottement de chaque échantillon

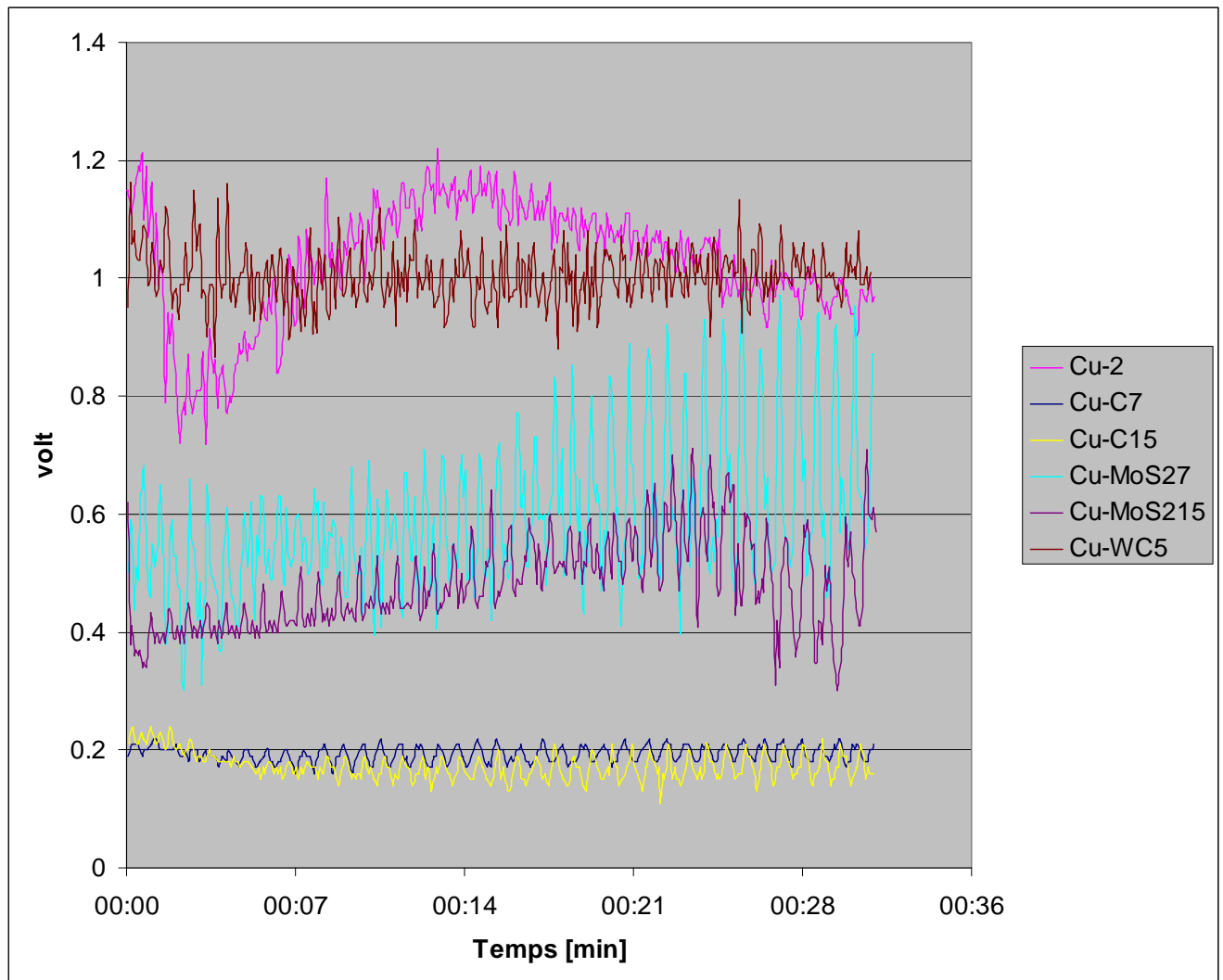


Figure IV-11: évaluation des coefficients de frottement.

La figure IV-11 montre l'évaluation de chaque coefficient de frottement en fonction du temps.

Ces résultats sont illustrés dans l'annexe C en détail pour chaque échantillon.

Chapitre IV : Conclusions

La mise au point de formulations pour le coulage en bande d'une matrice à base de cuivre a constitué le fil directeur de ce travail de diplôme. Ce dernier a donc commencé par une étude de la structure des suspensions et de la dispersion des poudres.

La dispersion des poudres -indispensable pour obtenir une microstructure de la bande dense et homogène- étant maîtrisée, la suite du travail a consisté à trouver des formulations pour le coulage en bande.

Les difficultés de ce travail consistaient :

- à obtenir un composite à matrice métallique à base de cuivre présentant une répartition homogène des particules de céramique (graphite, sulfure de molybdène et carbure de tungstène), ce type de répartition étant une condition nécessaire à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques.
- à obtenir un mélange de particules aux densités différentes
- à obtenir les caractéristiques mécaniques suivantes : résistance à l'usure et faible coefficient de frottement.

Ces difficultés ont été résolues.

D'une part, en effet, les photos des différents échantillons présentées dans le chapitre II ainsi que l'analyse d'images effectuée sur l'échantillon Cu-C15 (15% vol.) dans le chapitre IV montrent la réussite de la répartition du graphite dans la matrice métallique à base de cuivre (homogénéité de la répartition) et ceci, malgré les différences de masse volumique entre le cuivre et le graphite. D'autre part, le calcul de l'usure et du coefficient de frottement nous confirme que le choix de ces céramiques est adéquat ; en effet, la présence de ces céramiques dans la matrice de cuivre améliore sa résistance à l'usure et lui permet également d'obtenir un faible coefficient de frottement.

Une fois le problème des formulations pour le coulage en bande maîtrisé, il nous fallait enfin nous confronter au frittage de la bande sur un support d'acier. Les résultats de ce frittage, présentés dans le chapitre IV, nous montrent l'existence d'un bon accrochage entre le cuivre et l'acier.

Références bibliographiques

- [1] **S. Dorfman, D. fuks:** Composite 27A (1996) 697.
- [2] **Efraín Carreño-Morelli:** «Technologie des poudres», lecture notes haute école valaisanne HES-SO, Sion
- [3] **R.E. Mistler,** "Tape Casting: Past, Present, Potential", Am. Ceram. Soc. Bull., 77[10], p.82-86 (1998).
- [4] **F.F. Lange and M.G. Metcalf,** "Processing-related fracture origins: II, Agglomerate motion and cracklike internal surfaces caused by differential sintering", J. Am. Ceram. Soc., 66[6], p. 398-406 (1983).
- [5] **R. M. German,** "Particle packing characteristics", Princeton, N. Jersey, 1989.
- [6] **Sylvain HALLYNCK,** these de doctorat: "Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes", Université Strasbourg I – Louis Pasteur (2005)
- [7] **G.W. Scherer,** "Theory of drying", J. Am. Ceram. Soc., 73[1], p3-14 (1990).
- [8] **J.P Nadeau and J.R. Puiggali,** "Séchage, des processus physiques aux procédés industriels", Technique et documentation, Lavoisier, 1995.
- [9] **X. Tang, S. Ibbitson and A.T. Donato,** "Acrylic emulsion binder for tape casting", Rohm and Haas Company, Spring House, PA 19477, USA (1994).
- [10] **R.A. Gardner and R.W. Nufer,** "Properties of multilayer ceramic green sheets", Solid State Technology, May, p38-43 (1974).
- [11] **M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger, B. Thierry,** "Tape-casting: Relationship between organic constituents and the physical and mechanical properties of tapes", J. Eur. Ceram. Soc., 15, p357-62 (1995).
- [12] **Arnaud Grosjean,** these de doctorat: "Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellules de pile à combustible à oxides solides", Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, novembre 2004.
- [13] **William F. Smith:** "Scienza e tecnologia dei materiali", seconda edizione, McGraw-Hill, Milano 2004.
- [14] **Jacques-Eric Bidaux:** "Frottement et usure", lecture notes haute école valaisanne HES-SO, Sion
- [w1] www.wikipedia.org

Table des annexes

Annexe A: Caractérisation des poudres

Granulométrie par diffraction laser

- A1) Poudre de cuivre.
- A2) Poudre de graphite.
- A3) Poudre de sulfure de molybdène (MoS_2).
- A4) Poudre de carbure de tungstène (WC).

Images des poudres au microscope électronique à balayage (MEB)

- A5) Poudre de cuivre
- A6) Poudre de graphite
- A7) Poudre de sulfure de molybdène (MoS_2).
- A8) Poudre de carbure de tungstène (WC).

Annexe B: Composition des barbotines

- B1) Barbotine à base de cuivre
- B2) Barbotine à base de cuivre-graphite (7,5% volumique)
- B3) Barbotine à base de cuivre-graphite (15% volumique)
- B4) Barbotine à base de Cu- MoS_2 (7,5% volumique)
- B5) Barbotine à base de Cu- MoS_2 (15% volumique)
- B6) Barbotine à base de Cu-WC (5% massique)

Annexe C: Les résultats des coefficients de frottements

- C1) Echantillon Cu-2
- C2) Echantillon Cu-C7 (7,5% volumique)
- C3) Echantillon Cu-C15 (15% volumique)
- C4) Echantillon Cu- MoS_2 7 (7,5% volumique)
- C5) Echantillon Cu- MoS_2 15 (15% volumique)
- C6) Echantillon Cu-WC5 (5% massique)

Annexe A

Caractérisation des poudres

Granulométrie par diffraction laser

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, telles que farines, poudres, sables... La technique de la granulométrie laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser.

Lorsque l'on souhaite définir la taille d'une particule, le problème de sa forme apparaît immédiatement. En effet, une particule non poreuse parfaitement sphérique peut être caractérisée par une seule grandeur : son rayon, r . De cette valeur, il sera possible de déterminer avec exactitude : son volume, sa surface... selon la grandeur qui sera la plus pertinente pour le système étudié.

Mais si les particules ne sont pas sphériques, le nombre de paramètres permettant de définir la particule augmente rapidement. En effet, supposons que notre particule puisse être observée par microscopie. Cette technique nous donne une projection 2D de la particule. Si l'on souhaite toujours décrire notre particule avec un seul paramètre, il est possible de la décrire soit par la sphère de plus petit diamètre contenant la particule, soit par la sphère de plus grand diamètre inscrite dans la particule, soit dans une sphère dont la masse serait équivalente à celle de la particule... La granulométrie laser est sensible au volume des particules mesurées. Les résultats qu'elle produit correspondent donc au diamètre de la sphère de volume équivalent à la particule mesurée. Il est donc clair que la notion de taille devient ambiguë et il est important, lors de toute détermination, de bien le préciser.

Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau de lumière cohérente et monochromatique (figure A1-1), il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres (figure A1-2). Selon la théorie de Fraunhofer [3] **Hallynik**, l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules. L'angle de diffraction, défini par le premier point d'annulation, est d'autant plus grand que les particules sont petites.

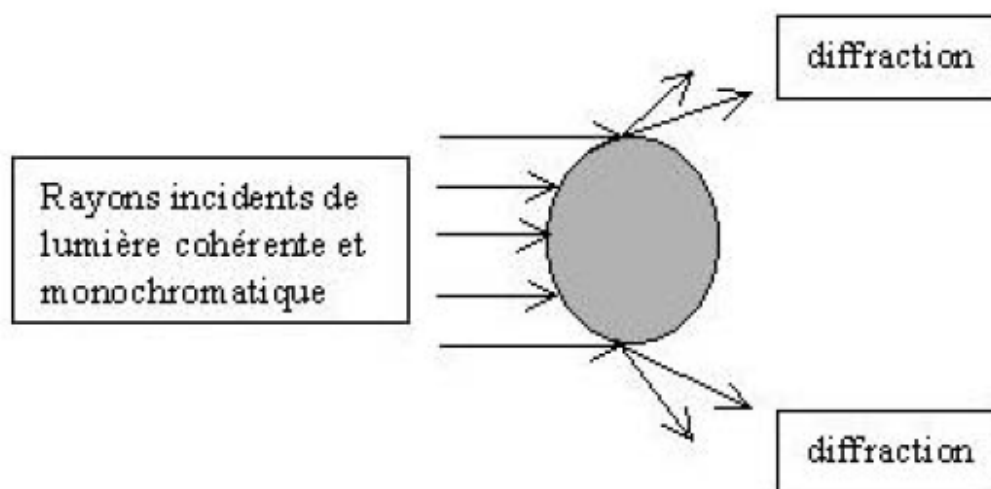


Figure A1-1 : Diffraction de la lumière par une particule.

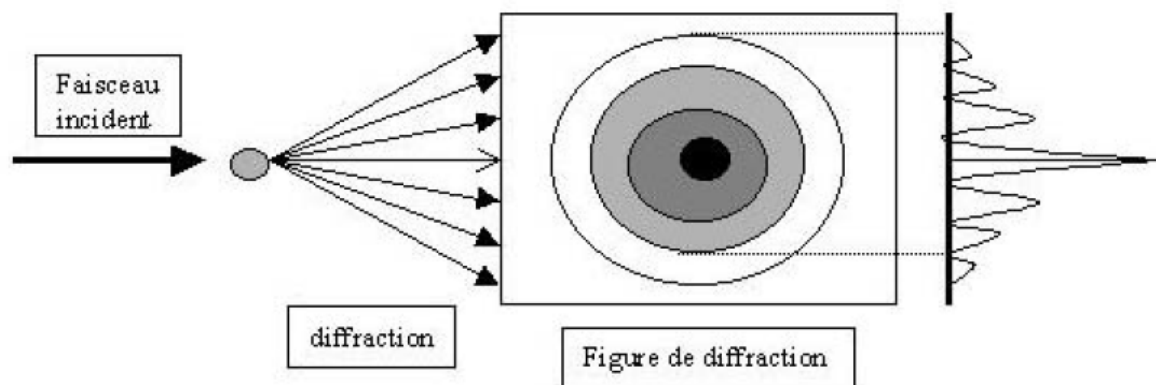


Figure A1-2 : Principe de la théorie de Fraunhofer.

Le faisceau laser, agrandi et purifié par passage dans un filtre spatial, traverse l'échantillon dans lequel toutes les particules à mesurer doivent être bien séparées. Chacune fournit alors une image de diffraction qui ne dépend que de sa taille et de son indice optique (figure A1-3).

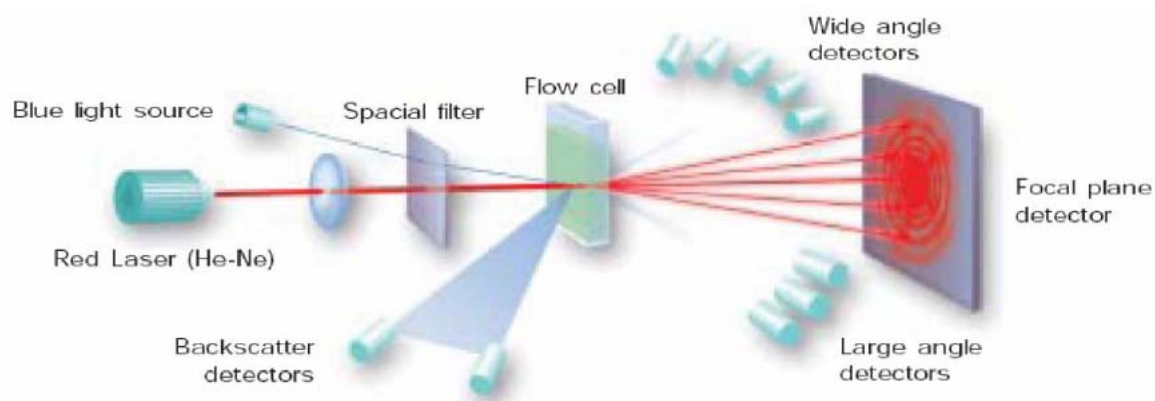
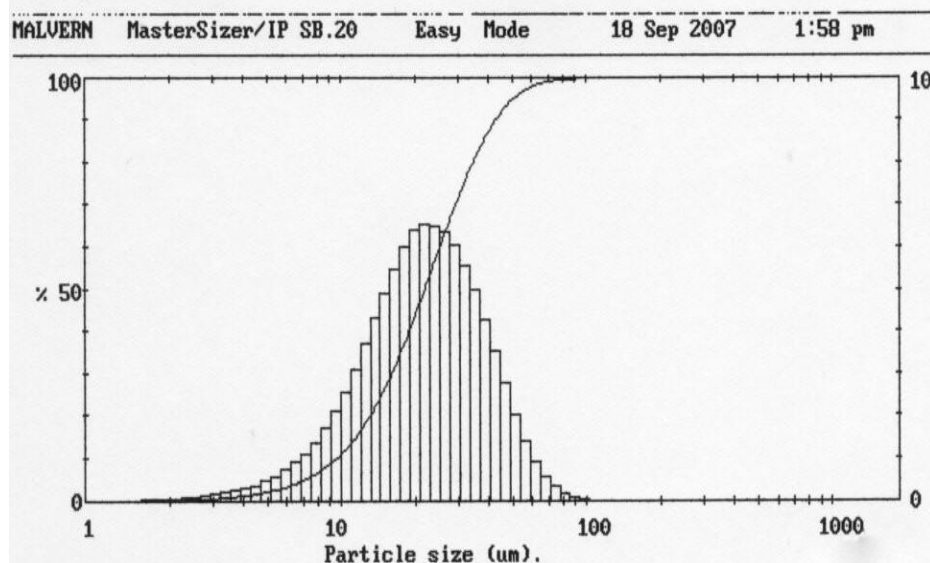


Figure A1-3. Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un granulomètre laser.

A1) Poudre de cuivre

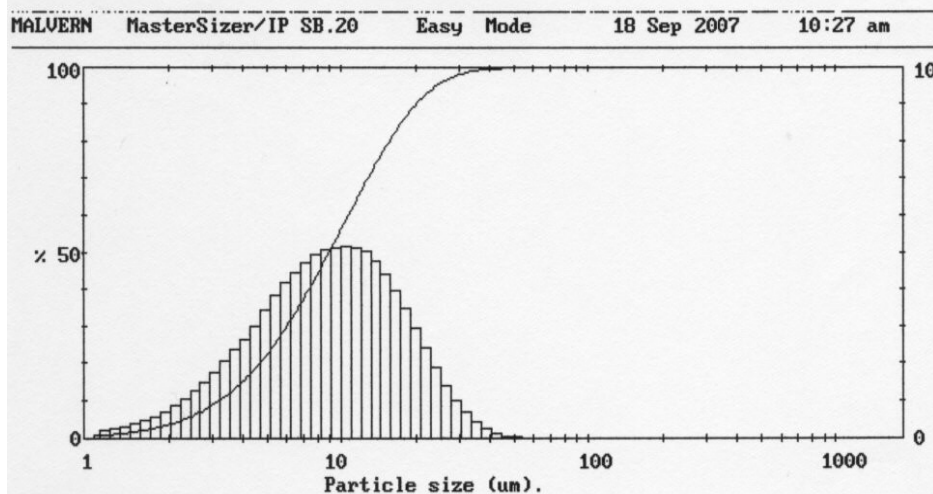
| | | | | | | | | | |
|---------|-------|----------------------|-------|-----------|-------|-------------|-------|---------|------------------------|
| MALVERN | | MasterSizer/IP SB.20 | | Easy Mode | | 18 Sep 2007 | | 1:58 pm | |
| High | Under | High | Under | High | Under | High | Under | High | Under |
| Size | % | Size | % | Size | % | Size | % | Size | % |
| | | | | | | | | | Span |
| | | | | | | | | | 1.51 |
| 180 | 100 | 64.4 | 98.7 | 23.0 | 54.1 | 8.25 | 7.1 | 2.95 | 0.6 |
| 164 | 100 | 58.7 | 97.8 | 21.0 | 47.5 | 7.51 | 5.7 | 2.69 | 0.4 |
| 149 | 100 | 53.4 | 96.3 | 19.1 | 41.1 | 6.84 | 4.6 | 2.45 | 0.3 |
| 136 | 100 | 48.7 | 94.3 | 17.4 | 35.1 | 6.23 | 3.7 | 2.23 | 0.2 |
| 124 | 100 | 44.3 | 91.5 | 15.9 | 29.6 | 5.67 | 2.9 | 2.03 | 0.2 |
| 113 | 100 | 40.4 | 87.9 | 14.4 | 24.7 | 5.17 | 2.3 | 1.85 | 0.1 |
| 103 | 100 | 36.8 | 83.6 | 13.2 | 20.3 | 4.71 | 1.9 | 1.68 | 0.1 |
| 93.6 | 99.9 | 33.5 | 78.6 | 12.0 | 16.6 | 4.29 | 1.5 | 1.53 | 0.1 |
| 85.2 | 99.8 | 30.5 | 73.0 | 10.9 | 13.5 | 3.91 | 1.2 | 1.40 | 0.0 |
| 77.6 | 99.6 | 27.8 | 67.0 | 9.94 | 10.9 | 3.56 | 0.9 | 1.27 | 0.0 |
| 70.7 | 99.3 | 25.3 | 60.6 | 9.05 | 8.8 | 3.24 | 0.7 | 1.16 | 0.0 |
| | | | | | | | | | D[4,3] |
| | | | | | | | | | 24.40µm |
| | | | | | | | | | D[3,2] |
| | | | | | | | | | 16.76µm |
| | | | | | | | | | D[v,0.9] |
| | | | | | | | | | 42.51µm |
| | | | | | | | | | D[v,0.1] |
| | | | | | | | | | 9.57µm |
| | | | | | | | | | D[v,0.5] |
| | | | | | | | | | 21.75µm |
| | | | | | | | | | Residual = 1.659 % |
| | | | | | | | | | Volume Conc. = 0.0959% |
| | | | | | | | | | Shape OFF |



A2) Poudre de graphite

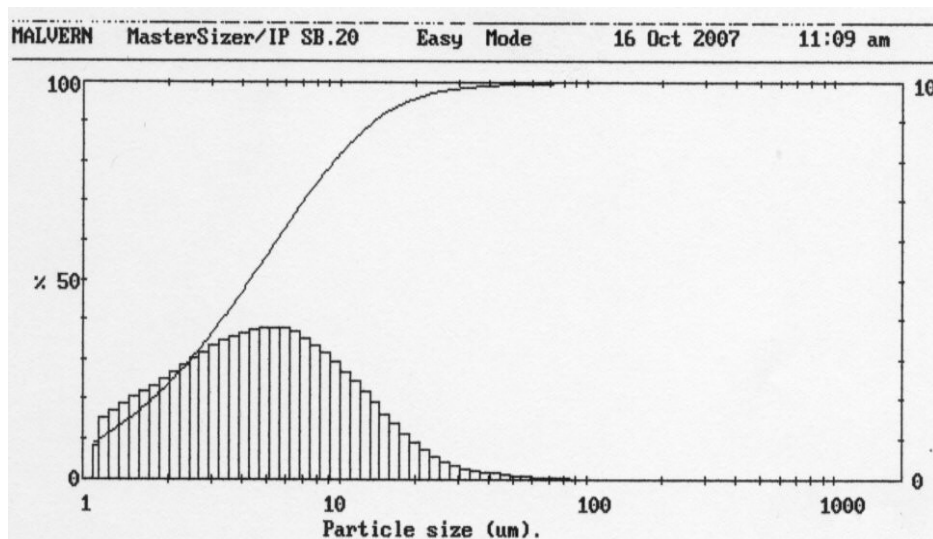
MALVERN MasterSizer/IP SB.20 Easy Mode 18 Sep 2007 10:27 am

| High Under Size % | High Under Size % | High Under Size % | High Under Size % | High Under Size % | High Under Size % | Span |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------|
| | | | | | | 1.89 |
| 180 100 | 64.4 100 | 23.0 94.0 | 8.25 46.2 | 2.95 8.5 | 1.06 0.8 | D[4,3] |
| 164 100 | 58.7 100 | 21.0 91.6 | 7.51 41.2 | 2.69 7.0 | 0.96 0.6 | 10.49 μ m |
| 149 100 | 53.4 100 | 19.1 88.6 | 6.84 36.5 | 2.45 5.8 | 0.88 0.5 | |
| 136 100 | 48.7 99.9 | 17.4 85.1 | 6.23 32.0 | 2.23 4.7 | 0.80 0.4 | D[3,2] |
| 124 100 | 44.3 99.9 | 15.9 81.1 | 5.67 27.8 | 2.03 3.8 | 0.73 0.3 | 6.11 μ m |
| 113 100 | 40.4 99.7 | 14.4 76.6 | 5.17 23.9 | 1.85 3.1 | 0.66 0.3 | |
| 103 100 | 36.8 99.5 | 13.2 71.8 | 4.71 20.5 | 1.68 2.5 | 0.60 0.2 | D[v,0.9] |
| 93.6 100 | 33.5 99.0 | 12.0 66.8 | 4.29 17.4 | 1.53 2.0 | 0.55 0.2 | 19.95 μ m |
| 85.2 100 | 30.5 98.3 | 10.9 61.6 | 3.91 14.8 | 1.40 1.6 | 0.50 0.1 | |
| 77.6 100 | 27.8 97.3 | 9.94 56.4 | 3.56 12.4 | 1.27 1.3 | | D[v,0.1] |
| 70.7 100 | 25.3 95.9 | 9.05 51.3 | 3.24 10.3 | 1.16 1.0 | | 3.19 μ m |
| Source = :Sample Beam length = 2.4 mm Model indp | | | | | | D[v,0.5] |
| Residual = 2.230 % | | | | | | 8.84 μ m |
| Focal length = 100 mm Obscuration = 0.2095 Volume Conc. = 0.0199% | | | | | | |
| Presentation = fnhf Volume distribution Sp.S.A 0.9827 m ² /cc. Shape OFF | | | | | | |



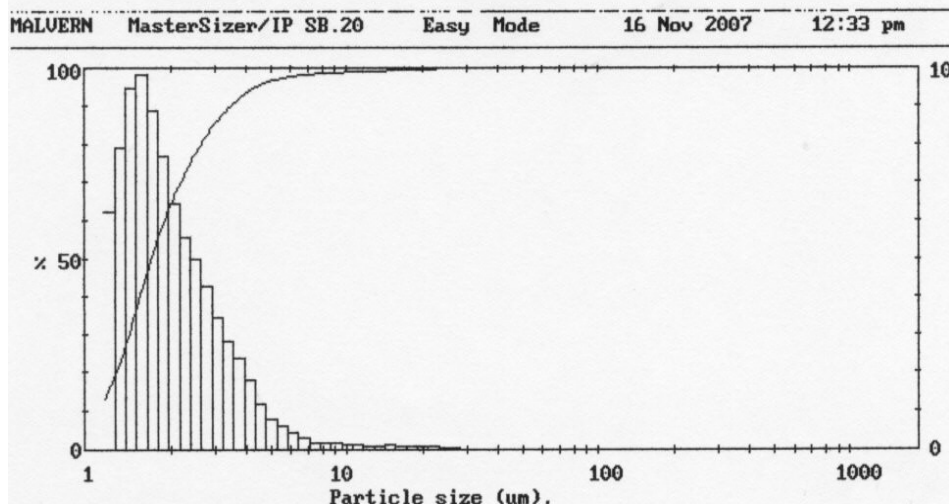
A3) Poudre de sulfure de molybdène (MoS₂)

| | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|----------------------|-------|-----------|-------|-------------|-------|----------|-----------------------------------|
| MALVERN | | MasterSizer/IP SB.20 | | Easy Mode | | 16 Oct 2007 | | 11:09 am | |
| High | Under | High | Under | High | Under | High | Under | High | Under |
| Size | % | Size | % | Size | % | Size | % | Size | % |
| | | | | | | | | | Span |
| | | | | | | | | | 2.91 |
| 180 | 100 | 64.4 | 99.8 | 23.0 | 97.2 | 8.25 | 75.9 | 2.95 | 35.9 |
| 164 | 100 | 58.7 | 99.8 | 21.0 | 96.5 | 7.51 | 72.5 | 2.69 | 32.7 |
| 149 | 100 | 53.4 | 99.7 | 19.1 | 95.5 | 6.84 | 69.0 | 2.45 | 29.7 |
| 136 | 100 | 48.7 | 99.6 | 17.4 | 94.4 | 6.23 | 65.2 | 2.23 | 26.8 |
| 124 | 100 | 44.3 | 99.5 | 15.9 | 93.0 | 5.67 | 61.4 | 2.03 | 24.1 |
| 113 | 100 | 40.4 | 99.3 | 14.4 | 91.3 | 5.17 | 57.6 | 1.85 | 21.6 |
| 103 | 100 | 36.8 | 99.1 | 13.2 | 89.4 | 4.71 | 53.8 | 1.68 | 19.2 |
| 93.6 | 100 | 33.5 | 98.9 | 12.0 | 87.2 | 4.29 | 50.1 | 1.53 | 17.0 |
| 85.2 | 99.9 | 30.5 | 98.6 | 10.9 | 84.8 | 3.91 | 46.4 | 1.40 | 15.0 |
| 77.6 | 99.9 | 27.8 | 98.2 | 9.94 | 82.0 | 3.56 | 42.8 | 1.27 | 13.1 |
| 70.7 | 99.9 | 25.3 | 97.8 | 9.05 | 79.1 | 3.24 | 39.3 | 1.16 | 11.4 |
| Source = :Sample | | | | | | | | | Beam length = 2.4 mm |
| | | | | | | | | | Model indp |
| | | | | | | | | | Residual = 0.650 % |
| Focal length = 100 mm | | | | | | | | | Obscuration = 0.2592 |
| Presentation = fnhf | | | | | | | | | Volume Conc. = 0.0101% |
| | | | | | | | | | Volume distribution |
| | | | | | | | | | Sp.S.A 2.4713 m ² /cc. |
| | | | | | | | | | Shape OFF |



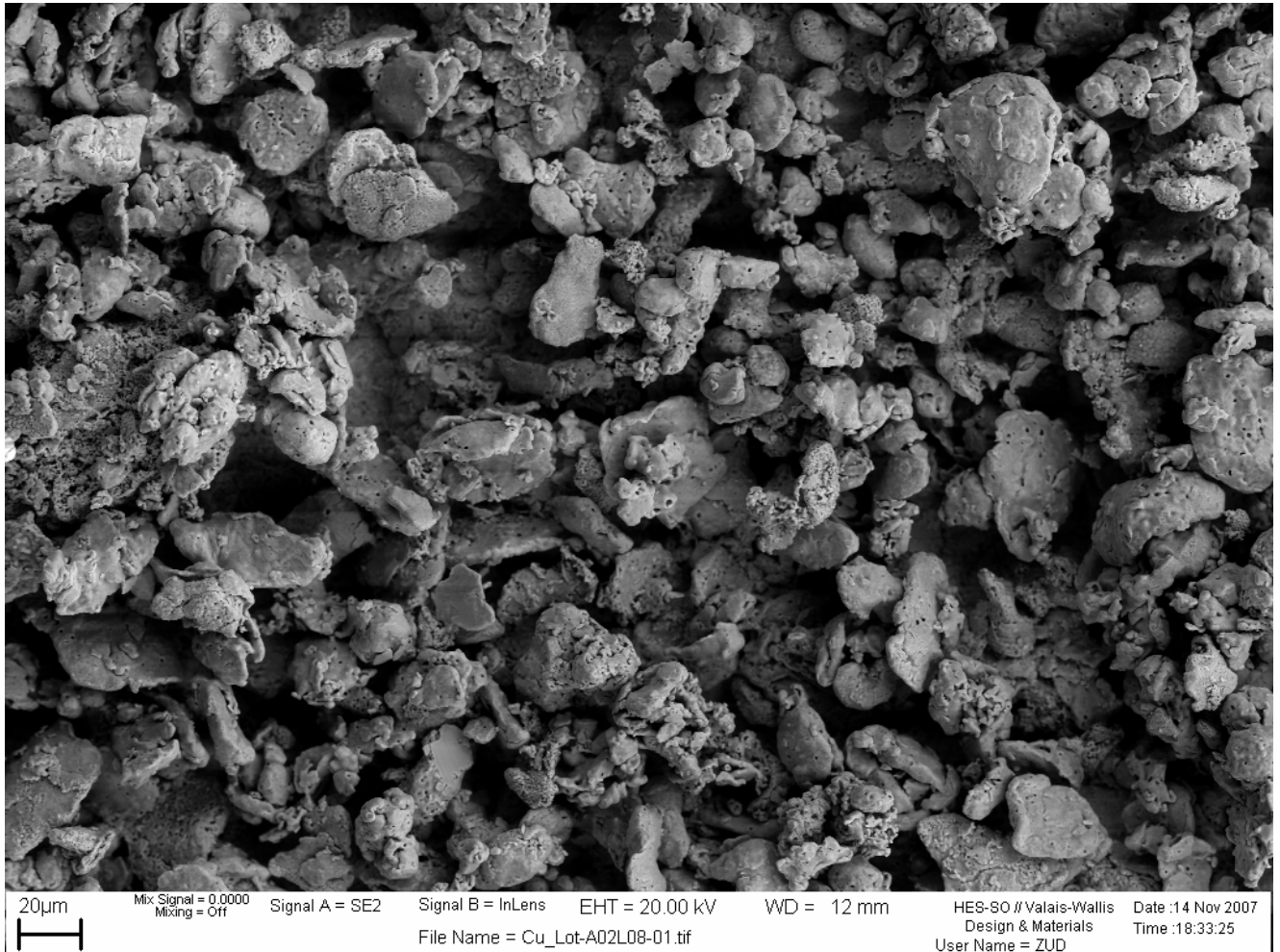
A4) Poudre de carbure de tungstène (WC)

| | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|----------------------|-------|-----------------------------------|-------|-------------|-------|----------|-------|
| MALVERN | | MasterSizer/IP SB.20 | | Easy Mode | | 16 Nov 2007 | | 12:33 pm | |
| High | Under | High | Under | High | Under | High | Under | High | Under |
| Size | % | Size | % | Size | % | Size | % | Size | % |
| | | | | | | | | Span | |
| | | | | | | | | 1.45 | |
| 600 | 100 | 203 | 100 | 68.5 | 100 | 23.1 | 99.9 | 7.82 | 98.6 |
| 544 | 100 | 184 | 100 | 62.1 | 100 | 21.0 | 99.8 | 7.08 | 98.4 |
| 493 | 100 | 166 | 100 | 56.2 | 100 | 19.0 | 99.7 | 6.42 | 98.1 |
| 446 | 100 | 151 | 100 | 50.9 | 100 | 17.2 | 99.6 | 5.82 | 97.7 |
| 404 | 100 | 137 | 100 | 46.2 | 100 | 15.6 | 99.5 | 5.27 | 97.1 |
| 366 | 100 | 124 | 100 | 41.8 | 100 | 14.1 | 99.4 | 4.77 | 96.3 |
| 332 | 100 | 112 | 100 | 37.9 | 100 | 12.8 | 99.3 | 4.33 | 95.1 |
| 301 | 100 | 102 | 100 | 34.3 | 100 | 11.6 | 99.2 | 3.92 | 93.2 |
| 273 | 100 | 92.1 | 100 | 31.1 | 100 | 10.5 | 99.1 | 3.55 | 90.9 |
| 247 | 100 | 83.4 | 100 | 28.2 | 100 | 9.52 | 99.0 | 3.22 | 88.0 |
| 224 | 100 | 75.6 | 100 | 25.5 | 99.9 | 8.63 | 98.8 | 2.92 | 84.6 |
| Source = | | :Sample | | Beam length = 2.2 mm | | Model indp | | D[v,0.5] | |
| | | | | Residual = 4.558 % | | | | 1.67µm | |
| Focal length = 300 mm | | Obscuration = 0.3042 | | Volume Conc. = 0.0080% | | | | | |
| Presentation = fnhf | | Volume distribution | | Sp.S.A 4.1357 m ² /cc. | | Shape OFF | | | |

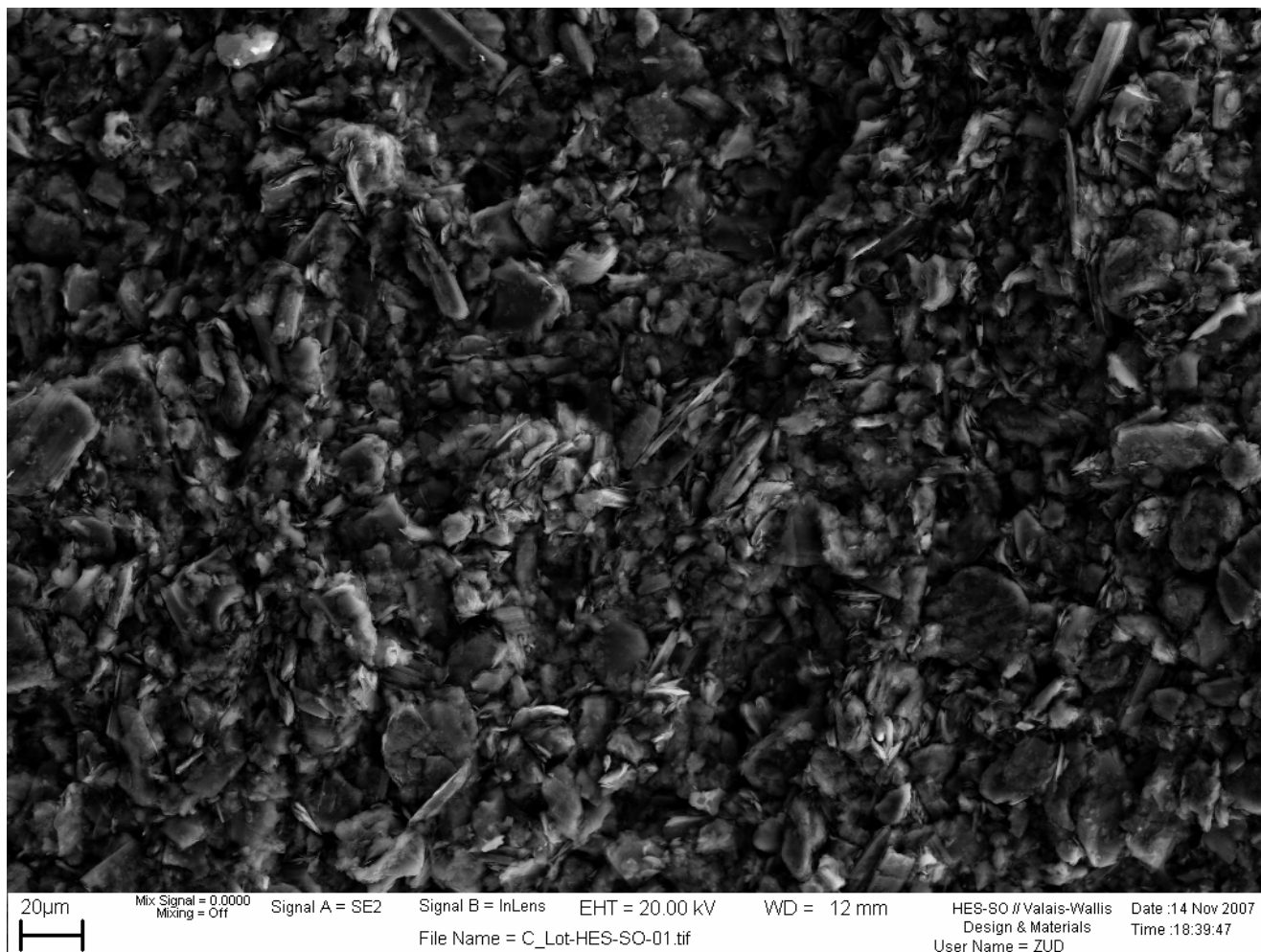


Images des poudres au microscope électronique à balayage (MEB)

A5) Poudre de cuivre



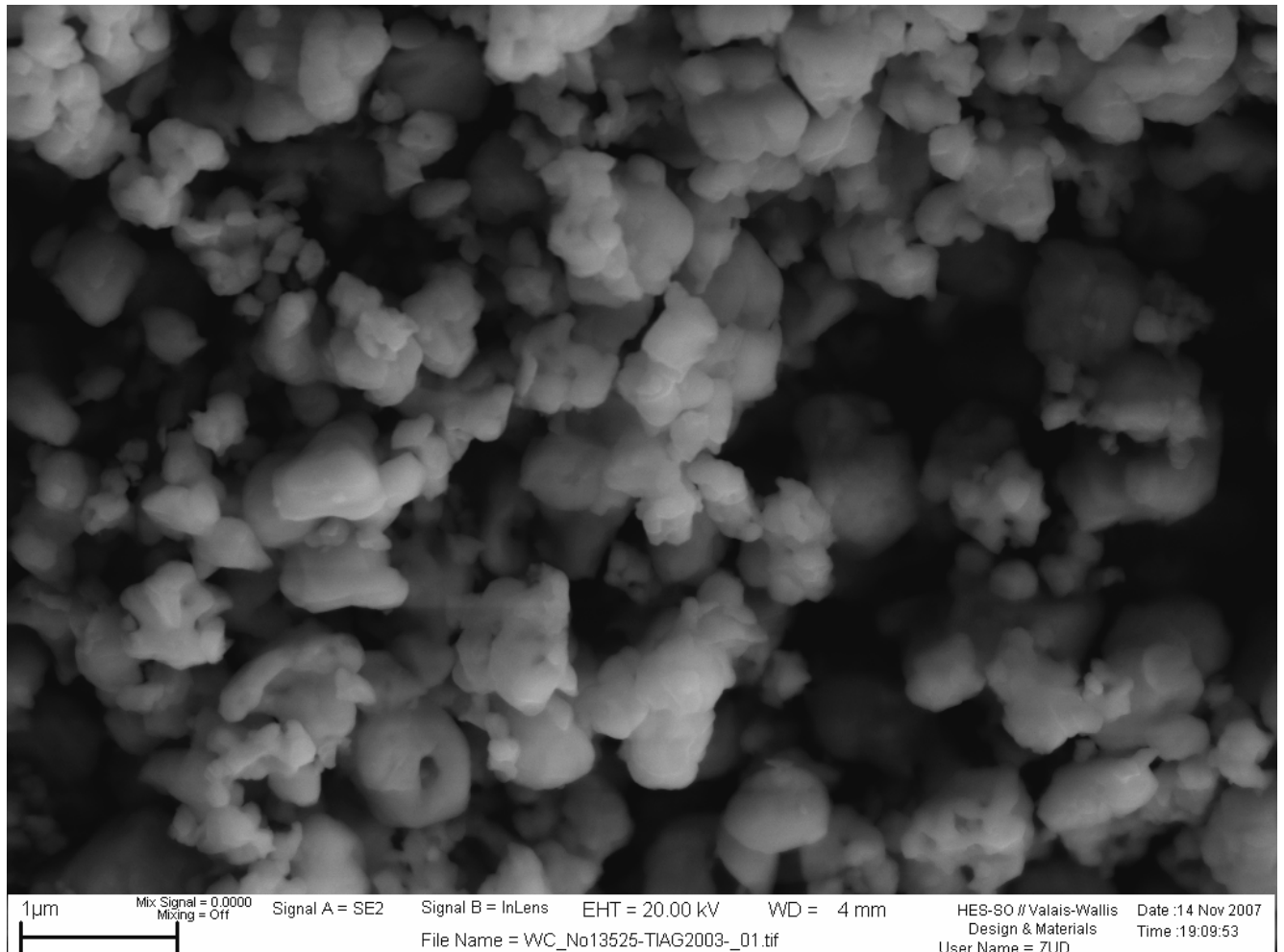
A6) Poudre de graphite



A7) Poudre de sulfure de molybdène (MoS_2).



A8) Poudre de carbure de tungstène (WC).



B1) Barbotine à base de cuivre

| Composition | Masse [g] | Pourcentage massique | Volume en cm ³ | Pourcentage volumique | Masse volum. [g/cm ³] |
|------------------|-----------|----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Poudre de cuivre | 100.000 | 72.000 | 11.161 | 19.734 | 8.960 |
| Solvant Xylène | 16.667 | 12.000 | 19.470 | 34.427 | 0.856 |
| Solvant Ethanol | 15.278 | 11.000 | 19.363 | 34.238 | 0.789 |
| Dispersant MFO | 1.389 | 1.000 | 1.493 | 2.641 | 0.930 |
| Plastifiant BBP | 2.222 | 1.600 | 1.989 | 3.518 | 1.117 |
| Liant PVB | 3.333 | 2.400 | 3.078 | 5.442 | 1.083 |
| Total | 138.889 | 100.000 | 56.555 | 100.000 | |

B2) Barbotine à base de cuivre-graphite (7,5% volumique)

| Composition | Masse [g] | Pourcentage massique | Volume en cm ³ | Pourcentage volumique | Masse volum. [g/cm ³] |
|------------------|-----------|----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Poudre de cuivre | 100.000 | 69.000 | 11.161 | 18.039 | 8.960 |
| Poudre de C | 2.000 | 1.380 | 0.909 | 1.469 | 2.200 |
| Solvant Xylène | 17.391 | 12.000 | 20.317 | 32.838 | 0.856 |
| Solvant Ethanol | 16.696 | 11.520 | 21.161 | 34.201 | 0.789 |
| Dispersant MFO | 1.594 | 1.100 | 1.714 | 2.771 | 0.930 |
| Plastifiant BBP | 2.899 | 2.000 | 2.595 | 4.194 | 1.117 |
| Liant PVB | 4.348 | 3.000 | 4.015 | 6.489 | 1.083 |
| Total | 144.928 | 100.000 | 61.871 | 100.000 | |

B3) Barbotine à base de cuivre-graphite (15% volumique)

| Composition | Masse [g] | Pourcentage massique | Volume en cm ³ | Pourcentage volumique | Masse volum. [g/cm ³] |
|------------------|-----------|----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Poudre de cuivre | 100.000 | 67.000 | 11.161 | 17.124 | 8.960 |
| Poudre de C | 4.478 | 3.000 | 2.035 | 3.123 | 2.200 |
| Solvant Xylène | 17.910 | 12.000 | 20.923 | 32.104 | 0.856 |
| Solvant Ethanol | 17.612 | 11.800 | 22.322 | 34.250 | 0.789 |
| Dispersant MFO | 1.791 | 1.200 | 1.926 | 2.955 | 0.930 |
| Plastifiant BBP | 2.985 | 2.000 | 2.672 | 4.100 | 1.117 |
| Liant PVB | 4.478 | 3.000 | 4.134 | 6.344 | 1.083 |
| Total | 149.254 | 100.000 | 65.174 | 100.000 | |

B4) Barbotine à base de Cu-MoS₂ (7,5% volumique)

| Composition | Masse [g] | Pourcentage massique | Volume en cm ³ | Pourcentage volumique | Masse volum. [g/cm ³] |
|----------------------------|-----------|----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Poudre de cuivre | 100.000 | 68.000 | 11.161 | 18.156 | 8.960 |
| Poudre de MoS ₂ | 4.412 | 3.000 | 0.919 | 1.495 | 4.800 |
| Solvant Xylène | 17.500 | 11.900 | 20.444 | 33.257 | 0.856 |
| Solvant Ethanol | 16.176 | 11.000 | 20.502 | 33.352 | 0.789 |
| Dispersant MFO | 1.618 | 1.100 | 1.739 | 2.830 | 0.930 |
| Plastifiant BBP | 2.941 | 2.000 | 2.633 | 4.283 | 1.117 |
| Liant PVB | 4.412 | 3.000 | 4.074 | 6.627 | 1.083 |
| Total | 147.059 | 100.000 | 61.472 | 100.000 | |

B5) Barbotine à base de Cu-MoS₂ (15% volumique)

| Composition | Masse [g] | Pourcentage massique | Volume en cm ³ | Pourcentage volumique | Masse volum. [g/cm ³] |
|----------------------------|-----------|----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Poudre de cuivre | 100.000 | 66.000 | 11.161 | 18.207 | 8.960 |
| Poudre de MoS ₂ | 9.848 | 6.500 | 2.052 | 3.347 | 4.800 |
| Solvant Xylène | 16.667 | 11.000 | 19.470 | 31.763 | 0.856 |
| Solvant Ethanol | 15.455 | 10.200 | 19.588 | 31.954 | 0.789 |
| Dispersant MFO | 1.970 | 1.300 | 2.118 | 3.455 | 0.930 |
| Plastifiant BBP | 3.030 | 2.000 | 2.713 | 4.426 | 1.117 |
| Liant PVB | 4.545 | 3.000 | 4.197 | 6.847 | 1.083 |
| Total | 151.515 | 100.000 | 61.298 | 100.000 | |

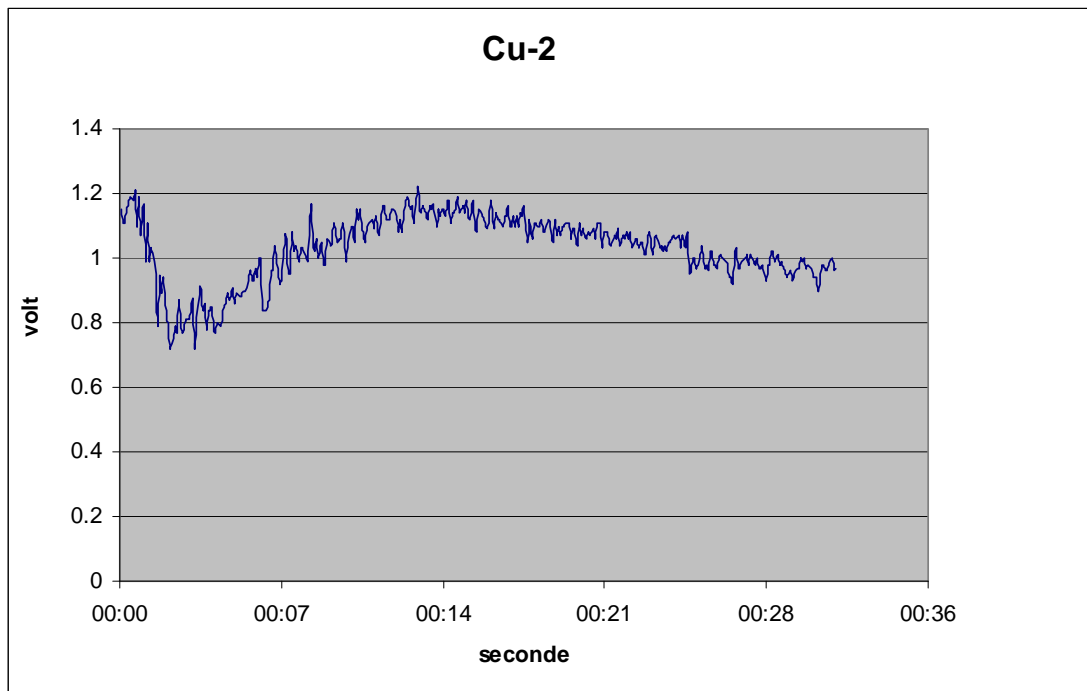
B6) Barbotine à base de Cu-WC (5% massique)

| Composition | Masse [g] | Pourcentage massique | Volume en cm ³ | Pourcentage volumique | Masse volum. [g/cm ³] |
|------------------|-----------|----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Poudre de cuivre | 100.000 | 67.000 | 11.161 | 17.900 | 8.960 |
| Poudre de WC | 5.373 | 3.600 | 0.347 | 0.556 | 15.500 |
| Solvant Xylène | 17.910 | 12.000 | 20.923 | 33.558 | 0.856 |
| Solvant Ethanol | 16.716 | 11.200 | 21.187 | 33.980 | 0.789 |
| Dispersant MFO | 1.791 | 1.200 | 1.926 | 3.089 | 0.930 |
| Plastifiant BBP | 2.985 | 2.000 | 2.672 | 4.286 | 1.117 |
| Liant PVB | 4.478 | 3.000 | 4.134 | 6.631 | 1.083 |
| Total | 149.254 | 100.000 | 62.350 | 100.000 | |

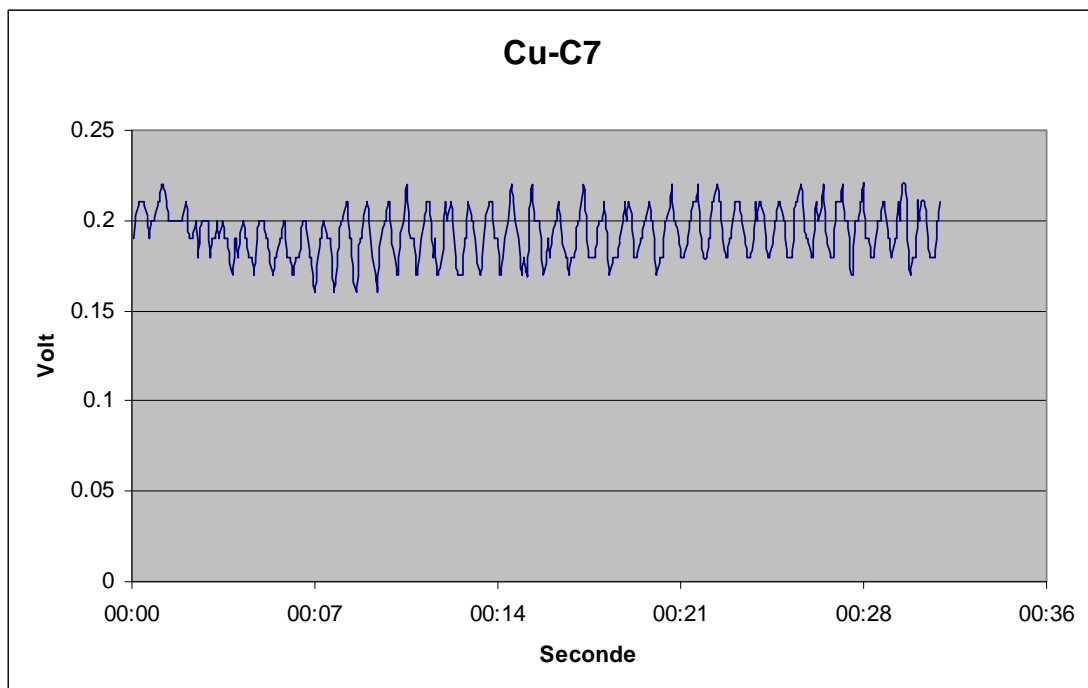
Annexe C

Les résultats des coefficients de frottements

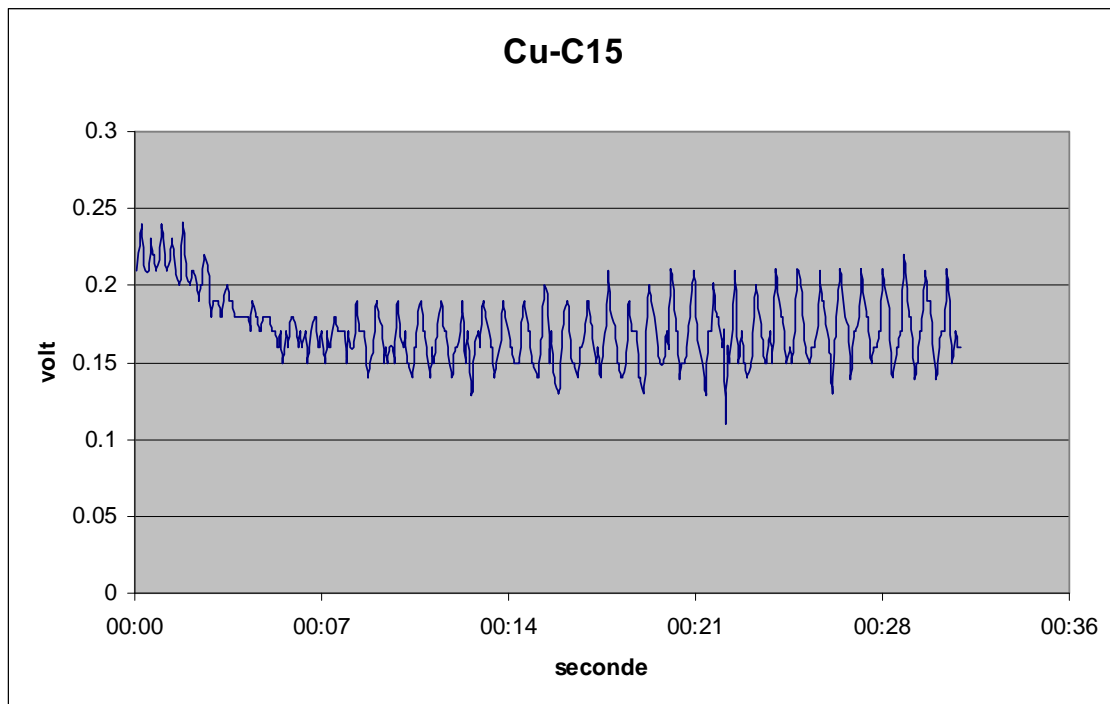
C1) Echantillon Cu-2



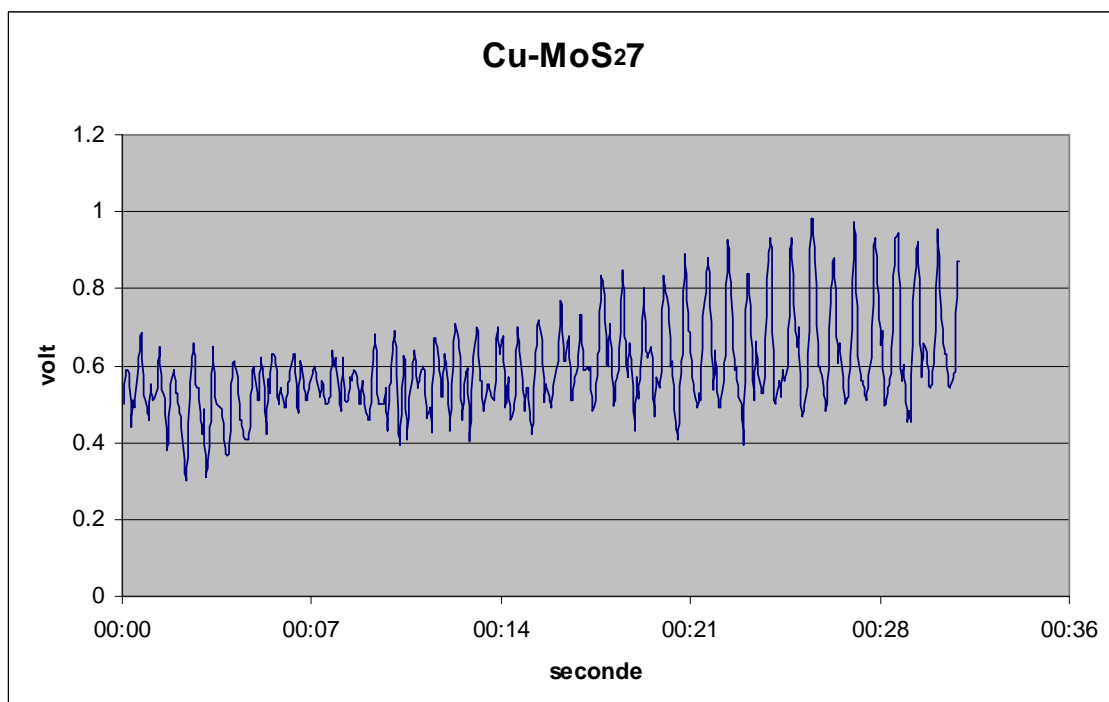
C2) Echantillon Cu-C7 (7,5% volumique)



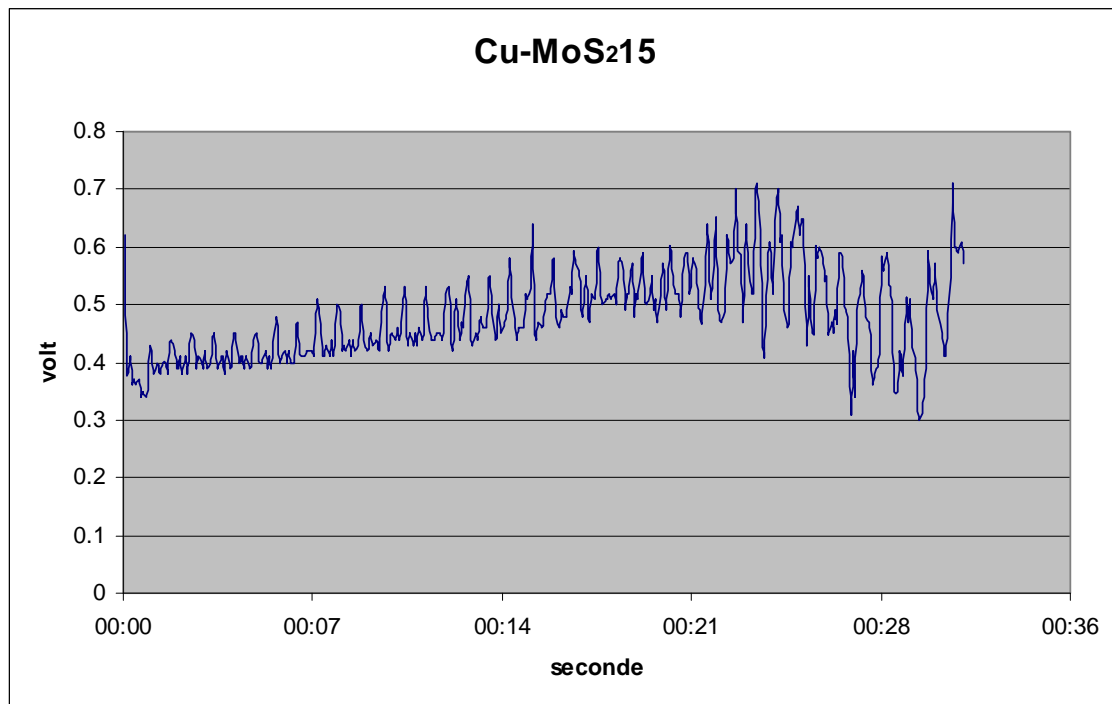
C3) Echantillon Cu-C15 (15% volumique)



C4) Echantillon Cu-MoS₂7 (7,5% volumique)



C5) Echantillon Cu-MoS₂15 (15% volumique)



C6) Echantillon Cu-WC5 (5% massique)

