

# Filière Systèmes industriels

Orientation Design and Materials

## Diplôme 2008

*Vincent Sonney*

*Réalisation par coulage en  
barbotine de revêtements  
anti-usure*

Professeurs

Jacques-Eric Bidaux & Efrain Carreño-Morelli

Expert

Eric Rosset

SI	TV	EE	IG	EST
X	X			

Confidentiel / *Vertraulich*

oui / ja     non / nein

<input checked="" type="checkbox"/> FSI <input type="checkbox"/> FTV	Année académique / <i>Studienjahr</i> <b>2007/2008</b>	No PS / <i>Nr. PS</i> <b>dm/2008/16</b>
Mandant / <i>Auftraggeber</i> <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Ecole hôte	Etudiant / <i>Student</i> <b>Vincent Sonney</b>	Lieu d'exécution / <i>Ausführungsort</i> <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Ecole hôte
Professeurs / <i>Dozenten</i> <b>Jacques-Eric Bidaux</b> <b>Efrain Carreño-Morelli</b>	Expert / <i>Experte (données complètes)</i> <b>Eric Rosset - HES-SO Genève</b>	

Titre / <i>Titel</i> <p style="text-align: center;"><b>Réalisation par coulage en barbotine de revêtements anti-usure</b></p>
Description et Objectifs / <i>Beschreibung und Ziele</i> <p>Les revêtements anti-usure sont généralement des composites à matrice métallique renforcée par des particules céramiques. Un des paramètres de qualité est l'accroche des particules qui, si elles se détachent de la matrice, peuvent provoquer une augmentation du taux d'usure en jouant le rôle de corps intermédiaire mobile. La durée de vie s'en voit ainsi fortement altérée. Pour augmenter l'accrochage des renforts, on développera, dans ce projet un composite à matrice super élastique. Les propriétés superélastiques d'un tel alliage doivent permettre d'augmenter l'accroche des renforts céramiques. La réalisation de ces composites se fera par métallurgie des poudres. La particularité de la technologie sera de réaliser une barbotine contenant la poudre métallique de la matrice ainsi que les renforts céramiques (SiC, WC, ...). Cette barbotine devra être assez liquide pour permettre un dépôt par trempage mais rester assez visqueuse pour éviter une séparation par gravité des différentes poudres (masses volumiques très différentes entre matrice et renforts).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— Réalisations de barbotine à base d'alliages de cuivre</li> <li>— Réalisation de revêtement par trempage</li> <li>— Développement d'alliages super élastiques renforcés</li> <li>— Caractérisations super-élastiques, métallographiques et tribologiques.</li> </ul>

Signature ou visa / <i>Unterschrift oder Visum</i>  Resp. de la filière <i>Leiter des Studieng.:</i> .....   Etudiant/Student: ..... 	Délais / <i>Termine</i>  Attribution du thème / <i>Ausgabe des Auftrags:</i> 01.09.2008  Remise du rapport / <i>Abgabe des Schlussberichts:</i> 27.11.2008, 12:00  Exposition publique / <i>Ausstellung Diplomarbeiten:</i> 28.11.2008  Défense orale / <i>Mündliche Verfechtung:</i> semaine/Woche 49
--	--

Réalisation par coulage en barbotine de revêtements anti-usure  
Realisierung einer verschleissfesten Beschichtung mittels  
Foliengiessen

**Objectifs :**

Réalisation d'un revêtement anti-usure.

Il s'agira dans un premier temps, de développer par technologie des poudres un alliage superélastique en CuAlNi. Les propriétés tribologiques sont en outre mesurées et la possibilité d'y ajouter des renforts céramiques est abordée.

Dans un deuxième temps, la mise en forme par élaboration d'une barbotine à base de cuivre est étudiée. Deux utilisations de cette barbotine sont exécutées : le coulage en bande et le trempage.

**Résultats :**

Plusieurs compositions avec des poudres différentes ont pu être réalisées afin d'obtenir une transformation martensitique à température voulue. Les renforts céramiques suivant ont été intégrés à la matrice puis mesurés au frottement : WC, SiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C. Des bandes de cuivre-graphite ont été obtenues et le résultat après frittage n'a pas révélé de séparation par gravité des poudres due aux différentes masses volumiques.

**Mots-clés :**

superélasticité, CuAlNi, transformation martensitique, barbotine, coulage en bande.

**Ziel:**

Mit dem Ziel eine verschleissbeständige Beschichtung zu realisieren, wird zuerst eine superelastische Legierung aus CuAlNi durch Pulvertechnologie entwickelt. Die tribologischen Eigenschaften werden gemessen und die Möglichkeit, keramische Verstärkungen einzubinden, wird untersucht.

Im zweiten Schritt wird die Verarbeitung mittels Kupferschlickerguss studiert. Zwei verschiedene Anwendungen mittels Schlickerguss werden angewendet. Diese sind die Foliengiessen und das Einweichen.

**Resultate:**

Mehrere Zusammensetzungen mit verschiedenen Pulvern wurden realisiert um eine martensitische Umwandlung mit gewünschter Temperatur zu erreichen. Die keramischen Verstärkungen (WC, SiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C) wurden in die Matrix eingebunden und die Reibung gemessen. Das Kupfer-Graphit-Band wurde hergestellt, und weist keine Pulverabscheidung durch die Schwerkraft auf.

**Schlüsselwörter:**

Superelastizität, CuAlNi, martensitische Umwandlung, Schlickerguss, Foliengiessen

# INDEX

1. Introduction.....	3
1.1 Problèmes liés à l'usure par frottement.....	4
1.2 Structure générale du rapport.....	6
<b>1<sup>ère</sup> partie</b> : Développement d'un alliage superélastique à base de cuivre.....	<b>7</b>
2. Base théorique.....	7
2.1 Généralités sur la transformation martensitique.....	7
2.2 Le phénomène d'auto-accomodation.....	9
2.3 Thermodynamique de la transformation martensitique.....	10
2.4 L'effet mémoire de forme.....	11
2.4.1 L'effet mémoire simple.....	11
2.4.2 L'effet mémoire double sens.....	12
2.5 L'effet superélastique.....	13
2.6 Application d'une contrainte sur un matériau superélastique.....	14
2.7 La température de transformation martensitique.....	16
2.8 Les alliages superélastiques à base de cuivre.....	17
2.9 Les phases d'équilibre.....	18
2.10 Ajout d'un troisième élément d'alliage.....	20
3. Méthode expérimentale.....	22
3.1 Etude des poudres.....	22
3.1.1 Analyse granulométrique par diffractométrie laser.....	22
3.1.2 Analyse des poudres par observation au microscope électronique.....	23
3.1.3 Liste des poudres métalliques et céramiques utilisées.....	25
3.1.4 Mélange des poudres métalliques (et céramiques).....	26
3.2 Mise en forme.....	26
3.2.1 Pressage des poudres (à froid).....	26
3.2.2 Frittage naturel des échantillons pressés à froid.....	27
3.2.3 Pressage à chaud.....	28
3.2.4 Trempe.....	32
3.3 Analyse des échantillons.....	32
3.3.1 Mesure de la densité.....	32
3.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	33
3.3.3 Mesure de dureté.....	34
3.3.4 Essai d'usure.....	35
3.3.5 Essai de traction.....	36
4. Résultats expérimentaux.....	37
4.1 Orientation de la recherche.....	37
4.2 Essais réalisés.....	37
4.2.1 Premiers essais (1-3) : prise en main.....	37
4.2.2 Essais 4-5-6 : première réalisation d'une matrice CuAlNi.....	38
4.2.3 Essai 7 : problématique du pressage à froid.....	42
4.2.4 Essai 8 : influence du nickel et choix du procédé de pressage-frittage.....	44
4.2.5 Essai 9 : homogénéité du mélange matrice-renforts.....	47
4.2.6 Essai 10 : sélection des renforts céramiques les plus adaptés.....	49

4.2.7 Essai 11 : appréciation des renforts $Al_2O_3$ et $Cr_3C_2$ .....	52
4.2.8 Essai 12 : ajout d'éléments Cu et Ni afin de recentrer Ms .....	58
4.2.9 Essai 13 : essai d'usure avec renfort de graphite .....	60
4.2.10 Essai 14: élaboration d'éprouvettes de traction .....	63
4.2.11 Essai 15: finalisation des éprouvettes et essai de traction .....	66
4.3 Synthèse des essais .....	72
<b>2ème partie : Procédé de mise en forme par barbotine puis par coulage en bande.</b>	<b>75</b>
<b>5. Le coulage en bande : généralités .....</b>	<b>75</b>
5.1 Problèmes liés à la composition de la barbotine .....	76
5.2 Les éléments constituant la barbotine .....	77
5.2.1 Les éléments métalliques et céramiques.....	77
5.2.2 Les solvants .....	78
5.2.3 Le liant.....	80
5.2.4 Le plastifiant .....	81
5.2.5 Le dispersant.....	82
<b>6. Coulage des barbotines, méthode expérimentale .....</b>	<b>83</b>
6.1 mélange no.1 .....	84
6.2 mélange no.2 .....	84
<b>7. Barbotines réalisées .....</b>	<b>85</b>
7.1 Barbotine A : 100% cuivre.....	85
7.2 Barbotine B : 70 % vol cuivre, 30 % vol graphite .....	86
7.3 Barbotine C : 70 % vol cuivre, 30 % vol graphite .....	87
7.4 Barbotine D : 70 % vol cuivre, 30 % vol graphite .....	88
7.5 Barbotine E : 70 % vol Cuivre, 30 % vol graphite.....	90
7.6 Barbotine F : 70 % vol Cuivre, 30 % vol graphite expansé .....	90
7.7 frittage .....	91
7.7.1 cycle de frittage .....	91
7.7.2 échantillons pressés à chaud .....	92
7.7.4 épaisseur des échantillons pressés à chaud .....	93
7.7.5 essais d'usure.....	94
7.7.5 analyse de l'empreinte.....	97
7.7.6 mesure de la profondeur de l'empreinte .....	98
7.7.7 perte de masse subie .....	99
7.7.8 mesure du taux de graphite et répartition .....	100
7.7.9 observations effectuées sur l'échantillon 1 .....	100
7.7.10 observations effectuées sur les échantillons 5 et 7 .....	101
<b>8. Un essai particulier : le HIP .....</b>	<b>103</b>
8.1 définition.....	103
8.2 hypothèse .....	104
8.3 déliantage, pré-frittage .....	104
8.4 échantillons soumis à l'essai .....	105
8.5 Les effets du procédé HIP sur les échantillons .....	107
<b>9. Comparaison des résultats .....</b>	<b>109</b>
<b>10. Conclusion, perspectives .....</b>	<b>110</b>
<b>11. Remerciements .....</b>	<b>113</b>
<b>12. Références bibliographiques.....</b>	<b>114</b>

## 1. Introduction

Les revêtements anti-usure en alliage bronze-plomb pour paliers en acier sont aujourd'hui couramment utilisés. La teneur en plomb varie de moins de 1% à 30%. Cette adhésion est due à une diffusion intermétallique sur une faible profondeur sans apparition de phases fragiles à l'interface.

Ces paliers trouvent de nombreuses applications dans l'industrie : machines-outils, turbines hydrauliques, machines de chantiers, locomotives, transmissions de bateaux, armement, etc. L'amélioration de ceux-ci pourrait alors entraîner un avantage économique ainsi que des performances accrues.

Les alliages existants présentent un inconvénient majeur qu'il convient de remédier :

Le plomb, utilisé comme agent lubrifiant, est désormais interdit. Il s'agira donc de trouver un moyen de remplacer cet élément efficace (car autolubrifiant) mais nocif.

L'enjeu du projet est donc de pouvoir développer un nouveau revêtement anti-usure simple et utilisant de nouveaux alliages dépourvus de plomb. Ce travail se penchera donc sur l'élaboration d'une matrice métallique à l'aide de la technologie des poudres. Afin d'améliorer la résistance à l'usure, des particules céramiques seront ajoutées à cette matrice : ce projet se préoccupera également de l'accroche de ces particules. En effet, si les renforts céramiques ont tendance à se détacher de la matrice, ces particules vont jouer le rôle de corps intermédiaire mobile qui vont accentuer l'usure par abrasion des matériaux. Dans cette optique, il conviendra alors d'élaborer une matrice superélastique. Une telle matrice semble tout indiquée lors de l'élaboration d'un palier lisse soumis à une charge puisque qu'elle permettrait de retenir les particules céramiques efficacement. Au-delà d'une certaine charge, un matériau superélastique se déforme plus facilement de façon à retenir les particules de renforts et ainsi limiter l'usure par frottement.

L'amélioration du procédé de fabrication d'un revêtement anti-usure devra également maintenir les avantages du procédé existant, à savoir :

- bon accommodement à la charge ;
- coefficient de frottement bas ;
- bonne résistance à la corrosion ;
- bonne conductivité thermique ;
- aptitude à inclure des particules dans la surface de frottement.

De ce fait, le cuivre vient presque automatiquement comme matériau dans l'élaboration du revêtement. Les nombreuses qualités de ce métal justifient ce choix. Les alliages de cuivre sont faciles à couler, à laminier en feuilles, à tréfiler et à être transformés par d'autres méthodes. Le cuivre possède une très bonne résistance à la corrosion dans l'air et offre d'excellentes conductivités tant au niveau électrique que thermique. Malgré une résistance mécanique juste raisonnable, on retiendra les propriétés suivantes :

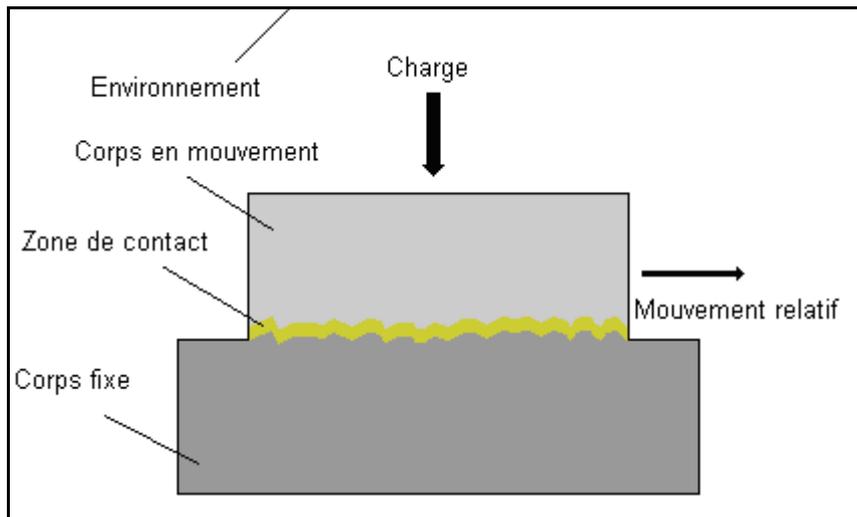
- conductivité thermique ;
- résistance à la corrosion ;
- aptitude à la constitution d'alliages ;
- possibilité d'effectuer des traitements de surface ;
- amagnétisme ;
- malléabilité.

Le cuivre possède encore bien d'autres propriétés intéressantes comme la soudabilité, l'aspect esthétique etc. Ces propriétés n'intervenant pas directement dans l'application que l'on désire faire de ce métal, nous ne nous y intéresserons pas plus.

### *1.1 Problèmes liés à l'usure par frottement*

---

Le domaine de la tribologie étudie les phénomènes d'usure. L'usure par frottement désigne ainsi le phénomène d'érosion d'une surface solide sous l'action d'un autre solide en contact. Les différents éléments influençant les phénomènes d'usure par frottement sont exposés dans la figure 1 ci-dessous.



**Figure 1: schéma tribologique**

Cette érosion peut prendre la forme d'une perte de masse ou de forme. Dans le cas d'un palier, l'usure abrasive ainsi que l'usure par adhésion s'imposeront comme les formes d'usure les plus enclines à détériorer la matière. L'usure abrasive se manifeste par la présence de rayures sur une surface, provoquées par un corps de dureté supérieure (figure 2). Ce corps peut être la face opposée elle-même ou alors une particule dure. Ces particules peuvent être d'origine étrangère ou être issues de la dégradation des surfaces (oxydes).



**Figure 2 : conséquences de l'usure par abrasion**

## *1.2 Structure générale du rapport*

---

Dans une première partie, cette étude sera consacrée au développement d'un matériau superélastique à base de cuivre. Le thème des renforts céramiques sera également abordé en s'intéressant notamment à leur influence sur la matrice ou leurs effets sur l'usure.

Dans une deuxième partie, il sera question d'étudier une méthode de mise en forme pouvant convenir au dépôt d'un revêtement anti-usure : la conception d'une barbotine puis le coulage en bande.

En général, la métallurgie des poudres permet d'obtenir une structure granulaire plus fine qu'un même matériau élaboré par fusion classique, tout en ayant sensiblement les mêmes propriétés thermoélastiques. Si cette technique permet d'affiner la taille des grains, les alliages à base de cuivre et d'aluminium sont réputés difficiles à réaliser par métallurgie des poudres [1].

# 1<sup>ère</sup> partie : Développement d'un alliage superélastique à base de cuivre

## 2. Base théorique

### 2.1 Généralités sur la transformation martensitique [2]-[8]

A l'origine, le terme « martensitique » (Adolf Martens 1850-1914) est associé à la transformation subie par un acier trempé. L'austénite formée à haute température se transforme en martensite par refroidissement rapide. Par extension, le terme martensitique désigne les transformations se produisant dans certains alliages et présentant des caractéristiques analogues.

Contrairement à ce qui est observé dans de nombreux métaux (comportement élastique puis plastique et enfin fragile), les alliages à mémoire de forme ont la capacité de récupérer en partie ou en totalité leur forme initiale après avoir été déformés. Dans notre cas, deux phases particulières seront étudiées:

- la martensite ou phase basse température ;
- l'austénite ou phase haute température.

La transformation martensitique est un changement de phase à l'état solide. La martensite croît dans l'austénite sous forme de plaquettes. Cette transformation est dite displacive, du premier ordre et à déformation homogène du réseau.

#### Displacive :

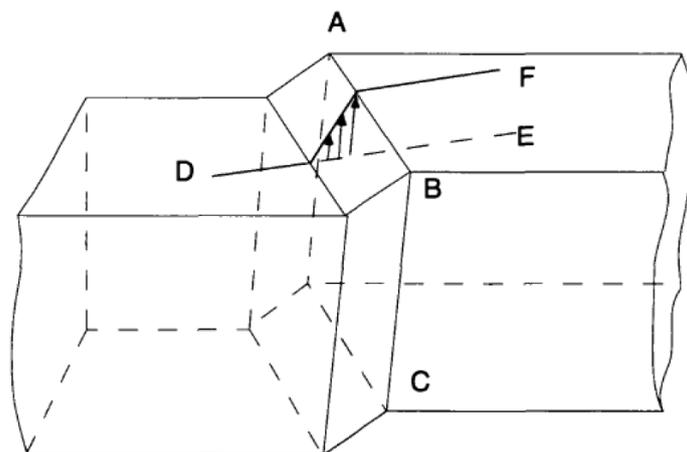
Les déplacements d'atomes sont faibles (inférieurs aux dimensions de la maille) et se font de manière corrélée (pas de diffusion donc pas de mouvements aléatoires d'atomes).

Du premier ordre :

Les deux phases (austénite et martensite) sont séparées par une interface.

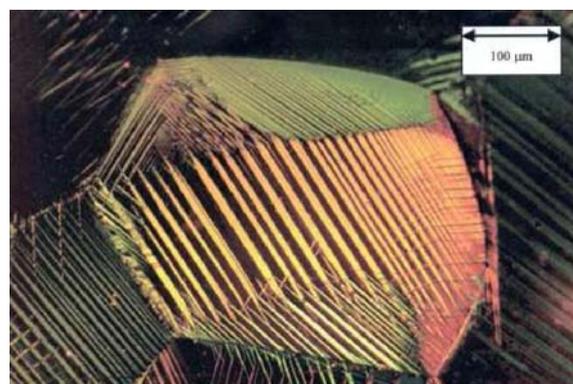
A déformation homogène du réseau :

La déformation visible du matériau est engendrée par une déformation homogène du réseau. La transformation est issue de la déformation homogène et d'une déformation conservant un plan invariant. Ce plan invariant ou plan d'habitat est représenté par l'interface (entre la phase martensitique et austénitique). Lors d'une déformation macroscopique, un cisaillement s'opère parallèlement à ce plan d'habitat. Dans la figure 3, le plan invariant défini par ABC est commun à la martensite et à l'austénite. La ligne DE se transforme alors en DF après le développement de la martensite.



**Figure 3 : transformation à plan invariant**

La phase martensitique se présente sous la forme de plaquettes avec différentes orientations bien définies qui se développent dans la matrice d'austénite (figure 4).



**Figure 4 : structure martensitique d'un alliage CuAlBe**

## 2.2 Le phénomène d'auto-accomodation

Les transformations martensitiques possèdent la propriété particulière d'associer un changement de forme au changement de structure cristalline. Ce phénomène est provoqué par une déformation par cisaillement le long du plan d'habitat, illustré dans la figure 3. Lors du refroidissement d'un monocristal d'austénite, un certain nombre de domaines martensitiques se produiront, possédant chacun des indices de plans d'habitat et de cisaillements différents. Ces domaines martensitiques différents sont appelés variantes. Les variantes sont strictement de la même structure et sont seulement différentes par leurs orientations et leurs plans d'habitat. De nombreuses variantes différentes peuvent être formées à partir d'un monocristal d'austénite de structure cubique. Pendant la transformation, les déformations de ces variantes se compensent de telle sorte que le changement de forme est nul. Cela est appelé «phénomène d'auto-accommodation». L'apparition de variantes induit la présence de nouvelles interfaces entre ces mêmes variantes. La figure 5 indique la position de cette martensite auto-accommodée dans un schéma contrainte-température.

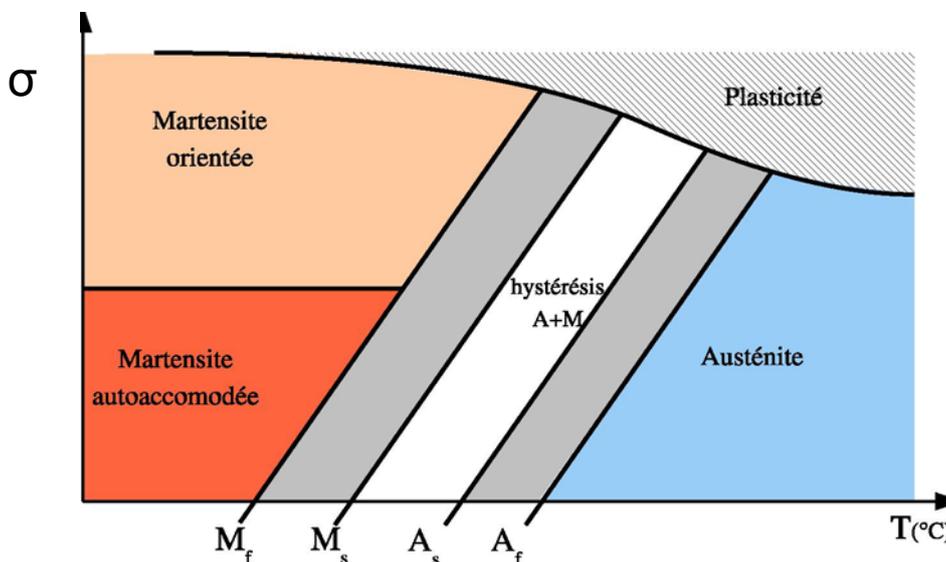


Figure 5 : transformation austénite-martensite

### 2.3 Thermodynamique de la transformation martensitique

La martensite peut être induite thermiquement ou par l'application d'une contrainte mécanique.

Dans le cas idéal, le passage de la phase basse température à la phase haute température s'effectue à une température unique. La réalité est tout autre. Les deux phases ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. L'interface qui les sépare joue le rôle de barrière énergétique et produit alors un étalement de la transformation. Ainsi, la transformation s'établit sur une fourchette de température plus ou moins grande selon la composition de l'alliage.

On définit les températures de transformation suivantes (figure 6):

- Ms : température de début de transformation martensitique ;
- Mf : température de fin de transformation martensitique ;
- As : température de début de transformation austénitique ;
- Af : température de fin de transformation austénitique.

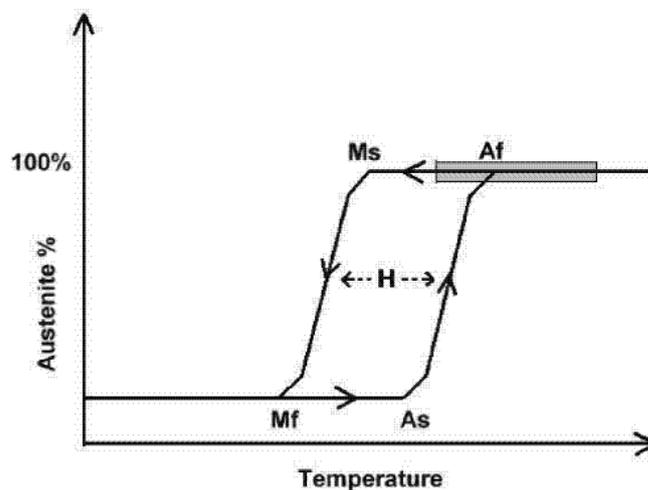


Figure 6 : passage de l'état martensite-austénite en fonction de la température.

On constate également une hystérèse entre le passage d'une phase à une autre. Lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur la phase martensitique les

variantes les moins bien orientées disparaissent au profit des mieux orientées. Après la décharge, il reste une déformation de réorientation rémanente. Néanmoins, sous l'effet des contraintes internes une partie de la réorientation des variantes est réversible. C'est l'effet caoutchoutique, une partie de la déformation de réorientation est réversible décrivant une petite hystérèse mécanique.

Les alliages CuAlNi ont des déformations de transformation comparables à celles des alliages NiTi pour une hystérèse plus faible et sont donc intéressants au niveau de la superélasticité.

## 2.4 L'effet mémoire de forme [3]

---

L'effet mémoire de forme peut être de deux types : l'effet mémoire simple et l'effet mémoire double sens.

### **2.4.1 L'effet mémoire simple**

Un matériau déformé à une température inférieure à  $M_f$  retrouve sa forme initiale par chauffage à une température supérieure à  $A_f$ . On distingue alors les étapes suivantes (figure 7).

1. Une éprouvette est refroidie à une température  $<$  à  $M_f$ . Le matériau se trouve alors en phase martensitique mais conserve sa forme haute température.
2. L'éprouvette est ensuite déformée. Par la contrainte appliquée, il y a croissance d'une variante (plaquette formée par la martensite dans l'austénite) dont le cisaillement est orienté dans le sens de la contrainte.
3. Une fois la contrainte retirée, le matériau conserve sa nouvelle forme ( $T < M_f$ ).
4. L'éprouvette réchauffée à une température  $>$   $A_f$  retrouve sa forme initiale.

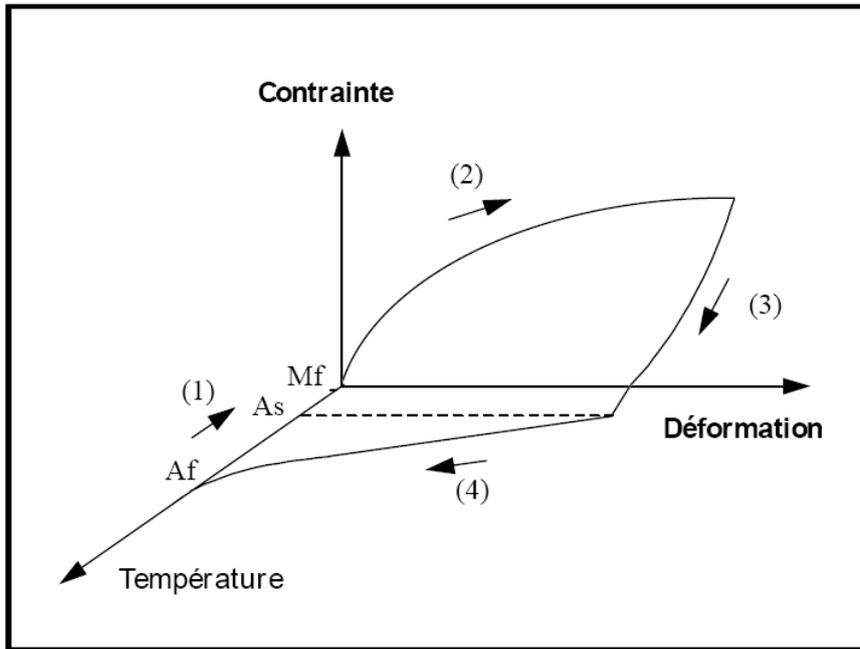


Figure 7 : effet mémoire simple

### 2.4.2 L'effet mémoire double sens

Cet effet est caractérisé par le fait qu'un matériau sous contrainte peut passer de sa forme haute température à sa forme basse température de façon réversible. Le cycle de déformation est identique au cycle présenté pour l'effet mémoire simple. La différence réside dans le fait que la contrainte est présente du début à la fin (figure 8).

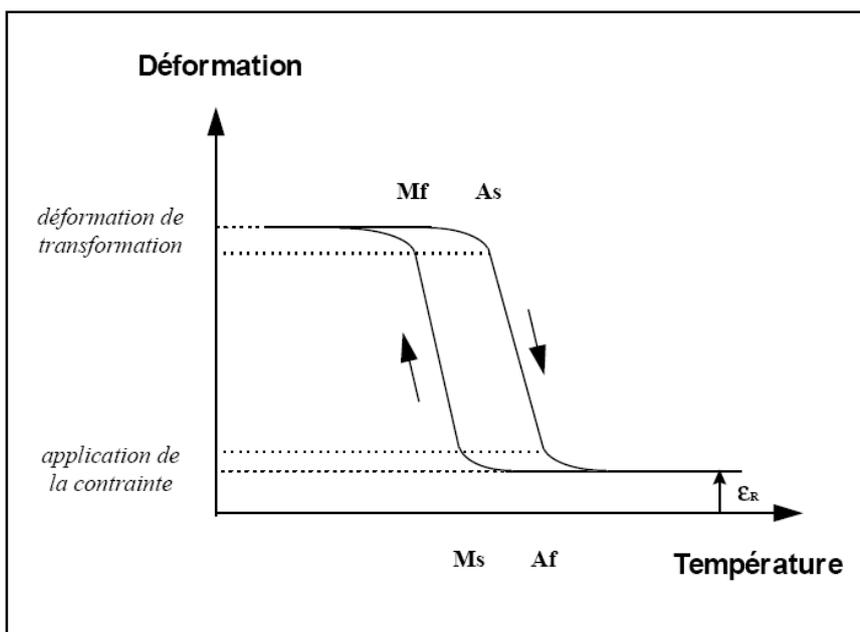


Figure 8 : effet mémoire double sens

Après un cycle, une déformation résiduelle perdure. Après un certain nombre de cycles, ces petites déformations résiduelles s'accumulent jusqu'à saturer. On parle dès lors d'éducation: les formes haute et basse température sont mémorisées par le matériau grâce à une orientation préférentielle des variantes.

Ces effets « mémoire de forme », bien qu'intéressants, concerneront ce projet dans une moindre mesure. La propriété principalement recherchée réside dans l'effet superélastique.

### 2.5 L'effet superélastique

---

Si, au cours d'un chargement mécanique (contrainte de traction par exemple) à température constante, une déformation additionnelle à la déformation élastique est observée et que le matériau retrouve sa forme initiale après décharge, nous sommes alors en présence d'un effet superélastique.

Ce phénomène apparaît lors de l'application d'une contrainte à une température supérieure à  $A_f$ . Cette contrainte critique induit la formation de la martensite et évolue linéairement. Dès cette contrainte critique atteinte, un déplacement des interfaces entre austénite et martensite se crée et, parallèlement, certaines variantes vont croître. Ainsi, un tel matériau peut se déformer jusqu'à 10% de sa taille initiale.

Lors d'un essai de traction, l'effet superélastique se remarque par l'apparition d'un plateau sur le graphique contrainte – déformation. Ce plateau est provoqué par la transformation martensitique. Lorsque la charge appliquée à l'éprouvette est relâchée, la martensite se retransforme progressivement en austénite. L'éprouvette retrouve ainsi sa forme initiale (figure 9).

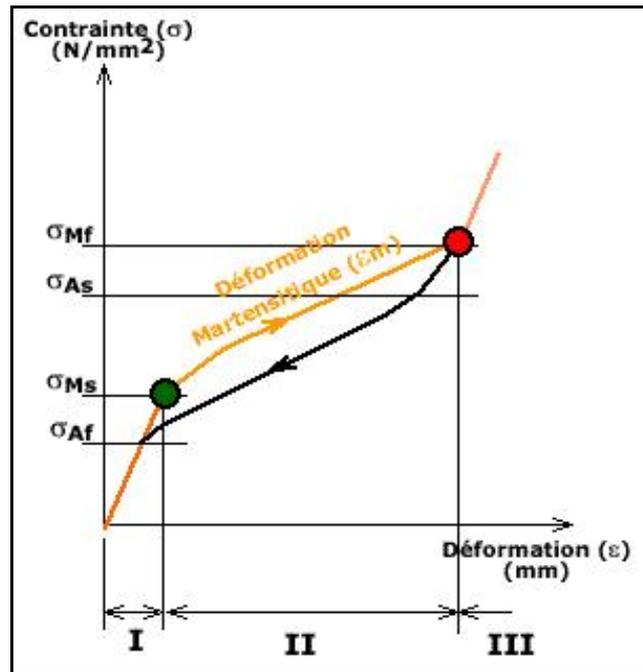


Figure 9 : déformation superélastique

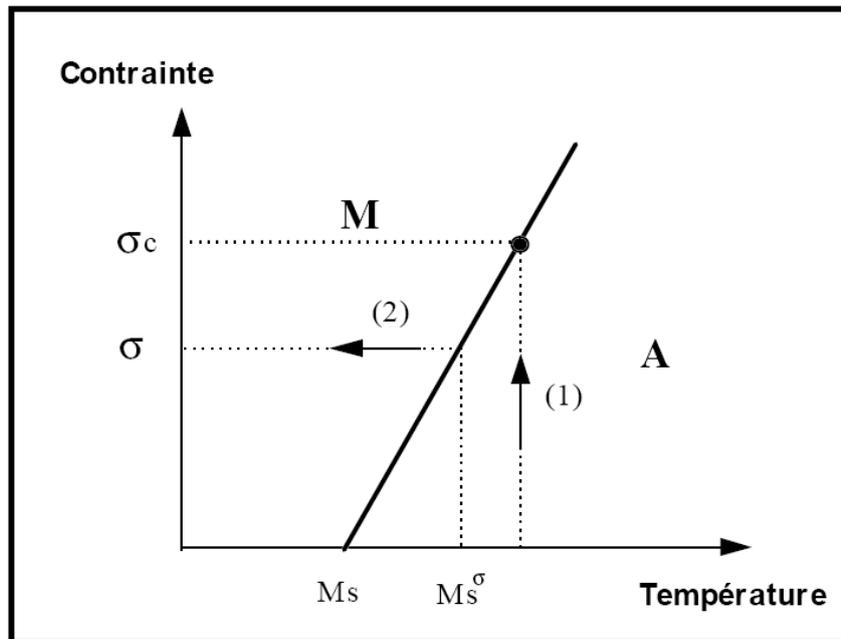
## 2.6 Application d'une contrainte sur un matériau superélastique [2], [5]

Lors de l'application d'une contrainte, la martensite apparaît dès que la contrainte critique  $\sigma_c$  est atteinte (figure 10). Cette contrainte critique va évoluer linéairement selon la loi de Clausius-Clapeyron.

$$d\sigma/dT = \rho\Delta H / (\varepsilon_0 T_0)$$

Loi de Clausius-Clapeyron

- $\sigma$  : contrainte appliquée ;
- $\rho$  : masse volumique du matériau ;
- $\Delta H$  : enthalpie de la transformation ;
- $\varepsilon_0$  : déformation due à la transformation ;
- $T_0$  : température d'équilibre de la transformation.



- 1 : à température constante et contrainte croissante
- 2 : à contrainte constante et température décroissante

Figure 10 : diagramme contrainte/température de l'induction de la transformation martensitique

En appliquant une contrainte suffisamment élevée, un changement de comportement du matériau sera induit. Il en résulte alors un comportement non linéaire (figure 11):

- la première phase de déformation sera caractérisée par une rigidité élastique classique ;
- la seconde phase sera marquée par une contrainte restant quasi-constante tandis que le matériau se déforme ;
- cette déformation est limitée par une valeur maximale de déformation et lors de la troisième phase, le matériau retrouve un comportement élastique.

Lorsque l'on retourne à une contrainte nulle, ce comportement est réversible. Le matériau retrouve sa forme initiale bien que le trajet suivit ne soit pas identique à la charge et à la décharge (hystérèse).

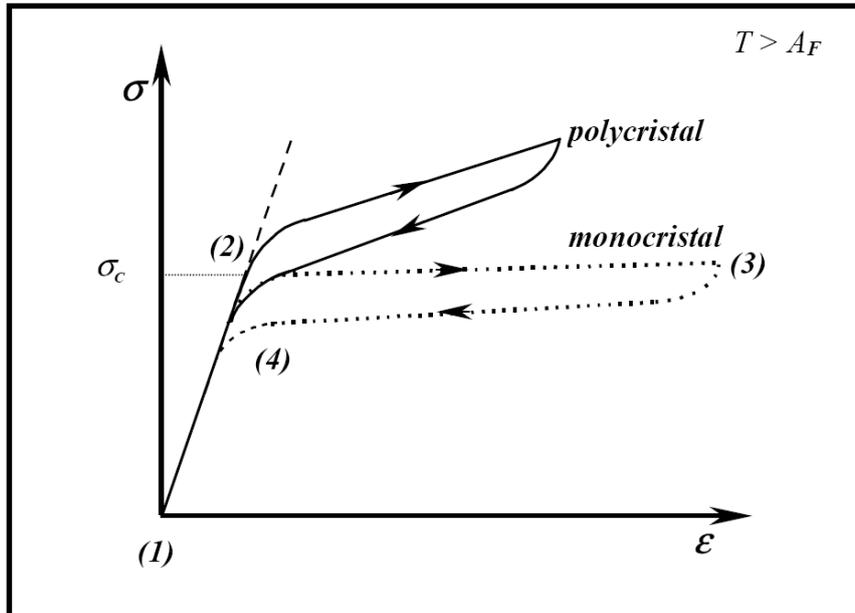


Figure 11 : effet superélastique

Dans le cas des monocristaux, une seule variante est induite par la contrainte. Ainsi la progression de la transformation a lieu à contrainte quasiment constante. Dans le cas des polycristaux, les joints de grains provoquent des contraintes internes qui favorisent l'induction de plusieurs variantes. Il en résulte l'augmentation de la contrainte au cours de la transformation. La déformation est donc moins grande que pour le cas du monocristal [4].

Il faut donc remplir une condition afin d'observer cet effet superélastique. La limite d'élasticité du matériau doit être suffisamment élevée pour que le changement de comportement soit observé avant que la limite de plasticité ne soit dépassée. La température d'utilisation du matériau doit être maîtrisée, puisque si elle n'est pas assez élevée, la déformation ne sera pas entièrement réversible mais si, au contraire, elle est trop élevée, le matériau va se plastifier avant de se déformer.

### 2.7 La température de transformation martensitique [2] [3]

Cette température ( $M_s$ ) dépend du pourcentage de chaque élément composant l'alliage. Dans le cas du CuZnAl, Contardo a montré que  $M_s$  dépend linéairement du dosage de chaque élément de l'alliage.

$$Ms[^\circ C] = 2318 - 171\%Al - 61.9\%Zn \text{ }^1$$

La température variant fortement avec l'ajout ou le retrait du moindre pourcentage de Zn, cette loi doit être prise comme une première approximation.

Dans le cas du CuAlNi, une approximation du même genre a été établie par Hussein Hamdam [2].

$$Ms[^\circ C] = 5630 - 396\%Al - 756\%Ni + 52\%Al\%Ni \text{ }^1$$

Dans le cadre de la recherche d'un matériau superélastique, la maîtrise des températures de transformation est nécessaire. Dans notre cas, il convient de développer un matériau dont la température  $A_f$  soit proche de la température ambiante. La figure 12 ci-dessous permet de mieux comprendre l'importance de cette donnée.

Comme le montre la figure 5, si  $A_f$  est proche de la température ambiante, une augmentation de la contrainte va rapidement provoquer une transformation martensitique et donc déclencher l'effet superélastique désiré.

Si la température  $A_f$  est nettement inférieure à la température ambiante, une forte augmentation de la contrainte sera nécessaire afin de déclencher la transformation martensitique. Et si cette température  $A_f$  est suffisamment éloignée, l'écoulement plastique suivi de la rupture du matériau se produiront bien avant le déclenchement de la transformation martensitique.

### 2.8 Les alliages superélastiques à base de cuivre [3], [6], [7]

Comme l'indique la figure 12 ci-dessous, les possibilités d'obtenir un effet superélastique avec un alliage base cuivre sont nombreuses. Concernant cette étude nous nous limiterons uniquement à l'alliage CuAlNi.

---

<sup>1</sup> % massique

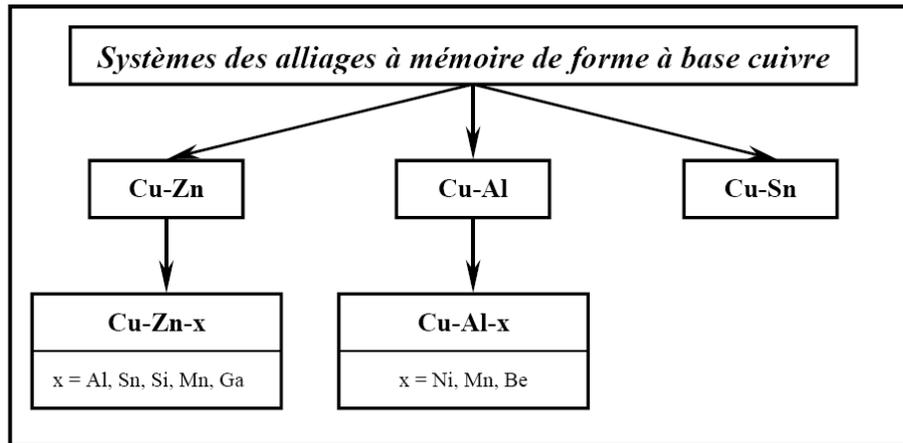


Figure 12 : alliages à mémoire de forme à base de cuivre

## 2.9 Les phases d'équilibre

Les quatre phases d'équilibre présentes sur le diagramme de la figure 13 ci-dessous sont :  $\alpha$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$  et  $\gamma_2$ .

La phase  $\alpha$  a une structure c.f.c, elle possède un paramètre de réseau  $a$  qui varie entre 0,361 et 0,366 nm pour une teneur d'aluminium de 0 à 9% en poids. Sa morphologie est aciculaire à haute température, et en bâtonnets lorsqu'elle se forme à basse température. Du point de vue mécanique cette phase est malléable et sa dureté augmente avec la teneur en aluminium.

La phase  $\alpha_2$  est stable pour des teneurs en aluminium comprises entre 10,7 et 12,4% en poids et pour des températures inférieures à 350°C. Cette phase présente une structure de longue période unidimensionnelle avec une substructure du type c.f.c.

La phase  $\gamma_2$ , qui a une composition chimique stoechiométrique  $\text{Cu}_3\text{Al}_4$ , se caractérise par une structure cubique complexe de paramètre de réseau égal à 0,877 nm (soit trois fois celui de la phase  $\beta$ ). Son domaine de stabilité se trouve entre 16 et 20 % en poids d'aluminium. Cette phase est dure et très fragile.

La phase  $\beta$  est désordonnée à haute température (type A2); après un refroidissement elle subit une transition d'ordre des premiers voisins pour avoir un ordre du type B2 (cubique centré :  $a_\beta = 0,291$  nm); un nouveau refroidissement

produit un ordre du type  $DO_3$  ( $a\beta_1 = 0,582 \text{ nm}$ ) de maille c.f.c. Dans certains alliages ternaires un ordre du type  $L2_1$  peut se produire. La figure 14 montre les types d'ordres possibles dans la phase  $\beta$ . L'ordre idéal n'est valable que pour des compositions stoechiométriques  $Cu_3Al_4$ . Dans le cas d'alliages ternaires, l'ordre  $DO_3$  se fait pour  $(CuX)_3Al$  et l'ordre  $L2_1$  (type HEUSLER) pour la stoechiométrie  $Cu_2XAl$ .

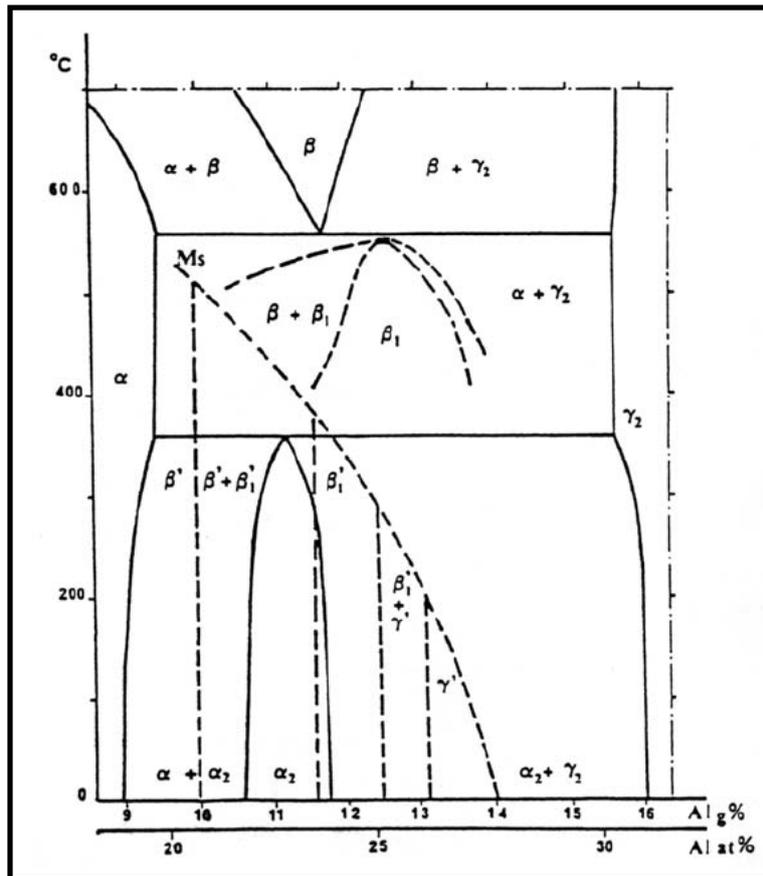


Figure 13 : diagramme binaire partiel Cu-Al superposé à la courbe Ms

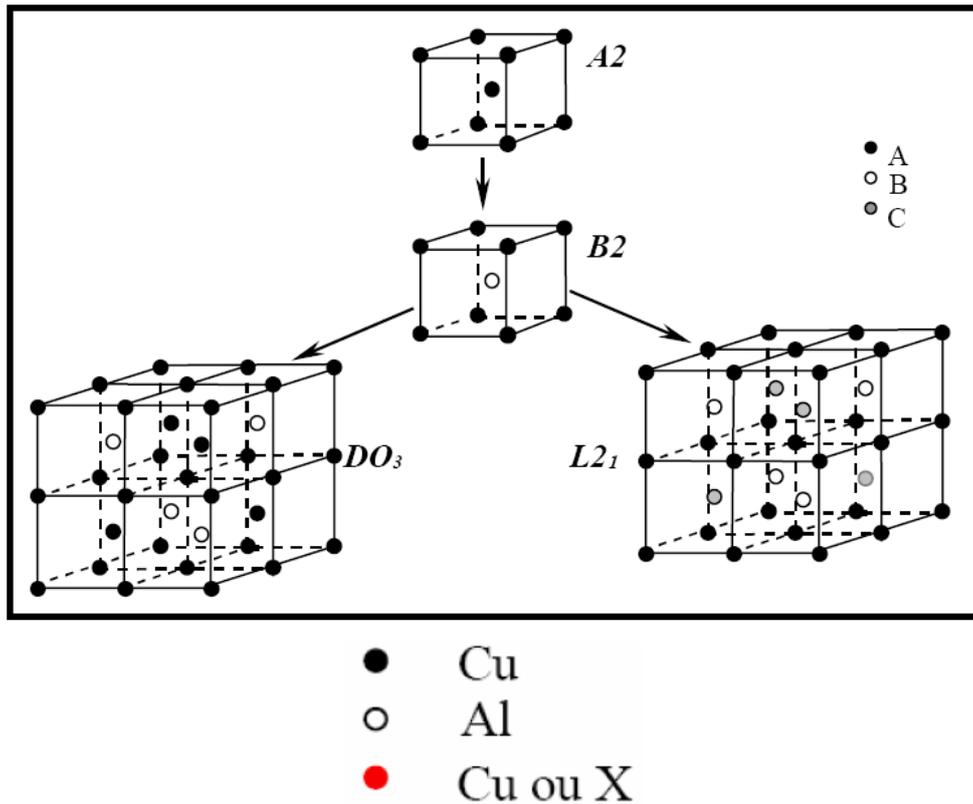


Figure 14 : représentation atomique des structures

### 2.10 Ajout d'un troisième élément d'alliage

L'intérêt d'ajouter un troisième élément aux alliages binaires est d'améliorer la stabilité thermique et de modifier la température de transformation martensitique car celle-ci est très sensible aux éléments d'alliage.

L'ordre  $DO_3$  parfait ne peut exister en toute rigueur que pour  $Cu_3Al$  stoechiométrique. Pour un excès d'Al, les positions Cu ont un faible pourcentage statistique d'occupation Al, alors que pour un excès de Cu ce sont les positions Al qui ont un faible pourcentage statistique d'occupation Cu. Lorsque l'on ajoute un troisième élément X (Ni en l'occurrence) on peut avoir un ordre de type  $DO_3$  pour les compositions proches de  $(CuX)_3Al$ . Dans ce cas on ne distinguera pas les atomes Cu et X, ceci pour des pourcentages en X faibles. Si X devient plus grand on peut obtenir un ordre proche de celui de HEUSLER ( $L2_1$ ) dont la stoechiométrie est  $Cu_2XAl$ . Les martensites correspondantes héritent de l'ordre de la phase  $\beta$  puisqu'elles ne mettent en jeu aucune diffusion.

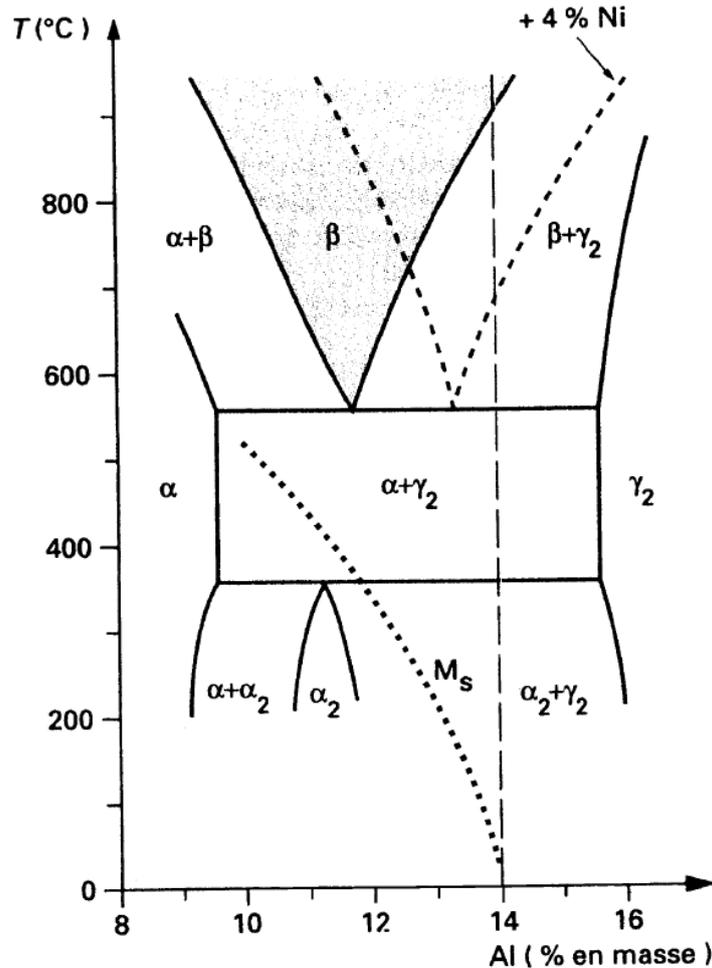


Figure 15 : diagramme d'équilibre Cu-Al superposé à la zone de stabilité de la phase  $\beta$

La phase  $\beta$  stable se transforme de façon eutectoïde à environ 570°C en phase  $\alpha$  malléable et en phase  $\gamma_2$  très fragile. Un refroidissement rapide depuis la zone de stabilité de la phase  $\beta$  peut conserver celle-ci à l'état métastable: elle se transforme alors en martensite. L'alliage ayant la phase  $\beta$  la plus stable (11.8% massique Al) se transforme en martensite à 400°C

Comme on peut le voir dans la figure 15, l'ajout de Ni tend à déplacer le domaine de stabilité de la phase  $\beta$  vers la droite et donc vers des concentrations plus élevées en Al. L'intérêt de cette opération est de pouvoir atteindre une température  $M_s$  proche de la température ambiante (env. 20°C). Sans cet élément supplémentaire (Ni), la phase  $\beta$  ne serait atteignable qu'en effectuant une trempe à très haute température (plus de 900°C). Sous ces conditions, il serait délicat de l'atteindre car on se situe dangereusement à la frontière de la phase  $\beta+\gamma_2$  (phase fragile).

Il existe toutefois une valeur limite à ne pas dépasser lors de l'ajout de Ni. Au delà de 5%, de nouveaux précipités de type Ni-Al fragiles apparaissent. Il en va de même

pour l'ajout d'Al. Au delà de 14%, des phases fragiles  $\gamma_2$  apparaissent, d'une part, lors du refroidissement (même rapide). D'autre part, la martensite ainsi obtenue risque d'être moins réversible.

### 3. Méthode expérimentale

#### 3.1 Etude des poudres

##### 3.1.1 Analyse granulométrique par diffractométrie laser

Cette technique d'analyse de granulométrie utilise le principe de la diffraction et de la diffusion d'un faisceau laser. L'appareil utilisé durant ce projet est le Malvern Mastersizer IP (figure 16).

Dans le cas d'une particule parfaitement sphérique et sans porosité, la taille est définie par son diamètre « d ». En revanche, si les particules ne sont pas sphériques, la notion de taille devient plus vague.



Figure 16 : Malvern Mastersizer IP

La granulométrie laser est sensible au volume des particules mesurées. En effet, les résultats, tels que fournis par l'appareil utilisé, correspondent au diamètre d'une sphère de volume équivalent à la particule mesurée. La figure 17 ci-dessous illustre le principe de fonctionnement d'un tel appareil.

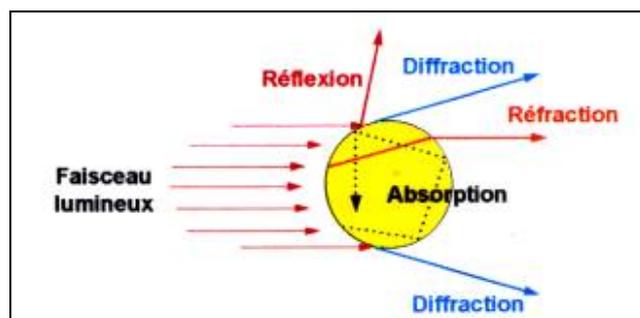


Figure 17 : fonctionnement de la diffractométrie laser

Le faisceau du laser, agrandi et purifié par son passage dans un filtre, traverse les particules dispersées dans un liquide. Chacune de ces particules disperse la lumière et produit une image de diffraction qui dépend de la taille de la particule. Les images de diffraction sont collectées par des photodiodes puis analysées par un logiciel afin de déterminer le diamètre moyen des particules.

#### Caractéristiques techniques

- Lentilles : 45, 100, 300 et 1000mm
- Liquide : eau déminéralisée

Ces mesures ont été faites par la méthode de Fraunhofer. Les résultats de diffractométrie laser obtenus sur les poudres se trouvent en annexe J.

### **3.1.2 Analyse des poudres par observation au microscope électronique**

Certaines poudres (Ni, CuAl pré-alliée) ont été observées par microscopie électronique afin de vérifier certaines données du fabricant (figures 18 et 19).

#### Caractéristiques techniques

- Type d'appareil : LEO 1525, microscope à balayage, colonne Gemini
- Détection : EDX, WDX, BSD, SE-1 et InLens
- Tension d'accélération : 0.1 à 30 kV

Lors de l'utilisation du microscope électronique, la tension d'accélération était de 20kV, la détection a été faite par InLens et la distance de travail (normalisée) était de 15mm.

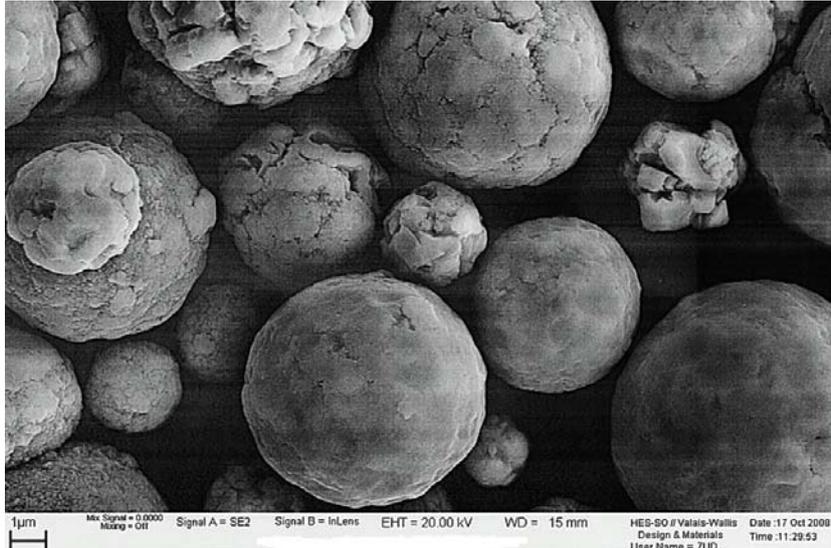


Figure 18 : poudre de nickel

L'illustration 18 ci-dessus a permis de vérifier l'aspect sphérique des particules annoncé par le fabricant. Les résultats obtenus par diffraction laser (annexe J4) ont été comparés aux photographies issues du microscope électronique. Dans le cas du nickel, les résultats semblent cohérents, grâce notamment à la sphéricité des particules.

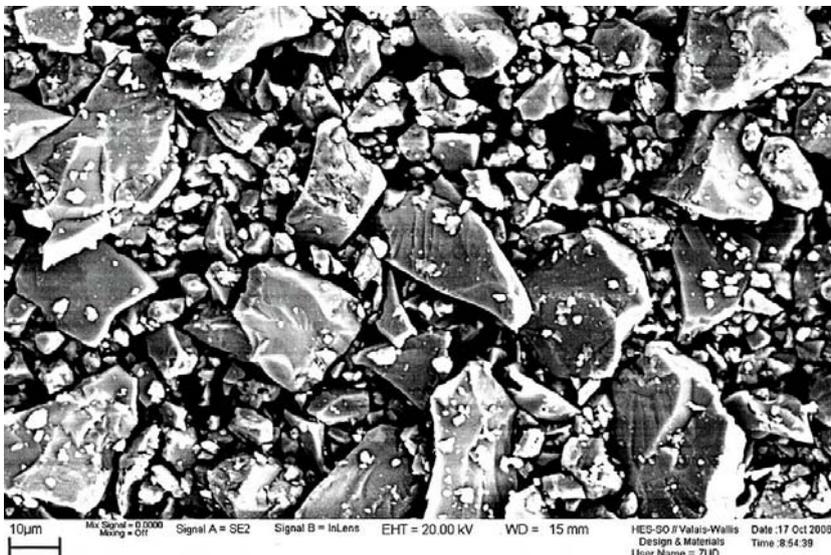


Figure 19 : poudre pré-alliée CuAl

L'observation au microscope électronique de la poudre pré-alliée CuAl sert surtout de complément à la diffractométrie laser. Sur l'image 19 ci-dessus, on constate clairement des tailles de particules variant grandement.

### 3.1.3 Liste des poudres métalliques et céramiques utilisées

poudre	particularité	fournisseur	Lot	taille nominale
<b>Cu</b>	/	Alpha Aesar	E18Q73	-325mesh (10%max>+325)
<b>CuAl 60%/40%</b>	pré-alliée	Innomet powders	CA009/0408	-325 mesh
<b>CuAlNi 81.3%/14.1%/4.6%</b>	pré-alliée	Innomet powders	CAN001/1008	-325 mesh
<b>CuAlNi 83%/13%/4%</b>	pré-alliée atomisée	Nanoval	IB/039/B	d50=33.5µm
<b>Ni</b>	spherical	Novamet	05055-10	-400 mesh d50=6.9µm
<b>C (graphite)</b>	/	Merck	/	< 50µm
<b>WC</b>	/	Treibacher Industrie AG	28-1307	FSSS <sup>1</sup> 0.6µm
<b>SiC</b>	UF-10	H.C. Starck	3374	/
<b>Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub></b>	/	London & Scandinavian metallurgical CO limited	SZW0951	FSSS 1.63µm
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	/	Fluka	/	/

Tableau 1 : liste des poudres

Si, au départ, toutes les poudres étaient simplement stockées dans une armoire, les poudres sensibles à l'oxydation (contenant de l'aluminium) ont été stockées par la suite dans une boîte à gants (figure 20).



Figure 20 : boîte à gants Jacomex sous atmosphère protectrice d'Ar

<sup>1</sup> Fisher Sub-Sieve Sizer

### 3.1.4 Mélange des poudres métalliques (et céramiques)

Les quantités voulues de chaque poudre sont introduites dans un récipient en PP de 75ml. A ceci viennent s'ajouter des billes en acier de 6mm de diamètre (la masse de billes ajoutées équivaut approximativement à la masse de la poudre préparée). Le récipient est ensuite introduit dans un mélangeur de type « Turbula » (figure 21) pour une durée de 3 à 4 heures. Les billes d'acier, ainsi mises en mouvement, vont permettre d'homogénéiser le mélange des poudres. Une fois le cycle du mélangeur effectué, les billes sont retirées du récipient.



Figure 21 : mélangeur Turbula

## 3.2 Mise en forme

---

### 3.2.1 Pressage des poudres (à froid)

Afin de réaliser les corps verts destinés au frittage naturel, des échantillons ont préalablement été pressés à froid à l'aide d'une presse d'atelier de 15 tonnes munies d'un manomètre (figure 22). Pour ce faire, une matrice de 7.85 mm de diamètre intérieur ainsi que les pistons correspondants ont été utilisés. L'affichage du manomètre de la presse étant en tonnes, la transformation [MPa] - [t] a été effectuée au moyen du tableau 2 suivant :

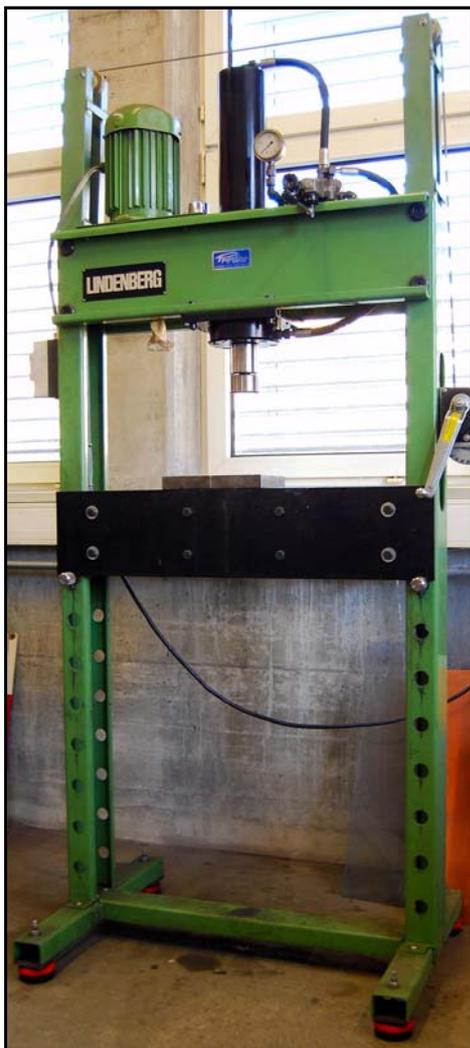


Figure 22 : presse d'atelier

pression [MPa]	force à exercer [kN]	équivalence [t]
50	2.42	0.25
100	4.84	0.49
150	7.26	0.74
200	9.68	0.99
250	12.10	1.23
300	14.52	1.48
350	16.94	1.73
400	19.36	1.97
450	21.78	2.22
500	24.20	2.47
550	26.62	2.71
600	29.04	2.96
650	31.46	3.21
700	33.88	3.45
750	36.30	3.70
800	38.72	3.95

Tableau 2 : conversion [MPa] – [t]

Une fois la pression désirée atteinte, la charge a été maintenue durant une minute.

### 3.2.2 Frittage naturel des échantillons pressés à froid

Le frittage naturel des échantillons pressés à froid a été effectué à l'aide du four tubulaire horizontal Nabertherm 1300 avec *controller P320*<sup>1</sup>. Ce four dispose d'une installation annexe composée d'une pompe primaire et d'une turbopompe permettant d'obtenir un vide poussé dans un tube ( $\sim 6 \times 10^{-6}$  mbar). Durant ce travail, un tube en quartz a été utilisé.

Les frittages effectués ont duré 16 heures à une température de 950°C et sous protection d'argon (de pureté 6.0). Chaque échantillon introduit dans le tube en

<sup>1</sup> Mod : R40 / 250 / 13 – B170

quartz était déposé sur une feuille de molybdène dans le but d'éviter toute contamination.

#### Caractéristiques techniques

- type du four : Nabertherm 1300 avec controller P320
- T°max [°C] : 1300
- Interface : RS 485

### **3.2.3 Pressage à chaud**

Les échantillons ont été traités par pressage à chaud à l'aide de la machine Sintris 10 ST/V (figure 24).

#### Caractéristiques techniques

- Aire de frittage maximale : 65 cm<sup>2</sup>
- Pyromètre : série KTR 1000
- Température : max 1300°C
- Tolérance de contrôle de température : +/- 3°C
- Force de compression : 15 – 260 kN
- Vide maximum : 146 mbar

Ce procédé de fabrication consiste à la fois à chauffer une poudre sans l'amener jusqu'à sa température de fusion et à la soumettre à une pression. En général, la température admise est d'au moins 80% de la température de fusion de l'alliage. Ne connaissant pas le point de fusion de l'alliage CuAlNi, la température de frittage a été décidée en fonction du diagramme binaire des deux constituants principaux, à savoir le cuivre et l'aluminium (annexe A). Avec 14% d'Al, le mélange fond aux environs de 1050°C. La température pour le pressage à chaud a donc été choisie à 950°C.

Sous l'effet de la chaleur et de la pression, les particules de poudre se soudent entre elles et permettent ainsi la formation d'un matériau rigide (figure 23).

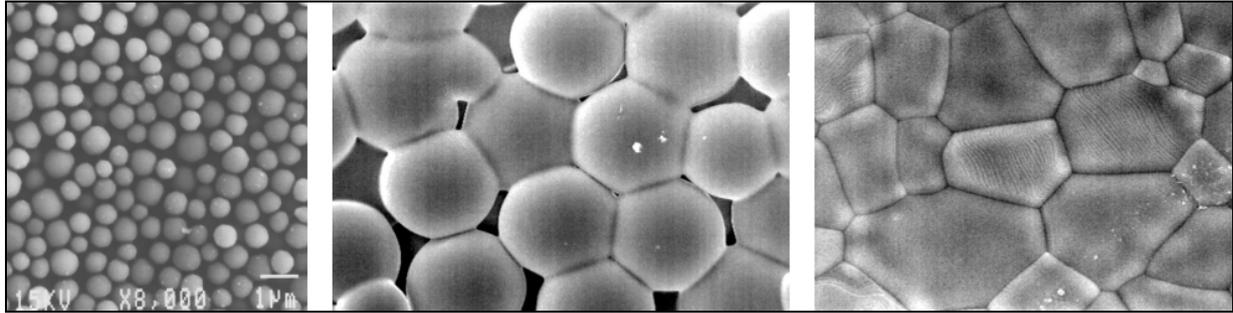


Figure 23 : principe de cohésion des particules de poudre pressées à chaud<sup>1</sup>

La plupart des propriétés mécaniques du corps vert augmentent et plus particulièrement la densité. Si le mélange contient des éléments organiques (liant, dispersant, plastifiant) ceux-ci s'évaporent progressivement par l'augmentation de la température (jusqu'à 400°C). Par la pression exercée, des interfaces solide-solide se créent alors, conduisant à la formation de joints de grains (dernière image de la figure 23).

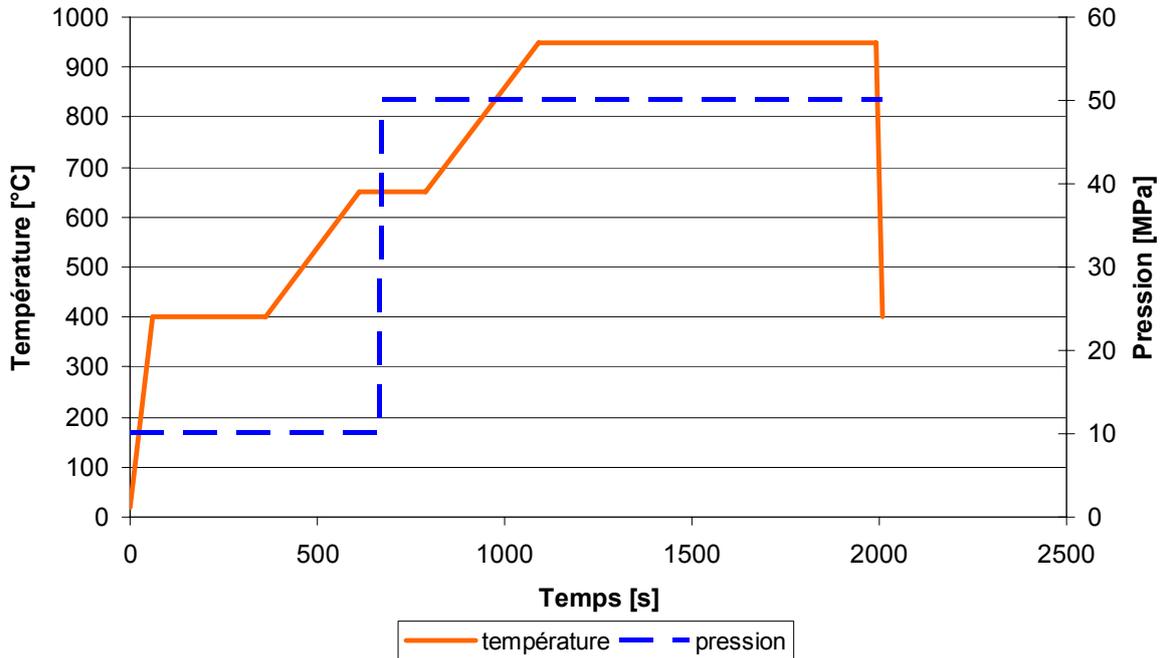
Les paramètres suivants du frittage influenceront la microstructure de la pièce frittée et donc les propriétés finales du matériau :

- la composition du système ;
- la granulométrie de la poudre ;
- la densité du corps vert ;
- le cycle thermique ;
- la pression ;
- l'atmosphère.

Le pressage à chaud permet d'atteindre des densités élevées et ceci à température relativement faible, ce qui prévient une croissance granulaire trop importante. L'inconvénient de ce procédé réside dans la géométrie limitée des échantillons frittés.

<sup>1</sup> <http://hydre.auteuil.cnrs-dir.fr>

Le cycle de pressage à chaud s'est déroulé de la manière suivante (graphique 1):



Graphique 1 : cycle de pressage à chaud pour les échantillons à matrice CuAlNi

Un premier palier à 400°C a été prévu dans le but de stabiliser la machine. De plus, c'est aux abords de cette température que se créent les premiers ponts entre les particules de poudre [1].

Un second palier à 650°C est présent lors de l'augmentation de la pression. A température ambiante, les particules de poudre sont encore rigides, il n'est dès lors pas utile de démarrer le cycle avec une pression élevée.

L'échantillon est finalement porté à sa température de frittage finale, soit 950°C. L'échantillon y restera durant 15 minutes et sous une pression de 50 MPa.



Figure 24 : presse à chaud (extérieur)



Figure 25 : presse à chaud (intérieur)

L'ensemble de l'opération se déroule sous vide primaire et l'échantillon est maintenu à l'intérieur de l'appareil (figures 24 et 25) par une matrice en graphite de 75mm de diamètre extérieur et de 30mm de diamètre intérieur ainsi que par deux pistons en graphite transmettant la pression à l'échantillon (figure 26).

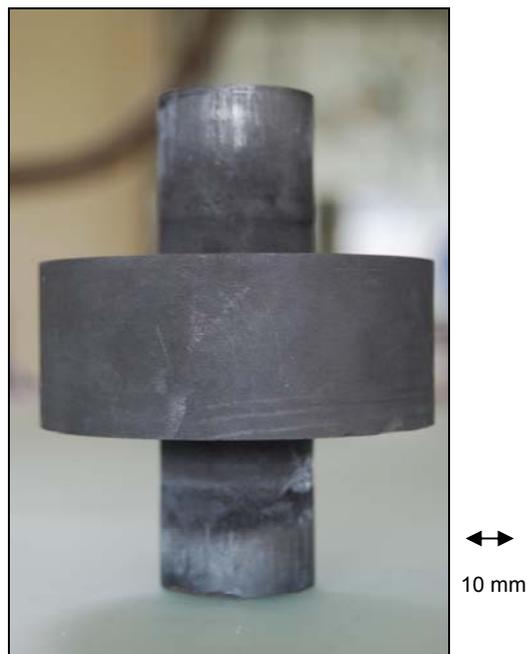


Figure 26 : matrice et pistons en graphite

### 3.2.4 Trempe

L'opération de trempe est effectuée avec le four Solo type 151. Les échantillons sont déposés sur une plaque d'alumine puis restent durant 15 minutes à 850°C. Il s'en suit une trempe à l'eau à température ambiante afin de stabiliser les échantillons dans la phase  $\beta$ . En cours d'expérimentation, d'autres essais de trempe à différentes températures ont également été réalisés.

Lors de la trempe des éprouvettes de traction, une mesure supplémentaire a été prise afin d'éviter une éventuelle contamination par oxydation. Le chauffage des éprouvettes a ainsi été réalisé sous protection d'azote<sup>1</sup>.

## 3.3 Analyse des échantillons

---

### 3.3.1 Mesure de la densité

Lors de certains essais, la mesure de la densité des échantillons s'est faite par la méthode d'Archimède.

La masse volumique d'un solide est déterminée à l'aide d'un liquide de masse volumique connue. Pour cela, il faut peser le solide d'abord dans l'air, puis plongé dans le liquide. A partir de ces deux pesées, la masse volumique du solide  $\rho_2$  se calcule de la manière suivante :

$$\rho_2 = \frac{A}{A - B} * \rho_0$$

Avec :

- A : poids dans l'air [g]
- B : poids dans le liquide [g]
- $\rho_0$  : masse volumique du liquide [g/cm<sup>3</sup>] à 21°C
- $\rho_2$  : masse volumique du solide [g/cm<sup>3</sup>]

---

<sup>1</sup> Gaz obtenu par ammoniac craqué :  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

Afin de pouvoir comparer les mesures de densité des alliages CuAlNi réalisés, il était nécessaire de connaître la densité théorique. Le tableau 3 ci-dessous nous renseigne sur quelques données de base d'alliages à mémoire de forme, dont la densité du CuAlNi ( $7.1 \text{ g/cm}^3$ ). Cette valeur sera utilisée par la suite comme densité théorique.

Propriété	NiTi	CuZnAl	CuAlNi
<i>Fusion (°C)</i>	1 250 – 1 300	950 – 1 050	1 000 – 1 050
<i>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</i>	6,5	7,8	7,1
<i>Enthalpie de transformation (J.kg<sup>-1</sup>)</i>	25 000	8 000	8 000
<i>Température de transformation (°C)</i>	-200 / +100	-200 / +120	+50 / +200
<i>Hystérésis (°C)</i>	20 – 30	10 – 20	10 – 30
<i>Déformation superélastique (%)</i>	mono : 10 poly : 4	mono : 10 poly : 2	Mono : 10 poly : 2
<i>ds / dT (MPa.K<sup>-1</sup>)</i>	10	2	-
<i>Module d'Young (GPa)</i>	90	70 – 100	80 – 100

Tableau 3 : abaques physico-chimiques et thermomécaniques pour les AMF (extraits) [10]

### 3.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures DSC (differential scanning calorimetry) ont été effectuées avec un appareil Mettler Toledo DSC823e (figure 27). Le principe de fonctionnement de la DSC réside en la mesure de la différence de température entre un échantillon de référence et l'échantillon à tester (sample) lors du chauffage ou du refroidissement. Lors des essais, le chauffage ou le refroidissement s'effectuait à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

L'échantillon à tester est enfermé dans un creuset en aluminium de  $40 \mu\text{l}$  alors que la référence n'est constituée que du creuset en lui-même (vide). Lorsque, par exemple, les deux creusets sont chauffés, le creuset contenant la matière à tester se réchauffera d'une manière différente que la référence du fait de son inertie thermique. Lors d'une mesure DSC, nous mesurons donc la différence de température entre le creuset contenant l'échantillon et la référence.

En mesurant cette variation  $\Delta T$ , il est dès lors possible de déduire le flux de chaleur qui émane de l'échantillon ou au contraire, qui est absorbé par celui-ci. Concernant les essais de ce projet, la détection des transformations martensitiques et austénitiques étaient l'objectif des mesures DSC. La transformation martensitique est

exothermique (réaction produisant de la chaleur) alors que la transformation austénitique est endothermique (réaction absorbant de la chaleur).



Figure 27 : détail de l'appareil DSC Mettler Toledo 823e

#### Caractéristiques techniques

- Type d'appareil : Mettler Toledo 823e STARe system
- Programme : STARe SW 9.01
- Débit d'argon : 22 cm<sup>3</sup>/min

Lors des mesures, les plages de températures (minimales et maximales) se situaient entre -100 et +100°C, la détermination des températures de transformations ainsi que les enthalpies de transformations ont été réalisées par la méthode des tangentes.

#### **3.3.3 Mesure de dureté**

Cette mesure a été exécutée au moyen d'un appareil HAUSER 292 DR, série 192. La force ainsi que la durée de l'appui caractérisant les mesures prises durant ce projet étaient les suivantes :

- HV50
- 10 secondes de maintien de la force

L’empreinte pyramidale, à base carrée, a été mesurée sur ses deux diagonales et la dureté de chaque matériau a été mesurée par un minimum de trois empreintes consécutives.

### 3.3.4 Essai d’usure

Ces essais ont été effectués au moyen de l’appareil d’usure Tribometer Pin-disc provenant du fabricant CSEM (figure 28). Le fonctionnement global est le suivant : une éprouvette plate et cylindrique est fixée horizontalement sur un axe dont le paramètre de vitesse de rotation est réglé par l’utilisateur. Une bille soumise à une certaine charge vient en contact sur la surface de l’éprouvette. Cette bille use la surface de l’échantillon et un capteur vient enregistrer la tension établie entre la bille et la surface usée.

La mesure de la tension est retranscrite par le programme en mesure de la force de frottement, ce qui nous permet d’en déduire le coefficient de frottement. En dehors de cette mesure automatique, la différence de masse (avant essai – après essai) est également relevée afin de pouvoir évaluer l’impact sur l’usure des renforts céramiques.

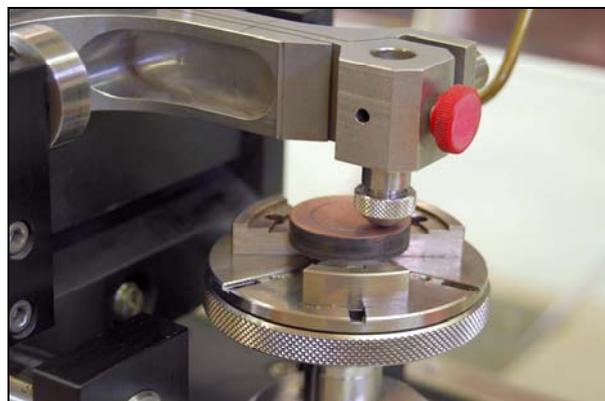


Figure 28 : appareil Pin-disc

#### Caractéristiques techniques

- Charge applicable : 1,2,5 et 10 N
- Rayon du sillon d’usure max : 40 mm
- Vitesse maximale : 105 mm/s
- Nombre de tours max : 100 000
- Billes disponibles : acier / WC-Co (diamètre 6 mm)

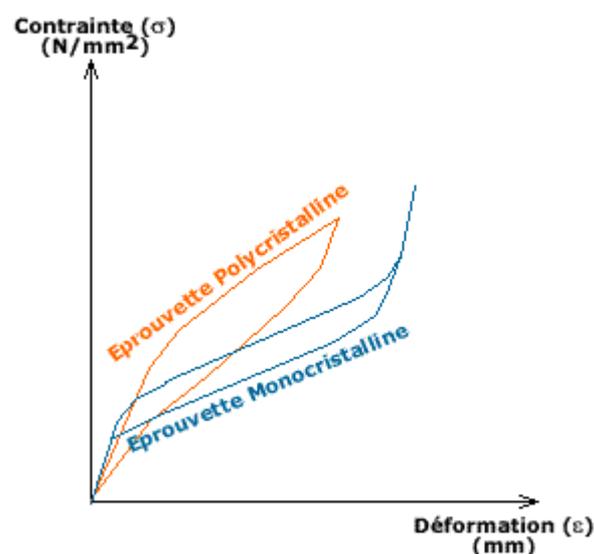
Dans un premier temps, une charge de 5 N a été appliquée sur une bille en acier 100 / Cr 6. Le rayon a été établi à 10mm, la vitesse à 100mm/s et avec une acquisition tous les 0.1m. Cependant, les résultats n'étant pas satisfaisants, la bille en acier a été remplacée par une bille en WC-Co. En effet, la bille en acier avait tendance à s'user et à laisser ainsi l'éprouvette intacte. Afin de renforcer l'usure, la charge est passée de 5 à 10 N.

### 3.3.5 Essai de traction

Cet essai, réalisé à l'aide d'une machine Zwick 1455 de 20kN, consiste à soumettre une éprouvette à un effort de traction lui induisant ainsi une déformation. Cette déformation peut être élastique (réversible) ou plastique (irréversible). Dans le cas du CuAlNi, un plateau superélastique devrait même apparaître sur la courbe de traction.

#### Caractéristiques techniques

- Type de machine : Zwick 1455
- Force max de traction : 20kN
- Vitesse de la traverse : 0.05 à 1000 mm/min
- Précision du capteur de traverse : 10µm
- Maintien des éprouvettes : mors hydrauliques
- Charge : traction - compression



Graphique 2 : essai de traction pour un alliage CuAlNi

Le graphique 2 illustre un essai de traction typique pour un alliage en CuAlNi. Les éprouvettes sont polycristallines et nous nous attendons donc à observer un plateau superélastique moins prononcé que pour une éprouvette monocristalline.

Une vitesse de traction de 0.5 mm/min est choisie, le programme d'hystérésis a été chargé dans la machine et une précharge de 10N a été programmée.

## 4. Résultats expérimentaux

### 4.1 Orientation de la recherche

---

La recherche de la superélasticité avec un alliage à base de CuAlNi implique une contrainte incontournable : l'emploi d'une poudre pré-alliée. En effet, pour une masse égale, une poudre présente une surface spécifique bien plus grande que pour un lingot. L'aluminium s'oxydant presque instantanément au contact de l'air (formation d'une fine couche dure d' $Al_2O_3$ ), il était nécessaire d'employer une poudre pré-alliée CuAl afin de limiter le risque d'oxydation de l'aluminium. De ce fait, plusieurs poudres pré-alliées (voir tableau 1) ont été testées afin de déterminer laquelle serait la plus apte à réaliser un alliage superélastique.

**Important : Afin de garder une vision d'ensemble sur les nombreux essais réalisés, une tablette résumant les compositions ainsi que leurs traitements est jointe en annexe C.**

### 4.2 Essais réalisés

---

#### 4.2.1 Premiers essais (1-3) : prise en main

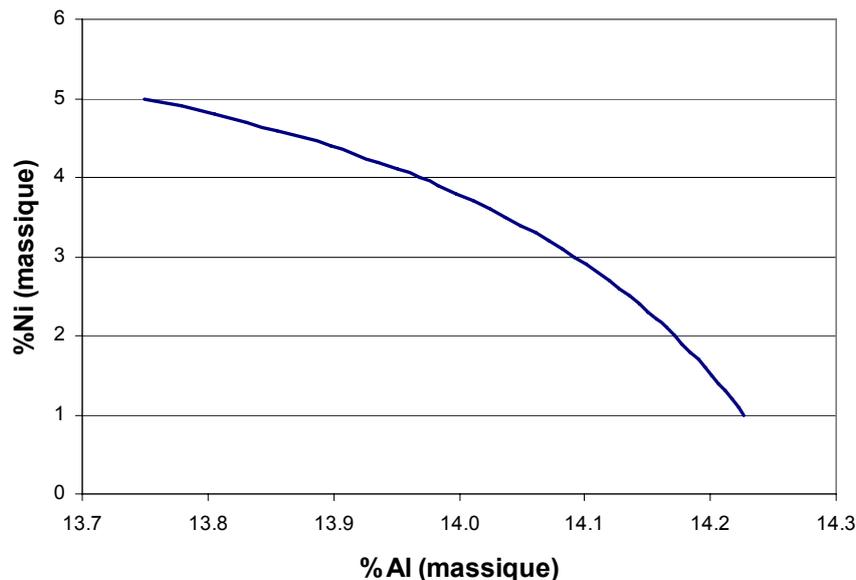
Les essais 1 à 3 n'avaient, pour ainsi dire, aucun but scientifique. D'une manière générale, ces trois essais avaient un but de formation, dans la mesure où ils ont permis de se familiariser avec les produits et appareils à disposition : les différents fours, la mesure DSC, les produits composants la barbotine etc.

#### 4.2.2 Essais 4-5-6 : première réalisation d'une matrice CuAlNi

La préoccupation principale était ici de pouvoir allier un dosage utilisable de Cu, d'Al et de Ni afin d'obtenir et de vérifier par DSC une température de transformation martensitique avoisinant le 0°C. Pour ce faire, une formule empirique [2] de calcul de Ms a été utilisée afin d'atteindre une température de transformation martensitique mesurable par DSC.

$$Ms [^{\circ}C] = 5630 - (396 * \%Al) - (756 * \%Ni) + (52 * \%Al * \%Ni)$$

Le dosage jouant sur trois paramètres (Cu, Al, Ni), il a été décidé d'incrémenter le pourcentage massique de nickel entre 1% et 5% et de fixer une température Ms à -20°C. Le graphique 3 suivant présente la synthèse des résultats obtenus :



Graphique 3 : Compositions théoriques permettant une température Ms à -20°C

A partir de cette courbe, trois compositions ont été choisies arbitrairement dans le but de vérifier la validité de l'approximation théorique. Les échantillons suivants ont été pressés à froid, frittés puis trempés selon les conditions ci-dessous (tableau 4).

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
4a	Cu Al14.201 Ni1.5	CuAl 60/40	/	f/c	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
4b	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	/	f/c	800 à froid / 50 à chaud	950	850	-15 (pressage à froid)

**Tableau 4 : compositions et traitements de l'essai 4**

La courbe DSC obtenue pour l'échantillon 4b s'est révélée conforme avec le résultat obtenu par calcul ( $M_s = -20^{\circ}\text{C}$ ). On relèvera cependant une tendance beaucoup moins marquée concernant les deux autres échantillons (annexes D1 à D4). Avec des compositions légèrement différentes, on s'attendait à observer une transformation similaire au 4b.

Afin de vérifier les résultats DSC, les préparations 4a et 4b ont également été pressées à chaud et suivies d'une trempe. L'analyse des résultats DSC n'a alors pas confirmé la preuve d'une véritable transformation martensitique.

Concernant l'échantillon 4b, le changement de méthode de frittage a complètement modifié le résultat obtenu.

Un second échantillon issu de la préparation 4b fritté naturellement a été mesuré par DSC et celui-ci n'a curieusement pas révélé de transformation martensitique (dans la plage de température testée). Les échantillons destinés à la DSC étant pris au cœur de la pièce frittée, les effets de bords sont exclus.

Ces résultats peuvent s'expliquer de différentes façons :

- le mélange peut ne pas être homogène. Par endroit, la proportion cuivre-aluminium-nickel pourrait varier sensiblement;
- la composition est inadéquate et donc la transformation martensitique très peu marquée. L'enthalpie visible sur la courbe DSC du premier échantillon 4b étant médiocre, la transformation peut ne pas avoir été complète.

Parallèlement à ces essais, les séries 5 et 6 ont repris la composition 4b avec un ajout de particules céramiques afin d'évaluer la réaction de la matrice CuAlNi et les renforts.

Ainsi, l'essai 5 a inclus de la poudre de carbure de tungstène (WC) et l'essai 6 a inclus de la poudre de carbure de silicium (SiC).

Lors de ces deux essais, il a essentiellement été question d'étudier le comportement de la matrice en contact avec des céramiques. Chaque essai a été réalisé par pressage à froid à 800 MPa, fritté durant 16 heures à 950°C puis trempé. Les échantillons 5d et 6d ont également été réalisés par pressage à chaud. L'ensemble de ces opérations sont résumées ici (tableau 5) :

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
5a	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	15%vol WC	f/c	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
5b	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	20%vol WC	f/c	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
5c	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	25%vol WC	f/c	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
5d	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	30%vol WC	f/c	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
6a	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	15%vol SiC	f	800	950	850	/
6b	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	20%vol SiC	f	800	950	850	/
6c	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	25%vol SiC	f	800	950	850	/
6d	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	30%vol SiC	f/c	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/

**Tableau 5 : compositions et traitements des essais 5 et 6**

Les essais avec ajout de WC ont été interrompus après la trempe. En effet, il semblerait que la matrice CuAlNi supporte plutôt mal le carbure de tungstène. Pour une raison inconnue, le WC semble ressortir vers la couche externe des échantillons et ce, même à faible concentration. Lors de la découpe d'un échantillon, la matrice semble même avoir été dissoute (figure 29). Les essais avec le carbure de silicium indiquent la même tendance avec toutefois moins d'ampleur qu'avec le WC.



Figure 29 : coupe d'un échantillon CuAlNi avec 10% volumique de WC pressé à chaud

Une étude approfondie de ces derniers échantillons (mesure DSC) n'a pas été réalisée : la matrice n'étant pas idéale afin d'observer une transformation martensitique à une température proche de 0°C et l'aspect extérieur des échantillons n'étant pas convaincant, il a été décidé de revoir le problème à la base.

Malgré ces résultats peu convaincants, un test de dureté Vickers (tableau 6) a été réalisé sur l'échantillon 6d pressé à chaud (matrice de 4b avec ajout de 30%vol de SiC). Les résultats obtenus ont été comparés au test de dureté réalisé simultanément avec l'échantillon 4b (aucun ajout de céramique).

essais de dureté Vickers HV 50

test no	4b	6d
1	246	322
2	260	209
3	248	160
4	250	221
5	255	140
6	249	253
moyenne	251	218

Tableau 6 : dureté Vickers des échantillons 4b et 6d

La comparaison des résultats moyens n'est vraisemblablement pas utile. Il convient de s'intéresser plus particulièrement aux écarts constatés entre deux mesures. De fortes irrégularités de dureté sont observables sur l'échantillon 6d. Les zones de pointage pour la mesure de dureté ont été choisies arbitrairement. Il se peut dès lors

que les zones occupées par le SiC aient été arrachées par le polissage (figure 29), ce qui expliquerait l'irrégularité des mesures de dureté.

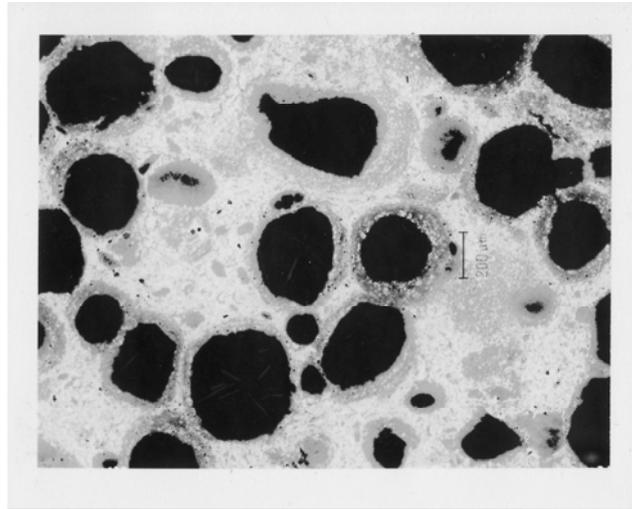


Figure 30 : essai 6d (30% vol SiC)

#### 4.2.3 Essai 7 : problématique du pressage à froid

Avec cet essai, il a été décidé de reprendre la composition de base de la matrice. Toujours selon la même formule empirique [2], on décide cette fois d'atteindre une transformation martensitique à une température inférieure à  $-20^{\circ}\text{C}$ . On réalise alors des mélanges en fixant cette fois la teneur en nickel à 3%.

$$M_s [^{\circ}\text{C}] = 5630 - (396 * \%Al) - (756 * \%Ni) + (52 * \%Al * \%Ni)$$

Les échantillons issus de ces mélanges ont été traités selon le tableau 7 suivant :

essai	composition de la matrice	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
7a	Cu82.89 Al14.11 Ni3	CuAl 60/40	/	f	800	950	850	/
7b	Cu82.87 Al14.13 Ni3	CuAl 60/40	/	f	800	950	850	/

Tableau 7 : compositions et traitements de l'essai 7

Malgré ces modifications de compositions, aucune transformation martensitique n'est observée par DSC dans les plages de températures demandées (annexes D6 et D7).

Confronté à ces résultats, diverses hypothèses sont émises :

- les mélanges sont tous issus d'une même poudre pré-alliée de cuivre et d'aluminium. Sachant que l'Al a une tendance très marquée à former une couche d'oxyde  $Al_2O_3$  en surface et ne connaissant pas les conditions d'alliage de cette poudre lors de sa fabrication, il serait possible que la poudre soit oxydée (même partiellement) et donc inutilisable.
- Selon la littérature [1], il semblerait que le pressage à froid soit utilisable pour de tels matériaux lorsque l'on presse au moins à 700 MPa. Dans ce projet, les échantillons sont pressés à l'aide d'une presse d'atelier. La pression indiquée par le manomètre n'étant pas suffisamment précise ni fiable, il se peut qu'elle pression n'ait pas été suffisante lors des précédents essais.
- Les travaux effectués par Hamdam Hussein [2] ont été réalisés par pressage à chaud et de bons résultats ont été obtenus avec toutefois une concentration légèrement plus élevée en nickel. Le procédé par pressage à chaud serait alors meilleur et le rôle du nickel pourrait avoir une influence importante à partir d'un certain pourcentage seulement.

For de ces dernières constatations, les mesures suivantes sont alors prises :

- Les nouvelles poudres reçues sont désormais stockées dans une boîte à gants et les préparations sont effectuées avec cette dernière, ceci afin de prévenir au mieux les risques d'oxydation des poudres.
- La série 8 se portera notamment sur des mesures de densité des échantillons pressés à froid afin de vérifier la fiabilité de la presse.
- Le pourcentage massique de nickel sera revu à la hausse.

#### 4.2.4 Essai 8 : influence du nickel et choix du procédé de pressage-frittage [10]

Dans l'optique d'atteindre une température de transformation martensitique proche de 0°C, la teneur en aluminium joue un rôle considérable. Présenté à la figure 15, on remarque qu'un écart massique de quelques dixièmes de % peut faire basculer la température de transformation martensitique vers des gammes de températures non analysées par DSC. De plus, la teneur en nickel semble jouer un rôle non-négligeable. La phase stable  $\beta$  est recherchée lors de la trempe. Afin de s'assurer de l'atteindre, il est nécessaire d'y ajouter une certaine concentration en nickel dans le but de limiter une température trop élevée lors de l'opération de trempe. L'addition de nickel joue un autre rôle important : il atténue sensiblement le taux de porosité et améliore la densification et l'homogénéisation du matériau.

Ceci pourrait expliquer les résultats précédents : même un taux de 3% de nickel semble être insuffisant pour voir apparaître une transformation martensitique à la température désirée. Il convient toutefois de ne pas exagérer non plus le taux de cet élément. En effet, au-delà de 5%, il y a un risque accru de phases fragiles au sein de la matrice CuAl. L'opération de trempe à 850°C ne figerait pas l'alliage dans la phase  $\beta$  mais dans une phase  $\alpha + \beta$ , impropre à une transformation martensitique idéale.

Outre cet aspect important concernant le nickel, rappelons que l'essai 4c en comportait tout de même 4.5%. Ici, le nickel ne semble pas être la cause de l'échec. Le pressage à froid n'étant pas complètement fiable, il semble nécessaire d'effectuer un test de la presse d'atelier en vérifiant la densité des échantillons pour différentes pressions.

Deux nouveaux mélanges sont alors préparés : le mélange 8a est pressé à froid sous différentes pressions et un autre échantillon est également pressé à chaud. Le mélange 8b, lui, est uniquement pressé à chaud (tableau 8).

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
8a	Cu Al14 Ni5	CuAl 60/40	/	f/c	500/600/700/800 à froid / 50 à chaud	950	850	-7 (pressage à chaud)
8b	Cu Al14.2 Ni4.8	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	-20

**Tableau 8 : compositions et traitements de l'essai 8**

Des échantillons de 2.5g sont pressés aux conditions suivantes : 500, 600, 700 et 800 MPa. Même s'il ne sera pas possible d'affirmer que l'échantillon a atteint la pression désirée, on devrait toutefois constater une variation de la densité selon le pressage réalisé. Le tableau 9 ci-dessous présente les résultats obtenus pour le mélange 8a pressé à froid :

échantillon	pression [MPa]	masse après pressage [g]	hauteur [mm]	masse après frittage [g]	densité après frittage [g/cm <sup>3</sup> ]	masse après trempe [g]	densité après trempe [g/cm <sup>3</sup> ]
8a	500	2.493	9.96	2.503	6.307	2.599	5.494
	600	2.494	9.55	2.489	6.336	2.610	5.661
	700	2.489	9.36	2.485	6.214	2.601	5.742
	800	2.483	9.41	2.484	6.016	2.608	5.657

**Tableau 9 : vérification des densités en fonction de la pression**

D'une part, on constate qu'entre 700 MPa et 800 MPa les résultats ne semblent pas cohérents. A 800 MPa, la densité devrait être supérieure et on constate pourtant une baisse non négligeable. Quantitativement, la densité semble identique à une pression de 600MPa. En prenant une densité moyenne de 5.64 g/cm<sup>3</sup>, on atteint à peine 79.5% de la densité théorique (7.1 g/cm<sup>3</sup>). On remarque encore que la masse des échantillons semble augmenter au fur et à mesure des traitements thermiques, ce qui semble indiquer la présence d'oxydes.

De précédents travaux [1] insistent également sur l'importance de la rapidité du chauffage des échantillons. « Une vitesse de chauffage rapide réduit le temps de diffusion et par conséquent la quantité d'eutectique formé au moment de la fusion est aussi réduite, de sorte qu'une fraction importante d'aluminium atteint la température

de 660°C ». Cette étude insiste donc sur l'importance de la vitesse de chauffage entre 25°C et 600°C car c'est dans cette gamme de température que le gonflement de l'échantillon intervient.

Ce phénomène de gonflement (de l'ordre de 2.5% [1]) semble même s'accroître lors de l'opération de trempe et se manifeste, lors de ces derniers essais, par une diminution de 10% de la densité (entre la mesure de densité après frittage et la mesure après trempe).

Outre ce test réalisé sur les échantillons pressés à froid, les mélanges 8a et 8b ont également été pressés à chaud puis soumis à un test de densité. Les échantillons étant soumis au même programme de pressage-frittage (soit 50MPa et 950°C) des masses aléatoires de poudres ont été introduites dans la presse à chaud mais les conditions de mise en forme sont identiques. Le tableau 10 ci-dessous présente les résultats obtenus.

échantillon	masse après frittage [g]	densité [g/cm <sup>3</sup> ]	masse après trempe [g]	densité après trempe [g/cm <sup>3</sup> ]
8a	11.605	7.102	11.604	7.077
8b	15.095	7.048	15.076	7.076

**Tableau 10 : densité des échantillons de l'essai 8 par pressage à chaud**

Ici, les résultats de densité semblent cohérents vis-à-vis des hypothèses émises plus haut. De plus, on constate un écart minime de densité entre l'échantillon après le pressage à chaud et l'échantillon après la trempe. Le « gain » de masse est inexistant, ce qui semble exclure l'apparition d'oxyde lors du processus de pressage à chaud. Avec une densité de 99% de la valeur théorique (7.1 g/cm<sup>3</sup>), on observe une densité générale bien meilleure avec ce procédé.

En conclusion de cet essai, on observe une multitude de problèmes rencontrés avec le processus de pressage à froid : densité insuffisante, frittage problématique, gain de masse d'origine inconnue...

On constate, en revanche, que la méthode par pressage à chaud présente de nets avantages :

- meilleure résultat en densité ;
- pression de travail moindre ;
- exécution de deux opérations simultanément (pressage + frittage) ;
- exécution des opérations en un temps bien inférieur que la méthode par pressage à froid.

Les courbes DSC effectuées à partir des échantillons pressés à chaud indiquent une transformation martensitique  $M_s$  à  $-7^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon 8a et à  $-20^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon 8b. On constate un déplacement logique des pics de la courbe de l'échantillon 8b par rapport à la courbe 8a (annexes D10 et D11). L'échantillon 8b ayant un taux d'aluminium supérieur de 0.2% comparativement à l'échantillon 8a, on constate un déplacement sensible de la courbe vers la gauche, à savoir vers des températures plus basses. Cette tendance est d'ailleurs observée sur la figure 15. Aux alentours de 14%, un ajout d'Al, même minime, peut induire une chute vertigineuse de la température de transformation martensitique.

Concernant les échantillons pressés à froid, aucune transformation martensitique n'a été observée (annexes D8 et D9). De plus amples études seraient nécessaires afin d'identifier clairement la source des problèmes induits par cette méthode. Il a été convenu de poursuivre le projet uniquement à l'aide du pressage à chaud. Le manque de précision des mélanges étant déjà un facteur d'erreur passablement présent, il est plus que nécessaire de travailler avec une méthode de frittage fiable.

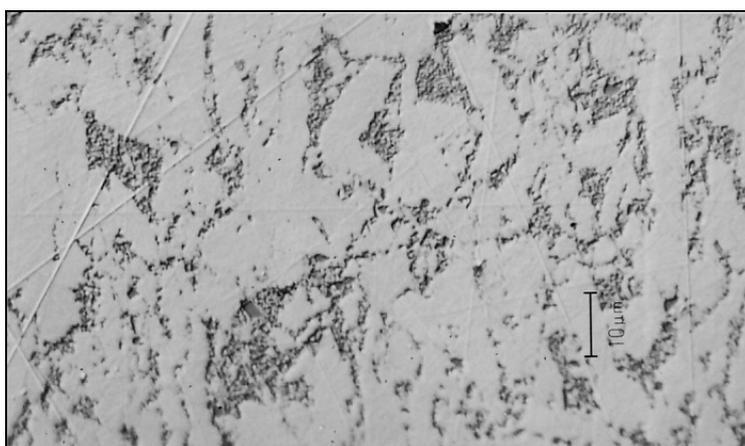
#### **4.2.5 Essai 9 : homogénéité du mélange matrice-renforts**

Cet essai reprend la base CuAlNi de l'essai 8a, à savoir 81%Cu, 14%Al et 5%Ni (tableau 11). Offrant un résultat à la mesure par DSC exploitable, il s'agit ici d'observer si le comportement de transformation martensitique se révèle identique avec l'ajout de SiC. L'homogénéité du mélange matrice-renforts céramiques est également vérifiée.

essai	composition de la matrice	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
9	Cu Al14 Ni5	CuAl 60/40	10%vol SiC	c	50	950	850	/

**Tableau 11 : composition et traitements de l'essai 9**

L'essai 9 n'ayant pas révélé de transformation martensitique par DSC (annexe D12), une observation métallographique (figure 31) a tout de même été réalisée afin de vérifier l'homogénéité du mélange.



**Figure 31 : répartition du SiC dans l'échantillon 9**

L'homogénéité présente deux facettes : d'une part, l'ensemble des renforts est bien répartie dans la matrice en général. D'autre part, les particules de SiC étant extrêmement fines, on relève des points d'agglomération atteignant une dizaine de microns de diamètre, ce qui reste tout à fait raisonnable en comparaison de la taille des particules de CuAl ( $d_{50} = 11.78 \mu\text{m}$ ) ou de Ni ( $d_{50} = 9.45 \mu\text{m}$ ).

Au regard du résultat DSC, on constate tout de même que la matrice CuAlNi semble à nouveau avoir été affectée par la présence de SiC. La transformation martensitique a peut être toujours lieu mais le SiC a vraisemblablement déplacé les températures de transformation hors du domaine accessible expérimentalement.

Afin d'écartier tout soupçon sur la qualité de la préparation de la matrice, le prochain essai sera réalisé à partir d'une poudre pré-alliée CuAlNi. Cette poudre est issue d'un lingot de fonderie en CuAlNi fourni par l'entreprise Nimesis (Metz, France). La température As annoncée est de 70°C. Ce lingot a ensuite été atomisé par l'entreprise Nanoval (Berlin, Allemagne).

#### 4.2.6 Essai 10 : sélection des renforts céramiques les plus adaptés

Ayant la composition 83%Cu, 13%Al, 4%Ni, deux essais sont alors préparés à partir de ce lingot atomisé (tableau 12).

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
10a	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	/	c	50	950	850	70
10b	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	10%vol SiC	c	50	950	850	24

Tableau 12 : compositions et traitements de l'essai 10

Comparativement au dernier essai, la poudre composant la matrice révélera, après analyse DSC, une température de transformation martensitique identique à celle annoncée par le fabricant, soit  $M_s = 70^\circ\text{C}$ .

Là aussi, l'échantillon contenant du SiC a déplacé la température de transformation martensitique (annexe D13). En revanche, la poudre pré-alliée composant la matrice CuAlNi ayant une température de transformation martensitique proche de  $80^\circ\text{C}$ , l'influence du SiC a pu être observée sur la courbe DSC. Non seulement la transformation a eu lieu environ  $40^\circ\text{C}$  en dessous de la température de transformation correspondant à l'échantillon 10a (sans SiC) mais en plus, l'enthalpie de transformation a également baissé drastiquement (plus de 70%).

Afin d'expliquer ce phénomène, une étude portant sur des alliages cuivreux [4] nous apprend que ce cas semble propre à l'ajout de Si dans le Cu. A haute température ( $> 1123^\circ\text{K}$ ), le cuivre semble réagir avec le SiC. Une phase intermédiaire apparaîtrait entre le Cu et le SiC. Dès  $1123^\circ\text{K}$  ( $850^\circ\text{C}$ ) cette phase intermédiaire aurait la composition suivante : Cu, 19%at Si et 5%at C. Cette phase à structure cfc n'est pas présente dans le diagramme de phase Cu-Si et n'est, à ce jour, pas encore expliquée. En d'autres termes, cette phase a tendance à absorber une partie non négligeable de cuivre, ce qui est suffisant pour faire chuter la température de transformation martensitique. Lors de l'essai 9, la transformation a probablement eu lieu, mais elle s'est déroulée dans une gamme non prise en compte par l'analyse DSC exécutée.

Le SiC convenant mal à la matrice CuAlNi, d'autres renforts céramiques ont été testés lors de l'essai 10 (tableau 13).

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
10c	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	10%vol WC	c	50	950	850	96
10d	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	10%vol C	c	50	950	850	80
10e	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	10%vol Cr3C2	c	50	950	850	92
10f	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	10%vol Al2O3	c	50	950	850	72

**Tableau 13 : compositions et traitements de l'essai 10 (suite)**

Hormis le carbure de tungstène qui ne semble toujours pas convenir à la matrice (forte dégradation de la matrice), les autres céramiques réagissent nettement mieux que le SiC.

Le **WC** altère la texture de la pièce frittée et l'analyse DSC indique une transformation martensitique dont l'enthalpie est fortement diminuée. Pour ces raisons le WC sera écarté des prochains essais au même titre que le **SiC**.

Le **graphite** semble bien résister aux différents traitements de frittage et de trempe et n'altère que très peu la transformation. On ne constate qu'un léger décalage vers les hautes températures de 10°C.

Les autres céramiques (oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  et carbure de chrome  $Cr_3C_2$ ) se révèlent être de bons candidats pour jouer le rôle de renfort. L'oxyde d'aluminium semble même ne pas dégrader l'enthalpie de la transformation et ne provoquer aucun décalage sur la courbe. Les prochains essais porteront donc sur une étude plus poussée des influences de l' $Al_2O_3$  et du  $Cr_3C_2$ . L'ensemble des courbes DSC de ces essais ont été réunis sur un seul document (annexe D13) afin de pouvoir comparer leurs effets.

En dehors de ces constatations, il faut relever ici que les échantillons contenant des renforts céramiques ont une tendance marquée à se rompre lors de la trempe à l'eau. Ce phénomène semble être dû au coefficient de dilatation des céramiques substantiellement différent de l'alliage métallique CuAlNi. Le tableau 14 ci-dessous relève quelques coefficients de dilatation de matériaux utilisés :



matériau	coefficient de dilatation thermique *10 <sup>-6</sup> [K <sup>-1</sup> ]
Cu	16.5
Al	23.8
Ni	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 - 7.9
WC	5.2 - 7.1
SiC	4 - 4.8

Tableau 14 : coefficient de dilatation de quelques matériaux

Le refroidissement lent et uniforme des carbures est toujours recommandé pour éviter toutes contraintes et apparitions possibles de fissures. Selon le fournisseur de métaux Johnson Matthey, il est même recommandé de ne pas tremper de pièces en carbure de tungstène dans l'eau. Les céramiques ayant un coefficient de dilatation inférieur à celui des métaux, ceux-ci supportent mal les chocs thermiques violents.<sup>1</sup>

Au niveau de la microstructure, ces compositions ont permis d'observer deux points particuliers :

- la répartition des éléments céramiques au sein de la matrice CuAlNi ;
- la phase martensitique de la matrice à température ambiante.

Les figures 32 à 37 présentent ces observations.

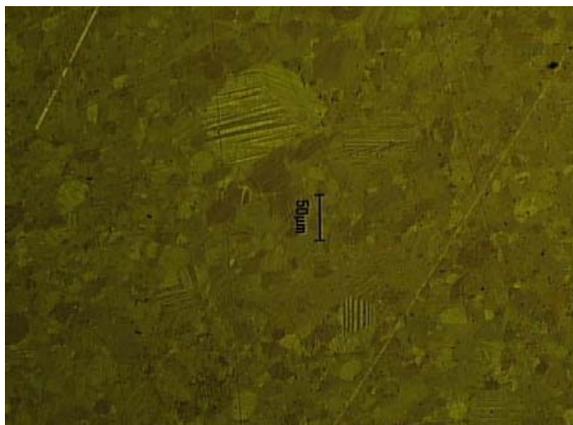


Figure 32 : 10a (sans renfort)

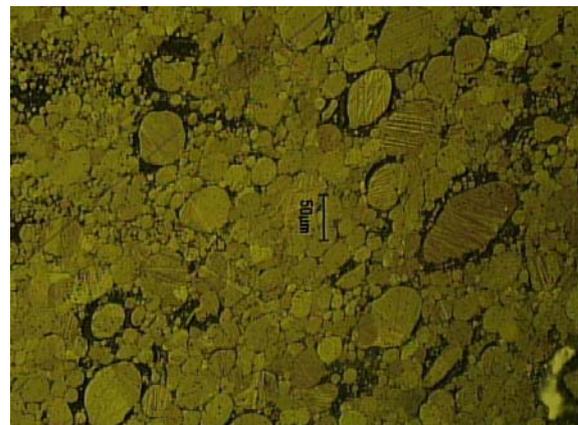


Figure 33 : 10b (10% vol SiC)

<sup>1</sup> [www.jm-metaljoining.com](http://www.jm-metaljoining.com)

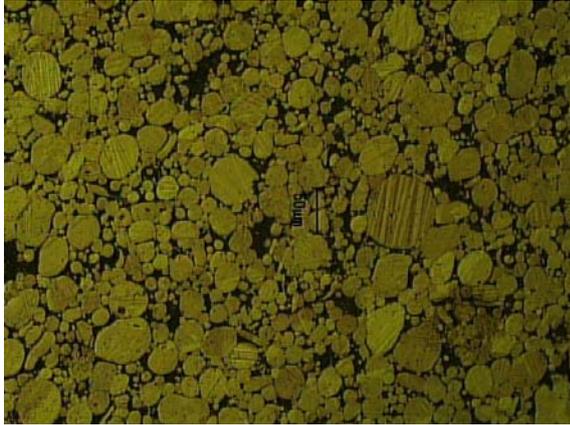


Figure 34 : 10c (10% vol WC)

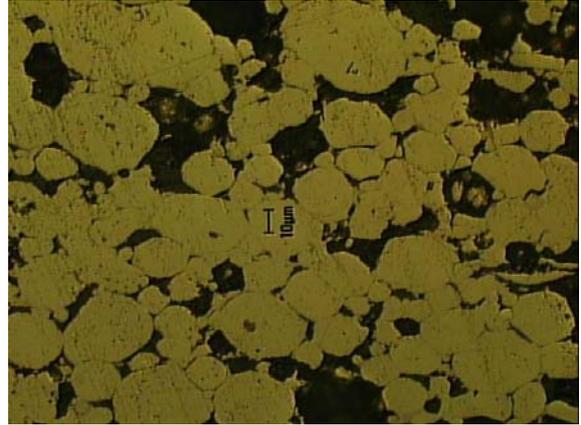


Figure 35 : 10d (10% vol C)

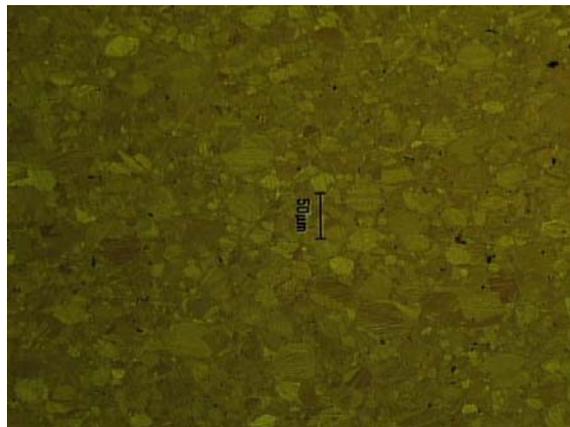


Figure 36 : 10e (10% vol Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)



Figure 37 : 10f (10% vol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Les composés contenant du Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ou de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent un aspect similaire au composé sans renfort. Les liaisons entre les différents éléments sont homogènes et les phases martensitiques sont bien visibles sur certains grains. Contrairement à ceux-ci, les renforts WC, SiC et C semblent nettement moins bien s'intégrer à la matrice. Sur les figures 33 et 34 on observe des grains de la matrice CuAlNi qui paraissent dépourvus de toute liaison avec le reste de la matrice. On retrouve la constatation faite lors de l'essai 9 : par endroit, les renforts WC et SiC paraissent s'agglomérer, formant ainsi une couche relativement épaisse autour de certains grains de la matrice.

#### 4.2.7 Essai 11 : appréciation des renforts Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

Afin d'apprécier au mieux les avantages et inconvénients des deux renforts céramiques choisis, il a été convenu de préparer cet essai au moyen d'une poudre

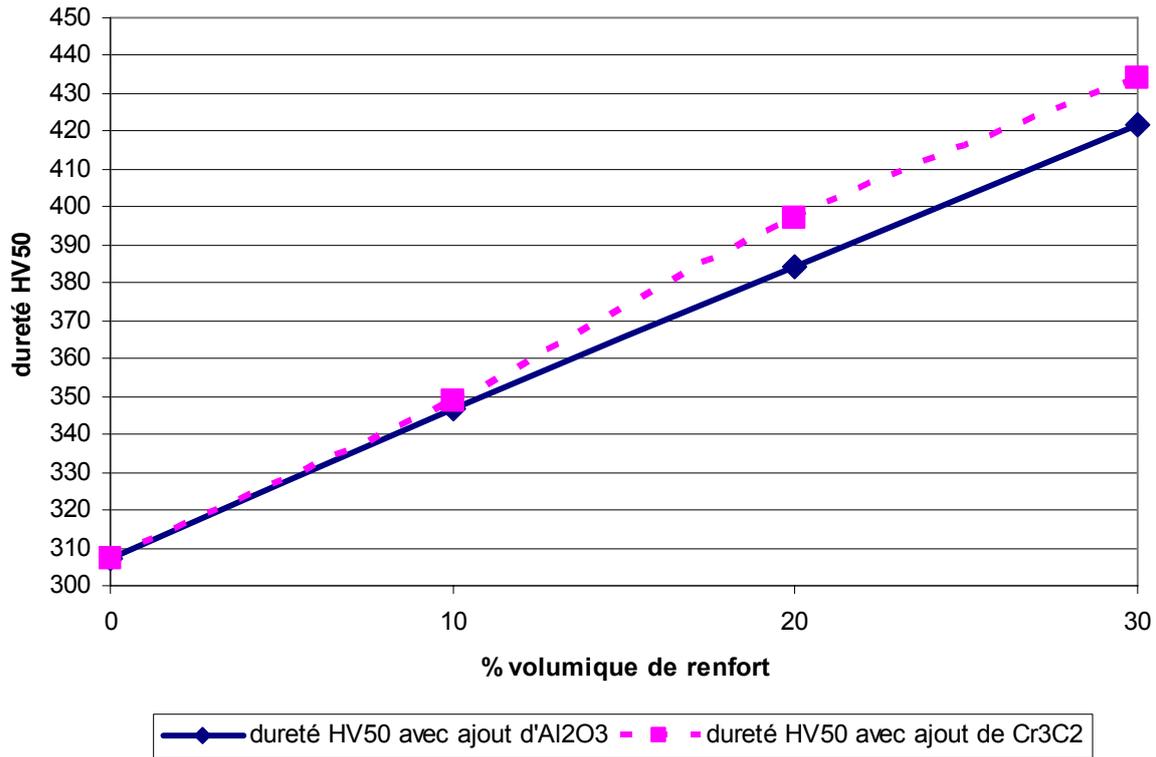
de base pré-alliée de CuAlNi (Cu81.3% Al14.1% Ni4.6%) permettant d'obtenir une transformation proche de 0°C. Utilisée telle quelle, cette composition révèle une transformation martensitique bien en dessous de 0°C. (-80°C, annexe D14). Cependant, elle permettra dans l'immédiat de disposer d'un alliage fixe et fiable afin de tester l'usure du carbure de chrome et de l'oxyde d'aluminium. Une fois ceux-ci évalués, du cuivre et du nickel seront ajoutés aux prochains essais afin de relever quelque peu la température de transformation.

Ainsi, les compositions élaborées durant cet essai ont été les suivantes (tableau 15):

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
11a	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	/	c	50	950	850	-74
11b	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	10%vol Al2O3	c	50	950	850	/
11c	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	20%vol Al2O3	c	50	950	850	/
11d	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	30%vol Al2O3	c	50	950	850	/
11e	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	10%vol Cr3C2	c	50	950	850	/
11f	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	20%vol Cr3C2	c	50	950	850	/
11g	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	30%vol Cr3C2	c	50	950	850	/

**Tableau 15 : compositions et traitements de l'essai 11**

Les résultats du test de dureté Vickers (graphique 4) ont révélé des valeurs attendues, à savoir que plus le taux de renforts augmente, plus la dureté du matériau augmente. On constate néanmoins une dureté légèrement plus élevée avec l'ajout de carbure de chrome qu'avec l'ajout d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Graphique 4 : dureté Vickers HV50 des échantillons de l'essai 11

On observe par ailleurs un comportement linéaire de la dureté en fonction de la quantité de céramiques ajoutée.

Les résultats d'usure méritent une attention particulière (annexe E). Initialement, les essais ont été effectués sur 4000 tours et avec une bille en acier. Face à des résultats essentiellement identiques quel que soit le pourcentage de renforts, les paramètres d'essai ont été modifiés. Aussi, une bille en WC-Co a été placée dans l'appareil en guise de corps usant, le nombre de tours est passé à 12 000, et la force normale a été doublée, soit 10N.

### CuAlNi et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pour les essais sur les échantillons contenant de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les graphiques obtenus (annexe E) permettent de constater les points suivants :

- jusqu'à 20% vol, l'ajout d'alumine fait baisser le frottement jusqu'à obtenir un coefficient de frottement moyen de 0.149, soit un gain de 37% sur le coefficient de frottement du CuAlNi sans renfort.

- A 30% vol le frottement augmente rapidement et de telle façon que l'appareil Pin-disc se bloque automatiquement. Alors qu'avec 0%, 10%vol et 20%vol l'essai a pu se dérouler sans problème sur 700 mètres, l'essai sur l'échantillon contenant 30%vol d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'est interrompu après seulement 60 mètres.

Dans ce cas, l'ajout de renforts céramiques semble améliorer le frottement jusqu'à un certain point. Au-delà d'une quantité limite (vraisemblablement entre 20% vol et 30% vol), les céramiques accentuent très défavorablement le frottement au point de bloquer l'appareil de mesure.

#### *CuAlNi et $\text{Cr}_3\text{C}_2$*

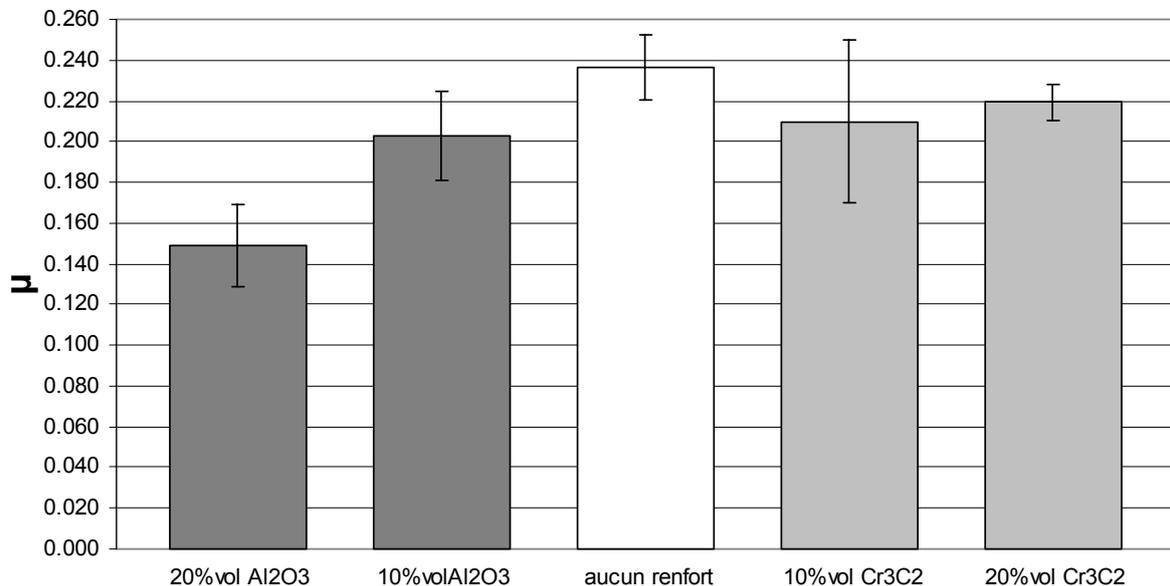
Les résultats obtenus avec le carbure de chrome sont plus contrastés (annexe E). D'une part, on constate que la force de frottement moyenne (dès 350m) semble se situer aux abords de 2.2N pour les composés entre 0% et 20% de renforts. Cependant quelques nuances sont visibles : ainsi, avec 10% vol de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , la courbe liée à l'usure est bien plus perturbée qu'avec 20%vol de ce même renfort. Alors que le frottement varie de +/- 0.5 N avec 10% vol de renfort, pour l'échantillon contenant 20%vol, la force de frottement varie de +/-0.15 N. On constate ici une certaine stabilité de comportement induite par le renfort.

D'autre part, on relève qu'avec 30%vol de carbures de chrome, on aboutit (de manière identique qu'avec 30% vol d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à une interruption de l'essai pour cause de frottement trop élevé. Cette interruption a toutefois lieu plus tard dans l'essai qu'avec de l'oxyde d'aluminium.

Le tableau 16 et le graphique 5 ci-dessous indiquent les valeurs des coefficients de frottement moyens ainsi que les écarts-types. La force de frottement des échantillons contenant 30%vol de renfort augmentant rapidement et ne se stabilisant pas, ceux-ci n'apparaissent donc pas sur le graphique 5.

	coefficient de frottement $\mu$	écart-type
aucun renfort	0.237	0.0161
10%vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.203	0.0217
20%vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.149	0.0199
30%vol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 0.3	0.0323
10%vol Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0.21	0.0402
20%vol Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0.219	0.0087
30%vol Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	> 0.3	0.0538

Tableau 16 : récapitulatif des coefficients de frottement



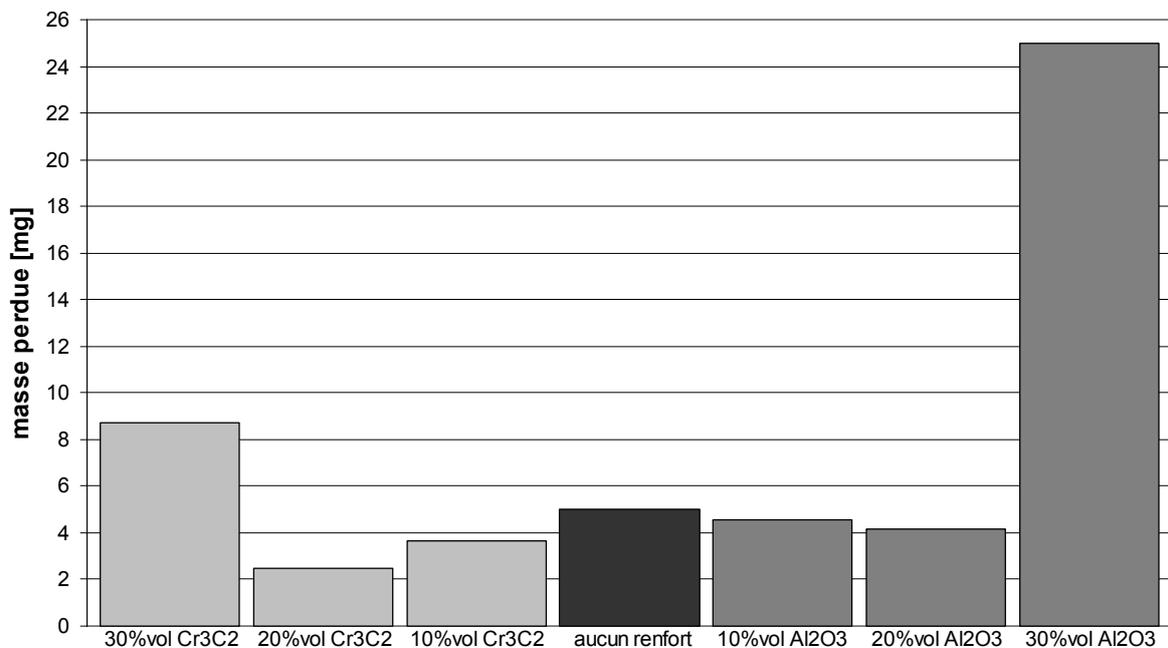
Graphique 5 : représentation graphique des coefficients de frottement avec écart-type

Les valeurs des coefficients de frottement moyens sont à considérer avec prudence. Plus particulièrement avec le carbure de chrome, on constate un coefficient supérieur avec 20% vol qu'avec 10% vol. Cependant, avec 20% vol, on relève une constance des valeurs bien meilleure et cette donnée semble tout aussi importante que la valeur moyenne en elle-même du coefficient de frottement.

Avec 20% vol d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on relève le coefficient de frottement le plus bas, soit 0.149. Il convient ici de comparer cette valeur avec le coefficient de frottement issu d'un

matériau anti-usure existant. Le bronze TOKAT<sup>1</sup> (bronze au plomb) affiche un coefficient de frottement de 0.08. On constate un résultat presque deux fois meilleur que le CuAlNi avec ajout d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Toutefois, une telle comparaison n'est pas parfaitement réalisable puisque la maison KUGLER indique que ses échantillons ont été lubrifiés et usés contre une surface en acier. Nos échantillons étant « secs » et usés par une bille en tungstène, le coefficient de frottement s'en trouve donc naturellement moins bon.

La perte de masse de ces échantillons a également été relevée dans le graphique 6. Suivant le frottement, la distance du test d'usure a été plus ou moins longue. De ce fait, les valeurs ont été rapportées sur 10 000 tours, soit un peu plus de 600 mètres.



Graphique 6 : perte de masse rapportée sur 10000 tours

Les bons résultats au frottement avec 20% vol de renforts se retrouvent lors de la mesure de la masse perdue. Bien que ces mesures soient purement indicatives (des essais sur des distances bien plus longues seraient nécessaires), on remarque qu'un ajout trop important de particules dures (30% vol et plus) accélère même l'usure de l'éprouvette.

<sup>1</sup> KUGLER-BIMETAL

#### 4.2.8 Essai 12 : ajout d'éléments Cu et Ni afin de recentrer Ms

Comme indiqué plus haut (essai 11), la température de transformation martensitique de la matrice CuAlNi utilisée est un peu basse. Il s'agit ici d'améliorer le pré-alliage de base afin d'atteindre une température Ms d'environ 0°C.

La procédure de centrage de la température de transformation a été la suivante :

- l'échantillon 11a a subi une analyse DSC ;
- La composition de cet échantillon a ensuite été introduite dans la formule empirique selon Hussein Hamdam [2]
- La prévision théorique étant sensiblement différente du résultat DSC, on peut ainsi en déduire un offset qui sera introduit lors du calcul de la prochaine composition.

En l'occurrence, le résultat obtenu par DSC (annexe D14) a indiqué une température Ms d'environ -74°C. La composition de la poudre pré-alliée (81.3% Cu, 14.1% Al, 4.6% Ni) est introduite dans la formule.

$$Ms[^\circ\text{C}] = 5630 - 396\%Al - 756\%Ni + 52\%Al\%Ni$$

Là, le résultat est de -58.5°C. On observe donc une différence de -14.5°C entre les résultats théoriques et pratiques.

Le choix des compositions des essais 12 (tableau 18) résulte du tableau de calcul 9 ci-dessous. Le taux de nickel (4.6%) a été maintenu arbitrairement à cette valeur. En effet, l'expérience a démontré auparavant qu'un pourcentage minimal de 4% était nécessaire et qu'un taux dépassant 5% accentuait la présence de phases fragiles.

%Cu	%Al	%Ni	Ms théorique [°C]	Ms corrigée (-14.5°C) [°C]
81.300	14.100	4.6	-58.48	-72.98
81.350	14.050	4.6	-50.64	-65.14
81.400	14.000	4.6	-42.8	-57.3
81.450	13.950	4.6	-34.96	-49.46
81.500	13.900	4.6	-27.12	-41.62
81.550	13.850	4.6	-19.28	-33.78
81.600	13.800	4.6	-11.44	-25.94
81.650	13.750	4.6	-3.6	-18.1
81.700	13.700	4.6	4.24	-10.26
81.750	13.650	4.6	12.08	-2.42
81.800	13.600	4.6	19.92	5.42
81.850	13.550	4.6	27.76	13.26
81.900	13.500	4.6	35.6	21.1
81.950	13.450	4.6	43.44	28.94
82.000	13.400	4.6	51.28	36.78

Tableau 17 : calcul de Ms corrigé

Les compositions surlignées représentent les choix faits dans le but de confirmer la validité du facteur de correction (tableau 18).

essai	composition de la matrice	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
12a	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	/	c	50	950	850	-22
12b	Cu81.75 Al13.65 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	/	c	50	950	850	-8

Tableau 18 : compositions et traitements de l'essai 12

Les résultats présentés ci-dessous (tableau 19) comparent successivement les valeurs de Ms théorique [2], Ms corrigée (-14.5°C) et le résultat pratique (par DSC, annexes D15 à D17).

échantillon	Ms théorique [°C]	Ms corrigée [°C]	Ms mesurée par DSC [°C]	écart [°C] entre Ms corrigé et mesuré
12a	-3.60	-18.10	-22.00	-3.90
12b	12.08	-2.42	-7.87	-5.45

Tableau 19 : validation du facteur de correction

On constate que l'on approche un peu mieux la valeur  $M_s$  désirée. Toutefois, il convient de relever ici les limites de ce facteur de correction. Cette correction semble fonctionner pour ce type de composition avec un type de poudre pré-alliée et pour une approche de  $M_s$  au environ de  $0^\circ\text{C}$ . Il est probable que l'obtention d'une température  $M_s$  toute autre, avec un autre type de poudres, provenant d'un autre fabricant, rende ce facteur de correction caduc.

#### 4.2.9 Essai 13 : essai d'usure avec renfort de graphite

Une dernière série est encore élaborée afin de confronter les résultats d'usure précédemment effectués avec de nouvelles compositions contenant du graphite (tableau 20).

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [ $^\circ\text{C}$ ]	T° de trempe [ $^\circ\text{C}$ ]	T° $M_s$ par DSC [ $^\circ\text{C}$ ]
13a	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	15%vol C	c	50	950	850	5
13b	Cu81.6 Al13.8 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	15%vol C	c	50	950	850	-11
13c	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	15%vol C + 15%vol $\text{Cr}_3\text{C}_2$	c	50	950	850	/

**Tableau 20 : compositions et traitements de l'essai 13**

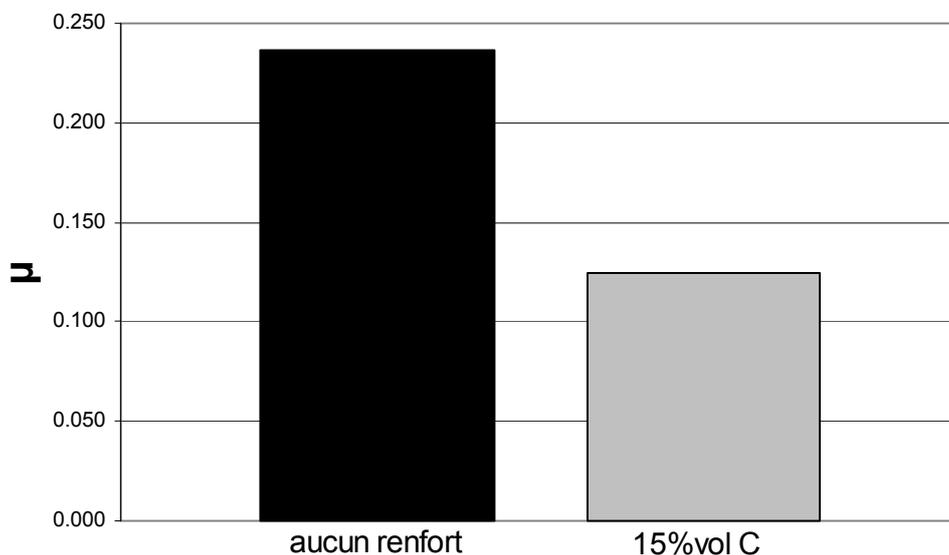
La composition 13a reprend la même matrice que la composition 12a afin d'établir une base de comparaison.

Pour la composition 13b, en revanche, la teneur en aluminium a été légèrement augmentée par rapport à la composition de la série 10. En effet, les essais de la série 10 révélant que, dans l'ensemble, l'ajout de céramiques augmentait la température de transformation martensitique, il a été convenu de préparer une matrice dont la température de transformation serait alors suffisamment basse pour que l'ajout de céramique rééquilibre la composition.

N'ayant pas révélé de résultats fondamentalement mauvais, la composition 13c s'est également vue ajouter du carbure de chrome. Combinée au graphite, de bons résultats au frottement étaient espérés.

Une fois les échantillons pressés et trempés, ceux-ci ont tout d'abord subi un test d'usure (annexe E) puis une analyse DSC (annexes D18 à D20).

Avec 15% vol de graphite, l'effet sur le frottement se fait directement ressentir. De 0.237 (pour l'échantillon sans graphite) le coefficient de frottement est passé à 0.122, soit un résultat presque deux fois meilleur (tableau 21).



**Tableau 21 : représentation des coefficients de frottement avec graphite (13a) et sans graphite (12a)**

Les courbes Pin-disc annexées nous indiquent encore que le graphite joue un rôle de stabilisateur du frottement (courbes très peu perturbées).

Concernant l'échantillon contenant 15% vol de graphite et 15% vol de carbure de chrome, le résultat au frottement n'est pas sans rappeler les résultats des échantillons 11d (30% vol  $Al_2O_3$ ) et 11g (30% vol  $Cr_3C_2$ ). Le frottement augmente très rapidement jusqu'à bloquer l'essai dès un coefficient de frottement supérieur à 0.3. En conséquence, avec 30% vol de renforts, les résultats ne semblent jamais bons. Au delà d'une certaine dose de renforts, la matrice de base ne semble pas accepter le carbure de chrome même lorsque celui-ci est « compensé » par du graphite.

Au niveau de l'analyse DSC (annexe D18), on observe un décalage vers la droite de la courbe entre l'échantillon 12a et **13a** qui ont pourtant la même composition en CuAlNi. Ce décalage a toutefois été sans surprise puisque le même phénomène s'était déjà produit avec l'ajout d'autres renforts. Le tableau 22 ci-dessous expose ces décalages.

échantillon	transformation martensitique				transformation austénitique			
	onset [°C]	peak [°C]	endset [°C]	enthalpie [J/g]	onset [°C]	peak [°C]	endset [°C]	enthalpie [J/g]
12a	-23.07	-32.46	-43.77	2.91	-9.37	0.00	7.32	-3.75
13a	4.99	-13.49	-33.29	3.11	4.90	18.95	32.44	-2.96
différence	28.06	18.97	10.48	0.20	14.27	18.95	25.12	0.79

Tableau 22 : températures de transformations des échantillons 12a et 13a

Si l'on se limite aux pics des transformations, on constate un décalage d'environ 19°C vers la droite. L'élément de renfort, le graphite en l'occurrence, influence sensiblement la température de transformation. Il est donc important de prendre en compte l'élément de renfort lorsque l'on désire obtenir une température de transformation précise. Concernant les enthalpies de transformation, il est plus difficile de tirer une conclusion claire. Lors de la transformation martensitique, l'ajout de graphite semble augmenter légèrement l'énergie de transformation alors que lors de la transformation inverse, l'ajout du renfort provoque une perte d'enthalpie. Il faut toutefois nuancer ces constatations: l'ajout de graphite a visiblement et surtout une tendance à étaler la transformation. Sans affirmer pour autant que la transformation serait de qualité moindre, on relèvera simplement le fait que le passage d'un état à un autre est influencé par l'ajout d'une céramique, quelle qu'elle soit.

L'essai **13b** est parti volontairement d'une composition dont la température  $M_s$  est relativement basse (-25.94°C avec facteur de correction). Avec l'ajout de 15% vol de graphite, on s'attendait à ce que cette température augmente. En effet, cette température est passée à -11.45°C, soit un décalage d'environ 14°C. Dans l'hypothèse de la création de nouvelles compositions avec ajout de graphite, un tel facteur pourrait être pris en considération. Il est cependant important de relever que

ce facteur est, une fois de plus, purement théorique et qu'il conviendrait de réaliser plusieurs essais avec un pourcentage varié de graphite.

L'essai **13c** combinait 15% vol de graphite ainsi que 15% vol de carbure de chrome. L'essai d'usure n'avait pas été convaincant. L'analyse DSC confirme la difficulté ou la problématique d'ajout de renforts céramiques. En effet, la transformation martensitique n'a plus lieu, ou du moins plus dans la gamme de température souhaitée.

#### 4.2.10 Essai 14: élaboration d'éprouvettes de traction

Cet essai (tableau 23) reprend les deux compositions de l'essai 12.

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
14a	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	/	c	50	950	750 et 850	-11 et -16
14b	Cu81.75 Al13.65 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	/	c	50	950	750 - 850	18

**Tableau 23 : compositions et traitements de l'essai 14**

A ce stade, l'usage de renforts est mis de côté pour s'intéresser plus particulièrement à la matrice CuAlNi soumise à une contrainte de traction. L'analyse DSC de ces compositions ayant révélé de bons résultats avec des températures de transformation presque idéales (annexe D15), il s'agit maintenant de réaliser les éprouvettes de traction.

Pour ce faire, une matrice en graphite a été conçue sur mesure afin d'obtenir une éprouvette de traction directement utilisables (figure 38). Les plans de cette matrice sont visibles en annexe F.



Figure 38 : matrice et pistons en graphite pour réalisation d'éprouvettes de traction

Malgré un processus de frittage réussi, la trempe a posé un certain nombre de problèmes. Aussitôt plongées dans de l'eau à température ambiante (env. 20°C, à partir de 850°C), les deux premières éprouvettes à 850°C se sont rompues (figures 39 et 40) . Jusqu'à ce stade, ce problème se présentait épisodiquement mais n'entravait pas la suite des opérations. Il est en revanche nécessaire de disposer d'éprouvettes intactes et sans la moindre fissure afin de procéder à un essai de traction. Aussi, de nouveaux tests ont été faits: les éprouvettes ont subi des trempes à diverses températures de base puis refroidies avec de l'eau à 20°C (température ambiante) et à 100°C (ébullition). Le tableau 24 ci-dessous indique les résultats.

température de départ [°C]	température de trempe (eau) [°C]	état de l'éprouvette après la trempe	la transformation martensitique a-t-elle eu lieu (DSC)?
850	20	<b>rupture</b>	oui
800	20	<b>rupture</b>	oui
800	100	intacte	<b>non</b>
750	20	<b>rupture</b>	oui
750	100	intacte	<b>non</b>

Tableau 24 : synthèse des différentes trempes réalisées

Les résultats DSC des essais ci-dessus sont également disponibles en annexes D21 à D26.

En résumé, pour ce type de mélange, on constate qu'une température de 750°C suffit à obtenir la phase  $\beta$ . Mais même en ayant abaissé de 100°C le  $\Delta T$  entre la température de départ et la trempe, l'éprouvette se rompt encore. En portant la température de refroidissement à environ 100°C, les éprouvettes ne se brisent plus mais la « perte » de la transformation martensitique rend le matériau inapte à subir un essai de traction. Conformément à la figure 15, on constate que si l'on abaisse encore la température de départ, on risque de se situer en dehors de la phase  $\beta$ .

Malgré ce risque, une éprouvette a subi une trempe de 675°C à 20°C. Là encore, l'éprouvette se rompt fragilement. Il s'agit maintenant d'identifier la cause de ces ruptures. Il se peut que la forme de l'éprouvette soit telle, qu'elle induise naturellement une fissure puis la rupture. L'éprouvette en question a tendance à se rompre vers les extrémités larges. Il n'est donc pas exclu que la concentration de contraintes implique cette rupture.

L'hypothèse d'une oxydation de la poudre pré-alliée CuAlNi oxydée a aussi été soutenue. Mais si l'aluminium était oxydé, la transformation martensitique n'aurait pas dû se produire là où on l'attendait. La présence d' $Al_2O_3$  en masse aurait privé la matrice d'une part importante d'Al et ceci aurait dû pousser la transformation martensitique vers les hautes températures. Tel n'a pas été le cas. Malgré les ruptures des éprouvettes, la transformation martensitique n'a pas été modifiée.



Figure 39 : éprouvette rompue après trempe à 20°C



Figure 40 : détail de la rupture fragile de l'éprouvette après trempe

La recherche de la cause précise de ce problème n'a pas été approfondie et l'attention s'est tournée vers une solution à envisager. Lors de l'usage de la poudre pré-alliée CuAl (60%/40%), le problème de rupture était pour ainsi dire inexistant. Aussi, le prochain essai reprendra les compositions de l'essai 8 qui révélait une transformation martensitique proche de 0°C.

#### 4.2.11 Essai 15: finalisation des éprouvettes et essai de traction

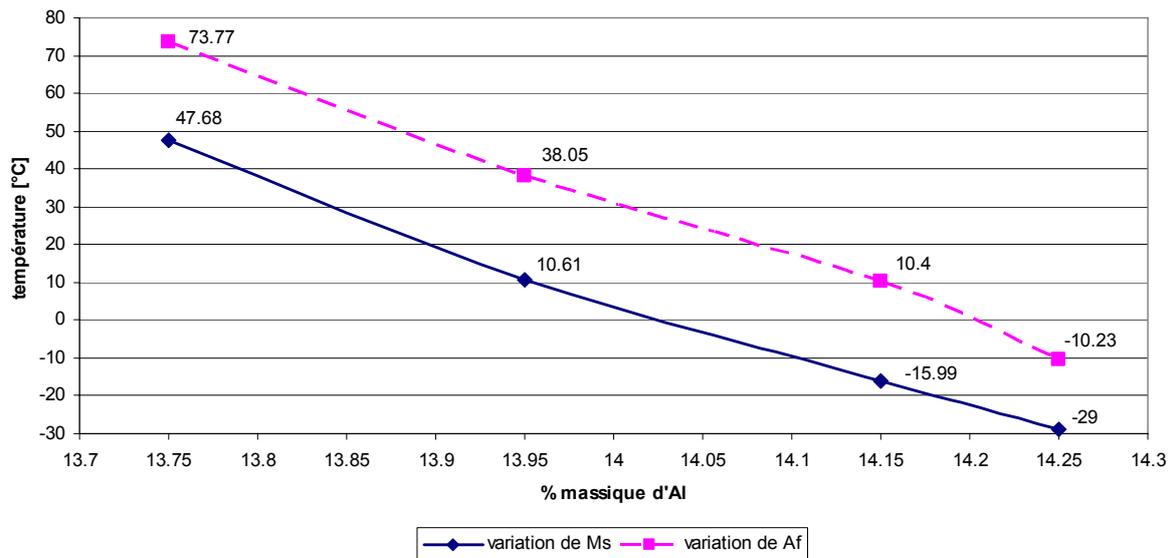
Les deux premières compositions ont repris quasiment les mêmes proportions employées lors de l'essai 8 (15a et 15b). Malgré les problèmes de rupture, les dosages des essais 12,13 et 14 semblaient tout à fait convenir. Aussi, cinq autres essais (15c à 15g) ont été établis en se basant sur ceux-ci (tableau 25) :

essai	composition de la matrice (% massique)	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms par DSC [°C]
15a	Cu81 Al14 Ni5	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	26
15b	Cu81 Al14.1 Ni4.9	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	12
15c	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	48
15d	Cu81.55 Al13.85 Ni4.6	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	/
15e	Cu81.45 Al13.95 Ni4.6	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	11
15f	Cu81.25 Al14.15 Ni4.6	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	-16
15g	Cu81.15 Al14.25 Ni4.6	CuAl 60/40	/	c	50	950	850	-28

Tableau 25 : compositions et traitements de l'essai 15

Analyse DSC

En se penchant sur les résultats DSC (annexes D29 à D32) des essais 15c à 15g, on constate que la température de transformation martensitique est bien maîtrisée. Le graphique 7 suivant résume les températures obtenue par DSC en indiquant chaque essai en fonction de sa fraction massique d'Al.



**Graphique 7 : évolution de Ms et Af en fonction du taux d'Al**

On constate une tendance assez linéaire des températures Ms et Af en fonction de la teneur en Al (avec un taux fixe de 4.6% de Ni). Dans notre cas, on désire réaliser des éprouvettes de traction se trouvant à l'état austénitique à température ambiante. La valeur Af décidera donc des compositions réalisées en éprouvettes.

Avec 10.4°C pour Af, **l'essai 15f** (14.15% Al) devrait bien convenir à un essai de traction. Cette composition devrait montrer une première phase de déformation élastique, puis un plateau superélastique dès la contrainte critique atteinte.

**L'essai 15e** (13.95% Al) sera également réalisé en éprouvette de traction (figure 41). Même avec Af supérieur à la température ambiante, l'essai de traction devrait révéler la qualité superélastique du matériau. Dans ces conditions, le plateau superélastique devrait démarrer plus tôt que pour l'éprouvette 15f. Si la résistance mécanique des éprouvettes n'est pas idéale, on pourra alors apercevoir ce plateau avant la rupture fragile.



Figure 41 : éprouvette de traction 15e

Avant de procéder à l'essai de traction, les éprouvettes ont subi des tests préliminaires.

### Mesure de densité

Malgré des dimensions au pressage relativement grandes (1.6 mm d'épaisseur et une surface de 13 cm<sup>2</sup>), les paramètres de pressage à chaud (figure 42) semblent bien convenir puisque les densités des éprouvettes 15e et 15f étaient respectivement de 7.057 g/cm<sup>3</sup> et 7.067 g/cm<sup>3</sup>, soit une densité réelle de 99.5% de la densité théorique (7.1 g/cm<sup>3</sup> [9]). Afin de valider cette valeur théorique, la mesure de densité d'un lingot de fonderie (lingot Nimesis, voir essai 9) de composition presque identique (Cu83% Al13% Ni4%) a été effectuée. Celle-ci était de 7.15 g/cm<sup>3</sup> ce qui porterait nos échantillons 15e et 15f à 98.8% de la densité théorique.

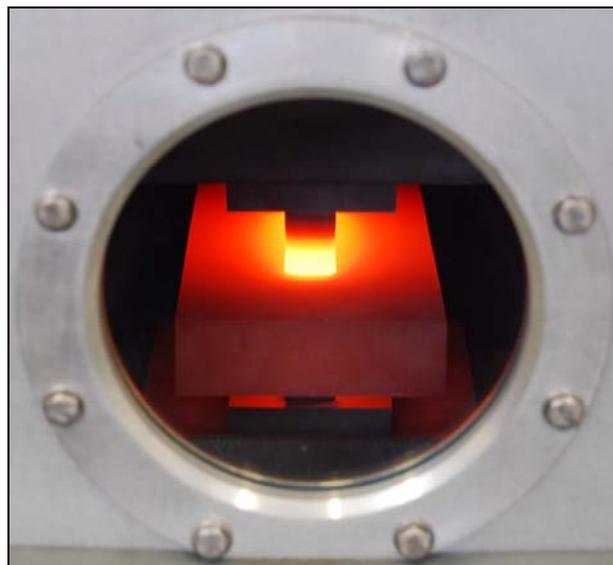


Figure 42 : réalisation d'une éprouvette de traction par pressage à chaud

Note: Dans le cas d'un alliage réalisé par frittage de poudre, il n'est pas toujours possible de calculer une densité théorique en tenant compte de la masse de chaque élément d'alliage. Si chaque élément a une structure différente, la loi des mélanges n'est alors pas souvent applicable. C'est pour cette raison que la densité théorique de notre alliage a été relevée dans la littérature puis mesurée sur un lingot de fonderie.

Mesure de dureté

Les duretés Vickers HV50 des deux éprouvettes sont indiquées dans le tableau 26 ci-dessous:

épreuve	HV 50	moyenne HV 50
15e	253	251
	248	
	251	
15f	273	271
	268	
	272	

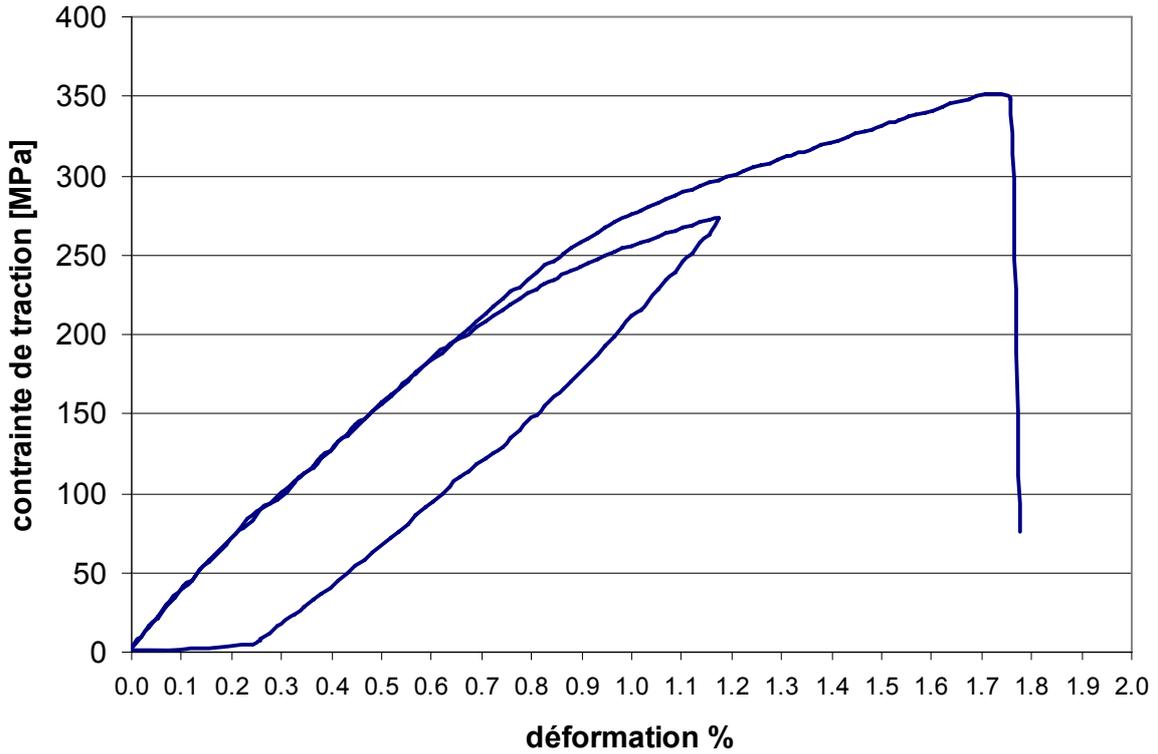
Tableau 26 : mesure de dureté des éprouvettes 15e et 15f

Essai de traction

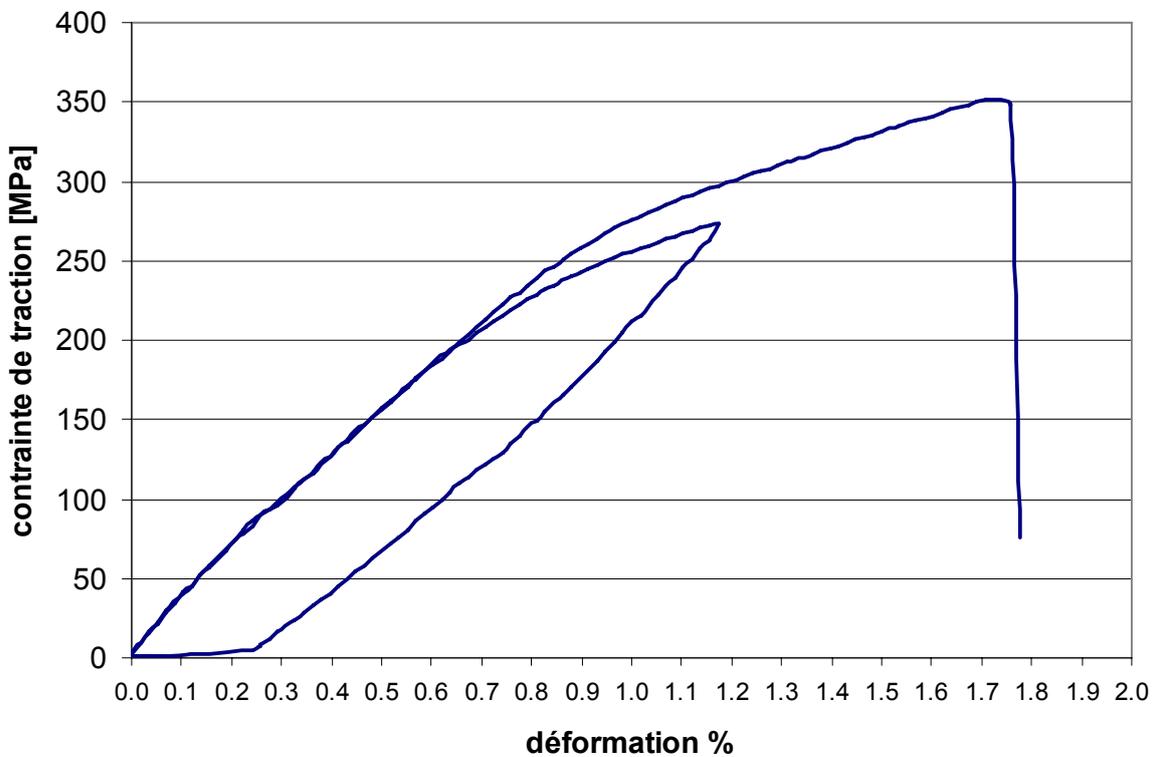
Finalement les deux éprouvettes ont subi un essai de traction.

- L'éprouvette 15e a subi un cycle de chargement - déchargement entre 10 et 275 MPa puis a été déformé jusqu'à la rupture (graphique 8).
- L'éprouvette 15f a subi un cycle de chargement - déchargement entre 10 et 350 MPa puis a été déformé jusqu'à la rupture (graphique 9).

Le tableau 27 présente les principales valeurs issues des essais de traction.



Graphique 8 : essai de traction de l'éprouvette 15e



Graphique 9 : essai de traction de l'éprouvette 15f

éprouvette	Rm [MPa]	E [GPa]
15e	352	27.5
15f	424	32.4

Tableau 27 : valeurs importantes des essais de traction

D'une manière générale, on repère l'amorce du plateau superélastique sur les deux essais de traction. Sur le graphique 8, on remarque que ce plateau démarre plus tôt que sur le graphique 9. Cette différence était attendue du fait que l'éprouvette 15e avait une température  $A_f$  plus haute de quelques degrés par rapport à l'éprouvette 15f. Dans ce cas, il est normal que la transformation martensitique se soit opérée plus tôt en contrainte et donc que le plateau superélastique s'amorce plus tôt également.

Dans un document traitant des matériaux à mémoire de forme<sup>1</sup>, la résistance à la traction ( $R_m$ ) pour un alliage CuAlNi pouvait atteindre 700 à 800 MPa. Dans notre cas, cette valeur est encore bien en deçà de ce résultat. L'oxydation au cours du pressage à chaud pouvant être à l'origine de ruptures prématurées, il serait dès lors nécessaire de fritter sous argon.

Un autre point mérite d'être commenté. Sur les deux courbes. On remarque un retour abrupte en fin de déchargement du cycle. Il est presque exclu que ce retour un peu particulier signifie une déformation plastique de l'éprouvette.

D'une part, la machine de traction n'est pas remise à zéro entre le cycle et la traction jusqu'à la rupture. De ce fait, si une déformation plastique était présente, la traction jusqu'à la rupture repartirait de ce dernier point.

D'autre part, l'échelle de déformation étant petite, il est possible que la machine de traction ne calcule pas précisément les points proches de l'état de départ. En effet, seul le capteur de traverse enregistrait les déformations. Pour une précision accrue, un capteur laser devrait être utilisé.

<sup>1</sup> Johnson Matthey, JMB overview, Nitinol, janvier 2008

### 4.3 Synthèse des essais

---

Tout au long de ces essais, plusieurs poudres ont été essayées, les traitements thermiques ont également varié par choix mais parfois aussi par obligation. Différents renforts ont été testés avec des résultats parfois surprenants.

Dans ce chapitre, une synthèse résumera ce qu'il faut retenir dans cette élaboration d'un alliage superélastique à base de CuAlNi.

Au niveau des **poudres**, il est important de relever que pour des compositions massiques strictement identiques, les résultats sont différents selon le type de poudre, l'alliage de poudres ou la provenance de la poudre utilisée.

Concernant la mise en forme, le **pressage à froid** (suivi d'un frittage naturel) n'a pas donné de résultats satisfaisants. Cependant, cette méthode ne doit pas être totalement écartée: nous l'avons vu, une solution en vue d'améliorer les résultats consisterait à augmenter la vitesse de chauffage. En revanche, le **pressage à chaud** s'est révélé satisfaisant. Avec une durée d'exécution très rapide (15 minutes à 950°C), ce procédé est efficace et d'une rigoureuse stabilité.

En considérant des compositions du même type que celles élaborées durant ce projet, une **trempe** de 750°C à 20°C est suffisante. Malgré cette constatation, une température de 850°C a été maintenue afin d'assurer la bétatisation des éprouvettes. Par contre la trempe dans de l'eau à température ambiante semble nécessaire voire impérative. Tous les essais de trempe dans une eau à température supérieure (100°C) ont fortement influencé la transformation martensitique.

L'ajout de **particules de céramiques** augmente la dureté du matériau, ce qui est logique. De plus, on constate que jusqu'à 20% vol de céramique, le coefficient de frottement baisse alors qu'au-delà de 30% vol de ces mêmes céramiques, une augmentation inacceptable du frottement se produit. Au niveau de la température de transformation martensitique, l'ajout de céramiques (en dehors du SiC) pousse la transformation vers des températures plus élevées. Lors de la trempe, les renforts ont parfois provoqué des ruptures d'échantillons de par leur coefficient de dilatation plus bas que celui des métaux.

En dehors de ces considérations générales, chaque élément de renfort a induit des réactions qui lui sont propres:

- WC : dégradation de la matrice;
- SiC : fort décalage de la transformation martensitique vers les basses températures et baisse de l'enthalpie de transformation;
- C : amélioration notable du coefficient de frottement;
- $Al_2O_3$  : stabilisation du frottement avec 20% vol, augmentation de la dureté et homogénéité du mélange matrice – renforts;
- $Cr_3C_2$  : pas de véritable stabilisation du frottement mais bonne homogénéité du mélange matrice – renforts.

**L'essai de traction** a révélé un comportement superélastique du matériau. Cependant, les caractéristiques de l'alliage peuvent certainement encore être améliorées. Afin de mieux exploiter la superélasticité du CuAlNi, il serait nécessaire de trouver une solution permettant d'augmenter le  $R_m$ .

Finalement, une expérience a permis de démontrer l'effet mémoire de forme d'un alliage martensitique à température ambiante (essai 10a). Cette expérience illustre l'effet mémoire simple comme expliqué dans la partie théorique (chap 2.4.1)

En A, l'échantillon est déformé à froid à une température  $< A_s$ . Ensuite le matériau est chauffé (B et C) jusqu' à ce que la température soit  $> A_f$ . En D le matériau a repris sa forme initiale (figure 44).

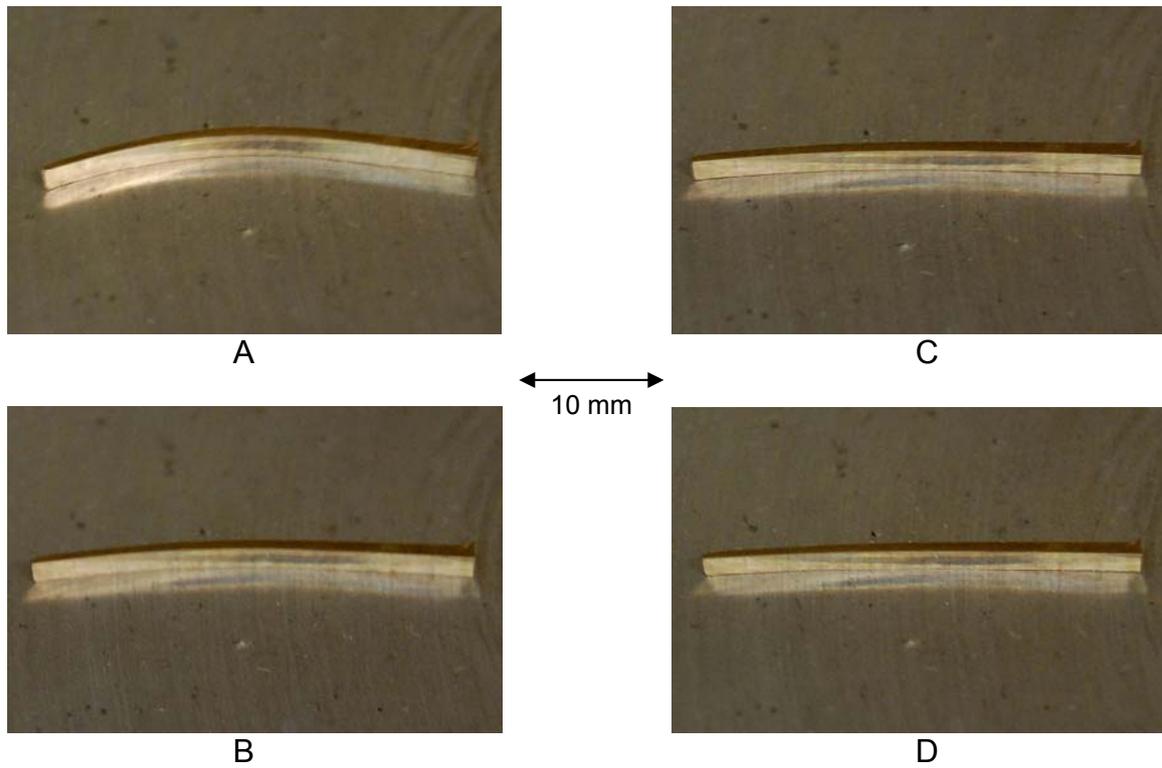


Figure 43 : expérience portant sur l'effet mémoire simple

## **2ème partie : Procédé de mise en forme par barbotine puis par coulage en bande**

### **5. Le coulage en bande : généralités**

Le coulage en bande est une technique de mise en forme des poudres permettant la production de feuilles fines. Une couche de barbotine, composée de poudre et d'autres additifs (tels que le liant, le solvant...) est déposée sur un plateau porteur par l'action d'un racleur. La bande ainsi déposée est ensuite séchée (à température ambiante). Pour les poudres métalliques et céramiques, la bande est généralement frittée de telle sorte que les additifs se décomposent par combustion et que le matériau se densifie. La figure 44 illustre l'opération de coulage et la figure 45 présente l'appareil utilisé lors de ce projet.

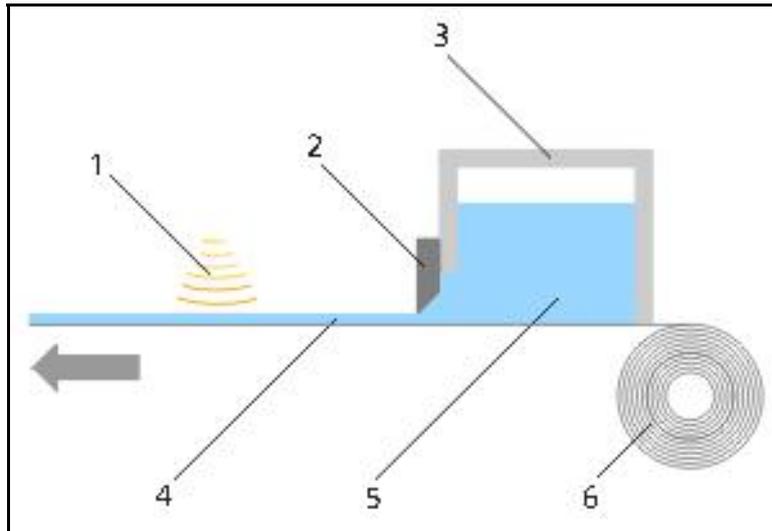


Figure 44 : processus de coulage en bande

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| 1. Séchage                   | 4. Bande coulée              |
| 2. Doctor Blade (racleur)    | 5. Barbotine                 |
| 3. Conteneur de la barbotine | 6. Rouleau de film plastique |



Figure 45 : appareil utilisé pour le coulage en bande

### 5.1 Problèmes liés à la composition de la barbotine

La barbotine devra être suffisamment liquide pour permettre un dépôt par trempage mais devra rester suffisamment visqueuse pour éviter une séparation par gravité des différentes poudres (masses volumiques différentes entre la matrice métallique et les éléments céramiques).

La réalisation de la barbotine sera une étape déterminante en vue d'obtenir les meilleurs résultats. Dans notre cas, la barbotine sera constituée de six éléments essentiels :

- la poudre métallique (cuivre) ;
- les éléments céramiques ;
- les solvants ;
- le liant ;
- le plastifiant ;
- le dispersant.

## *5.2 Les éléments constituant la barbotine*

---

### **5.2.1 Les éléments métalliques et céramiques**

Lors de cette phase du projet, seules trois poudres ont été utilisées :

- poudre de cuivre ;
- poudre de graphite « normal » ;
- poudre de graphite expansé.

Les poudres de cuivre et de graphite sont annoncées et détaillées dans la partie 1 du présent rapport (chap 3.1.3) La poudre de graphite « expansé » a été fabriquée par la société Timcal. Le numéro du lot est le CA08E003 et la taille mentionnée par le fabricant annonçait des grains inférieurs à 30  $\mu\text{m}$  (diffractométrie laser en annexe J6).

Le graphite est la forme stable du carbone à température et à pression ambiante. La structure du graphite est composée de feuillets hexagonaux non compacts séparés d'environ 0.336 nm. Dans chacun de ces feuillets, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes alors que la liaison entre les feuillets est faible. Le graphite est un excellent conducteur de chaleur et d'électricité et il a un point de fusion très élevé (3675 °C). Il est résistant aux chocs thermiques et est chimiquement inerte. Il résiste à l'oxydation et a un très bas coefficient de friction. Le graphite entre dans la composition de lubrifiants, de la fonderie, de balais pour moteurs électriques, de creusets, de batteries, de crayons, du caoutchouc, de peintures conductrices, de poudres de métal. Le principal usage du graphite cristallin se trouve dans l'industrie des réfractaires. Dans le cadre de ce projet, le graphite a

été choisi pour sa propriété autolubrifiante. Sur la figure 46 ci-dessous est présentée la structure en plans du graphite.

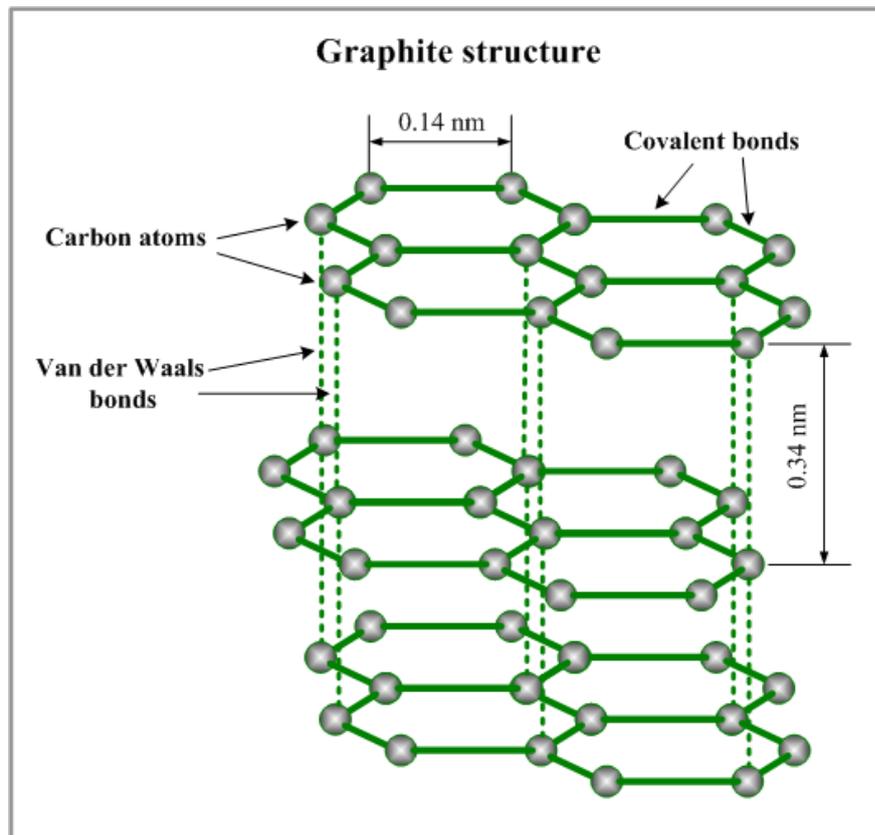


Figure 46 : structure du graphite

## 5.2.2 Les solvants

L'ajout de solvants aura pour but de remplir les rôles suivants :

- dissoudre les autres additifs afin d'obtenir un mélange homogène ;
- agir comme base pour l'effet de suspension du mélange ;
- faciliter une distribution uniforme des particules de poudres métalliques et céramiques ainsi que les additifs ;
- s'évaporer rapidement afin d'obtenir un corps vert manipulable.

Au-delà de ces diverses fonctions, on veillera notamment à ce que les solvants employés ne nuisent pas à la personne l'utilisant, ni à l'environnement. De part son caractère inflammable, sa manipulation doit s'effectuer avec rigueur.

Deux solvants seront utilisés : Le xylène et l'éthanol. Il convient ici d'expliquer la nécessité de l'utilisation de deux solvants plutôt que d'un seul.

### Le xylène

Ce solvant est utilisé afin de mettre en solution le dispersant et le liant. En effet, le dispersant MFO (Menhaden Fish Oil) a la consistance d'une mélasse très épaisse et visqueuse (voir figure 54). Dès lors, il serait impensable de l'ajouter tel quel dans la préparation de la barbotine : le risque d'un mélange inhomogène serait grand. Le liant, quant à lui, se présente sous la forme de petits copeaux qu'il importe également de dissoudre de façon homogène. Le xylène (figure 47) est donc essentiel à la préparation pour sa capacité à dissoudre le dispersant et le liant, chose que l'éthanol réalise très mal. Les détails techniques concernant le xylène se trouvent en annexe G1.

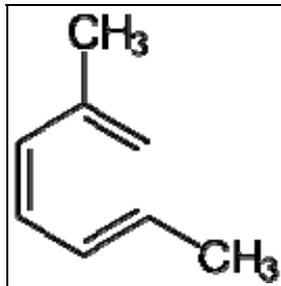


Figure 47 : structure du xylène

### L' éthanol

L'éthanol, ou alcool éthylique (figure 48) va également permettre de rendre la barbotine homogène. Sa principale différence avec le xylène (ou xylol) est sa capacité de s'évaporer rapidement. Le séchage succédant au coulage de la bande en sera donc accéléré et le risque de séparation des poudres par gravité sera diminué. Les données concernant l'éthanol sont en annexe G2.

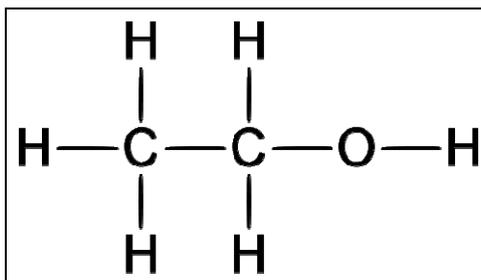


Figure 48 : structure de l'éthanol

A ce stade, il convient de remarquer que la bonne consistance (ou viscosité) de la barbotine est dépendante du mélange entre xylène et éthanol dans de bonnes proportions. Trop d'éthanol va produire un séchage très rapide de la barbotine et risque d'altérer rapidement sa viscosité avant même le début du coulage. Trop de xylène va rendre le séchage de la bande si lent que celle-ci risque de déborder abondamment hors du film plastique de telle sorte que la couche finale coulée sera trop fine.

### 5.2.3 Le liant<sup>1</sup>

Afin de rendre la bande coulée manipulable, le liant est ajouté au mélange (figure 49). Celui-ci permet de composer une matrice en polymère autour des grains de poudre, ce qui permettra la manipulation de la bande après l'évaporation des solvants. Cet élément permet donc à la bande d'acquies une certaine aptitude à la flexion et de la souplesse. Le liant doit cependant être soluble dans le solvant afin d'éviter l'apparition de défauts au sein de la matrice. On distingue deux familles de liants :

- les polyvinylyes,
- les polyacrylates.

Le liant choisi est le polyvinyl butyral (PVB).

Si le solvant s'évapore rapidement lors de la formation de la feuille mince issue du coulage, il en va différemment pour le liant. Celui-ci ne s'évapore pas mais il sera éliminé lors du frittage par calcination (aux alentours de 400°C).

<sup>1</sup> Les données du fabricant concernant le liant, le dispersant et le plastifiant se trouve en annexes G3 à G5



Figure 49 : liant polyvinyl butyral

### 5.2.4 Le plastifiant

Le plastifiant (figure 50) agit sur le liant pour le rendre plus souple. La bande sera ainsi plus flexible et ne se fissurera pas pendant sa manipulation. Le butyl benzyl phthalate (BBP) abaisse la température de transition vitreuse du polymère en la rapprochant de la température ambiante.



Figure 50 : plastifiant butyl benzyl phthalate

### 5.2.5 Le dispersant

Le dispersant (figure 51) est présent en quantité moindre que les autres éléments. Son rôle est toutefois essentiel dans la composition de la barbotine. Le dispersant maintient de façon stable les particules céramiques en suspension grâce aux forces de répulsion stérique. Le but est donc de briser les agglomérats de particules de poudre en les enrobant séparément. Cet agent enrobe donc les particules en formant une couche qui modifie leur potentiel de surface. Ceci implique alors une répulsion ionique entre les grains.

Le dispersant doit répondre aux exigences suivantes :

- être compatible avec les polymères de la barbotine (liant – plastifiant) ;
- être chimiquement inerte envers la poudre et le support de coulage.

Le choix s'est porté sur le Menhaden Fish Oil (MFO). Lors de l'évaporation du solvant, le dispersant permet aux particules métalliques et céramiques de former une matrice dense dans le corps vert. Dès lors, l'utilisation d'un dispersant efficace peut augmenter la densité du corps vert. D'un point de vue environnemental, on pourrait utiliser de l'eau qui affiche clairement un avantage écologique. Cependant, l'utilisation de l'eau implique un temps de séchage très long et occasionne un risque important de craquelures au niveau de la bande coulée.



Figure 51 : dispersant Menhaden fish oil

## 6. Coulage des barbotines, méthode expérimentale

La méthode présentée ci-dessous peut être une manière d'aborder le coulage en bande. Même si la méthode utilisée lors de ce projet est inspirée par ce schéma (figure 52), certaines étapes ont tout de même été simplifiées. D'autres étapes ont même été supprimées car elles ne se prêtaient pas aux mélanges réalisés.

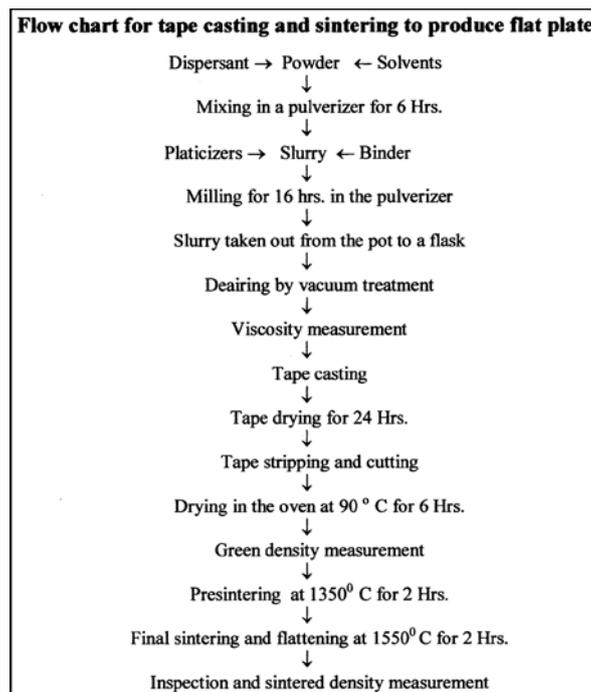


Figure 52 : processus de coulage en bande [11]

Lors de la préparation de la barbotine, il existe clairement un danger au bon déroulement de l'opération : l'agglomération des poudres. Même en manipulant celles-ci avec attention, de l'humidité est naturellement présente dans l'air est provoqué la formation d'agglomérats (particulièrement vrai pour le graphite). De ce fait, on distinguera deux phases lors du mélange des éléments constituant la barbotine :

- un premier mélange durant 4 heures ;
- un second mélange durant 24 heures.

### *6.1 mélange no.1*

---

Le dispersant est préalablement mélangé au xylène. Cette préparation est ensuite intégrée à la poudre dans une jarre. On y ajoute ensuite l'éthanol, puis ce premier mélange est passé aux ultrasons durant une minute. Les solvants déversés sur la poudre ne parviennent pas naturellement à « mouiller » chaque particule de poudre : des agglomérats se forment. Les ultrasons parviennent donc à désagglomérer grossièrement le mélange. Enfin, 400g de billes d'acier sont ajoutées au mélange (soit plus de 2x la masse totale de la barbotine). Le récipient est ensuite disposé sur le tourne-jarres dont le fonctionnement réside en la rotation de deux cylindres parallèles. Par ce mouvement, les billes permettront de faciliter l'homogénéisation de la barbotine. Il faudra compter quatre heures afin que le dispersant puisse jouer son rôle de désagglomérant en tâchant d'enrober au mieux chaque grain.

### *6.2 mélange no.2*

---

Le plastifiant et le liant sont ajoutés à la barbotine puis la barbotine est à nouveau placée sur le tourne-jarres. Ce mélange dure environ 24 heures. Il faut souligner ici l'importance d'avoir 2 mélanges distincts. En effet, si le dispersant va tâcher de briser les agglomérats, le liant, lui, va tâcher d'homogénéiser la préparation, de la rendre visqueuse et coulable. Il est donc nécessaire de bien distinguer ces deux étapes afin que chaque élément puisse remplir son rôle au moment opportun.

Remarque : si les quatre premières heures de mélange semblent importantes et irréductibles, la durée de 24 heures du second mélange semble plus aléatoire. Disons simplement qu'une période suffisamment longue assurera à la barbotine des propriétés bien homogènes.

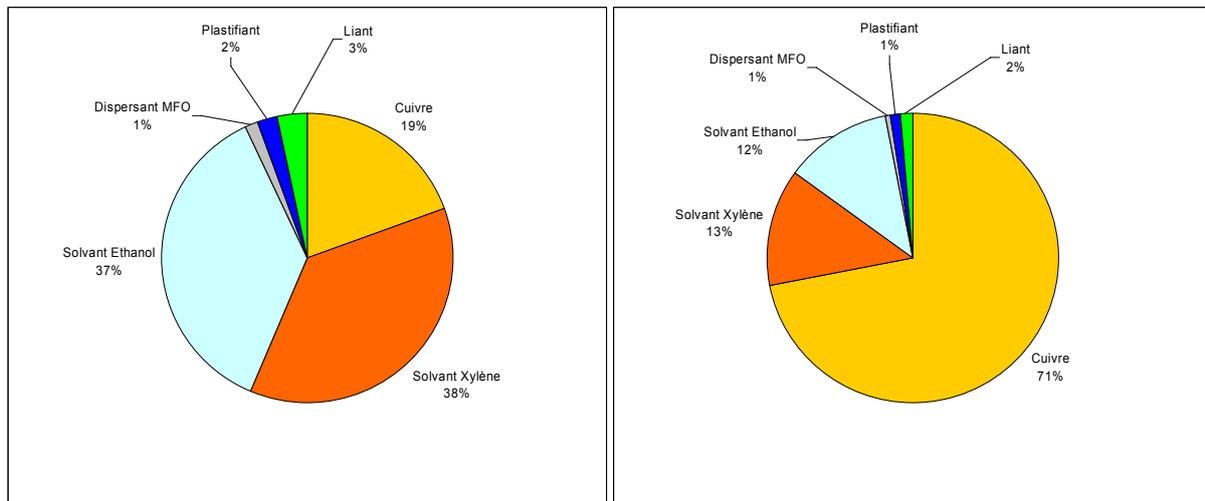
## 7. Barbotines réalisées

### 7.1 Barbotine A : 100% cuivre

Ce premier essai de barbotine (annexe H1) n'a été réalisé qu'avec de la poudre de cuivre. Cet essai a deux buts principaux :

- comprendre les tenants et les aboutissants de la réalisation d'une barbotine ;
- obtenir des couches de cuivre qui serviront plus tard de couches intercalaires entre le substrat acier et les couches cuivre-graphite.

Les graphiques 10 ci-dessous indiquent la fraction volumique et massique de chaque élément présent dans la barbotine A.



Graphique 10 : % volumique (à gauche) et % massique (à droite) de la barbotine A

La bande obtenue après séchage s'est révélée peu convaincante (figure 53). L'état de surface est mauvais et fortement irrégulier. La présence d'agglomérats visibles sous forme de « grumeaux » indique un problème qu'il sera nécessaire de résoudre. Cependant, la barbotine semblait homogène et suffisamment liquide après 22 heures du second mélange. Après 24 heures, la barbotine s'est soudainement épaissie, la rendant plus délicate à couler. Il est donc possible que les quelques minutes précédant le coulage aient suffi à la rendre trop visqueuse (séchage prématuré). Cette hypothèse se confirme par le fait que les premiers centimètres de la bande sont bons et l'épaisseur régulière. Ce n'est que par la suite que le mélange est devenu délicat à couler.

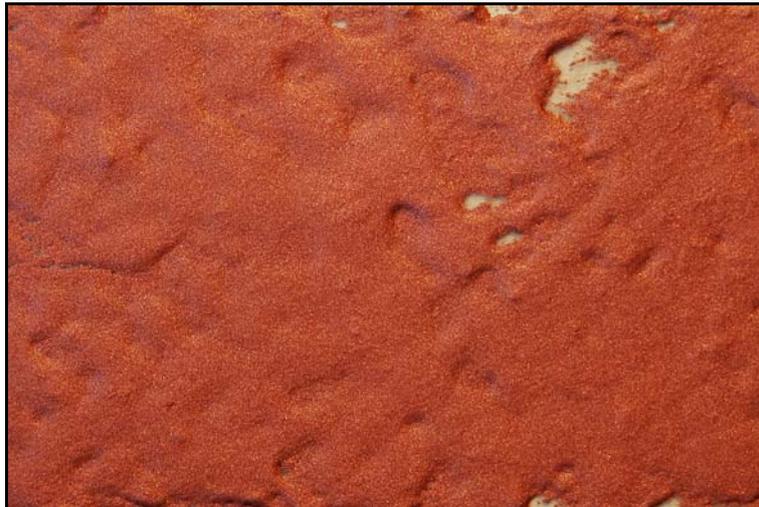


Figure 53 : coulage A, matrice 100% Cu

Malgré ce résultat, quelques échantillons de bande sont récupérés afin de servir plus tard.

*Conclusions tirées :*

- la composition doit être modifiée ;
- la durée du deuxième mélange doit être réduite.

### 7.2 Barbotine B : 70 % vol cuivre, 30 % vol graphite

Ce second essai (annexe H2) fût le premier réalisé à partir de poudre de cuivre et de graphite. 18 heures après le début du second mélange, la barbotine ne se brassait plus sous l'action des billes. La matière est restée collée aux parois de la jarre et présentait un aspect caoutchouteux et inhomogène. Afin de tenter de la récupérer, 10g d'éthanol ont été ajoutés puis le mélange a repris durant trois heures.

Malgré cette mesure, la bande fût extrêmement difficile à couler, les surfaces irrégulières et la présence de « trous » dans la bande (figure 54) a été observée. Une fois la barbotine sèche, la bande n'avait pas l'aspect d'un corps vert manipulable. Elle était rigide et cassante.



Figure 54 : coulage B, matrice 70% vol Cu et 30% vol C

*Conclusions tirées :*

- *le raccourcissement de la durée du deuxième mélange ne semble pas améliorer la consistance de la barbotine ;*
- *les dosages doivent être revus et corrigés afin de trouver une solution acceptable.*

7.3 Barbotine C : 70 % vol cuivre, 30 % vol graphite

Lors de la réalisation de cet essai (annexe H3), la proportion massique de xylène est passée de 13% à 15% et l'éthanol de 12% à 13%. Encore une fois, 19 heures après le départ du second mélange, la barbotine est devenue épaisse. 60 ml d'éthanol sont ajoutés puis le mélange a repris durant cinq heures. Le résultat obtenu lors du coulage s'est sensiblement amélioré. L'état de surface devient acceptable, même s'il subsiste de gênants agglomérats visibles sur la figure 55.

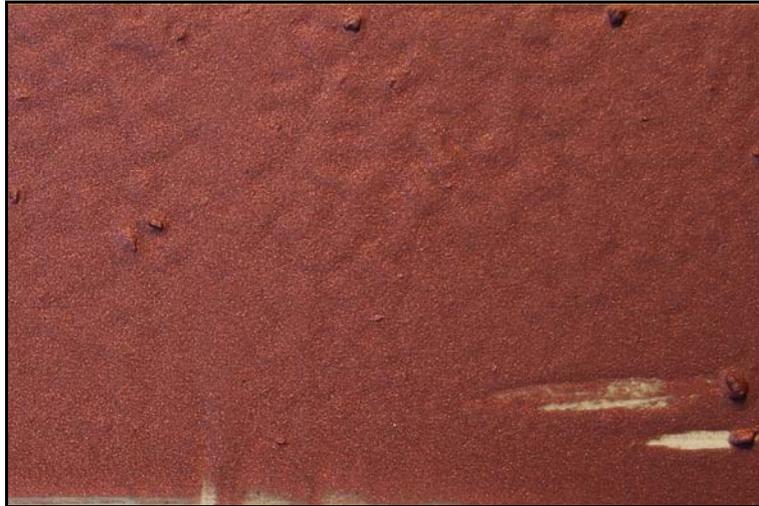


Figure 55 : coulage C, matrice 70% vol Cu et 30% vol C

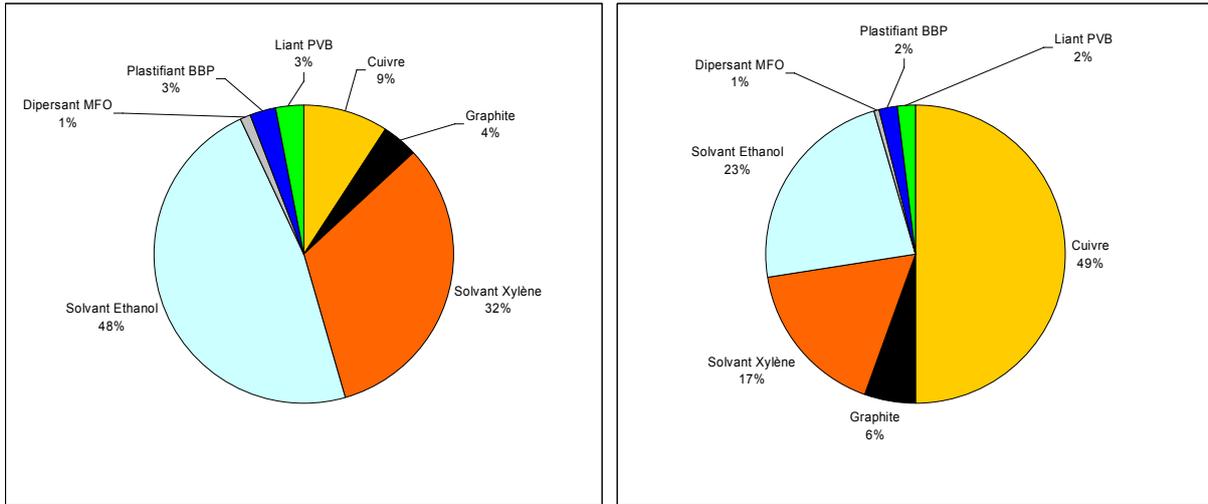
*Conclusions tirées :*

- *Un ajout important de solvant peu avant le coulage ne constitue pas une solution optimale. Les agglomérats perdurent et la barbotine reste trop liquide.*
- *Il semble nécessaire d'augmenter la proportion de solvants en amont, dès la préparation de la barbotine.*

7.4 Barbotine D : 70 % vol cuivre, 30 % vol graphite

Cette barbotine (annexe H4) a offert de bons résultats visuels et celle-ci sera utilisable pour la suite des opérations (figure 56). Le pourcentage massique de xylène est passé dès le début de la préparation à 17% et l'éthanol à 23%. Aussi, l'effet s'en est ressenti positivement 18 heures après le lancement du second mélange.

Les graphiques 11 ci-dessous indiquent la fraction volumique et massique de chaque élément présent dans la barbotine D.



Graphique 11 : % volumique (à gauche) et % massique (à droite) de la barbotine D

Malgré tout, force est de constater que cela ne suffisait toujours pas à obtenir un mélange « idéal » au coulage. 26 g d'éthanol ont donc été ajoutés mais ensuite, la vitesse de mélange a été diminuée de 100 tr/min à 70 tr/min. 45 minutes après cette opération, la viscosité de la barbotine semblait parfaite pour le coulage.



Figure 56 : coulage D, matrice 70% vol Cu et 30% vol C

*Conclusions tirées :*

- la bande est uniforme et bien homogène ;
- la barbotine était légèrement trop « liquide », ce qui a conduit à quelques débordements autour de la machine de coulage en bande ;
- il est toutefois possible que cet état liquide permette un état de surface bien meilleur qu'une barbotine légèrement trop visqueuse ;

- ce « manque » de viscosité se traduit encore par une bande relativement fine en comparaison de la hauteur du Doctor Blade réglée.
- un troisième mélange est préconisé dans l'élaboration d'une barbotine. Dans la dernière heure du mélange, il est en effet préférable d'ajouter l'équivalent de 10% de la masse de la barbotine en éthanol.

#### 7.5 Barbotine E : 70 % vol Cuivre, 30 % vol graphite

Cet essai de barbotine (annexe H5) n'est en aucune façon différente de la barbotine D. Cette préparation a simplement été réalisée en vue d'y tremper différentes pièces en acier, cuivre et laiton. Ces différents échantillons seront ensuite déliantés puis frittés par HIP (hot isostatic pressing). Cette opération est expliquée au chapitre 8.

#### 7.6 Barbotine F : 70 % vol Cuivre, 30 % vol graphite expansé

Au niveau des proportions (annexe H6), cette barbotine a été réalisée de manière identique à la barbotine D. Comme le montre la figure 58, le graphite expansé ne réagit pas de la même manière que le graphite utilisé précédemment. En effet, sa masse volumique semblant très inférieure, la poudre de graphite expansé a migré vers la partie supérieure de la bande durant son coulage (la poudre de cuivre lui cédant sa place en « coulant » par gravité). La barbotine étant passablement peu visqueuse, sa consistance a sans doute aidé le graphite à se concentrer en surface.

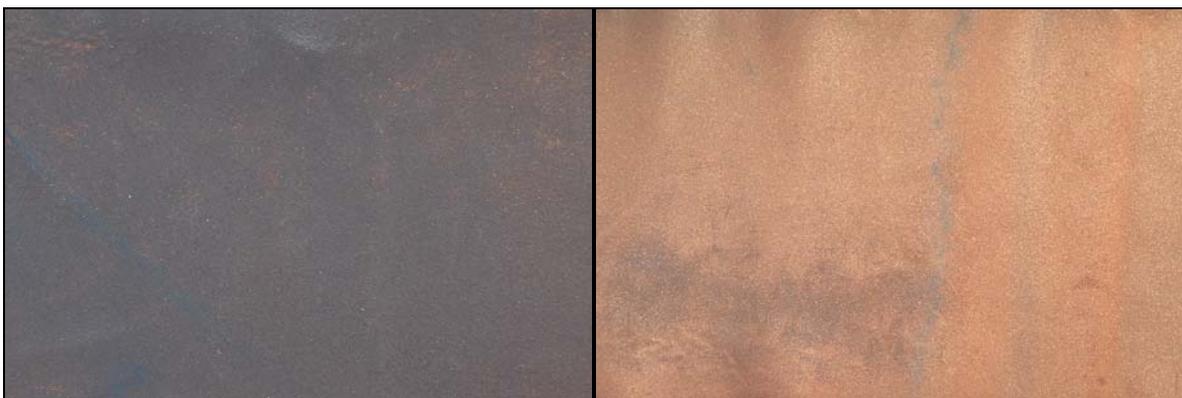


Figure 57 : face sup. de la barbotine F (à g.) et face inf. (à dr.), matrice 70% vol Cu et 30% vol C expansé

Conclusions tirées :

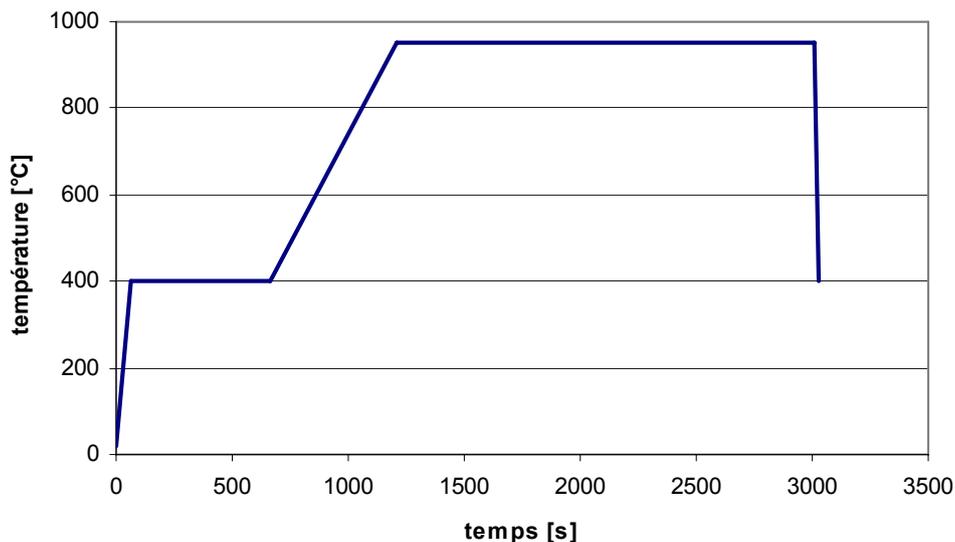
- si cet essai doit être renouvelé, il sera nécessaire d'élaborer une barbotine plus visqueuse, d'effectuer un coulage rapide et séchant rapidement. Sans cela, la gravité risque de nuire à l'homogénéité de la bande.
- L'augmentation de la viscosité risque cependant d'altérer l'état de surface. Un compromis sera donc nécessaire.

## 7.7 frittage

---

### 7.7.1 cycle de frittage

Hormis l'essai par procédé HIP, tous les échantillons ont été traités par pressage à chaud à l'aide de la machine Sintris 10 ST/V (voir partie 1, chap 3.2.3). Le pressage à chaud s'est déroulé tel que présenté dans le graphique 12 pour l'ensemble des échantillons.



Graphique 12 : cycle de pressage à chaud pour les échantillons du coulage en bande

1. une rampe de 60 secondes jusqu' à 400°C puis un maintien de la température durant dix minutes afin d'éliminer les composants organiques ;
2. une rampe à une vitesse de un degré par minute jusqu'à atteindre 950°C puis un maintien de cette température durant 30 minutes ;
3. une rampe de refroidissement

*Remarque : la courbe de pression n'est pas représentée ici puisque du début à la fin du cycle, la pression a été maintenue à 50 [MPa].*

### 7.7.2 échantillons pressés à chaud

- **échantillon 1** : substrat CK45 brut de livraison, 1 bande 100% Cu de la barbotine A, 2 bandes de Cu - 30% vol C de la barbotine D ;
- **échantillon 2** : substrat CK45 brut de livraison, 1 bande de Cu de la barbotine A, 4 bandes de Cu - 30% vol C de la barbotine D ;
- **échantillon 3** : substrat CK45 brut de livraison, 4 bandes de Cu - 30% vol C de la barbotine D ;
- **échantillon 4** : substrat CK45 brut de livraison, 1 bande 100% Cu de la barbotine A ;
- **échantillon 5** : substrat CK45 brut de livraison, 8 bandes de Cu – 30% vol C de la barbotine D;
- **échantillon 7** : substrat CK45 brut de livraison, 3 bandes de Cu – 30% vol C expansé de la barbotine F ;

*Remarque : Les échantillons 6 (A-E) n'ont pas été pressés à chaud mais ont été soumis au procédé HIP expliqué plus loin.*

Concernant les échantillons 1,3,4,5 et 7 le pressage à chaud s'est toujours bien déroulé. Les pistons étant recouverts de réfractaire à base de nitrure de bore, la couche Cu-C a toujours bien adhéré au substrat et non pas aux pistons en graphite. L'échantillon 2 a été rendu inutilisable par un incident lors du pressage à chaud. Aux alentours de 800°C, la matrice en graphite s'est rompue. Celle-ci était déjà passablement usée (gonflement visible) et présentait des amorces de rupture (fissures) sur son pourtour. La différence de dilatation entre le graphite et le substrat en acier a sans doute causé cette destruction.

#### 7.7.4 épaisseur des échantillons pressés à chaud

L'échantillon 5 a été réalisé en vue de se faire une idée sur le retrait des bandes après le pressage à chaud. Pour rappel, cet échantillon est constitué de huit couches de Cu-C issues du coulage D. L'épaisseur de chaque couche a été mesurée séparément au micromètre avant le pressage. Cette opération est approximative du fait de la surface non plane de la bande coulée. Le corps vert contenant également du liant et du plastifiant le rendant légèrement caoutchouteux, il est aussi possible que la mesure par micromètre exerce une pression suffisante sur la bande pour nous donner des valeurs erronées.

En dehors de ces différents facteurs à prendre en compte, les valeurs suivantes ont été relevées dans le tableau 28 suivant :

couche	épaisseur moyenne [mm]
1	0.128
2	0.123
3	0.136
4	0.138
5	0.132
6	0.140
7	0.130
8	0.108
TOTAL	1.035

**Tableau 28 : épaisseur des couches avant pressage**

Après le pressage à chaud, l'épaisseur mesurée au micromètre (déduction faite de l'épaisseur du substrat CK45) n'était plus que de 320  $\mu\text{m}$ . Afin de confirmer cette valeur, l'échantillon a été découpé puis observé à l'aide du microscope OLYMPUS PMG-3 (figure 58).



Figure 58 : échantillon 5 (profil), matrice 70% vol Cu et 30% vol C

Par ce procédé, l'épaisseur de la couche cuivre - graphite a été évaluée à 368  $\mu\text{m}$ , soit une réduction de l'épaisseur de 64.5% par rapport à la situation de départ (rappel : pression exercée par le pressage à chaud : 50MPa)

### 7.7.5 essais d'usure

Trois échantillons ont été testés successivement selon des paramètres identiques. Relevons ici que la machine Pin-disc n'était pas encore configurée afin de donner une réponse en force de frottement, donc en Newton. Les résultats obtenus sont affichés en Volt.

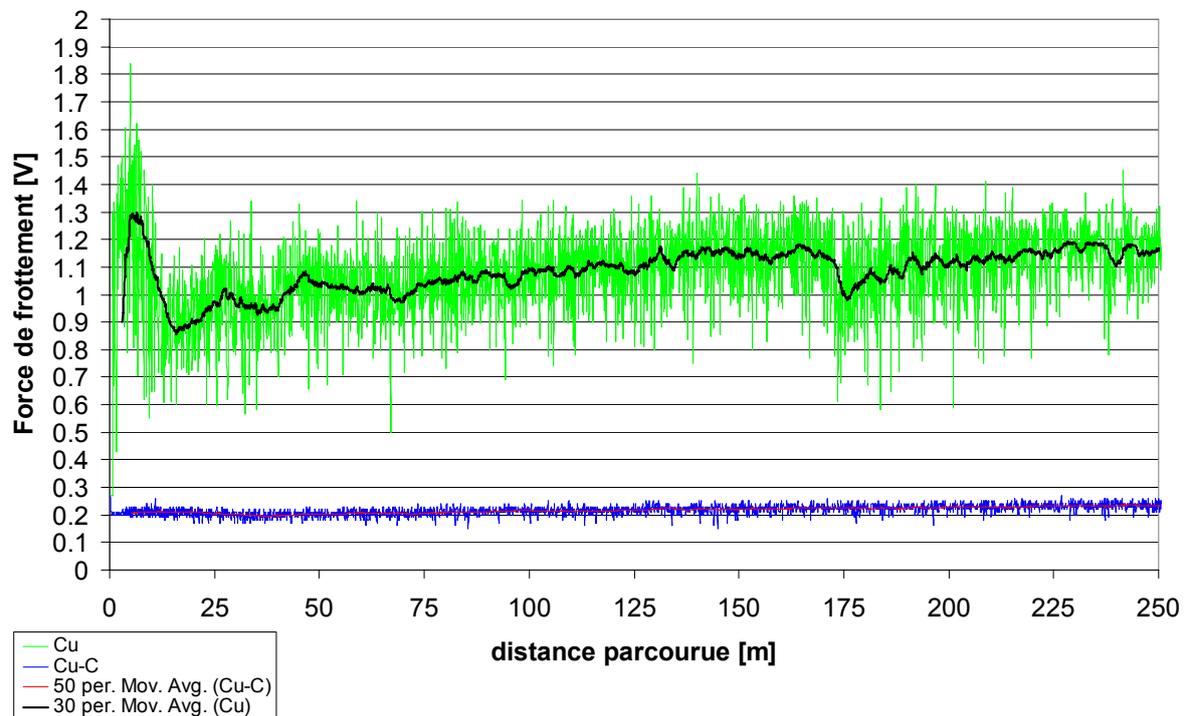
- échantillon 3 (Cu – 30% vol C)
- échantillon 4 (100% Cu)
- échantillon 7 (Cu – 30% vol C expansé)

Afin de pouvoir comparer les résultats, les paramètres de la machine ont été conservés pour chaque essai :

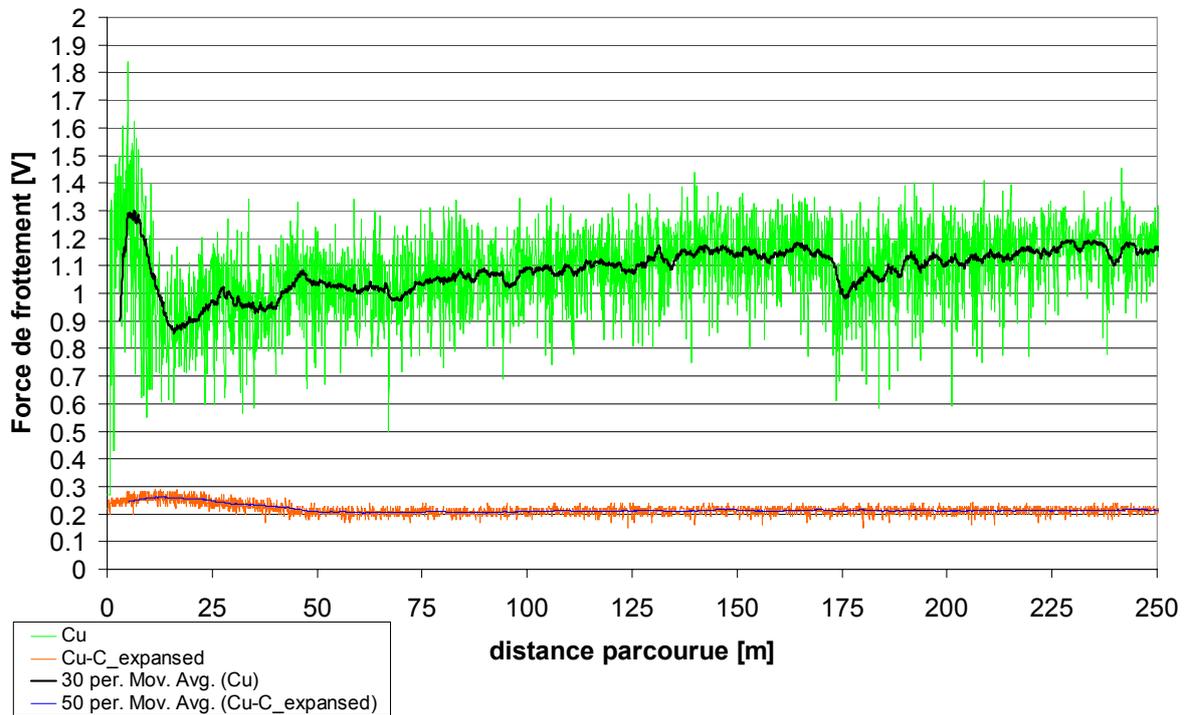
Bille en acier

Charge appliquée [N]: 5  
 Rayon [mm] : 10  
 Vitesse [tr/min] : 95.49  
 Vitesse [mm/s] : 100  
 Intervalle de mesure [s]: 1 (soit tous les 1.59 tous ou tous les 0.1m)  
 Distance du test [tours] : 4000

Les graphiques 13 et 14 suivants délivrent les résultats obtenus. Le graphique 13 donne le résultat de l'échantillon 3 (Cu-30% vol C, courbe du bas) face à l'échantillon 4 de référence (100%Cu, courbe du haut) et le graphique 14 présente le résultat de l'échantillon 7 (Cu-30% vol C expansé, courbe du bas) face au 4 (100%Cu, courbe du haut).



Graphique 13 : frottement de l'éch. Cu - 30% vol C (en bas) face à l'éch. de référence Cu (en haut)



**Graphique 14 : frottement de l'éch. Cu – 30% vol C exp. (en bas) face à l'éch. de référence Cu (en haut)**

*Remarque : Sur chaque graphique, on observe un pic plus ou moins marqué dès le début du test. Ceci est la conséquence de l'état de surface de l'échantillon. Une fois cette surface « usée », l'appareil Pin-disc enregistre le véritable coefficient de frottement du matériau lui-même, sans être influencé par la qualité de la surface.*

D'une manière générale, on constate une très nette amélioration du coefficient de frottement lorsque le cuivre est mélangé au graphite. En revanche, la nuance entre le graphite « normal » et le graphite expansé est beaucoup plus subtile. Au niveau des chiffres, le graphite « normal » inclus dans l'échantillon 3 donne lieu à un coefficient de frottement correspondant à 0.22V et le graphite expansé de l'échantillon 7 à 0.21V. La différence n'est pas vraiment sensible. En revanche, ces résultats restent cinq fois meilleurs que ceux de l'échantillon 4 (100%Cu) qui affiche une force de frottement correspondant à 1.1 V.

Les mesures de la profondeur de l'empreinte ainsi que de la perte de matière subie durant le test permettront peut-être de distinguer de manière plus franche les graphites composant les échantillons 3 et 7.

### 7.7.5 analyse de l'empreinte

Les figures ci-dessous présentent les trois échantillons ayant subi le test d'usure Pin-disc. D'un point de vue visuel, on remarque clairement que l'empreinte inscrite dans l'échantillon 100% Cu (figure 59) est plus large et bien plus irrégulière que les deux autres. On notera également la présence de « bourrelets » sur le pourtour intérieur et extérieur de l'empreinte, signe que la matière ne s'est pas seulement détachée de l'échantillon, mais a également été refoulée en périphérie. La présence de différences visuelles entre l'échantillon 3 (figure 60) et l'échantillon 7 (figure 61) est moins marquée. On relèvera toutefois une trace plus précise, plus uniforme sur l'échantillon 7. En effet, l'échantillon 3 laisse apparaître de petites bosselures le long du tracé.

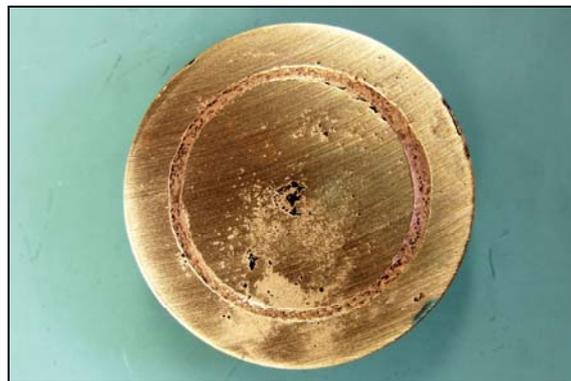


Figure 59 : échantillon 4, 100% Cu



Figure 60 : échantillon 3, 70% vol Cu et 30% vol C



Figure 61 : échantillon 7, 70% vol Cu et 30% vol C expansé

### 7.7.6 mesure de la profondeur de l'empreinte

Dans l'intention de confirmer ces constatations visuelles au moyen d'outils plus précis que la simple observation, l'appareil de mesure de rugosité Diavite (figure 62) a été employé. Sa fonctionnalité permettant de mesurer le profil d'une surface a pour but, dans notre cas, de déceler la profondeur moyenne de la trace.

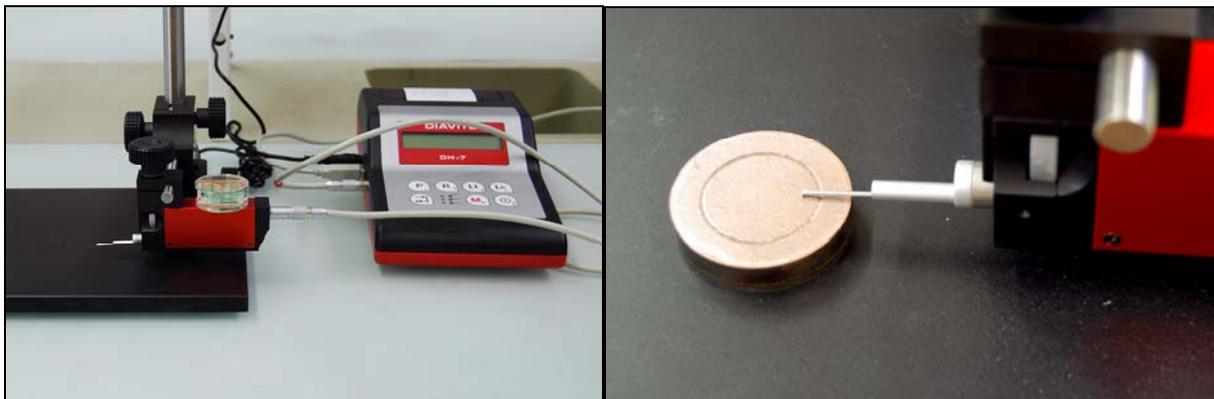


Figure 62 : mesure de la profondeur de l'empreinte Diavite

En annexe I sont fournis les différents résultats. Nous nous contenterons ici d'exprimer les valeurs moyennes de profondeur d'usure ressorties du test :

- échantillon 3 (Cu – 30% vol C) : 22  $\mu\text{m}$
- échantillon 4 (100%Cu) : 64  $\mu\text{m}$
- échantillon 7 (Cu – 30% vol C expansé) : 21  $\mu\text{m}$

Ici encore, avec un résultat trois fois meilleur, on remarque que l'ajout de graphite améliore considérablement la résistance à l'usure du matériau.

### 7.7.7 perte de masse subie

La mesure de la profondeur de l’empreinte n’a pas permis de distinguer de manière claire un graphite par rapport à l’autre. La mesure de la perte de masse a toutefois permis de mettre en évidence une légère différence (tableau 29).

échantillon	masse [g] avant essai	moyenne [g]	masse [g] après essai	moyenne [g]	$\Delta$ masse [g]
<b>3</b>	44.219	44.220	44.214	44.215	0.006
	44.220		44.215		
	44.222		44.215		
<b>4</b>	39.027	39.030	39.011	39.009	0.021
	39.032		39.010		
	39.031		39.007		
<b>7</b>	38.612	38.613	38.610	38.609	0.004
	38.611		38.607		
	38.615		38.609		

Tableau 29 : mesure de la perte de masse

Objectivement, on constate que l’échantillon 3 accuse une perte de masse 30% supérieure au 7. Avec des différences de masse de l’ordre du milligramme et avec des essais d’usure sur une distance relativement courte, il n’est pas possible de départager ici les deux types de graphites utilisés.

De ce test ressort toutefois un aspect qui mérite d’être souligné. Lors de l’essai d’usure par l’appareil Pin-disc, l’échantillon 7 (comparativement à l’échantillon 3) émettait sensiblement moins de bruit provenant du frottement entre la bille et la surface testée, ce qui pourrait signifier une résistance à l’usure plus marquée sur le long terme.

### 7.7.8 mesure du taux de graphite et répartition

Cette mesure a pour but d'observer le comportement de la bande coulée après le pressage à chaud. Parvenir à obtenir une barbotine de graphite et de cuivre est une chose, il en est une autre de pouvoir réaliser une bande où le graphite est parfaitement réparti dans la poudre de cuivre. Aussi les échantillons 1, 5 et 7 ont été découpés, enrobés puis polis afin d'être observés à l'aide du microscope OLYMPUS PMG 3 (pour observation et mesure d'épaisseur) et à l'aide du microscope OLYMPUS AX70 (pour mesure du taux de graphite par analyse d'images des échantillons 5 et 7).

### 7.7.9 observations effectuées sur l'échantillon 1

La figure 64 de l'échantillon 1, composé d'un substrat en CK45, d'une bande de cuivre et de deux couches cuivre - graphite, permet de tirer les conclusions suivantes :

- bonne adhésion des couches entre elles ;
- limite entre la couche cuivre et la couche cuivre - graphite clairement distincte ;
- pas de frontière visible entre la superposition des deux couches de cuivre – graphite ;
- répartition homogène du graphite dans le cuivre, peu d'agglomérats décelables.

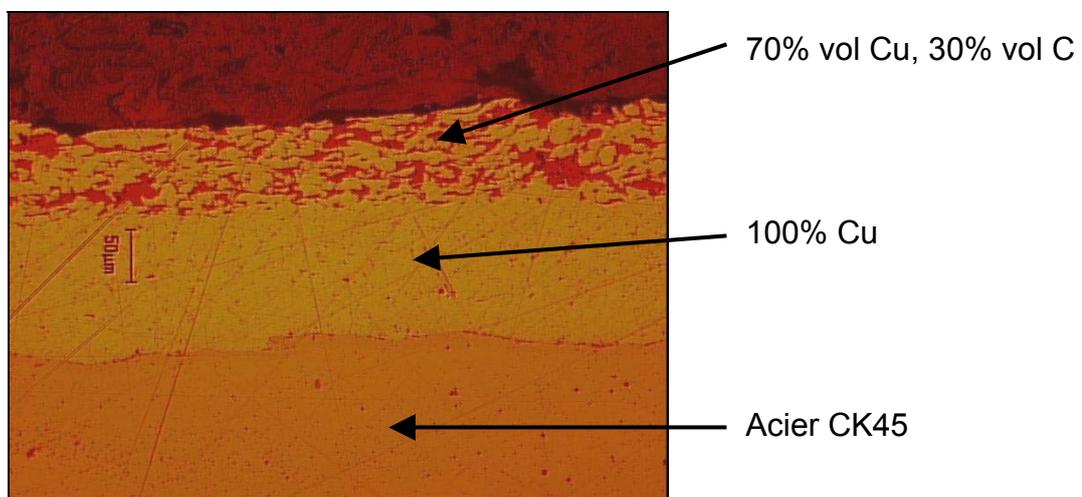


Figure 63 : échantillon 1

### 7.7.10 observations effectuées sur les échantillons 5 et 7

L'observation des échantillons 5 et 7 permet de confirmer les conclusions tirées ci-dessus. Ces échantillons ont encore servi à répondre à une question pour le moins pertinente : retrouve-t-on les 30% vol de graphite en observant la coupe de la bande pressée à chaud ?

Pour y répondre, le logiciel de traitement d'images du microscope OLYMPUS AX70 permet de polariser les zones « graphite » en noir et les zones « cuivre » en blanc. Le logiciel calcule ensuite les surfaces noires en fonction des blanches en effectuant plusieurs prises de vue le long de la couche analysée.

Concernant l'échantillon 5 (figure 30 du chapitre 7.7.4), l'analyse a révélé les résultats suivants (tableau 30) :

image	% graphite
1	29.37
2	28.65
3	28.80
4	30.08
5	31.45
6	31.79
7	30.16
8	28.38
9	27.45
10	28.58
11	32.20
moyenne	29.72

Tableau 30 : analyse d'images de l'échantillon 5

Selon le dosage initial de la barbotine D dont est issue cette bande, la composition contenait précisément 30,9% vol de graphite. Avec une mesure finale de 29,72% on enregistre une perte théorique de graphite avoisinant 1% volumique.

En l'absence de données concernant la masse volumique de la poudre de graphite expansé, cette poudre a été considérée, dans un premier temps, avec la même masse volumique que la première (soit  $2.2 \text{ g/cm}^3$ ). Etant extrêmement légère et volatile, cette poudre semblait pourtant avoir une masse volumique apparente bien inférieure. Le résultat de l'analyse d'images sur l'échantillon 7 (figure 64) devait logiquement révéler une plus forte teneur en graphite. Les résultats du tableau 31 ci-dessous le montrent :

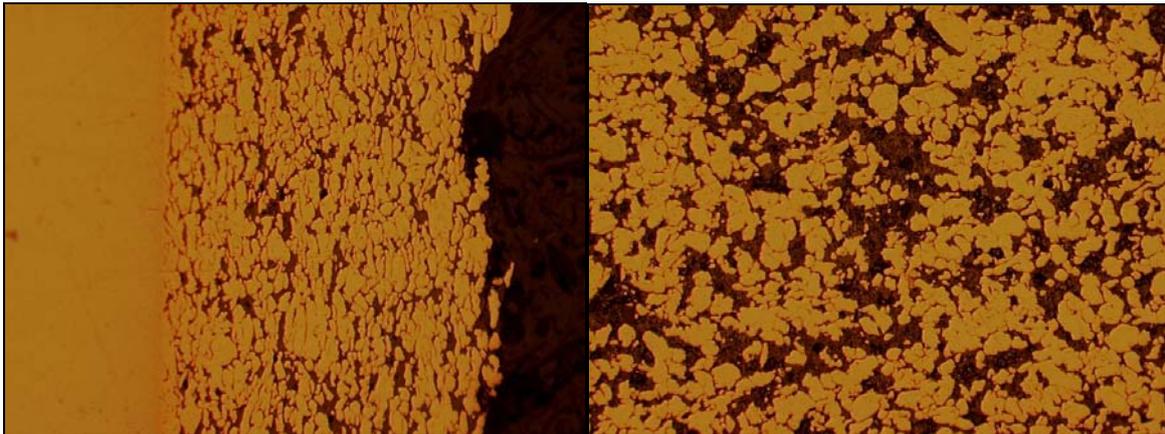


Figure 64 : échantillon 7 de profil (à gauche) et de face (à droite), matrice 70% vol Cu et 30% vol C exp.

image	% graphite
1	38.06
2	39.11
3	41.20
4	41.09
5	40.05
6	40.12
moyenne	39.94

Tableau 31 : analyses d'images de l'échantillon 7

Si l'on se réfère à ce résultat, il semblerait que la poudre de graphite en question ait une masse volumique approchant les  $1.5 \text{ g/cm}^3$ . Hormis ce détail, les conclusions suivantes peuvent encore être tirées :

- malgré le nombre de couches superposées, l'adhésion semble optimale ;
- pas de frontière visible entre la superposition des couches de cuivre – graphite expansé, et ce malgré la ségrégation qui semblait apparaître entre la face supérieure et inférieure (figure 57);
- répartition homogène du graphite dans le cuivre, peu d'agglomérations décelables.

## 8. Un essai particulier : le HIP

### 8.1 définition

---

Dans le cadre de ce projet, l'aboutissement serait de pouvoir réaliser des paliers lisses. Bien que le pressage à chaud donne de bons résultats, il faut reconnaître que ce procédé présente une limite. En effet, la géométrie des échantillons est limitée et l'utilisation directe de ce procédé sur des éprouvettes cylindriques n'est pas possible.

Afin de pouvoir exercer une pression sur une surface courbe, le procédé de pressage isostatique à chaud (HIP, hot isostatic pressing) a été testé sur les échantillons de la série 6.

Il convient de préciser en quelques mots le principe du HIP. Des pressions de gaz élevées jusqu'à 2000 bar permettent d'éliminer rapidement la porosité fermée d'échantillons pré-frittés ou de fritter des corps verts encapsulés dans une enveloppe étanche au gaz. On peut ainsi obtenir une densité élevée pour une croissance granulaire faible et ce, sur des échantillons aux géométries variées. Les inconvénients de cette méthode relèvent particulièrement des problèmes liés à l'encapsulation. Dans une moindre mesure, il faut aussi compter sur un équipement lourd.

## 8.2 hypothèse

Avant de débuter ce test, l'hypothèse était la suivante : le corps vert devait être suffisamment compact et étanche pour que la pression engagée s'exerce sur toute la surface de la couche cuivre - graphite. La figure 65 suivante présente les effets escomptés de ce procédé.

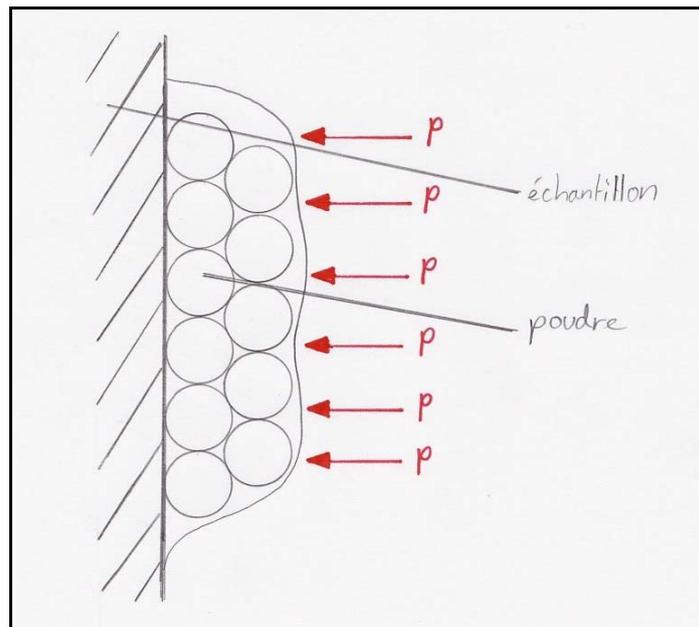


Figure 65 : hypothèse sur la répartition de la pression par procédé HIP

## 8.3 déliantage, pré-frittage

Avant de pouvoir introduire les échantillons dans l'appareil HIP, il était nécessaire de délianter et de pré-fritter ceux-ci afin de ne pas polluer le four. Etant donné que le four destiné au HIP fonctionne sous une atmosphère contrôlée, il n'était pas possible de laisser les éléments organiques s'évaporer à l'intérieur de celui-ci. Un passage dans un four du type ECM s'est donc révélé inévitable (figure 66). Le programme de déliantage – frittage se trouve en annexe K et reste quasiment semblable au programme de la presse à chaud (en dehors de la mise sous pression).

#### 8.4 échantillons soumis à l'essai

---

Les échantillons introduits dans le four ECM étaient les suivants :

- 6A, tube en acier ;
- 6B, tige en acier ;
- 6C, tube en cuivre ;
- 6D, tube en laiton ;
- 6E, parallélépipède en laiton

*Remarque : Ces échantillons ont été trempés dans la barbotine du type E directement dans la jarre. Ceux-ci ont ensuite été entreposés à l'air libre jusqu'à l'évaporation totale des solvants xylène et éthanol.*



**Figure 66 : four ECM ayant servi au déliantage**

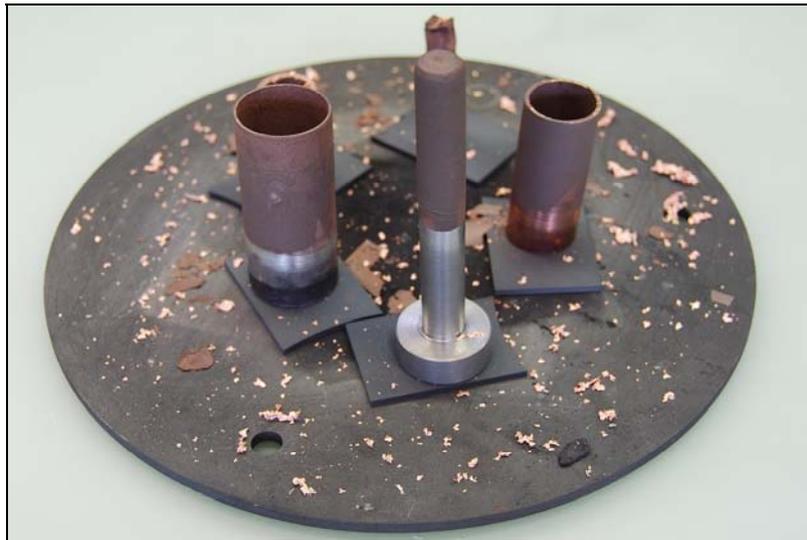


Figure 67 : aspect des échantillons après déliantage au four ECM

Après le cycle de frittage au four ECM (figure 66), seuls les échantillons A, B et C ont résisté au traitement (figure 67 ci-dessus). Les supports ayant été puisés dans des chutes d'atelier, les matériaux n'ont pas été clairement identifiés. Il est dès lors possible que les laitons choisis contenaient passablement de zinc, élément responsable de l'abaissement de la température de fusion du laiton. La figure 68 ci-dessous présente l'aspect des échantillons D et E après leur passage à 950°C. De nombreux éclats de métal fondu étaient éparpillés sur l'ensemble du plateau porteur en graphite.

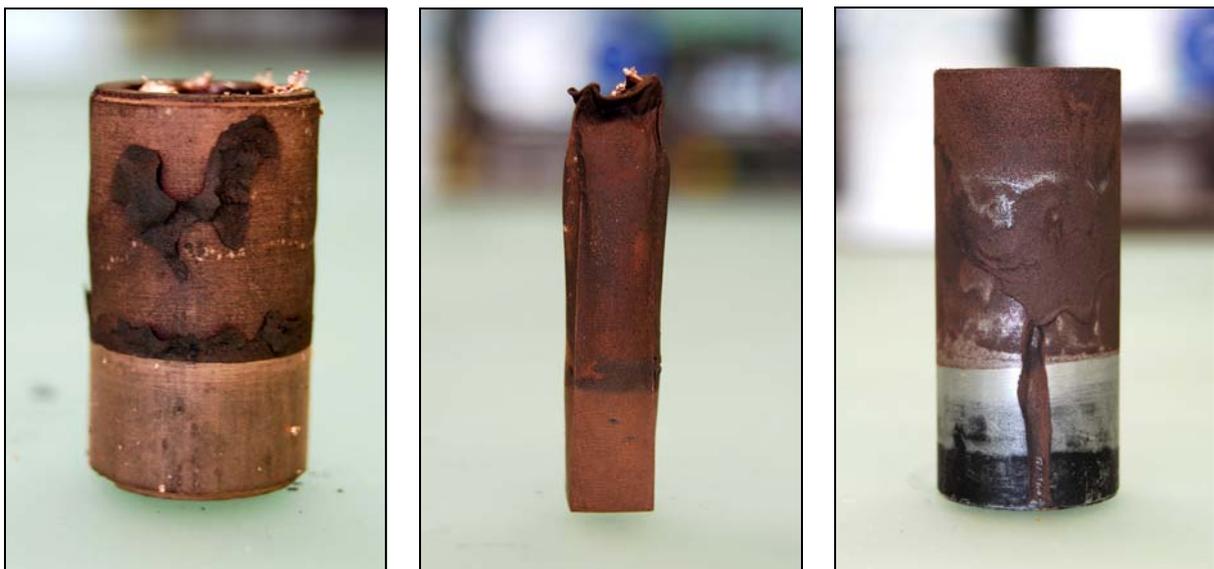


Figure 68 : échantillons D (à gauche), E (au centre) et A (à droite) après déliantage

L'échantillon A (figure 68, à droite) a perdu une bonne partie de sa couche cuivre – graphite. L'acier est même visible au travers de celle-ci. Il était donc inutile de poursuivre le test avec ces trois éprouvettes.

### 8.5 Les effets du procédé HIP sur les échantillons

Les éprouvettes B et C ont donc poursuivi leur traitement en passant cette fois par le procédé HIP. Le détail du cycle se trouve en annexe L. Mentionnons simplement ici que la pression maximale était de 1200 bar sous atmosphère d'argon et que la température atteinte était, comme dans les précédents cas de frittage, de 950°C. Ci-dessous, la figure 69 présente les échantillons B et C après le procédé HIP.

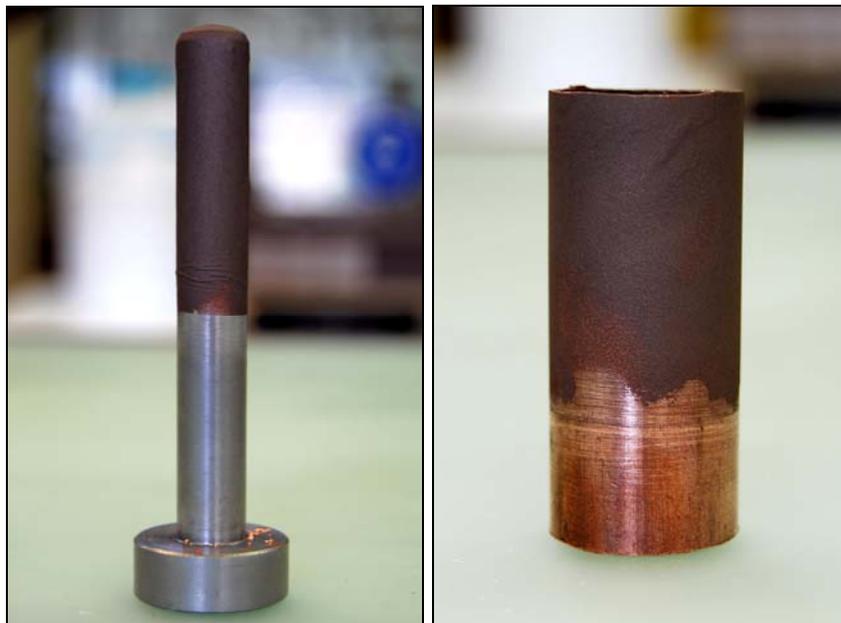


Figure 69 : échantillon B (à gauche) et C (à droite) après HIP

Le résultat final n'est pas vraiment concluant. Le simple fait de passer le doigt sur la couche recouvrant l'éprouvette en cuivre suffit à l'ôter presque intégralement. Aucun signe d'adhérence n'est visible. L'échantillon B est certainement le « meilleur » résultat. Une couche superficielle se détache au passage du doigt mais une fine couche semble adhérer au substrat. Quoi qu'il en soit, l'usage de ce procédé lourd et fastidieux ne semble pas suffire à faire adhérer une couche de barbotine sur un substrat circulaire.

Les soupçons étaient portés sur l'étanchéité de la couche cuivre – graphite après le premier frittage. En effet, le caractère étanche était la condition sine qua none pour que le HIP fonctionne. Tel n'a pas été le cas au vu des résultats obtenus. La figure 70 suivante illustre ce qui s'est vraisemblablement passé.

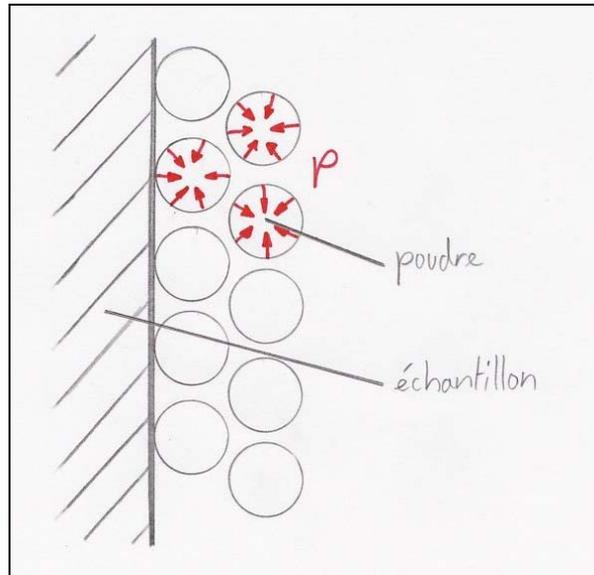
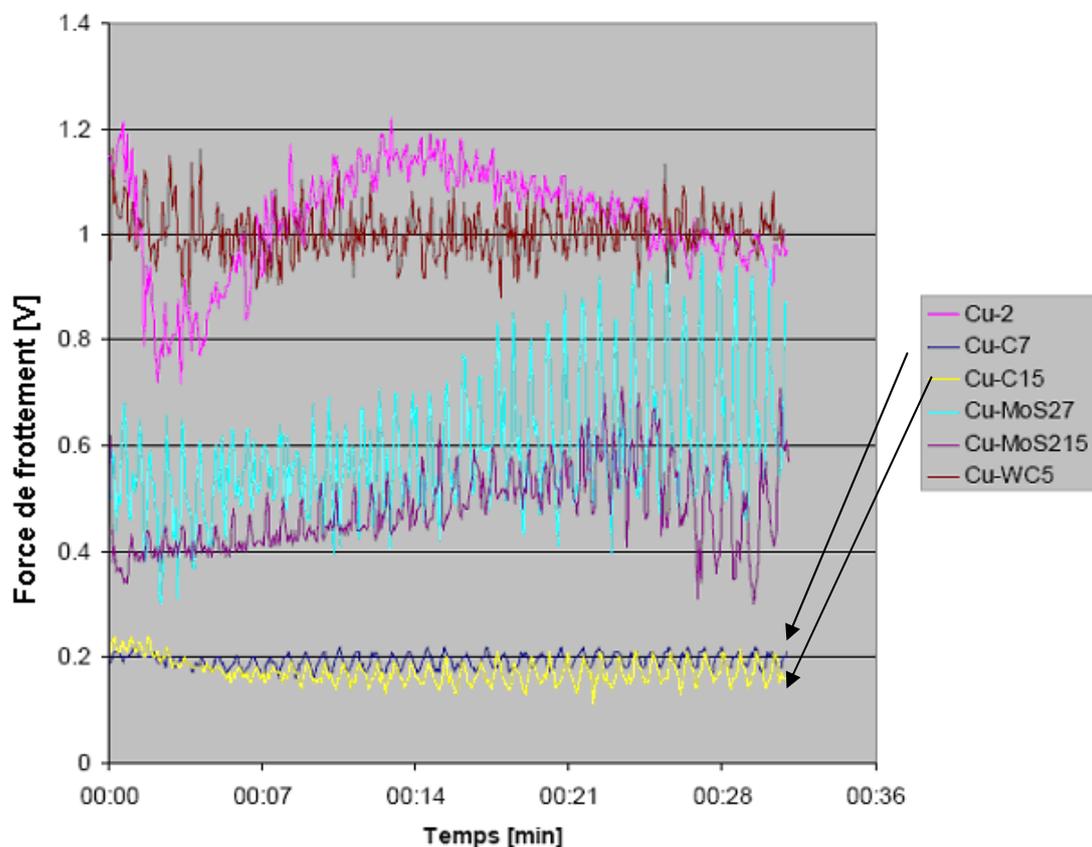


Figure 70 : répartition effective de la pression par HIP

La pression exercée par l'argon s'est, en quelque sorte, infiltrée au cœur de la couche cuivre – graphite. Cette pression ne s'est pas alors dirigée uniquement vers le substrat (ce qui aurait fait adhérer toute la couche) mais s'est appliquée sur toutes les surfaces présentes. Ainsi chaque grain de poudre, chaque particule, a subi une mise sous pression de toutes parts. Le résultat est que ces particules ont été densifiées indépendamment alors que l'ensemble de la couche n'a acquis aucune adhérence perceptible avec le substrat.

## 9. Comparaison des résultats

Les travaux effectués auparavant [2] ont porté sur différents types de mélanges, à des proportions variées. Les résultats d'usure sur Pin-disc portant sur le cuivre – graphite nous intéressent plus particulièrement (Graphique 15). On remarque qu'un taux de graphite de 15% volumique donne un résultat légèrement meilleur qu'avec 7.5% volumique. On aurait pu s'attendre à ce qu'un taux de 30% vol rende ce coefficient de frottement encore meilleur. Force est de constater qu'il n'en est rien. Avec 30% volumique de graphite les résultats semblent même très légèrement moins bons (moyenne du coefficient de frottement mesurée 0.21V).



Graphique 15 : comparaison des résultats d'usure [2]

Avec aussi peu de différence de frottement entre 15% et 30% vol de graphite, il existe sans doute un optimum se situant légèrement en deçà de 15% vol qu'il serait intéressant de connaître.

## 10. Conclusion, perspectives

Concernant le développement d'une matrice superélastique CuAlNi, un matériau a pu être élaboré:

- L'allongement à la rupture approche 2% ;
- Sa résistance mécanique atteint 424 MPa ;
- Son module d'élasticité est de 32 GPa.

Une densité élevée (99% de la densité théorique) a sans doute contribué à l'atteinte de ces résultats. Malgré tout, certaines limitations indiquent que ce matériau peut encore être amélioré. L'allongement à la rupture semble encore faible en comparaison des 5 à 6% d'allongement annoncés par d'autres études portant sur cet alliage.

Bien que l'alliage CuAlNi présente une résistance à l'usure déjà intéressante (preuve en est l'utilisation d'une bille en tungstène comme corps usant), cette propriété a encore pu être améliorée par l'ajout de particules céramiques telles que le carbure de chrome ou l'oxyde d'aluminium. Avec 20% vol de  $Cr_3C_2$ , la résistance à l'usure a pu être augmentée de 50% en comparaison de l'alliage CuAlNi sans renfort. Parallèlement à ce résultat, sa dureté a également gagné 30%.

Au niveau de la barbotine et du coulage en bande, on constate une réelle adhésion des couches après pressage à chaud sur une surface plate en acier.

Jusqu'à 30% volumique de graphite, l'homogénéité de la matrice a été vérifiée après pressage à chaud : pas de séparation par gravité des différentes poudres.

De plus, la possibilité de pouvoir superposer des couches de compositions différentes constitue un avantage certain : une couche uniquement composée de cuivre peut servir d'interface d'adhésion alors qu'une couche externe contenant des particules céramiques aura les propriétés tribologiques souhaitées. Ainsi, avec l'ajout de graphite, le coefficient de frottement a été réduit de 5 fois par rapport à un matériau 100% cuivre.

Dans la continuité du travail portant sur le coulage en bande, il serait bon d'effectuer différentes barbotines contenant un pourcentage volumique de graphite compris entre 8% et 30%. Il existe cependant un autre problème qui semble plus important à résoudre. Trouver un moyen de faire adhérer une couche de poudre sur un substrat de géométrie arrondie semble être un aspect prioritaire à résoudre. De nouveaux essais ont d'ailleurs permis de formuler une ébauche de solution.

De la poudre de graphite serait déversée au cœur d'un échantillon de forme cylindrique puis celle-ci serait pressée uniaxialement par le biais des deux pistons en graphite de la machine de pressage à chaud. La figure 71 ci-dessous explique le procédé étudié.

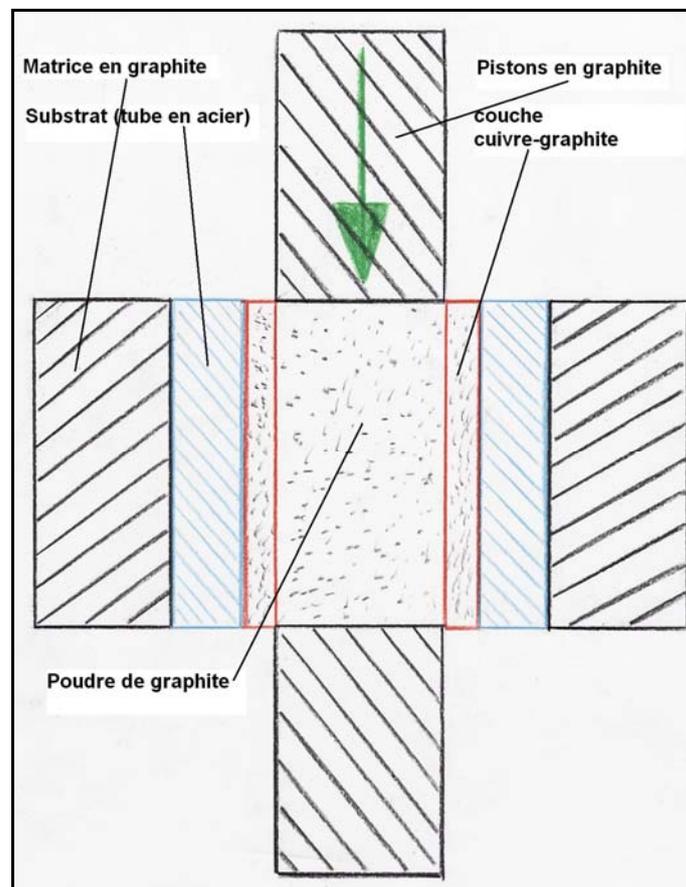


Figure 71 : solution possible pour l'adhésion d'une couche de barbotine sur un substrat circulaire

Un premier essai a déjà été réalisé et semble prometteur. L'adhésion de la couche contre le substrat semble correcte. Le cylindre a toutefois subi des déformations perceptibles. S'agissant du seul moyen actuel (et à disposition) susceptible de

pouvoir réaliser un pressage à chaud sur une surface cylindrique, une étude portant sur ce procédé devrait être menée.

La suite de ce projet devrait également porter sur la combinaison des deux parties de ce rapport. Aussi, une barbotine d'alliage CuAlNi devrait être réalisée puis complétée de renforts céramiques. Toutefois, nous l'avons vu, le choix de ces renforts comporte un certain nombre de contraintes. L'alliage CuAlNi développé ici étant perfectible, il convient encore de pousser les recherches avant de trop chercher à le renforcer. Pour donner un exemple, les mesures DSC donnaient une enthalpie lors de chaque transformation : il serait probablement utile de savoir l'interpréter, de pouvoir quantifier l'enthalpie minimale afin d'obtenir un alliage CuAlNi performant.

## 11. Remerciements

Au terme de ce travail, je remercie M. Michel Cans qui m'a suivi durant mon travail de semestre et de diplôme. En dehors de ses connaissances pointues dans le domaine des matériaux, M. Michel Cans était une personne qui savait si bien entretenir un contact chaleureux avec quiconque le côtoyait. En toutes circonstances, il avait toujours le mot pour rire ou un mot de sympathie dans les moments plus difficiles. C'est avec beaucoup de regrets que je déplore aujourd'hui sa disparition survenue beaucoup trop tôt.

Je remercie encore :

M. Hamdam Hussein, ingénieur HES, pour sa grande disponibilité, sa patience, ses nombreuses heures consacrées à l'aboutissement de ce travail et son soutien.

MM. les docteurs Jacques-Eric Bidaux et Efraín Carreño-Morelli, professeurs à la HES-So de Sion qui ont su reprendre ce projet au pied levé.

Les responsables des laboratoires de matériaux : MM. Daniel Zufferey et Nicolas Schmidt pour leur travail méticuleux et leurs précieux conseils.

Le personnel de l'atelier mécanique de la HES-So de Sion pour leur travail rigoureux malgré une charge de travail durant les travaux de diplômes aussi abondante qu'impromptue.

Sion, le 26 novembre 2008

Vincent Sonney

## 12. Références bibliographiques

- [1] Bouabdallah M et Clizeron G, Quelques aspects sur l'élaboration par frittage des alliages à mémoire de forme à base de CuAlNi, Journal de physique IV, EDP Sciences, Les Ulis (France), 2004, pp.57-60
- [2] Hussein H, Réalisation à partir de barbotine de dépôts métalliques à gradient fonctionnel, super-élastique et tribologique, projet 19942, HES-So, Valais, Sion, 2008, pp.24-29
- [3] Baron M-P, Etude du comportement des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite de deux alliages à effet mémoire de forme : le CuZnAl et le CuAlBe, thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1998, pp.14-33
- [4] Gonzalez C-E, Etude des comportements électro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre, thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002, pp. 20-43
- [5] Peultier B, Alliages à mémoire de forme : modélisation et calculs de structures, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, Metz, 2005, pp. 6-14
- [6] Kuwano N, Doi T, Eguchi T, Period of antiphase and tetragonality in the  $\alpha_2$  phase of Cu-Al alloys, Trans. Jap. Inst. Met., 1977. Vol. 18, p 807-815
- [7] Maltras P, Duval P, Etat de transition dans l'alliage cuivre aluminium, J. Microsc. Spectrosc, Electron, 1979, vol. 4, p 623-632
- [8] Bataillard L, Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti, thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1996
- [9] Zhangmin Wang / Wynblatt P, Study of a reaction at the solid Cu/ $\alpha$ -SiC interface, Journal of Materials Science, Springer Netherlands, 2004, pp.1177-1181

[10] C.A.R.M.A.(centre d'animation régional en matériaux avancés), Rapport sur les alliages à mémoire de forme, 2001, p.29

[11] Maiti A-K, Rajende B, Terpeneol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder, Materials Science and Engineering, 2001

# ANNEXES

Annexe A : Diagrammes binaires .....	3
A1 : Cu - Al.....	4
A2 : Cu - Ni .....	4
A3 : Al - Ni.....	5
Annexe B : Tableaux des compositions de la matrice superélastique .....	6
Annexe C : Résumé des compositions .....	41
Annexe D : Mesures DSC .....	43
D1 : essai 4a (cold pressing).....	44
D2 : essai 4a (hot pressing) .....	44
D3 : essai 4b (cold pressing) première mesure.....	45
D4 : essai 4b (cold pressing) deuxième mesure .....	45
D5 : essai 4c (cold pressing).....	46
D6 : essai 7a (hot pressing) .....	46
D7 : essai 7b (hot pressing) .....	47
D8 : essai 8a (cold pressing, 500 MPa) .....	47
D9 : essai 8a (cold pressing, 600 MPa) .....	48
D10 : essai 8a (hot pressing) .....	48
D11 : essai 8b (hot pressing) .....	49
D12: essai 9 (hot pressing) .....	49
D13: essais 10 (hot pressing) .....	50
D14: essai 11a (hot pressing) .....	51
D15: essai 12a (hot pressing) .....	51
D16: essai 12b (hot pressing) .....	52
D17: essais 12a et 12b (hot pressing) .....	52
D18: essai 13a (hot pressing) .....	53
D19: essai 13b (hot pressing) .....	53
D20: essai 13d (hot pressing) .....	54
D21: essai 14a (hot pressing) trempe de 750°C à 20°C .....	54
D22: essai 14a (hot pressing) trempe de 800°C à 20°C .....	55
D23: essai 14a (hot pressing) trempe de 800°C à 100°C .....	55
D24: essai 14b (hot pressing) trempe de 750°C à 100°C .....	56
D25: essai 14b (hot pressing) trempe de 800°C à 100°C .....	56
D26: essai 14b (hot pressing) trempe de 850°C à 20°C .....	57
D27: essai 15a (hot pressing) .....	57
D28: essai 15b (hot pressing) .....	58
D29: essai 15c (hot pressing) .....	58
D30: essai 15e (hot pressing) .....	59
D31: essai 15f (hot pressing) .....	59
D32: essai 15g (hot pressing) .....	60
Annexe E : Essais d'usure sur matrice CuAlNi et renforts .....	61
Annexe F : Plans pour éprouvettes de traction (matrice et pistons).....	64

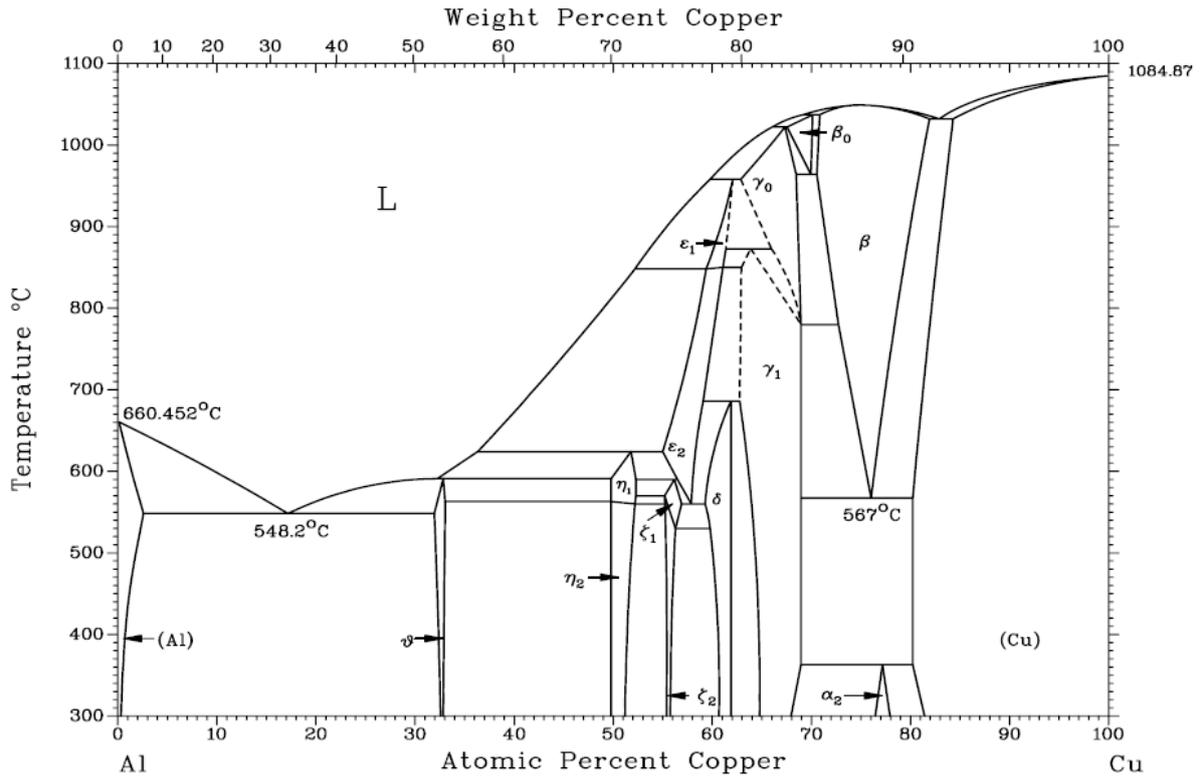
<b>Annexe G : Informations sur les produits de la barbotine.....</b>	<b>67</b>
G1 : le solvant xylène.....	68
G2 : le solvant éthanol .....	69
G3 : le plastifiant .....	70
G4 : le liant.....	70
G5 : le dispersant.....	70
<b>Annexe H : Compositions des barbotines .....</b>	<b>71</b>
H1 : Barbotine A.....	72
H2 : Barbotine B.....	72
H3 : Barbotine C .....	73
H4 : Barbotine D .....	73
H5 : Barbotine E.....	74
H6 : Barbotine F.....	74
<b>Annexe I : Profils d'usure .....</b>	<b>75</b>
I1 : Profil d'usure de l'échantillon 4, 100% Cu.....	76
I2 : Profil d'usure de l'échantillon 3, Cu – C30% vol.....	77
I3 : Profil d'usure de l'échantillon 7, Cu – C exp 30% vol.....	78
<b>Annexe J : Mesures par diffractométrie laser .....</b>	<b>79</b>
J1 : Poudre de cuivre .....	80
J2 : Poudre pré-alliée Cu 60% Al 40% .....	81
J3 : Poudre pré-alliée Cu 83% Al 13% Ni 4% .....	82
J4 : Poudre de nickel .....	83
J5 : Poudre de graphite « standard » .....	84
J6 : Poudre de graphite expansé .....	85
J7 : Poudre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (oxyde d'aluminium) .....	86
J8 : Poudre Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (carbure de chrome).....	87
J9 : Poudre SiC (carbure de silicium).....	88
J10 : Poudre WC (carbure de tungstène).....	89
<b>Annexe K : Programme de frittage du four ECM.....</b>	<b>90</b>
<b>Annexe L : Programme du four Eurotherm 822 HIP-ABRA.....</b>	<b>92</b>
<b>Annexe M : Data-sheet des poudres .....</b>	<b>94</b>

# **Annexe A :**

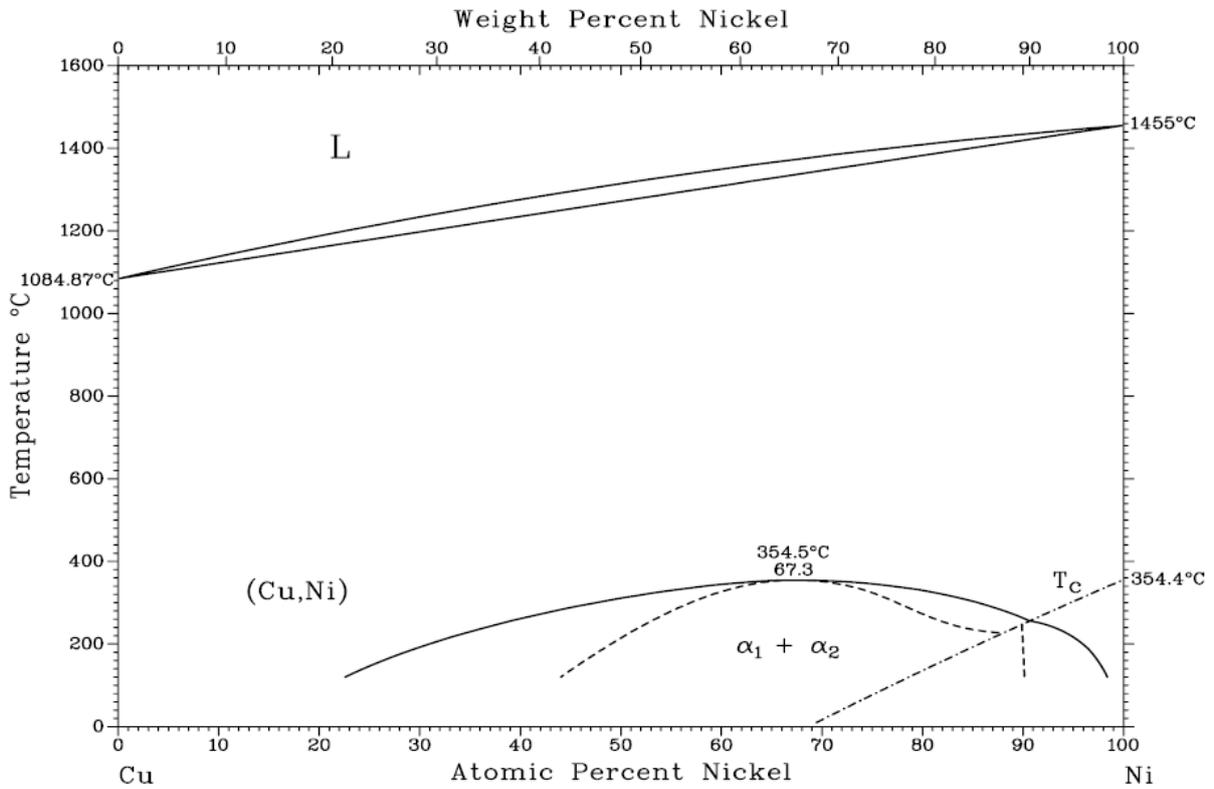
# **Diagrammes**

# **binaires**

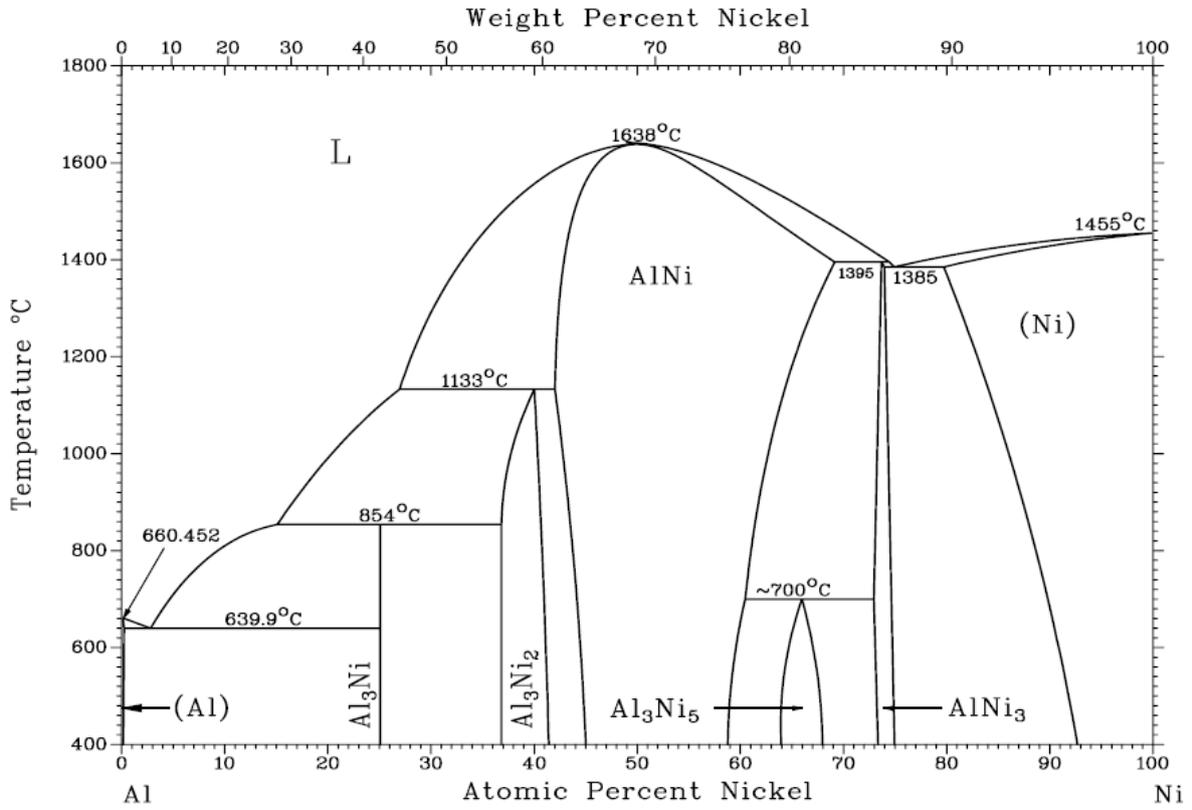
**A1 : Cu - Al**



**A2 : Cu - Ni**



**A3 : Al - Ni**



# **Annexe B :**

# **Tableaux des**

# **compositions de la**

# **matrice**

# **superélastique**

Composition de l'essai:	1
-------------------------	---

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	71.000	50.000	42.892	5.580
Al	2700.000	15.000	10.563	30.071	3.912
Ni	8900.000	4.000	2.817	2.433	0.317
C	2200.000	10.000	7.042	24.604	3.201
Total	/	100.000	<b>70.423</b>	100.000	13.010

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	26.408
Cu	34.155
Ni	2.817
C	7.042
Total	<b>70.423</b>

**Barbotine**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]
poudre totale	/	49.500	70.423
xylène	856.000	19.000	27.031
éthanol	789.000	27.000	38.412
dispersant MFO	930.000	0.500	0.711
plastifiant BBP	1117.000	2.000	2.845
Liant PVB	1083.000	2.000	2.845
Total	/	100.000	142.268

Composition de l'essai:	2
-------------------------	---

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	80.000	20.000	59.342	2.232
Al	2700.000	15.000	3.750	36.924	1.389
Ni	8900.000	5.000	1.250	3.734	0.140
Total	/	100.000	<b>25.000</b>	100.000	3.761

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	9.375
Cu	14.375
Ni	1.250
Total	<b>25.000</b>

Composition de l'essai:	3a
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	69.500	20.000	59.792	2.232
Al	2700.000	4.100	1.180	11.705	0.437
Zn	7140.000	26.400	7.597	28.502	1.064
Total	/	100.000	<b>28.777</b>	100.000	3.733

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	2.950
Cu	18.230
Zn	7.597
Total	<b>28.777</b>

Composition de l'essai:	3b
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	73.600	20.000	61.366	2.232
Al	2700.000	6.400	1.739	17.708	0.644
Zn	7140.000	20.000	5.435	20.926	0.761
Total	/	100.000	<b>27.174</b>	100.000	3.637

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	4.348
Cu	17.391
Zn	5.435
Total	<b>27.174</b>

Composition de l'essai:	3c
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	76.400	20.000	62.250	2.232
Al	2700.000	8.100	2.120	21.902	0.785
Zn	7140.000	15.500	4.058	15.848	0.568
Total	/	100.000	<b>26.178</b>	100.000	3.586

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	5.301
Cu	16.819
Zn	4.058
Total	<b>26.178</b>

Composition de l'essai:	4a
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	84.300	20.000	63.415	2.232
Al	2700.000	14.200	3.369	35.449	1.248
Ni	8900.000	1.500	0.356	1.136	0.040
Total	/	100.000	<b>23.725</b>	100.000	3.520

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	8.422
Cu	14.947
Ni	0.356
Total	<b>23.725</b>

Composition de l'essai:	4b
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	82.910	20.000	62.485	2.232
Al	2700.000	14.090	3.399	35.239	1.259
Ni	8900.000	3.000	0.724	2.276	0.081
Total	/	100.000	<b>24.123</b>	100.000	3.572

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	8.497
Cu	14.902
Ni	0.724
Total	<b>24.123</b>

Composition de l'essai:	4c
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.620	20.000	61.734	2.232
Al	2700.000	13.880	3.401	34.839	1.260
Ni	8900.000	4.500	1.103	3.427	0.124
Total	/	100.000	<b>24.504</b>	100.000	3.616

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	8.503
Cu	14.898
Ni	1.103
Total	<b>24.504</b>

Composition de l'essai:	<b>5</b>
-------------------------	----------

Eléments	ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	82.910	20.000	62.485	2.232
Al	2700.000	14.090	3.399	35.239	1.259
Ni	8900.000	3.000	0.724	2.276	0.081
<b>Total</b>	/	<b>100.000</b>	<b>24.123</b>	<b>100.000</b>	<b>3.572</b>

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	8.497
Cu	14.902
Ni	0.724
<b>Total</b>	<b>24.123</b>

Ajout de carbure de tungstène						
Eléments	ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]	
CuAlNi	/	71.039	24.123	85	3.572	5a
WC	15600.000	28.961	9.834	15	0.630	
CuAlNi	/	63.389	24.123	80	3.572	5b
WC	15600.000	36.611	13.932	20	0.893	
CuAlNi	/	56.495	24.123	75	3.572	5c
WC	15600.000	43.505	18.576	25	1.191	
CuAlNi	/	50.249	24.123	70	3.572	5d
WC	15600.000	49.751	23.883	30	1.531	

Composition de l'essai:	<b>6</b>
-------------------------	----------

Eléments	ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	82.910	20.000	62.485	2.232
Al	2700.000	14.090	3.399	35.239	1.259
Ni	8900.000	3.000	0.724	2.276	0.081
<b>Total</b>	/	<b>100.000</b>	<b>24.123</b>	<b>100.000</b>	<b>3.572</b>

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	8.497
Cu	14.902
Ni	0.724
<b>Total</b>	<b>24.123</b>

Ajout de carbure de silicium						
Eléments	ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]	
CuAlNi	/	92.260	24.123	85	3.572	6a
SiC	3210.000	7.740	2.024	15	0.630	
CuAlNi	/	89.378	24.123	80	3.572	6b
SiC	3210.000	10.622	2.867	20	0.893	
CuAlNi	/	86.322	24.123	75	3.572	6c
SiC	3210.000	13.678	3.822	25	1.191	
CuAlNi	/	83.075	24.123	70	3.572	6d
SiC	3210.000	16.925	4.914	30	1.531	

Composition de l'essai:	7a
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	82.888	15.000	62.444	1.674
Al	2700.000	14.112	2.554	35.280	0.946
Ni	8900.000	3.000	0.543	2.275	0.061
Total	/	100.000	<b>18.097</b>	100.000	2.681

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	6.385
Cu	11.169
Ni	0.543
Total	<b>18.097</b>

Composition de l'essai:	7b
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	82.867	15.000	62.406	1.674
Al	2700.000	14.133	2.558	35.320	0.948
Ni	8900.000	3.000	0.543	2.274	0.061
Total	/	100.000	<b>18.101</b>	100.000	2.683

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	6.396
Cu	11.163
Ni	0.543
Total	<b>18.101</b>

Composition de l'essai:	8a
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.000	40.000	61.135	4.464
Al	2700.000	14.000	6.914	35.065	2.561
Ni	8900.000	5.000	2.469	3.799	0.277
Total	/	100.000	<b>49.383</b>	100.000	7.302

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	17.284
Cu	29.630
Ni	2.469
Total	<b>49.383</b>

Composition de l'essai:	8b
-------------------------	----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.000	40.000	60.923	4.464
Al	2700.000	14.200	7.012	35.443	2.597
Ni	8900.000	4.800	2.370	3.635	0.266
Total	/	100.000	<b>49.383</b>	100.000	7.328

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	17.531
Cu	29.481
Ni	2.370
Total	<b>49.383</b>

Composition de l'essai:	9
-------------------------	---

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.000	40.000	61.135	4.464
Al	2700.000	14.000	6.914	35.065	2.561
Ni	8900.000	5.000	2.469	3.799	0.277
Total	/	100.000	<b>49.383</b>	100.000	7.302

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	17.284
Cu	29.630
Ni	2.469
Total	<b>49.383</b>

Ajout de carbure de silicium					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	94.990	49.383	90	7.302
SiC	3210.000	5.010	2.604	10	0.811

Composition de l'essai:	10a
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	83.000	20.000	63.764	2.232
Al	2700.000	13.000	3.133	33.142	1.160
Ni	8900.000	4.000	0.964	3.094	0.108
Total	/	100.000	<b>24.096</b>	100.000	3.501

**poudre pré-alliée de Cu Al 13% Ni 4% utilisée**

Composition de l'essai:	10b
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	83.000	20.000	63.764	2.232
Al	2700.000	13.000	3.133	33.142	1.160
Ni	8900.000	4.000	0.964	3.094	0.108
Total	/	100.000	<b>24.096</b>	100.000	3.501

**poudre pré-alliée de Cu Al 13% Ni 4% utilisée**

Ajout de carbure de silicium					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	95.074	24.096	90	3.501
SiC	3210.000	4.926	1.249	10	0.389

Composition de l'essai:	10c
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	83.000	20.000	63.764	2.232
Al	2700.000	13.000	3.133	33.142	1.160
Ni	8900.000	4.000	0.964	3.094	0.108
Total	/	100.000	<b>24.096</b>	100.000	3.501

### poudre pré-alliée de Cu Al 13% Ni 4% utilisée

Ajout de carbure de tungstène					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	79.884	24.096	90	3.501
WC	15600.000	20.116	6.068	10	0.389

Composition de l'essai:	10d
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	83.000	20.000	63.764	2.232
Al	2700.000	13.000	3.133	33.142	1.160
Ni	8900.000	4.000	0.964	3.094	0.108
Total	/	100.000	<b>24.096</b>	100.000	3.501

### poudre pré-alliée de Cu Al 13% Ni 4% utilisée

Ajout de graphite					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	96.571	24.096	90	3.501
C	2200.000	3.429	0.856	10	0.389

Composition de l'essai:	10e
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	83.000	20.000	63.764	2.232
Al	2700.000	13.000	3.133	33.142	1.160
Ni	8900.000	4.000	0.964	3.094	0.108
Total	/	100.000	<b>24.096</b>	100.000	3.501

### poudre pré-alliée de Cu Al 13% Ni 4% utilisée

Ajout de carbure de chrome					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	90.267	24.096	90	3.501
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6680.000	9.733	2.598	10	0.389

Composition de l'essai:	10f
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	83.000	20.000	63.764	2.232
Al	2700.000	13.000	3.133	33.142	1.160
Ni	8900.000	4.000	0.964	3.094	0.108
Total	/	100.000	<b>24.096</b>	100.000	3.501

### poudre pré-alliée de Cu Al 13% Ni 4% utilisée

Ajout d'oxyde d'aluminium					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	94.006	24.096	90	3.501
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3950.000	5.994	1.536	10	0.389

Composition de l'essai:	11a
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Composition de l'essai:	11b
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Ajout d'oxyde d'aluminium					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	93.896	24.600	90	3.644
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3950.000	6.104	1.599	10	0.405

Composition de l'essai:	11c
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Ajout d'oxyde d'aluminium					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	87.239	24.600	80	3.644
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3950.000	12.761	3.598	20	0.911

Composition de l'essai:	11d
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Ajout d'oxyde d'aluminium					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	79.951	24.600	70	3.644
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3950.000	20.049	6.169	30	1.562

Composition de l'essai:	11e
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Ajout de carbure de chrome					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	90.095	24.600	90	3.644
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6680.000	9.905	2.705	10	0.405

Composition de l'essai:	11f
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Ajout de carbure de chrome					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	80.169	24.600	80	3.644
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6680.000	19.831	6.085	20	0.911

Composition de l'essai:	11g
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Ajout de carbure de chrome					
Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
CuAlNi	/	70.221	24.600	70	3.644
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6680.000	29.779	10.432	30	1.562

Composition de l'essai:	12a
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.650</b>	20.600	61.898	2.299
Al	2700.000	<b>13.750</b>	3.469	34.591	1.285
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	1.161	3.511	0.130
Total	/	100.000	<b>25.229</b>	100.000	3.714

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**ajout d'éléments complémentaires**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]
Cu	8960.000	0.600
Ni	8900.000	0.029

Composition de l'essai:	12b
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.750</b>	20.776	62.083	2.319
Al	2700.000	<b>13.650</b>	3.469	34.400	1.285
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	1.169	3.517	0.131
Total	/	100.000	<b>25.414</b>	100.000	3.735

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**ajout d'éléments complémentaires**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]
Cu	8960.000	0.776
Ni	8900.000	0.037

Composition de l'essai:	13a
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.650</b>	20.600	61.898	2.299
Al	2700.000	<b>13.750</b>	3.469	34.591	1.285
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	1.161	3.511	0.130
Total	/	100.000	<b>25.229</b>	100.000	3.714

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**ajout d'éléments complémentaires**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	0.600	0.067
Ni	8900.000	0.029	0.003

volume total CuAlNi	3.714
masse totale CuAlNi	25.229

**ajout de céramiques**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique
CuAlNi	/	25.229	3.714	<b>85.000</b>
C	2200.000	1.442	0.655	<b>15.000</b>

Composition de l'essai:	13b
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.600</b>	20.512	61.806	2.289
Al	2700.000	<b>13.800</b>	3.469	34.687	1.285
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	1.156	3.508	0.130
Total	/	100.000	<b>25.138</b>	100.000	3.704

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**ajout d'éléments complémentaires**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	0.512	0.057
Ni	8900.000	0.025	0.003

volume total CuAlNi	3.704
masse totale CuAlNi	25.137

**ajout de céramiques**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique
CuAlNi	/	25.137	3.704	<b>85.000</b>
C	2200.000	1.438	0.654	<b>15.000</b>

Composition de l'essai:	13c
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.650</b>	20.600	61.898	2.299
Al	2700.000	<b>13.750</b>	3.469	34.591	1.285
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	1.161	3.511	0.130
Total	/	100.000	<b>25.229</b>	100.000	3.714

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

**ajout d'éléments complémentaires**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	0.600	0.067
Ni	8900.000	0.029	0.003

volume total CuAlNi	3.714
masse totale CuAlNi	25.229

**ajout de céramiques**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique
CuAlNi	/	25.229	3.714	<b>70.000</b>
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6680.000	5.317	0.796	<b>15.000</b>
C	2200.000	1.751	0.796	<b>15.000</b>

Composition de l'essai:	13d
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.600</b>	20.512	61.806	2.289
Al	2700.000	<b>13.800</b>	3.469	34.687	1.285
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	1.156	3.508	0.130
Total	/	100.000	<b>25.138</b>	100.000	3.704

### poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	20.000	61.256	2.232
Al	2700.000	14.100	3.469	35.255	1.285
Ni	8900.000	4.600	1.132	3.489	0.127
Total	/	100.000	<b>24.600</b>	100.000	3.644

### ajout d'éléments complémentaires

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	0.512	0.057
Ni	8900.000	0.025	0.003

volume total CuAlNi	3.704
masse totale CuAlNi	25.137

### ajout de céramiques

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]	volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique
CuAlNi	/	25.137	3.704	<b>70.000</b>
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6680.000	5.302	0.794	<b>15.000</b>
C	2200.000	1.746	0.794	<b>15.000</b>

Composition de l'essai:	14a
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.650</b>	51.493	61.898	5.747
Al	2700.000	<b>13.750</b>	8.672	34.591	3.212
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	2.901	3.511	0.326
Total	/	100.000	<b>63.066</b>	100.000	9.285

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	50.000	61.256	5.580
Al	2700.000	14.100	8.672	35.255	3.212
Ni	8900.000	4.600	2.829	3.489	0.318
Total	/	100.000	<b>61.501</b>	100.000	9.110

**ajout d'éléments complémentaires**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]
Cu	8960.000	1.493
Ni	8900.000	0.072

Composition de l'essai:	14b
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	<b>81.750</b>	51.934	62.083	5.796
Al	2700.000	<b>13.650</b>	8.672	34.400	3.212
Ni	8900.000	<b>4.600</b>	2.922	3.517	0.328
Total	/	100.000	<b>63.528</b>	100.000	9.336

**poudre pré-alliée de Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6% utilisée**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.300	50.000	61.256	5.580
Al	2700.000	14.100	8.672	35.255	3.212
Ni	8900.000	4.600	2.829	3.489	0.318
Total	/	100.000	<b>61.501</b>	100.000	9.110

**ajout d'éléments complémentaires**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	masse [g]
Cu	8960.000	1.934
Ni	8900.000	0.093

Composition de l'essai:	15a
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.000	80.000	61.135	8.929
Al	2700.000	14.000	13.827	35.065	5.121
Ni	8900.000	5.000	4.938	3.799	0.555
Total	/	100.000	<b>98.765</b>	100.000	14.605

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	34.568
Cu	59.259
Ni	4.938
Total	<b>98.765</b>

Composition de l'essai:	15b
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.000	80.000	61.029	8.929
Al	2700.000	14.100	13.926	35.254	5.158
Ni	8900.000	4.900	4.840	3.717	0.544
Total	/	100.000	<b>98.765</b>	100.000	14.630

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	34.815
Cu	59.111
Ni	4.840
Total	<b>98.765</b>

**Composition de l'essai:**
**15c**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.650	80.000	61.898	8.929
Al	2700.000	13.750	13.472	34.591	4.990
Ni	8900.000	4.600	4.507	3.511	0.506
Total	/	100.000	<b>97.979</b>	100.000	14.425

**Dosage pour l'essai**

Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	33.680
Cu	59.792
Ni	4.507
Total	<b>97.979</b>

**Composition de l'essai:**
**15d**

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.550	80.000	61.714	8.929
Al	2700.000	13.850	13.587	34.782	5.032
Ni	8900.000	4.600	4.513	3.505	0.507
Total	/	100.000	<b>98.099</b>	100.000	14.468

**Dosage pour l'essai**

Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	33.967
Cu	59.620
Ni	4.513
Total	<b>98.099</b>

Composition de l'essai:	15e
-------------------------	-----

Eléments	ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.450	80.000	61.530	8.929
Al	2700.000	13.950	13.702	34.972	5.075
Ni	8900.000	4.600	4.518	3.498	0.508
<b>Total</b>	/	100.000	<b>98.220</b>	100.000	14.511

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	34.254
Cu	59.448
Ni	4.518
<b>Total</b>	<b>98.220</b>

Composition de l'essai:	15f
-------------------------	-----

Eléments	ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.250	80.000	61.165	8.929
Al	2700.000	14.150	13.932	35.349	5.160
Ni	8900.000	4.600	4.529	3.486	0.509
<b>Total</b>	/	100.000	<b>98.462</b>	100.000	14.598

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	34.831
Cu	59.102
Ni	4.529
<b>Total</b>	<b>98.462</b>

Composition de l'essai:	15g
-------------------------	-----

Eléments	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	% massique	masse [g]	% volumique	volume [cm <sup>3</sup> ]
Cu	8960.000	81.150	80.000	60.983	8.929
Al	2700.000	14.250	14.048	35.537	5.203
Ni	8900.000	4.600	4.535	3.480	0.510
Total	/	100.000	<b>98.583</b>	100.000	14.641

Dosage pour l'essai	
Eléments	masse [g]
Cu-Al préalliée	35.120
Cu	58.928
Ni	4.535
Total	<b>98.583</b>

# **Annexe C :**

# **Résumé des**

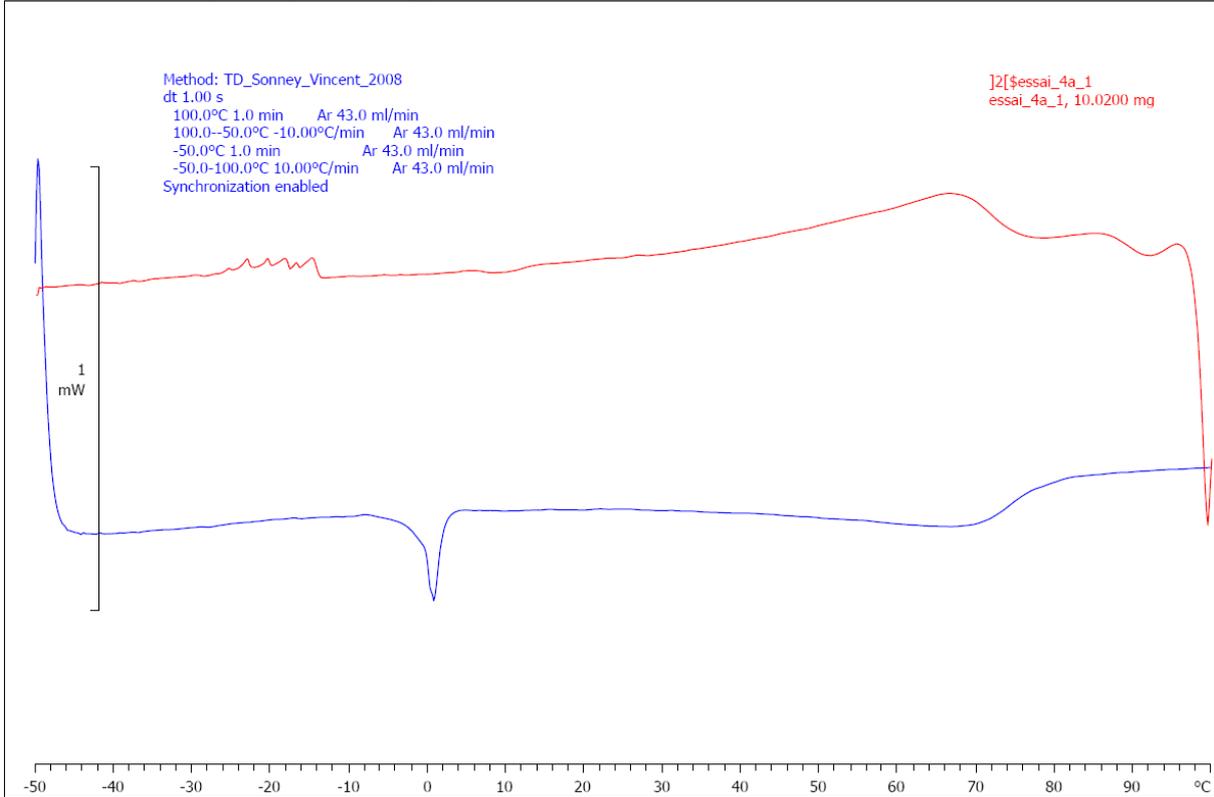
# **compositions**

essai	composition de la matrice	poudre pré-alliée utilisée	renfort(s)	pressage à froid / chaud	pression [MPa]	T° de frittage [°C]	T° de trempe [°C]	T° Ms [°C]
1	Cu85 Al15 Ni5	CuAl 60/40	C	f	/	/	/	/
2	Cu85 Al15 Ni5	CuAl 60/40	f	f	300/400/500/600/700/800	950	850	/
3a	Cu89.5 Zn26.4 Al4.1	CuAl 60/40	f	c	50	950	/	/
3b	Cu73.6 Zn20 Al6.4	CuAl 60/40	f	c	50	950	/	/
3c	Cu76.4 Zn15.5 Al8.1	CuAl 60/40	f	c	50	950	/	/
4a	Cu Al14.201 Ni1.5	CuAl 60/40	f	ffc	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
4b	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	ffc	800 à froid / 50 à chaud	950	850	-15
4c	Cu Al13.877 Ni4.5	CuAl 60/40	f	f	800	950	850	/
5a	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	ffc	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
5b	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	ffc	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
5c	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	ffc	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
5d	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	ffc	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
6a	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	f	800	950	850	/
6b	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	f	800	950	850	/
6c	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	f	800	950	850	/
6d	Cu Al14.092 Ni3	CuAl 60/40	f	ffc	800 à froid / 50 à chaud	950	850	/
7a	Cu82.89 Al14.11 Ni3	CuAl 60/40	f	f	800	950	850	/
7b	Cu82.87 Al14.13 Ni3	CuAl 60/40	f	f	800	950	850	/
8a	Cu Al14 Ni5	CuAl 60/40	f	ffc	500/600/700/800 à froid / 50 à chaud	950	850	-7
8b	Cu Al14.2 Ni4.8	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	-20
9	Cu Al14 Ni5	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	/
10a	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	f	c	50	950	850	70
10b	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	f	c	50	950	850	24
10c	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	f	c	50	950	850	96
10d	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	f	c	50	950	850	80
10e	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	f	c	50	950	850	92
10f	Cu Al13 Ni4	Cu83Al13Ni4	f	c	50	950	850	72
11a	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	-74
11b	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
11c	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
11d	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
11e	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
11f	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
11g	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
12a	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	f	c	50	950	850	-23
12b	Cu81.75 Al13.65 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	-8
13a	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	5
13b	Cu81.6 Al13.8 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	-11
13c	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
13d	Cu81.6 Al13.8 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	850	/
14a	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	750 - 850	-11 (-16)
14b	Cu81.75 Al13.65 Ni4.6	Cu81.3 Al14.1 Ni4.6	f	c	50	950	750 - 850	18
15a	Cu81 Al14 Ni5	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	26
15b	Cu81 Al14 Ni4.9	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	12
15c	Cu81.65 Al13.75 Ni4.6	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	48
15d	Cu81.55 Al13.85 Ni4.6	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	/
15e	Cu81.45 Al13.95 Ni4.6	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	11
15f	Cu81.25 Al14.15 Ni4.6	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	-16
15g	Cu81.15 Al14.25 Ni4.6	CuAl 60/40	f	c	50	950	850	-28

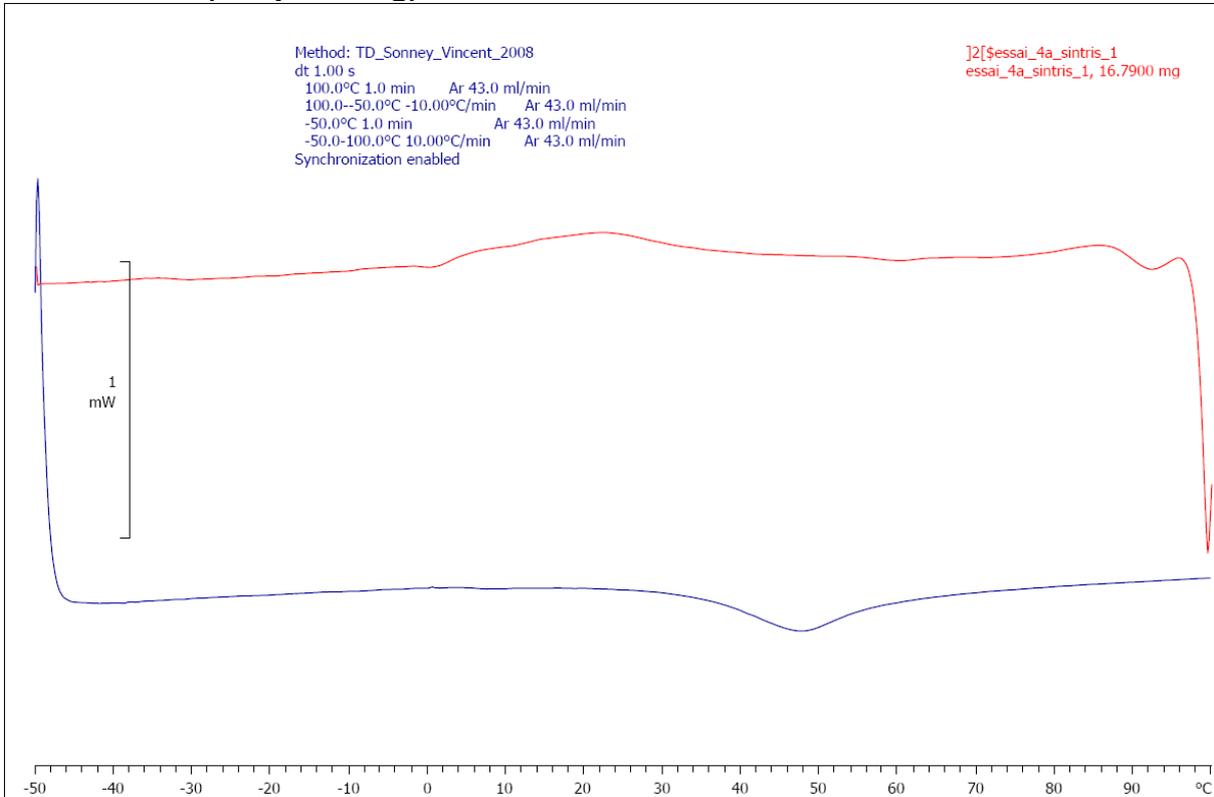
# **Annexe D :**

# **Mesures DSC**

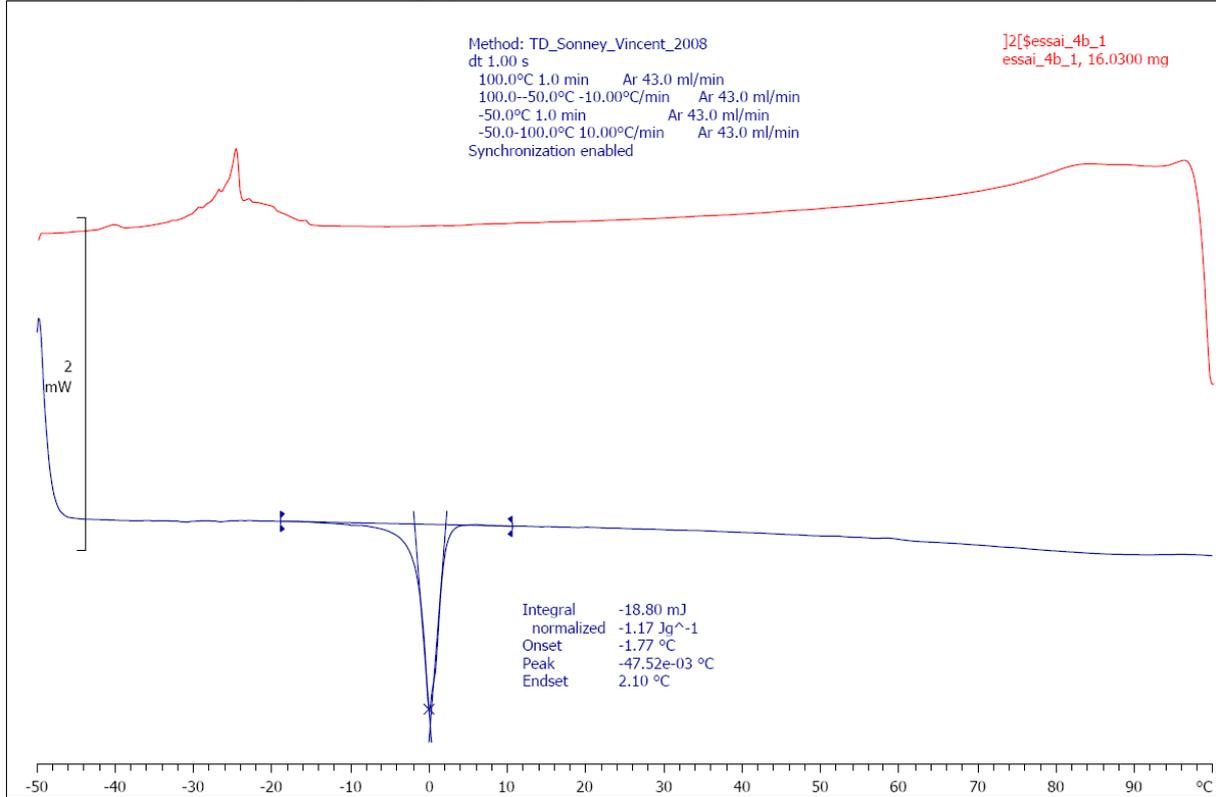
**D1 : essai 4a (cold pressing)**



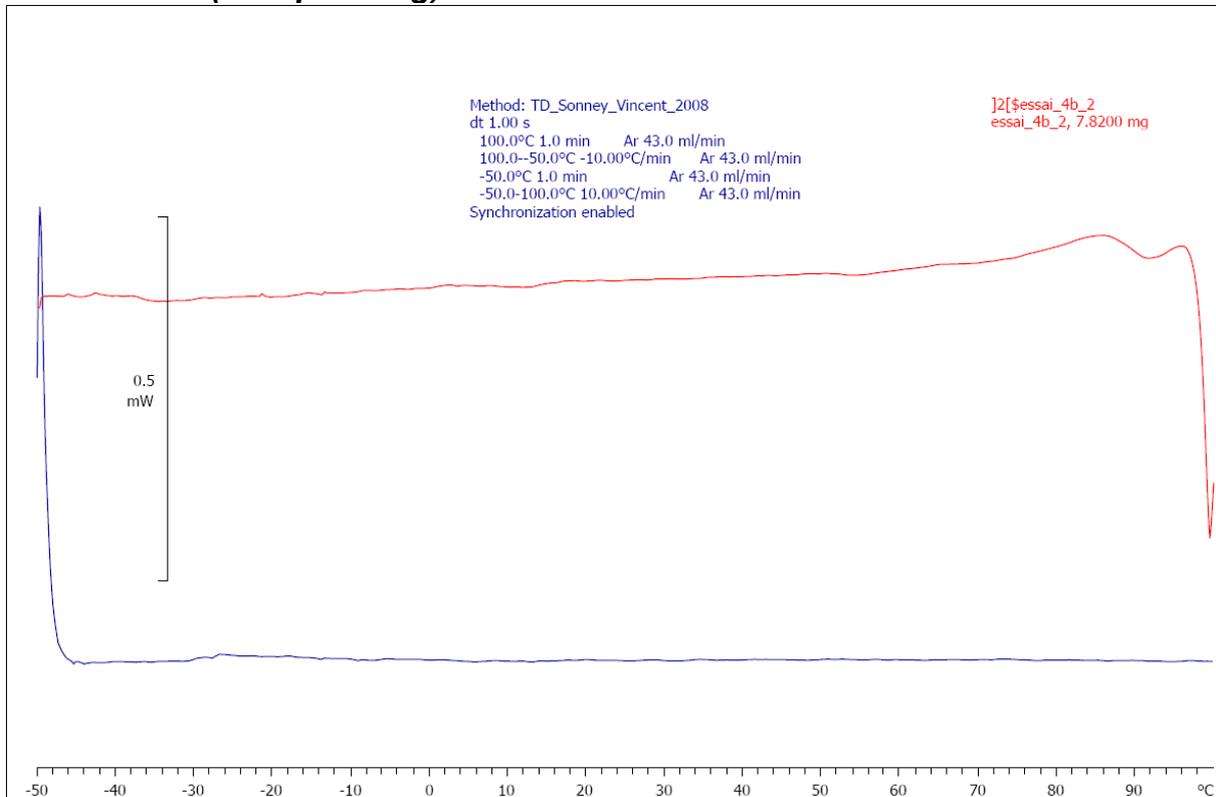
**D2 : essai 4a (hot pressing)**



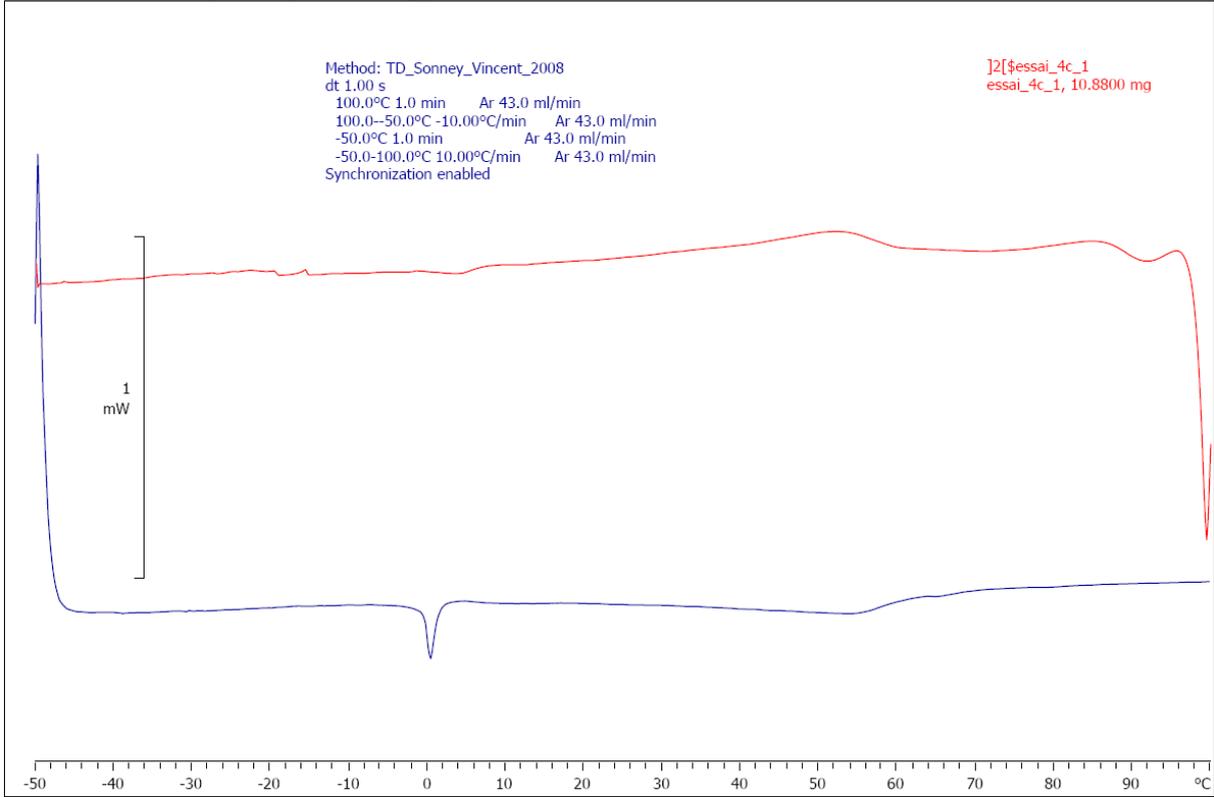
**D3 : essai 4b (cold pressing) première mesure**



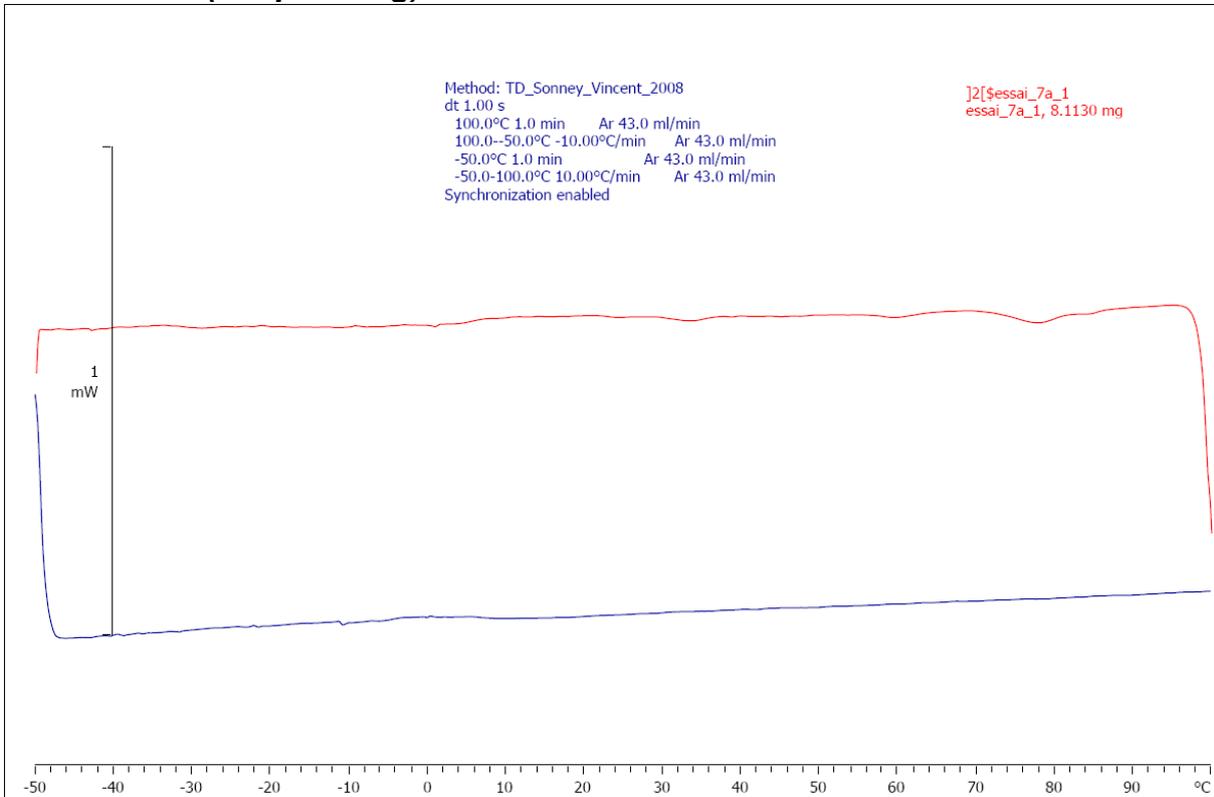
**D4 : essai 4b (cold pressing) deuxième mesure**



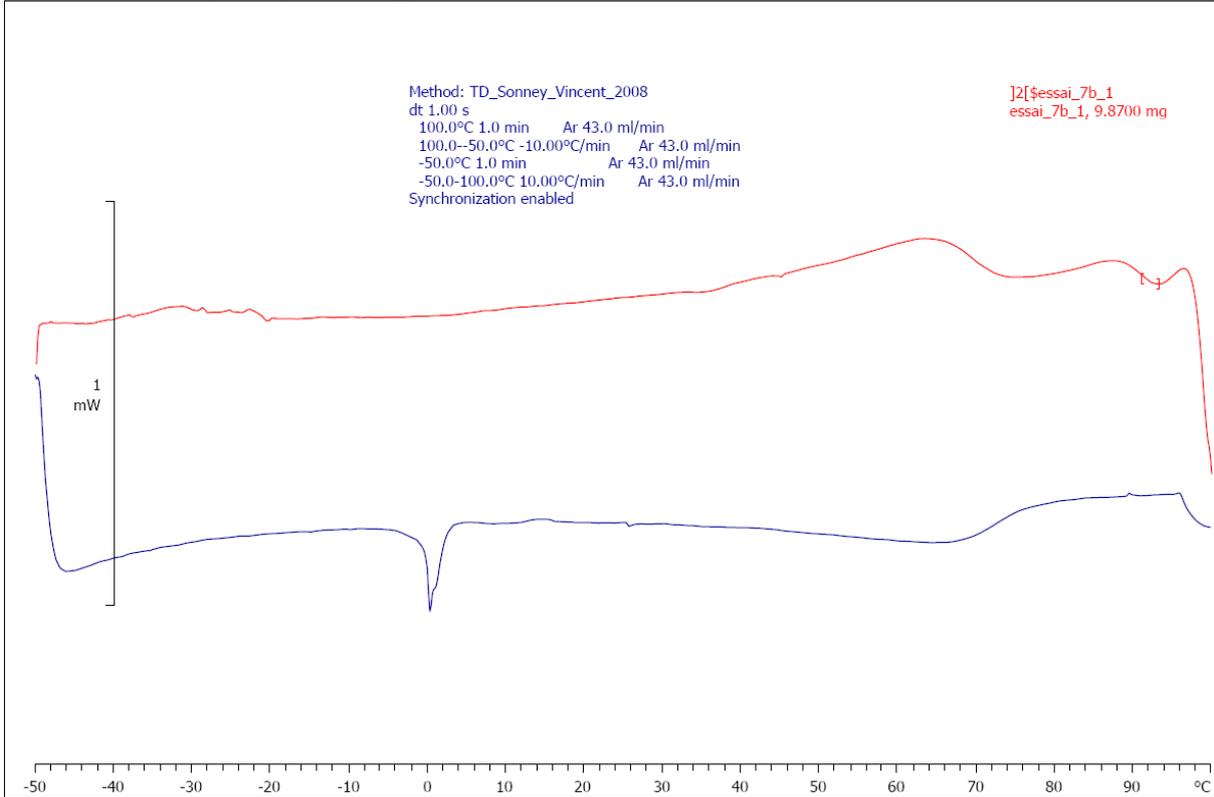
**D5 : essai 4c (cold pressing)**



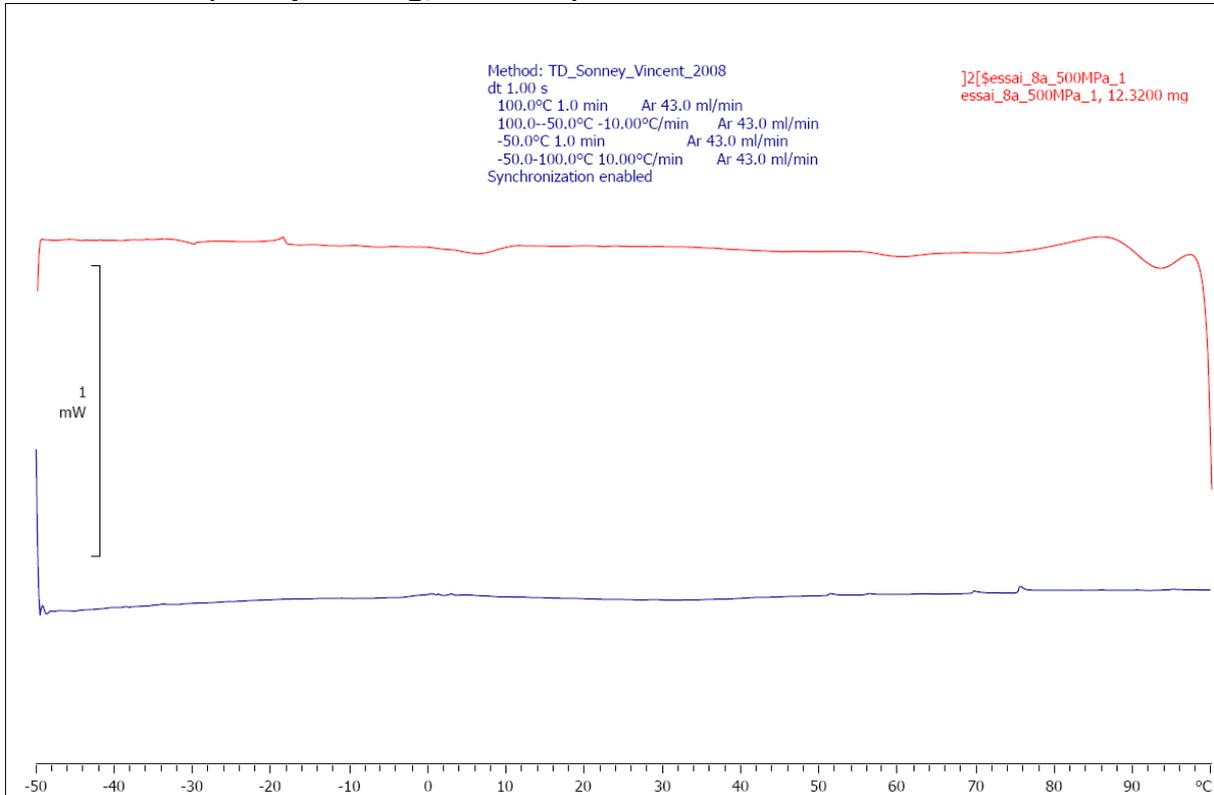
**D6 : essai 7a (hot pressing)**



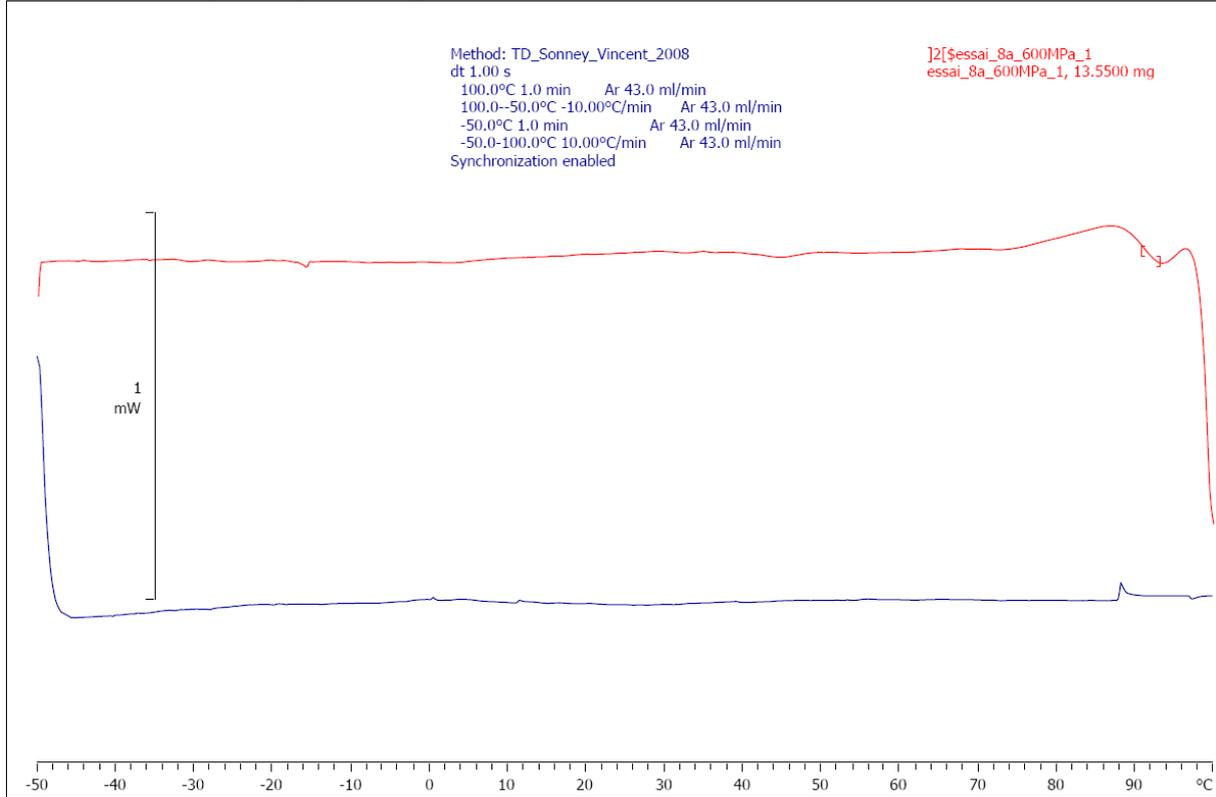
**D7 : essai 7b (hot pressing)**



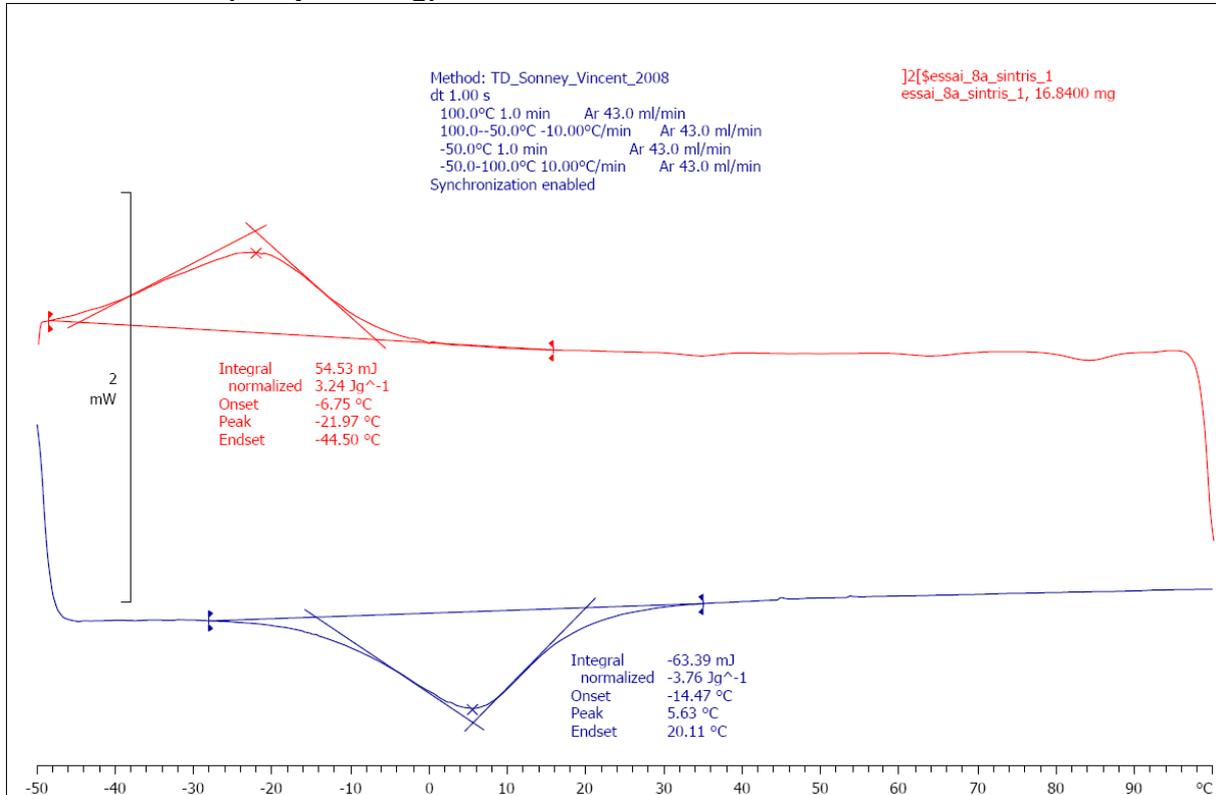
**D8 : essai 8a (cold pressing, 500 MPa)**



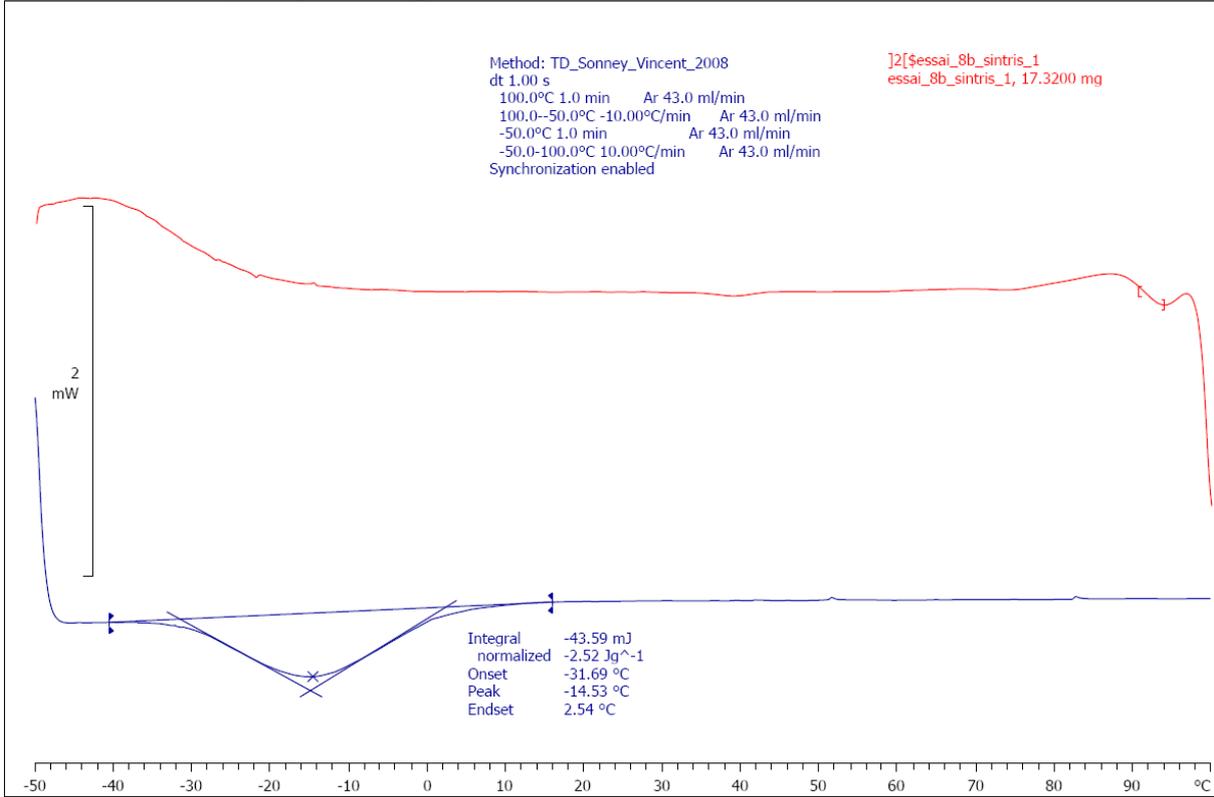
**D9 : essai 8a (cold pressing, 600 MPa)**



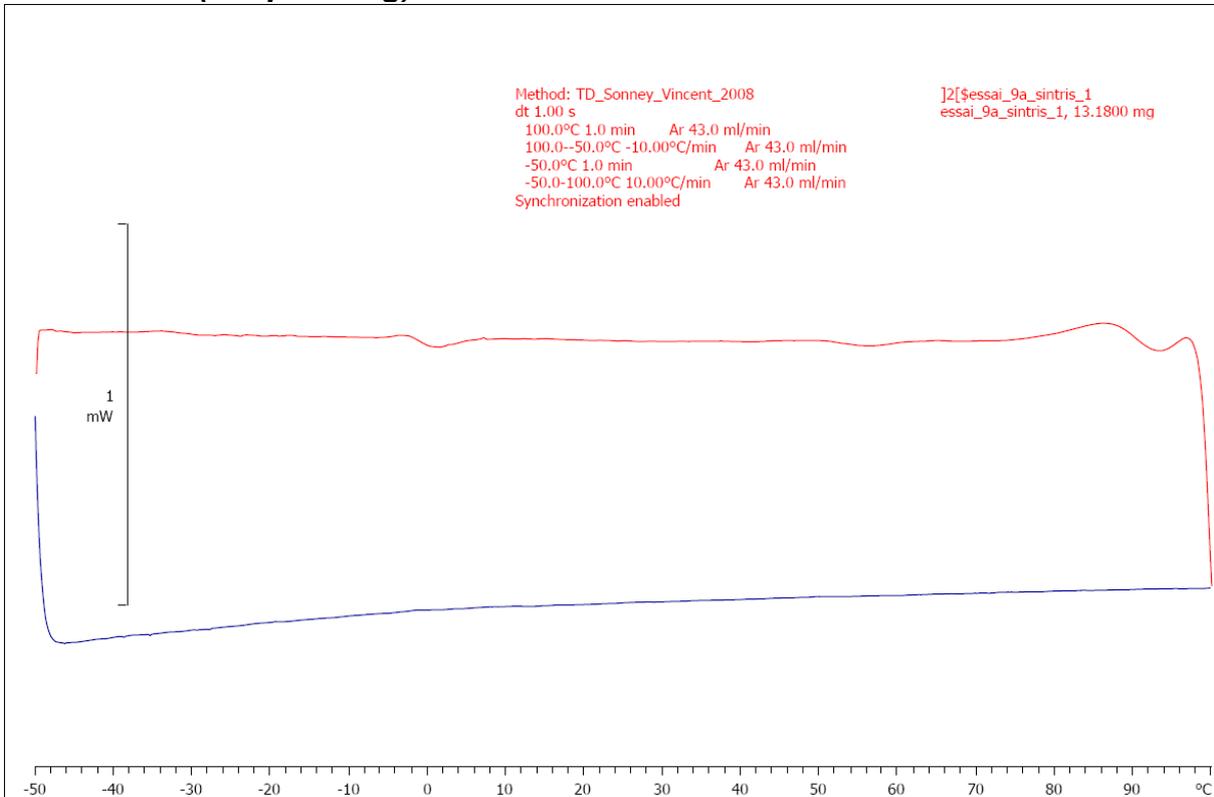
**D10 : essai 8a (hot pressing)**



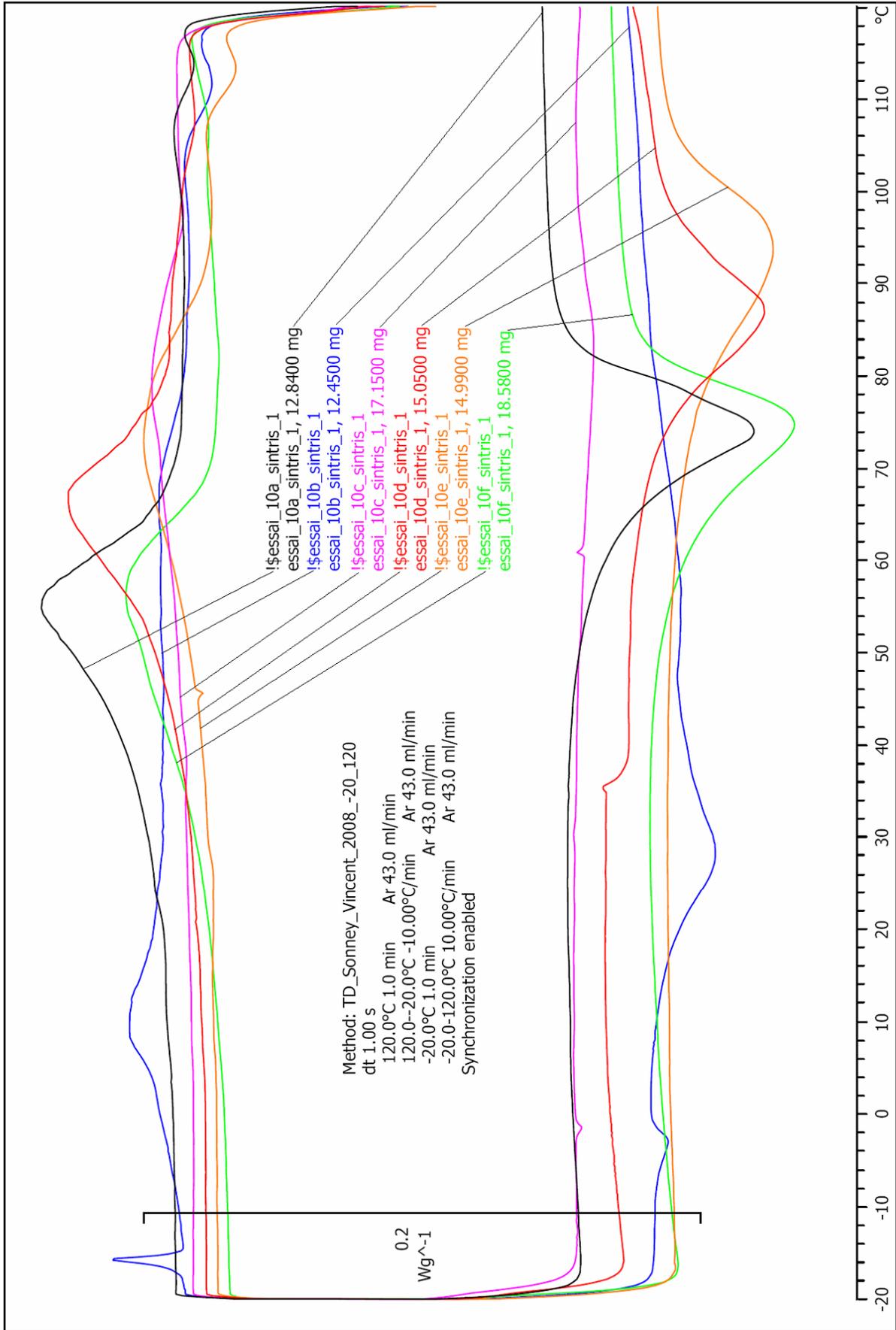
**D11 : essai 8b (hot pressing)**



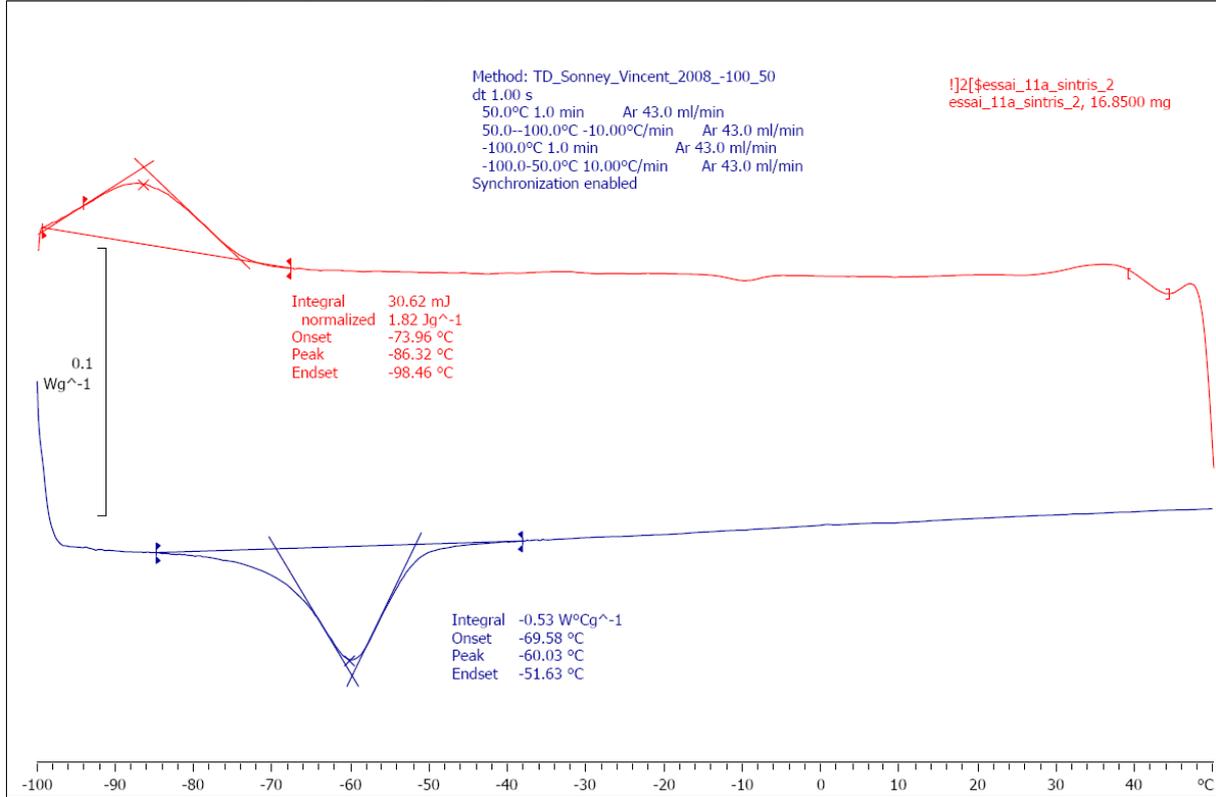
**D12: essai 9 (hot pressing)**



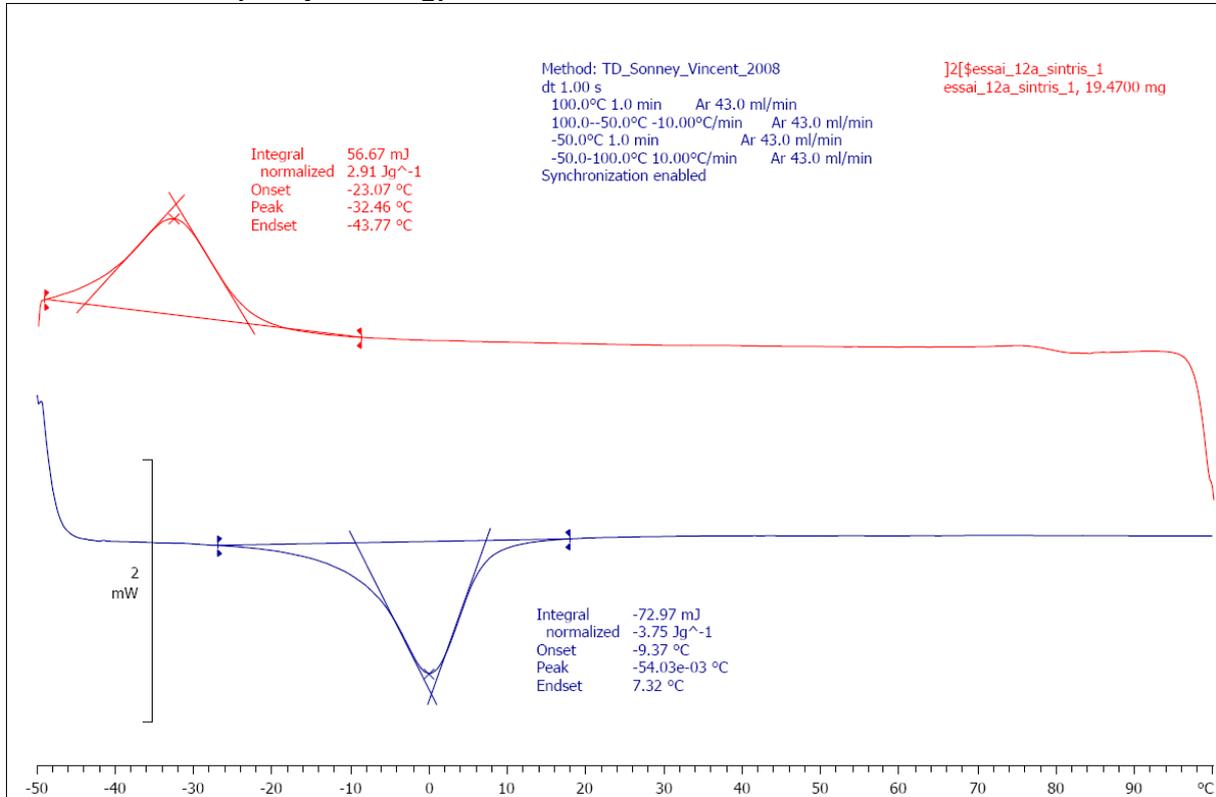
D13: essais 10 (hot pressing)



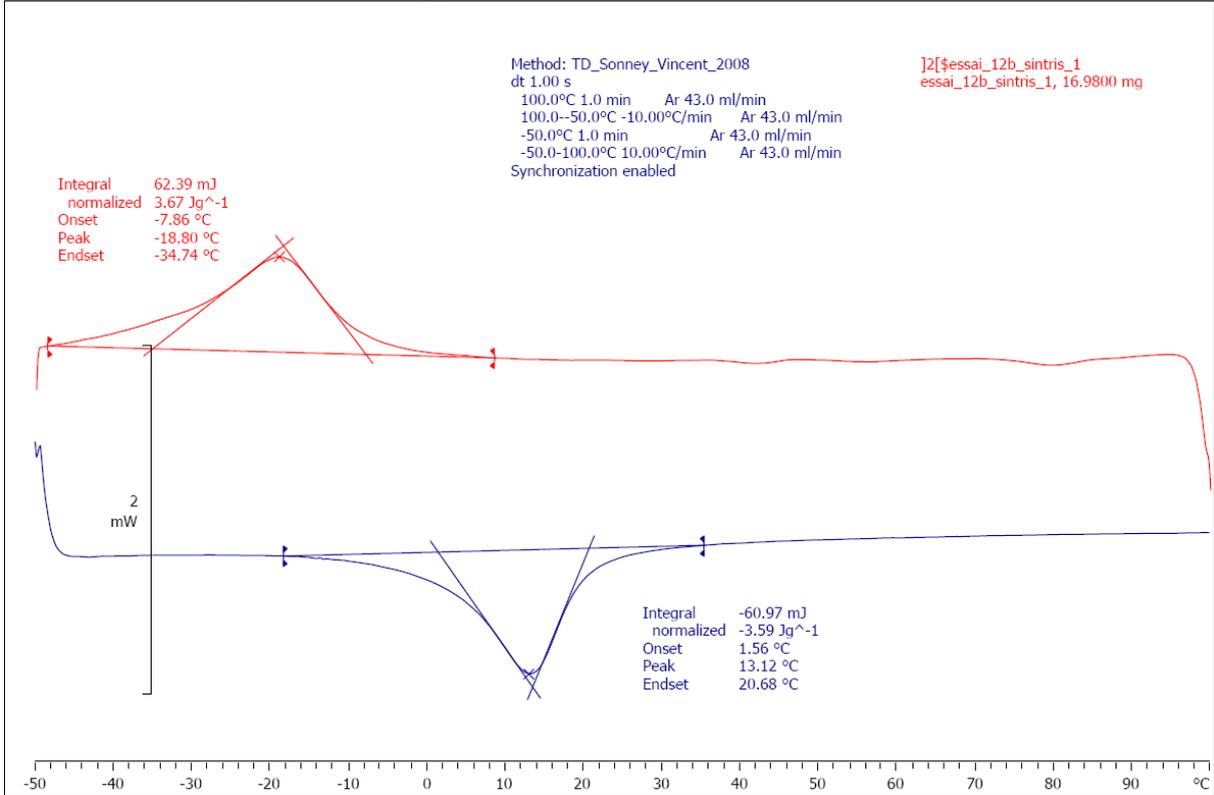
**D14: essai 11a (hot pressing)**



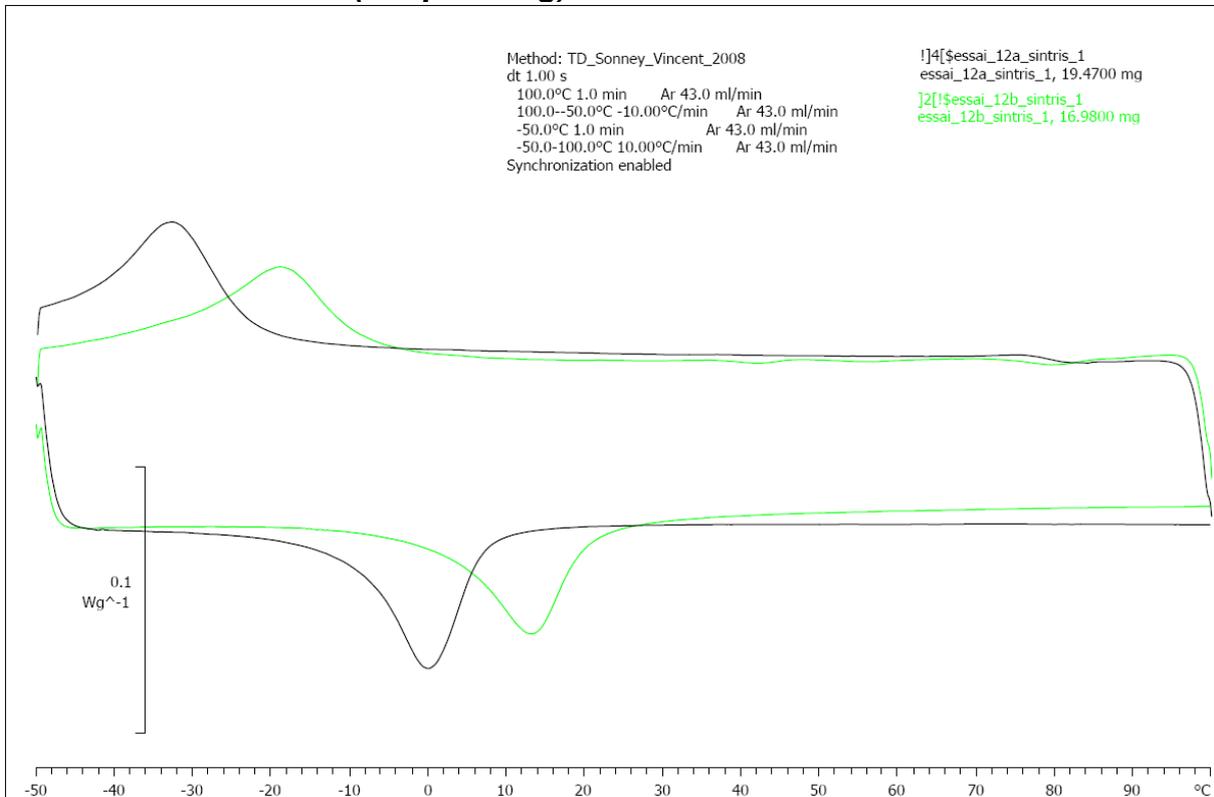
**D15: essai 12a (hot pressing)**



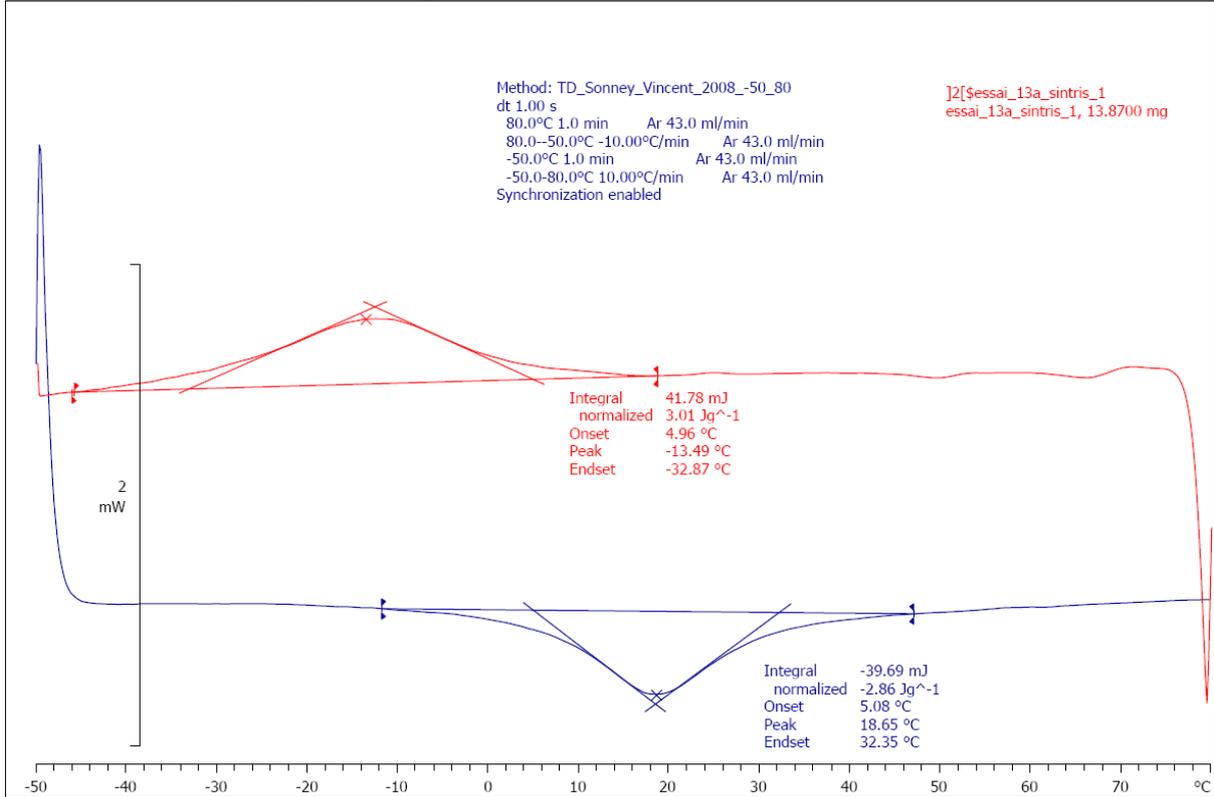
**D16: essai 12b (hot pressing)**



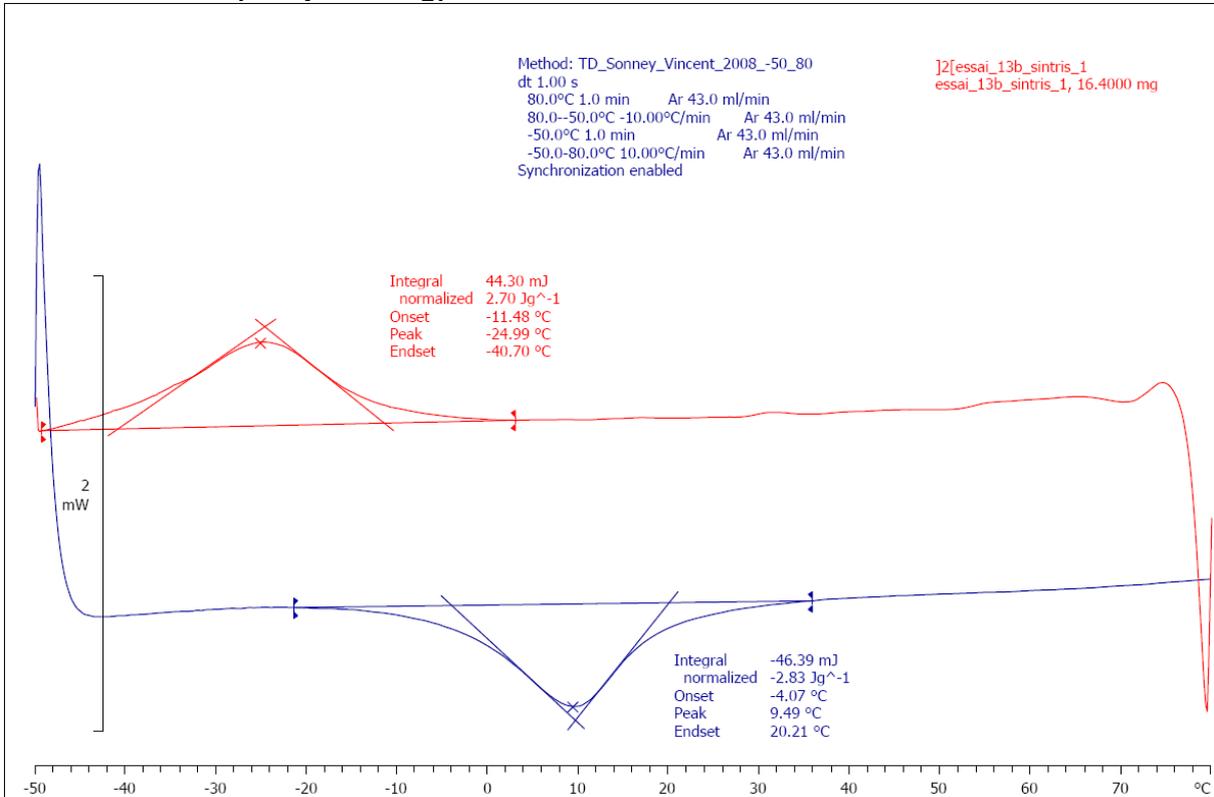
**D17: essais 12a et 12b (hot pressing)**



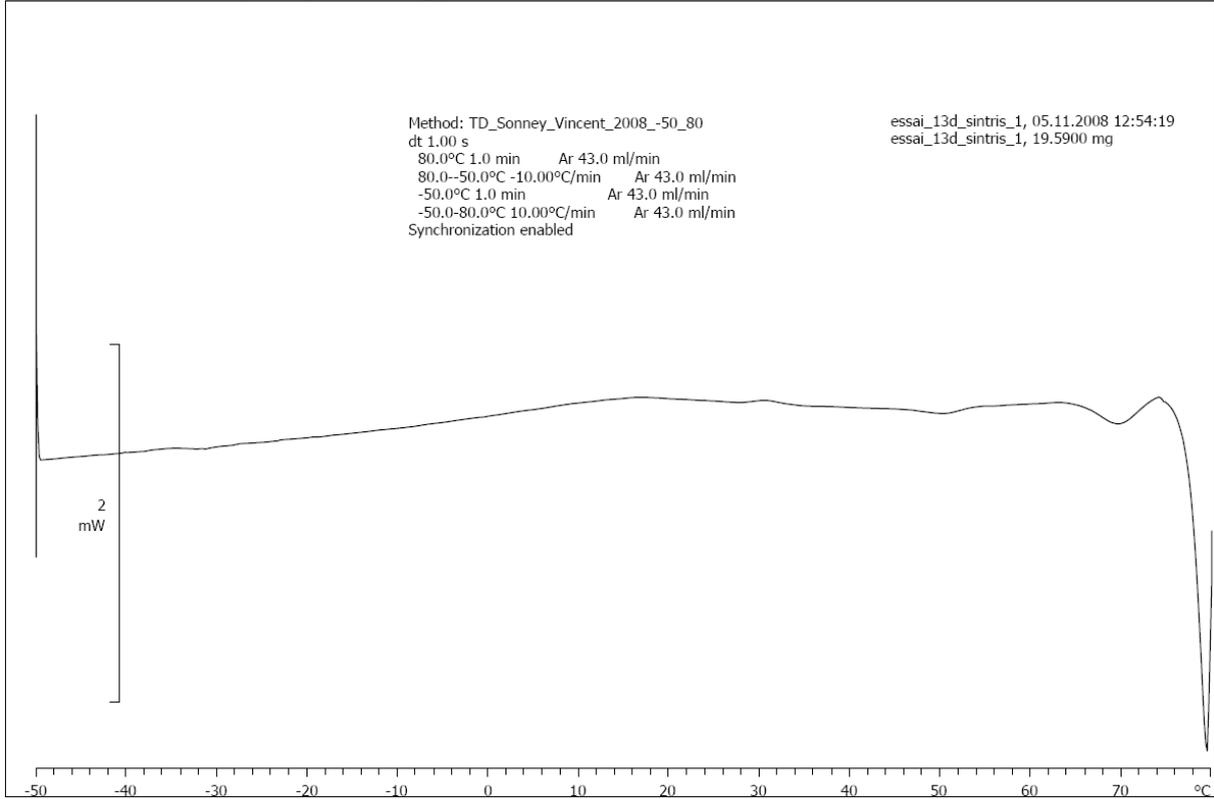
**D18: essai 13a (hot pressing)**



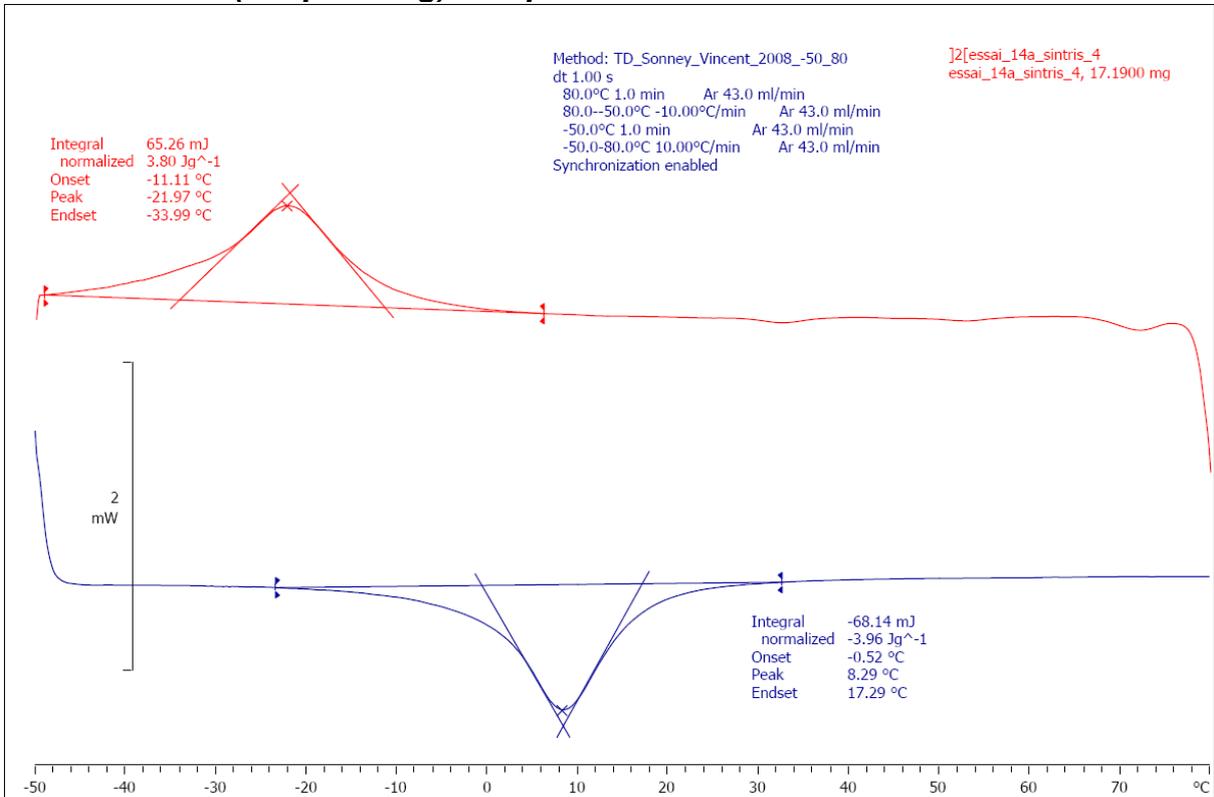
**D19: essai 13b (hot pressing)**



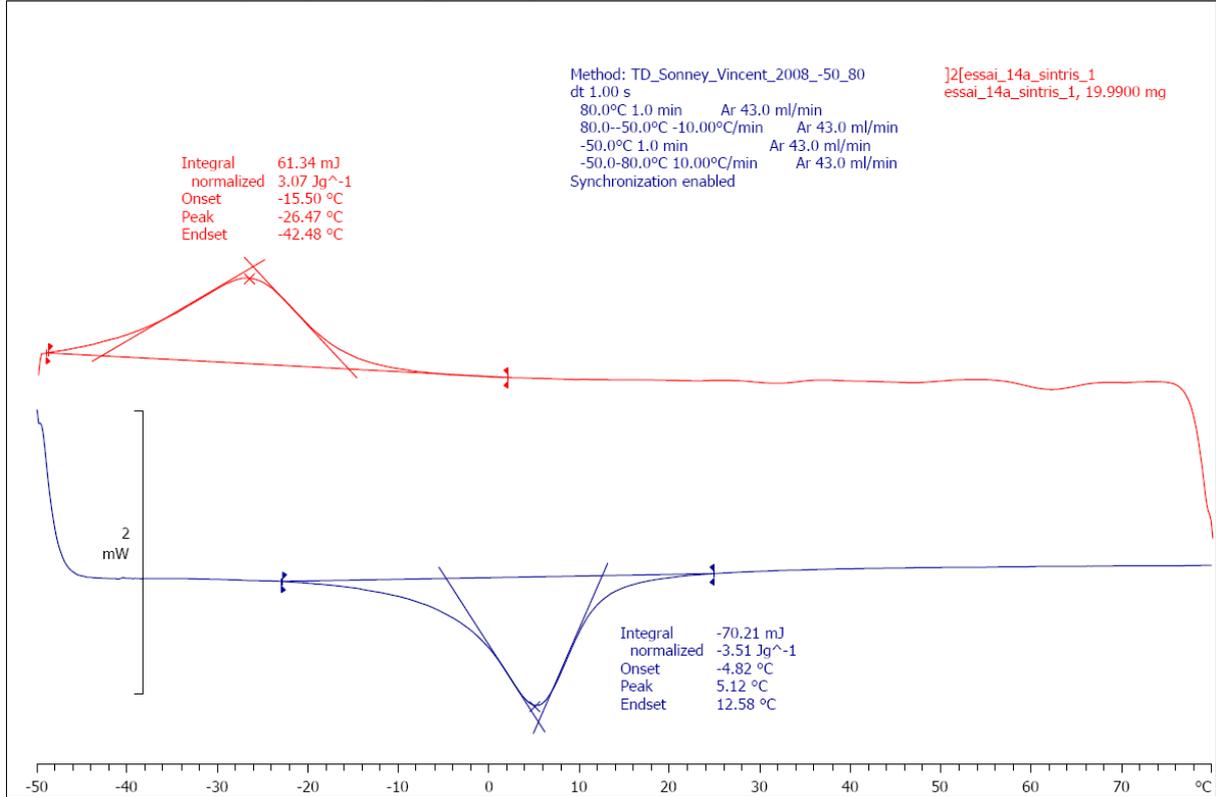
**D20: essai 13d (hot pressing)**



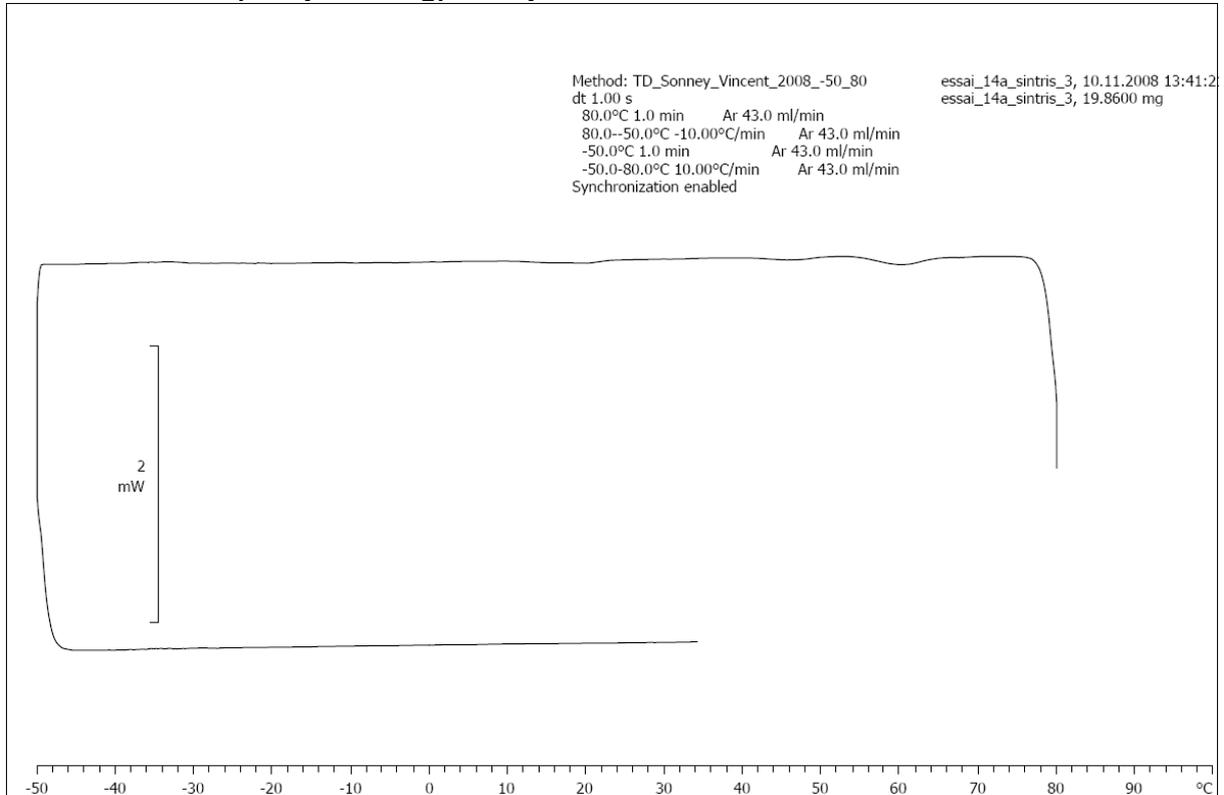
**D21: essai 14a (hot pressing) trempe de 750°C à 20°C**



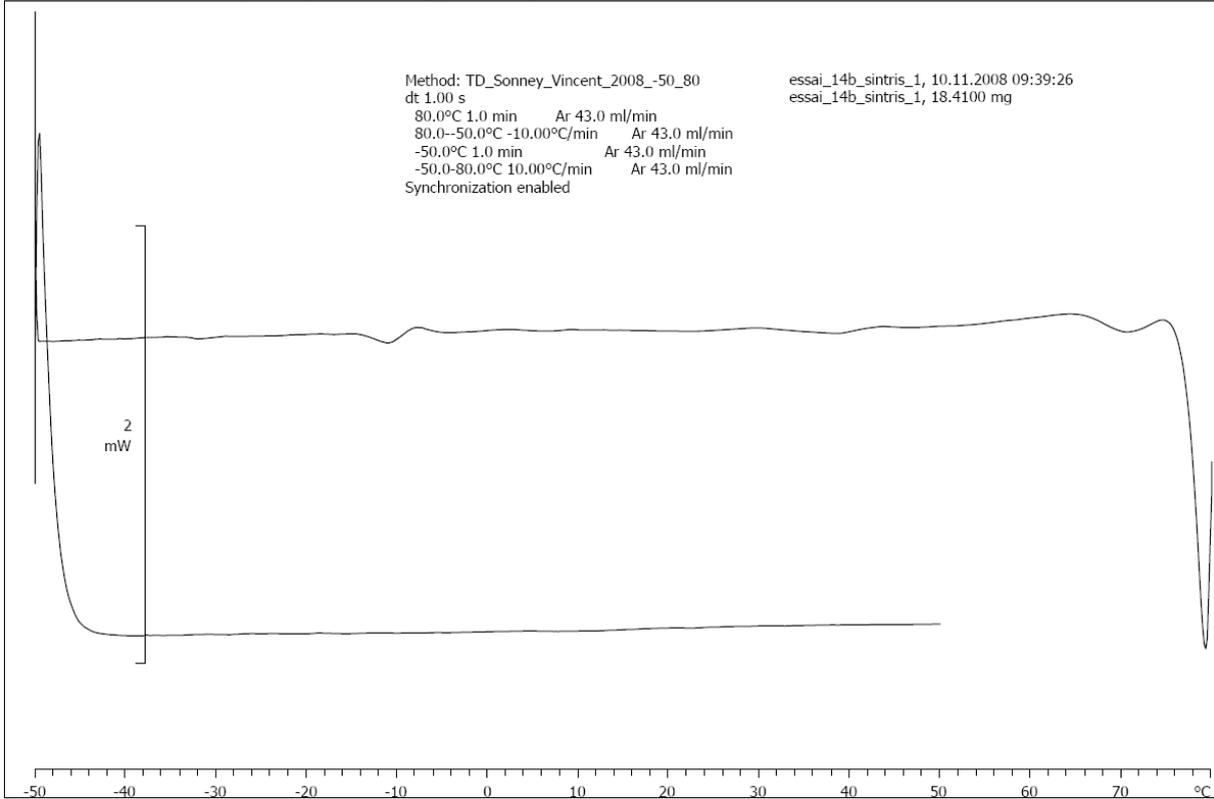
**D22: essai 14a (hot pressing) trempe de 800°C à 20°C**



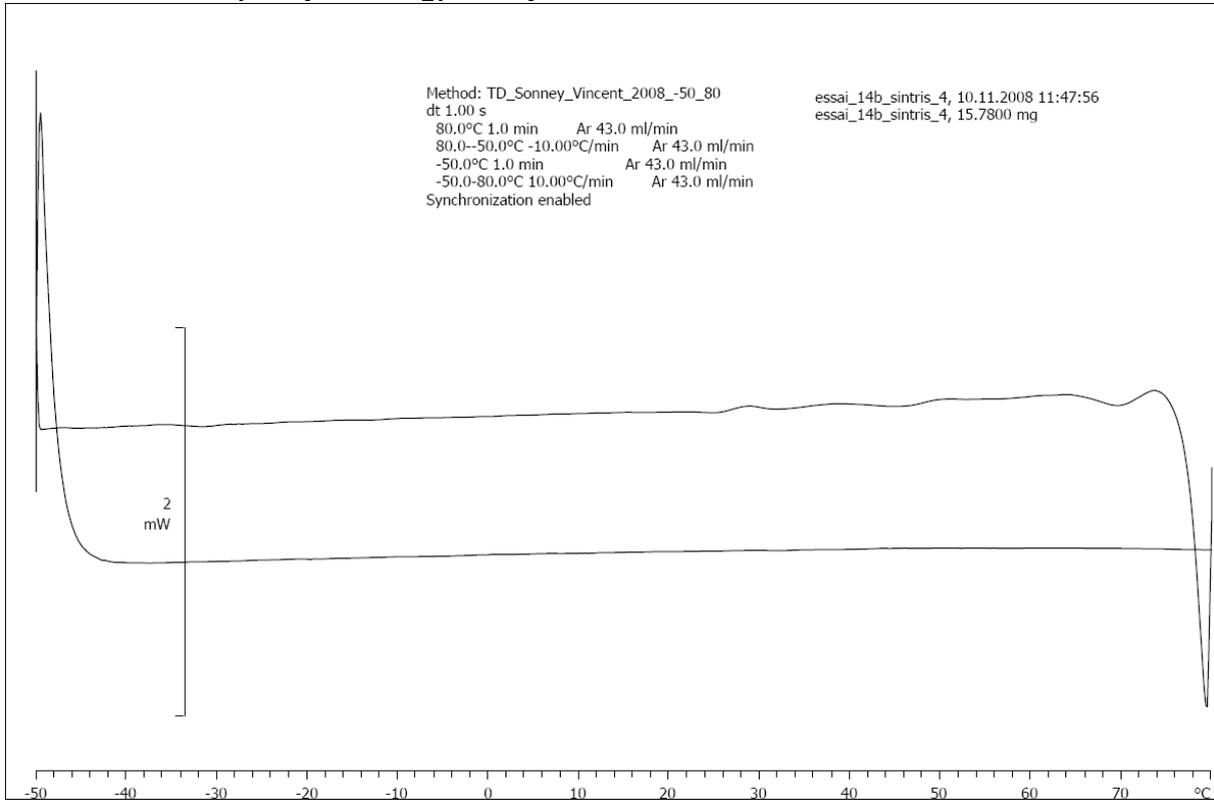
**D23: essai 14a (hot pressing) trempe de 800°C à 100°C**



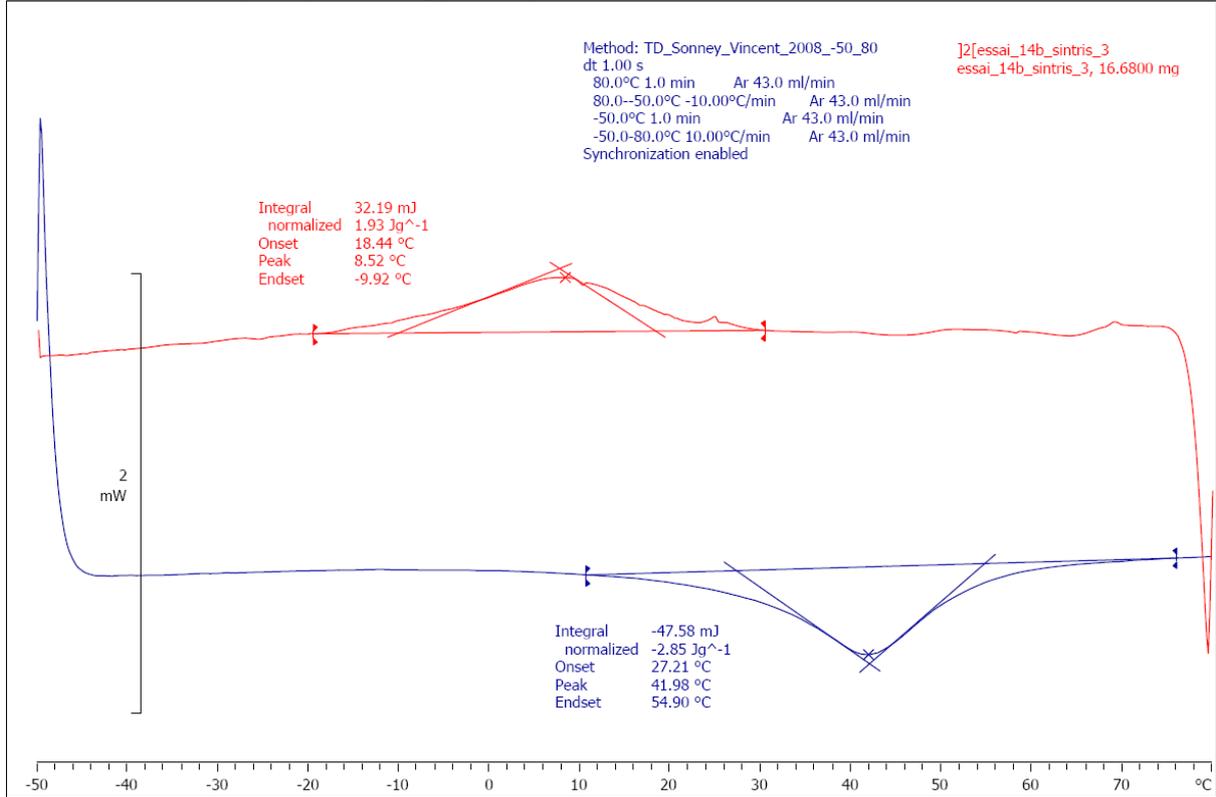
**D24: essai 14b (hot pressing) trempe de 750°C à 100°C**



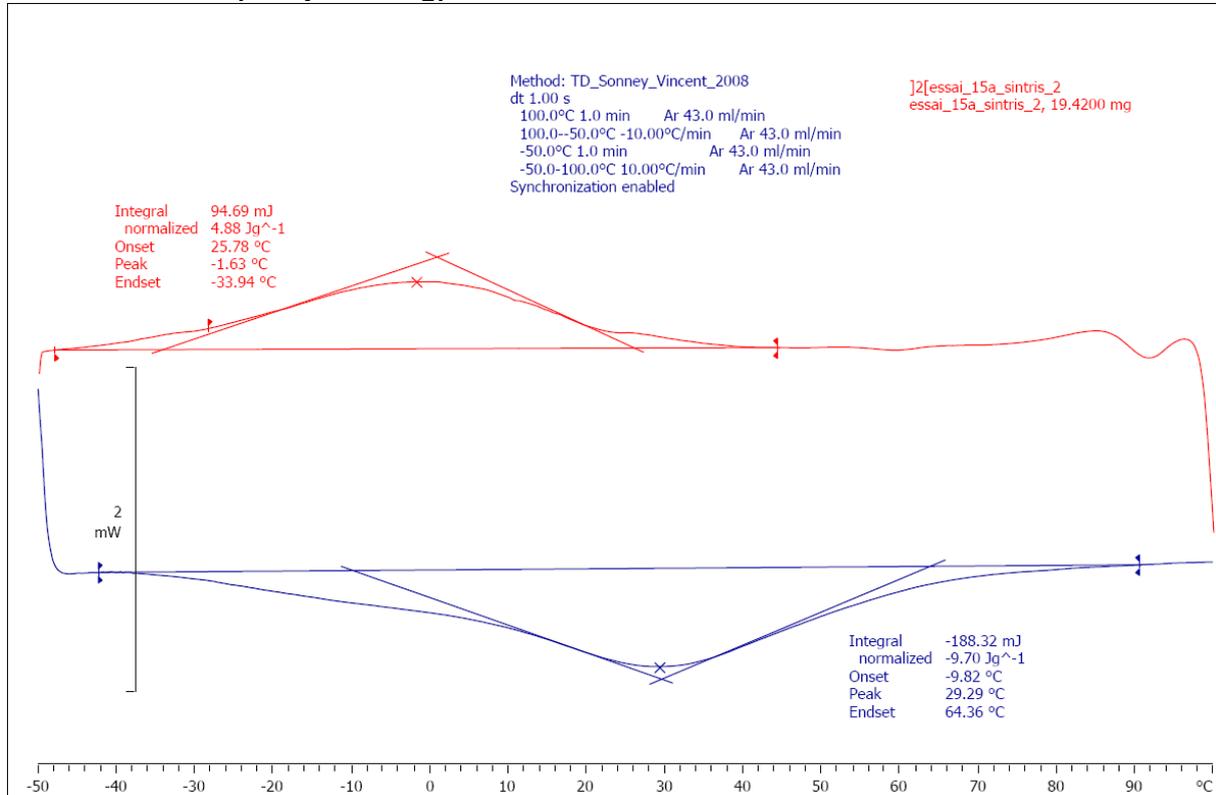
**D25: essai 14b (hot pressing) trempe de 800°C à 100°C**



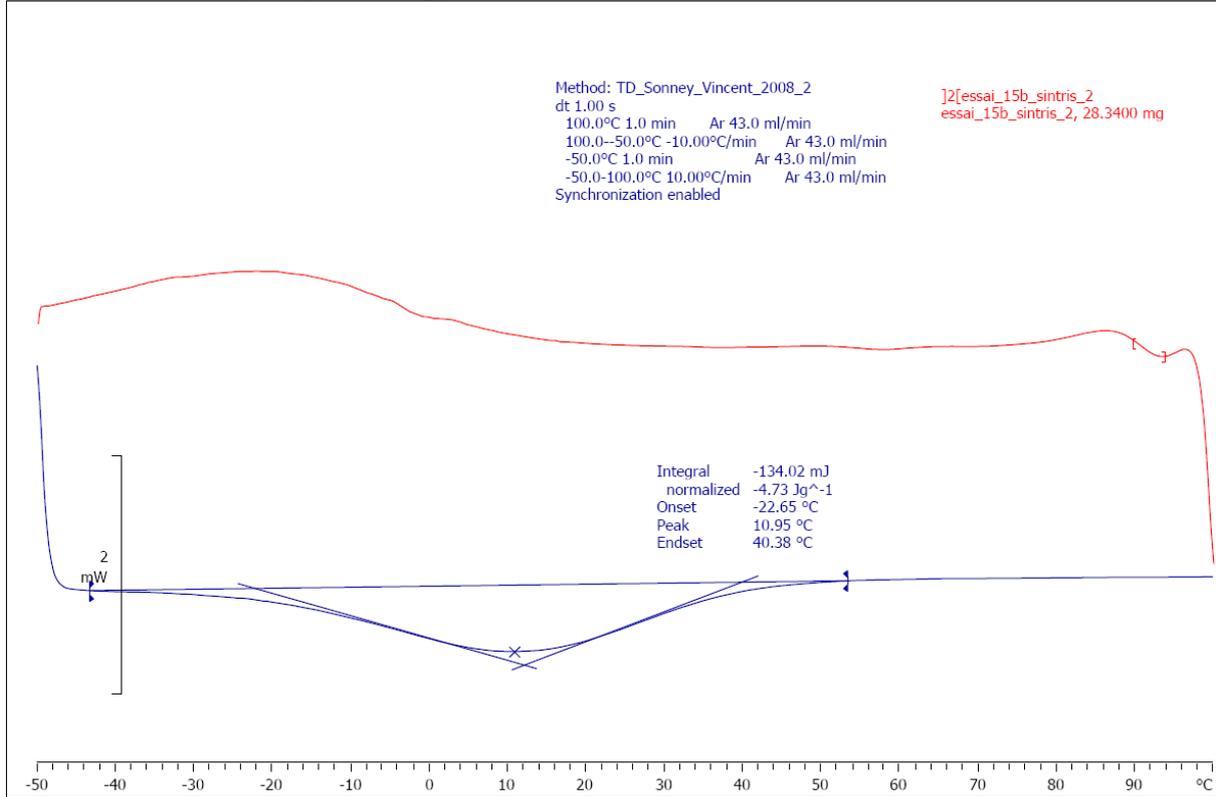
**D26: essai 14b (hot pressing) trempe de 850°C à 20°C**



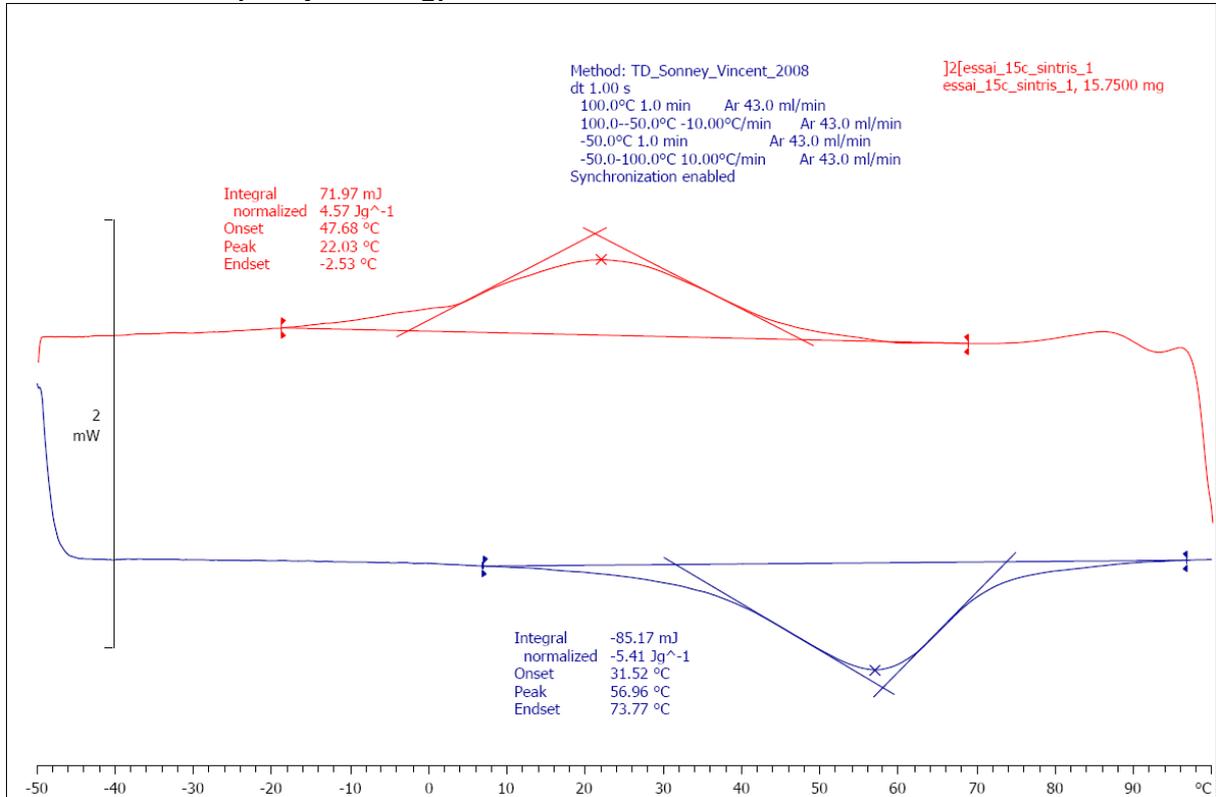
**D27: essai 15a (hot pressing)**



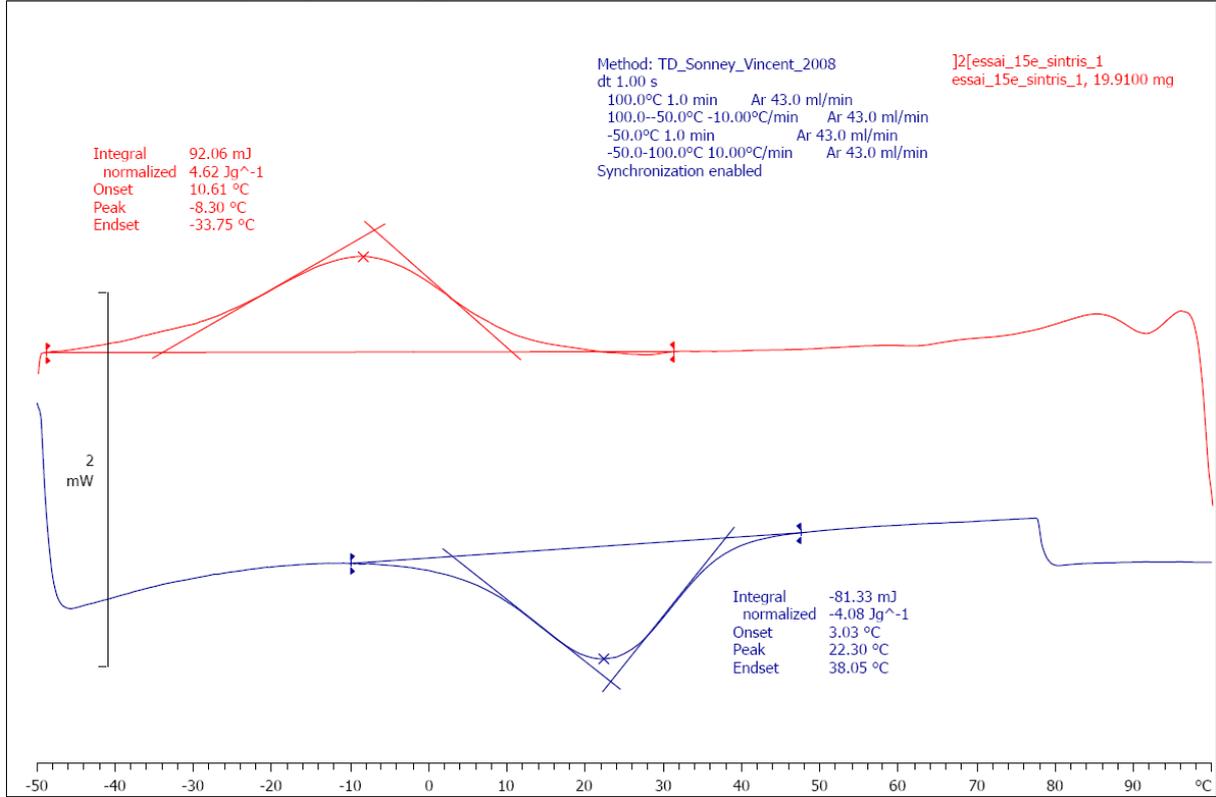
**D28: essai 15b (hot pressing)**



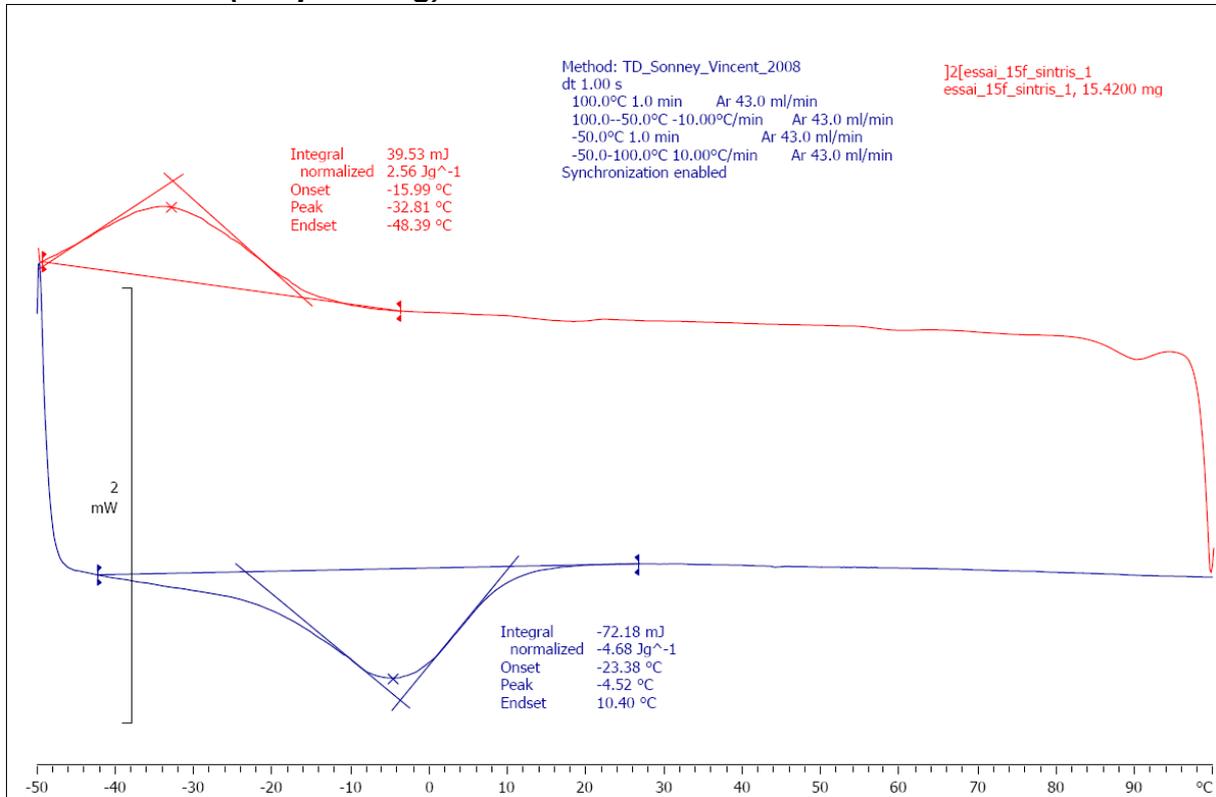
**D29: essai 15c (hot pressing)**



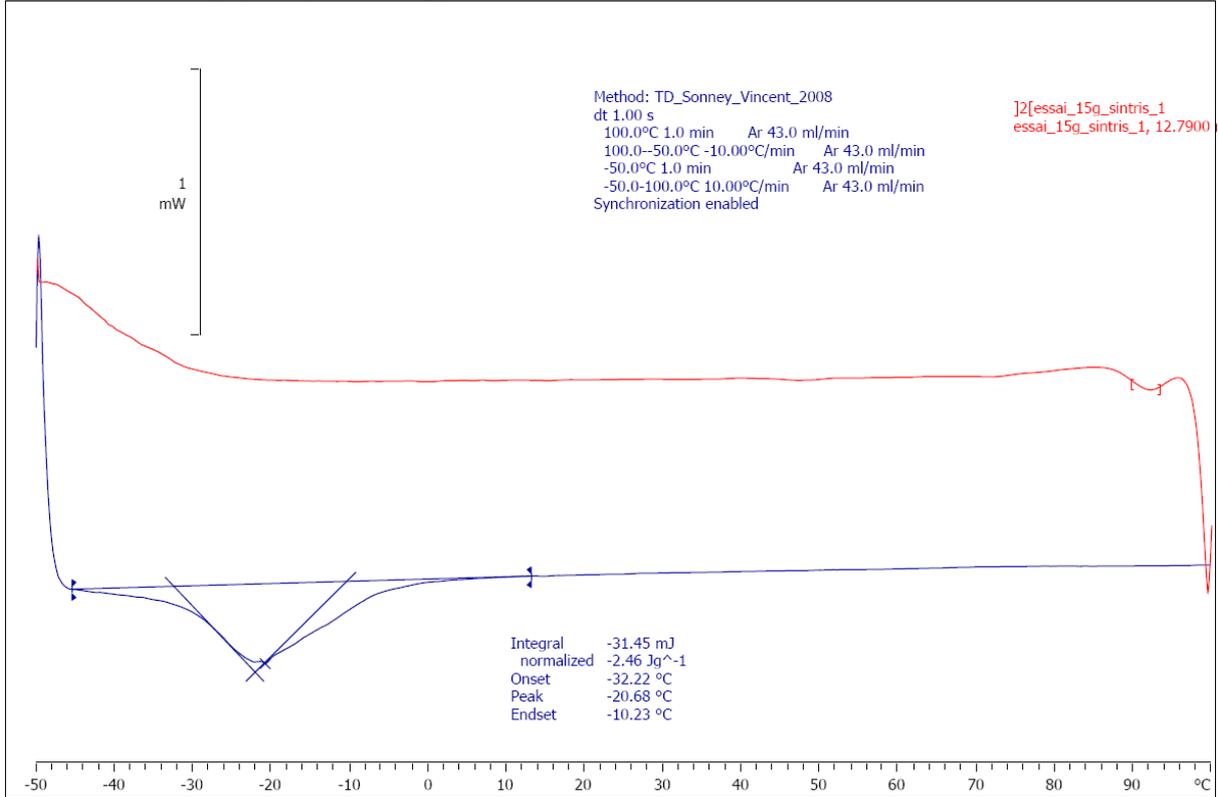
**D30: essai 15e (hot pressing)**



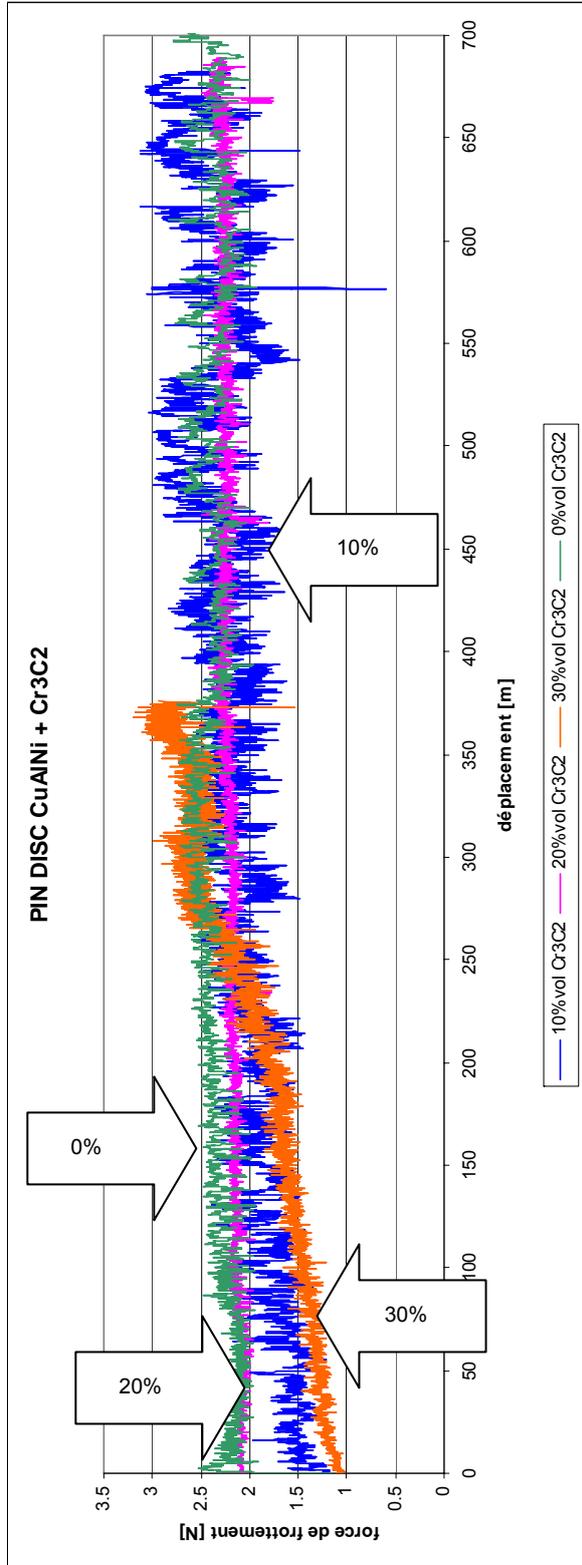
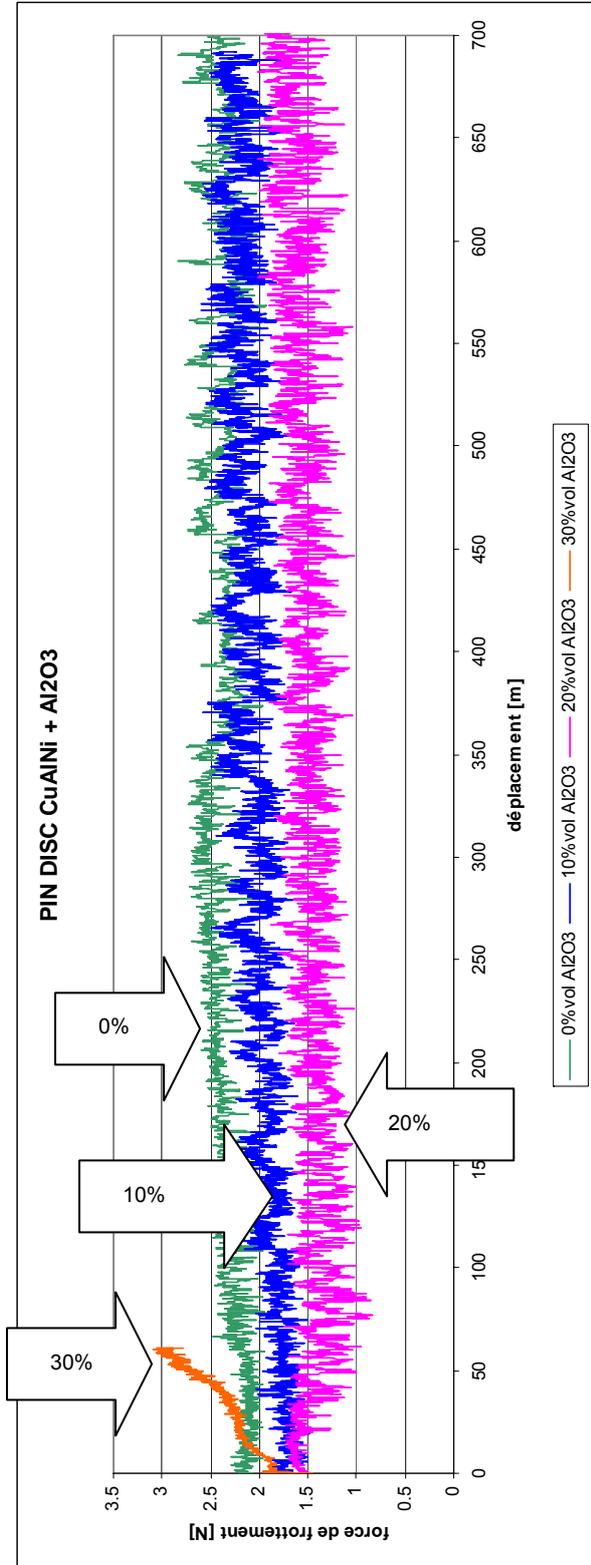
**D31: essai 15f (hot pressing)**

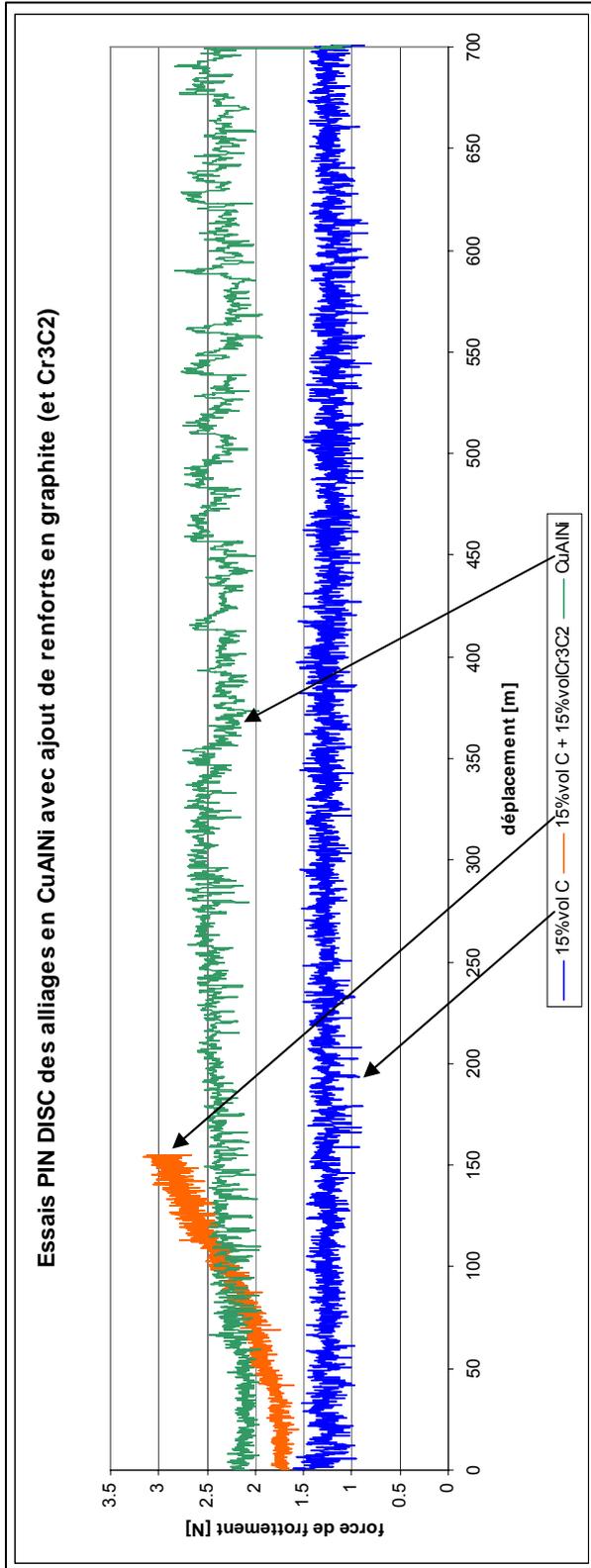


**D32: essai 15g (hot pressing)**

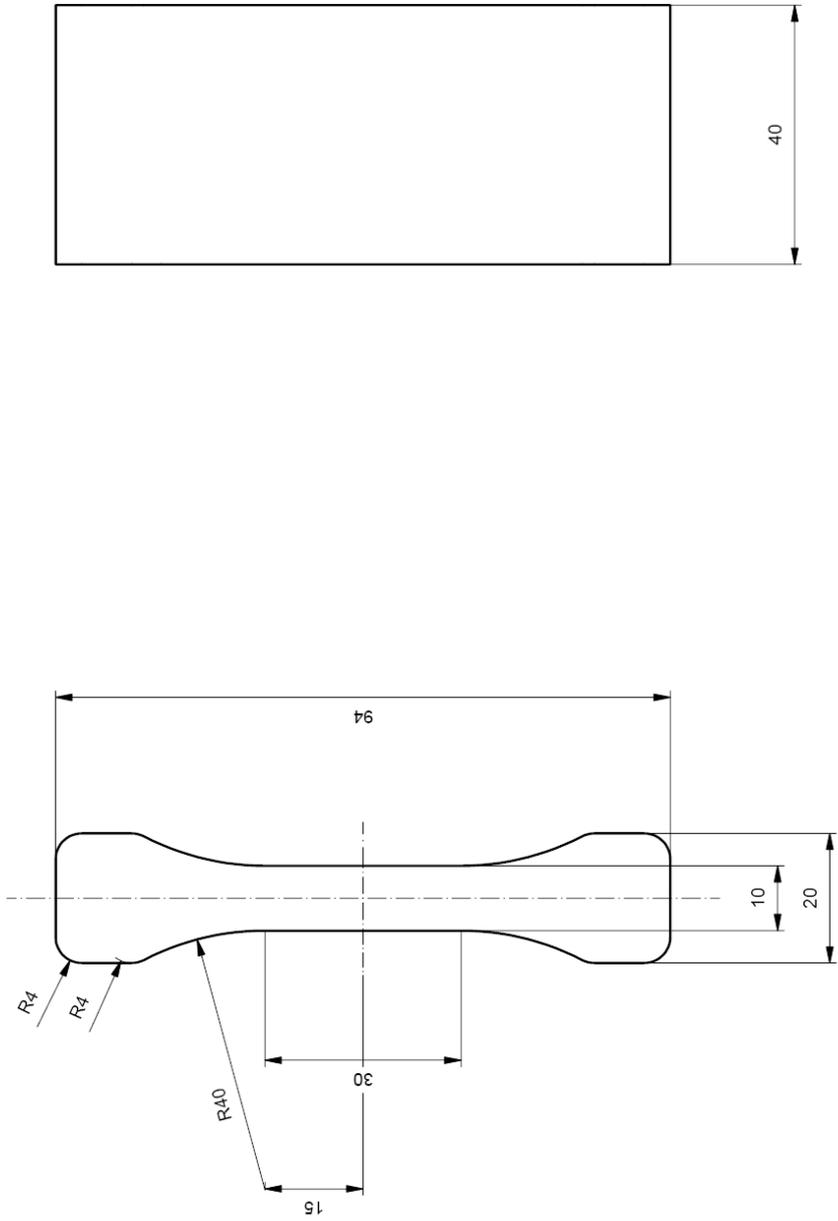


# **Annexe E : Essais d'usure sur matrice CuAlNi et renforts**

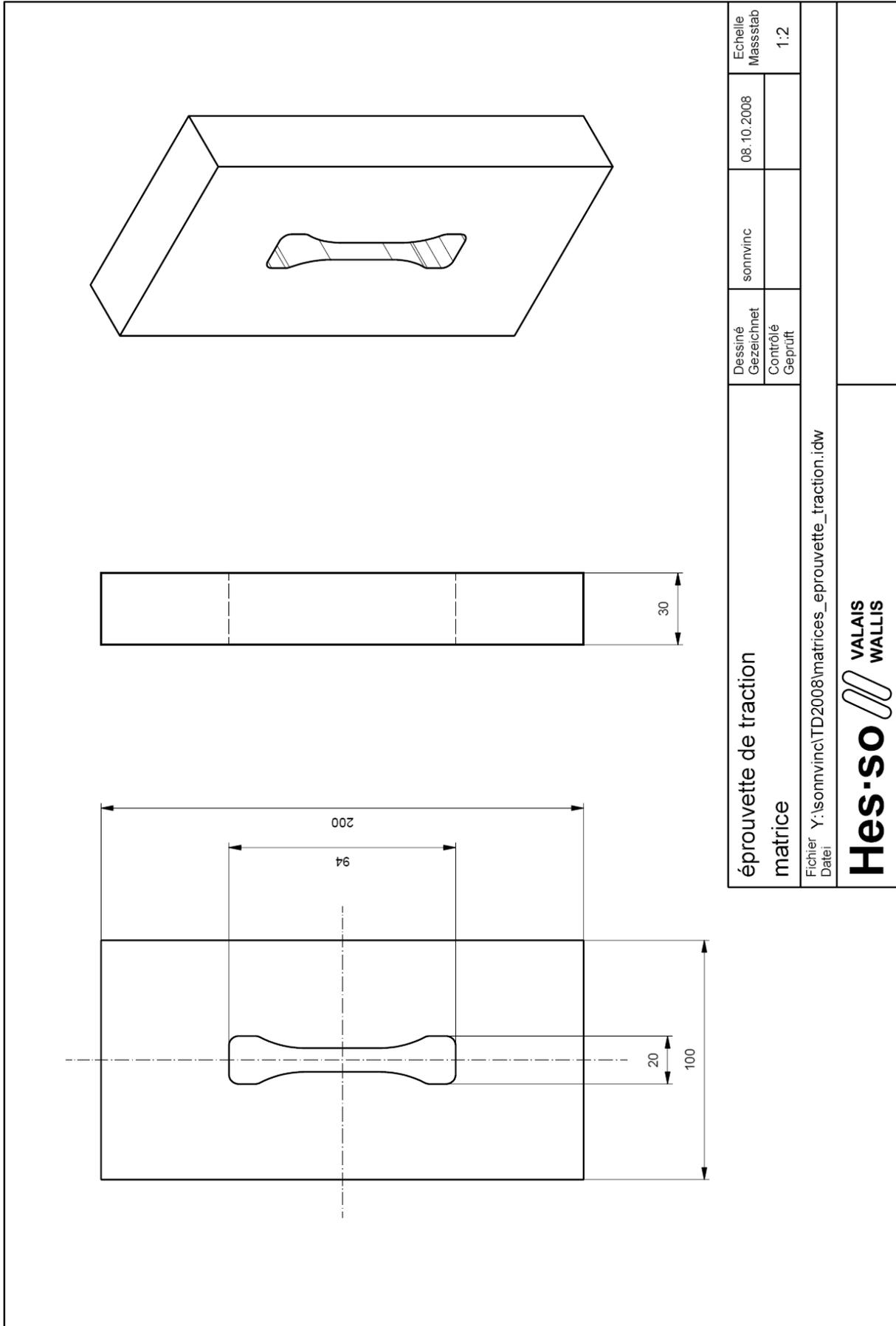




# **Annexe F : Plans pour éprouvettes de traction (matrice et pistons)**



Dessiné Gezeichnet		sonnvinc		08.10.2008		Echelle Massstab	
Contrôlé Geprüft						1:1	
éprouvette de traction piston				Fichier Datei			
				Y:\sonnvinc\TD2008\piston_eprouvette_traction_01_plan.idw			
 <b>Hes-so</b>				<b>VALAIS WALLIS</b>			



# **Annexe G :**

# **Informations sur**

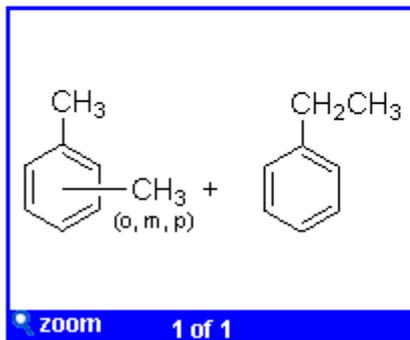
# **les produits de la**

# **barbotine**

**G1 : le solvant xylène**

**95692 Xylenes**  
**purum, ≥97.0% (total assay of C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-isomers, GC)**

Fluka



<b>Synonym</b>	Xylene mixture of isomers
<b>Molecular Formula</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Molecular Weight</b>	106.17
<b>CAS Number</b>	<a href="#">1330-20-7</a>
<b>MDL number</b>	<a href="#">MFCD00077264</a>
<b>EG/EC Number</b>	215-535-7

**Properties**

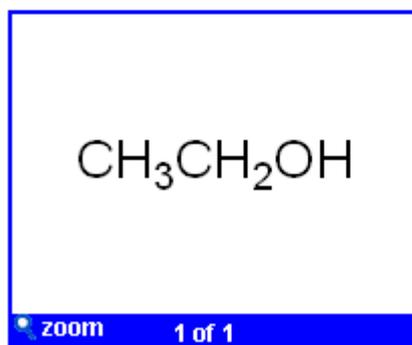
<b>vapor pressure</b>	18 mmHg ( 37.7 °C)
<b>grade</b>	purum
<b>assay</b>	≥97.0% (total assay of C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> -isomers, GC)
<b>expl. lim.</b>	7 %
<b>total impurities</b>	~20% ethylbenzene
<b>refractive index</b>	n <sub>20</sub> /D 1.497 (lit.)
	n <sub>20</sub> /D 1.497
<b>bp</b>	137-140 °C(lit.)
<b>density</b>	0.865 g/mL at 20 °C
	0.86 g/mL at 25 °C(lit.)

## G2 : le solvant éthanol

02860 Ethanol

puriss. p.a., ACS reagent, absolute alcohol, without additive, A15 o<sup>1</sup>, ≥99.8%

Fluka



<b>Synonym</b>	Ethyl alcohol
<b>Molecular Formula</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
<b>Molecular Weight</b>	46.07
<b>CAS Number</b>	<a href="#">64-17-5</a>
<b>Beilstein Registry Number</b>	1718733
<b>MDL number</b>	<a href="#">MFCD00003568</a>
<b>PubChem Substance ID</b>	<a href="#">24845398</a>
<b>EG/EC Number</b>	200-578-6

### Properties

<b>grade</b>	ACS reagent
<b>vapor density</b>	1.59 (vs air)
<b>vapor pressure</b>	44.6 mmHg ( 20 °C)
<b>grade</b>	puriss. p.a.
<b>assay</b>	≥99.8%
<b>autoignition temp.</b>	683 °F
<b>quality</b>	absolute alcohol, without additive, A15 o <sup>1</sup>
<b>expl. lim.</b>	19 %± , 60 °F
<b>total impurities</b>	KMnO <sub>4</sub> -reducing substances, in accordance substances darkened by H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , in accordance ≤0.0004% free alkali (as NH <sub>3</sub> ) ≤0.001% aldehyde (as CH <sub>3</sub> CHO) ≤0.001% formaldehyde (HCHO) ≤0.001% ketone (as CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ) ≤0.002% free acid (as CH <sub>3</sub> COOH) ≤0.1% methanol (CH <sub>3</sub> OH) ≤0.2% water
<b>evapn. residue</b>	≤0.001%
<b>refractive index</b>	<i>n</i> <sub>20/D</sub> 1.3600(lit.) <i>n</i> <sub>20/D</sub> 1.362
<b>bp</b>	78 °C(lit.)
<b>mp</b>	-114 °C(lit.)
<b>density</b>	0.790 g/mL at 20 °C 0.789 g/mL at 25 °C(lit.)



**G3 : le plastifiant**

- Fabricant : Richard E.Mistler,Inc
- Produit : Butyl Benzyl Phtalate  
S-160  
Lot : DH117363

**G4 : le liant**

- Fabricant : Richard E.Mistler,Inc
- Produit : Polyvinyl Butyral  
B-98  
Lot : T44243

**G5 : le dispersant**

- Fabricant : Richard E.Mistler,Inc
- Produit : Blown Menhaden Fish Oil  
Z-3  
Lot : 30408

# **Annexe H :**

# **Compositions des**

# **barbotines**

## H1 : Barbotine A

### préparation 100% vol Cu (10.03.08)

	Eléments	Masse [g]	% massique	Volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
1 <sup>er</sup> mélange	Cuivre	100.000	72.000	11.161	19.481	8.960
	Solvant Xylène	18.056	13.000	21.093	36.817	0.856
	Solvant Ethanol	16.667	12.000	21.124	36.871	0.789
	Dispersant	0.694	0.500	0.747	1.303	0.930
2 <sup>ème</sup> mélange	Plastifiant	1.389	1.000	1.243	2.170	1.117
	Liant	2.083	1.500	1.924	3.358	1.083
	Total	138.889	100.000	57.291	100.000	

masse de billes	400.000
-----------------	---------

## H2 : Barbotine B

### préparation 70% vol Cu et 30% vol Graphite (11.03.08)

	Eléments	Masse [g]	% massique	Volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
1 <sup>er</sup> mélange	Cuivre	100.000	64.500	11.161	16.340	8.960
	Graphite	10.853	7.000	4.933	7.222	2.200
	Solvant Xylène	20.155	13.000	23.546	34.472	0.856
	Solvant Ethanol	18.605	12.000	23.580	34.522	0.789
	Dispersant MFO	0.775	0.500	0.834	1.220	0.930
2 <sup>ème</sup> mélange	Plastifiant BBP	1.550	1.000	1.388	2.032	1.117
	Liant PVB	3.101	2.000	2.863	4.192	1.083
	Total	155.039	100.000	68.304	100.000	

masse de billes	400.000
-----------------	---------

**H3 : Barbotine C**

**préparation 70% vol Cu et 30% vol Graphite** (17.03.08)

	Eléments	Masse [g]	% massique	Volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]
1 <sup>er</sup> mélange	Cuivre	100.000	62.000	11.161	14.675	8.960
	Graphite	10.484	6.500	4.765	6.266	2.200
	Solvant Xylène	24.194	15.000	28.263	37.162	0.856
	Solvant Ethanol	20.968	13.000	26.575	34.942	0.789
	Dispersant MFO	0.806	0.500	0.867	1.140	0.930
2 <sup>ème</sup> mélange	Plastifiant BBP	1.613	1.000	1.444	1.899	1.117
	Liant PVB	3.226	2.000	2.979	3.916	1.083
	<b>Total</b>	<b>161.290</b>	<b>100.000</b>	<b>76.054</b>	<b>100.000</b>	

masse de billes	400.000
-----------------	---------

**H4 : Barbotine D**

**préparation 70% vol Cu et 30% vol Graphite** (31.03.08)

	Eléments	Masse [g]	% massique	Volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]
1 <sup>er</sup> mélange	Cuivre	100.000	50.000	11.161	9.108	8.960
	Graphite	11.000	5.500	5.000	4.081	2.200
	Solvant Xylène	34.000	17.000	39.720	32.416	0.856
	Solvant Ethanol	46.000	23.000	58.302	47.581	0.789
	Dispersant MFO	1.000	0.500	1.075	0.878	0.930
2 <sup>ème</sup> mélange	Plastifiant BBP	4.000	2.000	3.581	2.923	1.117
	Liant PVB	4.000	2.000	3.693	3.014	1.083
	<b>Total</b>	<b>200.000</b>	<b>100.000</b>	<b>122.532</b>	<b>100.000</b>	

masse de billes	400.000
-----------------	---------

**H5 : Barbotine E**

**préparation 70% vol Cu et 30% vol Graphite** (31.03.08)

	Eléments	Masse [g]	% massique	Volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]
1 <sup>er</sup> mélange	Cuivre	100.000	50.000	11.161	9.108	8.960
	Graphite	11.000	5.500	5.000	4.081	2.200
	Solvant Xylène	34.000	17.000	39.720	32.416	0.856
	Solvant Ethanol	46.000	23.000	58.302	47.581	0.789
	Dispersant MFO	1.000	0.500	1.075	0.878	0.930
2 <sup>ème</sup> mélange	Plastifiant BBP	4.000	2.000	3.581	2.923	1.117
	Liant PVB	4.000	2.000	3.693	3.014	1.083
	<b>Total</b>	<b>200.000</b>	<b>100.000</b>	<b>122.532</b>	<b>100.000</b>	

masse de billes	400.000
-----------------	---------

**H6 : Barbotine F**

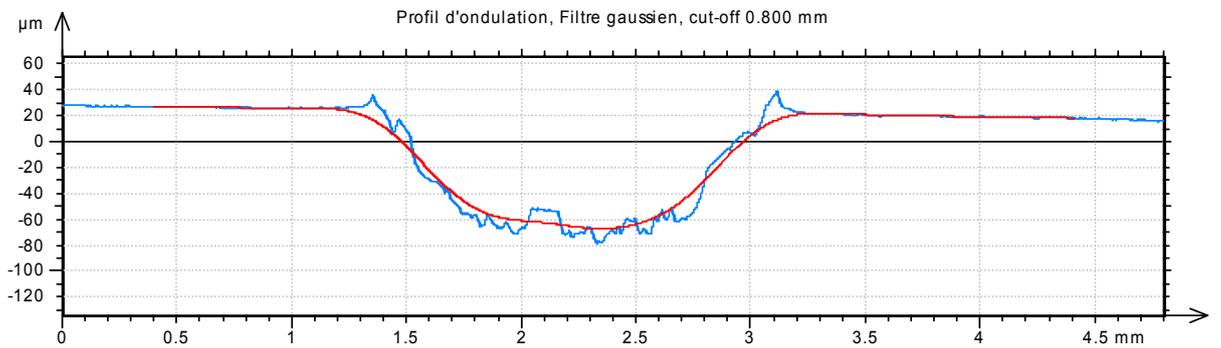
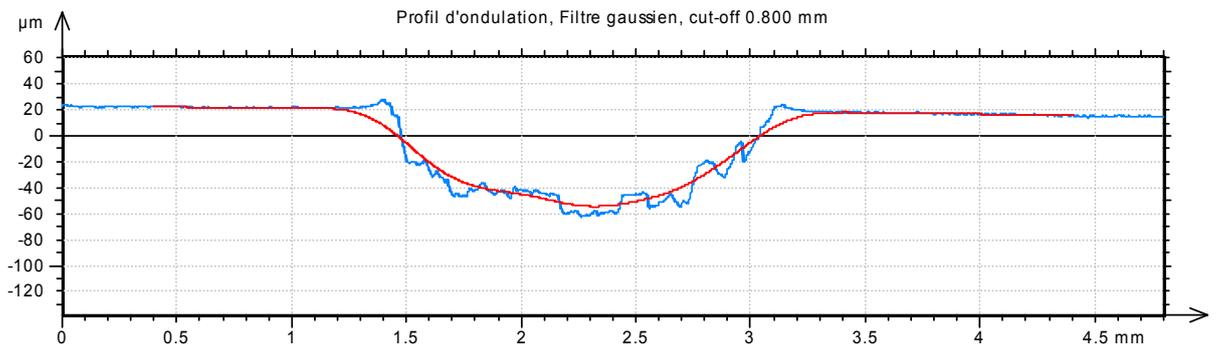
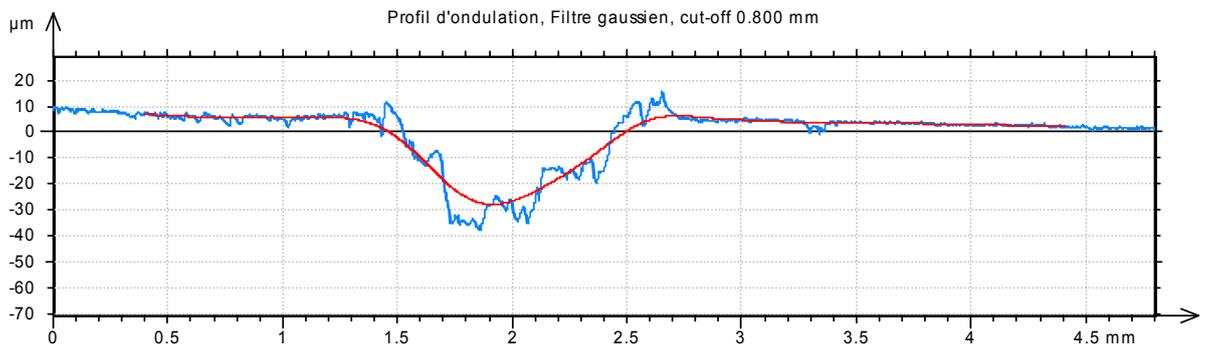
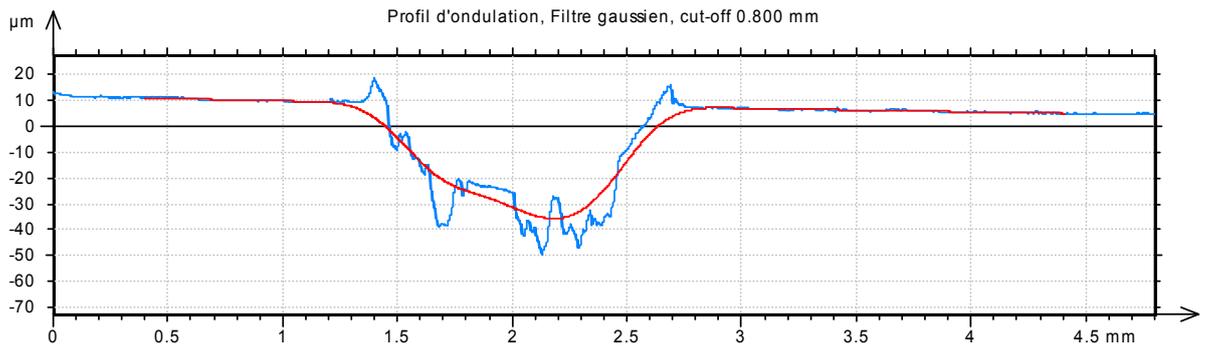
**préparation 70% vol Cu et 30% vol Expanded Graphite**

	Eléments	Masse [g]	% massique	Volume [cm <sup>3</sup> ]	% volumique	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]
1 <sup>er</sup> mélange	Cuivre	50.000	50.000	5.580	9.108	8.960
	Expanded Graphite	5.500	5.500	2.500	4.081	2.200
	Solvant Xylène	17.000	17.000	19.860	32.416	0.856
	Solvant Ethanol	23.000	23.000	29.151	47.581	0.789
	Dispersant MFO	0.500	0.500	0.538	0.878	0.930
2 <sup>ème</sup> mélange	Plastifiant BBP	2.000	2.000	1.791	2.923	1.117
	Liant PVB	2.000	2.000	1.847	3.014	1.083
	<b>Total</b>	<b>100.000</b>	<b>100.000</b>	<b>61.266</b>	<b>100.000</b>	

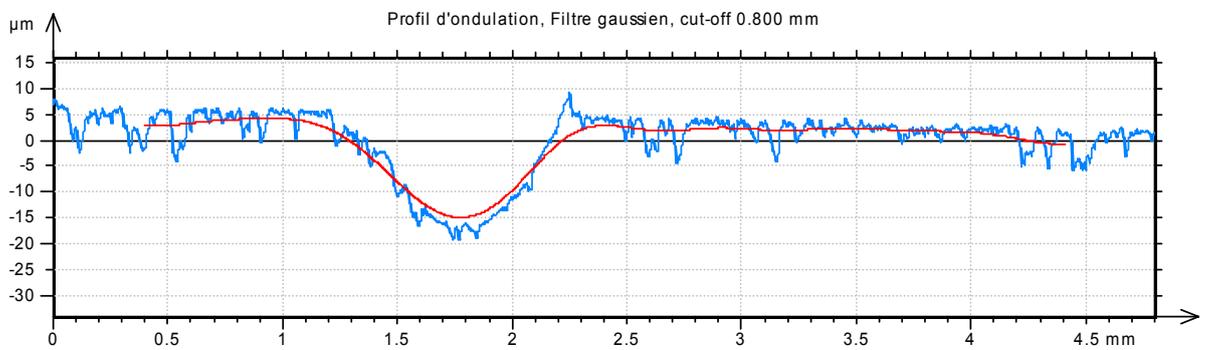
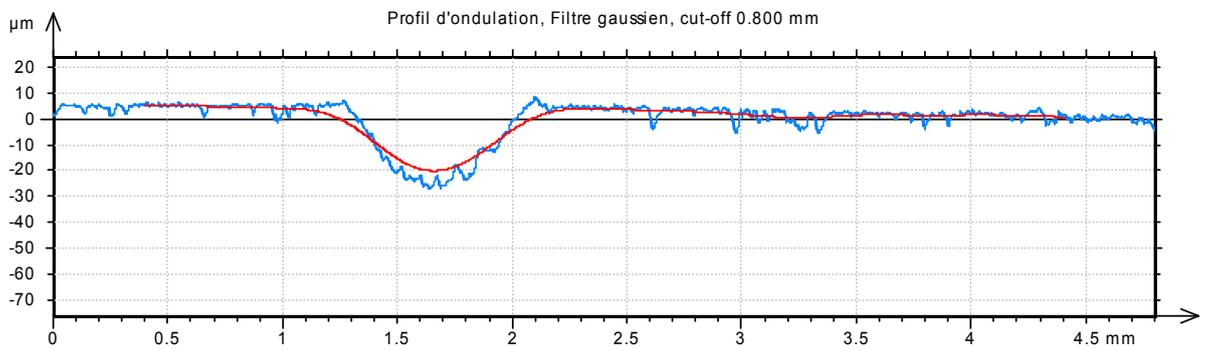
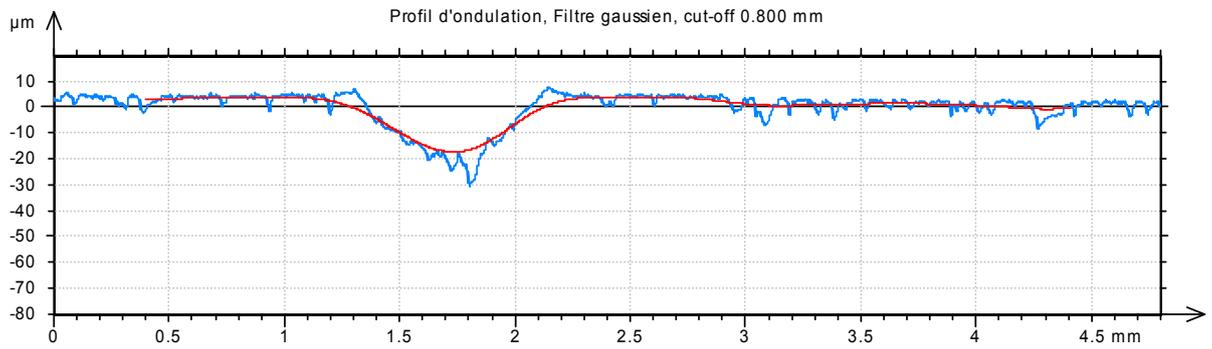
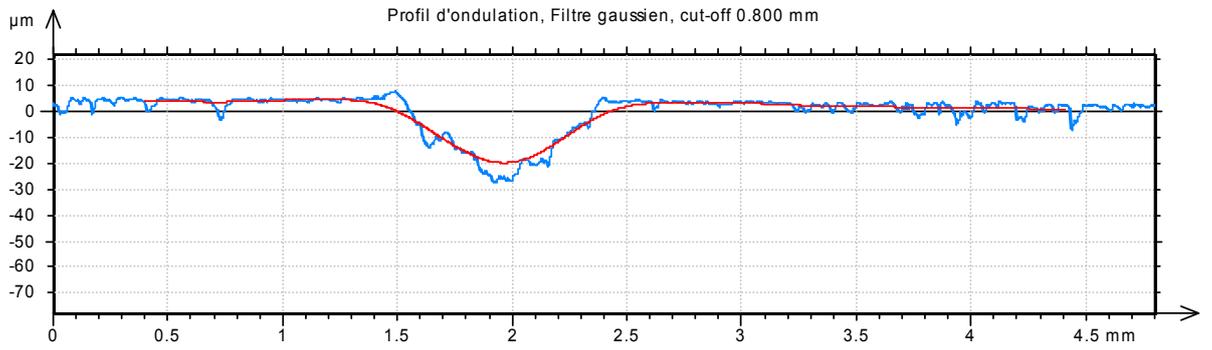
masse de billes	150.000
-----------------	---------

# **Annexe I : Profils d'usure**

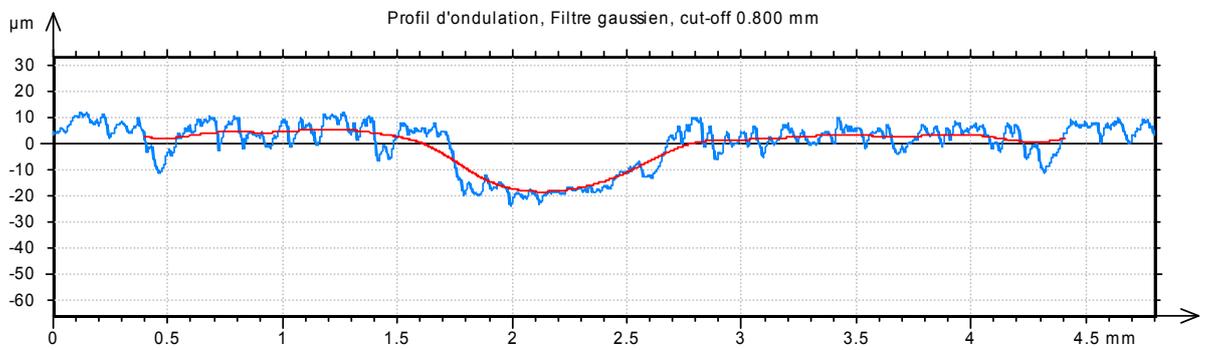
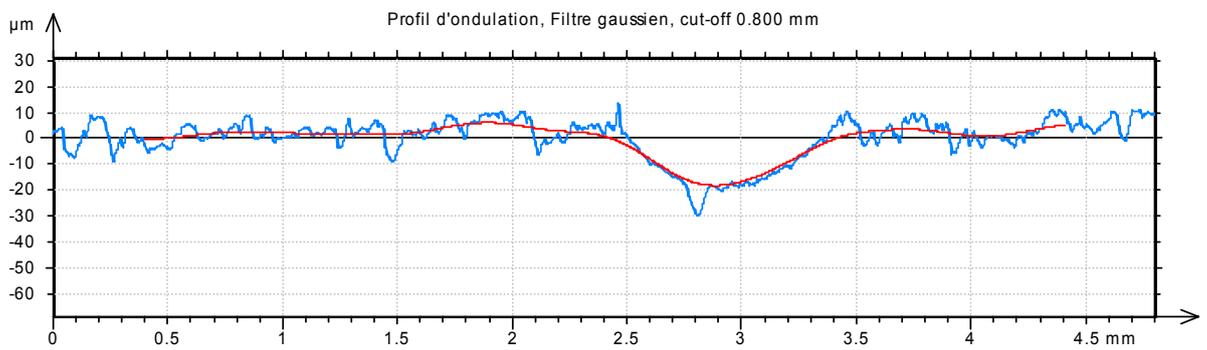
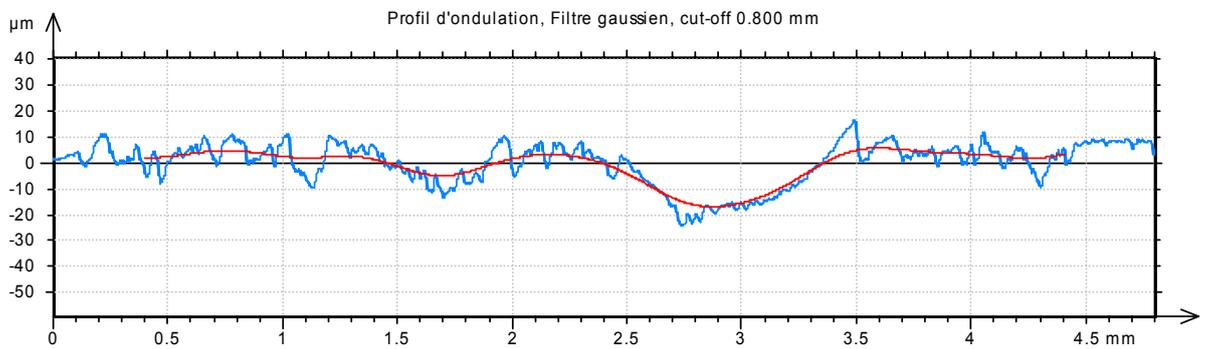
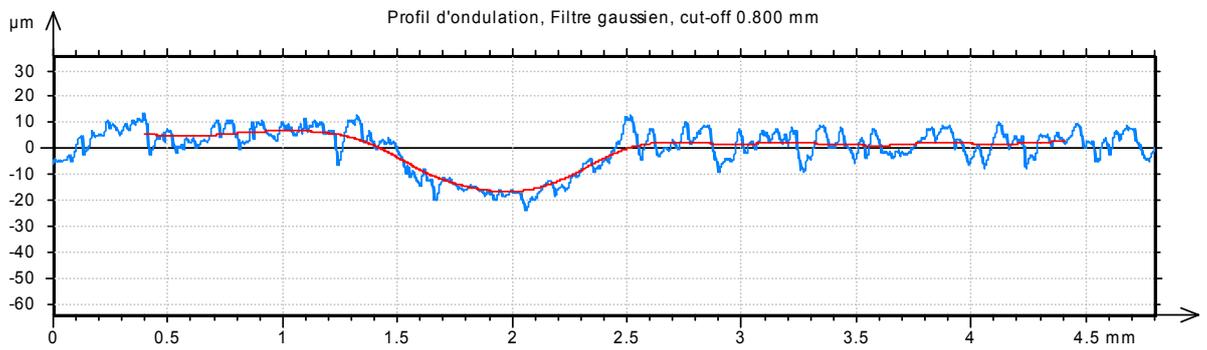
**I1 : Profil d'usure de l'échantillon 4, 100% Cu**



I2 : Profil d'usure de l'échantillon 3, Cu – C30% vol



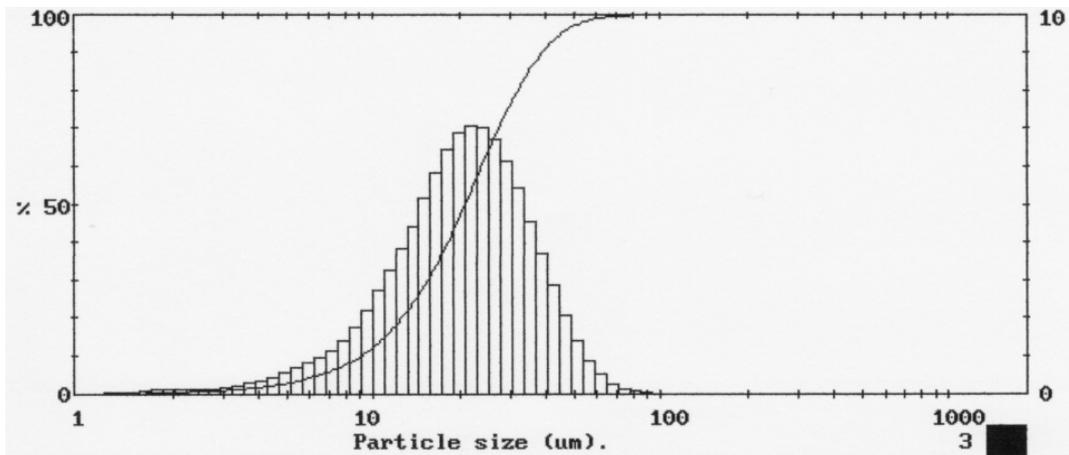
**I3 : Profil d'usure de l'échantillon 7, Cu – C exp 30% vol**



# **Annexe J : Mesures par diffractométrie laser**

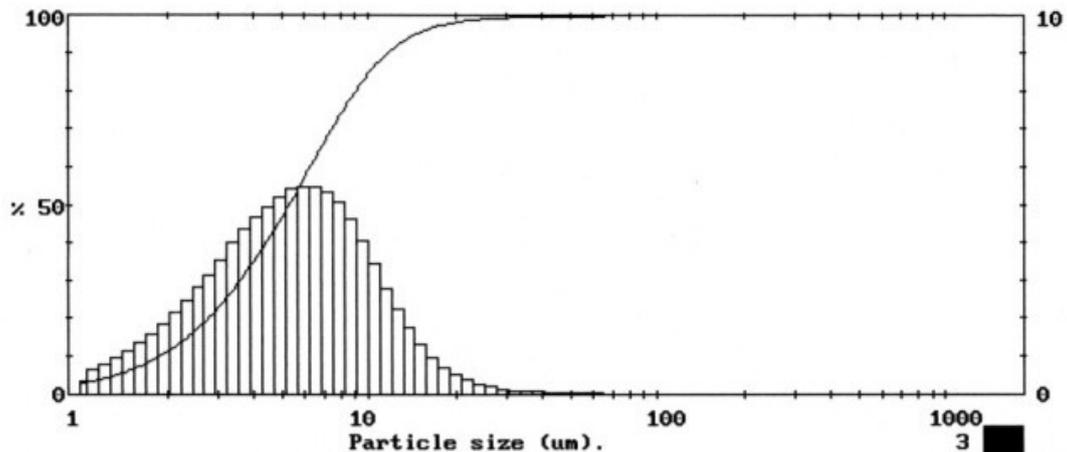
J1 : Poudre de cuivre

High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	Span
180	100	64.4	99.4	23.0	58.0	8.25	8.2	2.95	1.0	1.06	0.0	D[4,3]
164	100	58.7	98.9	21.0	50.9	7.51	6.8	2.69	0.9	0.96	0.0	22.69µm
149	100	53.4	98.0	19.1	44.0	6.84	5.7	2.45	0.7	0.88	0.0	
136	100	48.7	96.6	17.4	37.5	6.23	4.7	2.23	0.6	0.80	0.0	D[3,2]
124	100	44.3	94.5	15.9	31.7	5.67	3.8	2.03	0.5	0.73	0.0	15.44µm
113	100	40.4	91.6	14.4	26.5	5.17	3.1	1.85	0.4	0.66	0.0	
103	100	36.8	87.9	13.2	22.0	4.71	2.5	1.68	0.3	0.60	0.0	D[v,0.9]
93.6	100	33.5	83.3	12.0	18.2	4.29	2.1	1.53	0.2	0.55	0.0	38.65µm
85.2	99.9	30.5	77.9	10.9	14.9	3.91	1.7	1.40	0.1	0.50	0.0	
77.6	99.9	27.8	71.7	9.94	12.2	3.56	1.5	1.27	0.1			D[v,0.1]
70.7	99.7	25.3	65.0	9.05	10.0	3.24	1.2	1.16	0.0			9.06µm
Source = :Sample Beam length = 2.2 mm Model indp												D[v,0.5]
Residual = 0.695 %												20.75µm
Focal length = 100 mm			Obscuration = 0.2611			Volume Conc. = 0.0708%						
Presentation = fnhf			Volume distribution			Sp.S.A 0.3887 m <sup>2</sup> /cc.			Shape OFF			



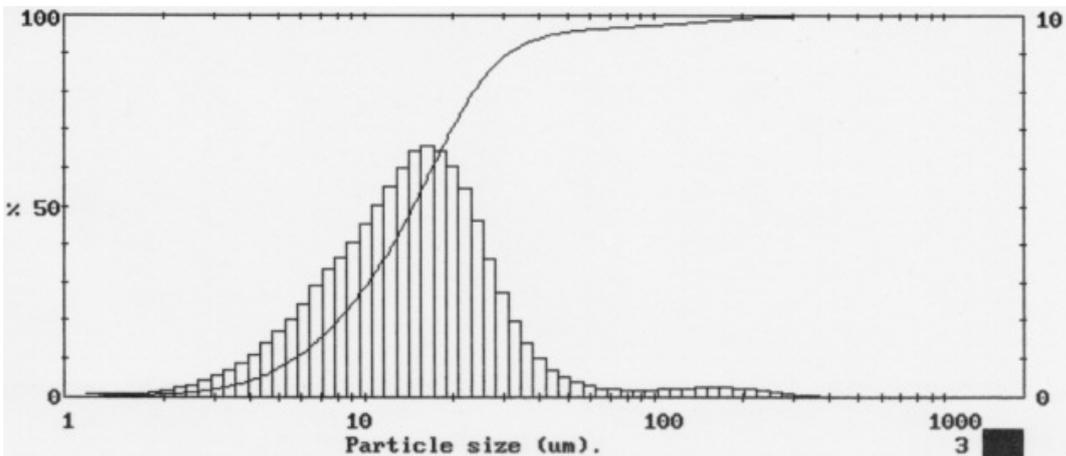
J2 : Poudre pré-alliée Cu 60% Al 40%

High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	Span
180	100	64.4	99.9	23.0	98.8	1.85
164	100	58.7	99.9	21.0	98.4	
149	100	53.4	99.8	19.1	97.9	
136	100	48.7	99.8	17.4	97.1	
124	100	44.3	99.8	15.9	96.2	
113	100	40.4	99.7	14.4	94.8	
103	100	36.8	99.6	13.2	93.1	
93.6	100	33.5	99.5	12.0	90.9	
85.2	99.9	30.5	99.4	10.9	88.0	
77.6	99.9	27.8	99.3	9.94	84.6	
70.7	99.9	25.3	99.1	9.05	80.5	
Source = :Sample						D[4,3]
Beam length = 2.2 mm						D[3,2]
Model indp						D[v,0.9]
Residual = 0.460 %						D[v,0.1]
Focal length = 100 mm						11.62µm
Obscuration = 0.2943						3.58µm
Volume Conc. = 0.0189%						1.88µm
Presentation = fnhf						
Volume distribution						
Sp.S.A 1.6763 m <sup>2</sup> /cc.						
Shape OFF						



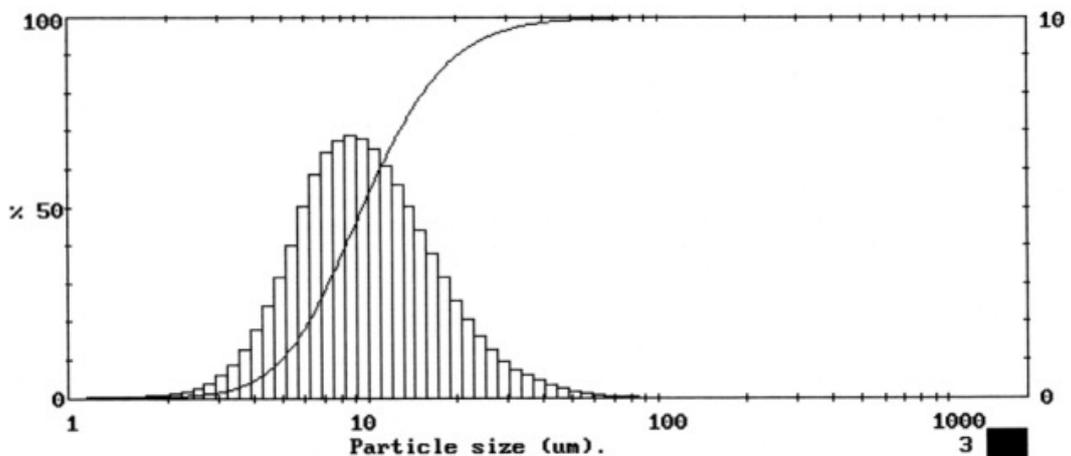
**J3 : Poudre pré-alliée Cu 83% Al 13% Ni 4%**

High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	Span
600	100	203	99.3	68.5	96.8	23.1	79.2	7.82	19.1	2.64	1.5	D[4,3]
544	100	184	99.0	62.1	96.5	21.0	73.7	7.08	15.8	2.39	1.2	20.51µm
493	100	166	98.8	56.2	96.2	19.0	67.6	6.42	12.8	2.17	0.9	
446	100	151	98.5	50.9	95.9	17.2	61.2	5.82	10.4	1.97	0.7	D[3,2]
404	100	137	98.2	46.2	95.3	15.6	54.6	5.27	8.4	1.78	0.6	10.63µm
366	100	124	98.0	41.8	94.6	14.1	48.1	4.77	6.6	1.61	0.5	
332	99.9	112	97.8	37.9	93.6	12.8	42.0	4.33	5.2	1.46	0.4	D[v,0.9]
301	99.9	102	97.6	34.3	92.2	11.6	36.5	3.92	4.1	1.32	0.3	30.87µm
273	99.8	92.1	97.4	31.1	90.2	10.5	31.4	3.55	3.2	1.20	0.2	
247	99.7	83.4	97.2	28.2	87.4	9.52	26.9	3.22	2.5			D[v,0.1]
224	99.5	75.6	97.0	25.5	83.8	8.63	22.8	2.92	1.9			5.71µm
Source = :Sample   Beam length = 2.2 mm   Model indp   D[v,0.5]												
Residual = 0.686 %   14.56µm												
Focal length = 300 mm   Obscuration = 0.2038   Volume Conc. = 0.0367%												
Presentation = fnhf   Volume distribution   Sp.S.A 0.5644 m <sup>2</sup> /cc.   Shape OFF												



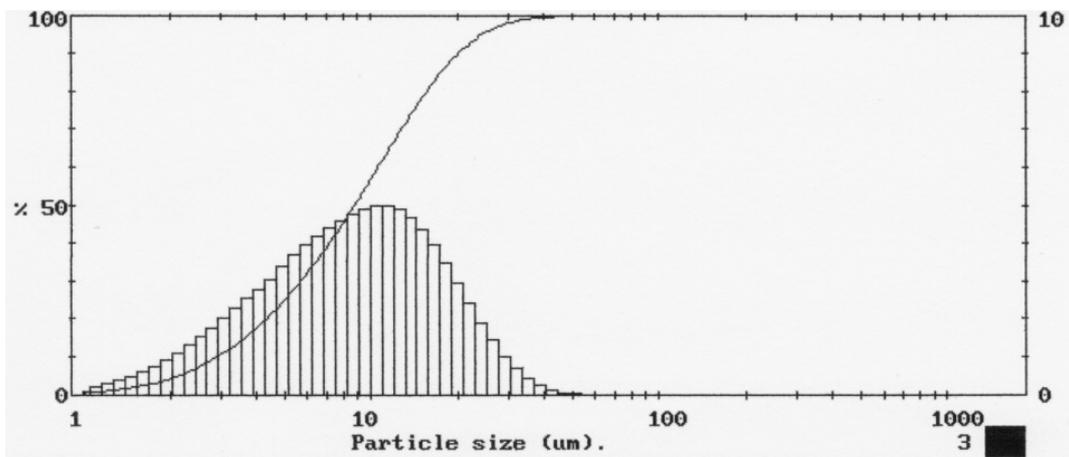
J4 : Poudre de nickel

High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	Span
180	100	64.4	99.8	23.0	93.0	8.25	39.9	2.95	1.5	1.06	0.1	D[4,3]
164	100	58.7	99.7	21.0	91.0	7.51	33.1	2.69	1.1	0.96	0.1	11.58µm
149	100	53.4	99.6	19.1	88.4	6.84	26.7	2.45	0.8	0.88	0.1	
136	100	48.7	99.4	17.4	85.2	6.23	20.8	2.23	0.6	0.80	0.0	D[3,2]
124	100	44.3	99.1	15.9	81.4	5.67	15.8	2.03	0.5	0.73	0.0	8.24µm
113	100	40.4	98.8	14.4	77.0	5.17	11.7	1.85	0.4	0.66	0.0	
103	100	36.8	98.3	13.2	72.0	4.71	8.5	1.68	0.3	0.60	0.0	D[v,0.9]
93.6	100	33.5	97.7	12.0	66.4	4.29	6.1	1.53	0.2	0.55	0.0	20.21µm
85.2	99.9	30.5	96.9	10.9	60.2	3.91	4.3	1.40	0.2	0.50	0.0	
77.6	99.9	27.8	96.0	9.94	53.7	3.56	3.0	1.27	0.1			D[v,0.1]
70.7	99.9	25.3	94.7	9.05	46.8	3.24	2.1	1.16	0.1			4.93µm
Source = :Sample   Beam length = 2.2 mm   Model indp   D[v,0.5]												
Residual = 0.627 %   9.45µm												
Focal length = 100 mm   Obscuration = 0.1824   Volume Conc. = 0.0252%												
Presentation = fnhf   Volume distribution   Sp.S.A 0.7278 m <sup>2</sup> /cc.   Shape OFF												



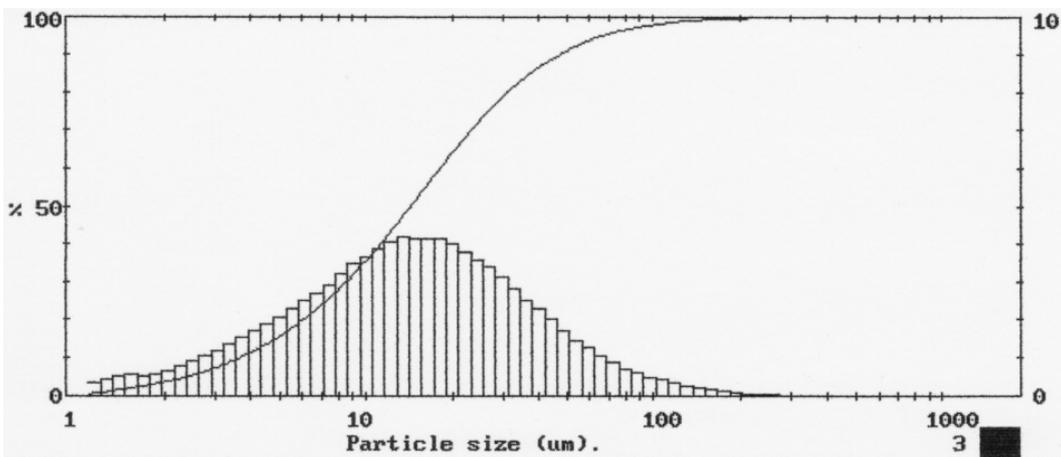
J5 : Poudre de graphite « standard »

High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	Span		
180	100	64.4	100	23.0	93.9	8.25	47.4	2.95	10.2	1.06	0.7	D[4,3]		
164	100	58.7	100	21.0	91.5	7.51	42.7	2.69	8.4	0.96	0.6	10.35µm		
149	100	53.4	100	19.1	88.5	6.84	38.3	2.45	6.9	0.88	0.4			
136	100	48.7	100	17.4	85.0	6.23	34.1	2.23	5.6	0.80	0.3	D[3,2]		
124	100	44.3	99.9	15.9	81.0	5.67	30.1	2.03	4.5	0.73	0.3	5.87µm		
113	100	40.4	99.8	14.4	76.7	5.17	26.3	1.85	3.5	0.66	0.2			
103	100	36.8	99.5	13.2	72.0	4.71	22.9	1.68	2.8	0.60	0.2	D[v,0.9]		
93.6	100	33.5	99.0	12.0	67.1	4.29	19.9	1.53	2.2	0.55	0.1	19.98µm		
85.2	100	30.5	98.3	10.9	62.0	3.91	17.1	1.40	1.7	0.50	0.1			
77.6	100	27.8	97.3	9.94	57.0	3.56	14.5	1.27	1.3			D[v,0.1]		
70.7	100	25.3	95.9	9.05	52.1	3.24	12.2	1.16	1.0			2.92µm		
Source = :Sample												Beam length = 2.2 mm	Model indp	D[v,0.5]
												Residual = 2.587 %		8.69µm
Focal length = 100 mm				Obscuration = 0.2757				Volume Conc. = 0.0287%						
Presentation = fnhf				Volume distribution				Sp.S.A 1.0213 m <sup>2</sup> /cc.				Shape OFF		



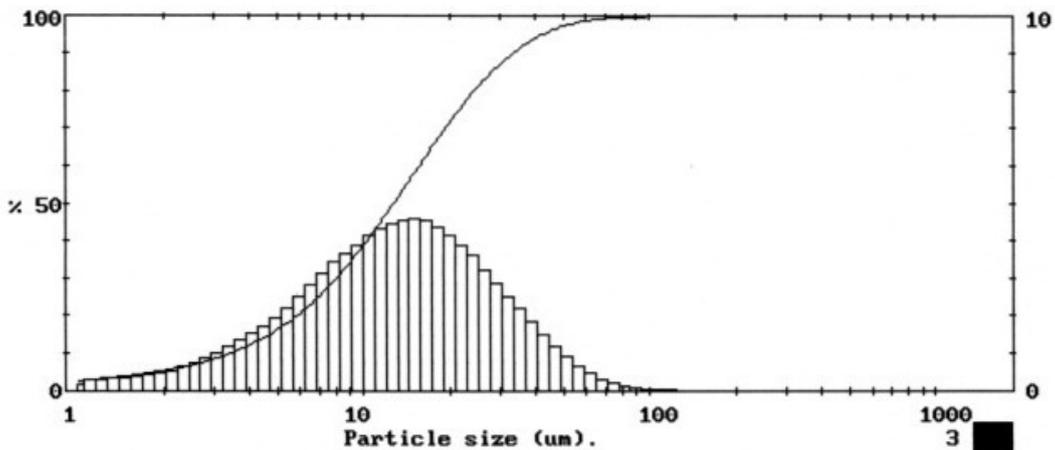
J6 : Poudre de graphite expansé

High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	Span		
												3.00		
600	100	203	99.9	68.5	95.5	23.1	70.2	7.82	27.3	2.64	6.0	D[4,3]		
544	100	184	99.8	62.1	94.4	21.0	66.4	7.08	24.3	2.39	5.1	21.56µm		
493	100	166	99.6	56.2	93.2	19.0	62.3	6.42	21.6	2.17	4.2			
446	100	151	99.5	50.9	91.7	17.2	58.2	5.82	19.1	1.97	3.6	D[3,2]		
404	100	137	99.3	46.2	90.0	15.6	54.0	5.27	16.8	1.78	3.0	7.92µm		
366	100	124	99.0	41.8	87.9	14.1	49.9	4.77	14.7	1.61	2.5			
332	100	112	98.6	37.9	85.6	12.8	45.7	4.33	12.8	1.46	1.9	D[v,0.9]		
301	100	102	98.2	34.3	83.1	11.6	41.6	3.92	11.1	1.32	1.4	46.27µm		
273	100	92.1	97.7	31.1	80.3	10.5	37.7	3.55	9.6	1.20	0.9			
247	99.9	83.4	97.1	28.2	77.2	9.52	34.0	3.22	8.2			D[v,0.1]		
224	99.9	75.6	96.4	25.5	73.8	8.63	30.5	2.92	7.0			3.66µm		
Source = :Sample												Beam length = 2.2 mm	Model indp	D[v,0.5]
												Residual = 0.721 %		14.18µm
Focal length = 300 mm				Obscuration = 0.1892				Volume Conc. = 0.0252%						
Presentation = fnhf				Volume distribution				Sp.S.A 0.7575 m <sup>2</sup> /cc.				Shape OFF		



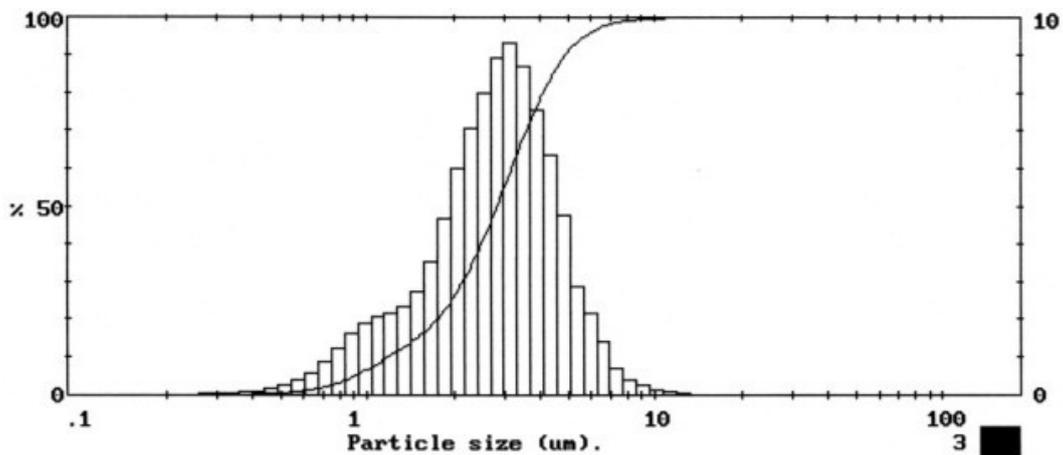
J7 : Poudre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oxyde d'aluminium)

High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	Span						
180	100	64.4	99.1	23.0	78.0	8.25	31.3	2.95	8.3	1.06	2.9	D[4,3]
164	100	58.7	98.6	21.0	74.1	7.51	27.8	2.69	7.5	0.96	2.5	16.13µm
149	100	53.4	98.0	19.1	69.9	6.84	24.7	2.45	6.7	0.88	2.2	
136	100	48.7	97.0	17.4	65.5	6.23	21.8	2.23	6.1	0.80	2.0	D[3,2]
124	100	44.3	95.8	15.9	61.0	5.67	19.3	2.03	5.5	0.73	1.7	6.02µm
113	99.9	40.4	94.3	14.4	56.4	5.17	17.1	1.85	5.0	0.66	1.5	
103	99.9	36.8	92.5	13.2	51.8	4.71	15.1	1.68	4.6	0.60	1.2	D[v,0.9]
93.6	99.9	33.5	90.3	12.0	47.3	4.29	13.4	1.53	4.2	0.55	1.0	33.14µm
85.2	99.8	30.5	87.7	10.9	43.0	3.91	11.9	1.40	3.8	0.50	0.7	
77.6	99.6	27.8	84.9	9.94	38.9	3.56	10.5	1.27	3.5			D[v,0.1]
70.7	99.4	25.3	81.6	9.05	34.9	3.24	9.3	1.16	3.2			3.42µm
Source = :Sample		Beam length = 2.2 mm		Model indp		D[v,0.5]						
		Residual = 0.327 %				12.67µm						
Focal length = 100 mm		Obscuration = 0.2414		Volume Conc. = 0.0252%								
Presentation = fnhf		Volume distribution		Sp.S.A 0.9962 m <sup>2</sup> /cc.		Shape OFF						



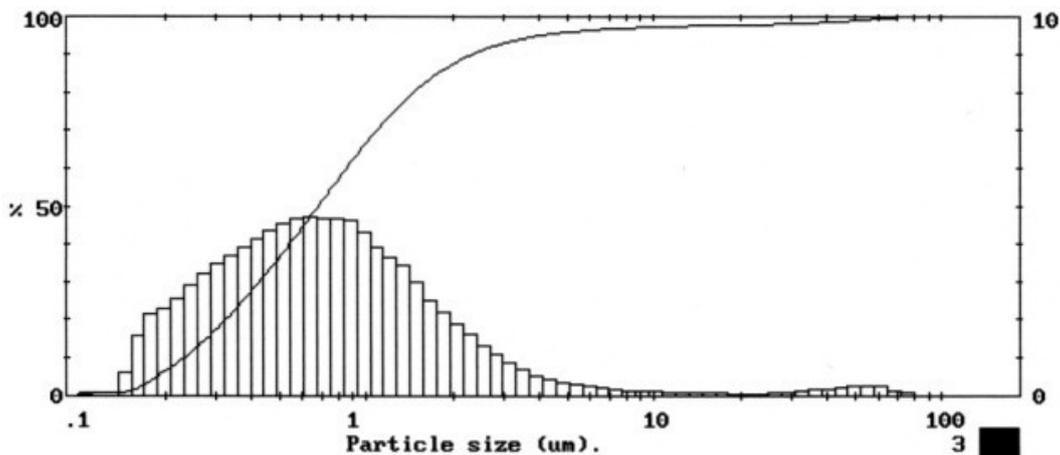
J8 : Poudre Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (carbure de chrome)

High Under	High Under	High Under	High Under	High Under	High Under	Span
Size %	Size %	Size %	Size %	Size %	Size %	1.30
80.0 100	24.9 100	7.75 99.0	2.41 38.1	0.75 2.6	0.23 0.0	D[4,3]
71.9 100	22.4 100	6.97 98.3	2.17 31.0	0.68 1.7	0.21 0.0	2.99µm
64.7 100	20.1 100	6.27 96.9	1.95 24.9	0.61 1.1	0.19 0.0	
58.2 100	18.1 100	5.64 94.7	1.75 20.2	0.55 0.7	0.17 0.0	D[3,2]
52.3 100	16.3 100	5.07 91.8	1.58 16.7	0.49 0.5	0.15 0.0	2.20µm
47.1 100	14.6 100	4.56 87.0	1.42 13.9	0.44 0.3	0.14 0.0	
42.3 100	13.2 100	4.10 80.7	1.28 11.6	0.40 0.2	0.12 0.0	D[v,0.9]
38.1 100	11.8 99.9	3.69 73.1	1.15 9.4	0.36 0.1	0.11 0.0	4.84µm
34.2 100	10.7 99.9	3.32 64.4	1.03 7.3	0.32 0.1	0.10 0.0	
30.8 100	9.58 99.7	2.98 55.0	0.93 5.4	0.29 0.1		D[v,0.1]
27.7 100	8.62 99.4	2.68 46.1	0.83 3.8	0.26 0.0		1.18µm
Source = :Sample   Beam length = 2.2 mm   Model indp						D[v,0.5]
Residual = 0.406 %						2.81µm
Focal length = 45 mm		Obscuration = 0.2311		Volume Conc. = 0.0087%		
Presentation = fnhf		Volume distribution		Sp.S.A 2.7320 m <sup>2</sup> /cc.		Shape OFF



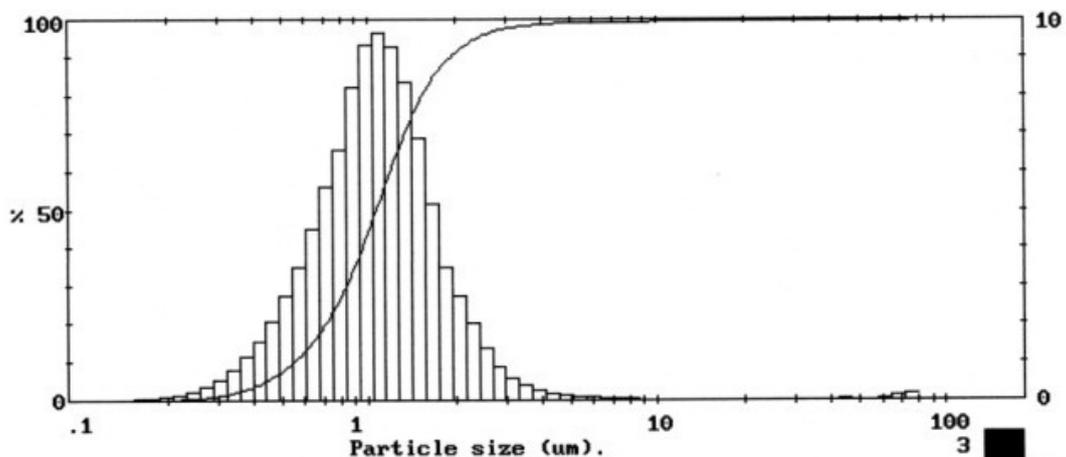
**J9 : Poudre SiC (carbure de silicium)**

High	Under	High	Under	High	Under	High	Under	High	Under	High	Under	Span
Size	%	Size	%	Size	%	Size	%	Size	%	Size	%	
80.0	100	24.9	98.1	7.75	97.1	2.41	90.7	0.75	54.6	0.23	10.1	D[4,3]
71.9	99.9	22.4	98.0	6.97	96.9	2.17	89.1	0.68	50.0	0.21	7.5	1.99µm
64.7	99.8	20.1	98.0	6.27	96.7	1.95	87.2	0.61	45.2	0.19	5.2	
58.2	99.5	18.1	97.9	5.64	96.4	1.75	85.0	0.55	40.5	0.17	3.0	D[3,2]
52.3	99.2	16.3	97.8	5.07	96.1	1.58	82.4	0.49	36.0	0.15	1.4	0.50µm
47.1	99.0	14.6	97.8	4.56	95.7	1.42	79.4	0.44	31.6	0.14	0.8	
42.3	98.8	13.2	97.7	4.10	95.3	1.28	76.0	0.40	27.4	0.12	0.8	D[v,0.9]
38.1	98.6	11.8	97.6	3.69	94.7	1.15	72.3	0.36	23.5	0.11	0.8	2.30µm
34.2	98.4	10.7	97.5	3.32	94.0	1.03	68.3	0.32	19.7	0.10	0.8	
30.8	98.3	9.58	97.4	2.98	93.2	0.93	64.0	0.29	16.3			D[v,0.1]
27.7	98.2	8.62	97.2	2.68	92.1	0.83	59.3	0.26	13.0			0.23µm
Source = :Sample    Beam length = 2.2 mm    Model indp    D[v,0.5]												
Residual = 0.790 %    0.68µm												
Focal length = 45 mm    Obscuration = 0.2394    Volume Conc. = 0.0021%												
Presentation = fnhf    Volume distribution    Sp.S.A 12.0177 m <sup>2</sup> /cc.    Shape OFF												



J10 : Poudre WC (carbure de tungstène)

High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	High Under Size %	Span	
80.0	100	24.9	99.6	7.75	99.4	1.28	
71.9	99.8	22.4	99.6	6.97	99.4	D[4,3]	
64.7	99.7	20.1	99.5	6.27	99.3	1.47µm	
58.2	99.7	18.1	99.5	5.64	99.3	D[3,2]	
52.3	99.6	16.3	99.5	5.07	99.2	0.92µm	
47.1	99.6	14.6	99.5	4.56	99.0		
42.3	99.6	13.2	99.5	4.10	98.9	D[v,0.9]	
38.1	99.6	11.8	99.5	3.69	98.6	1.91µm	
34.2	99.6	10.7	99.5	3.32	98.2		
30.8	99.6	9.58	99.4	2.98	97.6	D[v,0.1]	
27.7	99.6	8.62	99.4	2.68	96.7	0.55µm	
Source = :Sample						Beam length = 2.2 mm	Model indp
						Residual = 0.718 %	D[v,0.5]
Focal length = 45 mm						Obscuration = 0.3024	Volume Conc. = 0.0050%
Presentation = fnhf						Volume distribution	Sp.S.A 6.5391 m <sup>2</sup> /cc.   Shape OFF



# **Annexe K :**

# **Programme de**

# **frittage du four**

# **ECM**

PROGRAMME N° 2

Date : 08.05.2008

Opérateur SonnVinc / Scn

Nombre de segments : 6

**Segment 1**

Type : Rampe  
°C/min 10  
T°C : 400

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin
	X				X	
X		X	X	X		X

**Segment 6**

Type : Fin  
T°C :

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin
						X
X	X	X	X	X	X	

**Segment 2**

Type : Palier  
min 60  
T°C : 400

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin
	X				X	
X		X	X	X		X

**Segment 7**

Type :  
T°C :

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin

**Segment 3**

Type : Rampe  
°C/min 5  
T°C : 950

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin
	X				X	
X		X	X	X		X

**Segment 8**

Type :  
T°C :

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin

**Segment 4**

Type : Palier  
min 60  
T°C : 950

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin
	X				X	
X		X	X	X		X

**Segment 9**

Type :  
T°C :

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin

**Segment 5**

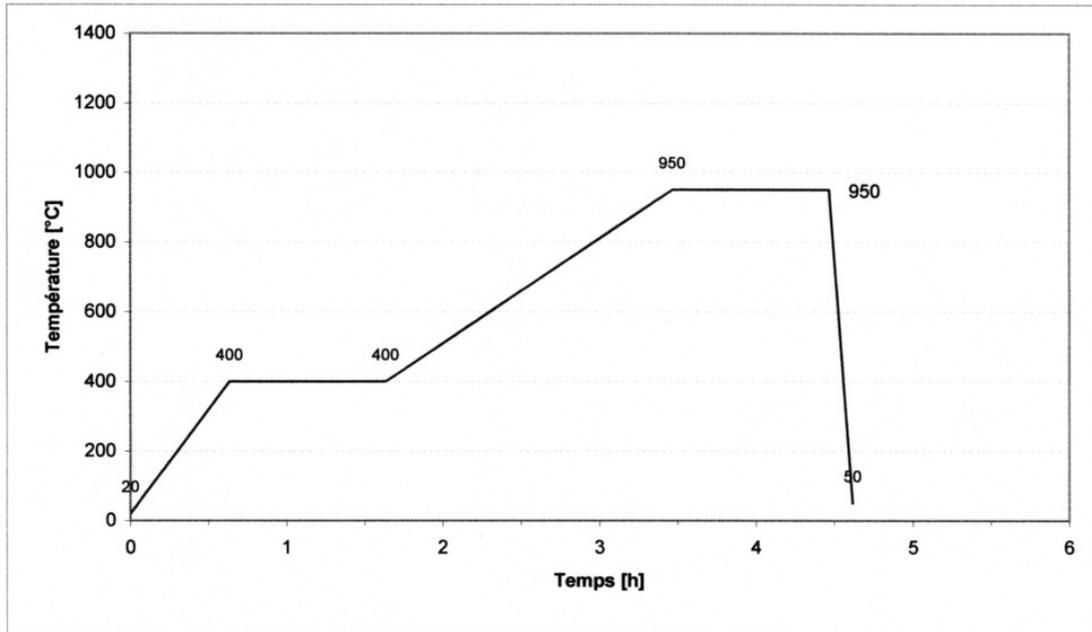
Type : Rampe  
°C/min 100  
T°C : 50

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin
	X				X	
X	X	X	X	X		X

**Segment 10**

Type :  
T°C :

Vi.	Ch.	N2	Ba.	Ar	H2	Fin



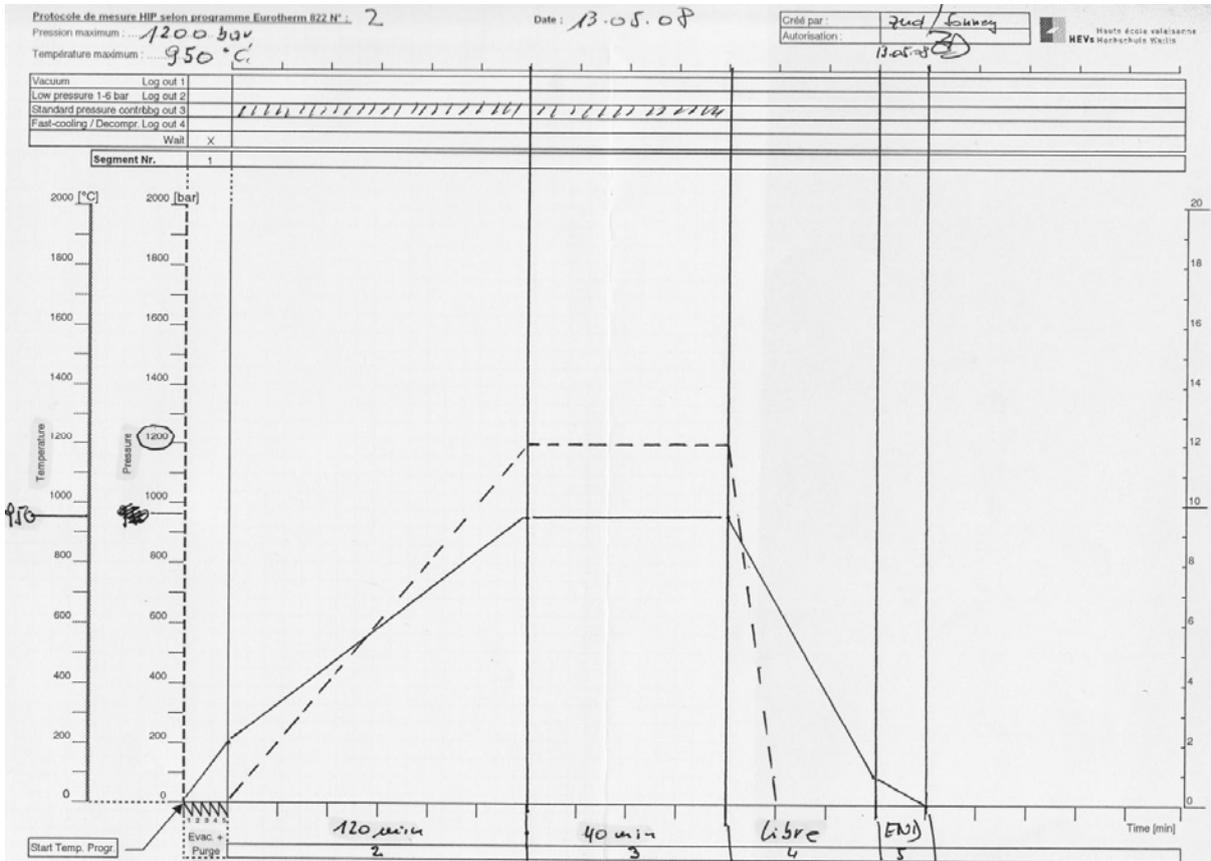
# **Annexe L :**

# **Programme du four**

# **Eurotherm 822 HIP-**

# **ABRA**

Program N° : 2	Process N° : 178				Créé par : Zud/Sonney	HEVA Haute école valaisanne Hochschule Wallis					
Date : 13.05.08					Autorisation : Zud						
EUROTHERM 822			EUROTHERM 810			ACCUMULATEUR/AKKUMULATOR					
Nombre	SERVO : YES / NO	FSH	DVH	GAS	Set POINT	ALARM 1	ALARM 2	Pression [bar] bouteille début:	Pression [bar] bouteille fin:		
1	Yes	2050	500	Ar	1200 bar	1205 bar	205 bar	190	180	165	
END LOOP											
Type de segment	RAMP	S=1	S=2	S=3	S=4	S=5	S=6	S=7	S=8	S=9	S=0
	DWELL										
	STEP										
	END										
Unité de temps [unité]	min										
	hour										
RAMP	Ramp [°C/.....]	20	20		50						
	To Level [°C]	200	950		80						
DWELL	Time [unit]			40							
STEP	To Segment										
	Repeat										
SHUTDOWN	Yes										
	No										
OPTIONS	Options										
	No options										
	Holdback [°C]	50	50	50	150						
RELAY 1	Alarm										
	ON / OFF										
RELAY 2	ALARM										
	ON / OFF										
PID TERMS ?	Defaults										
	Special										
Default Value Log out = OFF	LOGIC I/O										
	LOG OUT 1										
	LOG OUT 2										
	LOG OUT 3										
	LOG OUT 4										
	WAIT										
Remarque/déroulement -->											

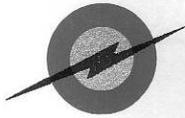


# **Annexe M :**

# **Data-sheet des**

# **poudres**

Poudre pré-alliée : Cu 81.3% Al 14.1% Ni4.6



**INNOMET POWDERS**



MATERIAL TEST CERTIFICATE

QC – F 008  
Rev: 00

Date	04.10.2008
Batch No	CAN001/1008
Customer	HES SO-// VALAIS, DESIGN & MATERIALS, GENEVA. SWITZERLAND
Material	Cu Al Ni Alloy
Chemistry	Cu 81.3% Al 14.1% Ni 4.6%
Size	-325#
Apparent density	2.08 g/cc
Flow rate	Poor
Quantity	10 kg

Note: This material is susceptible to oxidation. If seal is broken, store in an air-tight container.

In – Charge Quality Control

*K. K. Sane*

For PADMASREE ENTERPRISES

**Poudre de nickel**

**NOVAMET**

681 Lawlins Road, Wyckoff, NJ 07481  
(201) 891-7976

Purchase Order No. \_\_\_\_\_  
Customer Product ID \_\_\_\_\_  
Amount Shipped \_\_\_\_\_

ali

**CERTIFICATE OF ANALYSIS**  
**NICKEL SPHERES - TYPE 4SP -10 MICRON**  
**LOT NO. 05055-10**

**CHEMISTRY:**

C	560 PPM
O <sub>2</sub>	450 PPM
Fe	20 PPM
S	2 PPM

**APPARENT DENSITY:** 3.51 g/cm<sup>3</sup>

**TAPPED DENSITY:** 5.26 g/cm<sup>3</sup>

**FISHER SIZE:** 7.4 microns

**SURFACE AREA:** 0.19 m<sup>2</sup>/g

**SCREEN ANALYSIS:**

+250	0.0 %
-250 +325	0.0 %
-325 +400	0.0 %
-400	100.0 %

**SIZE DISTRIBUTION (MICROTRAC):**

LESS THAN	15.6 MICRONS	100.0 %
LESS THAN	11.0 MICRONS	91.4 %
LESS THAN	7.8 MICRONS	64.3 %
LESS THAN	5.5 MICRONS	28.8 %
LESS THAN	3.9 MICRONS	7.0 %
LESS THAN	2.8 MICRONS	2.6 %
LESS THAN	1.9 MICRONS	0.4 %
LESS THAN	1.4 MICRONS	0.0 %
d10	4.1 microns	
d50	6.9 microns	
d90	10.8 microns	

**Poudre de cuivre**

 <p><b>Alfa Aesar</b><sup>®</sup> A Johnson Matthey Company</p>	<p>Alfa Aesar GmbH &amp; Co KG  T: +49-721-84007-260/270/280  F: +49-721-84007-300  E: EuroSales@alfa.com  www.alfa.com</p>	<p>Persönlich haftende Gesellschafterin  Johnson Matthey Verwaltungsgesellschaft  Sitz Emmerich, AG Kleve B 3448  Geschäftsführer: Ian Huddart  Hauptsitz: Emmerich, AG Kleve A 1232</p>
--	---	--

## Certificate of Analysis

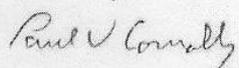
**Copper powder, -325 mesh, 10% max +325 mesh, 99% (metals basis)**

**Stock Number: 13990**  
**Lot Number: E18Q74**

**Analysis**

Copper	99.64 %
Hydrogen loss	0.13 %
Apparent density	2.47 g/cm <sup>3</sup>
Sieve analysis	
+100 mesh	0 %
-100+140 mesh	0.2 %
-140+200 mesh	0.8 %
-200+325 mesh	5.1 %
-325 mesh	93.9 %
Green strength at 12 TSI	2294

Certified by:



Quality Control

**Poudre de carbure de chrome**



**LONDON & SCANDINAVIAN METALLURGICAL CO LIMITED**



45 Wimbledon Hill Road, London SW19 7LZ, England.

Fax. 44 181 947 2986 All Depts.  
 Tel. 44 181 947 1221 All Depts.  
 Fax. 44 181 879 7825 Export Shipping.  
 Tel. 44 181 971 3541 Export Shipping.

**CERTIFICATE OF ANALYSIS**

		Customer's Order No. O/N ZUD099	Contract No. SZW0951	Date 30 Oct 98
Shipping Marks SZW.0951 ON ZUD099 CHROMIUM CARBIDE NETT 5 KILOS INGENIEURSCHULE WALLIS ROUTE DU RAWYL 47 1950 SION SWITZERLAND 1	Number and Kind of Package 1 DRUM KG 5 kg nett			
	Material CHROMIUM CARBIDE			

**Analysis Details**

BATCH CRC/0452J

CR 85.63 % (BY DIFFERENCE)  
 AL 0.15 %  
 FE 0.36 %  
 P < 50 PPM  
 S 0.01 %  
 SI 0.10 %  
 TC 13.75 %

SIZE 1.63 MICRON MEASURED BY FSSS

## Poudre de carbure de tungstène

INSPECTION CERTIFICATE B		DIN 10 204-3.1B	
To:	Hes-so/VALAIS		
Material:	WC-FD 06		
Lot:	L27405	Customer Order-No:	STA-08-060
Quantity:	15,0 kg	Treibacher Order-No:	2800001307/10
Date:	26.03.2008	Specification:	P-2-WC Rev.:1 (WC-FD 06)
PHYSICAL	FSSS	0,60	µm
CHEMICAL	Al	< 0,0010	%
	C tot	6,17	%
	C free	0,03	%
	Ca	< 0,0020	%
	Cr	< 0,0020	%
	Cu	< 0,0010	%
	Fe	< 0,015	%
	K	< 0,0015	%
	Mo	< 0,01	%
	Na	< 0,0015	%
	Ni	< 0,0010	%
	O	0,14	%
	Si	< 0,0020	%

Note : les certificats des autres poudres n'étant pas disponibles, seules les données inscrites sur les récipients ont été prises en compte (chap 3.1.3 de la partie 1 du rapport)