

Chapitre 6 : Mise en forme des poudres

LE FRITTAGE

INTRODUCTION

Le frittage, ou métallurgie des poudres, permet d'obtenir des pièces de compositions très diverses avec une grande précision géométrique, éliminant souvent toute autre opération d'usinage. On obtient des pièces pesant plusieurs kilogrammes (tambours de freins) et pouvant résister à des efforts mécaniques importants. On devrait rapidement aboutir à la production d'engrenages de transmission frittés.

Une amélioration importante a été réalisée par l'utilisation de presses « isostatiques » comportant une chambre flexible permettant une répartition homogène du métal et une densité constante.

On peut également fabriquer des pièces plus importantes par forgeage d'ébauches frittées, ce qui permet d'associer les avantages des deux procédés et d'obtenir des pièces à structure fibrée.

La métallurgie des poudres est aussi ancienne que l'art des potiers et des céramistes. Cependant, ce qui n'était que techniques ancestrales purement empiriques s'est transformé en une discipline scientifique dans les années 1930, dès qu'on a commencé à comprendre les phénomènes observés. Cette compréhension est d'autant plus nécessaire que les techniques relevant de la métallurgie des poudres présentent un grand intérêt pour certaines fabrications industrielles : préparation de céramiques et de métaux réfractaires, de pièces mécaniques structurales, de coussinets, de filtres, de barrières de diffusion, de combustibles nucléaires.

La métallurgie des poudres diffère de la plupart des techniques métallurgiques en ce qu'elle n'implique jamais la fusion totale du matériau mis en œuvre. Elle est employée soit parce qu'elle est un moyen commode de produire certains métaux ou alliages dotés de propriétés physiques ou mécaniques particulières (élaboration de métaux réfractaires, tel le tungstène, d'alliages ou de pseudo-alliages de deux matériaux non miscibles à l'état liquide, comme le cuivre et le graphite, ou encore de pièces poreuses dans toute leur masse), soit parce qu'elle est une méthode de fabrication relativement économique quand un grand nombre de petites pièces mécaniques identiques est requis. Elle permet en outre d'obtenir directement les pièces à la forme voulue, avec peu ou pas de finition.

L'opération thermique au cours de laquelle s'effectue la liaison des particules de poudres en une masse suffisamment cohérente pour résister aux contraintes rencontrées en service s'appelle le frittage. Il en existe deux types distincts : le premier est décrit comme le frittage à l'état solide (sans ou avec charge), parce qu'il s'effectue à une température telle qu'il n'y a fusion d'aucun des constituants du système pendant l'opération ; le second type, connu sous le vocable de frittage en phase liquide, se produit lorsqu'on est en présence d'un mélange de poudres de métaux à bas et à haut point de fusion ; la température de frittage est supérieure à la température de fusion du composant le plus facilement fusible, de telle sorte que ce dernier baigne la phase solide résiduelle pendant tout ou partie de la durée de l'opération.

6.1. Fabrication des poudres

Les poudres utilisées pour le frittage doivent respecter certaines spécifications, comme le diamètre des grains, leur forme, leur surface spécifique, leur composition. Aussi, certaines précautions doivent être prises au cours de leur fabrication.

6.1.1. Méthodes mécaniques

Les méthodes mécaniques s'appliquent essentiellement aux poudres métalliques. La plus utilisée est le broyage à l'aide d'appareils à marteaux ou à boulets. Si le métal est fragile, il est aisément brisé en petits granules. Les temps de broyage sont généralement compris entre une et cent heures au plus. Si le métal est ductile, on obtient, par concassage, de petites paillettes peu adaptées à la fabrication de pièces par la métallurgie des poudres (exception faite de certains produits particuliers comme l'aluminium S.A.P.).

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

Un avantage des méthodes mécaniques est de s'appliquer au cas des poudres d'alliages métalliques contenant deux ou plusieurs constituants ; on peut fabriquer ainsi des poudres de laiton (cuivre-zinc), de bronze (cuivre-étain) et d'acier (fer-carbone).

6.1.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont utilisables pour un grand nombre de métaux. La plus employée est la réduction d'un composé (généralement un oxyde, plus rarement un sulfure ou un chlorure) par un agent chimique (gaz, liquide ou solide) qui fractionne le composé en métal à l'état de fins granules et en un sous-produit qui peut être éliminé. Si le composé métallique initial est un solide, la dimension des granules du métal résultant dépend fortement de la morphologie du composé de départ. Quand le sous-produit de la réduction est gazeux, son élimination s'effectue directement par le gaz porteur ou à l'aide d'une installation à vide. La réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène (à 350 °C) en cuivre métallique et vapeur d'eau en est un exemple. Le sous-produit peut être aussi un solide ou un liquide qui se solidifie au cours du refroidissement depuis la température de réduction, comme dans le cas de la réduction du tétrachlorure de titane par le magnésium à 900 °C ; le chlorure de magnésium fondu se solidifie entre les particules de titane et peut être soit dissous, à l'aide d'une solution d'acide dilué, soit fondu et distillé sous vide.

Une autre méthode chimique largement utilisée est l'électrolyse d'une solution liquide d'un sel du métal désiré. Ce procédé est similaire à l'électrodéposition, mais les conditions de courant et de température sont ajustées de façon à produire un dépôt métallique qui puisse être gratté ou broyé (ou les deux à la fois) pour obtenir la poudre : les poudres de nickel, de cuivre et de fer sont souvent obtenues par ce procédé. Les poudres de titane, de zirconium et d'uranium sont préparées par électrolyse ignée des chlorures fondus.

Une autre méthode également très employée est la décomposition des complexes carbonylés de métaux comme le fer et le nickel. Pour obtenir des poudres de fer par ce procédé, on réduit tout d'abord l'oxyde à basse température ; le fer réduit est ensuite traité par l'oxyde de carbone sous une pression de 4 à 15 mégapascals entre 100 et 200 °C.

Le fer-carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ obtenu est condensé par refroidissement, puis dissocié thermiquement. En jouant sur les conditions de la dissociation, on peut régler la finesse de la poudre. **Le tableau 1 rassemble certains procédés utilisés pour obtenir ces poudres.**

Les méthodes chimiques sont aussi employées dans le cas des oxydes. Par exemple, les poudres de bioxyde d'uranium sont obtenues par réduction à basse température des oxydes UO_3 ou U_3O_8 provenant eux-mêmes de la calcination d'un uranate d'ammonium. Un autre oxyde, la zircone, est très utilisé en raison de ses propriétés réfractaires ; il est surtout employé à l'état stabilisé en phase cubique par des additions de chaux ou de magnésie. Étant donné la faible réactivité, même à haute température, des oxydes réfractaires cristallisés, on ne mélange pas les poudres par broyage mécanique, mais on prépare la zircone stabilisée par coprécipitation à l'état amorphe. Les oxydes hydratés ou les hydroxydes sont précipités, par exemple par l'ammoniaque, à partir d'une solution aqueuse des sels des deux composants considérés. Le gel obtenu est ensuite traité et calciné pour cristalliser le produit.

6.1. Théorie du frittage

Le but du frittage est d'obtenir à partir des poudres un solide plus ou moins dense sans passer par l'état liquide (frittage d'une poudre de nature donnée), ou en maintenant à l'état solide au moins un des constituants du système (frittage en phase liquide d'un mélange de poudres). Dans le cas d'un frittage en phase solide, l'écart entre la température de traitement et la température de fusion est le plus souvent supérieur à 0,25 fois cette dernière.

Le phénomène du frittage est influencé par de nombreux facteurs : caractéristiques propres des poudres (morphologie, dimensions, pureté...), conditions du traitement thermique (température, durée, pression...) et atmosphère de traitement (vide, atmosphères protectrices diverses...).

6.2.1. Frittage en phase solide

La thermodynamique montre que, ce processus étant irréversible, l'enthalpie libre du système doit diminuer au cours de son évolution (cf. THERMODYNAMIQUE). Cette diminution résulte essentiellement d'une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules, puis surface des pores). On peut diviser le processus en deux stades : il y a d'abord formation de zones de raccordement, appelées « ponts » de soudure ou « cous », entre particules en contact, puis disparition progressive de la porosité résiduelle.

Formation des ponts

Les particules de poudres étant supposées sphériques, de rayon r uniforme, et tangentes entre elles, deux groupes de mécanismes ont été proposés à partir de ce modèle théorique, suivant que les centres des sphères ne se rapprochent pas (évaporation-condensation ou diffusion superficielle) ou se rapprochent (écoulement visqueux, diffusion en volume ou diffusion intergranulaire). Dans le second cas, les agglomérés présentent un retrait notable et la porosité résiduelle est progressivement éliminée.

Le mécanisme d'évaporation-condensation mis en évidence par W. D. Kingery lors de son étude du frittage de petites billes de chlorure de sodium est schématisé sur la figure 1. Pour établir la relation qui donne, à température donnée, la loi de croissance du rayon x du cou en fonction du temps (fig. 2), on tient compte du gradient de tension de vapeur qui existe entre les zones voisines de la surface convexe des sphères et les zones voisines de la surface concave du cou ; on écrit alors que la variation de volume de ce cou par unité de

temps est égale à la quantité de matière qui se condense à la surface de la zone de raccordement ; en utilisant l'équation de Langmuir et la formule de Kelvin, on arrive à l'expression :

dans laquelle x est le rayon du pont, r le rayon des particules de poudres, g l'enthalpie libre superficielle spécifique du matériau constituant les granules, p_0 la pression de vapeur au voisinage d'une surface plane de ce matériau, a_3 le volume d'un atome, d la densité, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, M le poids atomique du matériau considéré, R la constante des gaz parfaits et t le temps.

Le mécanisme d'écoulement visqueux est schématisé sur la figure 3. On parle d'écoulement plastique si l'évolution morphologique s'opère par glissement suivant des plans et des directions cristallographiques et d'écoulement visqueux dans les autres cas. Dans l'hypothèse d'un écoulement newtonien, le déplacement des atomes s'effectue sous l'effet d'un cisaillement proportionnel au gradient de vitesse, la constante de proportionnalité étant égale à la viscosité du matériau considéré. Pour trouver la loi de croissance d'un pont, on écrit que l'énergie dissipée par l'écoulement du matériau :

(d'après Frenkel) est égale au travail effectué par les forces de surface, soit :

En intégrant, il vient :

Le mécanisme mettant en jeu la diffusion en volume (fig. 4 a) est fondé sur l'existence de gradients de concentration en lacunes entre les zones situées au voisinage immédiat de la surface latérale du pont (de rayon de courbure r faible) et les zones voisines (qu'il s'agisse du volume des sphères ou de leur surface). Il existe en effet au voisinage d'une surface concave de rayon de courbure r une sursaturation (c'est-à-dire un excès de lacunes) égale à :

C_0 désignant la concentration en lacunes au voisinage d'une surface plane et a_3 , en première approximation, le volume d'une lacune. Il suffit d'écrire que la variation de volume du pont par unité de temps est égale à celle qui résulte du départ des lacunes en excédent qui quittent la zone du pont en traversant une surface S parallèle à la surface limitant ce pont ; on a :

J étant le flux de lacunes diffusant par unité de temps et de surface. Cela suppose donc qu'il existe un gradient de lacunes entre la surface latérale du pont et une surface voisine de rayon de courbure plus grand. Comme les lacunes échangent successivement leur position avec celle des atomes voisins, on aura un flux inverse d'atomes venant constituer le pont. Il existe plusieurs hypothèses relatives à la nature du chemin suivi par les lacunes ; en

particulier, N. Cabrera a supposé que la diffusion s'effectuait avec une symétrie cylindrique et il a abouti à la loi :

D_v étant le coefficient d'autodiffusion en volume. Une autre hypothèse est fondée sur le fait que les lacunes diffusent en volume, en système pseudo-cylindrique, depuis la surface latérale du pont vers la surface extérieure des sphères dont le rayon de courbure est supposé rester sensiblement constant et égal à r . On aboutit à l'expression :

Quel que soit le trajet suivi par les lacunes, on peut noter qu'à un coefficient numérique près, x est proportionnel à $t^{1/5}$.

Ces deux hypothèses ne tiennent pas compte du rapprochement possible des centres des sphères au fur et à mesure du développement du pont. On a aussi constaté expérimentalement qu'il existait très fréquemment un joint de grain dans le pont ; ce joint, séparant les volumes propres de chaque granule, a un rôle prépondérant puisqu'il sert de puits pour éliminer les lacunes ; un gradient de concentration en lacunes s'établit dans le joint entre le cœur du pont et la surface externe, entraînant un flux antagoniste d'atomes qui diffusent intergranulairement vers la surface externe (fig. 4 b). Tous calculs faits, on arrive alors à :

D_j étant le coefficient d'autodiffusion aux joints et d_j l'épaisseur du joint. Dans le mécanisme de diffusion superficielle, proposé par G. C. Kuczynski, on suppose que les lacunes excédentaires au voisinage de la surface latérale des ponts diffusent superficiellement vers la surface libre des sphères de rayon r . Des atomes de ces surfaces viennent les remplacer et contribuent de la sorte à la croissance des ponts. Les calculs proposés sont assez controversés. Kuczynski arrive à une loi de la forme :

D_s étant le coefficient d'autodiffusion superficielle et d_s l'épaisseur de la zone corticale intéressée par la diffusion.

Élimination des pores

Une fois les ponts de raccordement entre granules suffisamment développés, il existe entre eux des cavités résiduelles qu'il faut éliminer. On constate dans la pratique que, lors du frittage, la densité des agglomérés augmente progressivement en fonction du temps. Les mécanismes d'évaporation-condensation et de diffusion superficielle peuvent entraîner une modification de la morphologie des pores, mais ne peuvent pas diminuer leur volume. Seuls les mécanismes d'écoulement visqueux, de diffusion en volume et de diffusion intergranulaire peuvent rendre compte d'une telle réduction.

Les calculs sont simplifiés si l'on considère des modèles géométriques : pores cylindriques ou sphériques. Soit r le rayon d'un pore à l'instant t et r_0 son rayon initial ; on arrive, par exemple, à une relation du type :

si le mécanisme entrant en jeu est l'autodiffusion en volume et les pores sphériques ; les pores de petite taille disparaissent en premier et les plus gros augmentent de volume en

raison de l'existence de gradients de concentration en lacunes entre les petits pores et les plus gros.

Frittage en phase liquide

Dans le cas du frittage en phase liquide, l'aggloméré de départ est en réalité un mélange d'une poudre à haut point de fusion et d'assez fine granulométrie avec une poudre à plus bas point de fusion et de granulométrie quelconque. De nombreux phénomènes interviennent : diffusion en phase liquide, mouillage, remplissage des pores par la phase liquide, frittage entre particules solides en contact mutuel.

Si l'on suppose que le mouillage est parfait, lorsqu'on arrive à la température où l'un des deux éléments du système commence à fondre, les interfaces solide-gaz disparaissent. Ou bien les gaz enfermés primitivement dans les pores lors de la compression sont chassés vers l'extérieur, et il ne reste plus de pores à l'intérieur du compact, ou bien, et c'est le cas le plus probable, les gaz occlus constituent des bulles qui persistent plus ou moins longtemps dans le liquide. La pression interne qui règne dans ces bulles atteint une valeur considérable et crée une pression hydrostatique dans l'ensemble, permettant un déplacement des particules solides dans le liquide.

Lorsque le réarrangement des particules solides est terminé, ces dernières arrivent à être localement en contact les unes avec les autres, le liquide créant au voisinage des points de contact des « veines » liquides capables d'engendrer une pression capillaire. Cette pression a pour conséquence d'augmenter la solubilité du solide aux points de contact. Cette dissolution est complétée par une précipitation en des zones plus éloignées : c'est le mécanisme de dissolution-précipitation.

On observe parfois un dernier stade, appelé coalescence, qui correspond à la soudure de particules de la phase solide indépendamment du liquide, et à la croissance des grains. Le frittage en phase liquide présente un certain nombre d'avantages : durée de l'opération en général plus courte, pression de mise en forme préalable des agglomérés nettement réduite, meilleure possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions et, enfin, obtention relativement facile de densités très voisines de la densité théorique du métal.

6.3. Technologie du frittage

Les procédés utilisés peuvent être divisés en trois groupes : ceux qui correspondent aux métaux ductiles et à points de fusion relativement bas, tels l'argent, le cuivre et le fer ; ceux qui correspondent aux métaux réfractaires, tels le tungstène, le molybdène et le titane ; et ceux qui concernent la préparation de matériaux divers, tels les carbures (cf. TUNGSTÈNE), les nitrures, les oxydes, etc.

Métaux ductiles

Les pièces fabriquées à partir de poudres de métaux ductiles sont généralement pressées directement à leur forme d'utilisation. Elles sont constituées pour la plupart d'un alliage de deux ou de plusieurs métaux, tels le cuivre et l'étain, ou d'un mélange de poudres de deux métaux (ou plus) qui ne peuvent pas s'allier, tels le cuivre et le tungstène. Une pièce réalisée en alliage est le plus souvent élaborée en partant de poudres préallliées (pièces en laiton, en bronze, en ferronickel et en alliages fer-cuivre).

La préparation commence par le mélange des poudres avec un liant solide, tel le stéarate de zinc ; ce liant facilite le compactage et réduit le frottement entre granules de poudres ; on ajoute aussi parfois un lubrifiant pour réduire l'usure des outillages.

Un pressage ou un briquetage permet ensuite d'obtenir la forme désirée à la température ordinaire. Pour cela, on utilise, d'une part, une matrice en matériau résistant et dur et, d'autre part, un système de deux poinçons. Les pressions utilisées sont généralement comprises entre 160 et 800 mégapascals ; au cours du pressage, le volume de la poudre est réduit au moins de moitié : l'aggloméré a alors une densité atteignant 55 à 80 p. 100 de la densité théorique (matériau solide non poreux ayant la même composition). Les métaux ductiles se prêtent aisément à un tel compactage. On procède alors au frittage, qui se fait généralement sans phase liquide, ce qui réduit au minimum la déformation.

La résistance et la ténacité d'un tel produit fritté sont inférieures à celles du matériau fondu de même composition, en raison de la porosité inhérente à ce procédé. L'infiltration d'une pièce partiellement frittée augmente sa résistance. On peut également recourir à divers traitements thermiques complémentaires.

Les pièces compactées de métaux ductiles présentent un retrait de 1 à 10 p. 100 environ au cours du frittage. Quand il en est tenu compte dans le dessin des matrices, les pièces frittées peuvent être produites avec des tolérances de 0,3 à 1 p. 100 et peuvent être utilisées sans traitement ultérieur. Pour certaines applications, on surdimensionne légèrement les cotes extérieures de la pièce et on la comprime ensuite fortement pour l'amener aux dimensions correctes (technique de la double compression). Les dimensions intérieures, les contours extérieurs et certaines caractéristiques (alésage, filetage) qui ne peuvent être obtenus par mise en forme à la presse nécessitent des opérations ultérieures d'usinage sur la pièce frittée.

Les pièces destinées à être utilisées comme coussinets sont habituellement imprégnées d'une huile lubrifiante ou d'un matériau solide antifriction après mise sous vide primaire. En service, les pores contenant l'huile servent de réservoir permanent pour la lubrification du coussinet. Les pièces en « acier performant » doivent être réchauffées, puis trempées à l'huile ou à l'eau. Certaines pièces sont parfois recouvertes d'un dépôt électrolytique pour obtenir une surface résistant mieux à la corrosion ou ayant un aspect plus attrayant. Le tableau 2 donne quelques exemples de pièces élaborées à partir de poudres de métaux ductiles.

Métaux réfractaires

Les pièces en métal réfractaire (température de fusion supérieure à 1 600 °C environ) sont généralement mises en forme à partir de poudres. Les métaux réfractaires sont couramment utilisés à l'état pur ou avec de faibles quantités d'éléments d'addition. Le plus souvent, on élabore par frittage une barre ou un « lingot » qui est façonné ultérieurement pour obtenir du fil, du rond, des tubes ou des tôles. Cependant, quelques pièces en béryllium ou en titane sont faites directement à la forme voulue par pressage et par frittage des poudres, comme dans le cas des métaux ductiles.

La plupart des poudres de métaux réfractaires (niobium, tantale, molybdène et tungstène) doivent être compactées à température ordinaire avec un liant, de façon à avoir des ébauches plus solides. La poudre est tout d'abord mélangée avec 0,5 à 2 p.100 d'un liant, telle la paraffine dissoute dans un solvant volatil. Le solvant est évaporé par un chauffage modéré laissant une mince couche de liant sur chaque particule de poudre. La poudre est alors pressée.

L'aggloméré est ensuite préfritté dans une atmosphère neutre à environ 1 000 °C pour volatiliser le liant et obtenir une résistance mécanique suffisante pour toutes les manipulations ultérieures. Le second frittage est réalisé à haute température par passage d'un courant électrique intense à travers le métal. La quantité de courant est soigneusement contrôlée afin de rester en deçà de la température de fusion tout en réalisant le frittage dans un temps aussi court que possible. Le compact se déforme au cours de cette opération, ce qui ne présente pas d'inconvénient majeur puisqu'il est ensuite usiné mécaniquement ou forgé à chaud.

L'atmosphère utilisée doit non seulement empêcher toute oxydation du métal, mais aussi ne pas réagir avec celui-ci. L'hydrogène purifié constitue pour le molybdène et pour le tungstène une atmosphère satisfaisante. Le niobium et le tantale, fragilisés par l'hydrogène, sont frittés sous vide. Les lingots de molybdène et de tungstène obtenus sont fragiles ; une certaine ductilité peut être conférée par un écrouissage qui, de plus, réduit la porosité résiduelle. Les compacts doivent être tout d'abord forgés à chaud, puis forgés ou laminés successivement à des températures de plus en plus basses, jusqu'à ce que le laminage à froid en tôles ou l'étirage en fils soit possible.

Les opérations de pressage et de frittage peuvent être combinées en une seule en opérant par frittage sous charge au-dessus de la température de recristallisation. La matrice doit être alors constituée d'un matériau capable de supporter les hautes températures rencontrées dans ce mode de pressage. L'extrusion est dans ce cas plus pratique, car ce procédé est si rapide que la température de la matrice ne devient pas trop élevée, sauf à la surface immédiatement en contact avec la poudre. L'extrusion à chaud a été appliquée principalement au zirconium et au titane. Comme ces métaux s'oxydent quand ils sont exposés à l'air à haute température, la poudre est placée dans un conteneur en acier à parois très minces dans lequel on fait le vide. Le conteneur et la poudre sont chauffés et l'ensemble est alors extrudé. Le conteneur est ensuite éliminé par usinage.

On obtient un barreau cylindrique ou un tube dont le diamètre atteint parfois 5 à 7 cm et qui peut ultérieurement être déformé par laminage ou par tout autre procédé.

Quelques métaux réfractaires (titane, molybdène et tungstène) sont utilisés comme éléments d'alliages dans certaines nuances d'aciers. Ces métaux sont alliés au fer fondu dans une proportion approximativement égale pour former un matériau fragile qui est alors broyé en une poudre grossière, laquelle est ajoutée ensuite à l'acier fondu.

Frittage des oxydes

La mise en œuvre des techniques de la métallurgie des poudres pour la préparation de pièces constituées

d'oxydes réfractaires a pris une grande importance, depuis environ 1950, en raison de l'utilisation croissante de céramiques à base d'oxydes, comme l'alumine, la zircone stabilisée ou pure, la magnésie, la thoria, la glucine, l'oxyde d'uranium et les ferrites.

Les mécanismes fondamentaux qui régissent le frittage des oxydes sont généralement plus complexes que ceux des métaux. En outre, c'est plus particulièrement dans le domaine des cermets à base d'oxydes dont les températures de fusion sont élevées que le frittage sous charge a connu un grand développement. Par comparaison avec le frittage naturel, le frittage sous charge présente l'avantage de diminuer la durée de traitement, même si la température est plus basse, et d'obtenir des densités voisines de la densité théorique. Les mécanismes en sont encore relativement mal connus. On ne citera ici que deux exemples du frittage des oxydes : le frittage de l'alumine et celui du bioxyde d'uranium.

Frittage de l'alumine

Les deux modes de frittage, avec et sans compression, ont été utilisés pour l'alumine. Les résultats obtenus par frittage naturel montrent que le mécanisme essentiel correspond à la diffusion en volume. Des additions de tungstène et de molybdène lors du frittage dans une atmosphère humide modifient ce mécanisme : ces métaux sont aisément oxydés par la vapeur d'eau, et les oxydes formés donnent naissance avec l'alumine à un eutectique qui fond à basse température ; le frittage se produit alors en présence d'une phase liquide. En outre, une addition limitée (1 p. 100) de magnésie (MgO) inhibe le grossissement des grains et favorise la densification.

Au cours du frittage sous charge, les mécanismes mis en jeu semblent plus complexes : le glissement relatif des particules, la fragmentation, la déformation plastique et la diffusion peuvent en effet intervenir simultanément ou successivement. Il semble que la diffusion de l'oxygène soit le processus qui contrôle la cinétique de frittage, bien que les coefficients de diffusion calculés à partir des essais de frittage ne soient pas toujours en accord avec ceux qui sont déterminés directement à partir des expériences de diffusion.

Frittage du bioxyde d'uranium

Les études cinétiques de la densification au cours du frittage du bioxyde d'uranium révèlent trois stades. La distinction entre les deux premiers provient d'une modification de la forme géométrique du grain, ce qui entraîne un changement dans les formulations mathématiques des lois cinétiques. La transition entre ces deux stades s'effectue toutefois de façon continue sans modification de la localisation des pores et du mécanisme élémentaire. Au cours de ces deux premiers stades, la porosité est essentiellement ouverte et localisée aux joints des grains ; en revanche, pendant le dernier stade, les pores sont situés au cœur des grains et sont isolés les uns des autres.

Sur le plan des mécanismes, il semble que la diffusion de l'uranium contrôle la cinétique de frittage ; la diffusion intergranulaire est le processus prédominant pendant les deux premiers stades, alors que la diffusion en volume contrôle la cinétique de densification au cours du dernier.

WEKKIPEDIA

Le **frittage** est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une [poudre](#) sans la mener jusqu'à la [fusion](#). Sous l'effet de la chaleur, les grains se [soudent](#) entre eux, ce qui forme la [cohésion](#) de la pièce. Le cas le plus connu est celui de la cuisson des [poteries](#).

Au XXI^e siècle, le frittage est utilisé pour obtenir la consolidation de matériaux céramiques :

- il permet de maîtriser la densité de la matière ; comme on part d'une poudre et que celle-ci ne fond pas, on peut maîtriser la taille des grains de poudre ([granulométrie](#)) et la [densité](#) du matériau, selon le degré de [compactage](#) initial des poudres ou l'utilisation de dopants, ou l'adjonction de liants ;
- il permet d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique et bonne tenue aux corrosions) et thermiquement ;
- il permet de maîtriser les dimensions des pièces produites : comme il n'y a pas de [changement d'état](#), les variations de [volume](#), de dimensions, sont peu importantes par rapport à la fusion (absence de phénomène de retrait).

Sommaire

- [1 Définitions techniques](#)
- [2 Frittage des céramiques](#)
- [3 Types de frittages](#)
 - [3.1 Frittage conventionnel](#)
 - [3.2 Les frittages non conventionnels](#)
- [4 Métallurgie des poudres](#)
 - [4.1 Frittage sans liant](#)
 - [4.2 Frittage avec liant](#)
 - [4.3 Frittage pour le prototypage rapide](#)
 - [4.4 Exemples d'applications](#)



[4.5 Matériaux normalisés](#)

-
- [5 Frittage des matières plastiques](#)
- [6 Annexes](#)
 - [6.1 Notes et références](#)
 - [6.2 Articles connexes](#)

Une pièce de métal fritté.

Définitions techniques

Bien qu'il n'existe pas de définition du frittage faisant l'unanimité, il peut être décrit comme une consolidation d'un matériau (par exemple une poudre), obtenue en minimisant l'énergie du système

grâce à un apport d'énergie (thermique, mécanique, avec un [laser](#)...) mais sans fusion d'au moins l'un des constituants¹.

Par exemple, la cuisson des poteries est un frittage. Le frittage est une des meilleures méthodes pour obtenir des céramiques et des prototypes de pièces mécaniques.

Voici deux définitions plus précises du frittage :

« Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »

G. Cizeron, Institut de céramique française²

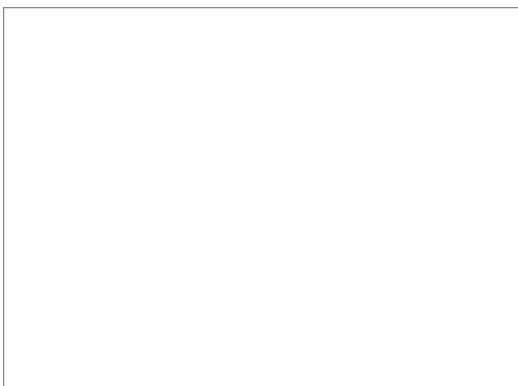
et

« Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ».

définition proposée lors d'une série de conférences prononcées en 1968 à l'Institut de Céramique Française et à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres

À la lecture des différentes définitions, on remarque que deux types de frittages existent:

- le « frittage en phase solide » si tous les constituants restent en phase solide,
- le « frittage en phase liquide » si au moins l'un des constituants est en phase liquide et l'un au moins reste en phase solide.



plaquette de coupe amovible pour outil d'usinage en céramique frittée.

Frittage des céramiques

Un matériau [céramique](#) est solide à température ambiante et n'est ni métallique, ni organique. Les objets en céramique sont réalisés par solidification à haute température d'une pâte humide plastique

(verres minéraux), ou frittage (agglutination par chauffage) d'une poudre sèche préalablement comprimée, sans passer par une phase liquide (céramiques polycristallines) ; par assimilation, on désigne sous le terme « céramique » les objets ainsi fabriqués.

Types de frittages

Frittage conventionnel

Le frittage conventionnel est une technique employée depuis toujours, à la fois pour les céramiques traditionnelles ou pour les céramiques techniques. Il consiste à utiliser un four dit conventionnel pour amener la pièce à la température désirée pour le déroulement du frittage. Les fours utilisés ressemblent à des fours classiques de cuisine mais permettent de monter à des températures bien plus élevées selon le matériau (jusqu'à plus de 1 700 °C). Le four est muni de résistances, qui par effet Joule, vont chauffer et rayonner sur la pièce. Le chauffage s'effectue majoritairement par rayonnement et par convection. Les fours traditionnels sont limités par leur technologie de fabrication, en effet, la température maximum est généralement celle de l'isolant thermique qui tapisse les parois des fours. Les fours peuvent être calibrés grâce à des anneaux de frittage qui permettent grâce à la mesure de leur diamètre, de la température et du temps de frittage, de remonter à la température exacte de cuisson.

Les frittages non conventionnels

Il existe de nos jours différentes technologies qui permettent de ne plus utiliser de fours, ceci dans un souci de gain de temps, d'énergie, et ainsi de limiter l'impact écologique de l'activité humaine. La liste suivante est non exhaustive et il existe bien d'autres moyens de frittage. De plus, certaines techniques s'appliquent pour les matériaux céramiques mais aussi pour les matériaux métalliques.

- **Le frittage par micro-ondes:**

- Le frittage par micro-ondes connaît un essor depuis les années 1980. Cependant le manque de moyen de mesure de température sans contact a conduit la communauté scientifique à délaisser cette technique. Néanmoins, elle connaît, de nouveau un essor depuis quelques années. Dans une cavité, une onde micro-onde est envoyée avec une certaine fréquence (2,45 GHz ou 945 MHz), le matériau à fritter est placé au sein de la cavité³. Par réflexion sur les parois métalliques, les ondes se réfléchissent et une onde stationnaire se crée. Suivant le matériau, l'absorption de l'onde peut alors conduire à un échauffement (polarisation, relaxation,...) et donc à une augmentation de la température. Le matériau à fritter peut alors présenter plusieurs comportements :
 - Absorbant: L'onde électromagnétique est grandement absorbée par le matériau
 - Transparent: L'onde n'est pas du tout absorbée par le matériau
 - Mixte: Le matériau peut absorber les micro-ondes à partir d'une certaine température
- Pour les matériaux transparents ou mixtes, il est possible d'utiliser un matériau auxiliaire que l'on nomme suscepteur, afin d'amener la pièce à la température voulue. Dans ce cas, c'est le suscepteur qui va absorber l'onde et retransmettre l'énergie thermique sous forme de rayonnement. Le suscepteur est un matériau avec une grande capacité d'absorption des micro-ondes, comme le carbure de silicium.
- Suivant la configuration, on parle de chauffage direct si l'objet chauffe uniquement par absorption de l'onde, indirect si le chauffage est dû uniquement au rayonnement du

- susceptible, ou pour finir hybride quand ce sont à la fois les micro-ondes et le susceptible qui chauffent la pièce.
- Cette technique présente des rampes de chauffage très rapides, jusqu'à atteindre plusieurs centaines de degrés par minute, ce qui permet de réduire drastiquement le temps de traitement thermique pour une pièce, et qui permet de réduire la consommation d'énergie pour le frittage⁴.
- De plus, certaines propriétés du matériau peuvent être différentes par rapport à un frittage conventionnel (taille de grain, ténacité,...)⁵.
- **Le frittage SPS (Spark Plasma Sintering)**
- **Le frittage par induction**

Métallurgie des poudres

En [métallurgie des poudres](#), le frittage est un procédé qui permet de réaliser des pièces mécaniques ou d'autres objets à partir de poudres plus ou moins fines. Dans un premier temps, ces poudres sont agglomérées par divers procédés pour constituer une préforme, laquelle est ensuite chauffée pour acquérir une certaine cohésion.

Le frittage peut être réalisé avec ou sans liant, sur des matériaux très divers.

Frittage sans liant

Il concerne essentiellement les poudres métalliques. Celles-ci sont fortement comprimées et mises en forme dans une matrice, sous l'action d'un ou de plusieurs poinçons. Les pressions atteignent communément plusieurs milliers de bars. Après démoulage, on obtient des préformes plus ou moins fragiles qui sont ensuite chauffées sous vide ou dans une atmosphère contrôlée, à une température inférieure à la température de fusion de l'élément principal. C'est la phase de frittage proprement dite. Sous l'effet de la chaleur, les matériaux diffusent les uns dans les autres et les grains de poudre se lient de façon relativement solide, suffisamment en tous cas pour que l'on puisse obtenir des composants mécaniques utilisables.

Après le frittage, les dimensions des pièces se trouvent notablement réduites. Les cotes des préformes, et donc des matrices, doivent donc tenir compte de cette contraction. En principe, les pièces frittées sont utilisées telles quelles car elles sont relativement précises. Pour augmenter leur précision, on peut faire suivre le frittage d'un calibrage à froid, suivi dans de rares cas d'un second frittage pour améliorer les qualités mécaniques.

Le frittage sans liant laisse des pièces poreuses, les vides pouvant atteindre 10 à 45 % du volume total. Leur répartition n'est pas uniforme, à cause entre autres de l'« effet silo » (quand on remplit progressivement de produits en grains ou en poudre un silo cylindrique, la pression qui s'exerce sur le fond croît de moins en moins vite et se stabilise à une valeur limite lorsque la colonne stockée atteint une certaine hauteur, à cause des frottements sur les parois).

Cette porosité peut être considérée comme un inconvénient, en particulier parce que les gaz emprisonnés peuvent faciliter la corrosion interne. En revanche, on peut la mettre à profit pour imprégner les pièces frittées de produits [lubrifiants](#) et fabriquer ainsi des [coussinets](#) autolubrifiants ou des plaques de guidage. Voir : [Matériaux utilisables pour le frottement](#). En frittant non plus des

poudres fines, mais des petites billes calibrées, on fabrique des [filtres](#) ou des [silencieux](#) pour l'échappement de l'air des vérins pneumatiques.

L'outillage requis pour une fabrication par frittage est très onéreux, on ne peut l'amortir que par la production de pièces en très grandes séries et utilisées autant que faire se peut à l'état brut. La précision dimensionnelle est approximativement la même que pour les pièces usinées (dans le sens perpendiculaire à celui de la compression, la précision est souvent meilleure).

On peut obtenir par frittage des alliages ou pseudo-alliages impossibles à fabriquer autrement. Par exemple, il n'existe aucun alliage fer-zinc pour la bonne raison que la température d'ébullition du [zinc](#) est de très loin inférieure à la température de fusion du fer.

Les formes que l'on peut obtenir sont étroitement liées à la manière dont les poudres peuvent remplir les vides du moule (la matrice) et aux possibilités de démoulage. Les parties directement éjectées par les poinçons ne nécessitent aucune [dépouille](#), sur les autres parties on utilise généralement une dépouille de 7°.

Frittage avec liant

Dans de nombreux cas, en particulier pour des matériaux minéraux comme l'[argile](#), certaines [céramiques](#), certains oxydes, la compression ne donne pas d'ébauches suffisamment solides pour qu'on puisse les manipuler sans précaution. Il se peut aussi que l'on souhaite obtenir des formes incompatibles avec les procédés de compression usuels.

Dans le cas des argiles et d'un certain nombre de céramiques, les poudres sont additionnées d'eau de façon à former une pâte ou une [barbotine](#). Les pâtes peuvent être mises en forme à la main (poterie), pressées dans des moules (tuiles, pots à fleurs), extrudées (briques creuses, etc). Les barbotines sont coulées dans des moules absorbants en plâtre. On remplit une [empreinte](#) et on la vide rapidement. Au contact du plâtre sec, la barbotine perd une partie de son eau et ne peut plus s'écouler. En vidant l'empreinte, il ne reste qu'une « peau » pâteuse qu'on laisse durcir par séchage. Ce procédé permet de réaliser des pièces de [porcelaine](#) (théières, cafetières), des éléments de sanitaires (lavabos, cuvettes de WC)... Le séchage laisse des objets manipulables mais peu solides. Le frittage de ces produits survient lors de la cuisson.

On utilise parfois des moules souples en [silicones](#) pour obtenir des formes complexes que l'on ne pourrait pas démouler si le moule était rigide.

Les mélanges d'[oxydes](#) qui servent à fabriquer les éléments de [ferrite](#) utilisés dans les circuits électriques comme [noyaux](#) des [bobines](#) d'induction sont frittés sous très forte pression, comme les pièces métalliques, mais avec un liant. On utilise à cet effet divers polymères qui sont consommés ou évaporés pendant la cuisson.

Les carbures de tungstène que l'on trouve dans les plaquettes destinées à la coupe des métaux sont frittés avec un liant métallique qui augmente la solidité et diminue les porosités. En l'occurrence, il s'agit ici de [cobalt](#).

Frittage pour le prototypage rapide

Frittage ou fusion (sintering or melting) ?

Le terme frittage est relativement précis pour une petite population de scientifiques, et plus particulièrement dans la langue anglaise qui fait la distinction entre le frittage solide et le frittage avec une phase liquide, mais il semble difficile de donner une définition du frittage faisant l'unanimité. Il est possible de distinguer quatre grandes familles dans ce nouveau procédé :

- **Les procédés par fusion laser (SLM Selective Laser Melting):**

Dans cette catégorie, les écrits mentionnent des températures de transition vitreuse et l'honnêteté voudrait qu'il soit utilisé le terme fusion, si tout le volume de matière sollicité par le faisceau laser est à l'état liquide. Certains fabricants utilisent l'abréviation SLM (Selective Laser Melting) et elle devrait être généralisée dans un futur proche.

L'extrait suivant a été publié récemment par une équipe de chercheurs sur la modélisation à la réalisation de microcomposants métalliques. « Le frittage sélectif de poudres par laser (SLS) consiste à densifier localement un matériau présenté sous forme de poudre, en le faisant fondre sous l'action d'un laser de très forte puissance. » Ces chercheurs mentionnent un peu plus loin « Avec une modélisation intelligente du procédé, prenant en compte les paramètres matériaux et procédé, il sera possible d'obtenir plus de précision, une meilleure qualité de surface et des caractéristiques isotropes pour les pièces réalisées. »

Remarques : les procédés par fusion ont l'avantage d'utiliser des puissances laser peu maîtrisées, car la chaleur latente de fusion amortit l'augmentation de la température et elle évite de mettre la matière en ébullition. En contrepartie, si le liquide est mouillant par rapport à la poudre non fondue, il génère des forces capillaires qui entraînent la phase liquide dans la porosité de la poudre au front de fusion. La définition des surfaces s'en trouve altérée et particulièrement pour les fronts verticaux qui présentent des ondulations. Il devient difficile de réaliser des épaisseurs fines ($\approx 100 \mu\text{m}$). La réalisation, de pièces métalliques et polymériques, concerne, en majorité, ce procédé par fusion.

- **Les procédés laser par collage de grains dans une phase fusible (matériau biphasé)**

Les publications mentionnent également un procédé par frittage laser, mais une lecture attentive permet de comprendre que les auteurs utilisent un mélange de poudre, dont l'un des constituants a un point de fusion très bas par rapport aux autres grains majoritaires. Ces procédés présentent les avantages des procédés précédents, avec une meilleure définition des pièces obtenues, car la phase vitreuse occupe uniquement la porosité entre les grains plus réfractaires et sa proportion volumique peut être inférieure à la porosité, créant des liaisons physiques uniquement par la genèse de ménisques. Les deux poudres doivent être parfaitement mélangées pour éviter une hétérogénéité de microstructure et pour pallier cet inconvénient, il est nécessaire d'utiliser une poudre enrobée par le constituant fusible. Le terme collage se justifie pour ces procédés, car la phase liquide ne diffuse pas dans les grains voisins plus réfractaires et non altérés. Les forces de liaison s'apparentent à celles utilisées pour confectionner des colles. La phase fusible est, généralement, constituée par des polymères thermofusibles ou des verres à bas point de fusion (fritte). L'inconvénient majeur de ces procédés est que l'objet réalisé n'est pas en bonne matière et que les tests fonctionnels ne peuvent pas être effectués dans des conditions d'usage réelles.

- **Les procédés par frittage laser avec phase liquide :**

Ces procédés se rapprochent des procédés précédents, mais le terme frittage peut être justifié par la diffusion des espèces générées et ils s'apparentent au frittage avec une phase vitreuse dans les joints de grains. La création de cette phase liquide peut être obtenue par la formation d'eutectique entre les constituants, par la présence d'impuretés extra granulaire (adsorbées en surface) ou intragranulaire en faible quantité, ou par une distribution de l'énergie thermique spatiale localisée aux contacts des grains. La maîtrise de ces procédés est obtenue par des logiciels de fabrication plus sophistiqués et par une très bonne régulation de la puissance laser, car il est nécessaire de piloter le faisceau laser avec des vitesses de balayage variables pour éviter des zones trop frittées ou sous frittées en fonction de la complexité des formes à fabriquer.

- **Les procédés par frittage laser sélectif sans phase liquide:**

La seule appellation "SLS" ([Selective Laser Sintering](#)).

Ces procédés sont très rares, car les domaines de paramétrage sont très étroits et ils oscillent entre des états frittés avec une cohésion satisfaisante et des états non frittés sans modification du lit de poudre originel. Ils sont adoptés pour des matériaux monophasés et ils nécessitent une cellule de fabrication chauffée à la température proche des premiers pontages entre grains (exemple pour l'alumine vers 900 °C). Ainsi, le faisceau laser apporte une énergie thermique, relativement faible, pour amener les contacts des grains à la température permettant la diffusion à l'état solide. La poudre doit présenter une régularité de grains et le choix de la longueur d'onde du laser devient prépondérante, ainsi que la qualité du logiciel de fabrication. En réalité, ce frittage présente, presque toujours, une phase liquide très minoritaire et située aux joints de grains. Ces procédés permettent de réaliser des pièces avec une précision extrême, mais avec une porosité importante, car la densification n'a pas eu le temps de s'effectuer. En fonction de la microstructure désirée, il est possible de réaliser un frittage complémentaire dans un four avec une grande facilité, car le matériau est à l'état préfritté et de nombreuses applications ne demandent pas une densification élevée pour conserver une porosité résiduelle (filtres, noyaux de fonderie...)

Exemples d'applications

Pour les applications dans le domaine du frottement et de l'usure, voir aussi l'article détaillé [Applications de la tribologie](#).

- pièces de frottement : bronze, fer, [graphite](#),
- filtres : bronze, [titane](#), [acier inoxydable](#), [nickel](#),
- aimants permanents : associations en proportions variables de fer + cobalt + nickel + titane + [aluminium](#),
- contacts électriques : [tungstène](#) + [cuivre](#) ou [argent](#),
- noyaux de ferrite : divers oxydes métalliques,
- grains et bagues d'étanchéité : graphite + argile, carbure de tungstène + cobalt, diverses céramiques,
- plaquettes de coupes : carbures métalliques (W, Ti...) avec cobalt, céramiques diverses,
- plaquettes de frein : bronze + graphite, fer + graphite,
- balais de moteurs électriques : graphite + argile + éventuellement éléments abrasifs pour éviter l'usure adhésive.
- réalisation de maquettes et de prototypes (utilisation de poudre polyamide chargée en billes de verre, en aluminium, en carbone, etc. ou non chargée),

- outils abrasifs constitués d'une matrice métallique (bronze, cobalt, fer, nickel, tungstène...) et de grains de diamant ou de nitrure de bore cubique,
- conception de varistances à base d'oxyde de zinc.
- oxyde d'uranium fritté pour la fabrication de [pastilles](#) de [combustible nucléaire](#).
- [Ébène](#) reconstitué à partir de copeaux frittés avec un liant résine ([Clarinettes](#) et [hautbois Green Line Buffet Crampon](#))
- Céramiques dentaires
- [Supraconducteurs](#) à haute température

Matériaux normalisés

Diverses nuances appropriées aux usages courants sont normalisées au niveau international :

- ISO 5755-1 : matériaux métalliques pour coussinets imprégnés de lubrifiants,
- ISO 5755-2 : fer et acier fritté contenant du carbone et/ou du cuivre,
- ISO 5755-3 : aciers au nickel, nickel-[chrome](#), nickel-cuivre-[molybdène](#), aciers inoxydables.

D'autres normes françaises ou internationales concernent les aciers infiltrés, les bronzes et laitons frittés, etc.

Frittage des matières plastiques

Les [matières plastiques](#) sont formées par frittage pour les applications nécessitant des matériaux de [porosité](#) spécifique. Les composants poreux en plastique fritté sont utilisés pour la [filtration](#) et le contrôle des flux de liquide et de gaz. Les plastiques frittés sont utilisés dans les applications nécessitant des procédés de séparation de fluide caustique tels que les filtres pour inhalateur et les événements pour les capuchons et les films d'emballage⁶. Du [polyéthylène de masse molaire très élevée](#) fritté est utilisé comme matériaux de base pour les [skis](#) et le [snowboard](#). La texture poreuse permet de retenir le [fart](#) dans la structure du matériau de base, offrant ainsi un revêtement plus durable.