

APPLICATION DES METHODES D'ANALYSE THERMIQUE A L'ETUDE DU FRITTAGE DES POUDRES METALLIQUES

P. GUILLAUME, J. SENEVAT, A. DEFRESNE et P. GILLES

*Division de Chimie, Service de Chimie-Physique C.E.N. — Saclay
BP N° 2, 91190, Gif-sur-Yvette, France*

(Reçu le 25 juillet 1973)

The study of nickel and iron ex-carbonyl powders, using various thermal analysis techniques permitted clarification of the initial mechanism of sintering.

Solid-gas reactions prior to "bridging" of grains were determined: water desorption, reduction of oxygen and carbon-monoxide surface groups, decomposition of carbides.

Initiation of sintering (bridging) can be explained by the prominent part played by impurities and particularly carbon.

Par frittage, on entend généralement le traitement thermique qui permet d'obtenir un solide relativement dense à partir d'un aggloméré de poudre sans passer par le point de fusion du matériau considéré.

Pour les poudres à caractère métallique, ce phénomène fait en général intervenir des processus diffusionnels et les mécanismes qui en résultent commencent à être bien connus [1, 2]. Par contre, il n'en est pas de même pour le début du phénomène lui-même. En effet, avant que la diffusion puisse entrer en jeu, il faut qu'il y ait établissement de points de contact entre les granules métalliques qui sont au départ isolés (pontage).

L'explication théorique de ce pontage a été développée par Frenkel [3] et Kingston et Huetting [4]. Ces auteurs admettent la naissance et la croissance aux points de contact entre particules de poudres, de germes de recristallisation. Ces nouveaux cristaux se développent ainsi de part et d'autre d'un joint de grain, qui constitue alors la séparation entre les deux granules. Cette théorie a pu être vérifiée [4, 5] sur des micrographies de frittés avec des particules de taille importante ($> 100 \mu$). Toutefois, dans un certain nombre de cas et notamment dans celui qui nous préoccupe ici, le pontage et la recristallisation du nickel ex-carbonyle, ont lieu à une température très basse de l'ordre de 300° , température beaucoup plus basse que celle observée pour la recristallisation du nickel massif (de l'ordre de 600°). Cette température impliquerait des taux d'écrouissage importants, trop importants pour être vraisemblables. Il y a donc là une anomalie qu'il convient d'élucider. Pour ce faire, nous avons suivi les transformations physico-chimiques subies par les granules de poudre jusqu'au moment du pontage. Dues essentiellement aux impuretés du métal, elles seront surtout des réactions du type solide-gaz. Nous emploierons pour les étudier toute une série de méthodes

d'analyse thermique: thermogravimétrie, dilatométrie, résistométrie, analyse des gaz émis, analyse enthalpique différentielle.

L'ensemble de ces méthodes va nous permettre de reconstituer la succession de ces transformations, et de proposer ainsi un élément de réponse à l'anomalie constatée plus haut.

Cependant, avant d'entamer cette étude, il nous faut définir avec précision les techniques expérimentales ainsi utilisées.

Méthodes expérimentales

Les matériaux et l'atmosphère de frittage

Les poudres métalliques étudiées (Ni, Fe) proviennent de la décomposition des métaux carbonyle correspondants. On obtient ainsi des poudres fines et de grande pureté. L'analyse granulométrique a donné un diamètre moyen de 4.5 microns.

Tableau 1
Principales impuretés des poudres utilisées

Composition en p.p.m.	O ₂	C	H ₂	N ₂
Nickel	1380	635	15	10
Fer	2280	300	14	72

Nous avons utilisé ces poudres sous forme d'agglomérés obtenus par compression à 40 hbar (4 t/cm²) dans des matrices flottantes de forme appropriée au type de mesure effectuée. Une atmosphère réductrice étant nécessaire pour le frittage, nous avons employé de l'hydrogène sous deux formes différentes:

- hydrogène "U" commercial (Air Liquide)
composition: O₂ = 30 vpm; H₂O = 110 vpm
- hydrogène purifié par passage sur colonne de tamis moléculaire
composition: O₂, H₂O ≤ 10 vpm

Les expériences sont toutes réalisées sous balayage lent de quelques cm³/minutes.

Méthodes d'analyses thermiques

a) Résistométrie

La mesure de la résistivité est faite par la méthode du pont double de Thompson (Fig. 1a).

Rappelons que, dans cette méthode, on a, par équilibrage du pont, le rapport X/R d'une résistance inconnue X à une résistance étalon R , ceci avec une précision

inférieure ou égale à 1%. Notons que cette méthode est habituellement utilisée pour la mesure des faibles résistances, ce qui est bien le cas pour les compacts de Nickel étudiés. Dans le montage utilisé (Fig. 1b) la résistance X est constituée par l'aggloméré pressé sous forme de parallélépipèdes très allongés ($5 \times 40 \times 1$ mm), la résistance étalon par un fil de Nickel recuit, de composition chimique aussi voisine que possible de celle du matériau testé. L'ensemble est placé dans un four à tube de silice, un thermocouple Chromel-Alumel situé au niveau de l'échantillon permet la détermination de la température.

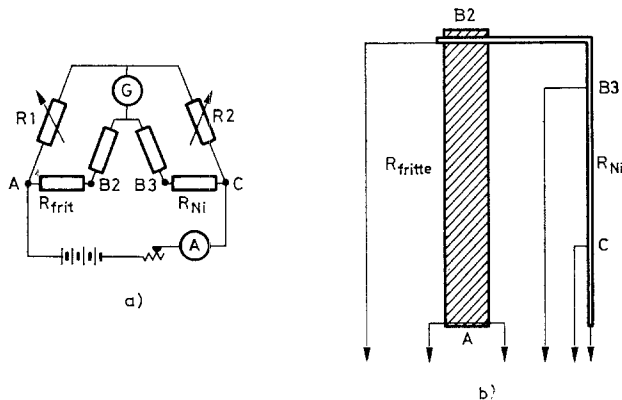


Fig. 1. Principe des mesures résistométriques par pont double

Par cette manière de procéder, lors d'une élévation de température, on élimine la composante thermique de la résistivité du fritté. Ainsi par la mesure du rapport R fritté/ R nickel, toutes les variations de résistivité, structurement dues au comprimé lui-même, se traduiront par un écart à l'horizontale. Cette élimination de la composante thermique nous a fait préférer cette méthode à la méthode potentiométrique utilisée classiquement.

Les fils d'arrivée du courant et de prise de potentiel sont soudés sur le comprimé de nickel. La variation très localisée de structure du fritté que l'on risque de provoquer, n'influence cependant pas les mesures, comme nous l'a montré une étude préliminaire. Pour éliminer les différences de potentiel parasites dues aux résistances de contact, deux mesures sont chaque fois effectuées en inversant le sens du courant; la valeur retenue est la moyenne arithmétique de ces deux mesures.

b) Analyse thermogravimétrique

Nous avons utilisé une thermobalance type Ugine-Eyraud SETARAM, modèle B-70, qui permet d'enregistrer en continu les variations de poids, de l'échantillon avec une sensibilité maximum de l'ordre de 10^{-5} g.

On dispose sur la même machine d'un dérivateur analogique DT 25 qui nous donne également en continu le signal dérivé du précédent.

c) *Analyse des gaz émis*

Les gaz émis par le solide à étudier sont entraînés par l'hydrogène de balayage, qu'il convient d'analyser.

Deux techniques d'analyses ont été utilisées :

- la chromatographie en phase gazeuse;
- l'hygromètre à cellule d'électrolyse (cellule de P_2O_5).

Cette dernière technique pouvant être utilisée concurremment avec la TG, grâce à un appareil C.E.C. type 26-304.

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse ont été faites avec un appareil VARIAN, série 1700, colonne de tamis moléculaire à température ambiante. L'hydrogène est utilisé comme gaz vecteur sur la colonne de séparation. Le principe même de la mesure avec un tel type d'appareil amène un certain nombre de conséquences pratiques importantes :

- la chromatographie est une méthode d'analyse discontinue, on opère par prélèvements sur le courant gazeux à étudier. De ce fait, seule une mesure relative des quantités de gaz émises par le solide est accessible;
- les prises d'essais, réalisées par l'intermédiaire d'une vanne à 6 voies, perturbent transitoirement les conditions d'écoulement du flux gazeux dans la balance, d'où une impossibilité d'utilisation conjointe de la TG et du chromatographe. Chaque essai thermogravimétrique doit donc être doublé d'un essai avec chromatographie dans les mêmes conditions expérimentales;
- enfin, la chromatographie ne permet la détection que des gaz suivants: N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 . Par contre des gaz importants tels SH_2 , NH_3 ne peuvent pas être détectés du moins dans des conditions expérimentales facilement accessibles. Il eût été, à cet égard, certainement plus justifié d'analyser le gaz de balayage par spectrographie de masse.

Quelques mesures ont d'ailleurs été faites avec un tel type d'appareil pour essayer de combler cette lacune.

d) *Analyse calorimétrique différentielle*

Des essais préliminaires ont été effectués à l'aide d'une canne d'analyse thermique différentielle simple couplée sur la thermobalance. Les résultats n'ont pas été concluants, les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions étudiées étant trop faibles pour être appréciées sur l'appareil dont nous disposons. C'est pourquoi nous avons cherché à utiliser une méthode plus fine de mesure des enthalpies à l'aide du calorimètre à flux M.C.B. [6]. De conception très originale, du fait de ses dimensions très réduites et de sa souplesse d'utilisation, ce calorimètre est constitué par deux cellules (échantillon et référence) en monel entre lesquelles sont bobinées deux piles thermoélectriques de 35 couples chacune.

Cet appareil a une sensibilité élevée: 30 à 50 $\mu V/mW$. Du fait de ses faibles dimensions et de sa faible masse, il peut être programmé en température jusqu'à des vitesses de l'ordre de 80°/heure.

On place dans la cellule laboratoire le comprimé sous forme d'un cylindre ($\varnothing = 7$ mm, $h = 4$ mm). La cellule témoin est occupée par un cylindre de Nickel massif de même composition (obtenu par refusion de la poudre utilisée) et de poids similaire. La température de l'appareil est programmée de façon linéaire. Du fait de sa symétrie calorifique et de sa grande sensibilité, il fonctionne alors en calorimètre. Les courbes ACD et la température sont enregistrées sur un galvanomètre SEFRAM type NANORAC à haute sensibilité. Chaque essai est accompagné d'un essai à blanc dans les mêmes conditions que précédemment, au cours duquel on réalise les étalonnages de surface de pic par effet Joule.

e) Dilatométrie

Nous avons utilisé le dilatomètre ADAMEL type DHT-60 modèle II sous l'atmosphère d'hydrogène commercial avec un coefficient d'amplification de 1535. Ce dilatomètre est différentiel par rapport à l'alumine, ce qui justifie la variable portée en ordonnée sur les courbes dilatométriques.

Résultats

Le comportement du fritté, en montée linéaire de température ($60^\circ/\text{h.}$), vis-à-vis de toutes les mesures physiques envisagées est résumé dans la Figure 2; 6 périodes successives peuvent être dégagées.

Départ de l'oxygène chimisorbé (50–95°)

Après un comportement normal jusque vers 50° on constate que:

- la résistivité électrique chute brusquement, d'autant plus tôt en température que la pression du compactage est plus basse et l'hydrogène plus pur, Fig. 3.
- l'échantillon subit une contraction nette en dilatométrie;
- une perte de poids notable se manifeste également;
- un dégagement de chaleur est également observable, chaleur d'ailleurs suffisamment importante pour pouvoir être détectée en analyse thermique différentielle;
- le solide rejette enfin une quantité très appréciable d'eau;
- si l'on soumet à l'analyse chimique un aggloméré de poudre, ayant été porté à 95° puis conservé sous vide, on constate que la teneur en oxygène a baissé notablement puisqu'elle est passée de 1380 à 690 ppm.

Toutes ces remarques nous font supposer que nous sommes en présence d'une réaction de réduction de l'oxyde de surface.

Notons d'ailleurs que l'anomalie de résistivité constatée avait été signalée [7, 8], sans toutefois recevoir d'explication satisfaisante. Cependant, si on se reporte aux études de Delmon [9] sur la réduction par l'hydrogène de la poudre de NiO finement divisée, on constate que celle-ci ne commence que vers 200° . D'autre part,

toutes les méthodes d'analyse physiques dont nous disposons (R.X., diffraction des électrons) ne nous ont pas permis de détecter "in situ" la présence de NiO cristallisé.

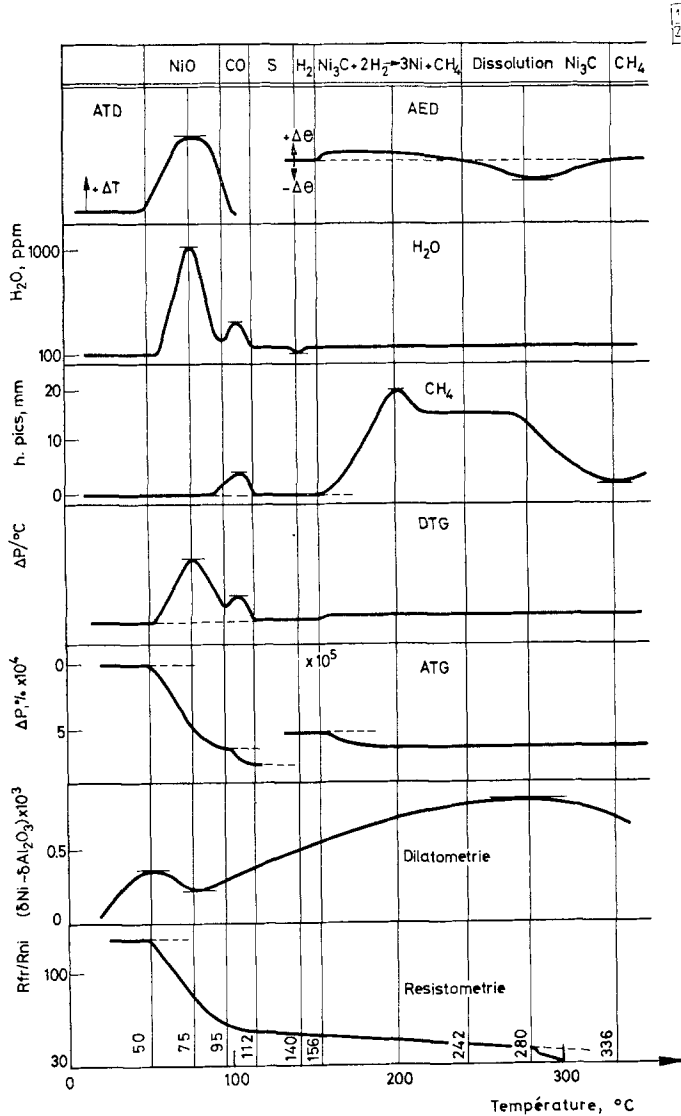


Fig. 2. Courbes thermiques

C'est pourquoi, nous pensons plutôt être en présence d'une réduction de l'oxygène chimisorbé, ou du moins d'un oxyde superficiel très peu organisé. Cette hypothèse est confirmée par une étude isotherme des cinétiques de réduction en résistivité électrique.

On trouve alors une loi du type:

$$R \text{ fritté}/R_{Ni} = A \cdot t^n \quad (1) \quad A = F(T, K)$$

avec les valeurs suivantes de n selon l'hydrogène utilisé et la pression de compactage.

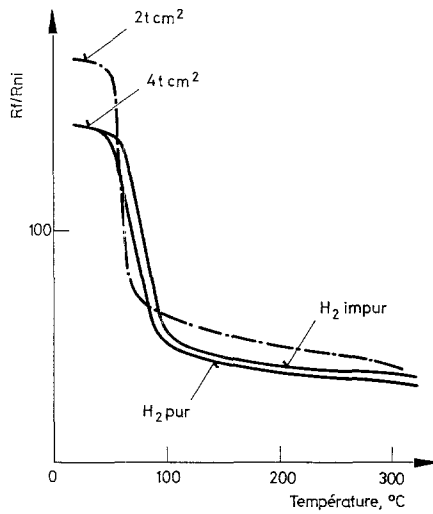


Fig. 3. Courbes résistométriques prises en fonction de pureté d'hydrogène et de pression du compactage

p	20 hbar	40 hbar
H ₂ purifié	1/4	1/3
H ₂ commercial	1/5	

Ceci est illustré par la Figure 4 dans laquelle on porte la loi (1) en coordonnées logarithmiques.

Ce résultat est à rapprocher de la loi théorique déterminée par ailleurs [10], dans le cas d'une réaction solide-gaz dite d' "interface" sur des granules finement divisés, soit:

$$C = Kt^{1/3} + B \quad (2) \quad \begin{array}{l} C = \text{concentration de l'espèce réactionnelle} \\ K = F(T, K) \quad B = \text{constante} \end{array}$$

On retrouve en effet là, l'exposant 1/3 de nos valeurs expérimentales pour un aggloméré peu compacté sous hydrogène purifié, cas qui se rapproche le plus de celui de la loi théorique (2).

Signalons enfin que si on suppose que

$$A = A_0 \exp(-Q/RT)$$

et que l'on porte $\log A = f(1/T \text{ K})$ en coordonnées semilogarithmiques (Fig. 5), la pente de la droite ainsi définie, nous donnera l'énergie d'activation apparente du phénomène

$$Q = 51\,000 \text{ cal/moles}$$

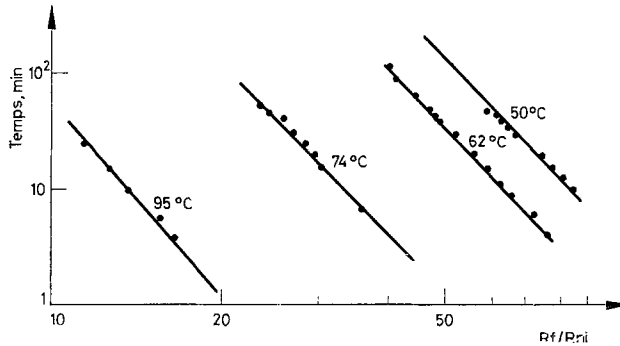


Fig. 4. Représentation en coordonnées logarithmiques des cinétiques de départ de O_2

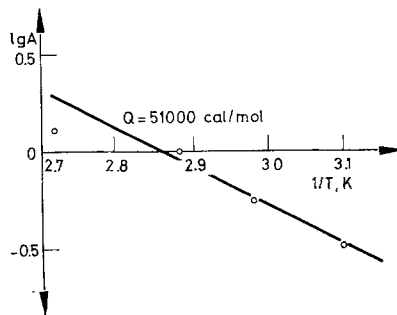


Fig. 5. Energie d'activation apparente

Cette valeur est comparable, d'après Bénard [11] à la chaleur d'adsorption chimique de l'oxygène sur le nickel, soit:

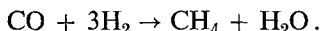
$$Q = 54\,000 \text{ cal/moles [12].}$$

Départ de H_2O et de CH_4 de surface (95–112°)

Immédiatement après la fin de cette réaction de réduction, on voit apparaître une réaction peu marquée, qui est caractérisée par trois phénomènes:

- un départ d'eau peu important;
- un départ de CH_4 également peu important;

- une très faible perte de poids caractérisée surtout par un pic TGD. La seule réaction chimique susceptible de produire du méthane et de l'eau à cette température est:



Les groupements CO étant probablement des résidus de la décarboxylation de $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Cette hypothèse est confirmée par une spectrographie I.R. réalisée sur la poudre de Ni grâce à un montage particulier [13] à haute sensibilité. On voit très nettement se dessiner sur le spectre (Fig. 6), les raies caractéristiques de CO_2 et CH_4 .

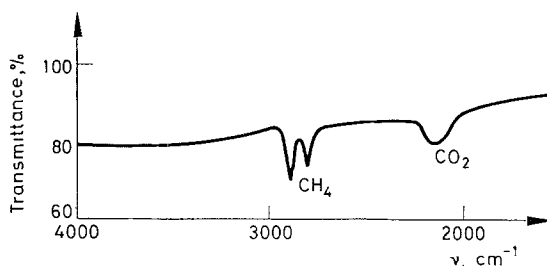


Fig. 6. Spectrographie I.R. de la poudre de Ni à 90°

La cellule dans laquelle est réalisée la spectrographie est portée à une température de l'ordre de 90°, il n'est donc pas étonnant de trouver CO_2 et CH_4 , produits finaux des réactions qui se produisent alors avec l'air au cours de l'analyse $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; $4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, plutôt que CO lui-même.

Départ du soufre (140°)

Vers 140°, on constate une baisse passagère de la teneur en eau du gaz de balayage. Cette baisse subsiste même dans un traitement sous gaz neutre (Hélium), (Fig. 7). Aucun des autres paramètres observés ne change.

Pour expliquer ce phénomène, notre attention a été attirée par des résultats récents [12] obtenus par spectroscopie AUGER sur des monocristaux de Ni très purs. On constate en effet par cette méthode que, malgré la très faible quantité de soufre contenue dans les échantillons ($\text{S} \leq 1$ ppm), celui-ci apparaît très rapidement par chauffage à la surface du métal.

L'analyse par chromatographie des gaz émis ne pouvant nous donner aucun renseignement à ce sujet, nous avons fait à 140° des prises d'essais dans le gaz de balayage. Elles ont ensuite été analysées par spectrographie de masse.

On trouve alors:

- en amont du four $\text{SH}_2 \leq 5$ v.p.m.
- en aval du four $\text{SH}_2 = 21$ v.p.m. ± 10 v.p.m.

De plus, l'introduction artificielle de soufre dans la poudre par voie gazeuse, amène (Fig. 7), d'une part, un accroissement du départ d'eau précédent, d'autre part, une diminution beaucoup plus marquée de la teneur en eau.

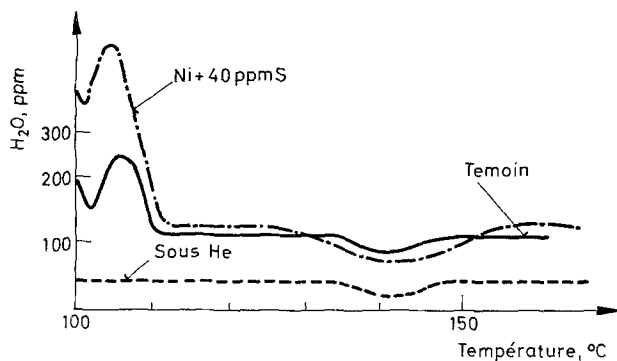
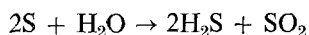


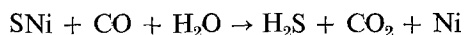
Fig. 7. Influence du soufre

Au vu de ces résultats expérimentaux, nous pensons donc qu'il se produit vers 140° un départ de soufre du nickel sous forme de SH₂, d'après la réaction



qui a lieu dès 150°, alors que la synthèse directe $S + H_2 \rightarrow SH_2$ ne commence pas avant 350°.

Dönges [15] a même montré que cette réaction est facilitée par la présence de sulfure de Ni et de CO, soit :



ce qui est vraisemblablement le cas ici.

Décomposition de Ni₃C (156–242°)

A partir de 156°, on constate un accroissement brutal de la quantité dégagée de CH₄ qui devient alors très importante.

La TG montre une perte de poids peu sensible.

Par analyse calorimétrique différentielle, on observe un dégagement de chaleur très étalé entre 156° et 242°C.

Nous pensons pouvoir attribuer ce départ de CH₄ à la décomposition de Ni₃C.

En effet le nickel ex-carbonyle utilisé contient environ 700 p.p.m. de carbone et se trouve donc bien au-dessus de la limite de solubilité du carbone dans le Nickel. Ceci est confirmé par la figure 8, qui montre une photo au microscope

électronique d'une réplique de surface d'un granule sectionné et poli; on voit nettement les précipités sphériques de Ni_3C répartis dans la matrice.

Or le Ni_3C est un carbure instable au-dessus de 300° et sa décomposition étudiée par de très nombreux auteurs [16–18] débute vers 150° suivant la réaction:

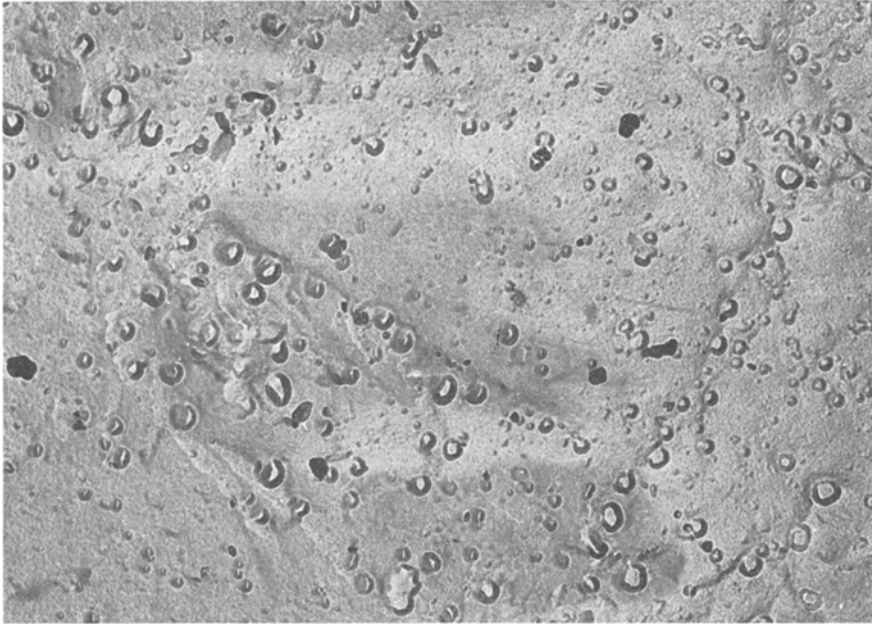
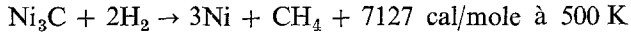


Fig. 8. Photo au microscope électronique d'une réplique de surface d'un grain de poudre, sectionné et poli ($G = 1000$)

Cette réaction se poursuit dans le métal et celui-ci s'appauvrit en carbone jusqu'à ce que la limite de solubilité soit atteinte.

Dissolution de Ni_3C ($242-336^\circ$)

Vers 240° apparaît, en analyse calorimétrique différentielle, une réaction endothermique dont le maximum se situe vers 280° et qui s'arrête vers 335° . Dans ce domaine de température, l'échantillon qui s'était dilaté jusqu'à présent, commence à se contracter. De même, la décroissance de la résistivité accuse une accélération très nette. La quantité de méthane émise par le solide passe alors par un minimum très marqué. Les indications fournies par la dilatométrie et la résistométrie sont classiquement interprétées comme le début du phénomène de pontage. Par contre,

le fait que celui-ci s'accompagne d'une perturbation dans le régime de départ de CH_4 et d'une absorption de chaleur peut paraître plus étonnant.

L'examen du diagramme d'équilibre Ni_3C montre que l'on se trouve, compte tenu de la composition, à une température très voisine de la limite de solubilité du carbone. On peut donc penser que Ni_3C se dissout dans cet intervalle de température pour donner la solution solide.

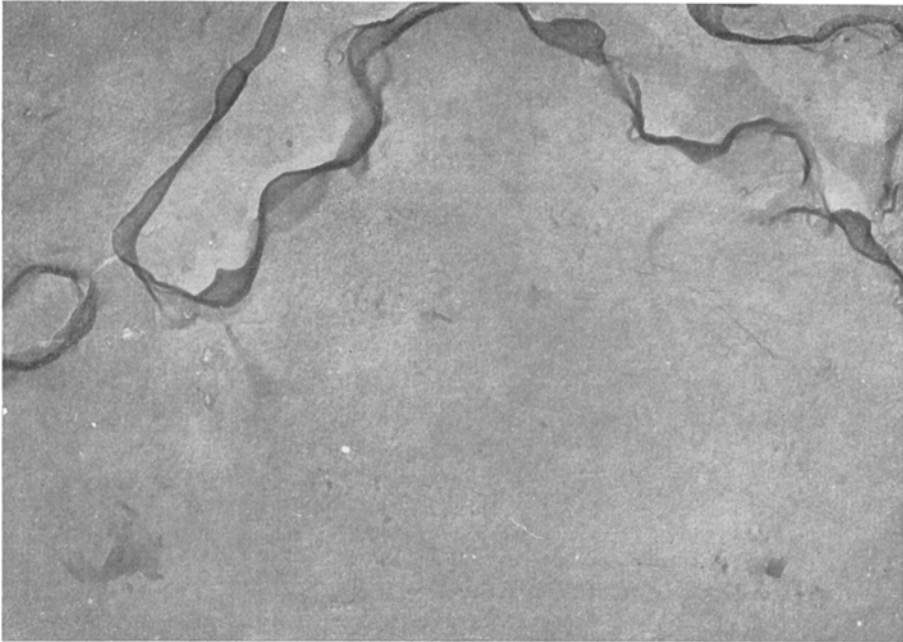


Fig. 9. Photo au microscope électronique d'une réplique de surface d'un grain de poudre après traitement à 350° ($G = 1000$)

Cette dissolution s'accompagne d'un pic endothermique et le régime de départ de CH_4 baisse brusquement, le carbone ne s'échappant plus que très lentement, lorsqu'il est en solution solide (voir paragraphe suivant).

Toute une série de preuves expérimentales viennent étayer cette interprétation.

- La figure 9 (photo d'une réplique identique à la figure 8, mais sur un échantillon porté à 350° et refroidi), montre la disparition totale des précipités de Ni_3C observés sur l'échantillon témoin.
- La dissolution a lieu plus tard dans le cas où la vitesse de montée en température est plus rapide.

En effet, les granules se sont dans ce cas moins appauvris en carbone au cours de la phase précédente, et l'on se trouve donc un peu plus loin sur la courbe de solubilité.

- De même si l'on utilise un nickel ex-carbonyle plus riche en carbone ($C \simeq 1200$ ppm), on observe également la réaction à plus haute température.

De plus si on observe effectivement une dissolution de Ni_3C , le pontage et la recristallisation s'expliquent alors beaucoup plus clairement du point de vue énergétique.

La dissolution se fait en effet par progression d'un front de l'extérieur vers l'intérieur du granule, des zones les plus appauvries en carbone (extérieur) vers les zones les plus riches (centre). Or il est admis [19] qu'une telle transformation dans l'état solide peut favoriser une recristallisation, car le front de dissolution ainsi défini sert également de frontière entre la zone recristallisée et l'ancien cristal.

Comme nous l'avons déjà signalé, on peut évaluer sur les courbes d'analyse calorimétrique différentielle la chaleur nécessaire au pontage et à la recristallisation.

Avec un calcul d'erreur approprié, on trouve dans ce cas :

$$Q = 171 \pm 1.2 \text{ cal/at. gr. de Ni}$$

Départ du carbone de la solution solide (à partir de 336°)

Le carbone qui est maintenant en solution solide diffuse vers la surface des granules et s'en échappe ensuite sous forme de CH_4 .

On admet généralement dans ce cas que la concentration superficielle en carbone est nulle; donc c'est la diffusion qui contrôle le phénomène. Dans ce cas on peut appliquer la solution correspondante de l'équation de Fick et montrer par un calcul rapide que la vitesse de départ du carbone est alors très faible à cette température. Ceci explique d'ailleurs pourquoi la quantité de CH_4 émise par le fritté diminue aussi brusquement au moment de la formation de la solution solide.

Cas du fer ex-carbonyle

On peut s'interroger pour savoir si les conclusions auxquelles nous sommes arrivés pour le nickel sont valables pour des matériaux frittés similaires; c'est ce que nous allons chercher à savoir en reprenant en partie l'étude précédente avec le fer ex-carbonyle, dans les conditions expérimentales définies au paragraphe 2. Son comportement vis-à-vis de certains paramètres étudiés pour le nickel est résumé par la figure 10. On constate un parallélisme certain entre l'évolution des deux agglomérés. Nombre de réactions sont en effet communes aux deux matériaux, soit :

- la réduction d'un oxyde de surface entre 206 et 271°;
- la réduction du carbure Fe_3C qui suit immédiatement la précédente et se poursuit jusqu'à 450°;
- à cette température qui correspond sur le diagramme fer-carbone à la limite de la solution solide α , on a une dissolution du Fe_3C accompagnée d'une recristallisation, donc un pontage probablement selon le mécanisme préconisé pour le nickel.

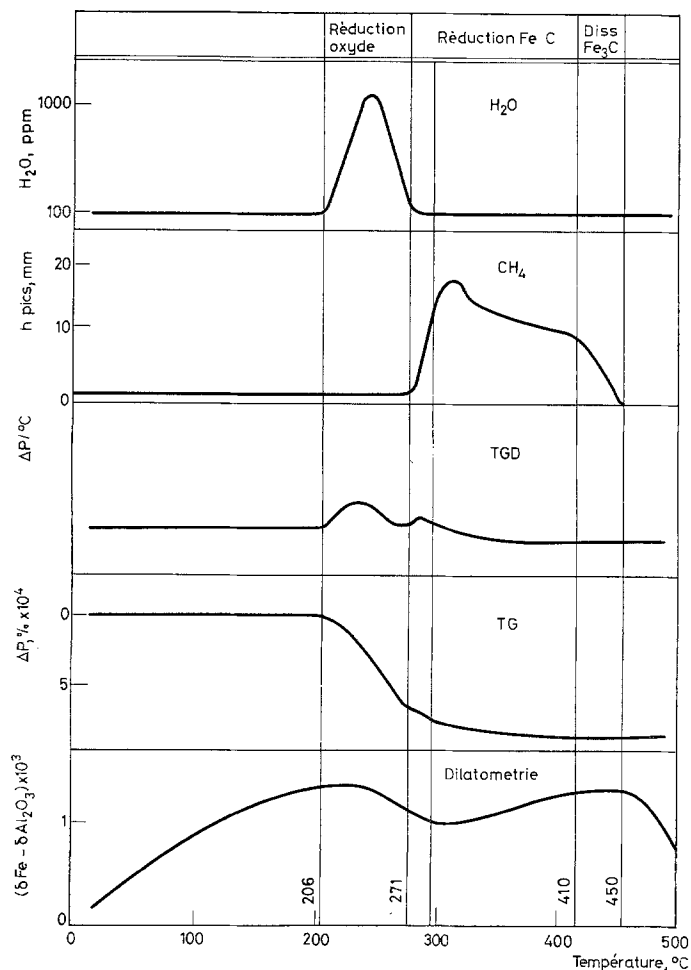


Fig. 10. Courbes thermiques

Conclusion

On peut donc en conclusion souligner toute l'importance des réactions solide-gaz entre l'hydrogène et les impuretés de surface des granules de l'échantillon. Ces réactions ne peuvent d'ailleurs être mises en évidence et étudiées que par les méthodes d'analyse thermique fines que nous avons développées ici.

En particulier, c'est la présence du carbone et plus particulièrement son passage en solution, qui facilite le phénomène de pontage proprement dit. On peut d'ailleurs envisager l'éventualité d'un tel mécanisme dans un aggloméré métallique quelconque, chaque fois que la température de pontage sera beaucoup plus basse que la température de recristallisation classique du métal massif.

Bibliographie

1. D. L. JOHNSON, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 192.
2. R. L. COBLE, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 787.
3. J. FRENKEL, *J. Physics (USSR)*, 9 (1945) 485.
4. W. E. KINGSTON, G. F. HUETTIG, *The physics of powder metallurgy*, I, 23, McGraw Hill, New York, 1951.
5. G. C. KUCZYNSKI, *Trans. Met. Soc., AIME*, 185 (1949) 169.
6. P. BARBERI, *Brevet C. E. A.*, n° EN 701-9-831, (1970).
7. J. MARTINET, S. TACVORIAN, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 54 I. (1957)
8. T. KIMURAT, H. HISAMATSU, *Plans. ber. pulv. met.*, 14 (1966) 85.
9. W. VERHOEVEN, B. DELMON, *Compt. rend.*, 262 Sér. C (1966) 33.
10. R. GOTON, *Thèse Lyon*, (1955).
11. J. BENARD, *L'oxydation des métaux*, III, p. 51, Gauthier Villars, Paris, (1962).
12. O. D. GONZALEZ, G. PARRAVANO, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4533.
13. Y. MACHETEATU, *Thèse Paris*, (1973).
14. R. RIWAN, *Surf. Sci.*, 27 (1971) 267.
15. D. DÖNGES, *Z. anorg. allgem. Chem.*, (1974) 254.
16. M. FAUCHER, *Thèse Lyon*, (1964).
17. A. K. GALWAY, *J. Catal.*, I (1962) 227.
18. M. ESCOUBES, *Thèse Lyon* (1964).
19. V. KOSTER, *Recrystallisation of metallic materials*, 8, 215 Riederer Vlg, Stuttgart, 1970

RÉSUMÉ — L'étude des poudres de Nickel et de Fer ex-carbonyle, par différentes techniques d'analyse thermique, a permis d'établir les mécanismes initiaux du frittage.

Les réactions solide-gaz précédant la formation des ponts entre les grains ont été déterminées: désorption de l'eau, réduction de l'oxygène et des groupements CO de surface, décomposition des carbures.

Le début de frittage (pontage) a trouvé une explication dans le rôle particulièrement important des impuretés et notamment du carbone.

ZUSAMMENFASSUNG — Das Studium von Nickel- und Ex-carbonyl-Eisenpulvern mittels verschiedener Techniken der Thermoanalyse gestattete den Anfangsmechanismus des Sinterns zu klären.

Die der Bildung von "Brücken" zwischen den Körnern vorausgehenden Fest-Gas-Reaktionen wurden bestimmt: Wasser-Desorption, Reduktion von Sauerstoff- und Kohlenmonoxyd-Oberflächengruppen, Zersetzung von Carbiden.

Der Anfang des Sinterns (der Brückenbildung) kann durch die wichtige Rolle von Verunreinigungen, besonders von Kohle, erklärt werden.

Резюме — Используя различные методы термического анализа авторами проведено исследование порошкообразных никеля и железа, полученных из их карбониллов. Это позволило выяснить начальный механизм спекания.

Были определены реакции твердое тело - газ, предшествующие «мостикованию» гранул: десорбция воды, восстановление кислорода и окиси углерода, разложение карбидов. Начало спекания (мостикования) может быть объяснено наличием примесей и, особенно, углерода.