

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA de Béjaia
Faculté de la Technologie
Département de Génie Mécanique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Magister

En Génie Mécanique.
Option : Science des matériaux.

Thème

*Caractérisation d'un carbure cémenté WC-Co
élaboré par compression isostatique à chaud :
Etude de la réactivité de la gaine avec les
composants WC et Co.*

Présenté par :

M^r DJERMOUNE Atmane

Devant le jury :

Président :	M^r ATI A/Aziz.	Prof., Univ A-MIRA de Bejaia.
Examineurs :	M^r AZEM Saïd.	M.C., Univ de TIZI-OUZZOU.
	M^r AIT AMOKHTAR Hakim.	M.C., Univ A-MIRA de Bejaia.
Rapporteur :	BOUDRAHEM Smail.	Prof., Univ A-MIRA de Bejaia.

Remerciements

Je tiens tout particulièrement à témoigner toute ma reconnaissance à mon encadreur Mr BOUDRAHEM Smaïl qui a proposé et dirigé de près ce travail. Je lui exprime mes vifs remerciements pour ses conseils appréciables et sa grande disponibilité, sa confiance, sa patience et ses qualités scientifiques et humaines dont il a fait preuve.

J'exprime également ma sincère admiration et ma reconnaissance à Mr ATI A/Aziz pour son soutien et son aide dans la partie pratique ainsi que pour ses conseils et sa grande disponibilité. Je suis sensible également à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Mes sincères remerciements vont particulièrement aux membres de jury, Mr AZEM Saïd et Mr AIT AMOKHTAR Hakim, non seulement d'avoir accepté de participer au jury, mais aussi pour l'aide que Mr AZEM m'a apporté dans la réalisation de la partie pratique ainsi que Mr AIT AMOKHTAR pour sa documentation enrichissante.

J'exprime également mes sincères remerciements et reconnaissances à Mr Henri PASTOR, Ex président directeur général du CERMEP, pour ses conseils et son aide scientifique avec une documentation enrichissante.

Qu'il me soit permis ici de remercier ma famille pour son soutien moral et financier, pour que je puisse mener à terme ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes amis que je ne peux citer tous ici, ils se reconnaîtront et ne douteront pas de ma reconnaissance et de mon affection.

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. PREPARATION DES POUDRES DE CARBURE DE TUNGSTENE ET DE COBALT	4
I.1.1- Réduction du trioxyde de tungstène et du dioxyde de cobalt	4
I.1.2- Fabrication de la poudre de carbure de tungstène.....	6
I.2- PREPARATION ET CONSOLIDATION DES MELANGES DE POUDRES DE WC ET Co	7
I.2.1- Préparation des mélanges des poudres de WC et Co	7
I.2.2- Consolidation de mélanges de poudres	9
I.2.2.1- Compression en matrice.....	9
I.2.2.2- Compression isostatique à froid	10
I.2.2.3- Mécanismes de compression à froid.....	11
I.3- LE FRITTAGE	12
I.3.1- Les différents types de frittage avec phase liquide	12
I.3.2- Mécanismes de consolidation de poudres par frittage avec phase liquide	13
I.3.2.1- Réarrangement	13
I.3.2.1.1- Mécanismes de densification par réarrangement : force capillaire	14
I.3.2.1.2- Fraction volumique de la phase liquide	17
I.3.2.1.3- Mouillabilité	18
I.3.2.1.4- Paramètres secondaires	20
I.3.2.2-Dissolution-Précipitation : Accommodation de forme et cinétique de densification	21
I.3.2.2.1- Mécanisme de densification par diffusion dans le liquide.....	23
I.3.2.3- Stade final de densification : Evolution microstructurale.....	25
I.3.2.3.1- Le mûrissement d'Ostwald.....	25
I.4- FRITTAGE DES CARBURES CEMENTES	28
I.5- Intérêt et mécanismes de la compression isostatique à chaud	31

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1- ELABORATION.....	36
II.1.1- FRITTAGE CONVENTIONNEL AVEC PHASE LIQUIDE.....	36
II.1.2- FRITTAGE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE.....	37
II.1.2.1- Principe de la compression isostatique à chaud.....	38
II.1.2.2- Etapes du procédé de compression isostatique à chaud.....	39
II.1.2.2.1- Réalisation du conteneur.....	40
II.1.2.2.2- Préparation du conteneur.....	41
II.1.2.2.2.1- Le remplissage.....	41
II.1.2.2.2.2- Le soudage.....	42
II.1.2.3- Description de la presse de compression isostatique à chaud.....	44
II.1.2.3.1- Sous-ensemble pupitre fluide et haute pression.....	44
II.1.2.3.1.1- Enceinte de haute pression.....	44
II.1.2.3.1.2- Circuits fluides.....	44
II.1.2.3.2- Sous-ensemble pupitre électrique.....	46
II.1.2.3.3- Mode de fonctionnement automatique.....	47
II.1.2.3.4- Cycle de traitement automatique.....	47
II.2- ETUDE DES CARBURES CEMENTES ELABORES.....	48
II.2.1- Préparation des échantillons.....	48
II.2.1.1- Polissage mécanique.....	49
II.2.2- Microdureté.....	49
II.2.3- Diffraction des rayons X.....	51
II.2.4- Microscopie optique.....	53
II.2.5- Microscopie électronique à balayage.....	53
II.2.6- La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	55

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1- Elaboration des carbures cémentés WC-Co.....	58
III.2- Caractérisation des échantillons.....	59
III.2.1- Etude par diffraction des rayons X.....	59
III.2.2- Essais de dureté et microscopie optique.....	65
III.2.2.1- Etude comparative des échantillons WC-11%Co élaborés par C.I.C et par frittage conventionnel.....	65
III.2.2.1.1- Etude en microscopie optique.....	65
III.2.2.1.2- Essais de microdureté.....	67
III.2.2.2- Caractérisation de l'échantillon WC-20%Co.....	68
III.2.2.3- Etude de l'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C.....	71

III.2.2.3.1- Observation en microscopie optique	71
III.2.2.3.2- Etude de l'homogénéité du comportement mécanique de l'échantillon.....	72
III.2.3- Microscopie électronique à balayage.....	75
III.3- Discussion générale	80

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres (MdP) est une technique qui est de plus en plus utilisée à la place des techniques de la métallurgie classique. Ce procédé d'élaboration de matériaux et de pièces mécaniques est positionné comme une solution technique et innovante dans plusieurs secteurs de l'industrie, tels que la mécanique, l'aéronautique, l'automobile, l'armement, le nucléaire, ...etc.

L'obtention d'un produit final à partir de la poudre de base nécessite la mise en œuvre d'opérations spécifiques à la MdP telles que l'encapsulation des poudres, la compression à froid, le frittage, l'extrusion à chaud et la compression isostatique à chaud.

L'une des applications originales de la M.D.P est l'élaboration de matériaux fortement réfractaires. Elle est pratiquement la seule voie d'obtention des cermets, notamment par frittage en présence de phase liquide. Ce type de matériaux s'avèrent incontournables pour de multitude applications industrielles en raison de leurs remarquables propriétés mécaniques. Le matériau de ce type le plus important et faisant l'objet de notre étude est le carbure cémenté WC-Co. La phase carbure confère au WC-Co dureté, caractère réfractaire et résistance à la corrosion, tandis que le cobalt, jouant le rôle de liant entre les grains de WC, apporte ténacité et aptitude à la déformation plastique.

Le frittage avec phase liquide est le processus industriel le plus économique et le plus répandu pour l'obtention des carbures cémentés. Cependant, il conduit souvent à l'obtention de produits qui ne sont pas totalement denses et présentent deux types d'hétérogénéités, celles des porosités résiduelles et celles des constituants WC et Co. Des phénomènes de grossissement et de coalescence des grains et des pores sont également observés quand la température de traitement est relativement élevée.

Nous avons cherché, dans le cadre de ce travail, à remédier à ces insuffisances en utilisant la compression isostatique à chaud (C.I.C) pour densifier les mélanges des poudres WC et Co préalablement encapsulés dans une gaine en acier. Les propriétés des produits ainsi obtenus sont comparées à celles d'échantillons similaires élaborés par frittage avec phase liquide. Notre étude a porté aussi sur la réactivité de la gaine en acier avec les constituants WC et Co sous les effets combinés de la pression et de la température de traitement.

Ce manuscrit est articulé autour de trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre de ce travail est consacré aux rappels bibliographiques. Dans un premier temps, nous rappelons les techniques de préparation des poudres et les mécanismes de leur consolidation ainsi que la présentation des principes de base sur lesquels se fondent les mécanismes de densification par frittage avec phase liquide.

La deuxième partie est consacrée à la présentation de l'intérêt et des mécanismes de la compression isostatique à chaud.

- ❖ Le deuxième chapitre est divisé en deux parties distinctes. Dans la première partie nous présentons les deux techniques d'élaboration des carbures cimentés utilisées dans le cadre de ce travail. La seconde est réservée à la description des différentes techniques d'analyse des matériaux élaborés (microscopie optique et électronique à balayage, microdureté, analyse chimique par DRX et EDS).
- ❖ Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus, à la comparaison des caractéristiques des matériaux élaborés par frittage conventionnel et compression isostatique à chaud d'une part et à l'étude de la réactivité du matériau du conteneur avec les composants des mélanges de poudres de base densifiés par C.I.C d'autre part.

Les résultats de ce travail sont synthétisés dans la conclusion et quelques recommandations finales sont suggérées pour aboutir aux meilleures conditions conduisant à l'optimisation du processus l'élaboration des carbures cimentés par compression isostatique à chaud.

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre bibliographique comprend deux parties. La première sera consacrée à des rappels concernant les techniques de préparation des poudres et les mécanismes de leurs consolidations ainsi que la présentation des principes de base sur lesquels se fondent les mécanismes de densification par frittage avec phase liquide. La deuxième partie est consacrée à la présentation de l'intérêt et des mécanismes de la compression isostatique à chaud.

I.1. PREPARATION DES POUDRES DE CARBURE DE TUNGSTENE ET DE COBALT

Le procédé d'élaboration de matériaux ou de pièces mécaniques à partir des techniques de la métallurgie des poudres implique généralement les étapes suivantes :

- La fabrication des poudres de base par des méthodes physiques, chimiques ou mécaniques.
- La préparation des mélanges de poudres des constituants.
- La consolidation des mélanges de poudres (compression uni axiale ou isostatique).
- Le frittage avec ou sans charge.
- Des opérations secondaires (usinage, assemblage, traitements thermiques, traitements de surface...etc.).

La préparation des poudres est la première étape du processus d'élaboration de matériaux à partir des techniques de la métallurgie des poudres [1,2]. Les poudres préparées doivent satisfaire à des exigences techniques de fabrication dont les plus importantes sont la pureté, la granulométrie et la compressibilité. En effet, les propriétés des matériaux fabriqués sont conditionnées en grande partie par les caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques des poudres de base utilisées.

Dans le cadre de ce travail, les poudres de base utilisées dans l'élaboration des alliages WC-Co étudiés sont celles du tungstène, du cobalt et du noir de carbone.

Le tungstène se trouve dans la nature sous deux formes : la wolframite (tungstate de fer et de manganèse) ou $(Fe, Mn)WO_4$ et la schelite (tungstate de calcium) ou $CaWO_4$ [3,4]. Après un enrichissement par des moyens physiques et mécaniques, l'oxyde de tungstène très pure WO_3 est extrait par voie chimique du minerai.

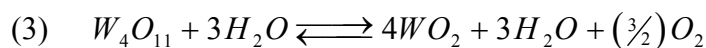
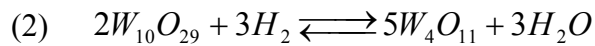
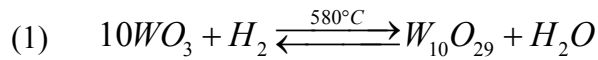
Afin de préparer la poudre de carbure de tungstène WC, on procède à l'obtention de la poudre de tungstène pur (W) par réduction du trioxyde de tungstène WO_3 puis à la carburation du tungstène métallique ainsi obtenu.

I.1.1- Réduction du trioxyde de tungstène et du dioxyde de cobalt

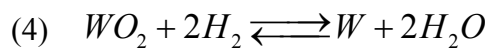
La réduction est la méthode de production chimique la plus employée pour des composés tel que les oxydes, les chlorures et les sulfures.

La réduction du trioxyde de tungstène par l'hydrogène permet l'obtention du tungstène métallique. Le diagramme de phase W-O met en évidence l'existence de nombreux oxydes de tungstène : WO_3 , $W_{20}O_{58}$ (ou $W_{10}O_{29}$), W_4O_{11} , WO_2 .

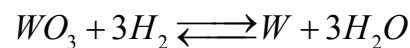
La réduction totale de WO_3 est réalisée progressivement selon les quatre réactions chimiques [4,5] suivantes :



La deuxième réduction a lieu à $900^\circ C$ selon la réaction :



Ainsi, la réaction globale s'écrit :



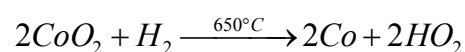
Techniquement, la réduction est effectuée dans un four à passage horizontal. Les nacelles contenant la poudre de trioxyde de tungstène sont translattées mécaniquement ou manuellement et l'hydrogène introduit doit être parfaitement séché.

La granulométrie des poudres de tungstène obtenues dépend d'un grand nombre de facteurs dont les plus importants sont :

- La granulométrie de l'oxyde de départ.
- La température de réduction.
- Le débit d'hydrogène.

Comme la réduction s'effectue par absorption et diffusion des molécules d'hydrogène par les surfaces des grains de trioxyde de tungstène, la vitesse de réaction dépend alors de la vitesse de formation et d'évacuation de la vapeur d'eau.

Concernant le constituant cobalt, les plus importants minerais utilisés sont l'hétérogénite (Oxyde de cobalt hydraté), la linnéite (sulfure de cobalt et de nickel) et la smaltine (Arséniure de cobalt). Ces minerais sont d'abord transformés par fusion en autres produits intermédiaires. Un traitement qui élimine les autres métaux, permet d'obtenir du dioxyde de cobalt qui est réduit sous hydrogène à une température de $650^\circ C$, selon la réaction suivante :

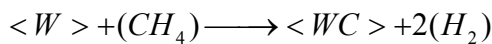


I.1.2- Fabrication de la poudre de carbure de tungstène

La carbonisation de la poudre de tungstène est la méthode utilisée pour l'obtention des poudres de carbure de tungstène.

D'abord, la poudre de tungstène est mélangée avec du noir de carbone dans des proportions stoechiométriques (WC à 6,12 % de carbone combiné) soigneusement contrôlées. Le mélange est effectué par broyage à sec dans un broyeur à billes d'acier. Le mélange ainsi obtenu est disposé dans des nacelles de graphite, qui passent dans un four tubulaire en graphite sous courant d'hydrogène et où la température varie de 1300 °C à 1700 °C.

La carbonisation du tungstène s'effectue par diffusion directe à l'état solide, ou bien par l'intermédiaire d'une phase gazeuse (méthane CH₄) formée par réaction de l'hydrogène avec le carbone de la charge ou du four, selon la réaction :



Le carbure obtenu est par la suite désaggloméré par broyage.

Il est impératif de contrôler de manière très précise le contenu en carbone en tenant compte du taux d'oxygène existant dans le tungstène et de la pureté du noir de carbone.

La relation empirique [6] suivante est utilisée :

$$M_c = \left[\frac{C_{\%}}{100 - C_{\%}} K + \frac{0.75 O_2}{100} \right] M_w \frac{1}{X} \quad (I.1)$$

où M_c est la masse du noir de carbone, M_w la masse du tungstène, C_% le pourcentage massique du carbone utilisé, O₂ le pourcentage massique d'oxygène résiduel dans le WC, K le coefficient de carbonisation et X le pourcentage de pureté du graphite.

La section verticale du diagramme ternaire Co-W-C à 10% en masse de cobalt [7, 8,9] (Fig.I.1) montre bien que le domaine du carbone admissible est très étroit. En effet, on observe qu'un léger excès de carbone entraîne la précipitation de carbone libre (domaine triphasé : cobalt + WC + graphite) tandis qu'une légère sous-stoechiométrie en carbone entraîne la formation de précipités du composé ternaire Co₃W₃C ou phase η (domaine triphasé : η + cobalt + WC).

La présence de ces précipités entraîne une altération de la résistance mécanique du produit final. Les précipités Co₃W₃C induisent une chute de ductilité du liant métallique à travers leurs rôles d'obstacles au mouvement des dislocations.

Le diagramme de phase de la figure (I.1) montre que le pourcentage massique de carbone le plus approprié est compris entre 5,4 et 5,5%.

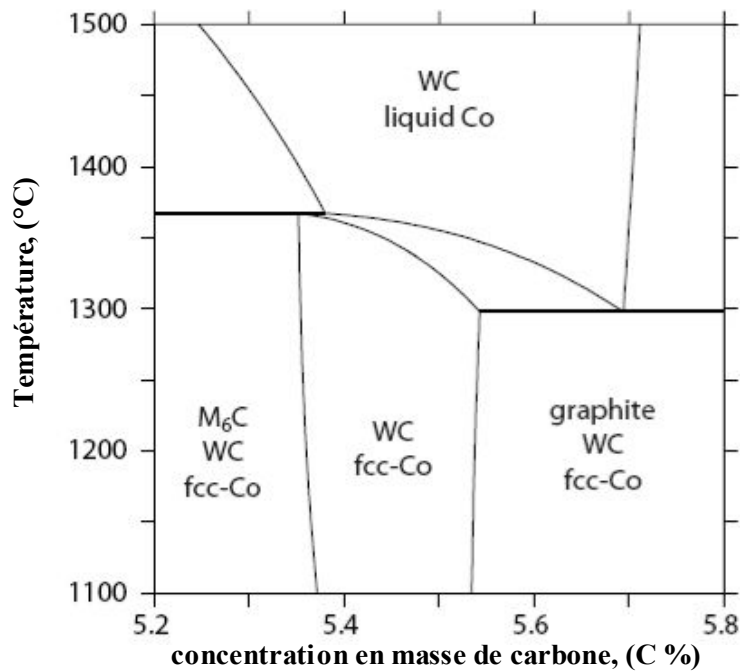


Fig I.1: Section verticale du diagramme de phase ternaire Co-W-C à 10% de Co en poids [7].

I.2- PREPARATION ET CONSOLIDATION DES MELANGES DE POUDRES DE WC ET Co

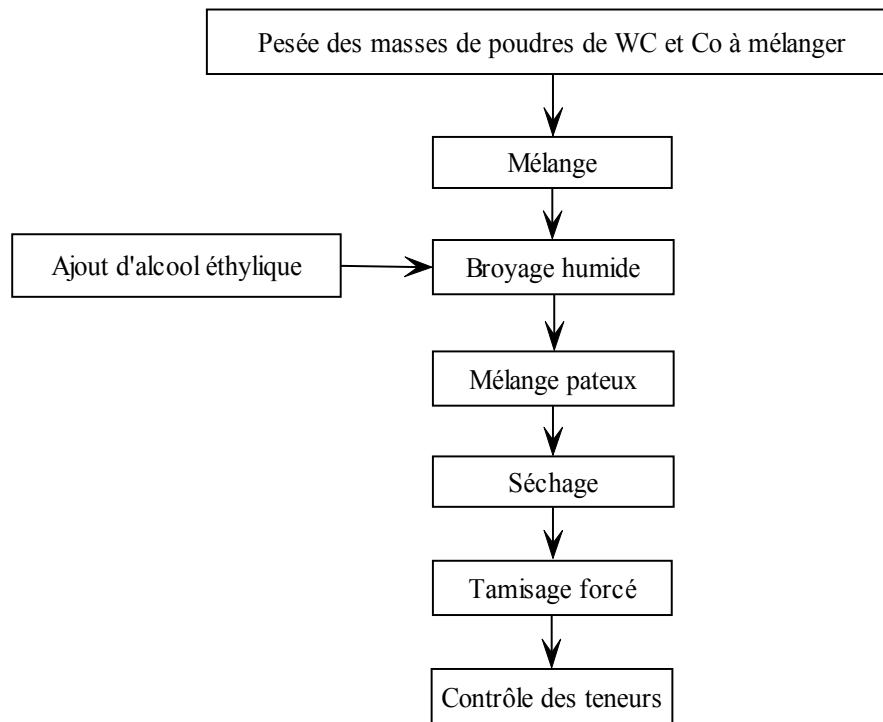
I.2.1- Préparation des mélanges des poudres de WC et Co

Les carbures étudiés sont élaborés à partir de la poudre de carbure de tungstène (WC) mélangée à la poudre de cobalt (Co) dans des proportions choisies.

Le mélange des poudres est réalisé en plusieurs étapes successives qui se déroulent selon l'organigramme ci-dessous.

Les poudres sont mélangées à l'aide d'un broyeur à billes durant 36 heures, pour obtenir un mélange le plus homogène possible. De l'alcool éthylique (100 ml pour 500g de mélange) est ajouté pour favoriser l'homogénéisation et minimiser les frottements qui peuvent se développer entre les billes d'acier et les particules des deux poudres afin d'éviter une élévation de la température dans le broyeur.

L'alcool utilisé doit être d'une concentration supérieur à 90% et la masse des billes d'acier doit être d'un rapport de trois à quatre fois la masse des mélanges de poudres.



Après mélange des poudres, le produit obtenu est extrait du broyeur puis soumis à une opération de séchage dans une étuve à vapeur où la température est comprise entre 100°C et 120°C. Comme la poudre récupérée après séchage est partiellement agglomérée, on procède à son tamisage forcé pour séparer les grains de poudres entre eux.

Le contrôle de la composition chimique des mélanges de poudres est une étape très importante. Dans un premier temps, on vérifie la teneur des composants et on détermine la nature et la quantité des impuretés introduites dans les mélanges pendant leur processus d'élaboration. Les impuretés détectées proviennent généralement de l'érosion chimique et mécanique des éléments du dispositif de traitement qui sont en contact avec le mélange de poudres. Dans un deuxième temps, on procède par analyse chimique à la détermination des pourcentages massiques de l'oxygène et du carbone libre contenus dans le mélange obtenu. Ces deux éléments sont connus pour leurs effets néfastes sur les propriétés du produit final. La fraction massique d'oxygène dans le mélange ne doit pas dépasser 0.1%. Dans le cas contraire, le surplus d'oxygène est dû à une contamination des mélanges par l'oxygène ou à une réduction insuffisante des poudres de base.

La détermination du taux de carbone libre dans le mélange permet de contrôler la carburation des poudres de tungstène. Les exigences techniques des carbures font que la

fraction massique du carbone libre doit rester inférieure à 0.15%. Par conséquent, l'obtention de produits performants exige un contrôle régulier par analyse qualitative et quantitative d'échantillons de mélanges de poudres WC-Co.

I.2.2- Consolidation de mélanges de poudres

La consolidation des poudres est une opération de mise en forme qui conduit à l'obtention, à partir d'un agrégat de poudres, un produit cohérent et manipulable. Elle provoque un début de densification par rapprochement des grains de poudres ce qui permet de faciliter leur frittage ultérieur. Pour les produits les plus courants, on utilise souvent la compression en matrice. D'autres techniques de consolidation de poudres [1,10,11,12,13,14], telles que la compression isostatique à froid, l'extrusion et le moulage par injection peuvent être aussi mises en œuvre dans des cas particuliers tels que la fabrication de pièces de formes complexes ou de matériaux à propriétés spécifiques.

I.2.2.1- Compression en matrice

Pour diminuer les risques de présence d'hétérogénéités de densité, on utilise la compression bilatérale (Fig.I.2) de mélanges préalablement lubrifiés. Le lubrifiant est incorporé au mélange de poudre par mixage. On utilise de la paraffine ou des colles à bases de caoutchouc et d'essence qui sont par la suite éliminées par simple chauffage.

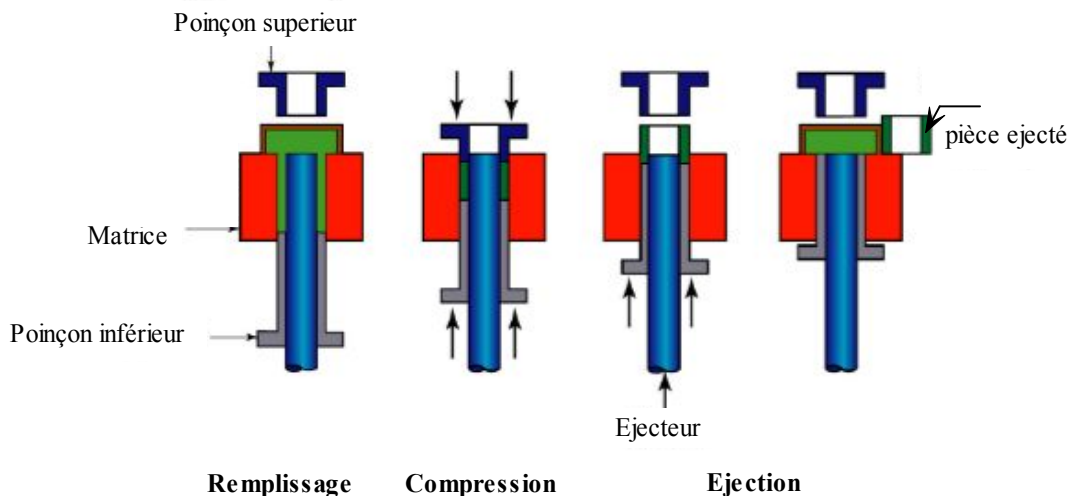


Fig.I.2 : Cycle de compression uniaxiale à froid.

Le lubrifiant a pour fonction de minimiser les frottements entre les grains et la paroi de la matrice. Ainsi, on augmente la compressibilité de la poudre et on évite des grippages dans la matrice.

La poudre lubrifiée est introduite dans la matrice puis compactée à l'aide de presse mécanique ou hydraulique, donnant lieu à de fortes évolutions de la densité moyenne. Les presses utilisées sont capables de développer des pressions allant jusqu'à 600 MPa dans le sens perpendiculaire à la section transversale du comprimé.

La vitesse de compression usuelle est de l'ordre de quelques centimètres par seconde. Pour cela, des presses hydrauliques sont les mieux appropriées vu leur flexibilité dans le réglage de la cinématique de compression.

Les produits performants sont évidemment ceux obtenus à partir de comprimés dans lesquels la variation de la densité relative est négligeable. Il est donc impératif d'améliorer les propriétés des poudres et d'optimiser les paramètres des cycles de compression. De nombreux travaux ont été développés dans ces deux sens [15, 16, 17], mais les résultats restent insuffisants. Seule la méthode des tranches [18,19] permet à ce jour d'interpréter avec une bonne approximation l'essai de compression en matrice. Par contre, l'utilisation de poudres revêtues permet d'améliorer sensiblement l'homogénéité des comprimés.

I.2.2.2- Compression isostatique à froid

La compression isostatique à froid est un procédé permettant de soumettre le mélange de poudres à compacter à une pression approximativement identique dans toutes les directions, à travers un container souple [1], dont la forme est affine de la forme désirée. Le moule en élastomère est ouvert au moins d'un côté puis fermé mécaniquement après remplissage. L'enveloppe ainsi remplie de poudre est immergée dans un fluide, habituellement de l'eau, qui est comprimé à haute pression. Ce procédé permet de produire des centaines de pièces à la fois, aux géométries complexes et avec une densité relative élevée.

L'uniformité de la densité dans les pièces obtenues évite les risques de fissures et conduit à un retrait homogène au cours du frittage. En outre, l'absence de lubrifiants permet la réalisation de pièces de grandes dimensions et de pureté très élevée.

I.2.2.3- Mécanismes de compression à froid

On admet que le processus de compression à froid de poudres se divise en trois stades qui ne sont pas obligatoirement distincts. Chaque stade est caractérisé par un mécanisme de consolidation dominant. Le comportement décrivant l'évolution de la densification d'une poudre en réponse à une augmentation de pression est schématisé par la courbe de la figure I.3.

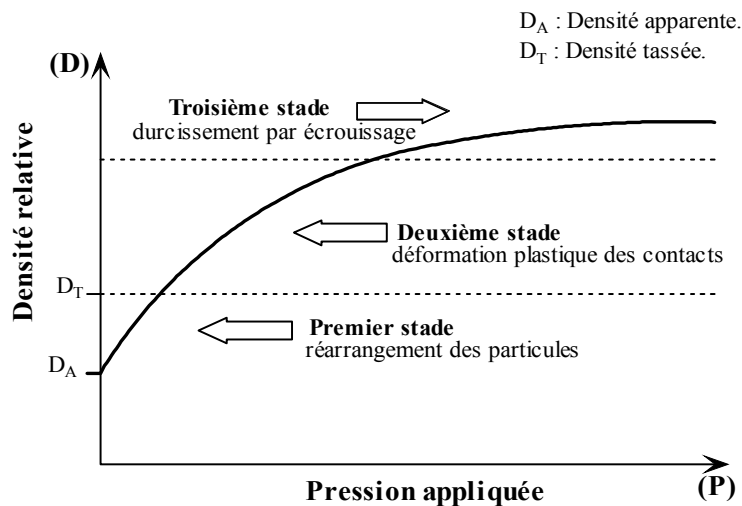


Fig.I.3 : Schéma d'évolution de la densité relative d'une poudre en fonction de la pression appliquée.

Avant compression, l'arrangement des particules de poudre est aléatoire. Au début de la compression, les grains de poudre sont forcés à se déplacer dans le sens de la résistance minimale ce qui engendre un réarrangement des particules par translation et rotation conduisant à une augmentation de la densité relative dans l'empilement.

La fin du premier stade de réarrangement et l'augmentation de la pression appliquée provoquent la déformation plastique des particules de poudre. Cette déformation est précédée d'une déformation élastique des points de contacts entre particules sous l'effet d'une pression efficace très élevée. Il s'ensuit un glissement et un aplatissement simultanés des particules, augmentant ainsi leurs surfaces de contact et leur nombre de coordination (nombre de contacts par particule de poudre). Ce changement d'empilement et de morphologie des particules de poudre donne lieu à une forte augmentation de la densité relative.

Pour une valeur plus élevée de pression, le déplacement des particules cesse et la densification continue par simple élargissement des surfaces des contacts.

À mesure que la déformation des particules augmente, un écrouissage progressif apparaît et peut être suivi d'une fragmentation des particules si la limite de rupture du matériau de base des particules est atteinte. Ce troisième stade est caractérisé par des densités relatives élevées et la compressibilité de la poudre diminue rapidement du fait du durcissement des particules par écrouissage. Le caractère particulier de chaque particule disparaît en entraînant la déformation de l'ensemble de poudre (déformation généralisée).

I.3- LE FRITTAGE

On distingue deux types de frittage : le frittage en phase solide et le frittage avec phase liquide.

Le frittage avec phase liquide est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de mélanges de poudres ayant au moins deux constituants. A la température de frittage, l'un d'eux se transforme en liquide et assure la densification du produit après refroidissement.

Le frittage en phase solide est réalisé à une température inférieure aux points de fusion de tous les constituants qui composent les mélanges de poudres de départ.

Le frittage est une opération de consolidation thermique d'un agrégat de poudre. Il peut être libre ou contraint (frittage sous charge). L'application d'une contrainte externe permet de modifier l'évolution du frittage. Il en résulte une nette amélioration des propriétés des produits qui sont caractérisés par des microstructures plus fines.

I.3.1- Les différents types de frittage avec phase liquide

Le frittage avec phase liquide peut être classé selon trois variantes [1,20] :

- Le frittage classique dans lequel coexistent deux phases en équilibre thermodynamique à la température de traitement, l'une solide, l'autre liquide. A la température de frittage le liquide se forme et reste présent jusqu'à la solidification lors du refroidissement.
- Le frittage avec phase liquide transitoire (transient liquid phase sintering) diffère du point de vue thermodynamique du frittage classique. Pour ce type de frittage on utilise des poudres biphasées dont la composition permet la présence d'une seule phase à l'état d'équilibre. Dans ce cas, la solubilité dans le solide des constituants du liquide doit être élevée. La phase liquide qui se forme est transitoire et le produit devient rapidement monophasé (à l'éventuelle porosité résiduelle près).

- Le frittage super-solidus est mis en œuvre dans le cas de consolidation de poudres préallées (alliages de compositions données, mis en poudre). Le frittage est alors réalisé à une température où la coexistence des phases liquide et solide est possible.

I.3.2- Mécanismes de consolidation de poudres par frittage avec phase liquide

Le processus de consolidation de poudres par frittage avec phase liquide est généralement divisé en trois stades [21]. L'optimisation de ce processus nécessite :

- La présence d'une quantité appréciable de phase liquide
- Une bonne solubilité de la phase solide dans la phase liquide
- Une mouillabilité complète de la phase solide par la phase liquide.

I.3.2.1- Réarrangement

Dès l'apparition du liquide, un retrait rapide se produit, provoqué par le déplacement des particules les unes sur les autres engendré par l'effondrement des ponts entre particules sous l'action de forces capillaires. Il en résulte un arrangement rapide et compact des particules solides (retrait). Durant ce stade, les phénomènes chimiques tel que l'inter-diffusion, sont négligés devant les effets mécaniques dus aux tensions superficielles.

La vitesse à laquelle se produit le réarrangement des particules dépend en premier lieu de la vitesse à laquelle la phase liquide se forme. L'intensité du retrait est liée à la quantité de liquide qui apparaît et au degré de mouillabilité des particules solides [20, 22, 23, 24].

Les mécanismes responsables du retrait sont gouvernés par les forces capillaires qui s'exercent au niveau des points de contacts entre les particules de poudres. L'empilement à deux dimensions de la figure I.4 permet d'expliquer le déplacement d'une particule sous l'effet de ces forces. En effet, comme la particule de référence est en contact avec trois autres particules, elle est donc soumise à trois forces différentes \vec{F}_2 , \vec{F}_3 et \vec{F}_4 de résultante \vec{F}_r . Cette dernière génère des cisaillements au niveau des contacts qui peuvent être suffisamment élevés pour vaincre les forces de friction et de frottement qui se développent dans l'empilement biphasé. Dans ce cas, les particules subissent des déplacements et/ou des rotations engendrant ainsi un réarrangement dans l'empilement qui se traduit macroscopiquement par un retrait.

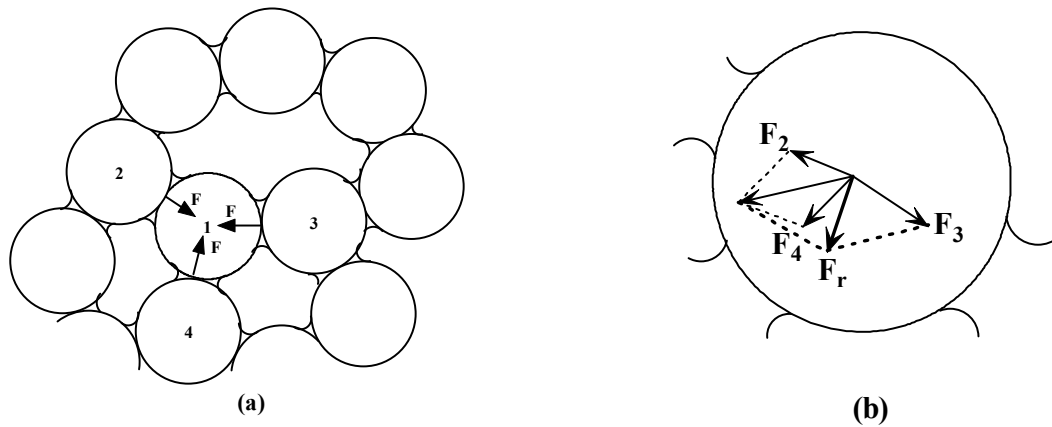


Fig. I.4 : Mécanisme de réarrangement par forces capillaires.

Le retrait provoqué par le réarrangement des particules est très difficile à quantifier (grains de poudres de morphologies complexes, phase liquide non uniformément répartie ...etc.). On continue cependant à utiliser la relation empirique de W. D. Kingery pour analyser les courbes de densification par frittage avec phase liquide obtenues par la technique de la dilatométrie. Cette relation [25,26] s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta L}{L_0} = K.t^{1+\alpha} \quad (\text{I.2})$$

où K est une constante caractéristique des conditions de frittage et α une constante très inférieure à 1.

I.3.2.1.1- Mécanismes de densification par réarrangement : force capillaire

L'apparition d'une phase liquide dans un milieu granulaire provoque la formation de ponts liquides entre les grains. L'existence de ces ponts génère des forces dites capillaires entre les particules du milieu [26, 27, 28, 29,30].

Une illustration du pont qui se forme entre deux particules de même taille est montrée à la figure I.5.

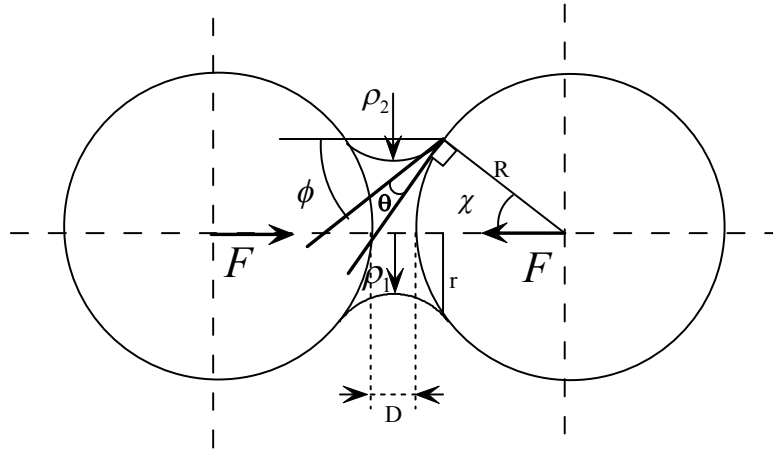


Fig .I.5 : Géométrie du pont liquide qui se forme entre deux particules sphériques.

Il convient de noter que la force capillaire peut être attractive ou répulsive selon la mouillabilité des grains solides par le liquide [26, 30,31, 32]. Il est donc indispensable de se placer dans des conditions de mouillabilité optimales.

La force capillaire qui se développe entre deux particules a deux composantes. La première est due à la différence de pression ΔP qui existe entre les deux phases et la seconde n'est autre que la tension superficielle qui agit sur le périmètre de mouillage de la phase solide par le liquide [26, 31, 32, 33].

La différence de pression ΔP est donnée par l'équation de Laplace [33, 34,35] :

$$\Delta P = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{I.3})$$

Où γ_{lv} représente la tension superficielle de l'interface liquide/vapeur.

Le périmètre de mouillabilité est estimé à $2\pi r$ en se basant sur l'approximation circulaire qui permet d'assimiler la méridienne de l'interface liquide-vapeur à un arc de cercle. En tenant compte de toutes ces considérations, on arrive à exprimer la force capillaire par :

$$F = 2\pi r \gamma_{lv} \cos \phi - \pi r^2 \Delta P \quad (\text{I.4})$$

Soit :

$$F = 2\pi r \gamma_{lv} \cos \phi + \pi \gamma_{lv} r^2 \chi \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{I.5})$$

Le facteur $\cos \phi$ montre que seule une partie de la tension superficielle liquide-vapeur contribue au rapprochement des deux particules.

Les angles de remplissage χ et de mouillage θ sont introduits dans l'expression de la force capillaire à partir des considérations géométriques [26, 35] suivantes :

$$r = R \sin \chi \quad \text{et} \quad \chi + \theta = \frac{\pi}{2} - \phi \quad (\text{I.6})$$

En définitif, on obtient :

$$F = 2\pi R \gamma_{lv} \sin \chi \sin(\chi + \theta) + \pi \gamma_{lv} R^2 \sin^2 \chi \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{I.7})$$

La distance séparant les deux particules sphériques est donnée par la relation suivante :

$$D = 2[\rho_2 \sin \phi - R(1 - \cos \chi)] \quad (\text{I.8})$$

En exprimant l'angle ϕ en fonction des angles χ et θ , on arrive à exprimer le rayon ρ_2 selon la relation suivante :

$$\rho_2 = \frac{D/2 + R(1 - \cos \chi)}{\cos(\chi + \theta)} \quad (\text{I.9})$$

Le rayon ρ_1 peut être évalué à partir :

$$\rho_1 = R \sin \chi - \rho_2 [1 - \sin(\chi + \theta)] \quad (\text{I.10})$$

Soit :

$$\rho_1 = R \sin \chi - \frac{D/2 + R(1 - \cos \chi)}{\cos(\chi + \theta)} [1 - \sin(\chi + \theta)] \quad (\text{I.11})$$

On montre ainsi que la force capillaire dépend de la distance D entre les deux particules.

Des simulations numériques ont été réalisées pour étudier la variation de la force capillaire en fonction de D. Les résultats obtenus [32,35] montrent que dans le cas d'une bonne mouillabilité (θ petit), la force capillaire est intense et positive (attractive) quelque soit la teneur de la phase liquide dans le système.

La densification par réarrangement capillaire dépend de plusieurs paramètres. En effet, en plus de la température et éventuellement de la pression de frittage, on distingue :

- Les paramètres liés directement à la phase liquide tels que sa fraction volumique, sa mouillabilité... etc.
- Les caractéristiques principales des mélanges de poudres (compacité, homogénéité... etc.)

Dans ce qui suit nous analysons les paramètres qui influent le plus sur la densification à savoir la fraction volumique de la phase liquide et les quelques paramètres responsables du mécanisme de réarrangement.

I.3.2.1.2- Fraction volumique de la phase liquide

L'influence de la fraction volumique de la phase liquide sur l'intensité moyenne des forces capillaires a été étudiée [36]. On admet que la force capillaire varie en fonction de la fraction volumique de la phase liquide selon la courbe de la figure I.6.

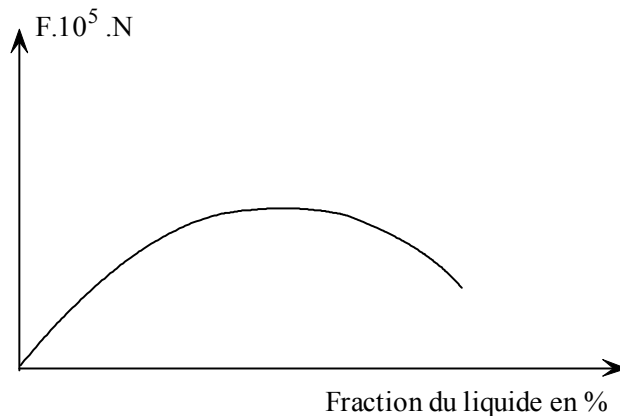


Fig.I.6 : Aspect de la variation de la force F en fonction de la quantité de la phase liquide [36].

Pour de faibles quantités de liquide, on observe une augmentation de l'intensité de la force capillaire. Cette augmentation résulte de la multiplication des ponts entre particules suite à la fusion progressive du liquide. Les forces de cohésion se renforcent et conduisent alors à une densification du système par le réarrangement capillaire qui provoque une diminution du taux de porosité dans le système.

L'augmentation du volume du liquide dans les ménisques engendre une croissance du rayon de courbure du liquide. Il s'ensuit une diminution de la force capillaire dès que l'effet de l'augmentation du volume des ménisques l'emporte sur l'effet de l'augmentation du nombre de ménisques. On note qu'une densification totale de milieux divisés peut être obtenue par le seul mécanisme de réarrangement. Il suffit que la fraction volumique de liquide dépasse le seuil de 35% comme le suggère Kingery [37] (Fig. I.7).

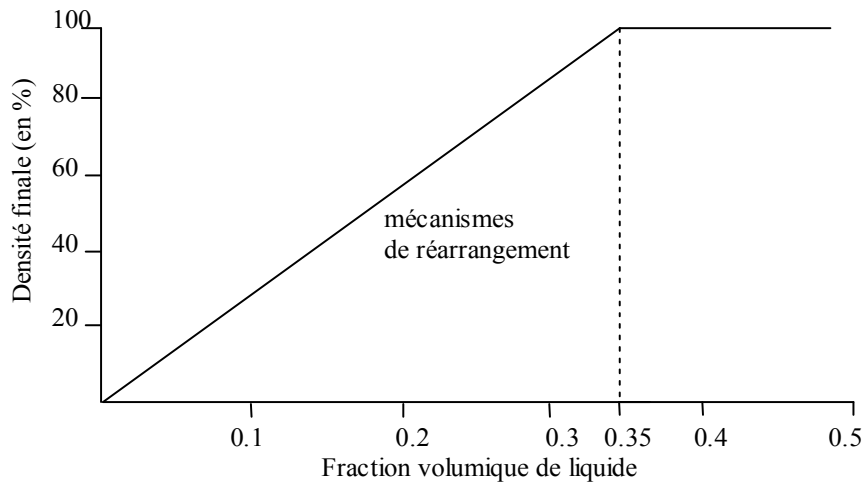


Fig.I.7 : Evolution de la densité en fonction de la fraction volumique du liquide dans un système biphasé en frittage avec phase liquide [37].

La fraction volumique de liquide est choisie à la fois en fonction des effets du liquide sur la densification et en fonction de la microstructure et des propriétés mécaniques et/ou physiques recherchées.

Dans le cas des carbures cémentés par exemple, on introduit uniquement le minimum de liquide nécessaire pour promouvoir la densification. Il est donc rare que le pourcentage de la phase liquide soit suffisant pour atteindre directement la densification complète au cours du stade de réarrangement capillaire.

I.3.2.1.3- Mouillabilité

C'est le mouillage des particules solides par le liquide qui est à l'origine de la formation des ménisques susceptibles de provoquer la densification par réarrangement capillaire [26,38, 39,40, 41,42].

Le mouillage d'un solide par un liquide est illustré à la figure I.8 où trois interfaces possibles sont représentées avec leur tension superficielle.

On remarque que l'angle de mouillage θ définit une ligne triphasée solide-liquide-vapeur [26, 43] dont l'équation d'équilibre est :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (\text{I.12})$$

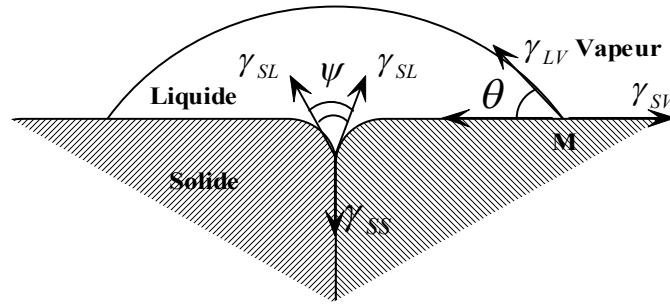


Fig.I.8 : Schéma de principe du mouillage d'un solide par du liquide.

La ligne triphasée solide-solide-liquide [20, 26, 36,44], est quant à elle, définie par l'angle ψ . Son équilibre se traduit donc par :

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (\text{I.13})$$

L'analyse de ces deux équations permet de comprendre le mouillage qui peut s'opérer au cours du frittage avec phase liquide.

D'après la première équation, si γ_{sv} est supérieur à $(\gamma_{sl} + \gamma_{lv})$, le mouillage est parfait puisque une goutte de liquide tend à s'étaler sur toute la surface du solide.

L'analyse de la deuxième équation [36] montre que :

Si $2\gamma_{sl} > \gamma_{ss}$ alors : $0 < \psi < 180^\circ$

Si $\gamma_{sl} = \gamma_{ss}$; $\psi = 120^\circ$

Si $2\gamma_{sl} < \gamma_{ss}$, aucune solution en ψ n'est possible. Cela signifie que l'interface solide-liquide est instable. Par conséquent le liquide tend à pénétrer le long du joint de grain des deux particules solides.

L'angle dièdre ψ est important uniquement dans le stade final de densification où les contacts entre particules solides sont plus nombreux.

Par conséquent le rôle de θ est beaucoup plus important que celui de ψ durant le premier stade de frittage.

Les considérations précédentes montrent aussi que la densification par réarrangement capillaire est d'autant plus importante que θ est plus petit (γ_{sv} est élevée). Dans ces conditions, l'intensité des forces capillaires mises en jeu dans le système est très élevée.

I.3.2.1.4- Paramètres secondaires

Parmi les paramètres secondaires qui peuvent influencer le processus de frittage on peut citer la solubilité de la phase solide dans le liquide [45], l'atmosphère de frittage [1, 36,46] et l'homogénéité des mélanges de poudres [1,36, 47].

Des travaux expérimentaux [1, 36, 48,49] ont permis de montrer que la cinétique de densification est accélérée dans le cas des systèmes où la phase solide est soluble dans le liquide. Les contacts entre les grains solides qui empêchent le réarrangement sont détruits par la solubilité. Il se produit une séparation des grains en contact et une augmentation de la fraction du liquide qui génère un renforcement de la densification par réarrangement.

La figure I.9 met bien en évidence l'importance du paramètre de solubilité dans le processus de frittage. On observe que dans les systèmes WC-Cu où le carbure de tungstène est pratiquement insoluble dans le cuivre liquide, la densification reste inachevée même si la fraction volumique de liquide est très élevée.

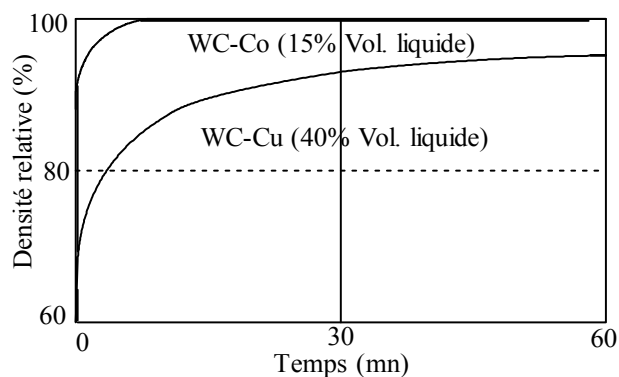


Fig. I.9 : Influence de la solubilité sur la densification d'un même solide (WC) [45].

Le processus de frittage est optimisé quand les surfaces des particules sont propres. Il est donc nécessaire de protéger les poudres de l'oxydation et de réduire les pellicules d'oxydes qui entourent leurs surfaces. Les agents de protection utilisés sont les gaz inertes (argon et azote) ou l'hydrogène quand on souhaite réduire des films d'oxydes. Un frittage sous vide peut également être effectué pour provoquer l'évaporation des gaz enfermés dans les porosités des mélanges de poudre.

Les propriétés des produits frittés dépendent largement de l'étape de formation du liquide[26,36,50]. Un mélange intime des constituants de la poudre de base est indispensable

pour l'obtention d'une répartition homogène du liquide à sa formation. Dans le cas contraire, des amas de phase liquide peuvent se former puis diffuser par capillarité vers les zones sans liquide en laissant derrière eux des cavités poreuses qui fragilisent le matériau.

I.3.2.2- Dissolution-Précipitation : Accommodation de forme et cinétique de densification

Ce mécanisme est activé durant le deuxième stade de densification. Il provoque l'aplatissement des contacts (contact flattening) qui se forment entre les particules solides [26, 36, 51, 52, 53].

Après le réarrangement (1^{er} stade), des cous liquides, de faible épaisseur, subsistent entre les particules et génèrent des forces de compression dans le solide en contact avec le liquide. L'énergie libre dans les zones solides proches du liquide se trouve ainsi beaucoup plus élevée que celles dans les zones adjacentes aux surfaces libres.

L'équation de Gibbs-Thomson qui dérive de celle de Laplace permet d'exprimer le potentiel chimique de l'interface sous compression par :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (\text{I.14})$$

où μ_0 , C_0 représentent respectivement le potentiel chimique et la solubilité dans le liquide sur une interface non contrainte, μ et C les mêmes caractéristiques dans le cou liquide.

L'équation (I.14) s'écrit également sous la forme :

$$\mu - \mu_0 = V_0 \Delta P \quad (\text{I.15})$$

où V_0 et ΔP représentent respectivement le volume molaire de la phase solide et la surpression qui apparaît au niveau des contacts.

La différence de potentiel chimique produit une dissolution du constituant solide aux contacts puis sa précipitation sur les surfaces libres des particules. Les contacts s'aplatissent et engendrent ainsi un rapprochement des centres des particules qui se manifeste macroscopiquement par un retrait (densification).

La simulation de la cinétique de densification au cours du deuxième stade est basée sur le modèle à deux sphères sécantes [25,52] comme l'illustre la figure I.10.

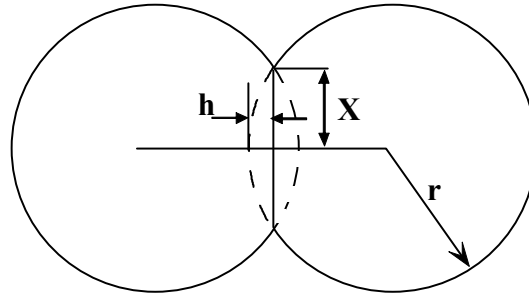


Fig. I.10 : Illustration de l'aplatissement des contacts et du retrait par dissolution-précipitation.

Selon le schéma de la figure I.10, le volume de matière à redistribuer sur chaque sphère est évalué par :

$$V = \frac{\pi x^2 h}{2} \quad (\text{I.16})$$

Des considérations géométriques permettent d'écrire :

$$x^2 = 2rh - h^2 \quad (\text{I.17})$$

Dans ce deuxième stade, le rayon x peut être considéré très élevé par rapport à l'épaisseur h , d'où :

$$h = \frac{x^2}{2r} \quad (\text{I.18})$$

Le volume de matière à redistribuer devient :

$$V = \pi r h^2 \quad (\text{I.19})$$

On peut, raisonnablement supposer que ΔP est inversement proportionnelle à l'aire du contact. Ainsi, on écrit :

$$\Delta P = \frac{k_2}{\left(\frac{x^2}{r^2}\right)} P_0 \quad (\text{I.20})$$

Où k_2 est une constante et P_0 la pression dans les porosités.

La pression P_0 est donnée par la relation de Young-Laplace :

$$P_0 = -\frac{2\gamma_{lv}}{r_p} \quad (\text{I.21})$$

où r_p représente le rayon moyen des pores après le stade de réarrangement capillaire.

La surpression dans la phase solide en contact avec le liquide s'écrit donc :

$$\Delta P = \left(\frac{2\gamma_{lv}}{r_p} \right) \frac{k_2 r^2}{2rh} \quad (I.22)$$

Kingery [25] développe une approche où il suppose que le rapport des fractions volumiques des phases solides et poreuses est pratiquement le même que celui des volumes correspondants. Comme les porosités tendent à prendre des formes sphériques après le réarrangement, on a :

$$\frac{f_{VP}}{f_{VS}} = \frac{r_p^3}{r^3} \quad (I.23)$$

Cette équation permet de considérer que le rayon moyen des pores est proportionnel à celui des particules :

$$r_p = k_1 r \quad (I.24)$$

L'équation donnant la surpression s'écrit alors :

$$\Delta P = \frac{k_2 \gamma_{lv}}{k_1 h} \quad (I.25)$$

En combinant les deux formes de l'équation de Gibbs-Thomson, on aboutit à :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{k_2 \gamma_{lv} V_0}{k_1 h R T} \quad (I.26)$$

Cette équation montre bien qu'il existe un gradient de solubilité entre les zones solides en contact avec le liquide qui se forme entre les particules et leur surface libre. Ce gradient est évalué à partir de l'équation :

$$\Delta C = C_0 \left[\exp \left(\frac{k_2 \gamma_{lv} V_0}{k_1 h R T} \right) - 1 \right] \quad (I.27)$$

Le gradient de solubilité provoque un transfert de matière par diffusion à travers le liquide vers les surfaces libres des particules.

I.3.2.2.1- Mécanisme de densification par diffusion dans le liquide

Kingery a développé une approche où il assimilait le flux de diffusion de matière dans le liquide au flux de diffusion de la chaleur dans un conducteur cylindrique [54], ainsi il écrit :

$$J = 4\pi D \Delta C \quad (I.28)$$

où D est le coefficient de diffusion des atomes de la phase solide dans le liquide.

Ce flux engendre une variation de volume des particules, donnée par :

$$\frac{dv}{dt} = \delta J \quad 4\pi\delta D\Delta P \quad (\text{I.29})$$

où δ est l'épaisseur du contact circulaire qui se forme entre deux particules.

Comme l'élément de volume dV est évalué par :

$$dV = 2\pi rhdh \quad (\text{I.30})$$

On écrit :

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi\delta DC_0 \left[\exp\left(\frac{k_2\gamma_{lv}V_0}{k_1hRT}\right) - 1 \right] = \frac{2\pi rhdh}{dt} \quad (\text{I.31})$$

Une approximation du terme en exponentiel par son développement en série de Taylor au premier ordre conduit à :

$$\left(\frac{2\pi\delta k_2 C_0 \gamma_{lv} V_0}{k_1 RT} \right) r^{-1} dt = h^2 dh \quad (\text{I.32})$$

L'intégration de cette équation donne l'évolution du paramètre h en fonction du temps selon la loi :

$$h = \left(\frac{6k_2\delta DC_0\gamma_{lv}V_0}{k_1RT} \right)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (\text{I.33})$$

En assimilant le retrait linéaire macroscopique au rapprochement relatif des centres de particules, on obtient:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{h}{r} \quad (\text{I.34})$$

Finalement, l'évolution du retrait au cours de ce stade, contrôlé par la diffusion dans le liquide est évaluée par :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{6k_2\delta DC_0\gamma_{lv}V_0}{k_1RT} \right)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (\text{I.35})$$

Le modèle développé par Kingery donne une bonne approximation de la cinétique de densification par frittage avec phase liquide dans le cas d'une bonne solubilité des constituants solides dans le liquide [55].

Des essais de frittage avec phase liquide de mélanges de WC-Co donnent des résultats expérimentaux en bon accord avec les prévisions théoriques de Kingery.

I.3.2.3- Stade final de densification : Evolution microstructurale

Le stade final regroupe les processus supposés plus lents que ceux décrits dans les deux stades précédents. Les mécanismes qui sont activés au cours de ce stade sont principalement le mûrissement d'Ostwald et le phénomène de coalescence.

I.3.2.3.1- Le mûrissement d'Ostwald

Il constitue l'une des causes majeures de l'évolution au cours du temps de la distribution granulométrique des particules solides dans la phase liquide, une fois le seuil de saturation atteint.

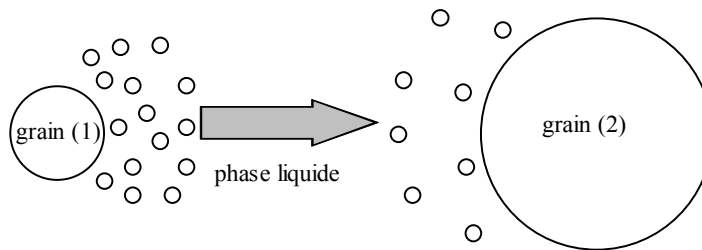
Ce phénomène se traduit par une augmentation des diamètres des grosses particules au détriment des particules plus petites jusqu'à leur disparition [56,57].

Il est généré par la différence de pression qui existe entre deux particules voisines de tailles différentes.

La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une particule sphérique de rayon r , appelée aussi pression de Laplace, est donnée par :

$$P = \frac{2\gamma_{sl}}{r} \quad (I.36)$$

Cette équation montre que la pression est plus élevée dans les particules à faible rayon de courbure r . Un gradient de pression existe donc entre deux particules de tailles différentes. Le potentiel chimique est plus élevé dans la plus petite particule. Il s'ensuit un transfert de matière dans le liquide des plus petites particules vers les plus grosses, comme cela est schématisé à la figure I.11.



- 1- Dissolution du grain (1) dans la phase liquide.
- 2- Diffusion du grain (1) en sursaturation dans la phase liquide.
- 3- Précipitation du grain (1) sur le grain (2).

Fig.I.11: Principe de mûrissement d'Ostwald.

Le mûrissement d'Ostwald s'explique par le fait que le système tend toujours à minimiser son enthalpie libre en réduisant l'interface solide-liquide.

La cinétique de l'évolution microstructurale par mûrissement d'Ostwald est discutée à l'aide de deux théories très proches proposées indépendamment par Greenwood [58], Lifshitz-Sloysov [59] d'une part et Wagner [60] d'autre part.

Ces deux théories ont été établies en supposant que :

- La température est uniforme dans le système
- La matière est conservée tout au long du processus de l'évolution microstructurale.
- La concentration de la phase liquide dépend uniquement du rayon de courbure de l'interface particule-liquide.
- Le transport de matière s'effectue à travers la phase liquide.
- La distance entre deux particules est grande par rapport à leur rayon de courbure r .

La caractérisation de l'état du système dans le temps est décrite à travers la connaissance de la distribution des tailles des particules ce qui peut être exprimé de manière équivalente par la distribution de leur rayon de courbure. La théorie dite LSW prédit que cette distribution, normalisée au rayon de courbure moyen, évolue progressivement vers une forme d'équilibre quasi-stationnaire. Cette forme de distribution va être conservée pendant tout le reste de l'évolution, même si le rayon moyen de la distribution continu évidemment à augmenter avec le grossissement des grains.

L'évolution du système jusqu'à la distribution d'équilibre, en passant par le régime transitoire [61,62] n'admet pas de solution analytique au mûrissement d'Ostwald. Par contre les deux théories proposent une solution pour l'évolution vers le régime quasi-stationnaire [63]. C'est

une loi de puissance qui décrit l'évolution du rayon de courbure moyen r_{moy} en fonction du temps. Elle s'écrit [64] :

$$r_{\text{moy}}^n - r_0^{\text{moy}n} = Kt \quad (\text{I.37})$$

$r_0^{\text{moy}n}$: Le rayon de courbure moyen de la distribution au temps $t = 0$.

r_{moy}^n : Le rayon de courbure moyen de la distribution au temps t .

K : Le taux de croissance, constante dépendant des conditions de mûrissement.

n : Exposant de croissance.

Les expressions de K et de n peuvent être déterminées de façon analytique.

En supposant que la cinétique de mûrissement est limitée par la réaction d'interface, Wagner [60] montre que l'évolution vers le régime quasi-stationnaire est régie par :

$$r_{\text{moy}}^2 - r_0^{\text{moy}2} = K_R t \quad (\text{I.38})$$

$$\text{Avec } K_R = \left(\frac{9}{8}\right)^2 \frac{\gamma_{sl} C_0 \Omega^2 K'}{kT} \quad (\text{I.39})$$

où Ω , K' et C_0 représentent respectivement, le volume molaire du solide, la constante de réaction et la concentration de liquide par unité de volume.

Dans la théorie de Lifschitz et Sloysov [59], la cinétique de mûrissement est limitée par la diffusion et la loi établie dans ce sens est :

$$r_{\text{moy}}^3 - r_0^{\text{moy}3} = K_D t \quad (\text{I.40})$$

$$\text{Avec } K_D = \frac{9}{8} \frac{\gamma_{sl} C_0 \Omega^2 D}{kT} \quad (\text{I.41})$$

où D est le coefficient de diffusion de matière dans la phase liquide.

La forme stationnaire de la distribution de taille des grains dans le cadre de la théorie LSW [65] est représentée par le graphe de la figure I.12.

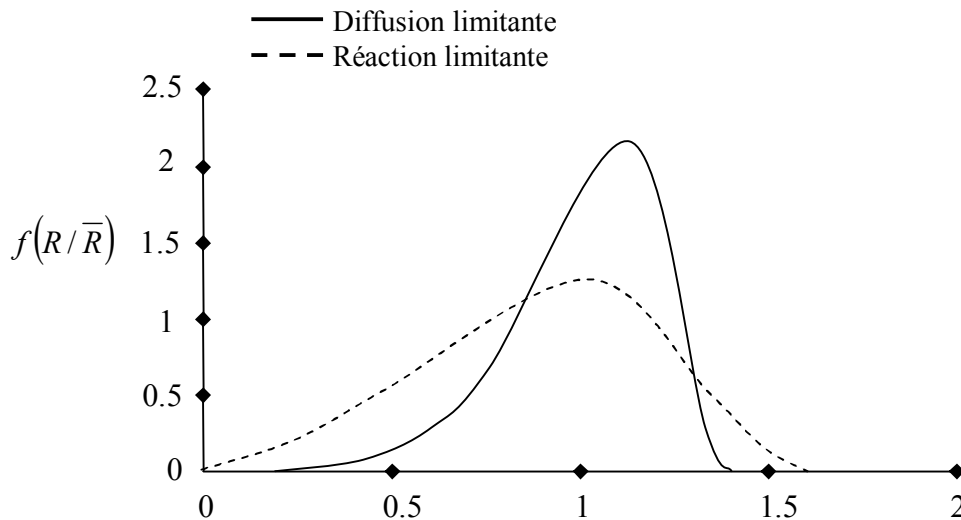


Fig.I.12 : Forme de distribution de la taille des grains (Théorie LSW) [65].

Dans le cas des carbures cémentés WC-Co, l'augmentation de la fraction volumique des particules obéit à un régime contrôlé par la diffusion [66], mais reste quand même négligeable.

Dans la pratique, ce stade d'évolution microstructurale est à éviter dès que la densification est estimée suffisante car cette croissance est préjudiciable aux propriétés des pièces frittées exigeant une microstructure à grains fins.

I.4- FRITTAGE DES CARBURES CEMENTES

Le frittage des carbures cémentés est réalisé à partir de mélanges homogènes des constituants WC et Co. A la température de frittage, l'écoulement du cobalt liquide par capillarité permet d'assurer la densification du mélange.

Le diagramme de phase du système pseudo-binaire WC-Co [5, 67,68] est présenté à la figure I.13. On observe l'existence d'un eutectique à 1320°C qui permet la formation d'un liquide de composition C_E entre les grains de WC et de cobalt avant que la température T_S de frittage ne soit atteinte [69]. Le diagramme montre également que le cobalt liquide dissout une quantité non négligeable de tungstène. Ainsi, la phase liquide occupe toujours un volume supérieur à celui de la phase liante solide. Ce phénomène favorise la densification du système.

L'inter-diffusion des deux composants aux contacts WC-Co conduit à la formation de zones d'inter-diffusion qui vont fondre à la température T_E . Le reste du cobalt fond à la température de frittage ($T_S > T_E$) et on obtient ainsi un système constitué de grains solide de WC qui

baignent dans un liquide riche en cobalt. Après refroidissement, le cobalt sert de liant aux grains de WC.

Le diagramme pseudo-binaire de la figure I.13 n'est valable que si la teneur en carbone du système est voisine de la composition stoechiométrique (égale à 6,12 % en poids). La section isotherme du diagramme de phase ternaire [7] de la figure I.14 montre bien que le domaine biphasé WC-Co identifié par la ligne en pointillés est très sensible à la teneur en carbone et aux conditions de frittage. Par conséquent, l'équilibre du carbone doit être maintenu au cours du processus de frittage pour que la composition du produit fritté reste très proche de celle du domaine biphasé. Il est donc fortement recommandé d'utiliser des fours de frittage en graphite.

Concernant les supports de frittage, ils doivent être en matériaux réfractaires (alumine) ou en graphite revêtu de réfractaire inerte (zircone) pour réduire au maximum la carburation éventuelle de certaines nuances.

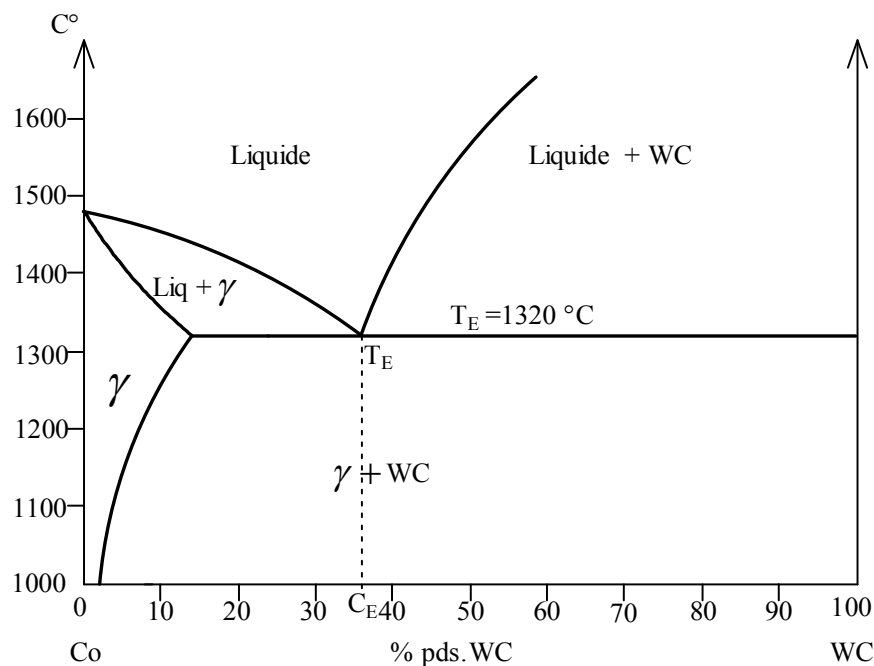


Fig.I.13: Diagramme de phase pseudo-binaire approché du système WC-Co.

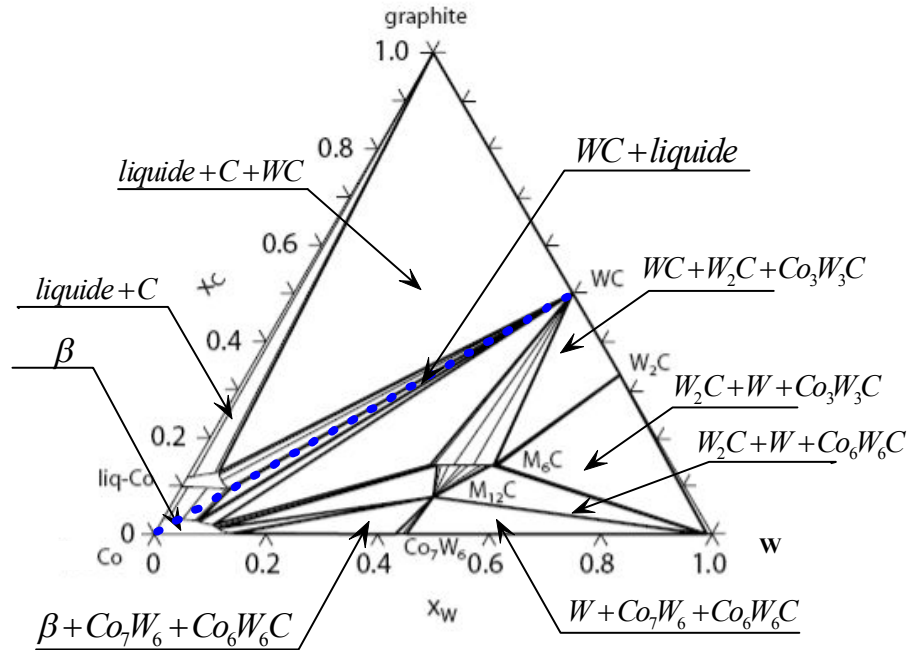


Fig.I.14 :Diagramme de phase ternaire du système C-Co-W (coupe isotherme à 1350°C [7]).

Une analyse du diagramme ternaire de la figure ci-dessus peut être faite selon la teneur en carbone, il résulte que :

- un léger excès de carbone par rapport à la valeur stoechiométrique entraîne la précipitation du carbone libre (graphite), donnant lieu à un domaine triphasé (liquide+graphite+WC).

- une insuffisance en carbone du système WC-Co mène à la formation d’une phase η [70,71], qui est un composé défini ternaire de tungstène, de cobalt et de carbone. Cette phase peut exister sous deux formes. On distingue le carbure M_6C dont la gamme de composition peut aller de $Co_{3,8}W_{2,2}C$ à Co_2W_4C (incluant donc la phase Co_3W_3C), et le carbure $M_{12}C$ ayant une composition chimique stable qui est Co_6W_6C [72, 73, 74, 75]. La formation et la microstructure de la phase η dépendent du taux de carbone ainsi que de la température.

Des études [76] ont montré qu’à un niveau extrême d’insuffisance en carbone, la phase Co_3W_3C formée à la température de frittage, présente une structure fine et irrégulière, tandis qu’une légère insuffisance en carbone, conduit à une morphologie dendritique.

I.5- Intérêt et mécanismes de la compression isostatique à chaud

Depuis sa mise au point par l'institut Battelle (USA) dans les années cinquante [77], la C.I.C a fait l'objet de plusieurs études tant théoriques qu'expérimentales. Ces études visent notamment à orienter le choix des conditions de C.I.C de manière à minimiser le nombre d'essais de mise au point étant donné le coût élevé de cette technique. En effet, la C.I.C permet d'introduire de nouveaux mécanismes de densification qui s'ajoutent aux mécanismes de densification par frittage conventionnel [78, 79, 80].

Plusieurs approches théoriques ont été réalisées afin de modéliser la C.I.C. On distingue l'approche microscopique et l'approche macroscopique.

Dans leur ensemble, les modèles développés reflètent les mécanismes par lesquels la déformation peut se produire dans un milieu poreux à haute température. Car la contrainte due à la pression appliquée dépasse de plusieurs ordres de grandeurs celle générée par l'effet capillaire (tension de surface).

Les principaux modèles microscopiques de la C.I.C ont été proposés par, Arzt en 1982 [81] pour la description géométrique de l'évolution de la densification et Ashby pour la prise en compte des mécanismes de densification (diagrammes de densification) [82].

La théorie développée par Arzt en 1982 [81] consiste à modéliser l'évolution de la densification d'une poudre comme étant équivalente à la croissance concentrique des particules. Les paramètres de choix pour l'étude de cette évolution sont le nombre de coordination des particules, la taille des contacts entre particules ainsi que les forces transmises à ces contacts. En effet il exploita les résultats expérimentaux de Bernal et Mason [83] que Scott [84] présenta en 1962 sur l'empilement aléatoire dense de particules sphériques et de tailles uniformes, ayant une densité relative de remplissage $D_0 = 0.64$.

Arzt et Ashby considèrent deux stades au cours de l'évolution de la densification. Dans le domaine $0.64 < D < 0.9$ qui définit le premier stade, les particules sont inscrites dans des polyèdres dits de Voronoï, où la perte de volume peut être représentée comme étant une réduction des polyèdres ou comme un gonflement des sphères. Il apparaît donc au cours du processus de densification de nouveaux contacts entre particules, exprimés par l'augmentation du nombre de coordination Z . La matière en excès suite à l'interpénétration des sphères peut alors se redistribuer de deux façons différentes selon le mode de déformation (redistribution locale ou globale). Cette analyse géométrique a permis à Arzt de développer l'équation donnant le nombre de coordination en fonction de la densité relative D , soit :

$$Z = Z_0 + 9.5(D - D_0) \quad \text{I.42}$$

En 1985, Hell et ces collaborateurs [85] proposent une simplification de cette équation en une forme beaucoup plus simple, soit :

$$Z = 12D \quad \text{I.43}$$

Cette équation montre clairement la proportionnalité entre le nombre de coordination et la densité relative.

La contrainte effective qui représente la force par unité de contact atteint des valeurs particulièrement élevées au début de la densification lorsque l'aire des contacts est faible. Cette contrainte est généralement suffisante pour provoquer un écoulement plastique dans la zone de contact. On admet que ce mécanisme n'est mis en œuvre que si le critère d'écoulement tiré de la théorie de l'indentation de Prendt est vérifié :

$$P_{eff} = 3\sigma_e \quad \text{I.44}$$

Où σ_e représente la contrainte d'écoulement (limité d'élasticité) du matériau dense composant les particules de poudres.

Molerus [86] fut le premier à proposer une équation permettant de déterminer les forces aux contacts en fonction de la contrainte nominale appliquée, soit :

$$P_{eff} = 3\sigma_e = \frac{4\pi R^2}{aZD} P \quad \text{I.45}$$

Cette relation permet d'exprimer la densité relative en fonction de la pression isostatique appliquée P, soit :

$$D = \frac{4\pi R^2}{3aZ\sigma_e} p \quad \text{I.47}$$

où R représente le rayon moyen des particules et a l'aire moyen des surfaces de contact, donnée par l'équation approximative de Hell et al :

$$a = \frac{\pi R^2 (D - D_0)}{3(1 - D_0)} \quad \text{I.48}$$

L'insertion des équations I.43 et I.48 dans l'équation I.45 permet ainsi d'exprimer la contrainte macroscopique en fonction de la densité relative des poudres soit :

$$\frac{P}{3\sigma_e} = \frac{D^2 (D - D_0)}{1 - D} \quad \text{I.49}$$

Au cours de l'évolution de la densification, la microstructure évolue depuis une porosité ouverte caractérisant le premier stade, jusqu'à la porosité fermée qui marque le début du deuxième stade ($D > 0.9$). L'aplatissement des contacts conduit donc à une diminution

progressive de la contrainte effective jusqu'au moment où celle-ci devient insuffisante pour provoquer la déformation [51]. A partir de ce moment, la densification continuera à s'effectuer par des processus de déformation dépendant du temps, tel que le fluage. Plusieurs mécanismes de fluage sont pris en compte [87], à savoir le fluage en loi de puissance, le fluage de Nabarro-Herring [90,91] et le fluage de Coble. On assistera d'abord à un fluage gouverné par la montée des dislocations connu sous le nom de fluage en loi de puissance [88,89] (Power Law Creep), vu qu'il est caractérisé par une vitesse de déformation proportionnelle à une puissance élevée de la contrainte effective, selon la loi :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad \text{I.50}$$

où $\dot{\varepsilon}$ et σ sont respectivement la vitesse de déformation et la contrainte appliquée, $\dot{\varepsilon}_0$ et σ_0 sont respectivement la vitesse de déformation et la limite d'élasticité du matériau à la température ambiante.

Une fois que la contrainte effective aura encore diminué suffisamment, on entrera finalement dans le fluage dit de Nabarro-Herring [90,91] gouverné par un flux de diffusion des lacunes à travers le grain (à travers les mailles du cristal) ou le long des joints de grains [92] (fluage de Coble), depuis les interfaces en traction vers les interfaces en compression. Dans ce cas, la vitesse de fluage est directement proportionnelle à la contrainte appliquée.

Afin de déterminer les conditions pour lesquelles un de ces mécanismes de déformation soit prépondérant, Ashby et al [82] ont développé l'approche dite des « cartes C.I.C ». En effet, il s'agit de tracer pour un matériau dans des conditions données, les différentes zones de prédominance en fonction de deux variables indépendantes du modèle (généralement la densité relative en fonction de la pression). Ces cartes s'avèrent très utiles pour un choix optimisé de la température et de la pression appliquées, permettant ainsi d'obtenir la densification souhaitée dans un temps déterminé. Quoique le principe de ces cartes est certes séduisant, mais cela exige de disposer d'un nombre suffisant de données expérimentales, et d'établir pour chacune de ces données, la nature du mécanisme majoritaire et enfin d'établir la similitude des cas traités.

Toutefois, les modèles développés par Arzt, Ashby et al, s'appuient sur beaucoup d'hypothèses simplificatrices qui limitent leur application. En effet, Arzt utilise la fonction de distribution de Mazon pour définir la position relative des particules et leur nombre de coordination. Cela limite significativement le champ d'application du modèle et le rend même inapplicable aux cas réel où les particules de poudres sont loin d'être sphériques et de taille

uniforme. Pour cela, l'aspect aléatoire a été pris en compte par Bouvard et al [93], qui utilise un modèle pour lequel les surfaces de contacts et les pressions agissant sur ces surfaces peuvent être décrites par des variables aléatoires, mais utilise quand même des particules sphériques de taille identique.

Quant à l'approche macroscopique, elle consiste à représenter la poudre densifiée par un matériau homogène équivalent qui peut être décrit par la mécanique des milieux continus. L'étape principale de cette approche réside dans la détermination des lois de comportement du matériau suite à une sollicitation thermomécanique. Les travaux de Kuhn, Downey et Green [1,94], étaient les premières tentatives à la formulation d'une théorie de la plasticité des milieux poreux. Une contribution importante à la compréhension du processus de consolidation des milieux poreux a été mise au point par Abouaf [95].

Aujourd'hui, avec l'aide des méthodes de calcul par éléments finis, cette approche s'avère très utilisée dans l'industrie de la C.I.C pour l'étude de l'effet du conteneur de poudres afin de minimiser le nombre d'essais préliminaires nécessaires à la mise en forme d'une pièce nouvelle.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes. Dans la première partie nous présentons les deux techniques d'élaboration des carbures cémentés utilisées dans le cadre de ce travail.

La seconde est réservée à la description des différentes techniques d'analyse des matériaux élaborés.

II.1- ELABORATION

Les deux techniques utilisées pour élaborer les carbures cémentés étudiés sont le frittage conventionnel et la compression isostatique à chaud.

II.1.1- FRITTAGE CONVENTIONNEL AVEC PHASE LIQUIDE

Le frittage conventionnel des carbures cémentés reste une technique attractive vu sa facilité de mise en œuvre. Elle s'avère particulièrement utile à la fabrication en masse et à moindre coût de pièces mécaniques de formes diverses.

Le cycle de frittage se compose d'une montée en température, d'un palier de température suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Les fours utilisés sont divisés en trois zones mises sous un flux continu d'hydrogène pour éviter l'oxydation des pièces (Fig.II.1).

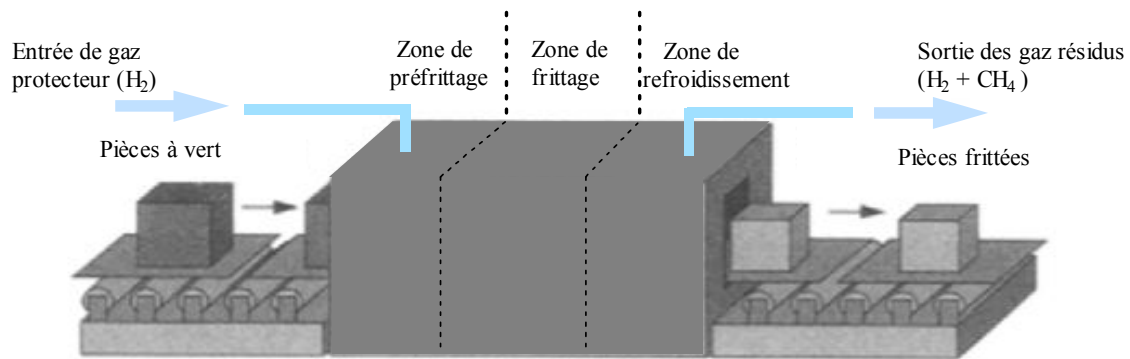


Fig.II.1 Schéma de principe d'un four de frittage conventionnel.

La première étape du cycle est une étape de déliantage. Elle correspond à une montée en température jusqu'à atteindre 800°C. Cette étape de préfrittage sert à éliminer, par évaporation, le lubrifiant rajouté à la poudre avant de procéder à sa compression. Les résidus brûlés sont aspirés vers l'extérieur pour éviter de contaminer la zone de frittage.

La cinétique de déliantage est d'une grande importance car sa durée et la température choisie doivent être optimisées afin d'éliminer complètement les restes organiques et les bulles de gaz résiduelles emprisonnées. Une élimination trop rapide du liant peut endommager les pièces en créant des fissures. L'utilisation d'un régulateur-programmateur permet de contrôler avec une grande précision la montée en température et le refroidissement progressif du four de manière à réduire les risques de fissuration des pièces.

La deuxième étape sert à l'agglomération en phase liquide des particules réfractaires de WC. Une fois la température de fusion du liant métallique atteinte, elle est stabilisée à un palier dont la valeur peut varier entre 1320°C et 1450°C selon la teneur des pièces en carbure à traiter. Cette étape de densification provoque des déformations volumiques, sous forme de retrait, dont l'amplitude dépend de la composition de la poudre et de la densité locale de la pièce avant frittage.

La dernière étape du procédé de frittage correspond au refroidissement des pièces frittées sous atmosphère d'hydrogène jusqu'à environ 250°C, avant d'être mise à l'air.

L'atmosphère de frittage est également un autre facteur très important et de nombreuses études lui ont été consacrées à ses effets [46,96]. Le frittage conventionnel des échantillons que nous avons étudiés est réalisé sous atmosphère d'hydrogène. Une moufle de qualité et un bon contrôle du débit du gaz protecteur, contribuent à l'obtention d'une grande stabilité atmosphérique dans l'enceinte de frittage, garantie d'une bonne reproductibilité des cycles de frittage. L'atmosphère protectrice prévient l'oxydation des pièces frittées comme elle permet la réduction de tout oxyde présent au sein de la poudre compactée. Elle sert également à prévenir la décarburation de matériaux contenant du carbone et d'empêcher la carburation de ceux exempts de carbone.

Le procédé de frittage conventionnel est une technique de la métallurgie des poudres facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Cependant, certaines limitations lui sont associées. Notamment celles liées à la forme, à la densité et à la complexité de la pièce à élaborer. En effet, le frittage conventionnel ne conduit pas toujours à l'obtention de produits très homogènes et sans porosité. La taille d'une pièce est étroitement liée à la pression maximale appliquée lors de son compactage à froid, ce qui induit une difficulté surtout dans le cas de pièces de grandes dimensions et de formes complexes. Ainsi on est amené dans certains cas à appliquer des températures de frittage relativement élevées avec le risque d'une évolution microstructurale (croissance de grains).

L'obtention de certaines formes complexes s'avère impossible avec le procédé de frittage conventionnel. Par exemple, les pièces comportant des trous ou des filetages transversaux ne peuvent pas être élaborées à l'aide de cette technique.

II.1.2- FRITTAGE SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

Pour pallier aux difficultés rencontrées dans le procédé conventionnel, la voie d'élaboration par compression isostatique à chaud ou frittage sous pression hydrostatique est

souvent utilisée. En effet, l'introduction d'une pression extérieure comme degré de liberté supplémentaire au cours du frittage reste le seul moyen lorsque de très hautes densités sont souhaitées [97,98], comme dans le cas de matériaux réfractaires qui sont caractérisés par un point de fusion élevé [99, 100, 101, 102, 103].

La compression isostatique à chaud (C.I.C) ou hot isostatic pressing (H.I.P) a été mise au point aux Etats-Unis par H. A. SALLER et ses collaborateurs à l'institut Battelle (Battelle Memorial Institute's Columbus, Ohio laboratory) en 1955. Elle a été utilisée comme procédé de soudage par diffusion d'éléments de combustible nucléaire. Dans la même période un groupe de recherche de A.S.E.A (Allmana Avenska Elektriska Aktiebolaget) en Suède utilisa cette technique dans la fabrication d'un premier diamant synthétique à l'échelle industrielle.

Depuis, la technologie de compression isostatique à chaud est de plus en plus exploitée aussi bien dans ces applications pour le développement de la conception d'équipements, que dans la recherche étendue dans le domaine des matériaux à haute fiabilité.

Aujourd'hui, ce procédé a acquis une importante considération, vu son utilisation dans un large éventail d'industries (aérospatiale, aéronautique (aubes de turbines, carters), nucléaire, énergétique, l'automobile et implants chirurgicaux, ... etc.).

La nature isostatique de la pression accompagnée d'une température relativement basse, conduit à l'optimisation des qualités thermomécaniques des matériaux élaborés. La C.I.C permet de conférer au comprimé une densité homogène proche de la valeur de la densité théorique du matériau constituant la poudre. Elle permet aussi une bonne maîtrise des cotes finales [104] tout en limitant le grossissement des grains. En conséquence, les matériaux obtenus ont des propriétés physiques et/ou mécaniques les plus élevées et les moins dispersées. De plus, l'absence de lubrifiants dans le mélange de poudre permet l'obtention d'un matériau de pureté satisfaisante.

Cependant, cette technique demeure très coûteuse et difficilement adaptable à une production en continu, même si elle permet dans de nombreux cas la réduction des coûts en terme de matière et d'usinage (pièces à formes complexes). Ces considérations font que la C.I.C est surtout utilisée pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée.

II.1.2.1- Principe de la compression isostatique à chaud

Ce procédé consiste à soumettre une capsule remplie de poudre, à l'action simultanée d'un traitement thermique et d'une pression isostatique appliquée par l'intermédiaire d'un gaz neutre qui est généralement de l'argon.

La pression isostatique résulte de l'interaction des molécules ou d'atomes de gaz qui se heurtent à la surface de l'objet à agglomérer. En effet, chaque atome de gaz agit autant qu'un micro-marteau frappant dans la direction normale de la surface de l'objet à agglomérer. En moyenne, le nombre d'atomes de gaz se déplaçant par unité de surface ainsi que leurs vitesses de déplacement sont identiques dans toutes les directions à l'intérieur de l'enceinte de pression, ce qui permet d'agir uniformément et indépendamment de la forme de la pièce à agglomérer.

II.1.2.2- Etapes du procédé de compression isostatique à chaud

La technique de compression isostatique à chaud est mise en œuvre pour améliorer la densification d'agglomérées obtenus par frittage conventionnel [105, 106, 107] (Sinter-HIP), ou bien le plus souvent pour fabriquer des matériaux à partir de poudres enfermées sous vide dans des conteneurs.

La réalisation et la préparation des conteneurs de poudres conditionnent la réussite des opérations de C.I.C. La gamme des opérations généralement suivies pour densifier par C.I.C un milieu divisé se représente à la figure suivante.

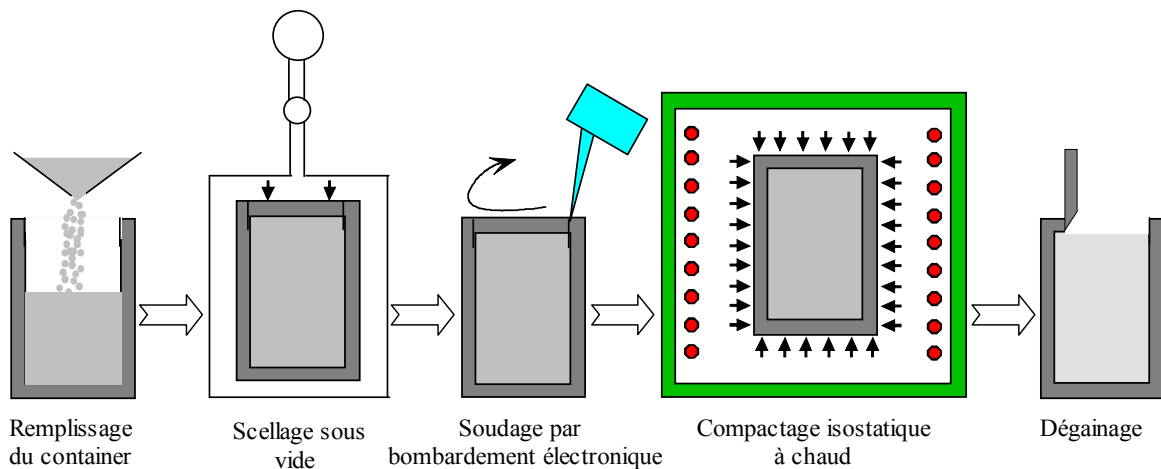


Fig.II.2: Etapes du processus de compression isostatique à chaud.

Dans le cadre de cette étude, des échantillons en carbure cémentés WC-Co ont été élaborés via ce procédé, à partir de mélanges de poudres microniques de carbure de tungstène WC et de cobalt contenant 11 ou 20% en masse de cobalt.

II.1.2.2.1- Réalisation du conteneur

Le conteneur ou la capsule constitue le moyen le plus approprié pour compacter une poudre, à travers la transmission simultanée de température et de pression isostatique. La conception et le choix de la nature d'un conteneur sont des étapes clé dans le procédé d'élaboration par C.I.C. En effet, le matériau constituant le conteneur doit être caractérisé par un niveau élevé d'étanchéité sous l'effet de hautes pressions et de températures, une bonne ductilité à froid et à la température de traitement, une excellente soudabilité ainsi qu'une présence d'un minimum d'intégration avec la poudre d'autant qu'il doit être facilement éliminé par simple usinage ou par attaque chimique.

Afin d'obtenir une déformation homothétique, la paroi du conteneur doit être d'une épaisseur suffisamment faible pour garantir une faible rigidité et permettre ainsi une compression isotrope du conteneur et une meilleure transmission de la pression à la poudre. Toutefois, en pratique il est rarement observé qu'une contraction du conteneur soit isotrope surtout au cas de formes complexes. Les facteurs susceptibles d'entraîner une distorsion durant le traitement par C.I.C sont essentiellement les variations d'épaisseurs et de rigidité du conteneur, le taux d'homogénéité de remplissage du conteneur (variation de la densité locale de la poudre), la cinétique de densification et le type de soudage utilisé.

En fait, la conception du conteneur doit rendre compte des densités finales à obtenir ou de l'absence de symétries dans une pièce pour parvenir à un ajustement acceptable. La géométrie du conteneur doit être donc optimisée afin de garantir une géométrie finale des surfaces internes correspondant aux cotes visées.

Dans le cas de produits aux formes simples, un modèle empirique a été développé pour simuler le comportement de conteneurs cylindriques au cours du processus C.I.C. Ce modèle consiste en une analyse des données tridimensionnelles avant et après le cycle de C.I.C. L'ensemble des données empiriques permet de tracer des courbes de retraits, axiale et radiale en fonction du rapport de la longueur du conteneur sur son diamètre. Sur la base de ces données un programme informatique est utilisé pour donner le dimensionnement d'un conteneur à utiliser, en introduisant les cotes de la pièce finale à obtenir.

Cette approche empirique qui nécessite le plus souvent une série d'essais, est longue et coûteuse. Une approche plus prometteuse pour le procédé C.I.C est la simulation par éléments finis du comportement de la poudre au cours du cycle de densification. Plusieurs approches ont été développées, en se basant sur le comportement plastique et viscoplastique d'un milieu granulaire. Certains de ces modèles mathématiques sont utilisés

dans l'industrie C.I.C, mais aucun d'entre eux n'a mûri en un système de modélisation fiable pour l'ensemble des matériaux et des géométries utilisées dans l'élaboration par C.I.C.

Dans le cadre de ce travail, un conteneur en tube cylindrique d'acier doux a été utilisé. Après son remplissage par le mélange de poudres de WC et de Co dans les proportions choisies, le conteneur est fermé par un couvercle (bouchon) de même nature qui est ensuite scellé par bombardement électronique sous vide secondaire.

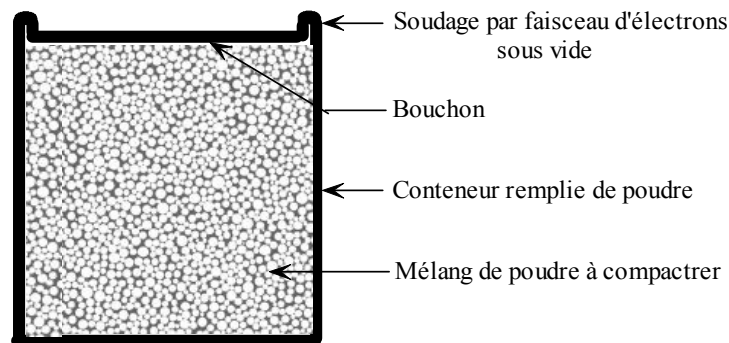


Fig.II.3:Schéma représentatif de la préparation d'un conteneur pour le cycle de C.I.C.

II.1.2.2.2- Préparation du conteneur

La préparation du conteneur constitue donc une autre étape déterminante pour obtenir une densité uniforme de la poudre [108]. Elle s'effectue en trois étapes.

II.1.2.2.2.1- Le remplissage

Le remplissage du conteneur peut s'effectuer généralement selon deux variantes, soit la poudre est pré compactée à froid sous une pression hydrostatique puis usinée pour l'adapter au conteneur ou bien le plus souvent pré compactée dans le conteneur lui-même à l'aide d'une presse dans le but de forcer l'écoulement des grains de poudre les uns par rapport aux autres. Afin de donner un empilement le plus compact à la poudre et obtenir le remplissage le plus homogène possible du conteneur, ce dernier est tassé par vibration au cours de son remplissage. On sait en effet qu'un mauvais remplissage engendre un retrait non homogène du conteneur et par conséquent, une densification non uniforme de la poudre (surtout dans le cas d'un frittage avec phase liquide). Les conteneurs remplis de poudres sont gardés sous vide secondaire en attendant de procéder à leur fermeture par soudure électronique.

II.1.2.2.2- Le soudage

Après le remplissage du conteneur, on procède à sa fermeture sous vide de sa partie supérieure.

L'utilisation d'un faisceau d'électrons au lieu d'arcs électriques est bien justifiée par les possibilités de focalisation fine qu'elle offre, cela permet une très grande précision, notamment en pénétration. Comme le montre la figure II.3, la hauteur des bonds du conteneur permet de rapporter loin du volume à densifier la déformation du conteneur. En effet, une fuite même très légère dans le conteneur ou dans le cordon de soudure peut entraîner la pénétration du gaz de compression, ce qui empêchera la densification de la poudre et pourra même induire la distorsion du conteneur.

Le soudage par faisceau d'électrons est caractérisé par une concentration très importante d'énergie. L'énergie cinétique des électrons est transformée en énergie thermique lorsque le faisceau vient frapper les éléments à assembler. La machine de soudage par faisceau d'électrons (Fig.II.4) comporte une source d'électrons couplée à un système magnétique de focalisation du faisceau sur la zone à souder et d'un système électromécanique permettant le déplacement de la pièce à souder dans un plan perpendiculaire au faisceau et une rotation autour de l'axe parallèle au faisceau.

La source électronique est une cathode de forme cylindrique qui focalise le faisceau d'électrons émis par un filament chauffé par effet joule. La pièce appelée WEHNELT entourant la cathode, intervient d'une part sur la forme du faisceau et d'autre part comme une grille de triode. Quant à l'anode, elle entraîne la création d'un champ électrique accélérateur ainsi que la convergence du faisceau électrique créé. Les bobines de focalisation, qui par le champ magnétique qu'elles induisent, refocalisent de nouveau le faisceau divergeant à la sortie de l'anode.

Cette technique présente plusieurs avantages dont les principaux sont :

- L'opération de soudage s'effectuant sous un vide de 10^{-3} mmHg, les pièces bénéficient ainsi de meilleures conditions de protection contre l'oxydation.
- Les fissurations transversales ou longitudinales qui apparaissent lors du soudage classique d'aciers sont très souvent évitées.
- Le procédé convient tout aussi bien pour le soudage des grandes épaisseurs supérieures à 60mm qu'aux faibles épaisseurs, soudées en une seule passe et sans métal d'apport.

- Les déformations mécaniques produites par les soudures sont souvent très réduites et le retrait dans le cordon est presque également réparti entre les deux faces de la pièce, ce qui rend possible le soudage sur les pièces aux cotes finales.
- Contrairement aux autres procédés, les zones affectées thermiquement sont d'une largeur remarquablement faible en raison de la finesse du faisceau.
- Les grandes puissances spécifiques obtenues avec des faisceaux d'électrons autorisent des vitesses de soudage élevées.

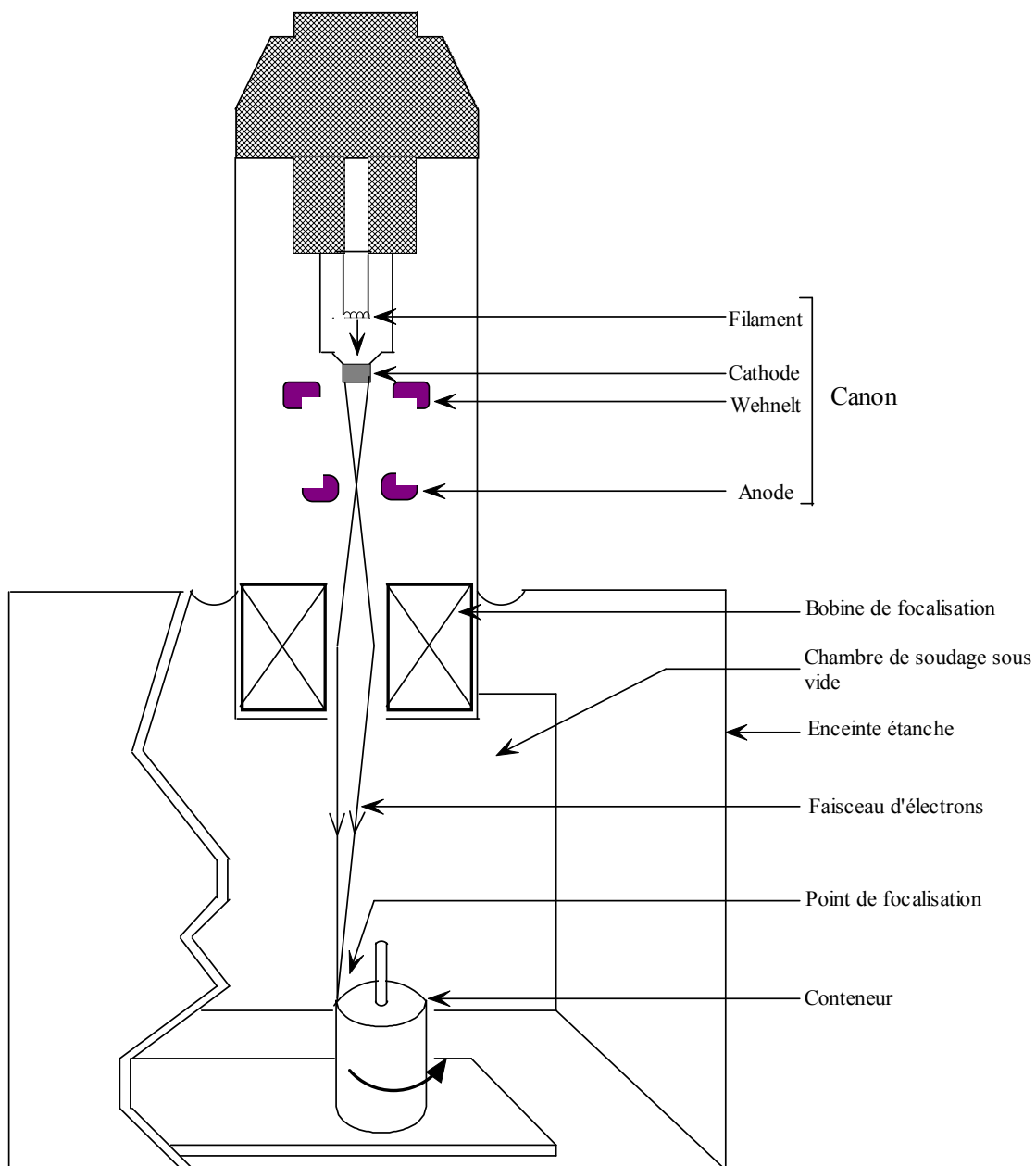


Fig.II.4: Schéma de principe de l'appareillage pour le soudage par bombardement électronique.

II.1.2.3- Description de la presse de compression isostatique à chaud

La presse utilisée pour la densification des différentes nuances en carbure cémenté WC-Co, est une presse de type HIP6 fabriquée par la société ACB de Nantes (France). Elle comporte les sous-ensembles suivants :

- Le pupitre fluide et haute pression.
- Le pupitre électrique.

II.1.2.3.1-Sous-ensemble pupitre fluide et haute pression

Ce sous-ensemble est constitué d'une enceinte haute pression et de circuits fluides. Le schéma de principe est présenté à la figure II.5.

II.1.2.3.1.1- Enceinte de haute pression

L'enceinte de pression est l'un des principaux modules de la presse HIP6. Elle est équipée d'un four de type graphite qui offre une possibilité de réaliser un chauffage sous vide ou sous pression jusqu'à 2000 °C. La densification d'échantillons peut être ainsi réalisée par un frittage simple suivi d'une compression isostatique.

Vu l'énergie considérable emmagasinée au cours du cycle de densification, le souci principal réside dans la sécurité de l'enceinte de pression. De ce fait, les parois de l'enceinte sont isolées du four par une cloche munie d'écrans multiples en graphite, en tôle métallique et fibres réfractaires. Elle est conçue pour assurer 20000 cycles de traitements C.I.C à une pression de 200 MPa. Les échantillons étudiés ont été densifiés sous argon et sans étape de frittage sous vide.

II.1.2.3.1.2- Circuits fluides

On distingue deux types de circuits fluides (Fig.II.5):

- Le circuit de haute pression.
- Le circuit basse pression (vide et refroidissement).

Le circuit haute pression HP est constitué :

- D'un compresseur de gaz avec une capacité de compression de 200 MPa à froid (sans apport de l'expansion thermique).

- D'une vanne d'admission de gaz (VAG) permettant un remplissage préalable de l'enceinte indispensable à la mise en route du compresseur qui ne peut avoir lieu que sous une pression minimale de 80 Bars.
- D'une vanne de détente automatique (VDA) montée en série avec une vanne de réglage manuel (VRM). La VDA fonctionne en tout ou rien et permet de régler la pression dans l'enceinte avec une précision qui dépend du réglage de la vanne de réglage manuel. De bons résultats sont obtenus pour une pression de travail comprise entre 70 et 200 MPa quand la VRM est ouverte d'un quart de tour.
- D'une vanne de détente finale (VDF) fonctionnant en dessous d'un certain seuil de pression et permettant une évacuation rapide du gaz.
- D'une vanne de détente manuelle (VDM) utilisée comme vanne de secours.
- D'un disque de rupture de sécurité qui ne peut résister à une pression supérieure à 250 MPa.

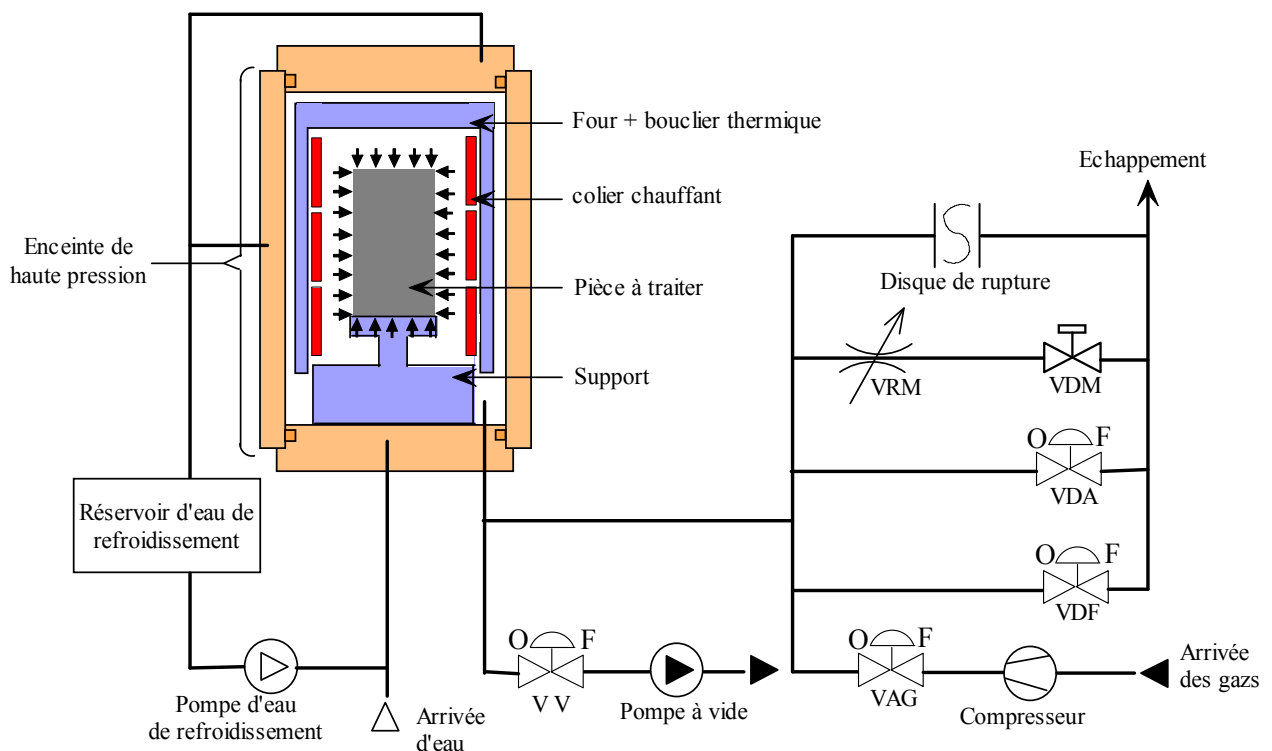


Fig.II.5: Schéma de principe des circuits haute et basse pression de la presse HIP6.

Dans le circuit basse pression, on distingue le circuit de refroidissement et le circuit à vide.

L'enceinte est équipée d'une chemise de refroidissement extérieure qui est raccordée à une pompe d'eau assurant le refroidissement de la paroi latérale de l'enceinte ainsi que les bouchons supérieurs et inférieurs.

La mise sous vide de l'enceinte permet de réduire fortement la présence d'air, d'humidité et de gaz carbonique, pouvant affecter fortement la densification des échantillons d'une part, et de réaliser éventuellement un frittage sous vide. Les principaux composants sont :

- Une pompe à vide à palettes mono étage munie d'une vanne automatique d'isolement à l'aspiration (vide primaire de $5 \cdot 10^{-3}$ Pascals).
- D'une jauge de mesure de vide (manomètre).
- D'une vanne d'isolement circuit HP/circuit à vide.
- D'une soupape de sécurité assurant la protection du circuit à vide dans le cas d'une fuite dans le circuit HP.

II.1.2.3.2- Sous-ensemble pupitre électrique

Il regroupe les organes de contrôle et de commande de l'installation C.I.C. les principaux organes sont :

- Le programmeur-régulateur de pression qui fonctionne en tout ou rien (TOR) et qui pilote les sorties de régulation du compresseur et de la vanne de détente automatique VDA.
- Le programmeur-régulateur de température qui fonctionne en mode (PID) (proportionnel + intégrale + dérivée) et pilote le thyristor.
- Le voltmètre et l'ampèremètre de contrôle de la tension et de l'intensité du thyristor.
- Un enregistreur graphique à six voies. Les voies 1 et 2 sont respectivement destinées à l'enregistrement de la pression et de la température dans l'enceinte. Les voies 3 et 4 sont libres, tandis que la cinquième et la sixième permettent de surveiller la température de la paroi latérale et de la zone commune située sous le four.

Le programmeur-régulateur permet à l'opérateur de prétablir une courbe de montée en température et en pression en fonction du temps.

II.1.2.3.3- Mode de fonctionnement automatique

Le fonctionnement est régi par des macro-commandes qui mettent en route des séquences automatiques dont le déroulement est piloté par un automate programmable qui constate la pression et la température régnant dans la presse et les comparent avec les points de consigne programmés. Le fonctionnement du compresseur et des vannes de détente automatiques ainsi que la puissance délivrée au four, intervient en fonction de cette comparaison.

Le cycle de traitement C.I.C peut être alors précédé par des séquences préliminaires qui sont mises en œuvre pour réduire au minimum la présence d'oxygène, élément très contaminant du graphite du four. Les macro-commandes qui peuvent être ainsi activées sont :

- La mise sous vide.
- La mise en gaz à la pression atmosphérique.

D'autre part, on peut être amené à recourir aux séquences d'arrêts suivantes quand cela s'impose. Il s'agit :

- D'arrêt de la macro-commande en cours.
- D'arrêt d'urgence.
- De dépressurisation après arrêt de cycle.

II.1.2.3.4- Cycle de traitement automatique

Le déroulement du cycle de traitement automatique est régi par des programmes de pression et de température chargés au préalable dans les programmeurs. Un cycle est un ensemble d'étapes où la variation de la pression ou de la température est rigoureusement contrôlée. Ces étapes peuvent constituer des montées, des paliers ou des descentes. Dans le cas de la pression, un échelon est toujours programmé au début du cycle dans le but d'atteindre la pression seuil qui fait démarrer le compresseur. Toutes les opérations de réglages et de configuration sont effectuées à l'aide d'un clavier. Les cycles de pression et de température sont programmés séparément ce qui permet de concevoir une grande variété de cycles de traitement C.I.C. un exemple de cycle de traitement de compression isostatique à chaud utilisé pour élaborer les nuances de carbures cémentés étudiées est donné à la figure II.6.

La réussite des étapes de préparation du conteneur peut se manifester à travers sa forme après avoir subi le cycle de traitement C.I.C. La diminution en volume du produit doit être considérable et homogène.

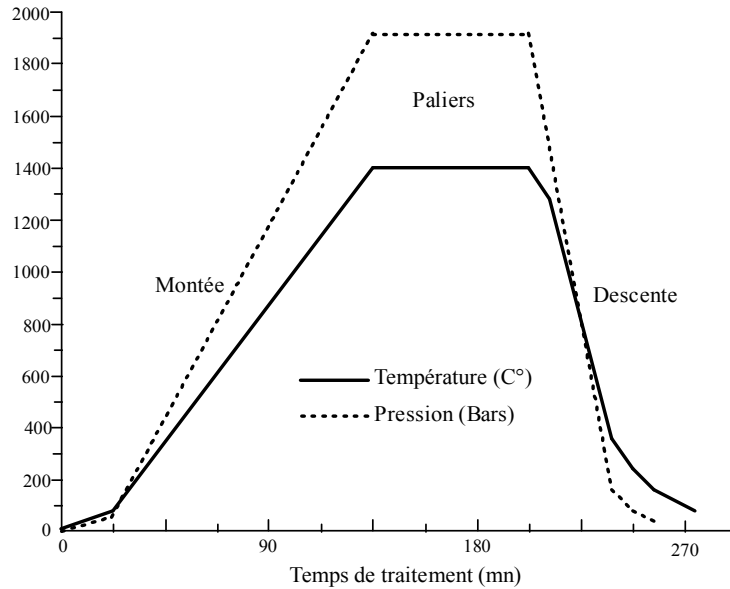


Fig.II.6: Cycle de traitement de compression isostatique à chaud.

II.2- ETUDE DES CARBURES CEMENTES ELABORES

Avant de présenter l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce mémoire, nous exposons d'abord les diverses techniques expérimentales de caractérisation auxquelles il a fallu faire appel dans cette étude.

L'objectif est de mettre en évidence l'influence des conditions expérimentales de la technique d'élaboration par C.I.C et plus particulièrement de l'encapsulation, sur les propriétés mécaniques des produits finis en carbure cimenté WC-Co.

II.2.1- Préparation des échantillons

Après découpe des échantillons élaborés, l'état de surface est nettement insuffisant pour l'exploitation des techniques de caractérisation présentées ci-dessous. La révélation de la structure des échantillons nécessite notamment un polissage mécanique tel que décrit ci-dessous.

II.2.1.1- Polissage mécanique

Pour les observations au microscope optique et électronique à balayage (MEB) et même pour l'analyse par diffraction des rayons x, les échantillons sont polis sur une polisseuse mécanique de type METASERV 2000 (Fig. II.7) avec du papier abrasif SiC de granulométrie décroissante (250 jusqu'au 2500), sous un filet d'eau pour éviter l'échauffement par des échantillons. Pour la finition, on réalise un polissage à l'aide d'une suspension diamantée de granulométries $1\mu\text{m}$ et $1/4\mu\text{m}$ sur un tissu feutré. A la fin de cette étape, la surface polie de l'échantillon présente un aspect poli miroir.



Fig.II.7: Polisseuse de type METASERV® 2000 GRINDER/POLISHERS.

II.2.2- Microdureté

La microdureté Vickers (H_V) a été mise en œuvre pour caractériser les échantillons élaborés par C.I.C. Cette technique permet d'effectuer des mesures à l'échelle microscopique. Elle offre ainsi la possibilité de cibler des zones bien précises pour étudier l'homogénéité des échantillons.

La dureté Vickers représente une pression d'indentation moyenne et donne des mesures corrélées à la limite d'élasticité σ_e du matériau suivant la relation $H_V \approx 3\sigma_e$. En effet, au fur et à mesure que l'indenteur s'enfonce, à force constante, l'aire de contact augmente et donc la contrainte appliquée diminue. Lorsque l'indenteur ne s'enfonce plus, c'est que la contrainte moyenne a atteint la limite d'élasticité du matériau.

Dans le cadre de ce travail, une filiation de mesures de microdureté est effectuée pour chaque nuance de carbure cémenté WC-Co, depuis l'interface conteneur/carbure cémenté jusqu'au cœur de l'échantillon. Les empreintes ont été suffisamment espacées pour que les mesures ne soient pas perturbées par les déformations des mesures précédentes.

Le but des essais effectués est d'évaluer les améliorations apportées par la C.I.C. On s'est intéressé à l'homogénéité des propriétés mécaniques et à l'influence de la gaine d'acier à l'interface, en essayons de mettre en évidence les zones mécaniquement faibles dues à l'inter diffusion éventuelle des composants conteneur + poudre.

Les mesures de microdureté ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre de type ZWICK HV10 accompagné d'un microscope optique muni d'une caméra de type CCD (figure II.8)



Fig.II.8 : Microduromètre de type ZWICK HV10.

Les échantillons sont enrobés dans une résine (Epofix Kit) et soigneusement polis. L'enrobage assure une surface perpendiculaire à l'axe du pénétrateur et évite toute vibration de l'échantillon au cours des essais. L'indenteur utilisé est un diamant de forme pyramidale à base carrée, dont les faces forment entre elles des angles de 136° , tel que montré sur la figure II.9. La charge à utiliser est comprise entre 10g et 10 Kg.

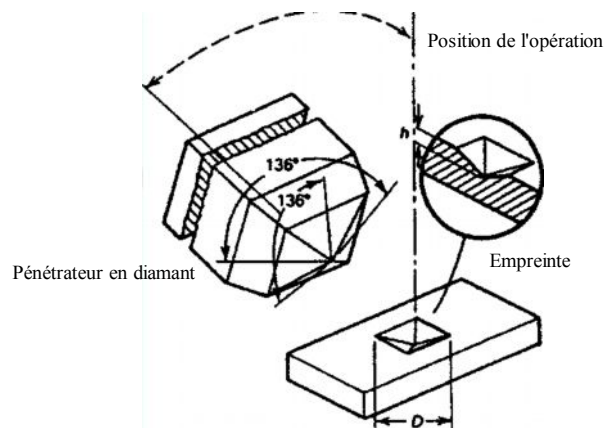


Fig.II.9 : Schéma représentatif d'un essai de microdureté Vickers

Le choix de la zone à tester est effectué à faible grossissement. Après avoir mis en place l'indenteur et déclenché sa descente, la charge est appliquée progressivement sans choc ni vibration, et maintenue à sa valeur finale pendant un temps d'application d'environ 15 secondes. L'observation de l'empreinte est effectuée à un grossissement de x200. On procède à la mesure des deux diagonales de l'empreinte en utilisant le logiciel TextExpert qui permet d'accéder à la moyenne des deux diagonales et de donner la valeur finale de la dureté en Hv.

La valeur de la microdureté Vickers est calculée selon la relation :

$$Hv = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} \quad \text{II.9}$$

$$Hv = \frac{1854.4F}{d^2} \quad \text{II.10}$$

où F est la charge appliquée en gramme force (gf), d la longueur moyenne des diagonales de l'empreinte en μm et α l'angle formée entre les faces de la pyramide (136°). Le résultat obtenu à la dimension d'une pression, mais s'exprime en Hv, unité liée à la géométrie de l'indenteur.

II.2.3- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de révéler les éléments et les phases présentes dans nos échantillons.

La diffraction des rayons X (DRX) est une diffusion cohérente des photons X du faisceau incident (photons de même longueur d'onde que les photons X primaires) sur les électrons des atomes du réseau périodique du domaine analysé. En effet, chaque atome du

matériau constitue une source secondaire de photons X en phase avec les photons X primaires (interférence constructive). Un matériau polycristallin est formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par un ensemble de plans cristallins définis par une distance d_{hkl} qui dépend des indices de Miller (hkl). La famille de plans (hkl) fournit dans le réseau réciproque, une série de réflexions qui sont les directions de diffraction, et qui vérifient la relation de Bragg suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où d_{hkl} est une distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques), n étant l'ordre de diffraction (nombre entier), θ et λ sont respectivement l'angle d'incidence et la longueur d'onde du faisceau de rayons X primaires.

L'appareillage utilisé lors de cette analyse est un diffractomètre en géométrie de Bragg-Brentano (figure II.10) de type BRUKER D8 (figure II.11). Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source des rayons X est un tube scellé à anticathode de cuivre, dont le rayon X monochromatique a la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1.540598$ et la raie $K\beta$ étant éliminée par un filtre en nickel.

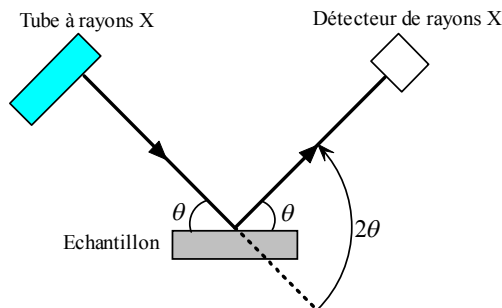


Fig.II.10 : Schéma représentatif des angles dans le montage de Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$.

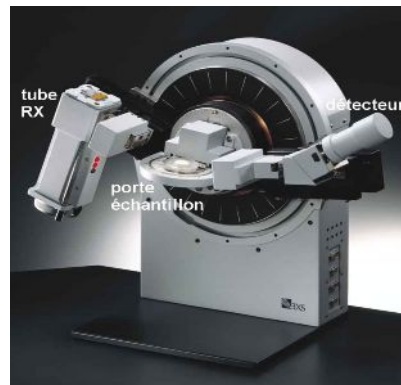


Fig.II.11 : Goniomètre de type BRUKER D8.

L'échantillon à analyser est disposé suivant un plan perpendiculaire au cercle du diffractomètre. On introduit dans l'ordinateur les paramètres d'analyse tels que l'intervalle de balayage et le temps d'acquisition par pas, sachant que l'analyse est effectuée dans une gamme angulaire de 20° à 90° en 2θ . Une fois l'analyse terminée, le spectre de diffraction est affiché par l'ordinateur sur lequel des logiciels de traitement sont installés. Parmi ces logiciels, l'EVA dispose d'une banque de données et permet de comparer le diffractogramme résultant de l'analyse à des fiches normalisées issues soit de la base de donnée JCPDS (joint

committee on powder diffraction standards ex-comité de l'ASTM), soit de différents articles publiés ces dernières années.

Par ailleurs, l'identification des phases est effectuée en faisant coïncider les pics du spectre avec ceux des éléments et composés donnés par les fiches JCPDS (voir annexe).

Un algorithme automatisé ne peut pas prendre seul la décision. En dernier ressort, c'est la compétence de l'utilisateur, son habilité et sa connaissance de l'échantillon, qui interviennent. Il est donc évident que le choix de ces fiches repose sur la nature chimique des mélanges de poudres de départ (WC et Co) et ceux de composés susceptibles de se former au cours de traitement par C.I.C.

II.2.4- Microscopie optique

La métallographie est une technique qui consiste à mettre en évidence la structure d'un matériau. Dans le cadre de ce travail, elle a été utilisée pour étudier et identifier les phases présentes dans les différents carbures cémentés élaborés.

L'avantage du microscope métallographique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

Les différentes micrographies des nuances analysées, ont été obtenues en utilisant grossissement x100 et x200, à l'aide du microscope métallographique couplé du microdureté. Une attaque chimique convenable pour les surfaces préalablement polies, permet de révéler la taille et la forme des grains. En effet, un réactif dit de MURAKAMI a été utilisé dans ce but. Sa préparation nécessite la dissolution de 10g de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ et 10g de potasse (KOH) ou de soude (NaOH) dans 100ml d'eau distillée. On plonge l'échantillon dans la solution obtenue et on maintient l'attaque pendant 10 secondes puis on rince la surface attaquée avec de l'eau et de l'éthanol.

II.2.5- Microscopie électronique à balayage

La microscopie optique est un outil rapide pour évaluer la microstructure des échantillons, mais demeure limitative pour discriminer certaines microstructures. C'est pourquoi l'utilisation du microscope électronique à balayage (scanning electron microscope) est souvent justifiée par la nécessité de disposer d'un pouvoir de résolution élevé, d'une

grande profondeur de champ ou encore d'associer l'analyse (qualitative et quantitative) à l'échelle micrométrique avec l'observation.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur le déplacement contrôlé d'un faisceau d'électrons sur l'échantillon à caractériser. L'interaction des électrons du faisceau avec l'échantillon produit divers signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X, ...etc.) pouvant être analysés par le microscope.

Le faisceau d'électrons nécessaire pour le fonctionnement du MEB est produit et contrôlé dans la colonne du microscope. Cette colonne comporte : un canon à électrons contenant la source d'électrons et l'électrode accélérante pour la génération du faisceau, deux lentilles condensatrices pour réduire le diamètre du faisceau, des bobines de déviation pour balayer le faisceau d'électrons et une lentille objective finale pour focaliser à la surface de l'échantillon (Fig.II.12). La colonne est opérationnelle sous un vide poussé et fournit des tensions d'accélération dans la gamme de 0.5KV à 30KV. Le diamètre du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon est typiquement dans la gamme de 10 à 100nm et varie en fonction du courant et de l'énergie du faisceau.

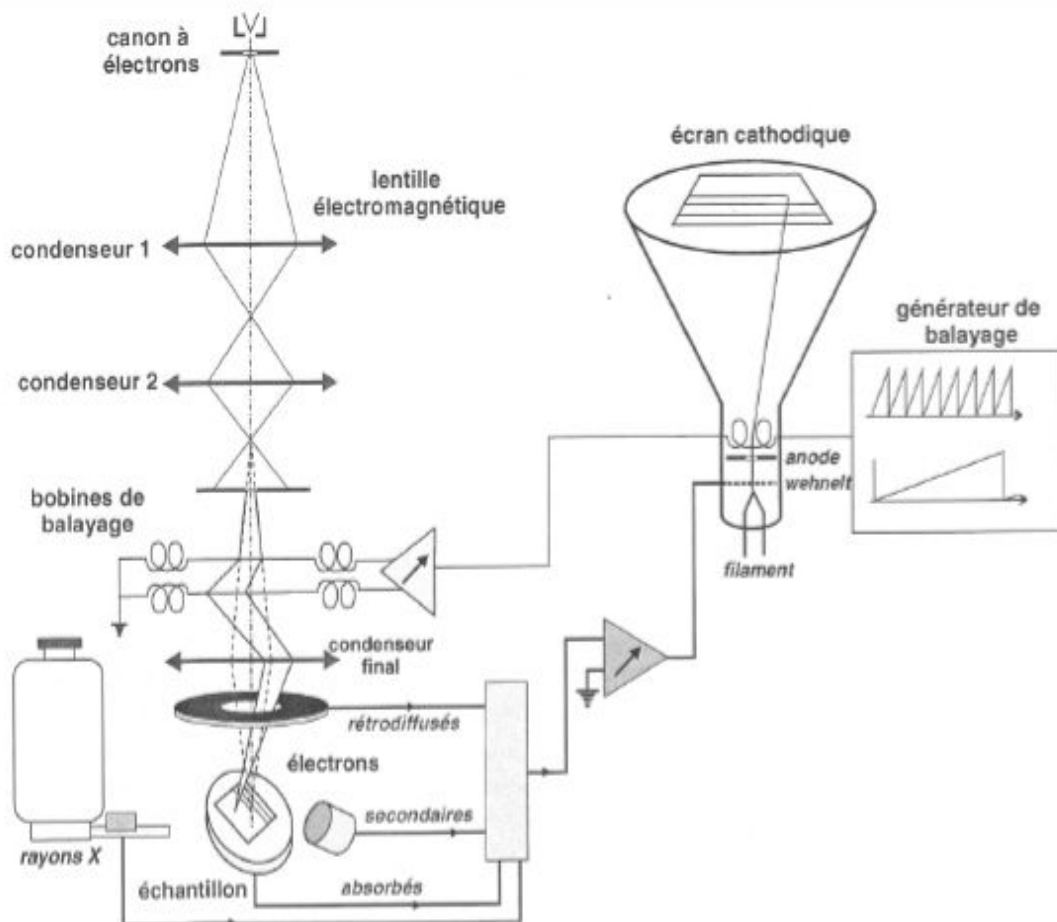


Fig.II.12 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

L'image générée par le MEB n'est pas le résultat direct du grossissement de l'échantillon par un rayonnement comme dans un microscope optique mais une reconstitution de l'échantillon à l'aide de signaux venant des interactions électron-matière. Ces interactions peuvent révéler de l'information sur la nature de la topologie, la composition, la cristallographie, les propriétés électriques et beaucoup d'autres caractéristiques de l'échantillon. La compréhension des phénomènes menant à la formation de l'image est très importante pour bien interpréter l'information reçue.

Le MEB utilisé dans cette étude est un modèle JSM-6360 de la compagnie JEOL, à haute résolution, avec une pointe d'émission en tungstène. Il est muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Plusieurs modes d'observations liés aux différents types de signaux émis ont été utilisés : imagerie en électrons rétrodiffusés pour le contraste chimique, imagerie en électrons secondaires pour l'observation de la topographie et le mode EDS pour l'identification des différentes phases présentes dans les échantillons. La chambre à échantillons est équipée d'un platine porte objet permettant la fixation de l'échantillon et son déplacement selon trois axes X, Y et Z et de sa rotation et de son basculement (X : 20mm, Y : 10mm, Z : 48 mm, R=360°).

II.2.6- La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est une technique généralement couplée au MEB, permettant à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon et ce avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Elle permet de détecter des éléments à partir du béryllium ($Z=5$) et à une concentration limite de l'ordre de 100 ppm. Quant à l'analyse quantitative, elle est possible par comparaison avec des témoins d'éléments purs ou de compositions connues. La résolution obtenue par l'EDS est liée à la dimension du volume analysé qui dépend de la tension d'accélération, de la cible et de l'énergie d'ionisation du niveau considéré.

Le principe consiste dans l'interaction des atomes de l'échantillon avec le faisceau d'électrons incident. Si une énergie suffisante est transmise à un électron de cœur (raies K, L, M), ce dernier peut s'échapper de sa couche électronique et rejoindre la bande de conduction en laissant son atome ionisé dans un état fortement excité. Afin de minimiser l'énergie, une désexcitation radiative se produit par cascade électronique des couches supérieures de l'atome

vers la couche inoccupée d'énergie supérieure. La conservation du bilan énergétique global passe par l'émission simultanée d'un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé et donc de sa nature chimique. En pratique, on admet que le faisceau incident doit avoir une énergie au moins deux fois plus élevée que le seuil le plus énergétique que l'on veut détecter.

La microanalyse repose sur la détection et le comptage des photons X caractéristiques. Ces photons X sont recueillis par un détecteur semi-conducteur en silicium dopé au lithium (SiLi) placé dans la chambre du MEB. Les photons X pénétrant le semi-conducteur vont créer des paires électrons-trous et le nombre de paires créées est proportionnel à l'énergie du photon capturé. Par l'application d'une différence de potentiel aux bornes du cristal semi-conducteur, les paires d'électrons-trous créées vont induire un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie du photon incident. Le signal ainsi créé va être amplifié puis classé par un analyseur multi-canal. De ce fait, on obtient le spectre d'intensité (nombre de photons X comptabilisés) en fonction de l'énergie des photons X incidents et donc de la composition chimique de l'échantillon.

Une fois le spectre acquis, l'identification des pics est effectuée par calibration en énergie préalable du spectromètre (vérification de la calibration sur la pièce du porte-échantillon). La correction des effets de matrices et la quantification étant effectuées de manière automatique par un logiciel de type EDAX associé. Par ailleurs, une connaissance de la démarche utilisée par le logiciel est très importante pour garder un esprit critique quant aux résultats obtenus.

Afin d'étudier l'homogénéité de la répartition des phases, une cartographie des éléments analysés est obtenue par acquisition point par point des spectres sur une surface délimitée, représentant la variation de l'intensité pour chaque élément sur la surface analysée. Cette cartographie élémentaire associe ainsi l'imagerie et l'analyse, les zones claires montrant des teneurs élevées de l'élément dosé.

RESULTATS ET DISCUSSION

On présente dans ce chapitre, les caractéristiques des matériaux obtenus par frittage conventionnel et compression isostatique à chaud de mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt.

On étudie également la réactivité du matériau du conteneur avec les composants des mélanges de poudres de base densifiés par C.I.C.

III.1- Elaboration des carbures cémentés WC-Co

Une série de quatre échantillons à base de mélanges de poudres de carbures de tungstène et de cobalt ont été élaborés.

Trois échantillons WC-Co avec des pourcentages massiques de 11 ou de 20% en cobalt ont été obtenus par compression isostatique à chaud. Cette technique a été choisie pour sa haute capacité de densification qui permet l'obtention de produits sans aucune porosité résiduelle.

Les essais C.I.C ont été réalisés au laboratoire de métallurgie physique de Poitiers (France).

Le quatrième échantillon, contenant 11% en masse de cobalt, est fabriqué à ERIS industries de Batna. Il est utilisé pour comparer ses propriétés avec celles des échantillons de même composition chimique mais élaboré par compression isostatique à chaud. Les conditions d'élaboration de chacun de ces échantillons sont précisées dans le tableau III.1.

Un exemple de cycle de compression isostatique à chaud utilisé est présenté à la figure III.1.

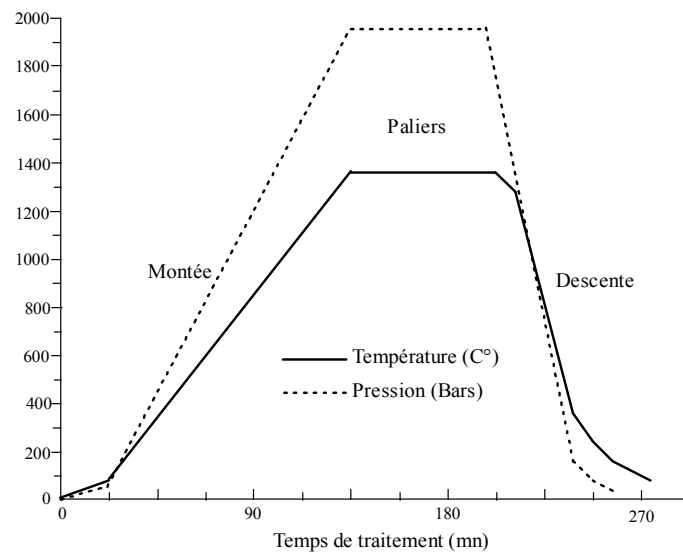


Fig.III.1: Cycle de traitement de C.I.C à 1350°C et 1950 Bars .

Echantillons	Technique de fabrication	Temp. de traitement (°C)	Pression (MPa)	Temps (Minutes)
WC-11%Co	C.I.C	1350	195	60
WC-11%Co	C.I.C	1400	195	60
WC-20%Co	C.I.C	1350	195	60
WC-11%Co	Frittage conventionnel	1420	/	240

Tableau.III.1: Conditions de traitement des échantillons WC-Co.

III.2- Caractérisation des échantillons

III.2.1- Etude par diffraction des rayons X

Cette étude est réalisée sur des zones situées au centre et à l'interface poudre-conteneur, dans les échantillons traités à 1350°C.

L'échantillon traité à 1400°C présente une gaine totalement fondue. Sous l'effet de la température, une réaction s'est opérée entre la gaine et les composants WC et Co de la poudre. L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée sur des zones situées au centre et à la périphérie de la section longitudinale de l'échantillon.

Les spectres de raies obtenus, présentés aux figures III.2, III.3, III.4 et III.5 correspondent respectivement aux échantillons WC-11%Co et WC-20%Co traités à 1350°C.

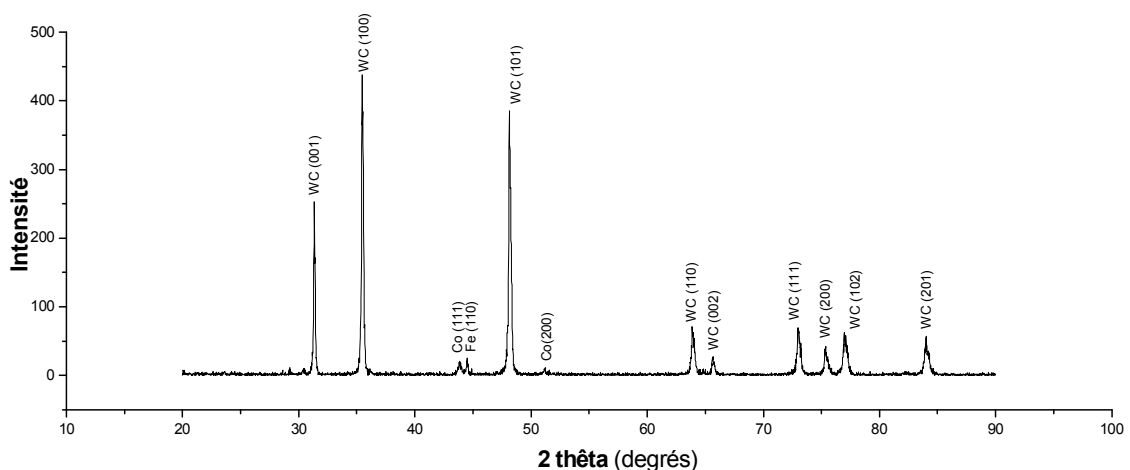


Fig.III.2: Diffractogramme enregistré au centre de l'échantillon WC-Co à 11% en poids de cobalt.

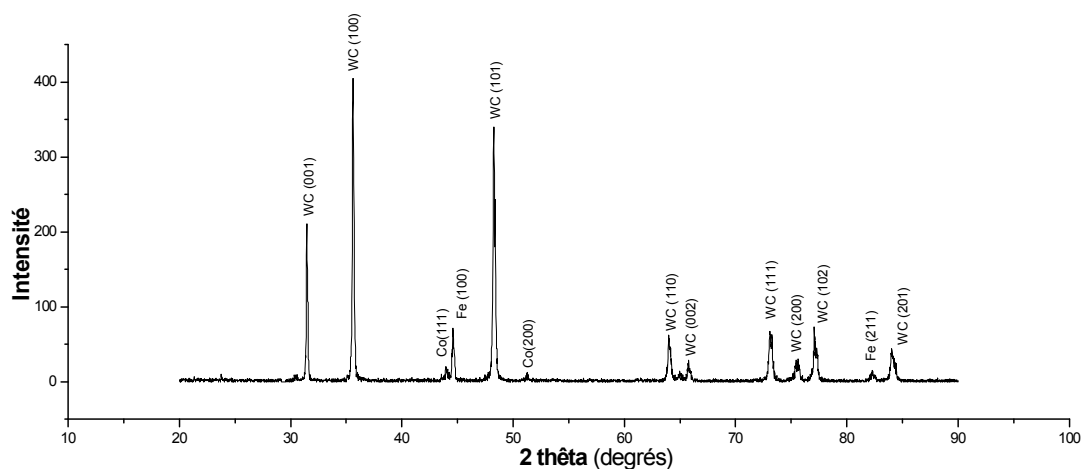


Fig.III.3: Diffractogramme enregistré à la périphérie de l'échantillon WC-Co à 11% en poids de cobalt.

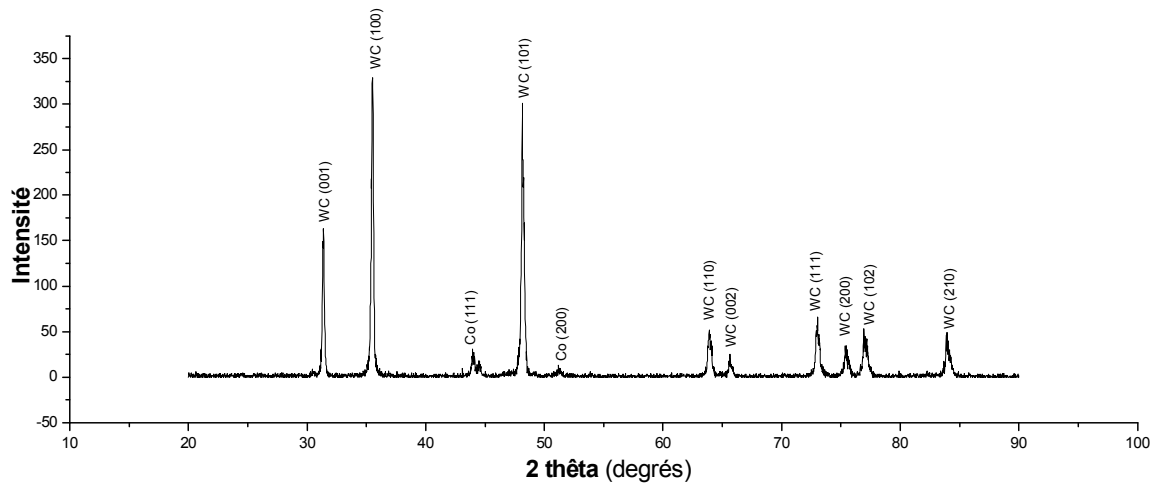


Fig.III.4: Diffractogramme enregistré au centre de l'échantillon WC-Co à 20% en poids de cobalt.

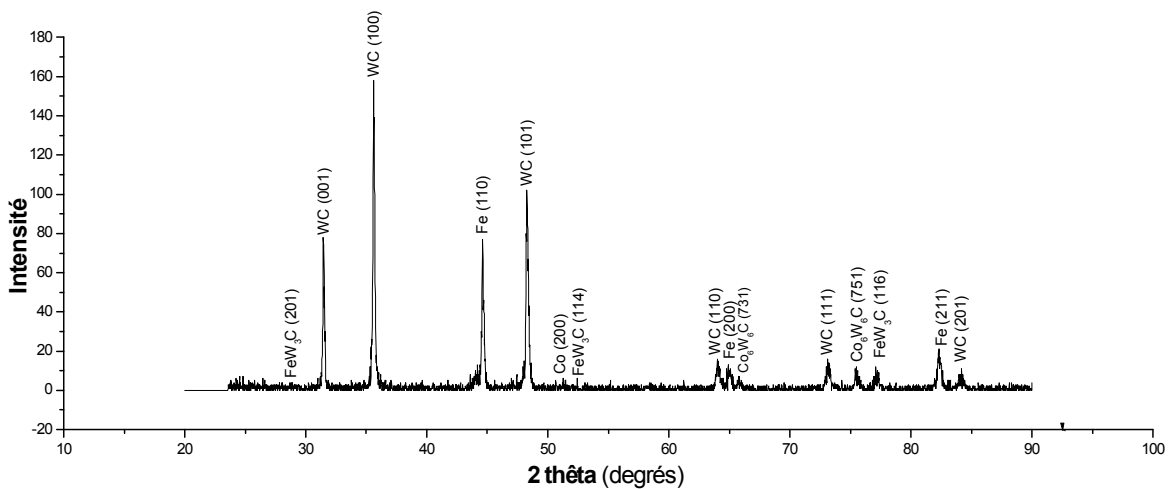


Fig.III.5: Diffractogramme enregistré à la périphérie de l'échantillon WC-Co à 20% en poids de cobalt.

Le dépouillement des spectres enregistrés aux centres de ces deux échantillons a permis de constater que les phases WC et Co sont respectivement stables. En effet, on n'observe pas de raies correspondant à des composés des constituants WC et Co. Quant aux traces de fer relevées au centre de l'échantillon WC-11%Co, elles sont dues à la surface d'impact du rayonnement X qui s'étale probablement sur des parties trop proches de la gaine.

Les spectres de raies relatifs aux zones situées près de l'interface conteneur-poudre mettent en évidence une forte présence de fer dans ces zones.

Dans l'échantillon WC-11%Co, on ne constate pas de réaction de la gaine avec les poudres utilisées. Par contre, à la périphérie de l'échantillon WC-20%Co, on observe un élargissement

des raies dans le domaine des angles de diffraction compris entre 65 et 80 degrés. Ce phénomène est probablement lié à la formation de composés de décarburation η' (Co_6W_6C) et de carbures mixtes de type FeW_3C dont les raies principales semblent se superposer à celle du constituant WC. La formation de ces composés est due à la réaction du matériau de la gaine avec les constituants de la poudre. Il semble que cette réaction est beaucoup plus intense quand la poudre utilisée contient un fort pourcentage massique en cobalt. Ce phénomène conduit à une diminution en volume de la phase dure de carbure de tungstène. Il en résulte une altération des propriétés mécaniques des zones situées à la périphérie des échantillons élaborés. L'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C présente un aspect qui montre que la gaine a complètement fondu durant l'opération de densification. La fusion de la gaine d'acier a provoqué un affaissement de l'échantillon dont la forme initiale est cylindrique. L'écoulement du liquide de la partie supérieure vers la partie inférieure a conduit à un élargissement de la base de l'échantillon.

Une analyse globale par diffraction des rayons X a été réalisée sur la section longitudinale de l'échantillon aux points 0,1 et 2 comme le montre le schéma de la figure III.6.

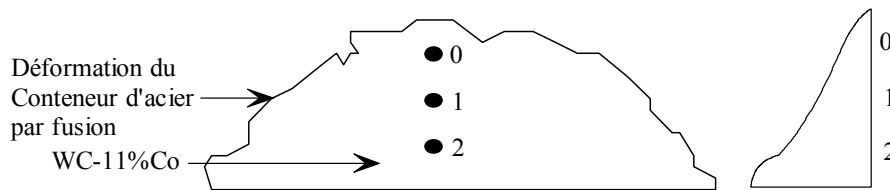


Fig.III.6: Aspect de la section longitudinale de l'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C. Les points 0,1, 2 représentent les zones analysées par diffraction des R.X.

Les spectres obtenus (Fig. III.7, III.8 et III.9) montrent que l'infiltration en profondeur de la phase liquide à base de fer et de carbone a donné lieu à des phénomènes de dissolution et précipitation. En effet, le dépouillement des spectres obtenus a permis de constater la présence de raies correspondant à la phase η (Co_3W_3C) et aux carbures mixtes Fe_6W_6C et FeW_3C . La formation de ces nouvelles phases s'explique par une dissolution très importante de la phase solide de WC dans le fer liquide et la phase liante.

L'étude comparative des trois spectres réalisés sur les zones situées au sommet, au centre et à la base de l'échantillon montre que la réactivité de la gaine avec les composants WC et Co est plus intense dans les zones de la partie supérieure de l'échantillon. L'interaction du fer liquide dans ces zones qui sont directement soumises à la pression appliquée semble

beaucoup plus importante. Il en résulte une dissolution plus importante de WC qui donne lieu à la formation en grande quantité de la phase η (Co_3W_3C) en plus des carbures mixtes à base de fer et de tungstène. Les spectres correspondant au centre et à la base de l'échantillon sont pratiquement identiques. On relève aussi la présence de la phase η et de carbures mixtes mais dans des proportions nettement inférieures à celles relevées dans le spectre obtenu sur la partie supérieure de l'échantillon.

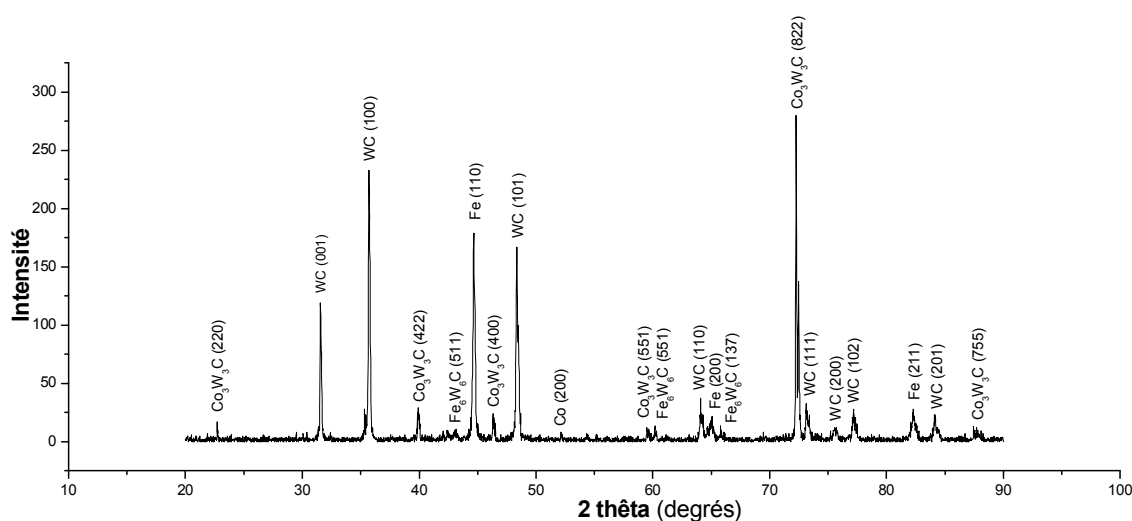


Fig.III.7: Diffractogramme enregistré en un point "0" sur l'échantillon WC-Co à 11% en cobalt, élaboré à 1400°C.

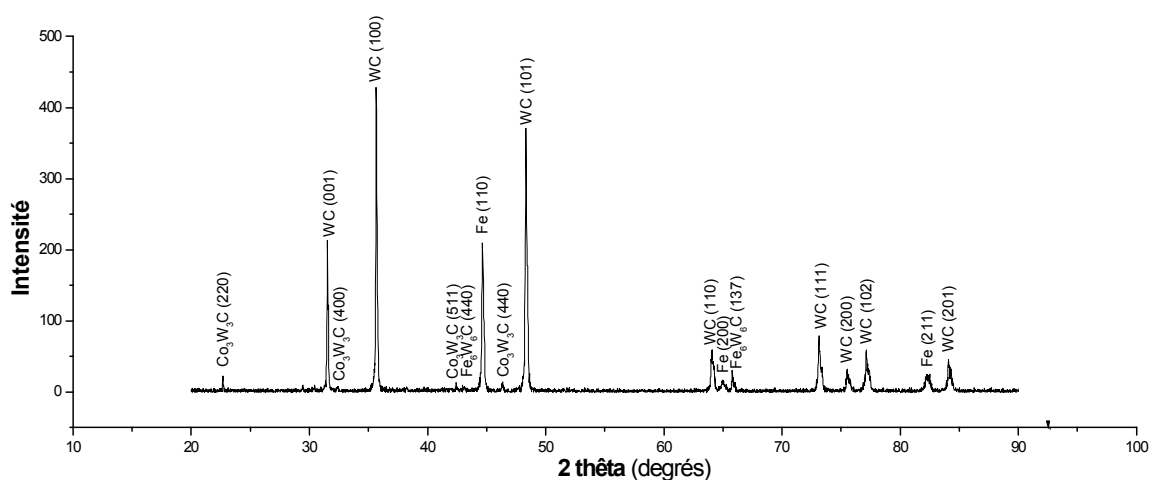


Fig.III.8: Diffractogramme enregistré en un point "1" sur l'échantillon WC-Co à 11% en cobalt, élaboré à 1400°C.

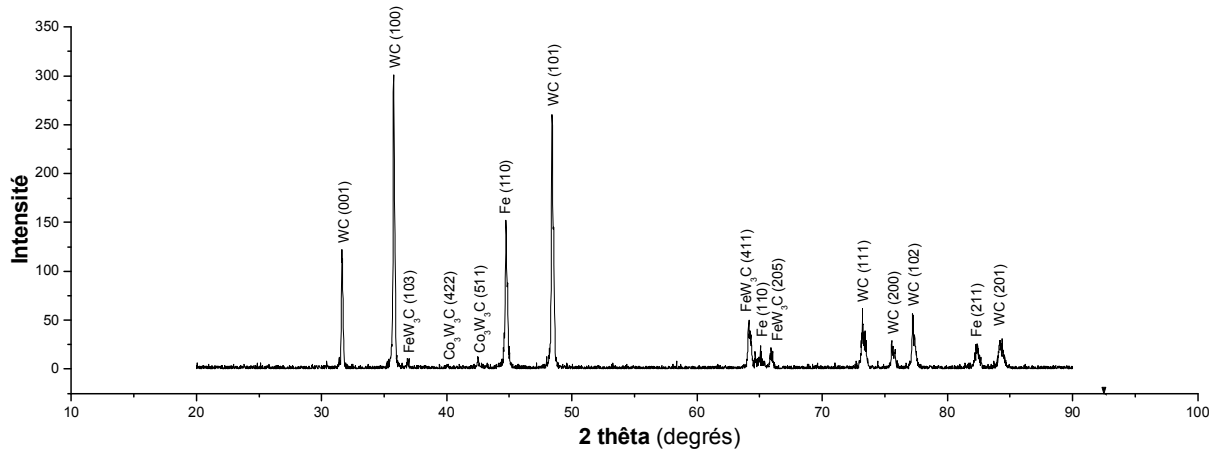


Fig.III.9: Diffractogramme enregistré en un point "2" sur l'échantillon WC-Co à 11% en cobalt, élaboré à 1400°C.

La comparaison des spectres de diffraction correspondants aux trois échantillons élaborés par C.I.C montre que l'élévation de la température de traitement et de la proportion en phase liante accentue l'interaction du conteneur d'acier avec les composants des poudres de base. Cette interaction se traduit par une diffusion du fer en profondeur qui donne lieu à la formation de précipités ternaires de type M_6C , $M_{12}C$ et FeW_3C (où M désigne l'élément métallique). Ces réactions parasites sont connues pour être fortement nuisibles aux propriétés mécaniques des carbures cémentés.

On remarque à travers les spectres de diffraction enregistrés au centre des nuances élaborées à 1350°C une absence totale de réaction parasite conduisant à la formation de la phase η . Ce résultat confirme l'absence d'une sous stoechiométrie en carbone dans la poudre de carbure de tungstène utilisée. Par conséquent, on peut penser que la formation de la phase η est favorisée par la présence de fer dans le carbure cémenté pendant l'opération de densification. L'utilisation d'un conteneur en acier doux semble donc être à l'origine du phénomène de décarburation observé à 1350°C dans l'échantillon WC-20%Co et surtout à 1400°C dans l'échantillon WC-11%Co. Ces nuances sont caractérisées respectivement par des concentrations massiques de carbone qui avoisinent les 5%. Ces teneurs s'avèrent très importantes par rapport à celle de l'acier du conteneur. Pendant la montée en température et en pression, une diffusion des composants se produit entre les grains de WC et la gaine du conteneur. Des zones d'interdiffusion se développent ainsi et s'enrichissent progressivement en tungstène, en fer et en carbone. Ainsi, par des mécanismes de diffusion en phase solide, certaines zones de la gaine atteignent probablement une composition critique et vont fondre à

la température de traitement. Le tungstène et le carbone libérés diffusent alors facilement dans le liquide et s'associent avec le cobalt pour donner naissance à la phase η pendant l'étape de refroidissement. Les zones d'interdiffusion appauvries en carbone et restées solides se transforment quant à elles en carbures mixtes de type Fe_6W_6C et FeW_3C .

On trouve peu de travaux consacrés à l'étude de l'interaction des conteneurs avec les poudres de base des carbures cémentés élaborés par C.I.C. Les travaux antérieurs [109, 110,111] concernent plutôt l'interaction d'un outil de coupe en carbure cémenté avec la pièce à usiner (en acier). HISASHI SUZUKI et ses collaborateurs [112] ont étudié cette interaction dans le cas d'aciers à teneur en carbone variable. Ils ont montré que le carbone diffuse de l'outil vers la pièce et s'inverse quand la teneur en carbone de l'acier devient supérieure à 0.8%.

Dans le cas de l'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C, on constate que la phase η se présente en grande proportion à la périphérie du comprimé riche en fer et devient de moins en moins importante quand on se rapproche du centre de l'échantillon. On remarque aussi la présence du carbure mixte de type Fe_6W_6C à la périphérie du comprimé. En profondeur, c'est le carbure mixte de type FeW_3C qui prédomine. Ces observations montrent bien que la présence du fer est à l'origine de la dissolution des grains de WC. Cette dissolution est très importante à l'interface poudre-conteneur d'acier où la formation des phases Co_3W_3C et Fe_6W_6C se trouve ainsi facilitée.

Les résultats obtenus sont confirmés par l'examen de la section isotherme du diagramme ternaire C-Fe-W à 1250°C [113] (Fig.III.10). En effet, on relève bien que la formation de Fe_6W_6C est possible dans le domaine où la teneur en carbone est faible tandis que la phase FeW_3C est présente à des teneurs en carbone relativement élevées. On remarque également à partir des différentes phases révélées par la section isotherme, qu'aucune présence simultanée des deux phases Fe_6W_6C et FeW_3C n'est possible.

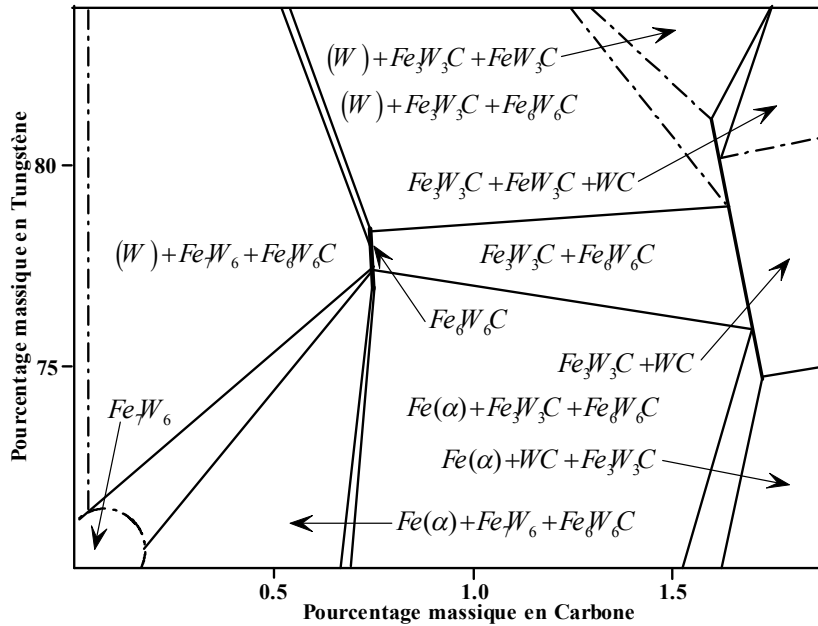


Fig.III.10: Section isotherme du diagramme ternaire C-Fe-W à 1250°C [113].

III.2.2- Essais de dureté et microscopie optique

La technique d'observation par microscopie optique donne la possibilité d'accéder aux paramètres morphologiques tels que la granulométrie, la distribution des phases et permet aussi l'étude des interfaces. Quant à la microdureté, elle permet d'abord une évaluation de la dureté à un endroit bien précis de la microstructure ainsi que l'étude de l'homogénéité d'un échantillon à travers une filiation de mesures.

D'abord, nous avons cherché les améliorations éventuelles apportées par le procédé C.I.C par rapport au procédé de frittage conventionnel des carbures cémentés et cela par une étude comparative des microstructures et des filiations de microdureté de la nuance WC-11%Co élaborée à partir des deux procédés. On étudie ensuite l'influence du conteneur sur le degré d'homogénéité des échantillons et des phases en présence dans les deux types d'échantillons.

III.2.2.1- Etude comparative des échantillons WC-11%Co élaborés par C.I.C et par frittage conventionnel

III.2.2.1.1- Etude en microscopie optique

Les observations ont été réalisées à l'aide de la caméra CCD couplée au dispositif de mesure de micro dureté (Zwick HV10).

L'échantillon WC-11%Co élaboré par compression isostatique à chaud présente une microstructure très homogène avec absence de toute porosité résiduelle (Fig.III.11.a). Par contre, on relève une microstructure relativement moins homogène avec l'existence d'une fraction volumique de porosité résiduelle très importante dans l'échantillon de même composition chimique mais obtenu par frittage conventionnel (Fig.III.11.b).

On relève dans les deux échantillons la présence d'inclusions de petites tailles. L'examen de leur morphologie nous laisse supposer qu'elles correspondent à des précipités de carbone résiduel qui se sont coalescés pendant l'opération de frittage. Ces inclusions peuvent aussi être assimilées à une phase dispersée de décarburation comme le suggère ZHANG Li dans ses travaux [114]. Cependant, l'analyse par diffraction des RX a permis d'exclure cette hypothèse dans le cas des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail.

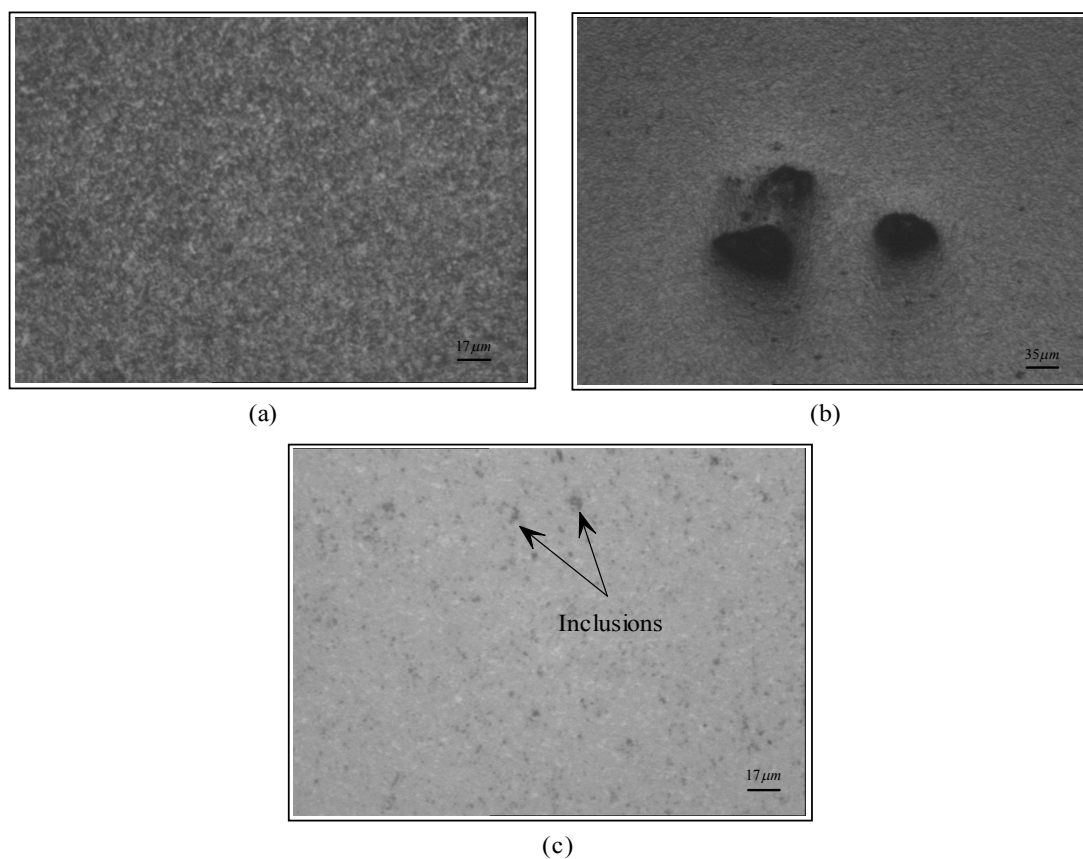


Fig.III.11 : Microstructures révélées par microscopie optique de la nuance WC-11%Co élaborée par C.I.C (a,c) et par frittage conventionnel (b).

III.2.2.1.2- Essais de microdureté

Les différents carbures cémentés élaborés ont été testés à partir d’essais de microdureté Vickers en utilisant une charge de 300 grammes.

Une quarantaine d’essais ont été réalisés sur les deux échantillons WC-11%Co élaborés par frittage conventionnel et compression isostatique à chaud. L’objectif visé est d’étudier l’homogénéité des microstructures dans les deux types d’échantillons. Il y a lieu de signaler que les filiations de microdureté ont été prises loin de la périphérie des comprimés afin d’éviter les zones affectées par la réactivité de la gaine avec les composants des poudres.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.12. Les valeurs moyennes des mesures effectuées ainsi que les écarts types correspondants sont regroupés dans le tableau III.2.

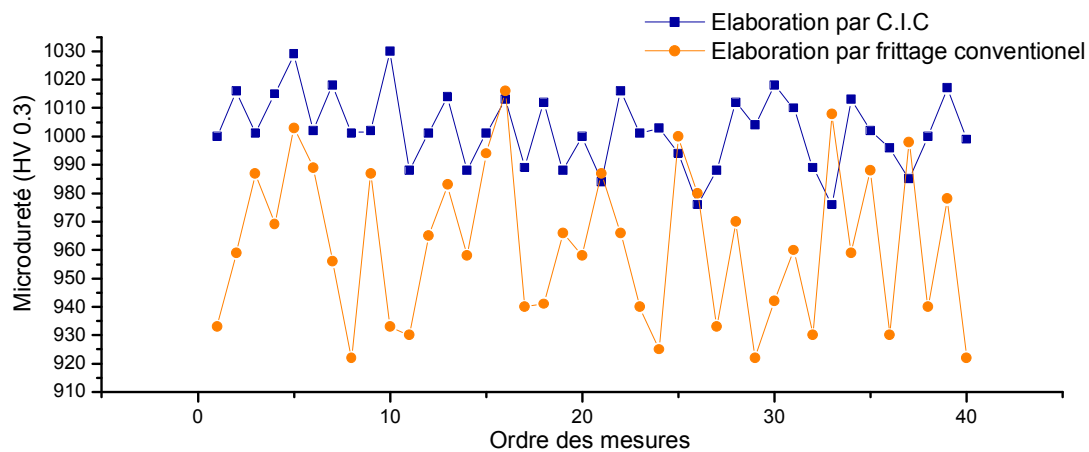


Fig.III.12: Profils de microdureté vickers réalisés sur les échantillons WC-11%Co élaborés par C.I.C et frittage conventionnel.

Echantillon	Données statistiques	Dureté moyenne (HV.0.3)	Ecart-type
WC-11%Co élaboré par C.I.C		1002,4	12,91
WC-11%Co élaboré par frittage conventionnel		962,4	27

Tableau III.2: Données statistiques relatives aux profils de microdureté de la nuance WC-11%Co élaborée par C.I.C et frittage conventionnel.

L'analyse des résultats obtenus montre que le processus d'élaboration par C.I.C est plus performant que le frittage conventionnel. En effet, la microdureté moyenne dans l'échantillon élaboré par C.I.C est nettement supérieure à celle de l'échantillon obtenu par frittage simple. On relève également que l'échantillon fritté sous pression est beaucoup plus homogène.

L'influence de la gaine du conteneur sur les propriétés mécaniques de l'échantillon WC-11%Co obtenu par C.I.C a été étudiée. D'après la micrographie de la figure III.13.a, on constate l'absence d'inclusions de carbone résiduel à la périphérie du comprimé et ce jusqu'à une profondeur de 129 μm . Il s'agit de la zone affectée fortement par la diffusion du fer. On peut penser que le graphite résiduel se trouvant dans cette zone a été absorbé par la structure cristalline du fer.

Nous avons réalisé une filiation de six mesures de microdureté en partant de l'interface gaine-comprimé vers le centre de l'échantillon (Fig.III.13.b). On remarque que l'aire de l'empreinte diminue quand on se dirige vers le centre de l'échantillon ce qui signifie que la microdureté augmente quand on se déplace de la périphérie vers le centre de l'échantillon.

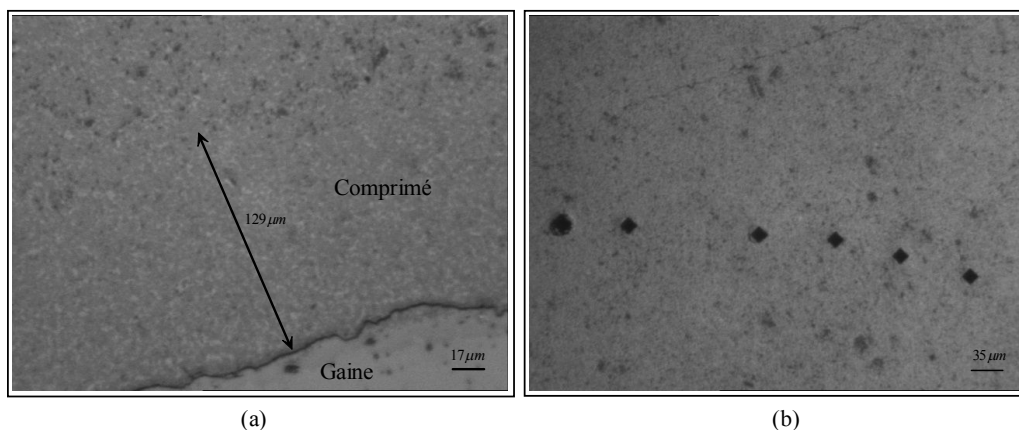


Fig.III.13 : Microstructures révélées par microscopie optique de la nuance WC-11%Co élaborée par C.I.C à 1350°C.

III.2.2.2- Caractérisation de l'échantillon WC-20%Co

La figure III.14 ci-dessous met en évidence des micrographies correspondant à des zones situées à l'interface de l'échantillon. Pour révéler la diffusion du fer à la périphérie de l'échantillon, nous avons procédé à une attaque chimique avec du Nital à 4% pendant 10 secondes. On peut remarquer que les micrographies (a) et (c) de la figure III.14 mettent en évidence cette diffusion à travers le contraste laissé par la réaction du Nital avec le fer présent à la périphérie du carbure cémenté. On remarque bien que ce contraste est de couleur dégradée, ce qui laisse supposer l'existence d'un gradient de concentration de fer entre

l'interface (haut des micrographies (a) et (c)) et l'intérieur de l'échantillon (bas des micrographies (a) et (c)). Les micrographies (c) et (d) de la figure III.13 montrent la présence de fissures qui partent de l'interface gaine-comprimé vers l'intérieur de l'échantillon. La présence de phases de décarburation et la présence de contraintes internes semblent être à l'origine de l'apparition de ces fissures.

L'échantillon contenant 20% en masse de cobalt a été testé à partir d'essais de microdureté. Les résultats obtenus ont été ensuite comparés à ceux de l'échantillon WC-11%Co élaboré dans les mêmes conditions de température et de pression. En premier lieu, nous avons réalisé une filiation de mesures de microdureté comme le montre la micrographie de la figure III.14.b. On remarque, comme dans le cas de l'échantillon WC-11%Co, que la microdureté augmente quand on s'éloigne de la gaine. Les dimensions des empreintes laissent supposer que la réactivité de la gaine est d'autant plus importante que la teneur en cobalt dans l'échantillon est élevée.

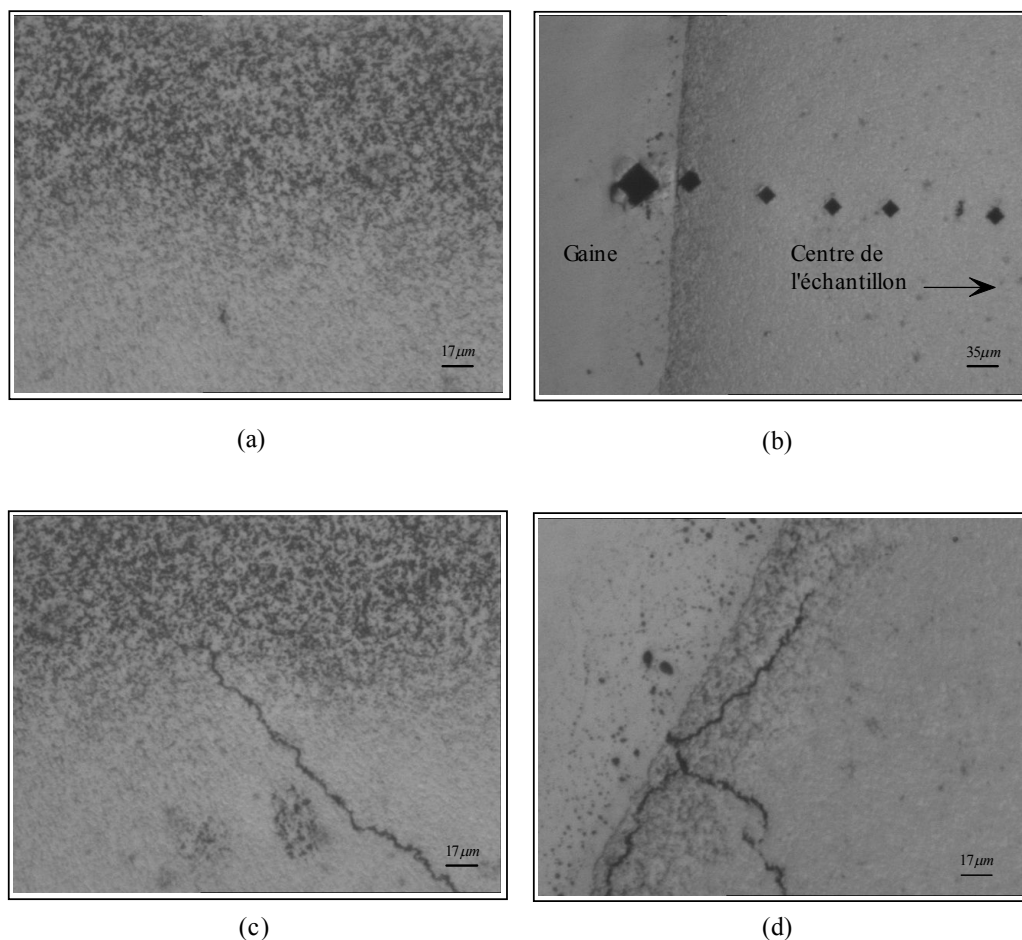


Fig.III.14 :Microstructures révélées par microscopie optique de la nuance WC-20%Co élaborée par C.I.C à 1350°C.

L'homogénéité de l'échantillon WC-20%Co a été également étudiée en réalisant des filiations de mesures de microdureté Vickers sous une charge de 300 grammes. Les mesures ont été effectuées loin de la périphérie de l'échantillon afin d'écarter toute influence due à l'interaction du comprimé avec le conteneur d'acier. Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.15 avec ceux correspondants à l'échantillon WC-11%Co.

Les mesures obtenues ont permis d'évaluer la valeur moyenne de la microdureté et l'écart type associé qui sont respectivement de 869,78 et 15,45. Ces valeurs sont comparées à celles de l'échantillon WC-11%Co dans le tableau III.3. On constate ainsi que l'homogénéité qui caractérise l'échantillon WC-20%Co est moins bonne que celle de l'échantillon contenant uniquement 11% en masse de cobalt.

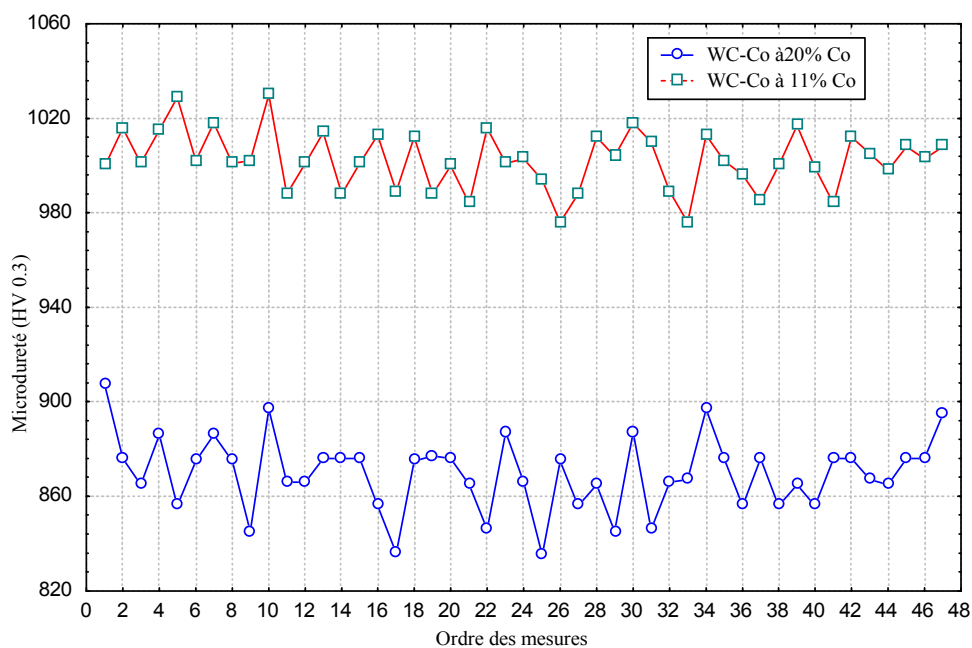


Fig.III.15 : Evolution du profil de microdureté des nuances WC-11%Co et WC-20%Co loin de la périphérie.

Echantillon \ Données statistiques	Dureté moyenne (HV.0.3)	Ecart-type
WC-11%Co élaboré par C.I.C	1002,36	12,39
WC-20%Co élaboré par C.I.C	869,78	15,45

Tableau III.3: Données statistiques relatives aux profils de microdureté de la nuance WC-11%Co et WC-20%Co élaborées par C.I.C.

Pour évaluer les degrés d'influence du conteneur d'acier sur les propriétés mécaniques des deux échantillons élaborés dans les conditions de pression et de température identiques, nous avons réalisé des filiations de microdureté Vickers sous une charge de 300 grammes depuis l'interface conteneur-comprimé jusqu'au centre des échantillons (Fig.III.16). On remarque que l'influence du conteneur en acier doux est nettement plus importante dans l'échantillon à 20% en masse de cobalt. On relève que la largeur de la zone affectée par la diffusion du fer dans le WC-11%Co est de l'ordre de 400 μm pour une chute de dureté de 189HV. Dans le cas de WC-20%Co, elle est de l'ordre de 746 μm pour une chute de dureté de 326 HV. On remarque aussi à partir du profil de microdureté correspondant à l'échantillon WC-20%Co la présence de deux valeurs élevées qui correspondent probablement à une zone de l'interface riche en carbures mixtes.

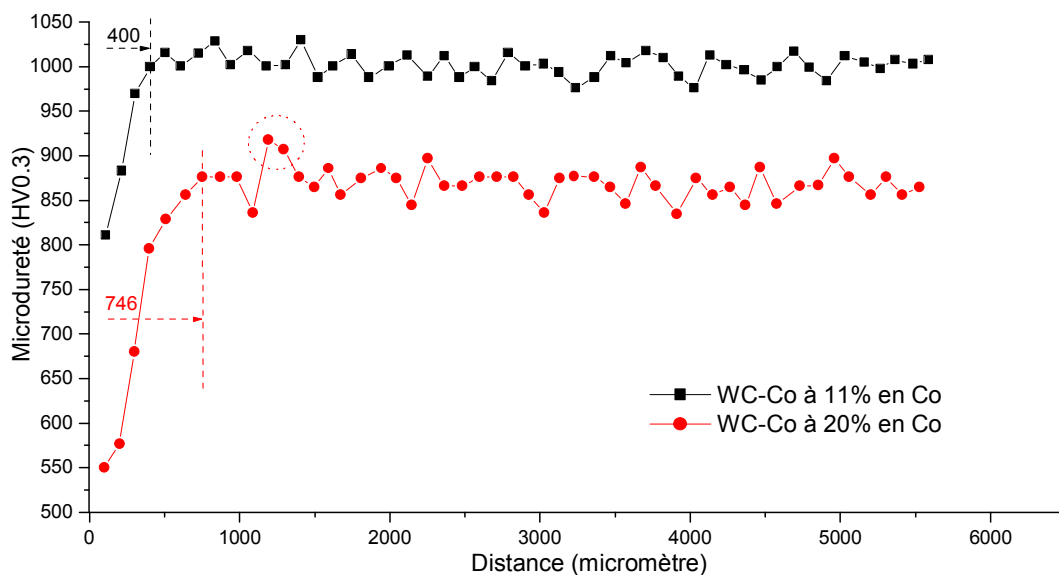


Fig.III.16: Evolution de la microdureté de l'échantillon WC-Co à 20% en Co depuis l'interface jusqu'au centre de l'échantillon.

III.2.2.3- Etude de l'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C

III.2.2.3.1- Observation en microscopie optique

Les différentes étapes du traitement de fabrication par C.I.C de cet échantillon sont identiques à celles qui ont été mises en œuvre précédemment excepté la température qui a été portée à 1400°C au lieu de 1350°C.

L'élévation de la température a généré une forte réactivité de la gaine avec les composants du comprimé. L'analyse par diffraction des rayons X a permis de montrer que le fer s'est infiltré par capillarité jusqu'au centre de l'échantillon. Ce constat nous a amené à procéder à une attaque chimique au réactif de Murakami de la section longitudinale de l'échantillon.

Les observations en microscopie optique de cette section nous ont permis de constater la présence de trois phases distinctes dans l'échantillon. La micrographie de la figure III.17.a montre des grains de carbures de tungstènes dans une matrice de cobalt et de fer et une zone sans carbure constituée de fer et une autre phase à structure lamellaire (Fig.III.17.b).

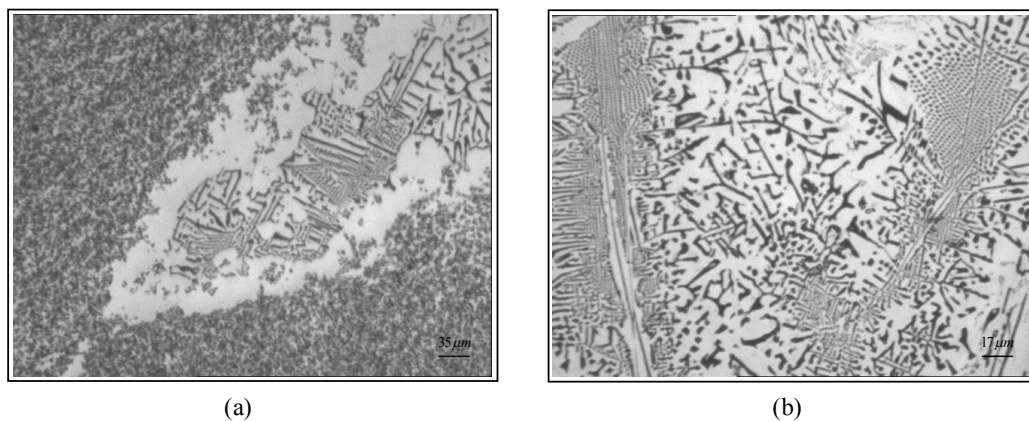


Fig.III.17 :Microstructures de l'échantillon WC-11%Co élaborée par C.I.C à 1400°C.

III.2.2.3.2- Etude de l'homogénéité du comportement mécanique de l'échantillon

Les observations en microscopie optique ont permis de mettre en évidence l'existence de zones sans carbure dans l'échantillon traité à 1400°C (Fig.III.18). La taille moyenne de ces zones est de l'ordre de 500 µm. On peut donc s'attendre à un comportement mécanique très hétérogène. Pour étudier cette hétérogénéité, nous avons effectué des essais de microdureté sur les trois zones identifiées. Les mesures obtenues montrent que les zones sans carbure sont caractérisées par une microdureté de 400 Hv qui est nettement inférieure à celle relevée dans la phase riche en carbure (1000 Hv en moyenne).

Pour mieux illustrer l'hétérogénéité en comportement mécanique de l'échantillon traité à 1400°C, nous avons réalisé une filiation de 100 empreintes de microdureté sous une charge de 300 grammes en allant de la périphérie jusqu'au centre de l'échantillon avec un pas de l'ordre de 110 µm. La figure III.19 regroupe les profils de microdureté des deux échantillons WC-11%Co élaborés par C.I.C. Il ressort que la microdureté moyenne

correspondant à l'échantillon WC-11%Co élaboré à 1400°C est nettement inférieure à celle de l'échantillon de même teneur en cobalt traité à 1350°C. On relève cependant des valeurs de microdureté relativement élevées quand on se rapproche du centre de l'échantillon traité à 1400°C. Elles correspondent probablement à des îlots de carbures cémentés non affectés par l'infiltration du fer de la gaine.

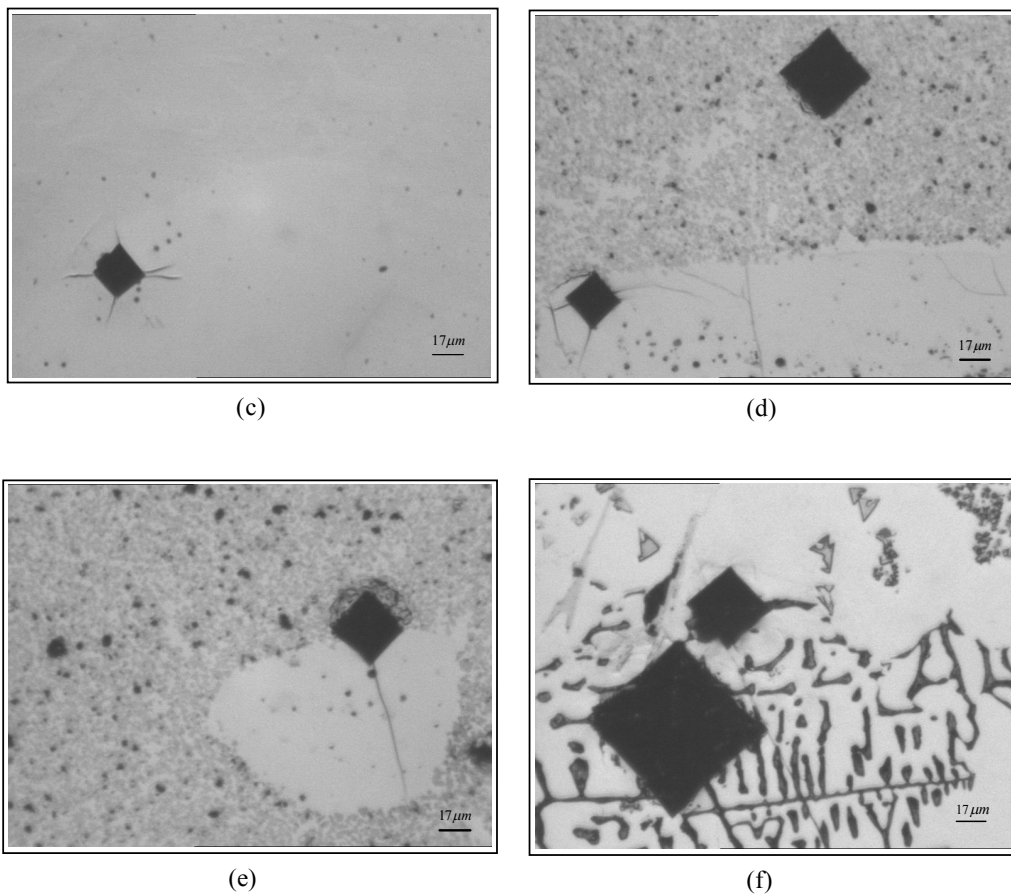


Fig.III.18 : Micrographies des empreintes de microdureté dans les trois phases de l'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C.

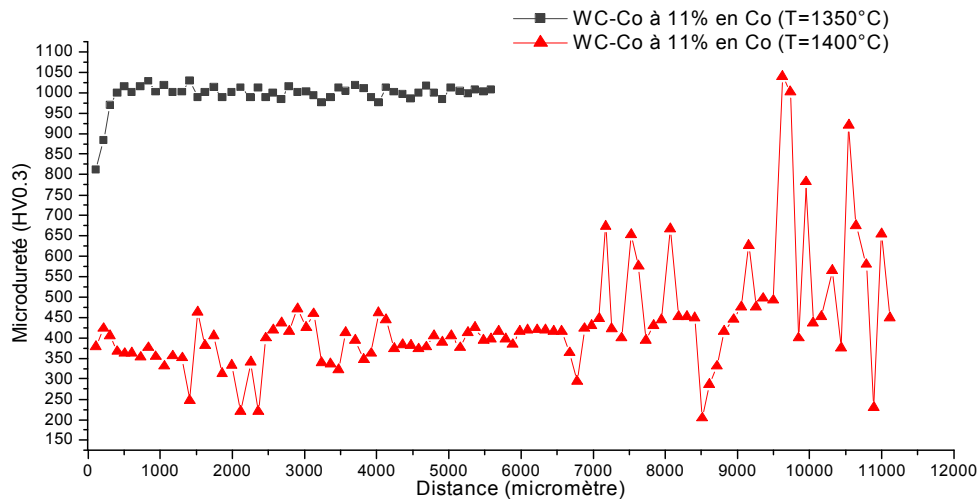


Fig.III.19: Evolution de la microdureté dans les échantillons WC-11%Co élaborés par C.I.C.

Une approximation des profils de la figure III.19 a été réalisée en utilisant l'approximation des moindres carrés. Les résultats obtenus sont regroupés sous forme de deux courbes présentées à la figure III.20. On constate que l'échantillon WC-11%Co traité à 1350°C est beaucoup plus homogène que l'échantillon élaboré à 1400°C.

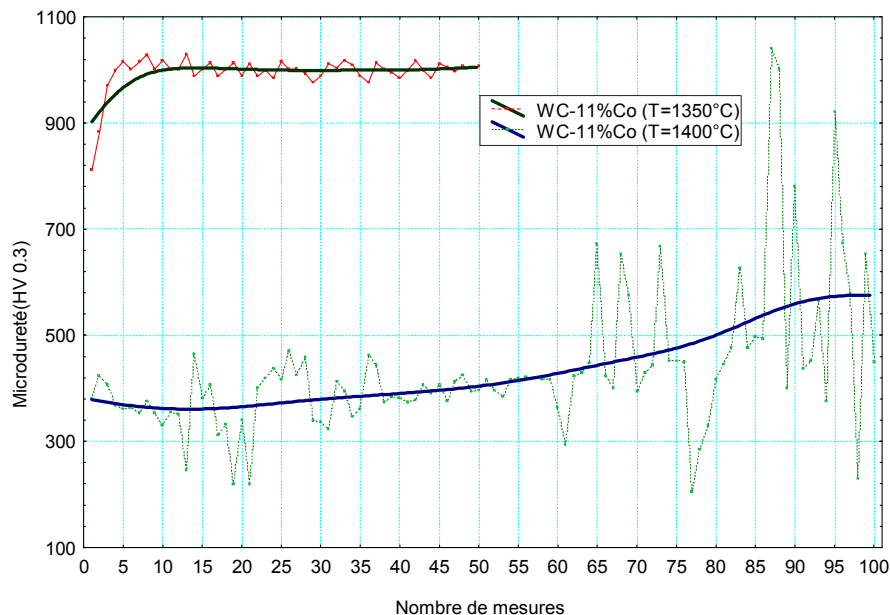


Fig.III.20 : Approximation au sens des moindres carrés des profils de microdureté Correspondants aux deux échantillons élaborés par C.I.C.

III.2.3- Microscopie électronique à balayage

La résolution utilisée en microscopie optique (x200) est insuffisante pour la détermination de la morphologie et de la taille des grains. Afin d'affiner l'observation microstructurale d'une part et de déterminer la composition chimique des phases en présence d'autre part, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage équipée d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) qui permet de réaliser des analyses ponctuelles et des cartographies élémentaires X.

La microscopie électronique à balayage est l'un des moyens les plus puissants de l'imagerie de surface à haute résolution. Elle permet des observations en mode composition chimique et par topologie de surface. Cela permet de distinguer les grains de WC des autres phases contenues dans les quatre échantillons étudiés.

Les micrographies de la figure III.21 relatives à l'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1350°C, montrent une microstructure fine et homogène à des grossissements différents.

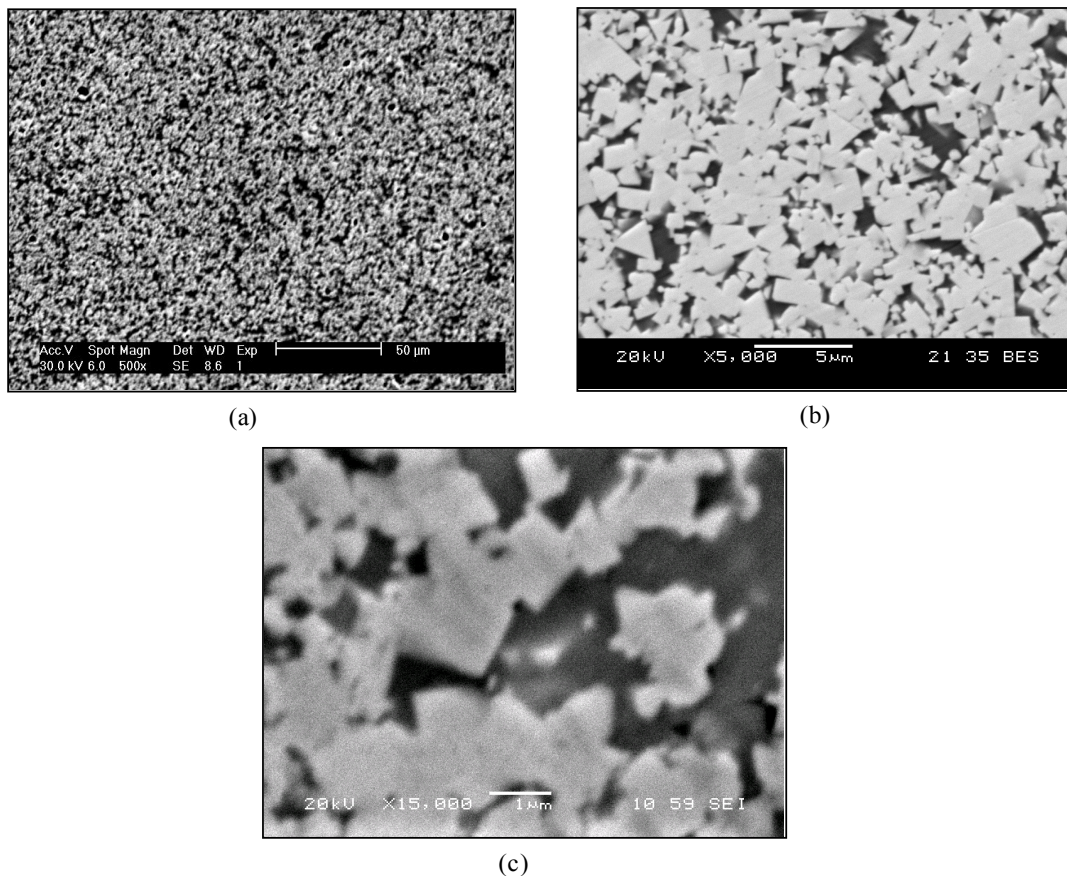


Fig.III.21 : Micrographies prises en mode électrons secondaires et rétro-diffusés relatives à l'échantillons WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1350°C.

Les trois micrographies montrent une phase claire constituée de grains facettés de WC dispersés de façon homogène dans la matrice de cobalt de couleur sombre. Les grains de carbures de tungstène ont une morphologie triangulaire ou rectangulaire avec une taille moyenne de l'ordre de $2\mu\text{m}$. Cette forme caractéristique dite facettée est due à la structure cristalline du WC qui est hexagonale simple avec empilement des plans de W et de C selon la direction (001) dans la position de la structure compacte.

La microstructure de l'échantillon WC-20%Co est présentée à la figure III.22.a. On constate que l'utilisation d'une fraction massique élevée de liant conduit à l'obtention d'un échantillon avec une microstructure hétérogène. Cette dernière est constituée d'amas de grains de WC et de zones de cobalt de taille relativement importante. L'hétérogénéité observée est plus importante au voisinage de l'interface gaine-comprimé où sont localisées quelques microfissures (Fig.III.22.b). Ces dernières sont générées par les contraintes internes qui se développent dans cette zone du fait de la différence notable qui existe entre les coefficients de dilatation thermiques des trois constituants en présence (WC, Co et Fe).

Une analyse par dispersion d'énergie est réalisée de manière complémentaire sur les différentes zones observées au voisinage de l'interface gaine-comprimé. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableaux à la figure III.23 avec les micrographies correspondantes où sont indiquées par une croix les zones analysées. L'analyse des résultats permet de constater la présence de fer en grande quantité dans les zones du comprimé qui sont proches de la gaine. Cet élément est à l'origine de la formation des carbures mixtes à base de tungstène et de fer. La phase liante pointée dans la micrographie (b) de la figure III.23 est constituée de fer et de cobalt dans des proportions relativement proches. Dans la gaine on trouve essentiellement du fer avec un peu de cobalt et très peu de tungstène.

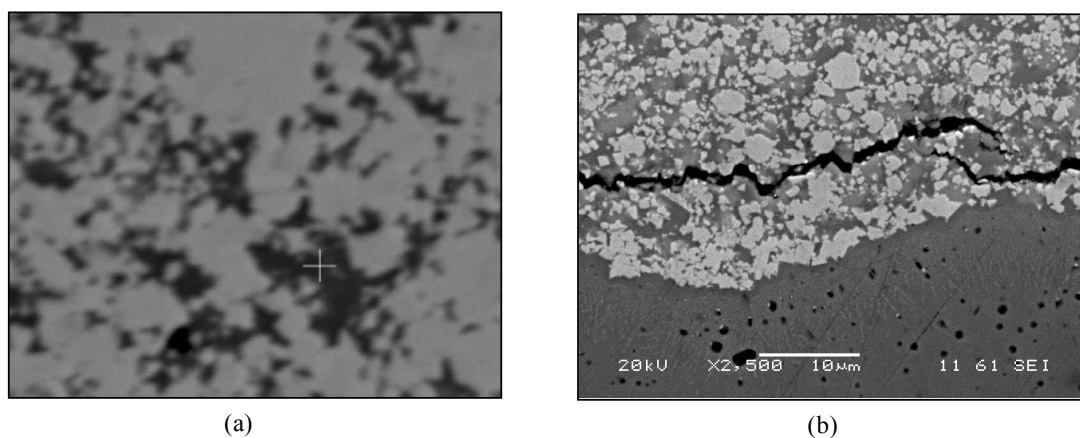
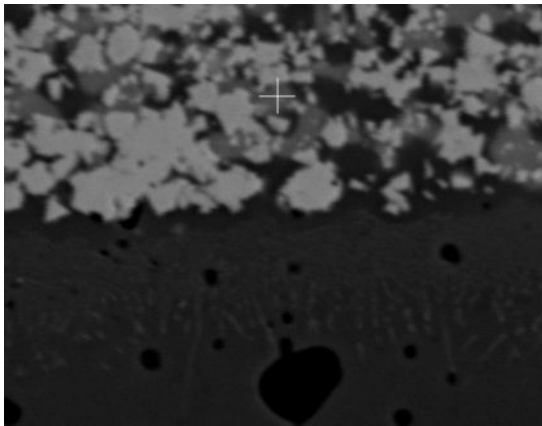
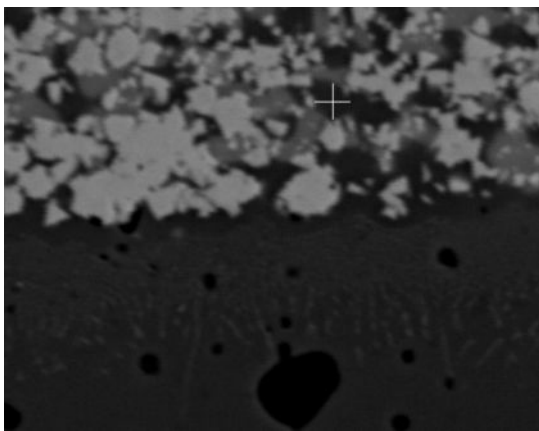


Fig.III.22 : Micrographies relatives à l'échantillons WC-20%Co élaboré par C.I.C à 1350°C .



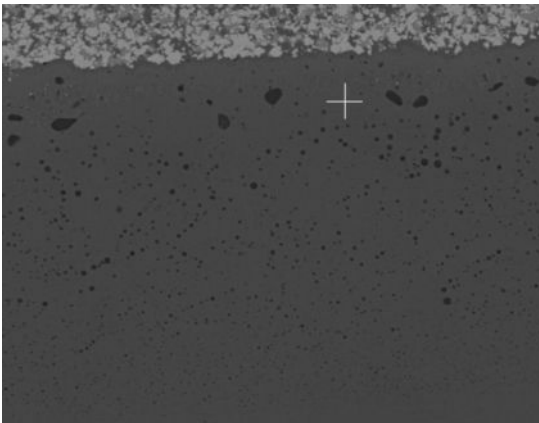
(a)

Eléments	Concentration massique (%)
W	86.39
Fe	10.68
Co	2.93



(b)

Eléments	Concentration massique (%)
W	8.92
Fe	42.13
Co	48.95



(c)

Eléments	Concentration massique (%)
W	3.13
Fe	87.21
Co	9.66

Fig.III.23 : Analyse chimique selective par EDS de l'interface gaine-comprimé de l'échantillon WC-20%Co élaboré par C.I.C à 1350°C.

- a- Phase carbure.
- b- Phase liante.
- c- Gaine.

L'échantillon WC-11%Co élaboré à 1400°C a été également caractérisé par microscopie électronique à balayage.

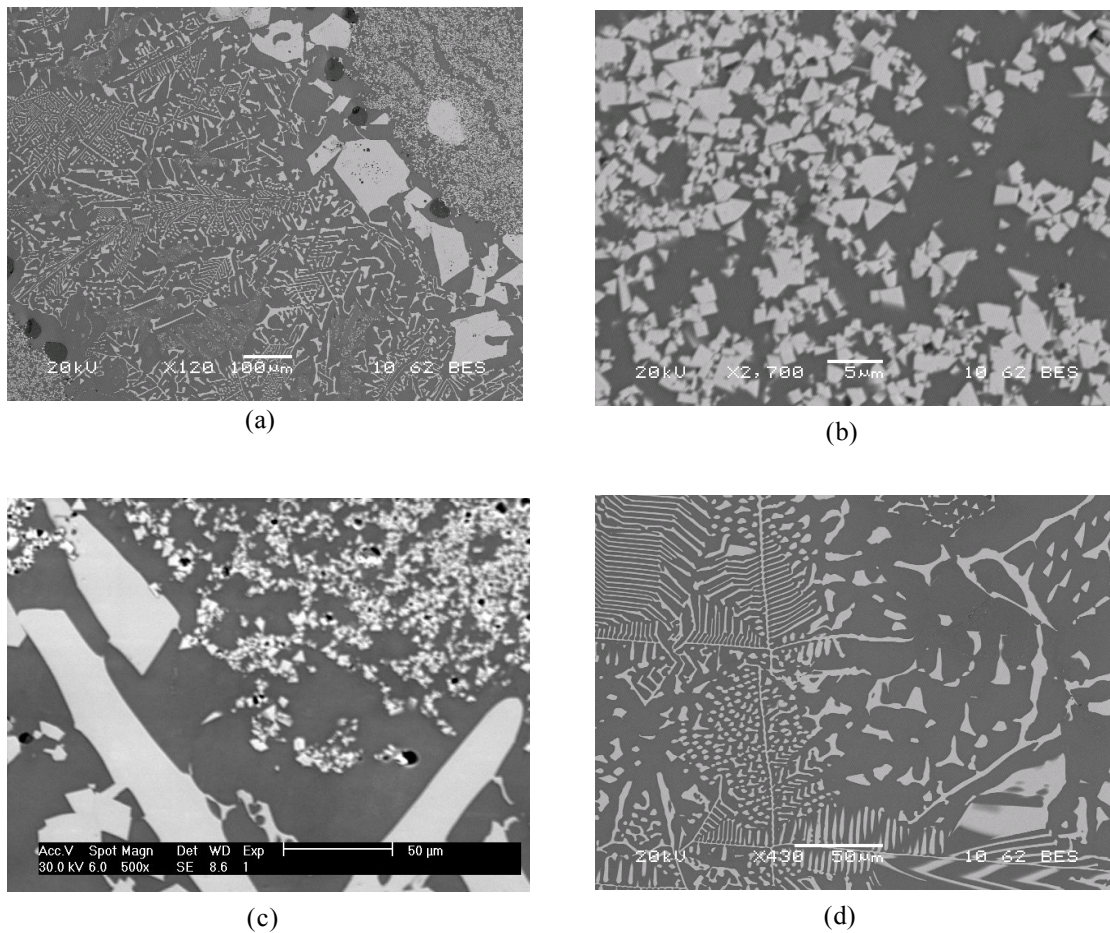
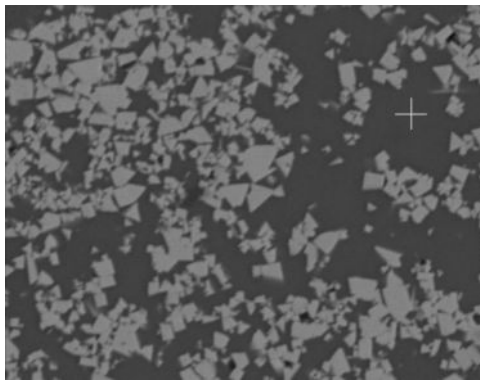


Fig III.24: Micrographies relatives à l'échantillon WC-11%Co élaboré à 1400°C.

La figure III.24 révèle en (a) l'ensemble des phases présentes dans cet échantillon. Les micrographies (b), (c) et (d) représentent quant à elles un zoom de chacune des phases révélées en (a). La micrographie (b) montre une distribution hétérogène des grains de WC. La micrographie (c), quant à elle, révèle la présence de porosités ainsi que la présence de précipités de taille élevée. Nous avons tenté de révéler la nature des phases observées en effectuant une analyse chimique par EDS des différentes zones contenues dans l'échantillon étudié. Les résultats obtenus sont regroupés à la figure III.25. Ils montrent que la phase liante s'est fortement enrichie en fer.



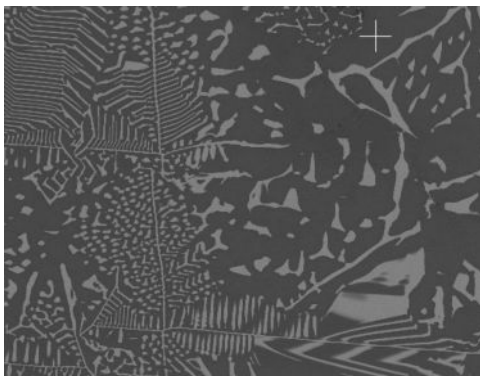
(a)

Eléments	Concentration massique (%)
W	06.27
Fe	80.63
Co	13.09



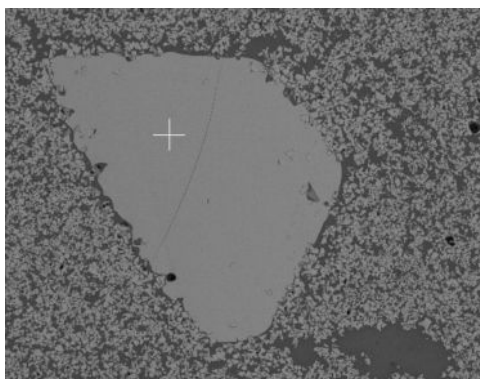
(b)

Eléments	Concentration massique (%)
W	76.66
Fe	21.65
Co	1.69



(c)

Eléments	Concentration massique (%)
W	07.06
Fe	83.15
Co	09.79



(d)

Eléments	Concentration massique (%)
W	80.70
Fe	16.74
Co	02.56

Fig.III.25 : Analyse chimique par EDS des phases présentes dans l'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C.

Nous avons pu identifier la nature des précipités et des lamelles observées par comparaison des résultats de l'analyse EDS aux valeurs théoriques des concentrations massiques de fer et de tungstène dans les carbures FeW_3C et Fe_6W_6C portés dans le tableau III.4.

Eléments	Concentration massique théorique de Co_3W_3C (%)	Concentration massique théorique de FeW_3C (%)	Concentration massique théorique de Fe_6W_6C (%)	Concentration massique théorique de Co_6W_6C (%)
W	74.5	89.05	76.66	75.1
Fe	/	9.02	23.1	/
Co	23.88	/	0.83	24.08
C	1.62	1.93	/	0.82

Tableau III.4: Tableau représentatif des concentrations massiques théoriques des différentes phases révélées par DRX.

On constate ainsi que les concentrations massiques de Fe et W dans les précipités sont très proches de celles contenues dans la phase FeW_3C . Quant aux fractions massiques en W et en fer des lamelles, elles sont pratiquement identiques à celles du carbure Fe_6W_6C [115].

III.3- Discussion générale

Les résultats obtenus montrent que l'échantillon WC-11%Co élaboré par compression isostatique à chaud à 1350°C présente des propriétés mécaniques améliorées. Sa microstructure fine et très homogène lui a conféré une dureté nettement supérieure à celle relevée dans l'échantillon de même composition obtenu par frittage conventionnel. Cette amélioration est due aux effets combinés de la pression et de la température qui permettent d'activer des mécanismes tels que la déformation plastique et le fluage qui conduisent à une optimisation du processus de densification. L'abaissement de la température de traitement contribue également à cette amélioration en limitant les effets néfastes de l'évolution microstructurale (mûrissement d'Oswald, coalescence des pores ...etc.). L'amélioration est cependant atténuée par l'utilisation d'un conteneur en acier doux pour encapsuler les mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt. En effet, on observe une forte réactivité du fer avec le tungstène et le cobalt à l'interface comprimé-conteneur. Il en résulte une formation de carbures mixtes et de la phase η qui génère une altération des propriétés

mécaniques dans ces zones adjacentes à la paroi du conteneur. Le suivi de l'évolution de la dureté depuis l'interface jusqu'au centre des échantillons, nous a permis d'estimer la zone de diffusion du fer dans les deux nuances élaborés par C.I.C à 1350°C.

La réactivité de la gaine avec les poudres est très intense quand la température de traitement par C.I.C est de 1400°C. Elle est favorisée par l'augmentation de la fraction massique de la phase liante.

L'utilisation d'une température de traitement élevée conduit à une infiltration en profondeur du fer dans le comprimé. Le matériau ainsi obtenu est riche en carbures mixtes et en phase η et présente une structure très hétérogène qui lui confère de faibles propriétés mécaniques.

Conclusion

Conclusion

Dans le cadre de ce travail, quatre échantillons de carbure cémentés ont été élaborés à partir de mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt. Trois échantillons ont été fabriqués en utilisant la technique de compression isostatique à chaud et le quatrième par frittage conventionnel. L'objectif visé est de mettre au point le procédé le mieux adapté pour l'obtention de carbures cémentés à propriétés mécaniques améliorées.

Une étude comparée des propriétés des deux types d'échantillons a été effectuée. Les résultats expérimentaux obtenus mettent en évidence une nette amélioration des propriétés mécaniques des échantillons élaborés par compression isostatique à chaud. Cependant, ces améliorations sont atténuées à la périphérie des échantillons où on constate une interaction des poudres de base avec le matériau de la gaine. L'ensemble des résultats de caractérisation montre que la gaine en acier doux est à l'origine d'une décarburation qui conduit à la formation de la phase η et de carbures mixtes à base de fer et de tungstène à l'interface gaine-poudres. Ces nouveaux composés engendrent une diminution de la microdureté dans les zones adjacentes à la gaine. Ces zones deviennent le siège de microfissures quand la fraction massique de la phase liante est élevée. Par conséquent, un bon choix de la gaine s'impose pour l'obtention par C.I.C de carbures cémentés performants.

Les résultats obtenus montrent que la température de traitement par C.I.C est un facteur prépondérant du processus de compression isostatique à chaud. Elle doit être inférieure à 1400°C pour éviter la forte réactivité de la gaine en acier avec les composants des poudres de base utilisées. Dans le cas contraire, une fusion de la gaine se produit et le fer en phase liquide s'infiltré par capillarité à l'intérieur de l'échantillon. De plus, l'augmentation de la teneur en phase liante facilite cette interaction par diffusion en phase liquide. Ce phénomène conduit à l'obtention de matériaux avec des propriétés mécaniques médiocres.

En dernier, on peut conclure que le procédé de compression isostatique à chaud peut conduire à l'obtention de carbures cémentés à hautes performances mécaniques quand la gaine du conteneur ne réagit pas avec les composants des poudres dans les conditions de température et de pression préalablement choisies.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] ASM handbook, volume 7, “**Powder metal Technologies and Applications, Introduction to Metal Powder Production and Characterization**”, 1989, ASM International.
- [2] G. Cizeron, “**Métallurgie des poudres**”, la revue de Métallurgie -CIT/Science et Génie des Matériaux, Mai 1994.
- [3] Henri PASTOR, “**Métallurgie et recyclage du tungstène. Procédés, technique de l’ingénieur**”, M 2378, 12-2000.
- [4] Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert, “**Tungsten Properties Chemistry Technology of the Elements Alloy and Chemical Compound**”, 1999 Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.
- [5] H.PASTOR, “**Fabrication et propriétés d’utilisation des cermets WC-Co**”, colloque organisé par la section sud-est de la société française de métallurgie, mars 1983.
- [6] S.ZOUZOU, “**Les alliages durs**”, Entreprise Des Réalisations Industrielles De SERIANA, SERIANA juin1998.
- [7] Anders Peterson, “**Cemented Carbide Sintering: Constitutive Relations and Microstructural Evolution**”, Doctoral Dissertation, Stockholm 2004.
- [8] K. Frisk, L. Dumitrescu, “**Development of database for cemented carbides: Thermodynamic modeling and experiments**” J.Phase Equilib 22(2001), 645-655.
- [9] B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson, “**The Thermo-calc Databank System**”, Calphad 9 (1985), 153-190.
- [10] P. Carlone and G. S. Palazzo, “**Cold Compaction of Ceramic Powder: Computational Analysis of the Effect of Pressing Method and Die Shape**”, International Applied Mechanics, Vol. 43, No. 10, 2007.
- [11] M. VILNAT, “**Pièces mécaniques: les nouvelles performances du moulage**”, l’usine nouvelles- N° 2436- 9 décembre 1993.
- [12] G. A. Baglyuk, “**Improvement of Powder Material Deformation Based on Controlling Contact Friction Forces**”, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 41, Nos. 1-2, 2002.

- [13] C.B. Boyer and J.C. Wahl, "**Equipment for Cold Isostatic Pressing**", No. 74-PVP-21, Conf. Proc., 24-28 June 1974, American Society of Mechanical Engineers.
- [14] I. Yu. Prokhorov, G. Ya. Akimov, V. M. Timchenko, and A. D. Vasfl'ev, "**Cold Isostatic Pressing as a Method for Fabricating High-Strength Ceramic Materials Based on ZrO₂**", *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 38, N^o. 7- 8, 1997.
- [15] V. E. Perel'man, M. Yu. BAL'SHIN, "**A Founder in the Science of Powder Consolidation**", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 42, Nos. 11-12, 2003.
- [16] P. Carlone and G. S. Palazzo, "**Computational Modeling of the Cold Compaction of Ceramic Powders**", *International Applied Mechanics*, Vol. 42, No. 10, 2006.
- [17] A. K. Radchenko, "**Mechanical Properties of Green Compacts. II. Effect of Powder Relative Bulk Density on the Strength of Compacts with Different Forming Temperature Conditions**", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 43, Nos. 11-12, 2004.
- [18] R. M. German, "**Powder Metallurgy Science**", 1st ed., 1984, p. 120.
- [19] *Rajiv Asthana, Ashok Kumar, Narendra B. Dahotre*, "**Materials Processing and Manufacturing Science**", Publisher: Elsevier Science & Technology Books, Pub. Date: May 2005.
- [20] H.PASTOR, "**Le frittage avec phase liquide**", chimie physique du frittage, Editions Hermès, Paris 1993.
- [21] R. M. German, "**Sintering**", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 8640-8643.
- [22] STEPHEN R. JUREWICZ and E. BRUCE WATSON, "**The distribution of partial melt in a granitic system: The application of liquid phase sintering theory**", *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 49, pp. 1109-1121, 1985.
- [23] M. Prokésova & Z. Pànek, "**Particle Rearrangement during Liquid Phase Sintering of Silicon Nitride**", *Ceramics International*, 15 (1989) 369-374.
- [24] R. M. German, "**Liquid Phase Sintering: Metals**", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, ISBN: 0-08-0431526 pp. 4601-4603.
- [25] Kingery, W. D., "**Densification during Sintering in the Presence of Liquid Phase. I. Theory**", *J. appl. Phys.*, 30, 301-306, 1959.
- [26] M. N. RAHMAN "**Liquid phase sintering**", *Ceramic Processing and Sintering*, Second Edition, p.652.

- [27] Yu. V. Naidich, I. A. Lavrinenko and V. Ya. Petrishchev, “**Study on the Capillary Adhesive Force Between Solid Particles with a Liquid Layer at the Points of Contact**” Soviet powder metallurgy and metals, p. 129-133, 1965.
- [28] Kwang-hyeong Kim and Suk-Joong L. Kung, “**Densification of spherical powder compacts containing limited volume of liquid**”, Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy.
- [29] RONALD B. HEADY and JOHN W. CAHN, “**An Analysis of the Capillary Forces in Liquid-Phase Sintering of Spherical Particles**”, Metallurgical Transactions, volume 1, January 1970-185.
- [30] T. GILLESPIE AND W. J. SETTINERI, “**The Effect of Capillary on the Force of Adhesion between Spherical Solid particles**”, Journal of Colloid and Interface Science 24, 199-202 (1967).
- [31] Jean-Marc CHAIX, “**On Capillary and Interfaces in Sintering**”, Trans. JWRI, Vol. 30 (2001), Special Issue.
- [32] W. J. HUPPMANN and H. RIEGGER, “**Modelling of Rrangement Processes in Liquid Phase**”, Acta Metallurgica, Vol. 23, 1975.
- [33] JIANXIN LIU and RANDALL M. GERMAN, “**Microstructure Effect on Dihedral Angle in Liquid-Phase Sintering**”, Metallurgical and Materials Transactions A, VOLUME 32A, 2001-165.
- [34] Bernard LE NEINDRE, “**Tensions superficielles et interfaciales**”, techniques de l’Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques, K475.
- [35] Suk-Joong L. kang, “**Densification, Grain Growth, and Microstructure**”, Elsevier Butterworth-Heinemann, First published 2005.
- [36] V. N. Eremenko, Yu. V. Naidich, and I. A. Lavrinenko, “**Liquid Phase Sintering**”, consultants bureau. 1970.
- [37] Kingery, W. D., “**Densification during Sintering in the Presence of Liquid Phase, II. Experimental**”, J. appl. Phys., 30, 307-310, 1959.
- [38] MICHAEL HUMENIK, JR., and NIRANJAN M. PARIKH, “**Cermets: I, Fundamental Concepts Related to Microstructure and Physical Properties of Cermets Systems**”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 39, N°. 2, 1956.
- [39] M. L. MUOLO, E. FERRERA, A. PASSERONE, “**Wetting and spreading of liquid metals on ZrB₂ based ceramics**”, Journal of Materials Science 40 (2005)2295-2300.
- [40] R. FU, “**Migration of liquid phase in low temperature sintering of AlN_x**”, Journal of Materials Science 40 (2005)2425-2429.

- [41] Syed Asif Ansar, “**Co-projection d’alumine et d’acier inoxydable par plasma d’arc**”, thèse Pour obtenir le grade de docteur de l’université de Limoges, le 26 février 2004.
- [42] N. M. PARIKH and M. HUMENIK, JR., “**Cermets: It, Wettability and Microstructure Studies in Liquid-Phase Sintering**”, *Journal of the American Ceramic Society*- Vol. 40, No. 9, September 1957.
- [43] YIXIONG LIU and R. M. GERMAN, “**Contact Angle and Solid-Liquid-Vapor Equilibrium**”, *Acta mater.* Vol. 44, pp. 1657-1663, 1996.
- [44] PO-Liang Liu, “**The relation between the distribution of dihedral angles and the wetting angle during liquid phase sintering**”, *Computational Materials Science* 36 (2006) 468-473.
- [45] PETZOW G., HUPPMANN W.J., *Z. Metallkde*, 67 (9), p. 579-590.
- [46] R. L. COBLE, “**Sintering Alumina: Effect of Atmospheres**”, *Journal of the American Ceramic Society*- Vol. 45, No. 3, March 1962.
- [47] Ravi Bolina et al, “**Effect inhomogeneity on Dimensional precision in Liquid phase Sintering**”, Center for Innovative Sintered Products, University Park, PA 16802-6809, p. 211-223.
- [48] R. M. German, S. FAROOQ and C. M. KIPPHUT, “**Kinetics of Liquid Phase Sintering**”, *Materials Science and Engineering*, A105/106 (1988) 215-224.
- [49] H. S. CANNON and F. V. LENEL, “**Some observations on the Mechanism of Liquid Phase Sintering**”, *Plansee Proceeding* P. 106-122.
- [50] SILVA et al, “**The Role of the Binder Phase in the WC-Co Sintering**”, *Materials Research*, Vol. 4, N° 2, 59-62, 2001.
- [51] H. E. EXNER and E. ARZT, “**Sintering Processes**”, “Chap 31, *Physical metallurgy*, Elsevier Science BV, 1996.
- [52] OH-HUN KNOW and G. L. MESSING, “**A Theoretical Analysis of Solution-Precipitation Controlled Densification during Liquid Phase Sintering**”, *Acta metall. Mater.* Vol. 39, N° 9, pp. 2059-2068, 1991.
- [53] Oh-Hun KwonG and Gary L. Messing, “**Kinetic Analysis of Solution-Precipitation During Sintering**”, *J Am Ceram Soc*, 73 121 275-81 (1990).
- [54] R. L. COBLE, “**Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models**”, *Journal of Applied physics*, Vol. 32, N° 5, 1961.

- [55] JOHN L. JOHNSON and R. M. GERMAN, “**Solid-State Contribution to Densification during Liquid-Phase Sintering**”, Metallurgical Transactions B, Volume 27B, DECEMBRE 1996-901.
- [56] M. V. SPEIGHT, “**Growth Kinetics of Grain-Boundary Precipitations**”, Acta Metallurgica, Vol. 16, 1968.
- [57] Nicholas D. Alikakos, Giorgio Fusco, Georgia Karali, “**The Effect of the Geometry of the Particle Distribution in Oswald Ripening**”, Commun. Math. Phys. 238, 481–488 (2003).
- [58] G. W. Greenwood, “**The growth of dispersed precipitates in solutions**”, Acta Metallurgica, Volume 4, Issue 3, May 1956, Pages 243-248.
- [59] I. M. LIFSHITZ and V. V. SLYOZOV, “**The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions**”, *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press 1961. Vol. 19, Nos. 1/2, pp. 35-50.
- [60] C. Wagner, , “**Theory of precipitate change by redissolution**”, Z. Electrochem, Vol. 65, pp. 581-590 (1961).
- [61] A. BALDAN, “**Progress in Oswald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys, Part I: Oswald ripening theories**”, *Journal of Materials Science* 37 (2002) 2171 – 2202.
- [62] V. A. SNYDER, J. ALKEMPER and P. W. VOORHEES, “**Transient Oswald Ripening and the Disagreement Between Steady-State Coarsening Theory and Experiment**”, Acta mater. 49 (2001) 699–709.
- [63] S. SARIAN and H. W. WEART, “**kinetics of Coarsening of Spherical Particles in a Liquid Matrix**”, Journal of Applied Physics, Vol. 37, N0. 4, 1966.
- [64] Veena Tikare and James D. Cawley, “**Numerical Simulation of Grain Size Distributions in Liquid Phase Sintered Materials**”, conf-9505249-6.
- [65] Didier Bouvard, “**Métallurgie des poudres**”, Lavoisier 2002.
- [66] J. L. CHERMANT, M. COSTER, A. DESCHANVRES et a. IOST, “**Etude de la cinétique de croissance de systèmes carbure-métal**”, Journal of the less-Common Metals, 52(1977) 177-196.
- [67] Kalyanaraman Mohan, “**Microstructure of Consolidated Nanocomposite Tungsten Carbide-Cobalt**”, Ph.D. University of Connecticut, 1996.
- [68] Wu, Li, Ph.D, “**Nanostructured tungsten carbide/cobalt alloys: processing and properties**”, University of New Jersey-New Brunswick, 1993.

- [69] G. S. Upadhyaya, “**Materials science of cemented carbides-an overview**”, Materials & Design 22 (2001) 483-489.
- [70] S. Azem, M. Grosbras, S. Yefsah, “**Influence de la teneur en carbone sur le frittage réactionnel des mélanges de poudres W-Co-C**”, La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des matériaux, Mai 2004.
- [71] Y. WANG et al, “**Microstructure Evolution in the Cemented Carbides WC-Co : 1. Effect of the C/W Ratio on the Morphology and Defect of the WC Grains**”, Phys. Stat. sol. (a) 193, N°. 27, 271-283 (202).
- [72] ARMANDO FERNANDEZ GUILLERMET, “**Thermodynamic Properties of the Co-W-C System**”, Metallurgical Transactions A, Volume 20A, 1989.
- [73] B. Uhrenius, “**Phase diagrams as a tool production and development of cemented carbides and steels**”, Powder Metallurgy, Vol. 35 N°. 3, 1992.
- [74] Bjorn Uhrenius, “**Contribution to the Knowledge of phase equilibria in tungsten-carbon based systems**”, Scand. J. Metallurgy 20 (1991) 93-98.
- [75] Andreas Markstrom, Bo Sundman, Karin Frisk, “**A Revised Thermodynamic Description of the Co-W-C System**”, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 26, N°. 2, 2005.
- [76] Oladapo Eso, Ph. D, “**Liquid Phase Sintering of Functionally Graded WC-Co Composites**”, The University of Utah, May 2007.
- [77] Franz Zimmerman & Jerry Toops, “**Hot Isostatic Pressing (HIP) Technology**”, Industrial Heating; Aug 2006; 73, 8. p. 71.
- [78] H. V. ATKINSON and S. DAVIES, “**Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview**”, Metallurgical Transactions A, Vol. 31A, 2000.
- [79] N. L. Loh and K. y. Sia, “**An overview of hot isostatic pressing**”, Journal of Materials Processing Technology, 30 (1992) 45-65.
- [80] M. H. BOCANEGRA-BERNAL, “**Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramic**”, Journal of materials Science 39, (2004) 6399-6420.
- [81] Arzt, E. (1982), “**The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders**”, Acta metallurgica, 30, 1883-1890.
- [82] E. ARZT, M. F. ASHBY and K. E. EASTERLING, “**Practical Applications of Hot-Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies**”, Metall Trans A, Vol. 14A, 1983, 211-220.
- [83] Bernal, J. D. and Mason, J., Nature, 1960, 188, 908.

- [84] Scott, .G. D. “**Radial distribution of the random close packing of equal spheres**”, Nature, 1962, 191, 956-958.
- [85] A. SHELLE, K. E. EASTERLING & M. F. ASHBY, “**Hot-Isostatic Pressing Diagrams: New Developments**”, Acta Metal, 33, N°. 12, pp. 2163-2174, 1985.
- [86] O. MOLERUS, “**Theory of Yield of Cohesive Powders**”, Powder Technology, 12 (1975) 269-275.
- [87] CHIRAPORN AUECHALITANUKUL, Doctor of philosophy, “**Hot Isostatic Pressing of Spherical Polycrystalline Particle of Superplastic Zirconia**”, New Brunswick, New Jersey, October 2006.
- [88] A. M. Brown and .M. F. Ashby, “**On the Power-Law Creep Equations**”, Scripta Metall, Vol. 14, pp. 1297-1302, 1980.
- [89] D. S. WILKINSON and M. F. ASHBY, “**Pressure Sintering by Power Law Creep**”, Acta Metall, Vol. 23, November 1975 1277.
- [90] E. ARZT, M. F. ASHBY and R. A. VERRAL, OVERVIEW NO. 33, “**Interface Controlled Diffusional Creep**”, Acta Metall, Vol. 31, N°. 1977-1987, 1983.
- [91] M. F. ASHBY, “**A First Report on Deformation-Mechanism Maps**”, Acta Metallurgica, Vol. 20, JULY 1972.
- [92] R. L. COBLE, “**Diffusion Models for Hot pressing With Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces**”, J. Appl. Phys, Vol. 41, N°. 12, 1970.
- [93] D. BOUVARD and E. OUEDRAOGO, “**Modeling of Hot Isostatic Pressing: A New Formulation Using Random Variables**”, Acta Metal, Vol. 35, N°. 9, pp. 2323-2328, 1987.
- [94] H.A. Kuhn and C.L. Downey, “**Material Behavior in Powder Preform Forging**”, *J. Eng. Mater. Technol.*, 1990, p 41-46.
- [95] M. Abouaf, J.L. Chenot, P. Bauduin, and G. Raïsson, “**Prediction of the Deformation during the Production of Near-Net Shape Superalloy Parts by Hot Isostatic Pressing**”, *Second Int. Conf. Hot Isostatic Pressing*, MPR Publishing Services, 1982, p 9-1 to 9-24.
- [96] Gopal S. Upadhyaya, “**Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties, and Testing**”, Indian Institute of Technology Kanpur, India, NOYES Publications, Westwood, New Jersey, U.S. 1989.
- [97] J. NEhrrdich, A. Wiegand, H. Kluge, W. Mader, “**Application of Pressure Sintering Plants for the Production of WC-Co-Hardmetals**”, Practice & Management, Powder Metallurgy International, Vol. 23, N°. 3, 1991.

- [98] H. kolaska, K. Dreyer, G. Schaaf, “**Use of the Combined Sintering HIP Process in the Production of Hardmetals and Cermics**”, Powder Metallurgy International, Vol. 21, N°. 1, 1989.
- [99] F. LARSON, “**Hot Isostatic pressing of Cemented Carbides**”, 2nd International Conference on Isostatic Pressing, Vol. 2, 1982.
- [100]Gunter Kneringer, Peter Rodhammer and peter Wilhartitz, “**Sinter-HIP Treatment of Hard Metal from Nanocrystalline WC/Co Powder**”, Plansee Proceedings, Vol. 2: Cemented Carbide and Hard Materials.
- [101] M. S. greefield et al, “**Selecting Pressure Sinter, Hot Isostatic Pressing or Vacuum Sinter for Cemented Carbide Applications**”, Aerospace, Refractory and Advanced Materials, Advances in Powder Metallurgy-1991, Vol. 6.
- [102] I. AZCONA et al, “**Hot Isostatic Pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals**”, J. mter science, 37 (2002) 4189-4195.
- [103] Lucio Salgado et al, “**The Influence of High Isostatic Pressure Process on the Properties of Hard Metal-Made Anvils**”, Advenced powder Technology II. Eng Mater Vols, 189-191 (2001) pp. 431-436.
- [104] Franz X Zimmerman, “**Isostatic pressing offers production advantages for complex shapes**”, Ceramic Industry, 1989, 148, 3.
- [105] J. M. Sanchez et al, “**HIP sintering of ultrafine WC-Co hardmetals**”, J. Refract met & Hard mater, 23 (2005) 193-198.
- [106] “**Sinter-HIP System for Processing Cemented Carbides**”, Metal powder Report (1987) 42, 5.
- [107] Keizo Tamai et al, “**Sinter-HIP processing of Cemented Carbides**”, International Conference on Powder metallurgy, 2-6 July 1990.
- [108] A. G. tsipunov, Yu. F. Bokii and L. N. Marochenko, “**Production and Sealing of Capsules For Hot Isostatic Pressing of Powders**”, Powder metall. & metal Ceramics, UDC 621.762, pp. 649-651 (1977).
- [109] B. GREGORY, “**Surface interaction of cemented carbide tool material and Armco iron**”, Brit. Appl. Phys., 1965, VOL. 16.
- [110] H. Wang et al, “**Microstructure and bend strength of WC-Co and steel joints**”, Science and Technology of Welding and joining, Vol. 10, N°. 2 (2005).
- [111] T. YAMAGUCHI and J. V. BIGGERS, “**High Temperature reaction Between WC Tools and Ferrous Metals**”, Powder Metallurgy International VOL. 7, N°. 2, 1975.

- [112] HISASHI SUZUKI et al, “**Effects of the Carbon Content on the Surface Interaction Between WC-10%Co Cemented Carbides and Carbon Steels**”, Japan. Powder Metallurgy (1967) pp. 1248-1252.
- [113] G. V. Raynor and V. G. Rivlin, “**Phase Equilibria in iron ternary Alloys**”, The Institute of Metals, London, N°. 4, 1988.
- [114] ZHANG Li et al, “**Phase composition, transition and structure stability of functionally graded cemented carbide with dual phase structure**”, J. Cent. South. Univ. Technol. (2007)02-0149-04.
- [115] W. H. JIANG, j. FEI, “**Synthesis of titanium and tungsten carbides in iron matrices**”, J. mater Science 20, 2001, 283-284.