

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHESCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABEDERRAHMANE MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDE



Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

Option : Matériaux

Thème

**EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DES ALLIAGES WC-Co
ELABORES PAR FRITTAGE SIMPLE ET PAR COMPRESSION
ISOSTATIQUE A CHAUD**

Présenté par :

BOUHITEM Siham

CHIKIROU Drifa

Encadré par :

RABOUHI Hassiba

Devant le jury :

Mr. Y. KHELFAOUI

Professeur Univ.de Bejaia

Président

Mr. A. FAID

M.A.A Univ.de Bejaia

Examineur

Mme H.RABOUHI

M.C.A Univ.de Bejaia

Promotrice

Remerciements

A nos parents : pour le soutien et les sacrifices qu'ils ont fait pour que nous terminions nos études.

Nous tenons à exprimer notre haute considération et nos sincères remerciements aux **membres de jury, Mr Y.Khelfaoui et Mr A.Faid** pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail. Un grand merci pour notre promotrice, **Mme RABOUHI HASSIBA.**

Un grand merci pour **Mr ALLEG**, enseignant à l'université de Tizi-Ouzou et aux **membres** de laboratoire de recherche des matériaux.

En fin, que toute celles et tous ceux qui, de près ou de loin nous ont généreusement offert leur concours à l'élaboration de ce travail.

Nous remercions toutes les personnes parmi nos camarades ou autres qui nous ont aidés de près et de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

A mes chers parents

A mes frères : LYES, HOUCINE et TAYEB et ma sœur : SOUAD

A mon mari : MOUNIR et ma belle famille

A mon binôme : DRIFA

A tous mes amis(e)

A tout le groupe master2 génie des matériaux

SIHAM

Dédicaces

Ce mémoire est dédié plus particulièrement à :

Mes très chers parents

Mes frères : Smail et Massinissa

Mes sœurs : Sakina et Sonia

A Nassim et à tous mes ami(e)

A mon binôme : Siham

**A tous les membres de promotion M2 génie des
matériaux**

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1	
 CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES		
 I.1- PREPARATION ET DENSIFICATION DES MELANGES DE POUDRES DE CARBURE DE TUNGSTENE ET DE COBALT.....		4
I.1.1-Préparation de la poudre de carbure de tungstène.....	4	
I.1.1.1-Production de la poudre de tungstène.....	4	
I.1.1.2-Carburation du tungstène.....	5	
I.1.2-Préparation de la Poudre de cobalt.....	7	
I.1.3-Préparation des mélanges WC-Co.....	7	
I.1.3.1-Broyage.....	7	
I.1.3.2-Séchage.....	8	
I.1.4-Procédés de densification des poudres.....	9	
I.1.4.1-Consolidation des mélanges.....	9	
I.1.4.2-Frittage.....	10	
I.1.4.2.1-Frittage en phase solide.....	10	
I.1.4.2.2-Frittage avec phase liquide.....	11	
I.2-MODELISATION DU FRITTAGE AVEC PHASE LIQUIDE.....	13	
I.2.1-Application de l'équation de Laplace au frittage.....	13	
I.2.2-Mécanisme de réarrangement.....	14	
I.2.3-Mécanisme de dissolution-précipitation.....	16	
I.2.4-Paramètres principaux du frittage avec phase liquide.....	17	
I.2.4.1-Fraction volumique de la phase liquide.....	17	
I.2.4.2-Mouillabilité.....	18	

I.2.4.3-Atmosphère de frittage.....	19
I.2.4.4-Solubilité.....	19
I.2.4.5-Température.....	19
I.3-COMPRESSION ISOSTATIQUE A CHAUD (C.I.C).....	20
I.3.1-Définition de C.I.C.....	20
I.3.2-Utilisation de la CIC pour fabriquer des carbures cémentés WC-Co.....	21

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1-ELABRATIONS DES CARBURES CEMENTES WC-Co.....	23
II.1.1-Préparation des poudres de tungstène et de cobalt.....	23
II.1.2-Mélange des poudres.....	23
II.1.3-Densification des mélanges.....	24
II.1.4-Frittage conventionnel.....	24
II.1.5-Compression isostatique à chaud.....	25
II.1.5.1-Réalisation des conteneurs.....	25
II.1.5.2-Encapsulation des poudres.....	26
II.1.5.3-Soudure par faisceau d'électrons.....	26
II.1.5.4-Compression isostatique à chaud.....	28
II.1.5.4.1-Principe.....	28
II.1.5.4.2-La description de la presse.....	28
II.1.5.4.3-Réalisation des cycles de traitement.....	29
II.2-TECHNIQUES D'ANALYSE DES MATERIAUX ELABORES.....	30
II.2.1-Microscopie électronique à balayage.....	30
II.2.1.1-Principe.....	30
II.2.1.2-La description de l'appareillage de microscopie électronique à balayage.....	31
II.2.2-Essais mécaniques.....	31

II.2.2.1-Le déroulement de l'essai de la dureté ROCKWELL.....	32
---	----

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1-CARACTERISATION DES POUDRES DE WC, DE Co ET LEURS MELANGES.....	34
III.1.1-Composition chimique.....	34
III.2-Conditions expérimentales.....	34
III.3-Characterisation des différents matériaux élaborés.....	36
III.3.1-Microscopie électronique à balayage.....	36
III.3.2-Characterisation mécanique.....	39
III.2-DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	40
CONCLUSION.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	44

Liste des figures

Figure I.1 : voie classique de production de la poudre de carbure de tungstène	6
Figure I.2 : Organigramme des étapes de préparation du mélange des poudres de WC- Co.....	8
Figure I.3 : cycle de compression à froid.....	9
Figure I.4 . Évolution schématique du frittage de deux sphères.....	10
Figure I.5 . Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres.....	11
Figure I.6 : Diagramme de phase pseudo-binaire approché du système WC-Co.....	12
Figure I.7 : influence de la courbure de la phase A sur l'équilibre A-B.....	13
Figure I.8 : Mécanisme de réarrangement pas force capillaire.....	15
Figure I.9 : Géométrie du pont liquide qui se forme entre deux particules sphériques.....	15
Figure I.10 : aplatissage des contacts et retrait par dissolution-précipitation.....	17
Figure I.11 : Evolution de la densité en fonction de la fraction volumique du liquide dans un système biphasé en frittage avec phase liquide.....	18
Figure I.12 : Angle de mouillabilité et angle dièdre.....	18
Figure I.13 : Illustration de la CIC d'un échantillon de poudre.....	20
Figure II.1 : processus de fabrication de pièces frittées.....	25
Figure II.2 : dimension du conteneur en titane et de son bouchon.....	26
Figure II.3 : Schéma de principe de l'appareillage pour le soudage par faisceau d'électron	27
Figure II.4 : Schéma de principe de l'installation C.I.C.....	28
Figure II.5 : cycle de traitement de compression isostatique à chaud.....	29
Figure II.6 : description de l'appareil de MEB.....	31
Figure II.7 : appareil de dureté de type HECKERT.....	32
Figure III.1 : Microstructures observées dans les échantillons obtenus par frittage avec phase liquide à 1450°C.....	36
Figure III.2 : Microstructures observée dans les échantillons densifiés par C.I.C à 1450°C.....	37

Figure III.3 : Inclusion de carbone résiduel dans l'échantillon WC-Co à 20% en poids de cobalt.....	38
Figure III.4 : Spectre d'analyse EDS-X de l'échantillon WC-Co ₂₀ élaboré par C.I.C.....	39
Figure III.5 : dureté des échantillons obtenus par frittage et par C.I.C à 1450°C.....	40

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Composition des mélanges de poudres de base.....	34
Tableau III.2 : conditions de traitement des deux échantillons élaborés par frittage.....	35
Tableau III.3 : Condition de traitement des mélanges de poudres par C.I.C.....	35
Tableau III.4 : dureté des deux types d'alliages élaborés.....	39

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La métallurgie des poudres est l'ensemble des sciences et technique de fabrication des pièces métalliques ; contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres (M.d.p) part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation. Cette dernière est l'ensemble de technique de mise en œuvre permettant d'obtenir des matériaux, fortement réfractaires en particulier. Elle est de plus en plus utilisée à la place des techniques de la métallurgie classique. Elle permet également d'élaborer des matériaux avec des compositions et des microstructures infiniment variées. Choisir la M.d.p de préférence aux autres techniques de mise en forme peut se justifier par des avantages économiques, elle permet la fabrication, à moindre cout, des pièces mécaniques à leurs dimensions finales sans usinage et donc sans perte de matière. L'obtention d'un produit final à partir de la poudre nécessite la mise en jeu d'opération spécifiques à la M.d.p telles que le frittage avec ou sans phase liquide, l'encapsulation, la compression isostatique à chaud, ...etc.

Les techniques de métallurgie des poudres sont mises en œuvre dans le cadre de notre travail pour élaborer des carbure cémenté WC-Co, à base de poudre de carbure de tungstène et de cobalt. La phase carbure confère au WC-Co dureté, caractère réfractaire 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 conventionnel avec formation de phase liquide de cobalt reste le processus le plus souvent utilisé. Cependant, les produits obtenus ne sont pas toujours très denses et présentent deux types d'hétérogénéités, celles des porosités résiduelles et celles des constituants WC et Co.

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 une densification maximale et homogène des mélanges qu'ils soient de forte ou de faible teneur en cobalt.

Les opérations C.I.C (HIPing) sont réalisées en collaboration avec le laboratoire de métallurgie physique de Poitiers (France). Les mélanges de poudres sont mis dans des containers scellés sous vide pour éviter toute contamination au cours de leur densification dans l'enceinte de la presse utilisée où la pression et la température peuvent atteindre 200MPa

et 2000°C. Le container doit présenter une déformation plastique facile dans les conditions de traitement des mélanges de poudre tout en l'isolant des agents contaminants du milieu dans lequel s'effectue la densification. Notre choix s'est porté sur le titane, matériau qui semble ne présenter aucune réactivité avec les constituants WC et Co.

Au cours de ce travail, nous avons mis en œuvre les techniques de M.d.p pour élaborer des carbures cémentés à partir de mélanges de poudre de carbure de tungstène et de cobalt contenant 11, 20% en masse de cobalt. Les deux mélanges de poudres ont été densifiés par frittage conventionnel ou par compression isostatique à chaud.

Le premier chapitre est consacré à des rappels bibliographiques sur les techniques d'élaboration et mélange des poudres de base. Nous abordons le problème de modélisation du frittage avec phase liquide. Puis nous parlons sur la compression isostatique à chaud.

Le deuxième chapitre, est réservée à la description des différentes technique d'analyse des matériaux élaboré (microscopie électronique à balayage (MEB), les essais de dureté).

Le troisième chapitre, est dédié à la discussion des résultats obtenus, nous faisons une étude comparée des deux types de carbure cémenté élaborés. Nous examinerons les différents paramètres aptes d'améliorer les propriétés mécaniques des WC-Co. Des observations en MEB permettront de mettre en évidence les microstructures observées dans les deux types de matériaux étudiés.

Enfin, dans la conclusion après un bilan général des principaux résultats obtenus, nous évoquons les développements envisageables pour aboutir à une meilleure modélisation des carbures cémentés à propriétés améliorés.

Chapitre I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques de préparation des poudres de base de WC et de Co ainsi que les procédés de leur densification.

I. 1-PREPARATION ET DENSIFICATION DES MELANGES DE POUDRES DE CARBURE DE TUNGSTENE ET DE COBALT

Les carbures cémentés WC-Co sont des composites céramiques - métal, dont la phase dure est le carbure de tungstène et la phase liante le cobalt uniquement ou associé à des faibles quantités de nickel, de chrome ou encore de cuivre. Le cobalt en proportions de 6 à 10%.

Le WC-Co est principalement utilisé pour la fabrication d'outils de coupe et d'usinage, en raison de sa résistance à l'usure (dureté) et à flexion (ténacité). La tenue à l'usure des WC-CO est améliorée par la mise en point de nuances revêtues de TiC, TiN, Ti (C, N), Al₂O₃ par dépôt chimique ou physique en phase vapeur.

Dans cet alliage, produit généralement par frittages avec phase liquide, consistant en une agglomération des poudres sous pression suivie d'un chauffage à température de traitement qui ne dépasse pas 1500°C, permettant ainsi la présence d'une phase liquide qui assure la densification du matériau. Ce procédé ne conduit pas toujours à une densification maximale du produit final, surtout quand la fraction massique des liant est faible on peut utiliser un procédé de frittage sous charge qui consiste à réaliser simultanément deux opérations la compression et le frittage en température.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de préparation des poudres ainsi que leur procédé de densification dans le cas de frittage en phase liquide.

La deuxième partie du chapitre sera consacrée à la description d'un modèle qui les permet l'interpréter quantitativement les différents stades du frittage avec phase liquide d'un agrégat de poudre.

I.1.1- Préparation de la poudre de carbure de tungstène

I.1.1.1- Production de la poudre de tungstène

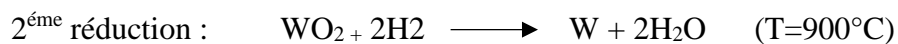
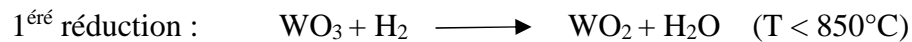
Le tungstène existe dans la nature sous deux formes de minerais, la Wolframite ((Fe, Mn) WO₄) et la scheelite (Ca,WO₄).

La Wolframite ((Fe, Mn) WO₄) est d'abord traité sous pression par du carbure de sodium (Na₂, CO₃) on obtient une solution brute de (Na₂ WO₄) qui ensuite converti en scheelite artificielle (CaWO₄).

L'attaque de la scheelite par le HCl (acide chlorhydrique) concentré permet l'obtention d'une solution d'isopolytungstène d'ammonium qui se transforme en suite par cristallisation en paratungstate d'ammonium (APT).

La calcination rotative de l'APT à des températures étroitement contrôlées dans une atmosphère réductrice, permet de produire une poudre d'oxyde bleu. Une deuxième calcination de cette dernière permet de la transformer en trioxyde de tungstène WO_3 .

Qu'on réduit par la suite par l'hydrogène en deux étapes :



I.1.1.2- Carburation de tungstène

La poudre de tungstène est mise à réagir avec le noir de carbone à des températures entre 1300 et 1700 °C dans une atmosphère d'hydrogène [1]. Les deux composants (W et C) doivent être bien mélangés avant la carburation dans des proportions stœchiométriques soigneusement contrôlés.

La carburation s'effectue dans des nacelles de graphite, qui passent dans un four tubulaire en graphite sous courant d'hydrogène. On obtient ainsi une poudre constituée de grain facetté de carbure de tungstène avec une répartition granulométrique resserrée. La teneur maximale en carbone est de 5%. Le composé W_2C qui se forme en phase intermédiaire peut subsister entre quantité non négligeable.

La figure I.1 dans la page suivante résume les voies classiques de production de poudre de carbure de tungstène.

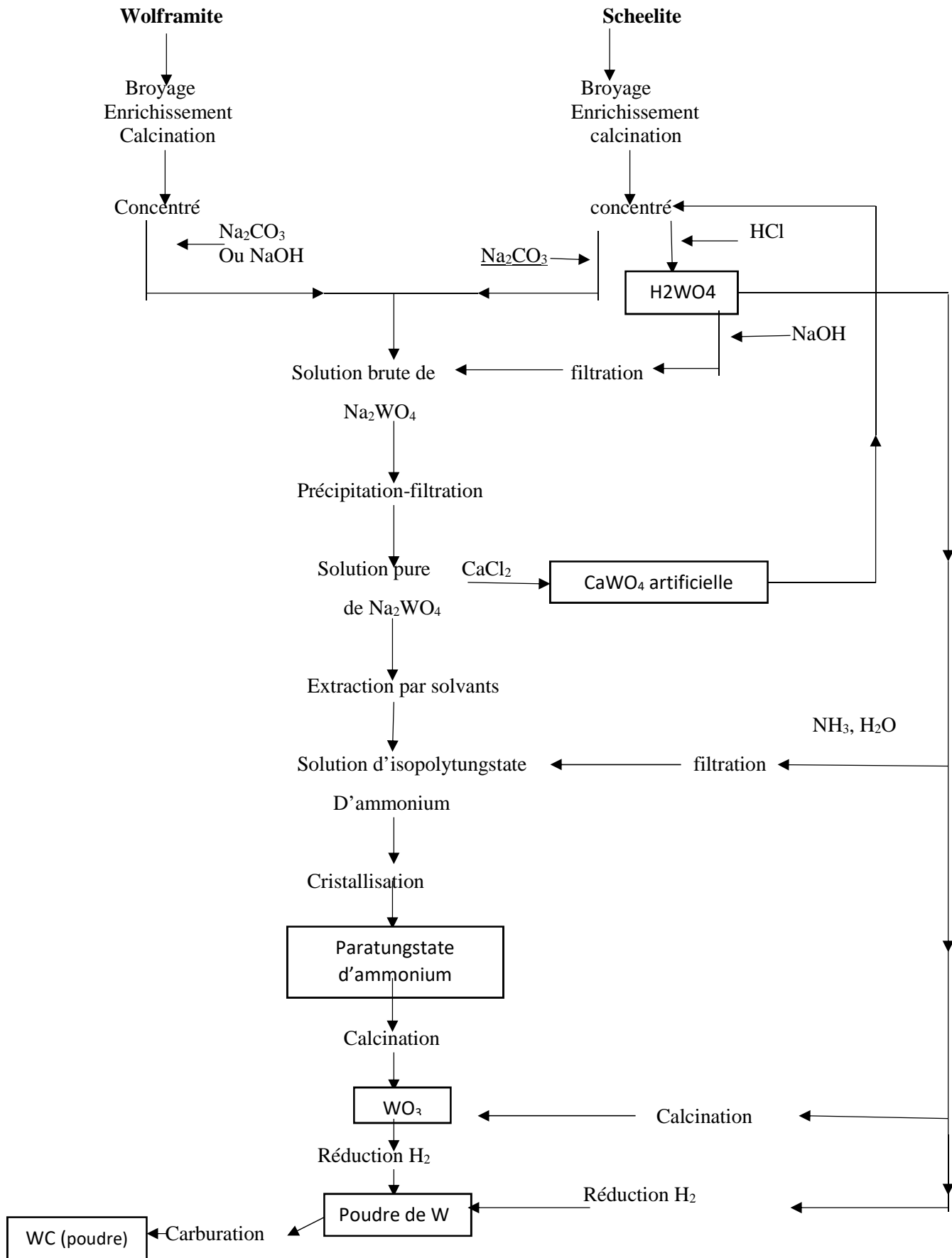
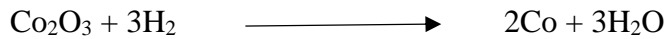


Fig I.1 : voie classique de production de la poudre de carbure de tungstène. [2]

I.1.2- Préparation de la poudre de cobalt

Les poudres de cobalt sont très utilisées dans la production des alliages durs comme liant ou comme élément d'addition.

La poudre de cobalt est obtenue à partir de la réduction du dioxyde de cobalt Co_2O_3 ; la réduction de ce dernier s'effectue selon la réaction chimique suivante :



La réduction est réalisée à une température variant entre 600 et 800°C. On obtient des grains de poudre de la forme irrégulière, d'une taille moyenne de 2 à 5µm et qui ont une forte tendance à s'agglomérer.

Les Propriétés essentielles de cobalt sont :

- Une limite élastique élevée.
- Solubilité tungstène dans le cobalt.
- Instabilité de carbure de cobalt.
- Solubilité du carbone dans le cobalt.

I.1.3- Préparation des mélanges WC-CO

I.1.3.1- Broyage

Le carbure cémenté est élaboré à partir de la poudre de tungstène (WC) mélangée à la poudre de cobalt (Co) dans des proportions choisies. Le mélange doit être le plus homogène possible. L'opération de mélange est alors réalisée dans un broyeur à billes. Cette opération est réalisée en milieu humide.

De l'alcool éthylique (100ml 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 température dans le broyeur. [3]

L'inconvénient majeur du broyage à billes est sa longue durée. Un bon mélange des constituants n'est réalisé qu'après deux à trois jours de broyage. [1]

I.1.3.2- Séchage

A l'issue du broyage, le liquide chargé des particules de cobalt et de carbure de tungstène, et dans lequel est dissous ce liant organique, subit une opération de séchage-granulation.

Le liquide est pulvérisé en fines gouttelettes dans une chambre de séchage ou circule de l'azote chaud. Les gouttelettes sont séchées, et on récupère des granulés de diamètre variant de 40 à 200 μm , dans lesquels les poudres WC et Co sont intimement liées par le liant organique.

La poudre ainsi granulée est appelée « mélange prêt à l'emploi » (MPE). Les MPE ne sont plus pulvérulents et ceci présentes et plusieurs avantages :

- Ils peuvent être manipulés sans risque par les opérateurs.
- La forme sphérique des granulés confère au mélange une bonne coulabilité d'où des remplissages rapides et homogènes.

Un contrôle du mélange est réalisé avant et après broyage.

La figure I.2 présente les étapes de préparation du mélange des poudres de WC-Co.

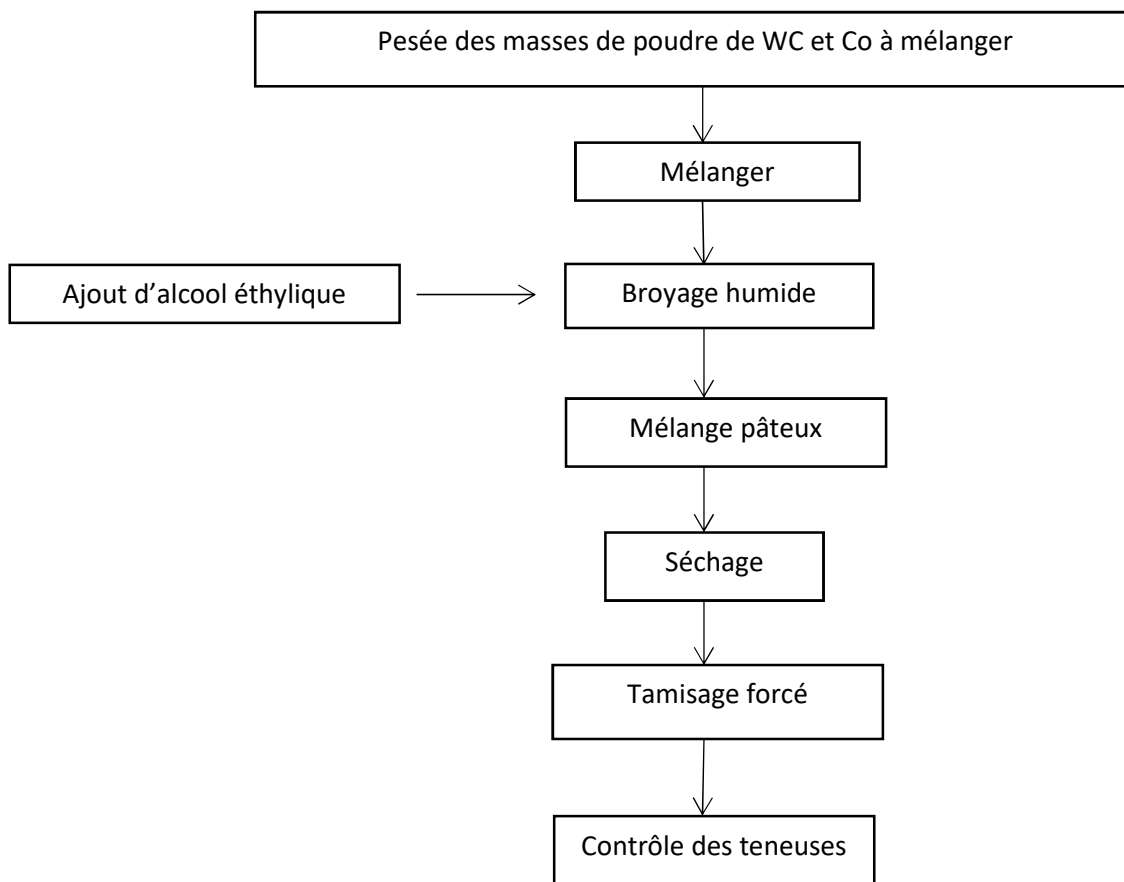


Fig I.2 : Organigramme des étapes de préparation du mélange des poudres de WC- Co. [2]

I.1.4- Procédés de densification des poudres

I.1.4.1- Consolidation des mélanges

Cette opération permet une mise en forme de pièces de dimensions et densités déterminées en leur conférant une cohésion suffisante pour qu'elles puissent être manipulées sans risques. Elle provoque aussi un rapprochement des grains qui facilite l'opération finale du frittage. [1]

Le procédé de mise en forme présente dans la figure I.3 le plus utilisé est la compression uniaxiale, elle s'effectue dans des matrices fermées en acier ou en carbure de tungstène, généralement en utilise des matrices en carbure de tungstène pour éviter toute contamination du produit. Celles-ci sont des presses hydraulique ou mécanique. Le but recherché est d'obtenir une densification du produit le plus homogène possible.

L'ajout du lubrifiant aide à réduire les frottements entre les grains et la paroi de la matrice.

D'autres techniques peuvent être utilisées pour la mise en forme de pièces et composants à base de carbure cémentés. Il s'agit de la compression isostatique à froid, le moulage par injection, l'extrusion à chaud et la compression isostatique à chaud. [1]

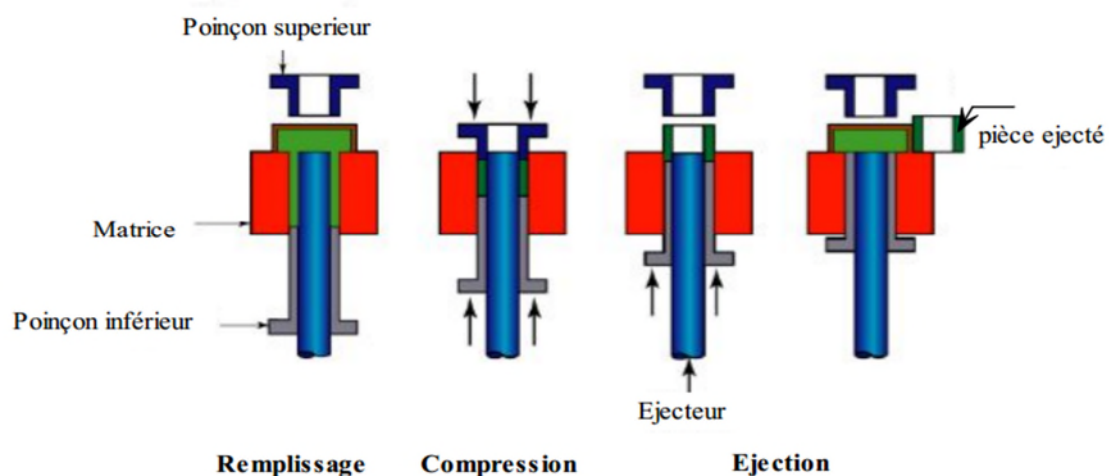


Fig.I.3 : cycle de compression à froid [2].

I.1.4.2- Frittage

Il existe deux types de frittage conventionnel : 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 poudres ayant au moins deux constituants. L'un d'eux doit être susceptible à fondre à la température de frittage conduisant ainsi à la présence d'une phase liquide [4,5]. L'écoulement de cette phase, par capillarité, assure la densification du matériau. Dans le cas du frittage en phase solide, il n'y a fusion d'aucun des constituants de la poudre de départ, au cours de cycle thermique [5,6].

I.1.4.2.1- Frittage en phase solide

Au cours de processus de frittage en phase solide d'un agrégat de poudre, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. La soudure entre les grains résulte de transports de matière provoqués par des forces motrices qui tentent à diminuer l'énergie du système par formation de cous entre les particules [7,8]. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. La force motrice est la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces le plus énergétiques comme les interfaces solide – gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide – solide. A l'équilibre thermodynamique, le système se réduirait à une seule particule sphérique et monocristalline, comme on le montre pour deux sphères en contact sur la figure I.4.

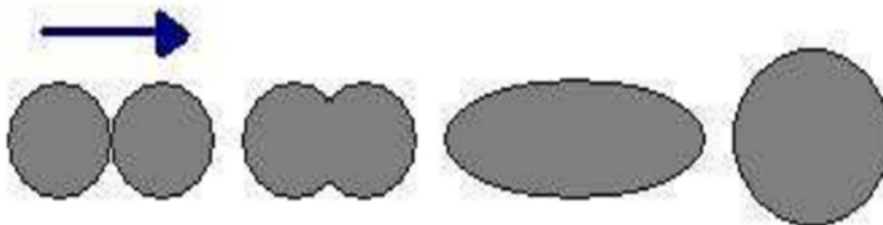


Fig. 1.4. Évolution schématique du frittage de deux sphères [10].

I.1.4.2.2- Frittage avec phase liquide

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en trois étapes : réarrangement, dissolution-précipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la figure 1.5

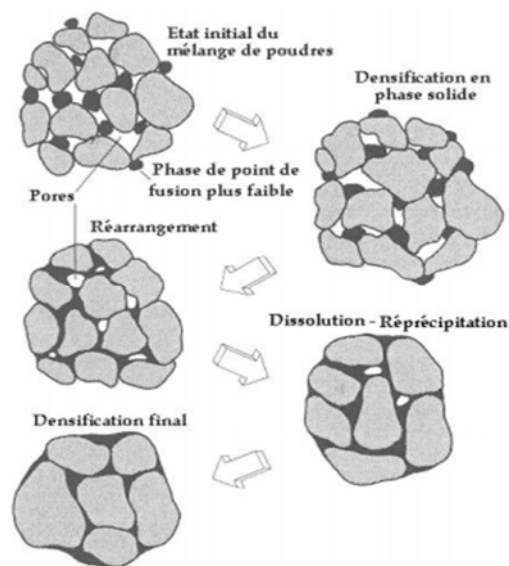


Fig. 1.5. Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres

Le frittage des mélanges WC-Co débute par une étape de déliantage qui se réalise sous une atmosphère d'azote ou d'hydrogène selon le liant organique à éliminer. La température augmente dans l'enceinte de frittage lentement jusqu'à atteindre 800°C le liant se décompose en sous-produits gazeux.

En fin de déliantage, un vide primaire est apparu (pores). La montée en température continue par la suite jusqu'à l'apparition de la phase liquide. Les oxydes de cobalt et de tungstène répartis à l'état de traces sont alors réduits en consommant une partie de carbone libre disponible. Pendant la montée en température, le carbure de tungstène se dissout dans le cobalt jusqu'à atteindre la solubilité maximale de 16 % en masse à 1275°C [9].

Les composants WC et Co sont partiellement solubles et le système présente un eutectique à environ 1320°C comme la montre la figure I.6. Des zones d'inter diffusion peuvent se développer au niveau des contacts entre les grains de cobalt et de carbure de tungstène avant que la température T_E de l'eutectique ne soit atteinte. Les zones dont la composition de l'eutectique est atteinte commencent alors à fondre à la température de l'eutectique [1]. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide (le cobalt), l'étape de réarrangement de grains est activée. Dès l'apparition du liquide, un retrait 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 force capillaires [2]. A la fin de cette étape, Un squelette de WC a été formé essentiellement par réarrangement des grains de WC [9]. Des mécanismes de dissolution se produit quand la densification n'est pas complète, elle se produit sous l'effet des forces capillaire qui s'exercent au niveau des points de contacts entre les grains de WC. Les atomes diffusent alors dans le liquide est se précipitent sur les surfaces extérieures des grains solides. Ce phénomène dissout les joints solides et se manifeste par le retrait de l'échantillon par rapprochement des particules. Les phénomènes de dissolution, diffusion et précipitation se déroulent successivement et l'un d'eux impose sa vitesse aux autres [10].

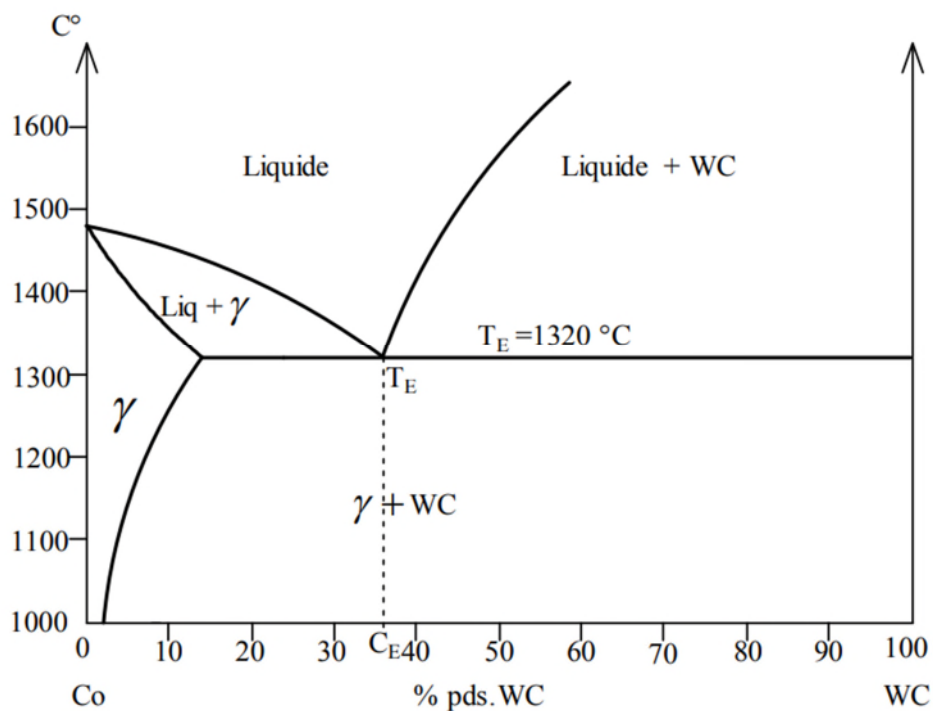


Fig.I.6: Diagramme de phase pseudo-binaire approché du système WC-Co.

I.2- MODELISATION DU FRITTAGE AVEC PHASE LIQUIDE

I.2.1 – Application de l'équation de Laplace au frittage

❖ Equation de Laplace

Cette équation permet d'exprimer la différence de pression ΔP de deux phase A et B séparées par une surface courbe, elle est donnée par la relation :

$$\Delta P = P_A - P_B = \gamma_s \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \quad (\text{I.1})$$

Où

- P_A et P_B représentent respectivement la pression dans les deux phases A et B.
- r et r' sont les rayons principaux de courbure de l'interface.
- γ_s c'est la tension superficielle de cette interface.

La différence de pression ΔP est dite nulle quand la surface de séparation est plane.

❖ Application

Au cours de frittage en phase liquide il existe un équilibre entre les phases solide, liquide et vapeur. A partir de l'équation de Laplace, on peut exprimer l'influence des changements de courbure des interfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur sur cet équilibre [1]. L'état I est constitué de deux phases en équilibre à la pression P_0 ; sa transformation à l'état II conduit à l'apparition d'un gradient de pression dans deux phases [1],

soit :

$$\Delta P_A = P_A - P_0 \quad \text{dans la phase A}$$

$$\Delta P_B = P_B - P_0 \quad \text{dans la phase B}$$

A température constante, la différence entre les deux équilibre représentés à la figure I.7 se traduit par :

$$V_A \Delta P_A = V_B \Delta P_B \quad (\text{I.2})$$

Où V_A et V_B représentent respectivement les volumes de la phase A et la phase B.

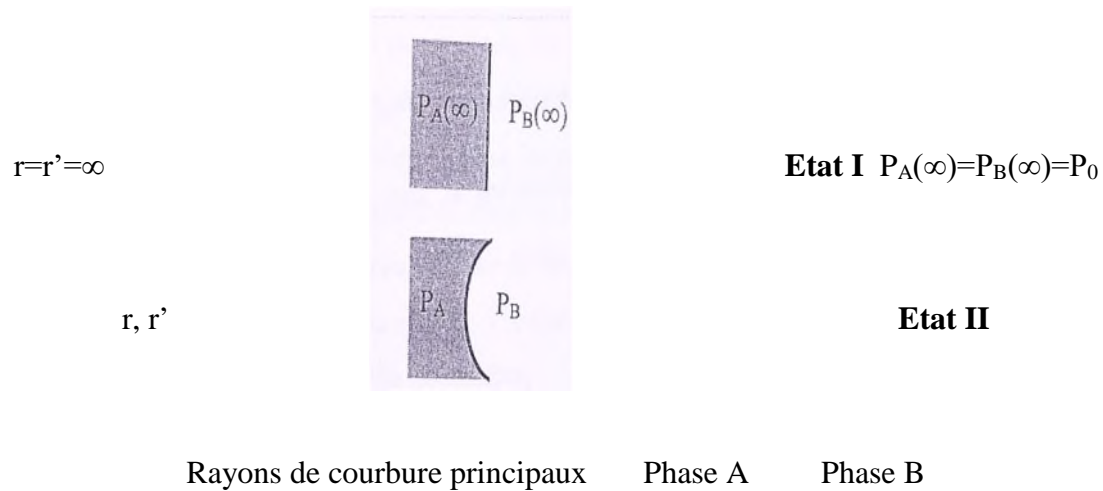


Fig.I.7 : influence de la courbure de la phase A sur l'équilibre A-B [1].

Si on applique l'équation de Laplace à l'état II, on peut écrire :

$$P_A - P_B = \Delta P_A - \Delta P_B = \gamma_s \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \quad (\text{I.3})$$

En combinant les équations (I.2) et (I.3), on obtient :

$$\Delta P_B = (V_A / V_B - V_A) \gamma_s \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \quad (\text{I.4})$$

$$\Delta P_A = (V_B / V_B - V_A) \gamma_s \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \quad (\text{I.5})$$

Ces relations peuvent être appliquées au cas précis du frittage avec phase liquide. Elles permettent de comprendre les mécanismes physiques qui sont activés au cours de ce processus et qui conduisent à la densification du système.

I.2.2 – Mécanisme de réarrangement

A la température de frittage, le liquide se forme et reste présent jusqu'à la solidification lors du refroidissement pour servir de liant aux grains de poudres restés solides. L'apparition de la phase liquide provoque un rapide retrait résultant de l'effondrement des ponts liquides et des déplacements des particules les unes sur les autres. Il en résulte un écoulement de liquide dans l'empilement des particules solides qui se produit alors sous l'action de forces capillaires. L'empilement à deux dimensions de la figure I.8 permet d'expliquer le déplacement d'une particule sous l'effet de ces forces.

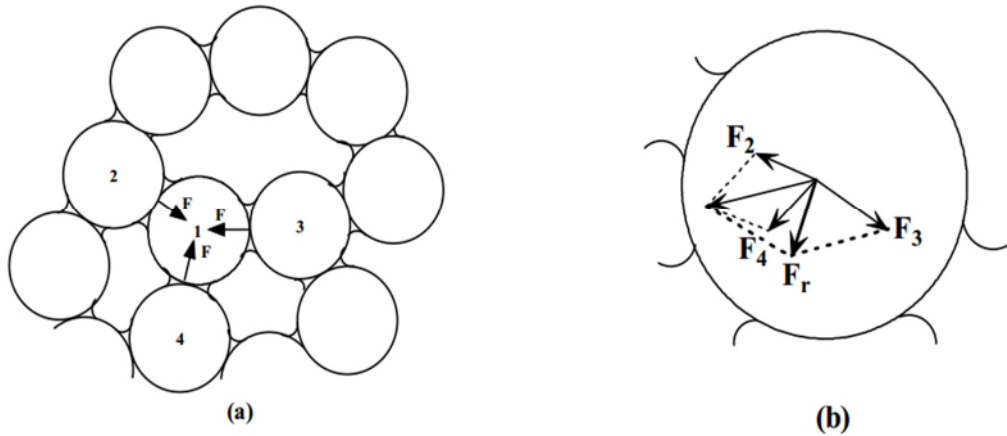


Fig I.8 : Mécanisme de réarrangement pas force capillaire.

La particule de référence est en contact avec trois autres particules, du coup elle est soumise à trois forces différentes \vec{F}_2 , \vec{F}_3 et \vec{F}_4 de résultante \vec{F}_r .

❖ Forces capillaires

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 [11, 12, 13, 14,15].

Le calcul de la force capillaire est dit facile quand en admettant que deux particules sphériques de même taille est reliées entre elles par un pont liquide comme le montre la figure I.9.

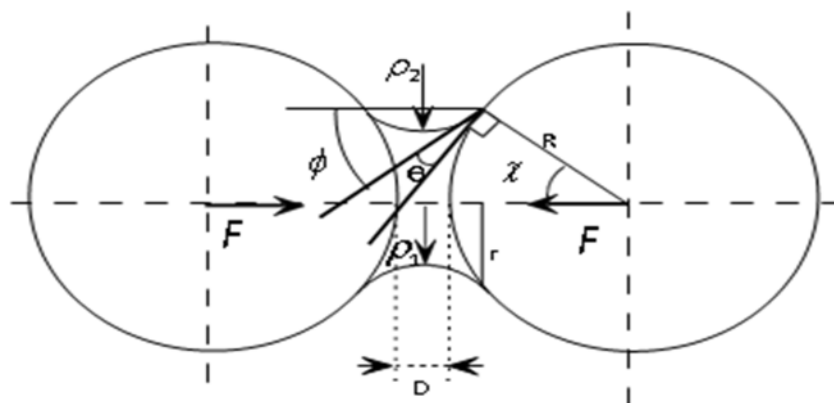


Fig.I.9: Géométrie du pont liquide qui se forme entre deux particules sphériques.

Dans ce cas, les paramètres principaux sont :

- θ : l'angle de contact du système liquide-solide-vapeur ;
- V : le volume du liquide ;
- R : le rayon des sphères ;
- γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL} : énergies libres superficielles liquide-vapeur, solide-vapeur et solide- liquide respectivement.

I.2.3 – Mécanisme de dissolution- précipitation

A la fin de l'étape de réarrangement, le système se présente sous forme d'un empilement dense de particules liées entre elles par des ponts liquides de faible épaisseur. Les forces capillaires qui agissent sur ces ponts (ménisques) mettent les zones solides proches voisines sous compression. Il résulte une dissolution de la phase solide dans le liquide qui cause par la suite une précipitation des atomes dissous dans les zones solides situées loin de cou.

La loi de Laplace permet de déterminer la pression négative qui apparait dans les porosités, soit :

$$P = -\gamma_{LV} \left(\frac{2}{r_p} \right) \quad (I.6)$$

Où γ_{LV} et r_p représentent respectivement l'énergie libre superficielle de l'interface liquide – vapeur et le rayon moyen des porosités. Cette pression transmet à travers le liquide et s'exerce sous forme de pression efficace sur les contacts entre les particules solides accordant la poursuite de la densification par dissolution-précipitation.

L'équation de densification qui s'applique au mécanisme de dissolution-précipitation est établie en utilisant le modèle de deux particules sphériques initialement en contact (fig. I.9).

Elle permet de fixer approximativement le retrait qui se produit dans le système. A la fin du frittage. On obtient :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{6k_2 \delta D_{ob} \gamma_{LV} V_0}{k_1 kT} \right)^{1/3} R^{-4/3} t^{1/3} \quad (I.7)$$

où :

- k_1 et k_2 sont des constante ;
- δ l'épaisseur de contacts ;
- D_{0b} le coefficient d'autodiffusion des atomes ;
- K le contacte de Boltzmann ;
- T la température ;
- R le rayon des particules.

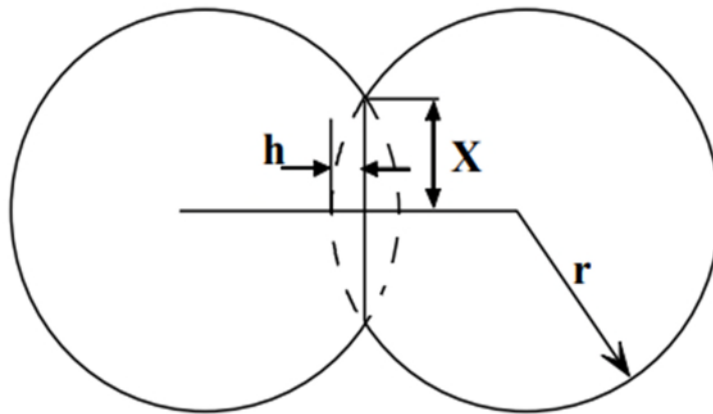


Fig.I.10: aplatissement des contacts et retrait par dissolution-précipitation.

I.2.4- Paramètre principaux du frittage avec phase liquide

I.2.4.1- Fraction volumique de la phase liquide

La densification d'un agrégat de poudre par frittage avec phase liquide dépend de plusieurs paramètres. La fraction volumique du liquide, le facteur le plus important, qui correspond au rapport du volume de la phase liquide (liante et poreuse) sur le volume apparent initial du mélange. L'évolution de la densité relative en fonction de la fraction volumique du liquide est représentée par la courbe de la figure I.11. La densification totale du système est obtenue quand la fraction volumique de liquide est de 35%. [16]

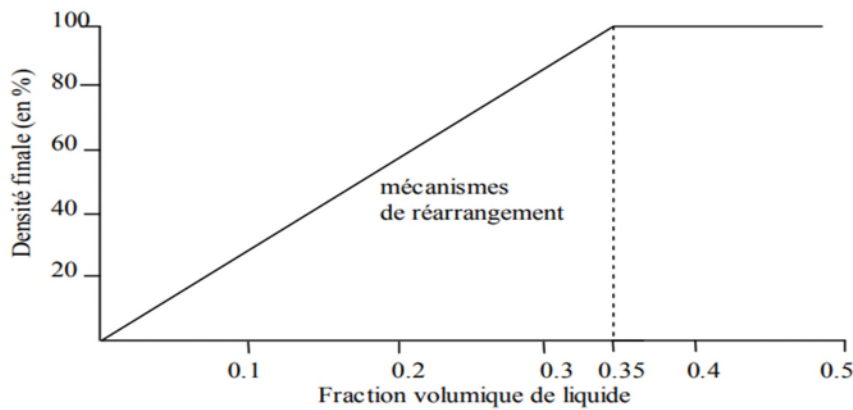


Fig.1.11 : Evolution de la densité en fonction de la fraction volumique du liquide dans un système biphasé en frittage avec phase liquide [17].

I.2.4.2- Mouillabilité

La mouillabilité d'un solide par un liquide est un paramètre aussi important que la fraction volumique du liquide. Elle est caractérisée par les deux angles θ et Ψ comme le montre la schématisation de la figure I.12.

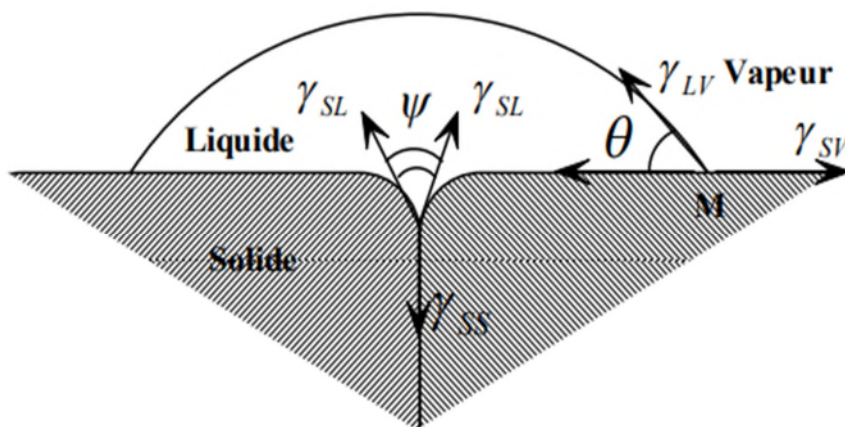


Fig.I.12 : Angle de mouillabilité et angle dièdre

θ dépend de la nature des interfaces solide-liquide-vapeur

- Si $\theta = 0^\circ$ le liquide s'écoule sur la surface des particules et les mouille parfaitement.
- Si $0^\circ < \theta < 90^\circ$ la mouillabilité est médiocre et des pores persistent entre les particules.
- Si $\theta > 90^\circ$ le liquide ne peut pas mouiller le solide.

I.2.4.3 – Atmosphère de frittage

L'atmosphère de frittage est choisie selon la nature des constituants du système à fritter avec phase liquide. Dans le cas des WC-Co, on utilise l'hydrogène qui permet de réduire les fines particules d'oxydes qui entourent les particules de poudre de base [1]. Leurs surfaces deviennent donc plus propres ce qui améliore leur mouillabilité, du coup, entraîne une accélération des mécanismes de frittage.

I.2.4.4 – Solubilité

La densification d'un mélange de poudre provoqué par les mécanismes de réarrangement et de dissolution-précipitation. Ces deux derniers extrêmement activés si le système à fritter est formé de constituants ayant une inter-solubilité importante. Par le fait, Le liquide qui se construit alors à la température de frittage fait fondre les zones solides en cobalt et les aspérités de surface des particules. En conséquence, le réarrangement des particules se trouve alors facilité et la densification par dissolution-précipitation est optimisée. Ce qui conduit à une densification totale du système.

I.2.4.5 - Température

La température joue un rôle très important dans le processus de frittage avec phase liquide. la montée en température de frittage engendre l'accélération de la solubilité et à une meilleure mouillabilité de la phase solide par le liquide, ce qui conduit à une modification de microstructure du produit final. Dans le cas de carbure cémenté WC-Co une élévation de la température renforce la dissolution du tungstène et du cobalt et, de ce fait, la phase liquide occupe un plus grand volume que la phase liante solide après frittage. Les forces capillaires deviennent alors fortes et permettent à la densification de s'opérer rapidement et atteindre la valeur maximale.

I.3- Compression isostatique à chaud (C.I.C)

I.3.1- Définition de C.I.C

La compression isostatique à chaud est un procédé de consolidation des matériaux sous forme de poudre à des températures inférieures à leur température de fusion. Elle représente une technique utilisée dans l'industrie pour produire des pièces métalliques ou céramiques, haut de gamme, à partir de poudres. La figure I.13 présente la densification d'une poudre soumise à la C.I.C, elle est assurée par les atomes de gaz maintenus à une pression

atmosphérique normale, qui entre en collision avec la surface de l'échantillon. Par conséquence, est sous l'effet de pression et de température, les pores et les défauts de l'échantillon a traité se déforment et s'éliminent en se déplaçant vers la surface.

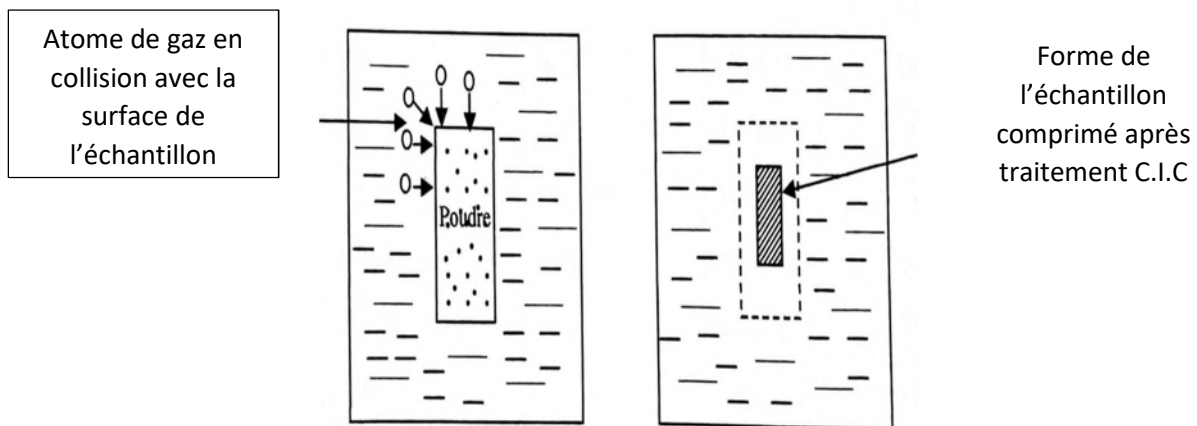


Fig.I.13 : Illustration de la CIC d'un échantillon de poudre.

I.3.2- Utilisation de la CIC pour fabriquer des carbure cémenté WC-Co

La technique de la compression isostatique à chaud peut être utilisée pour fabriquer des WC-Co avec ou sans formation de phase liquide. Quand la température de fusion du liant n'est pas atteinte, la densification s'opère essentiellement par indentation des particules ductiles par le cobalt par les grains durs de carbure de tungstène. Ce processus permet d'obtenir des pièces très denses, et ça en provoquant un écoulement de matière vers la porosité suivie d'un rapprochement des grains de WC. Par conséquence le contact des grains durs s'accélère ce qui permet à la densification de se poursuivre.

Si la quantité de liquide n'est pas suffisante pour remplir la totalité des pores, la densification se poursuit par d'autres mécanismes. Des zones de déformation plastique et fluage se forment aux contacts entre particules dures et contribuent ainsi à la densification finale du système. Le mécanisme de dissolution-précipitation contribue également à la densification finale. En effet, une concentration de contraintes se produit au niveau des interfaces solide-solide puisque les cavités poreuses résiduelles ne permettent pas la transmission de ces contraintes. Il s'en suit un transport intense de matière par diffusion de ces contacts vers les porosités.

Les paramètres qui permettent l'optimisation du processus C.I.C sont la pression, la température et la durée du cycle de traitement. [1]

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous présentons les deux techniques d'élaboration des carbures cimentés utilisées dans le cadre de ce travail, puis nous nous intéressons à la description des différentes techniques d'analyse des matériaux élaborés.

II.1- Elaboration des carbures cémentés

II.1.1- Préparation des poudres de tungstène et de cobalt

La préparation des poudres de base est réalisée dans le laboratoire industriel ERIS de Batna. La poudre de cobalt est préparée industriellement par la réduction par l'hydrogène, à 800°C, de l'oxyde de cobalt. La poudre obtenue est constituée de grain irréguliers et agglomérés. Elle est soumise à des opérations de tamisage par vibration pour récupérer ensuite les grains dont la taille est inférieure à 2 μ m.

La poudre de tungstène est fabriquée par réduction à 750°C du trioxyde de tungstène dans un lit fluidisé d'hydrogène. La carburation des grains de tungstène est réalisée à l'aide d'une quantité prédéterminée de noir de carbone pour obtenir une poudre de WC de composition stœchiométrique. Le mélange W-C se fait dans un broyeur à billes. Il est ensuite disposé dans des nacelles en graphite balayées par un flux continu d'hydrogène dans un four où la température doit être comprise entre 1350-1500°C.

II.1.2- Mélange des poudres

Les poudres de cobalt et de carbure de tungstène dans les proportions de la nuance désirées sont mélangées par broyage en milieu humide. L'objectif de ce broyage n'est pas de diminuer la taille des grains, mais d'obtenir un mélange parfaitement homogène. On utilise des agents broyants en carbure cémenté afin d'éviter toute pollution.

Un liant organique soluble dans le liquide est ajouté dès l'étape du broyage afin de garantir sa parfaite répartition. Le rôle de ce liant organique est :

- de permettre une étape ultérieure de granulation
- de protéger les poudres de l'oxydation

II.1.3- Densification des mélanges

Les mélanges de poudre sont mis en forme par compression à froid pour l'obtention de pièces à crues. Cette opération conduit à un produit cohérent qui peut être manipulé sans risque d'effritement.

II.1.4- Frittage conventionnel

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 frittage avec phase liquide des comprimés est élaboré sous atmosphère d'hydrogène dans un four où la température est variée de 20 à 1600°C. Le cycle de frittage comporte trois étapes de montée en température et une étape de refroidissement.

Dans la première étape, la température du comprimé est portée à 800°C pour éliminer tous les composés organiques rajoutés aux mélanges. Cette opération de déliantage est d'une durée de quatre heures, celle-ci est suivie d'une deuxième montée de même durée pour porter la température du comprimé 1340°C (l'eutectique).

Il en résulte formation de zones d'inter-diffusion au niveau des contacts entre les grains de carbure de tungstène et de cobalt. 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 troisième montée en température est de 1420°C, c'est l'étape d'agglomération avec phase liquide. Le maintien du produit à cette température pendant deux heures permet à la densification de s'opérer par les mécanismes de réarrangement dissolution-précipitation. Le refroidissement du comprimé est réalisé dans le four sous atmosphère d'hydrogène pour éviter son oxydation. Une grande stabilité atmosphérique dans l'enceinte de frittage, garantie 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 de prévenir la décarburation de matériaux contenant du carbone et d'empêcher la formation de carbone résiduel.

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

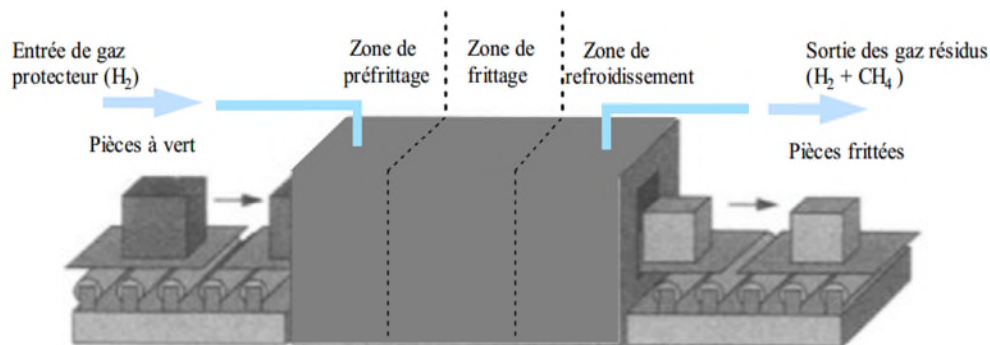


Fig.II.1 : processus de fabrication de pièces frittées

II.1.5- Compression isostatique à chaud

La technique de compression isostatique à chaud (C.I.C) est mise en œuvre pour améliorer la densification d'agglomérées obtenus par frittage conventionnel [1] [2] [3], ou bien le plus souvent pour fabriquer des matériaux à partir des poudres enfermées dans des conteneurs scellés sous vide.

II.1.5.1- Réalisation des conteneurs

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.

Le titane semble le mieux adapté pour la densification pour la C.I.C de mélange.

Les dimensions du conteneur et son bouchon sont indiqués dans la figure II.2.

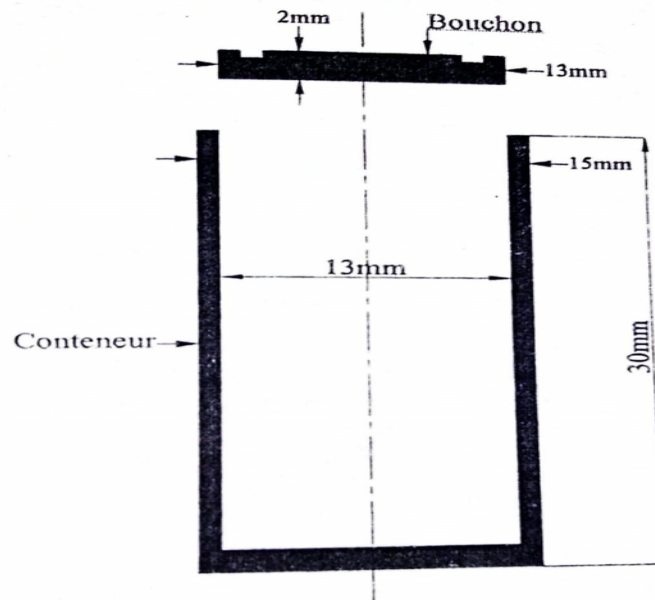


Fig.II.2 : dimension du conteneur en titane et de son bouchon

II.1.5.2- Encapsulation des poudres

Le remplissage des conteneurs s'effectue à l'aide d'une presse pour forcer l'écoulement des grains de poudre puis elles sont tassées par vibration. Le bouchon est ensuite parfaitement ajusté par compression uniaxiale jusqu'à ce que la surface supérieure affleure celle du conteneur. Les échantillons obtenus sont mis dans une enceinte sous vide pour éviter leur contamination par l'oxygène de l'air.

II.1.5.3- Soudure par faisceau d'électrons

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. La hauteur des bords 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.3) 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.

L'opération de soudage permet de sceller les conteneurs sous un vide de 10^{-3} mmHg.

Le mélange de poudre bénéficie ainsi de bonnes conditions de densification puisque la pression exercée restera supérieure à la pression à l'intérieur du conteneur tout au long du processus de densification par C.I.C.

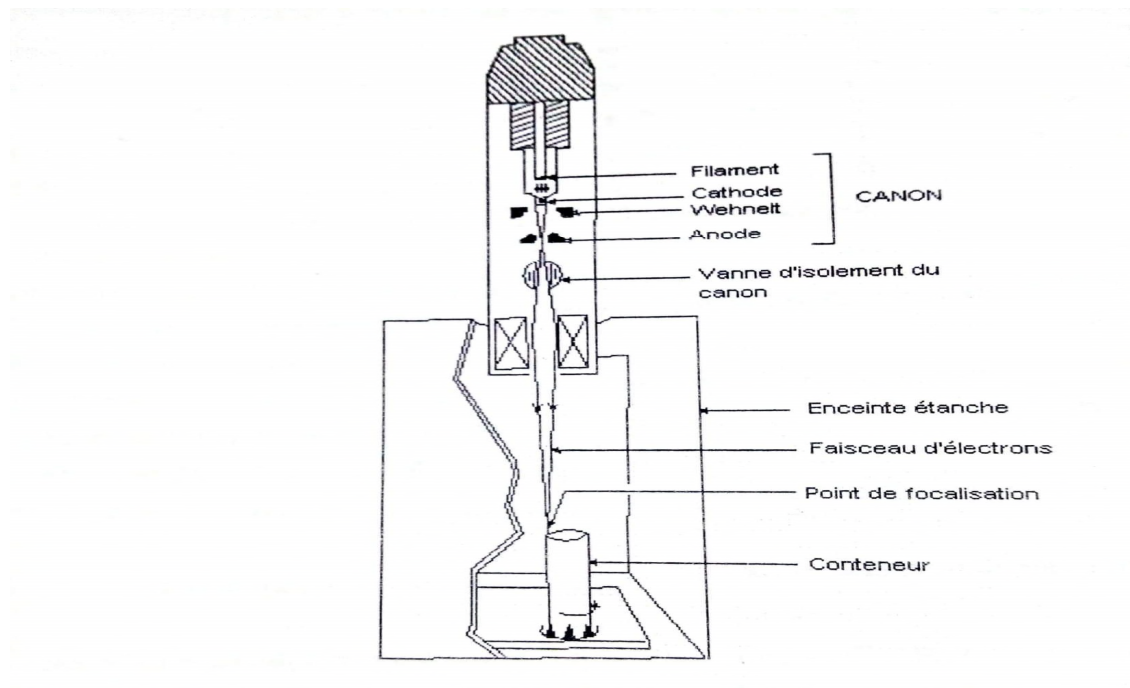


Fig.II.3 : Schéma de principe de l'appareillage pour le soudage par faisceau d'électron.

II.1.5.4- Compression isostatique à chaud

II.1.5.4.1- Principe

Dans le cadre de cette étude, les cycles de compression isostatique à chaud sont réalisés à l'aide d'une presse de type HIP 6 au laboratoire de métallurgie physique de Poitiers (France). Elle est fabriquée par la société ACB de Nantes. Les cycles de C.I.C consistent à appliquer sur un milieu une pression par l'intermédiaire d'un fluide gazeux et ceci à haute température. L'intérêt de la C.I.C est qu'elle assure une densification homogène des agrégats de poudres avec un retrait pratiquement isotrope.

II.1.5.4.2- La description de la presse

La figure suivante présente les principaux composants d'une installation C.I.C, elle est constituée de :

- Une enceinte haute pression avec un système de fermeture a bouchons vissés.
- Un four en graphite avec son ensemble d'isolation thermique et son système de mesure de température.
- L'alimentation électrique de la presse.
- Un circuit de refroidissement.
- Un circuit d'alimentation en argon haute et basse pression.

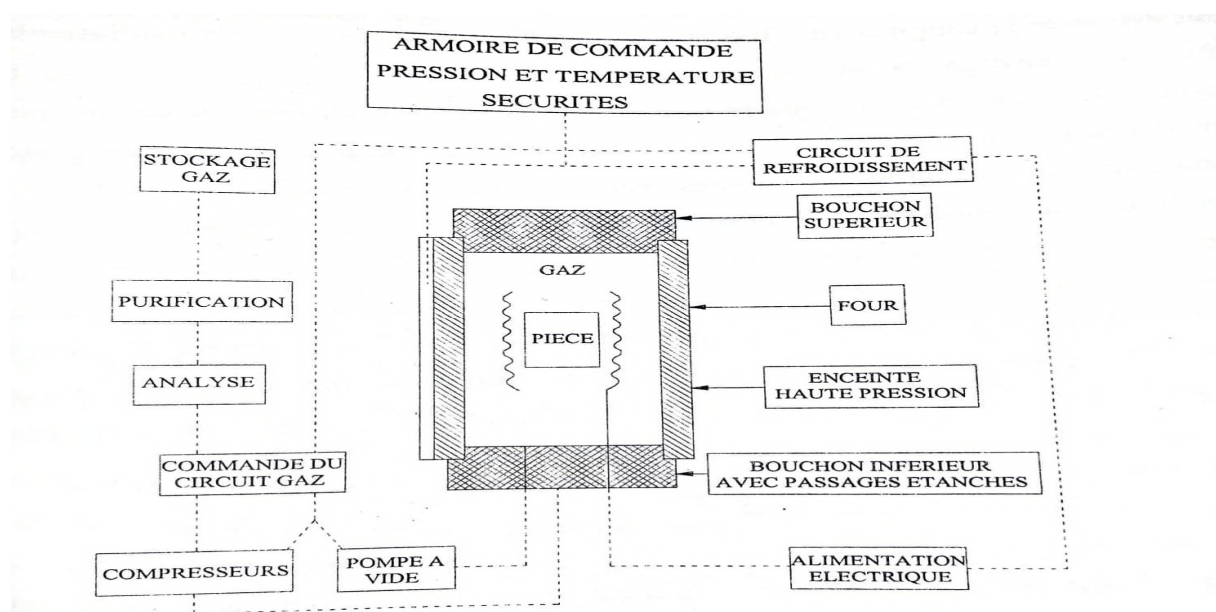
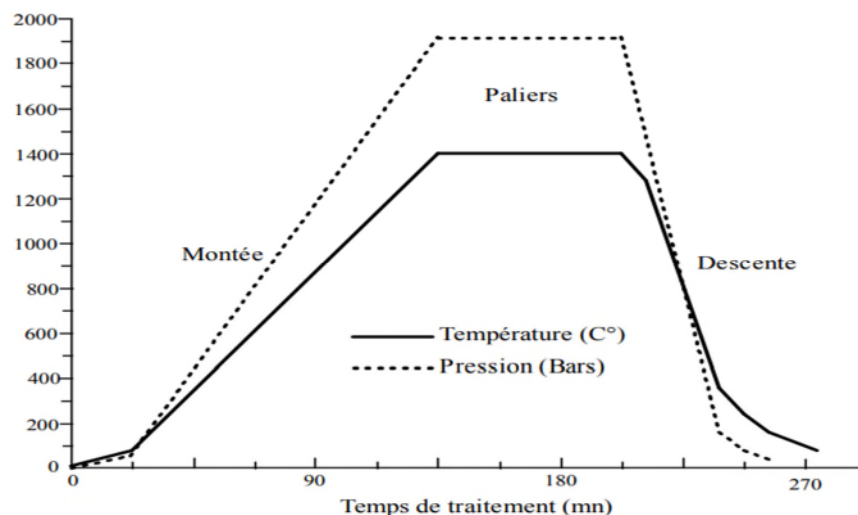


Fig.II.4 : Schéma de principe de l'installation C.I.C**II.1.5.4.3- Réalisation des cycles de traitement**

Un cycle de traitement est un ensemble d'étapes où la variation de la pression ou de la température est rigoureusement contrôlée. Le déroulement du cycle de traitement est régi par les programmes de pression et de température chargés au préalable dans les programmeurs. Dans le cas de la pression, un échelon est toujours programmé au début du cycle dans le but d'atteindre la pression de seuil qui fait démarrer le compresseur.

Les cycles de pression et de température sont programmés séparément ce qui permet de concevoir une grande variété de cycle de traitement C.I.C.

Les conditions de température, de pression et de durée de traitement dépendent de l'agrégat de poudre et de son container. Les cycles utilisés pour la densification des mélanges WC-Co, où pression et température augmentent simultanément, conduisent à un temps effectif de traitement plus court. La montée en pression se fait à raison de 20 Bars par minute environ et la montée en température est en moyenne de 15°C par minute. Lors des essais effectués, la température a été maintenue pendant une heure. Le tracé dans la figure II.5 présente le cycle de traitement.

**Fig.II.5** : cycle de traitement de compression isostatique à chaud.

II.2- Techniques d'analyse des matériaux élaborés**II .2.1- Microscopie électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type PHILIPS XL30. Le filament est en tungstène et la tension généralement appliquée est de 20 KV. Les images sont formées à partir de la détection des électrons secondaires émis par l'échantillon.

La surface des échantillons ont été préparées par des polissages mécaniques successifs au papier abrasif et à la pâte diamantée.

Le microscope utilisé est couplé à un système d'analyse par dispersion d'énergie EDS-X (Energie Dispersive of X-rays) et cela permet d'accéder à la composition chimique de l'échantillon.

II.2.1.1- Principe

Le principe du MEB est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction «faisceau incident-matériau » (en particulier les électrons secondaires) sont transformés en signal électrique. Ce signal électrique module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone.

L'image est obtenue après le balayage complet de l'écran.

II.2.1.2.- La description de l'appareillage de microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est schématisé sur la figure II.6.

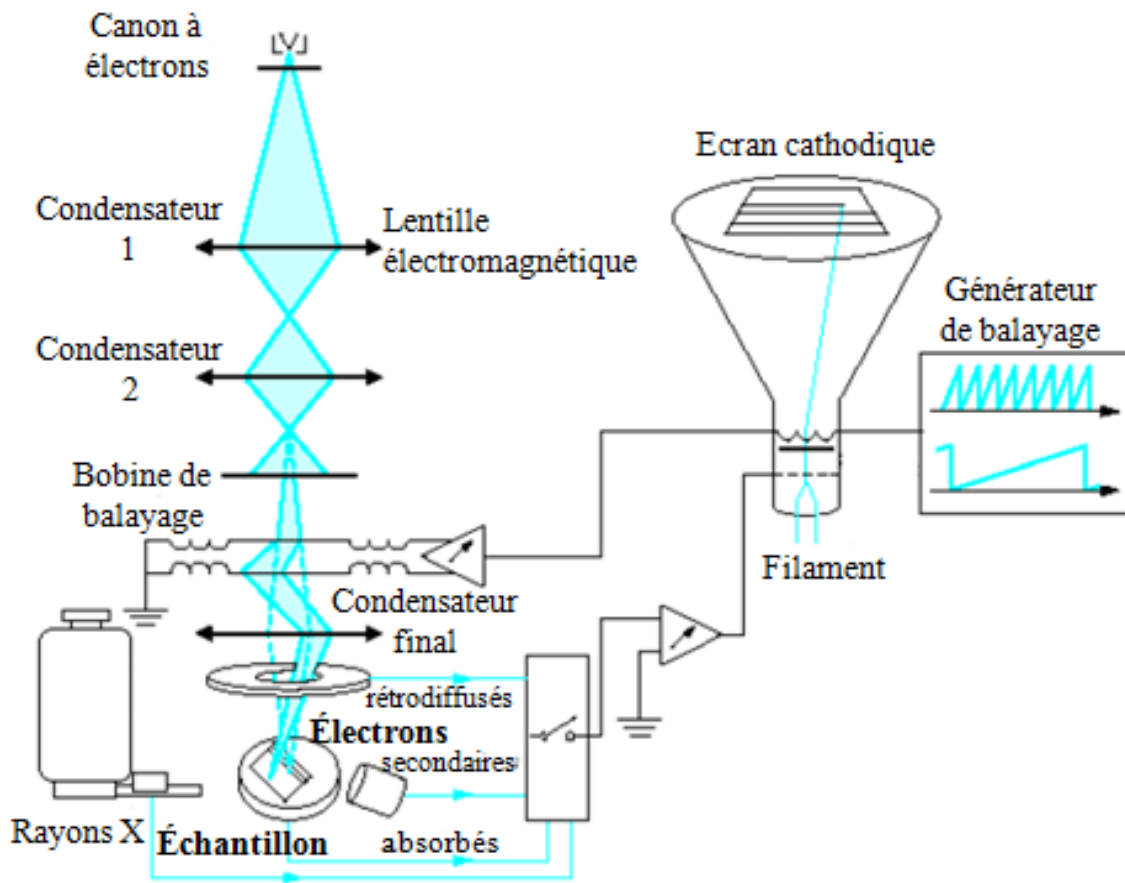


Fig.II.6 : description de l'appareil de MEB

II.2.2- Essais mécaniques

Les essais mécaniques réalisés sont des essais de dureté ROCKWELL. Le duromètre utilisé est de type HECKERT.

Les mesures de dureté sur les métaux durs dépendent de la taille des grains et la teneur en cobalt mais peu de la charge utilisée.

II.2.2.1- Le déroulement de l'essai de la dureté ROCKWELL

Comme la montre la figure II.7, le pénétrateur est enfoncé dans l'échantillon avec une charge de 150Kg de force, cette dernière est appliquée pour un temps de 30 s.

Après le temps de maintien, la charge est retirée, le pénétrateur revient à sa position initiale pour prendre les mesures.



Fig.II.7 : appareil de dureté de type HECKERT

Chapitre III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques des matériaux obtenus par différentes méthodes d'élaboration : le frittage et la compression isostatique à chaud. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont discutés, cela permet de déterminer la méthode la mieux adaptée à la fabrication des composites WC-Co avec des propriétés mécaniques améliorées.

III.1- Caractérisation des poudres de WC, de Co et de leurs mélanges

III.1.1- Composition chimique :

Une série de quatre échantillons à base de carbure de tungstène ont été élaborés avec des concentrations massiques de 11% et 20% de cobalt

Les mélanges de poudres de WC et de Co ont été analysés chimiquement avant de procéder à leur densification par frittage avec phase liquide ou par compression isostatique à chaud. Les compositions chimiques des mélanges de poudres obtenues sont indiquées dans le tableau III.1

Echantillon	% en masse des éléments	
	Carbone	Cobalt
WC-Co ₁₁	5.1	11.2
WC-Co ₂₀	14.9	20.1

Tableau III.1 : Composition des mélanges de poudres de base.

Les pourcentages massiques en carbone obtenus dans les deux mélanges de base sont inférieurs à la teneur stœchiométrique qui est de 6.12% en masse de carbone.

Deux types de carbones cimentés ont été élaborés à partir de deux mélanges de poudres de carbone de tungstène et de cobalt contenant 11 et 20% en masse de cobalt. Deux échantillons de ces mélanges ont été obtenus par frittage en phase liquide et deux autres de même compositions ont été densifiés par compression isostatique à chaud à une température de 1450°C.

III.2- Conditions expérimentales

Quatre échantillons à base de mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt ont été élaborés par frittage avec phase liquide et par compression isostatique à chaud.

Une série d'essai de frittage avec phase liquide a été réalisée dans un four sous atmosphère d'hydrogène afin d'éviter l'oxydation des échantillons élaborés.

Les conditions de traitement des deux mélanges utilisés sont précisées dans le tableau III.2

Mélanges de poudres	Pré-frittage		Frittage	
	Température (°C)	Durée(h)	Température (°C)	Durée(h)
WC-Co ₁₁	800	4	1450	2
WC-Co ₂₀	800	4	1450	2

Tableau III.2 : conditions de traitement des deux échantillons élaborés par frittage.

Une série de deux essais de compression isostatique à chaud a été réalisée sur les deux mélanges de poudres WC-Co. Deux types de cycle de compression isostatique à chaud ont été programmés en conservant la même pression et la même durée de palier. Les vitesses moyennes de montée en température et en pression durant les rampes de montée des cycles sont respectivement de 15°C et 20 bars par minute. Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le tableau III.3

La durée de traitement par C.I.C est six fois moins élevée que celle correspondant au frittage conventionnel. Cela veut dire que la technique de densification par C.I.C ne comporte pas d'étape de mise en forme avec rajout de lubrifiant qui doit être éliminé durant l'opération de pré-frittage de longue durée et aussi permet de limiter les effets déplorables du mûrissement d'OSWALD et du mécanisme de dissolution-précipitation sur les propriétés mécaniques du produit final.

On remarque aussi que la température de densification des mélanges par C.I.C est la même utilisée dans le procédé de frittage conventionnel. Cela nous a permis de comparer les propriétés des produits obtenus à l'aide des deux techniques d'élaborations.

Mélange de poudres	Température de traitement (°C)	Pression de traitement (Bars)	Durée du traitement (h)
WC-Co ₁₁	1450	1950	1
WC-Co ₂₀	1450	1950	1

Tableau III.3 : Condition de traitement des mélanges de poudres par C.I.C.

III.3- Caractérisation des différents matériaux élaborés

III.3.1- Microscopie électronique à balayage

Cette technique est l'un des moyens les plus puissants de l'imagerie de surface. Elle permet d'obtenir des informations concernant les différentes phases qui composent les deux types de matériaux étudiés. L'analyse des microstructures a été effectuée en mode d'électrons secondaires. Les surfaces des échantillons observées ont été préparées par des polissages mécaniques successifs à la pâte diamantée de 10 à 0.25 μ m. Les micrographies de la figure III.1 représentent les structures observées dans les échantillons obtenus par frittage avec phase liquide de mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt.

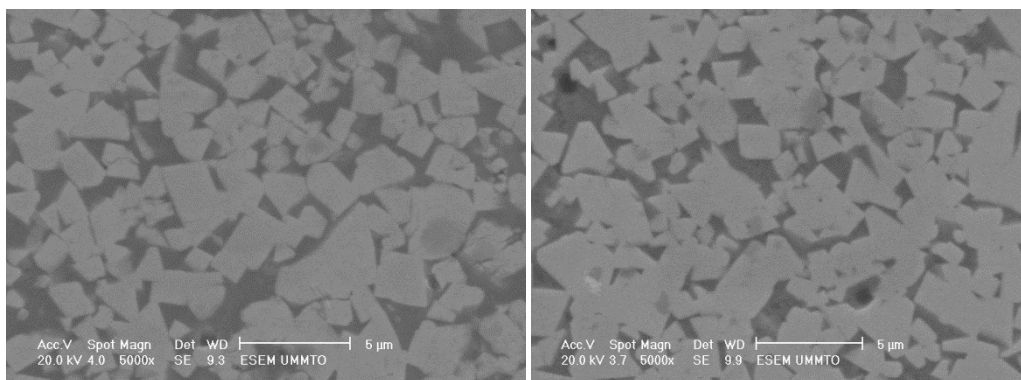
WC-Co₁₁WC-Co₂₀

Fig.III.1 : Microstructures observées dans les échantillons obtenus par frittage avec phase liquide à 1450°C

Elles peuvent être comparées aux microstructures de la figure III.2 qui représente les micrographies correspondant aux structures observées dans les échantillons densifiés par compression isostatique à chaud à 1450°C.

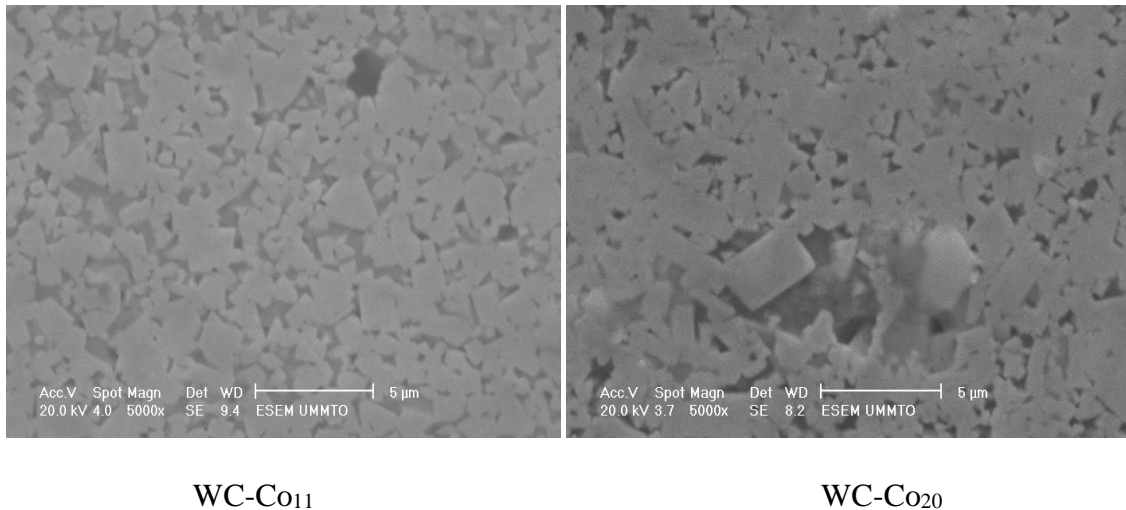


Fig.III.2 : Microstructures observée dans les échantillons densifiés par C.I.C à 1450°C.

Dans les deux figures, on observe les deux phases habituelles des alliages WC-Co : des grains à facettes de WC insérés dans une phase liante de cobalt [21]. On remarque que la phase de cobalt présente une structure ouverte dans les échantillons élaborés par frittage en phase liquide, la phase de carbure de tungstène est constituée de grains de WC anguleux et parfaitement distinguable des uns des autres.

Dans le cas des échantillons élaborés par compression isostatique à chaud, les observations au microscope électronique à balayage ont permis de mettre en évidence une structure différente de celle observée dans le cas des échantillons élaborés par frittage en phase liquide. Les microstructures sont plus homogènes, elles sont caractérisées par une phase de cobalt fermée surtout dans le cas des alliages à faible teneur de cobalt.

Les observations au microscope électronique à balayage permis de mettre en évidence une très faible fraction volumique d'inclusions de carbone résiduel dans les échantillons obtenus par frittage avec phase liquide (Fig.III.3). Contrairement au procédé de compression isostatique à chaud à 1450°C, aucune inclusion de ce type n'est observée. La forte pression appliquée à cette température est probablement à l'origine de la dissolution du graphite résiduel dans le cobalt en phase liquide.

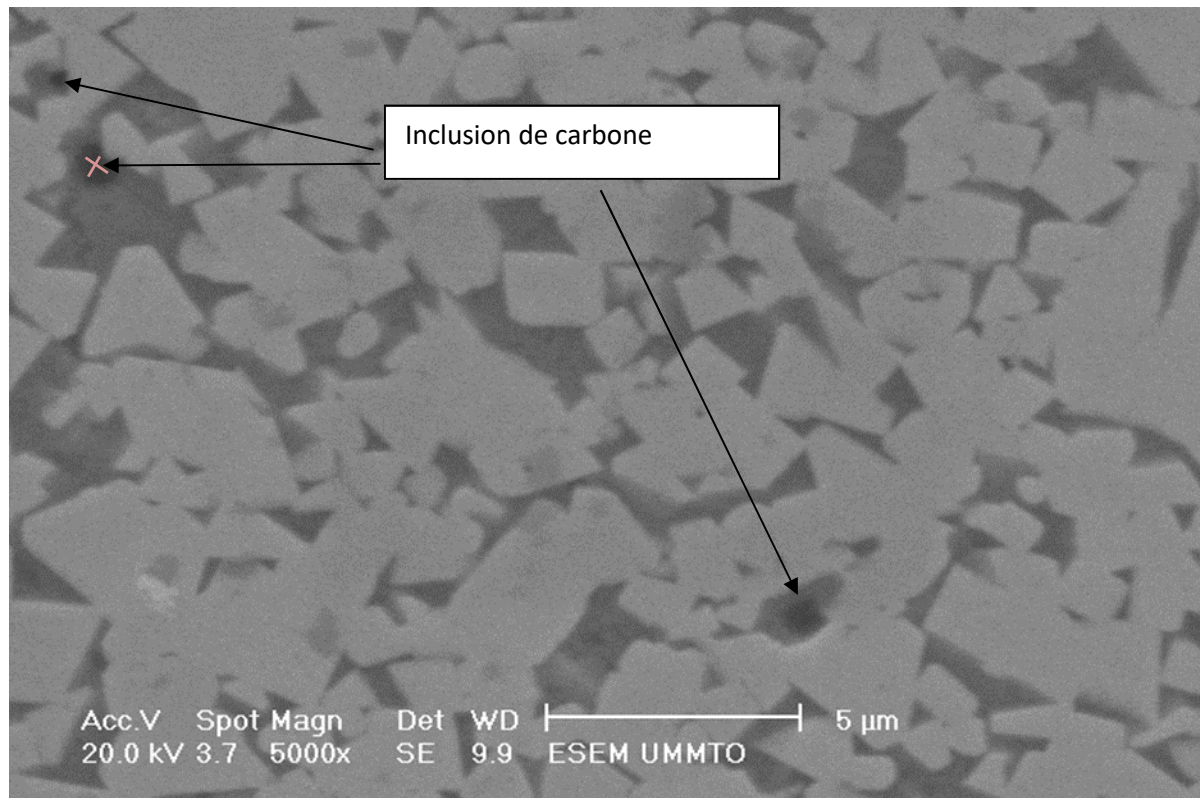


Fig.III.3 : Inclusion de carbone résiduel dans l'échantillon WC-Co à 20% en poids de cobalt.

Pour identifier la nature des inclusions, nous avons réalisés une analyse X par dispersion d'énergie en effectuant un relevé expérimental ciblé sur la zone indiquée par une croix sur la Fig.III.3. Le spectre obtenu montre que l'inclusion analysée est constituée essentiellement de carbone (Fig.III.4).

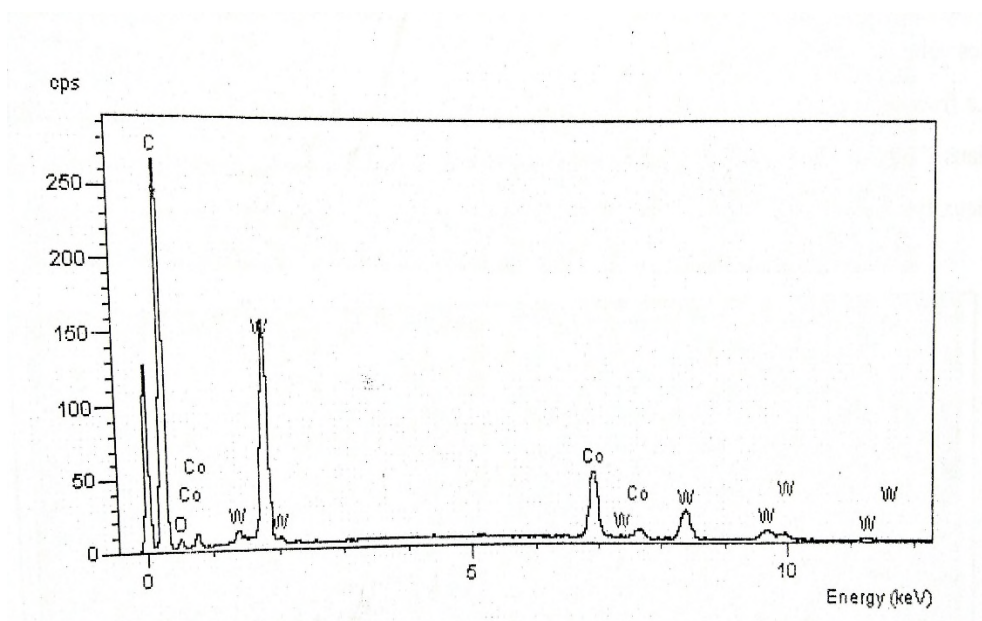


Fig.III.4 : Spectre d'analyse EDS-X de l'échantillon WC-Co₂₀ élaboré par C.I.C**III.3.2- Caractérisation mécanique**

Des essais de dureté ROCKWELL ont été réalisés sur les deux types d'échantillons élaborés par frittage avec phase liquide et compression isostatique à chaud. Les tests ont été réalisés à l'aide d'une charge de 150 Kg de force appliquée pendant 30s.

La dureté moyenne a été évaluée à partir des trois points effectués sur la surface de l'échantillon. L'ensemble des résultats relatifs aux essais réalisés est présenté dans le tableau III. 4

Echantillon	Dureté de ROCKWELL des échantillons élaborés par :	
	Frittage avec phase liquide à 1450°C	C.I.C à 1450°C
WC-Co ₁₁	80.66 ± 4.932	82.66 ± 2.407
WC-Co ₂₀	80.33 ± 1.527	81 ± 1.414

Tableau III.4 : dureté des deux types d'alliages élaborés

Les résultats obtenus montrent que le processus d'élaboration par C.I.C permet l'obtention de carbure cémenté WC-Co avec des propriétés mécaniques améliorées. En effet, la dureté moyenne dans les échantillons élaborés par C.I.C à 1450°C est supérieure à celle des échantillons obtenus par frittage simple à la même température (fig. III.5).

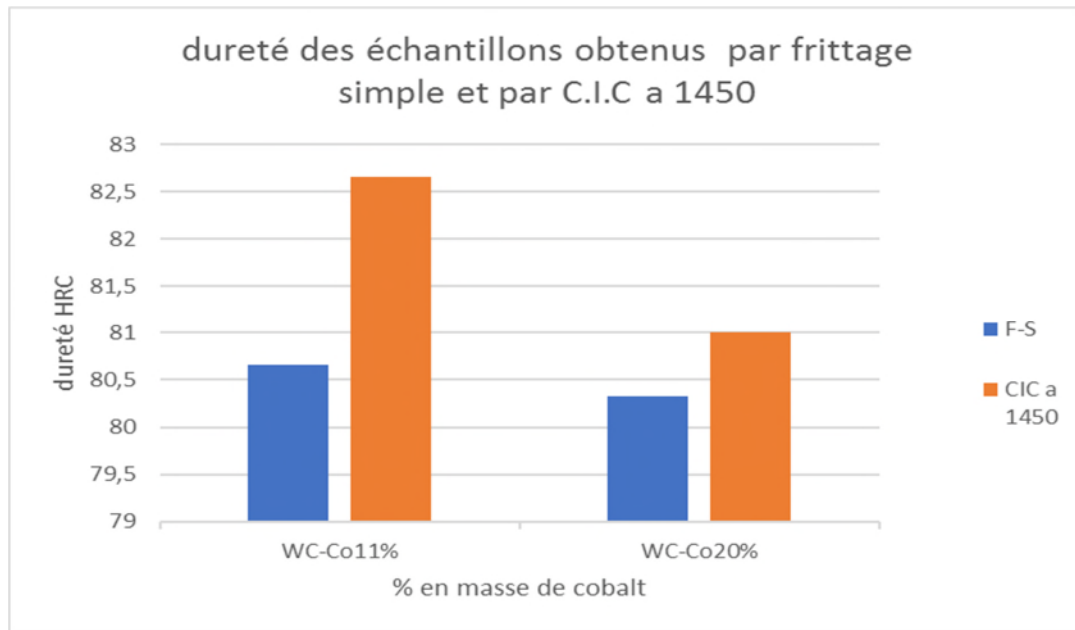


Fig. III.5 : dureté des échantillons obtenus par frittage et par C.I.C à 1450°C.

L'amélioration de la dureté est certainement dû à la morphologie de la phase liante qui se présente sous forme dispersé dans les échantillons élaborés par compression isostatique à chaud.

Les écarts types associés aux quatre séries de mesures des deux types d'échantillons montrent que le procédé de densification par compression isostatique à chaud à une optimisation de l'homogénéisation des composites WC-Co.

III.3.3- Discussion des résultats expérimentaux

Le but visé dans ce travail est de mettre au point un procédé d'élaboration de carbure cémenté WC-Co avec des propriétés mécaniques améliorés à partir de mélange de poudres de carbure de tungstène et de cobalt. La méthode utilisée est la densification par C.I.C. les propriétés des matériaux élaborés ont été comparées à celles des échantillons similaires élaborés par frittage en phase liquide.

Les observations en microscopie électronique à balayage nous ont permis de constater que les échantillons élaborés pas C.I.C sont plus homogène que ceux obtenus par frittage en phase liquide. On constate ainsi la présence d'amas de particules et d'inclusions de graphite dans les échantillons frittés.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le frittage avec phase liquide est un procédé qui permet de réaliser des pièces mécaniques à partir de mélanges de poudres composées au moins deux constituants. L'un des deux doit fondre à la température du frittage, ce qui permet d'assurer la densification de mélange. L'élaboration des carbures cémentés WC-Co par frittage en phase liquide qui allient la dureté du carbure à la ténacité apportée par le liant cobalt. Cependant la qualité de la nuance à produire dépend largement du soin avec lequel le mélange des deux poudres est réalisé. Dans le cadre de ce travail, nous avons cherché à optimiser l'homogénéité des carbures cémentés en procédant aux densifications des mélanges de base par compression isostatique à chaud.

Quatre échantillons de carbures cémentés contenant 11 et 20% en masse de cobalt ont été élaborés par deux méthodes différentes : le frittage en phase liquide et la compression isostatique à chaud. Ces deux techniques permettent de mettre au point le procédé le mieux adapté pour obtenir des carbures cémentés WC-Co totalement dense et dotés de propriétés mécaniques performantes.

La caractérisation microstructurale des échantillons est décrite à partir d'observation en microscopie électronique à balayage. Cela nous a permis de comparer les microstructures des échantillons élaborés par frittage avec phase liquide et par compression isostatique à chaud.

Les résultats obtenus montrent que la phase de cobalt présente une structure ouverte dans les alliages obtenus par frittage conventionnel et une structure pratiquement fermée dans ceux élaborés par C.I.C notamment dans les cas à faibles teneurs en cobalt.

Les grains de carbure de tungstène dans les échantillons densifiés par C.I.C sont classés de façons homogènes. Lorsque la teneur de liant est faible, certains grains de WC sont soudés entre eux par brasage-diffusion sous l'effet de la forte pression appliquée durant le palier de traitement par C.I.C.

Les échantillons élaborés par frittage conventionnel sont caractérisés par une répartition non homogène de la phase carbure. En effet, on observe des zones sous forme d'amas de grains de WC. Ces échantillons contiennent de petites inclusions isolées de graphite résiduel ou formés par décarburation pendant l'opération de frittage.

On peut conclure que le procédé de compression isostatique à chaud met en jeu des mécanismes qui permettent une répartition très homogène de la phase liante sous forme de

petites particules finement dispersées dans le cas à faibles teneurs en cobalt. L'hétérogénéité de la phase liante dans les échantillons obtenus par frittage est donc d'autant plus accentuée que la teneur en cobalt est élevée.

Les essais de dureté ROCKWELL montrent que les échantillons densifiés par compression isostatique à chaud présentent des duretés améliorées.

En perspective, les propriétés des carbures cimentés élaborés par le procédé de compression isostatique à chaud sont plus améliorées. A l'avenir il sera intéressant d'optimiser les paramètres des cycles C.I.C pour élaborer des carbures cimentés à faible teneur en masse de cobalt.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] [www.tungsten_powder.com/freach tungsten carburation.html](http://www.tungsten_powder.com/freach_tungsten_carburation.html)
- [2] H.Rabouhi, Etude Comparative des Alliages WC-Co Elaborés par Frittage Simple et La Compression Isostatique à Chaud, Thèse, Université de Bejaia, Algérie 2009.
- [3] A.Djermoune, Caractérisation d'un Carbure Cémenté WC-Co Elaboré par Compression Isostatique à Chaud : Etude d la réactivité de la graine avec les composants WC et Co, mémoire, Université de Bejaia, Algérie 2008.
- [4] J.M. a house, « Le frittage en phase liquide, in chimie physique du frittage ». Hernes, Paris, p.251-283, 1993.
- [5] N.J. Schaw, « Densification and coarsening during solid. State of ceramics, a reviw of models III coarsening», powder metal.int, v. 21(5), p.3-31, 1986.
- [6] N.J. Schaw, « Densification and coarsening during solide. State of ceramics, a reviw of models III coarsening», powder metal.int, v. 21(6), p.9-25, 1986.
- [7] R.M.German, Sintering theory and practice, Wily Interscience publication, ed. John Wiley & Sans, New York, Etat Unis d'Amérique, 1996.
- [8] N. Louet, Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine_alpha ultra pure, Thèse, Institut National des Sciences Appliquéesde Lyon, France, 2003.
- [9] S.Roure, « Densification des mélanges de poudres WC-Co : de la compression au frittage», Thèse de Doctorat, INPG Grenoble, Décembre 1996.
- [10] C.H. Allibert, Contract report, 1997.
- [11] M.N. Rahman, "liquid phase sintering", ceramic processing and sintering, second edition. P.652.
- [12] Yv.V.Naidich, I.A.Lavrin enko and V.Ya. Petrishchev, <<Study on The Capillary Adhesive Force between Solid Particles with a Liquid Layer at the Points of Contact>> soviert powder metallurgy and metals, p.129-133, 1965.
- [13] Kwang_hyeong Kim and Suk_Joong L.Kong, <<Densification of Spherical Powder.

Références bibliographiques

- [14] 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.
- [15] 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).
- [16] L.Redouani, Nouvelle approche de la densification de poudres par densification isostatique à chaud, Thèse, Université de Bejaia, Algérie, 2015.
- [17] Kingery, W.D. “Densification During Sintering in the Presence of Liquid Phase, II. Experimental” 989M9, J. appl, phys, 30, 307-310, 1959.
- [18] J.M, Sanchez et al, “Hip Sintering of Ultrafine WC-Co Hardnetals”, J.Refract met & Hard Mater, 23 (2005) 193-198.
- [19] “Sinter-HIPsYSTEM For Processing Cemented Carbides” Metal Powder Report (1987) 42.5.
- [20] Keizo Tamari et al, “Sinter-HIP Processing of Cemented Carbide”, International conference of powder metallurgy, 2_6 July 1990.
- [21] J.S. Benjamin, T. E. Volin, Metall. Trans, Vol.5 (1974) p.1929.

Résumé

Les carbures cémentés WC-Co sont constitués de deux phases : une phase liante, solution solide à base de Co, et une phase WC, majoritaire présentant généralement des grains facettes. Ils sont préparés par métallurgie des poudres.

Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé à l'élaboration par compression isostatique à chaud et par frittage conventionnel deux types de carbure de tungstène contenant 11 et 20% en masse de cobalt. Une densification obtenue par compression isostatique à chaud, elle permet d'élaborer des pièces totalement denses avec des structures parfaitement homogènes, les microstructures observées après C.I.C sont généralement fines grâce à la suppression de défauts tels que les porosités. Il en résulte des propriétés mécaniques plus élevées par rapport au procédé de frittage en phase liquide.

Des observations en microscopie électronique à balayage ont permis de constater que le traitement C.I.C introduit un changement significatif sur la microstructure.

Les essais de dureté ROCKWELLE montrent que les échantillons élaborés par C.I.C présentent des duretés plus améliorées.

Abstract

WC-Co carburized carbides consist of two phases: a binding phase, solid solution based on Co, and a WC phase, majority usually having faceted grains. They are prepared by powder metallurgy.

As part of this work, two types of tungsten carbide containing 11 and 20% by weight of cobalt were produced by hot isostatic pressing and conventional sintering. A densification obtained by hot isostatic compression, it allows to develop totally dense parts with perfectly homogeneous structures, the microstructures observed after C.I.C are generally fine thanks to the removal of defects such as porosities. This results in higher mechanical properties than in the liquid phase sintering process.

Scanning electron microscope observations have shown that C.I.C treatment introduces a significant change in the microstructure.

The ROCKWELLE hardness tests show that C.I.C prepared samples have more improved hardnesses.