

Réf :.....

# MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue d'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

**Option :** Génie des Procédés des Matériaux

## *Thème*

**Analyse de l'évolution de la distribution de la taille des grains  
dans les alliages de WC-Co**

**Présenté par :**

*M<sup>elle</sup> HASSAINI Yasmina*

*M<sup>elle</sup> HAROUNE Kahina*

**Encadré par :** *Mme RABOUHI Hassiba*

Soutenue le : 08 /07/2021

**Devant le jury composé de :**

Mr KHIREDINE Abdelkrim	Prof., Univ A.Mira de BEJAIA	président
Mr BERRAH Smail	Prof., Univ A.Mira de BEJAIA	Examineur
Mme RABOUHI Hassiba	M.C.A., Univ A.Mira de BEJAIA	Promotrice

**Année universitaire 2020/2021**

# Remerciements

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre **DIEU**, notre créateur Pour nous avoir donné la force, la patience, la volonté et le courage de le mener à terme.*

*A nos chers parents qui ont consacré toute leur vie pour nous*

*Garantir une vie paisible,*

*Nous entourer de leur amour, leur disponibilité dans tous les moments, leur soutien et sacrifices, leur tendresse et*

*Leurs précieux conseils qui nous accompagnent là où nous allons.*

*Que **dieu** le tout puissant vous accorde une longue vie.*

*Nous tenons à présenter nos vifs remerciements et notre gratitude à notre promotrice Madame **RABOUHI HASSIBA** pour sa disponibilité, son aide précieuse nous la remercions de nous avoir encadré, orienté aidé et conseillé.*

*Nous tenons à exprimer notre haute considération et nos sincères remerciements aux membres de jury*

*On adresse nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leur écrit, leur conseil et leur critique ont guidé nos réflexions*

*Merci à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin soit d'un soutien moral ou pratique durant la réalisation de ce travail.*

# *Dédicaces*

*A* mon père **HASSAINI Ahmed** qui m'a toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études

*A* ma très chère mère **TEBACHE Fadila** pour son sacrifice son amour inconditionnel et ces prières

*A* mes chers frères et sœurs pour leur encouragement permanent et leur soutien moral

*A* tous mes amis en particulier

*À* ma chère **HAMOUMA Lylia** merci d'être toujours là quand il faut

*A* tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude

*Jasmine*

# *Dédicaces*

**A** mon père **HAROUNE Mouhand** qui m'a toujours encouragé à ma très chère mère

**YOUSFI ZAHRA** à son amour inconditionnel qui m'a toujours tiré vers le haut

*Mes chers frères :*

**Yazid ,Adel** et son épouse **Nabila** et ces deux fils **Adem** et **Racim,Saber, Wahid** et son  
épouse **Zakia**

*Mes chères sœurs:*

**Soria** es son marie **Ali** et ces enfants **Md Sami, Manis, Meryem** et **Maysan, Khalissa** son  
marie **Atman** et ces enfants **Md Amine, Ilyas** et **Syrine** et **Nadjet**

**A Halima, Rosa,**et à tous mes amis.

*Kahina*

# Table de matière

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.1. Préparation et densification des mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt .....	4
I.1.1. Préparation de la poudre de Carburation de tungstène .....	4
I.1.1.1. Production de poudre de métal de tungstène .....	4
I.1.1.2. Carburation du tungstène .....	5
I.1.2. Préparation de la poudre de cobalt.....	6
I.1.3. Préparation des mélanges WC-Co .....	6
I.1.3.1. Broyage .....	6
I.1.3.2. Séchage.....	7
I.1.4. Procédés de densification des poudres.....	7
I.1.4.1. Consolidation de mélanges de poudre.....	8
I.1.4.2. Frittage .....	8
I.1.4.2.1. Différents types de frittage .....	10
I.2. Modélisation du frittage en phase liquide .....	14
I.2.1. Rappel sur la thermodynamique .....	14
I.2.1.1. Equation de Laplace .....	14
I.2.1.2. Application de l'équation de Laplace au frittage .....	15
I.2.2. Mécanisme de rearrangement .....	16
I.2.2.1. Force mortice du frittage .....	16
I.2.2.2. Force capillaire .....	17

I.2.2.3. Cinétique du processus de réarrangement .....	19
I.2.3. Mécanisme de dissolution précipitation.....	21
I.2.3.1. Force motrice du mécanisme de dissolution-précipitation.....	22
I.2.3.2. Equation de mécanisme de dissolution précipitation .....	23
I.2.4. Paramètre principaux du frittage avec phase liquide .....	24
I.2.4.1. Fraction volumique du liquide .....	24
I.2.4.2. Atmosphère du frittage.....	25
I.2.4.3. Température.....	26
I.2.4.4. La solubilité.....	26
I.2.4.5. La mouillabilité .....	26
I.3. Influence d'une contrainte externe sur le frittage avec phase liquide.....	28
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	30
II.1. Préparation des poudres de tungstène et de cobalt .....	31
II.2. Mélange des poudres .....	31
II.3. Densification des mélanges .....	32
II.3.1. Consolidation des mélanges.....	32
II.3.2. Frittage simple .....	32
II.3.3. Compression isostatique à chaud .....	33
II.3.3.1. Encapsulation des poudres .....	33
II.3.3.3. Compression isostatique à chaud .....	35
II.2. Etude des carbures cémentés .....	37
II.2.1. Essais mécaniques .....	38
II.2.1.1. Le déroulement de l'essai de la microdureté SHIMADZU .....	38
II.2.2. Le microscope électronique à balayage.....	38
II.2.3. Diffraction des rayons x.....	39
II.2.4. Analyse des profils de raies par diffraction des rayons X .....	40
II.2.4.1. Elargissement des pics de diffraction .....	40
II.2.4.2. Modélisation des pics de diffraction .....	42

II.2.4.3. Méthode d'analyse des profils de raies .....	43
II.2.4.3.1. Méthode de Williamson-Hall .....	43
CHAPITRE III : RESULTATS ET DUSCUSSIONS.....	45
III.1. Caractérisation des poudres de WC, de Co et de leurs mélanges.....	46
III.1.1. Composition chimique .....	46
III.2. Condition expérimentales des échantillons élaborés par frittage en phase liquide .....	47
III.3. Conditions expérimentale des échantillons élaborés par C.I.C .....	47
III.4. Caractérisation des différents matériaux élaborés.....	49
III.4.1. Analyse par diffraction des RX.....	49
III.4.1.1. Profil des raies de diffraction.....	50
III.4.2. Le microscope électronique à balayage.....	58
III.4.3. Caractérisation mécaniques .....	59
III.5. Discussions des résultats expérimentaux .....	60
CONCLUSION .....	61
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

# Liste des figures

Figure I.1 : carburation de tungstène.....	6
Figure I.2 : section isotherme à 1260°C du diagramme de phase ternaire W-C-CO d'après Urhenius .....	10
Figure I.3 : les différents types de frittage.....	11
Figure I.4: Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase Liquide ..	12
Figure I.5.Influence de la courbure de la phase A sur l'équilibre A-B .....	15
Figure I.6: Géométrie du pont qui se forme entre deux particules sphérique .....	17
Figure I.7 : Mécanisme de réarrangement par force capillaire.....	20
Figure I.8: illustration de l'aplatissement des contacts et du retrait par dissolution-précipitation.....	23
Figure I.9: Aspect de la variation de la force F en fonction de la quantité de la phase liquide ...	24
Figure I.10: évaluation de la densité en fonction de la fraction volumique du liquide dans un système biphasé en frittage avec phase liquide .....	25
Figure I.11: schéma de principe du mouillage d'un solide par du liquide.....	27
Figure II.1 : Schéma de principe d'un four de frittage conventionnel.....	32
Figure II.2 : dimension du conteneur en titane et de son bouchon.....	33
Figure II.3 : Schéma de principe de l'appareillage pour le soudage par faisceau d'électron.....	34
Figure II.4 : Schéma de principe de l'installation C.I.C.....	35
Figure II.5 : cycle de traitement de compression isostatique à chaud.....	36
Figure II.6 : appareil de Micro durezza de type SHIMADZU.....	37
Figure II.7 : Description de l'appareil de MEB.....	38



Figure II.8 : Diagramme de diffraction de l'étalon $\text{LaB}_6$ .....	40
Figure.III.1 : Cycle de traitement de compression isostatique à chaud.....	47
Figure III.2 : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-11%Co par frittage en phase liquide.....	48
Figure III.3 : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-11%Co par C.I.C. ....	48
Figure III.4: la largeur intégrale instrumentale de l'étalon $\text{LaB}_6$ .....	53
Figure III.5 : Tracé de Williamson & Hall correspondants aux échantillons WC- $\text{Co}_{11}$ élaborés par : a) C.I.C b) Frittage avec phase liquide.....	54
Figure III.6 : Tracé de Williamson & Hall correspondants aux échantillons WC- $\text{Co}_{20}$ élaborés par : a) C.I.C b) Frittage en phase liquide	58
Figure III.7 : Microstructures observées dans les échantillons obtenus par frittage en phase liquide ( $T=1420^\circ\text{C}$ ) .....	57
Figure III.8 : Microstructures observées dans les échantillons obtenus par CIC ( $T=1420^\circ\text{C}, P=1950\text{bars}$ ).....	57

# Liste des tableaux

Tableau III.1 : composition des mélanges de poudres de base .....	45
Tableau III.2 : conditions de traitement des deux échantillons élaborés par frittage .....	46
Tableau III.3 : condition de traitement des mélanges de poudres par C.I.C .....	47
Tableau III.4 : résultat de l'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon étalon LaB6 .....	50
Tableau III.5 : résultat de l'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon WC-11%Co élaboré par compression isostatique à chaud .....	51
Tableau III.6 : résultat de l'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon WC 11%Co élaborer par frittage en phase liquide .....	51
Tableau III.7 : résultat de l'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon WC-20%Co élaboré par compression isostatique à chaud .....	52
Tableau III.8 : résultat de l'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon WC-20%Co élaboré par frittage en phase.....	52
Tableau III.9: tailles des cristallites et taux de microdéformation dans les échantillons WC-Co élaborés par C.I.C et par frittage avec une phase liquide .....	56
Tableau III.10 : Micro duretés des deux types d'alliages élaborés .....	58

## INTRODUCTION

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.

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'avère 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. Le frittage en phase liquide de cobalt est le procédé industriel le plus souvent utilisé 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. Cette opération s'avère insuffisante surtout dans le cas des carbures cémentés à faible teneur en cobalt 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 Pprime 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 la M.d.P pour élaborer des Carbure cémentés à partir de mélange de poudre de carbure de tungstène et de cobalt Contenant 11 et 20% en masse de cobalt. Les deux mélanges de poudres ont été densifiés Par compression isostatique à chaud une température de 1420°C avec une pression de 1950 bar. Une étude comparative des propriétés des deux types de carbures cémentés a pu être ainsi réalisée

Dans le premier chapitre on s'est consacré à des rappels bibliographiques. Nous citons les différentes techniques d'élaboration des poudres et les mécanismes de Consolidation ainsi que la présentation des principes de base sur lesquels se fondent les Mécanismes de densification par frittage avec phase liquide. Le procédé de la compression isostatique à chaud (CIC) sera exposé avec plus de détails vu qu'il fait l'objet de ce présent Mémoire.

Le deuxième chapitre, est réservée à la description des différentes technique d'analyse des Matériaux élaboré (microscopie électronique à balayage (MEB), les essais de Microdureté et la diffraction des RX).

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 microscopie électronique à balayage (MEB) permettent de mettre en évidence les microstructures observées dans les deux types de matériaux étudiés.

***CHAPITRE I******TECHNIQUES D'ETAT DE L'ART DE PREPARATION  
DES POUDRES***

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques de préparation des poudres de base de WC et de Co ainsi que les procédés de leur densification. Nous aborderons le problème de modélisation du frittage avec phase liquide et nous terminerons par l'étude de l'évolution de cinétique de frittage sous l'influence d'une pression extérieure.

## **I.1. Préparation et densification des mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt**

Les carbures cémentés sont des matériaux composites consistant en des particules dures de carbures (uniquement ou principalement WC) cimentées entre elles par un liant métallique le cobalt ou associée a de faible quantités de nickel, La phase carbure représente 70 à 97% du poids total composite et la taille moyenne

Les nuances binaires WC-Co forment la structure de base des carbures cémentés. Elles sont utilisées pour l'usinage des fontes et des alliages non ferreux à de grandes vitesses de coupe. Afin d'éviter l'usure par cratérisation qui en résulte, un ajout de TiC (5 à 25% en poids), matériau très dur qui forme une barrière de diffusion envers l'acier (1). Le TaC (ou un mixte (Ta, Nb) C moins onéreux) a été ajouté (5 à 10% en poids) pour améliorer la dureté à chaud et prévenir la déformation plastique de l'arête de coupe. Ces carbures sont totalement solubles entre eux et peuvent dissoudre un fort pourcentage de WC. On parle alors de nuances ternaires WC-(W, Ti, Ta, Nb) C-Co. Les carbures cémentés sont généralement élaborés par frittage avec une phase liquide. Les poudres métalliques, mélangées à la poudre de carbures de tungstène doivent fondre à la température de traitement, 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. Dans ce cas pour atteindre la densité maximale, on peut utiliser le procédé de frittage sous charge qui consiste à réaliser simultanément deux opérations la compression et le frittage en température

Dans ce chapitre, nous présentons une revue des différentes techniques de préparations des poudres ainsi que leurs procédés de densification, plus particulièrement dans le cas du frittage en phase liquides,

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

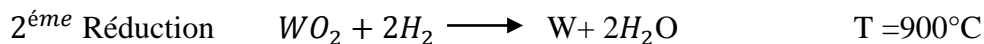
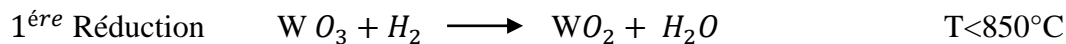
### **I.1.1. Préparation de la poudre de Carburation de tungstène**

#### **I.1.1.1. Production de poudre de métal de tungstène**

Afin d'obtenir les carbures de tungstène, la poudre de tungstène de granulométrie déterminée et du noir de carbone sont mélangés dans un broyeur à billes d'acier suivant les proportions stœchiométriques, soigneusement contrôlées. Le mélange obtenu est disposé dans les nacelles de graphite qui passent dans un four tubulaire de graphite sous courant d'hydrogène circulant à

contre- courante carbure se forme par diffusion directe à l'état solide dans une première étape, le minerai de départ (scheelite ou wolframite) est traité par la voie hydrométallurgie pour obtenir du para tungstate d'ammonium (APT) La wolframite ((Fe,Mn)WO<sub>4</sub>) est d'abord traitée sous pression par du carbonate de sodium. On obtient une solution de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> qui est ensuite convertie en scheelite artificielle (CaWO<sub>4</sub>). l'attaque de la scheelite par l'acide chlorhydrique concentré permet d'obtenir une solution d'isopolytungstate d'ammonium qui se transforme en APT par cristallisation. La calcination de L'APT une température inférieure à 750°C permet de produire une poudre d'oxyde bleu (mélange des sous-oxydes W<sub>20</sub>O<sub>58</sub> et W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> ). Cette opération est réalisée dans un four rotatif légèrement incliné sur l'horizontale. Une deuxième calcination à l'air de la poudre d'oxyde bleu permet de la transformer en trioxyde de tungstène

La réduction de WO<sub>3</sub> par l'hydrogène est réalisée en deux étapes :



La granulométrie de la poudre finale de tungstène dépend du choix des paramètres de réduction : température, compression et pression de l'atmosphère du four, débit d'hydrogène, porosité de la couche d'oxyde et vitesse de passage des nacelles [3,4].

### I.1.1.2. Carburation du tungstène

La poudre de tungstène est mise à réagir avec du carbone à des températures entre 1300 et 1700°C La taille particulière moyenne et la distribution de taille de la poudre W de départ déterminent la taille des particules et la distribution de taille de WC

L'opération de carburation a lieu généralement dans des nacelles en graphite en mouvement dans le sens contraire d'un débit d'hydrogène sec. On obtient ainsi une poudre constituée de grains facettés de carbures de tungstène avec une répartition granulométrique resserrée.

Le composé W<sub>2</sub>C qui se forme en phase intermédiaire peut subsister en quantité non négligeable. Dans ce cas, la qualité des carbures cimentés élaborés sera fortement altérée

La figure (I-1) présente la carburation du tungstène

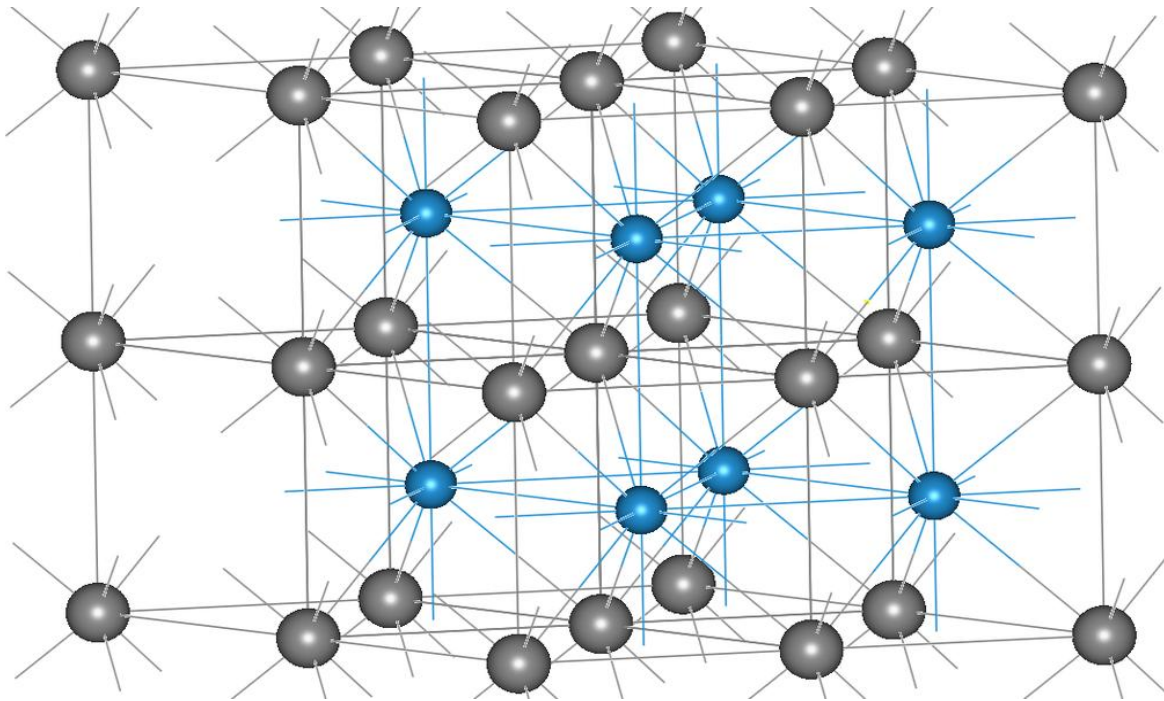


Figure I.1 : carburation de tungstène

### I.1.2. Préparation de la poudre de cobalt

Cette poudre métallique est fabriquée industriellement par la réduction par l'hydrogène à une température variant entre 600 et 800 °C d'un mélange d'oxydes de cobalt ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). On obtient des grains de poudre de forme irrégulière, d'une taille moyenne de 2 à 5  $\mu\text{m}$  et qui ont une forte tendance à s'agglomérer

Une autre voie d'obtention de la poudre de cobalt a été développée ces dernières années. Elle consiste à réduire (à 210°C) l'hydroxyde cobalt ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) par un mélange d'éthylène et de diéthyle-glycol. La poudre obtenue est caractérisée par une grande pureté et présente une répartition granulométrique étroite (0,3  $\mu\text{m}$  à 4 $\mu\text{m}$ ) les grains de la poudre sont de forme sphérique et ne sont pas agglomérés l'utilisation de la poudre de cobalt obtenue par ce procédé conduit à une meilleure répartition du liant et une forte réduction de la microporosité résiduelle dans les carbures cémentés.

### I.1.3. Préparation des mélanges WC-Co

#### I.1.3.1. Broyage

Les poudres de carbure de tungstène, de cobalt et d'autres constituants s'il y a lieu, doivent être mélangées selon les proportions de la nuance de carbure cémenté à élaborer.



La préparation du mélange est l'une des étapes fondamentales du procédé de fabrication des carbures cimentés. Cette opération a pour but de réaliser un mélange intime des constituants. La qualité du produit final est fortement liée à cette exigence. En effet, l'homogénéité du mélange de poudre ne peut pas être améliorée au cours des étapes ultérieures. Le mélange des constituants est généralement réalisé par broyage mécanique humide. L'ajout d'un liant lubrifiant comme le polyéthylène-glycol permet un bon écoulement des poudres et facilite leur mise en forme. Une bonne lubrification des poudres est obtenue quand on ajoute 750ml d'alcool pour 3kg de mélange de poudre WC et de Co. L'assemblage est conditionné dans une gaine contenant des agents broyats (billes) dont le poids total doit être entre 4 fois plus élevé que celui de charge du mélange. Le broyage est réalisé par rotation de la gaine autour d'un axe horizontal. L'opération de broyage provoque la désagglomération de l'agrégat de poudre et conduit par la suite à une répartition de plus en plus homogène du cobalt dans le mélange. L'inconvénient majeur du broyage à billes est sa longue durée. Un bon mélange des constituants n'est réalisé qu'après deux ou trois jours de broyage [3,4].

### **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 sont dissous ce liant organique, subit une opération de séchage-granulation. Le liquide est pulvérisé en fines gouttelettes dans une chambre de séchage où circule de l'azote chaud. Les gouttelettes sont séchées, et on récupère des granulés de diamètre variant de 40 à 200  $\mu\text{m}$ , 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 présente 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. La densité apparente des mélanges granulés varie de 2,8 à 3,5  $\text{g/cm}^3$

### **I.1.4. Procédés de densification des poudres**

Le principe de cette technique repose sur la combinaison d'une presse uniaxiale (à effet simple ou à double effets), et d'un passage de courant pulsé de forte intensité (jusqu'à 10.000A) sous faible tension (inférieure à 50 V). L'une des particularités est que la pression appliquée est relativement peu élevée (30 à 150 MPa). Un autre avantage réside dans la rapidité du procédé lui-même puisque la densification est réalisée à l'échelle de la minute, comparativement à l'heure

pour les procédés classiques de densification. Il convient également de noter qu'une automatisation de procédé a été réalisée et développée par Sumitomo Coal Mining. Dans une première étape on procède à la consolidation des mélanges et on termine par l'opération de frittage qui permet au produit d'acquérir une tenue mécanique satisfaisante [7].

#### **I.1.4.1. Consolidation de mélanges de poudre**

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. Les outils de compression doivent être de haute pression et réalisé en carbure de tungstène afin d'éviter une contamination du produit.

Les mélange de poudres sont lubrifiés avant de procéder à leur compression. Le but recherché est d'aboutir à une densification du produit la plus homogène possible. L'ajout du lubrifiant permet de diminuer les frottements des grains entre eux et sur la paroi de la matrice.

L'élimination du lubrifiant (déliantage) est généralement réalisée lors de l'étape de pré-frittage en température.

D'autres techniques peuvent être utilisées pour la mise en forme de pièces et de composants à base de carbures cémentés. Il s'agit de la compression isostatique à froid. Le moulage par injections, l'extrusion à chaud et la compression isostatiques à chaud [4,7].

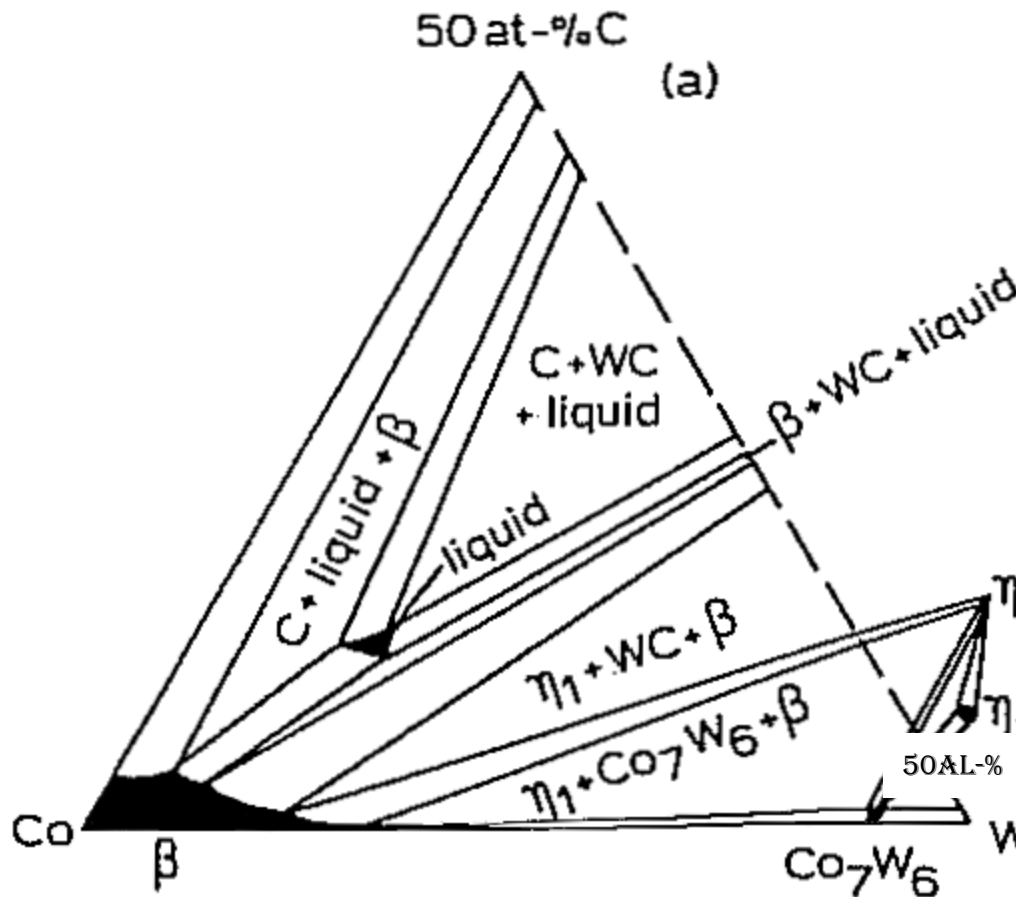
#### **I.1.4.2. Frittage**

Le frittage consiste en la consolidation de la "pièce à vert" par un traitement thermique. C'est cette étape qui confère à la pièce ses propriétés mécaniques, à travers le contrôle de l'évolution de la microstructure et de la densification. Le cycle thermique se déroule généralement en trois phases : une phase de chauffage à la température du frittage, ensuite une phase isotherme et finalement une phase de refroidissement. Il est indispensable de bien contrôler les vitesses de chauffage et de refroidissement afin d'éviter d'éventuelles fissurations dans la pièce fabriquée. A haute température, le palier isotherme permet le développement des cous entre les particules et la densification de la pièce, et entraîne parfois le grossissement des grains.

Le frittage des mélanges WC-Co est réalisé sous une atmosphère réductrice (hydrogène) l'opération débute par une étape déliantage la température dans l'enceinte de frittage est augmentée jusqu'à 800°C pour assurer une évaporation totale du liant et éviter le claquage des comprimés. La montée en température continue par la suite jusqu'à atteindre la température de

frittage qui est comprise entre 1350 et 1450°C suivant la teneur en cobalt des mélanges à densifier. Les carbures cémentés WC-Co présentent toutes les conditions pour être frittés en phase liquide : une température eutectique relativement basse, une bonne solubilité du solide dans le Liquide et un bon mouillage des grains par le liquide. La théorie classique du frittage en phase liquide part du principe que la densification se déroule en trois étapes (1960). Un retrait important existe avant même la formation du liquide eutectique. En effet, le Cobalt commence à se répartir entre les grains de carbure alors qu'il est encore à l'état solide, permettant ainsi une diminution de l'énergie interfaciale du système. Le broyage du mélange de poudres, préalable au frittage, joue un grand rôle dans la cinétique de densification en permettant le dépôt d'une couche de Co autour des grains de WC. Suite au chauffage de ce mélange de poudres, la formation de la phase liquide engendre une densification rapide du fait des forces capillaires exercées par le liquide sur les particules solides, c'est la première étape du frittage, appelée aussi étape de réarrangement. L'élimination des porosités survient du fait de la minimisation de l'énergie interfaciale du système, force motrice de la densification. Cette disparition progressive des porosités, des plus petites aux plus grosses, a pour conséquence l'augmentation de la viscosité du système solide/liquide et donc le ralentissement du phénomène de densification. Le taux de densification atteint grâce à l'étape du réarrangement des particules dépend de la quantité de liquide, de la taille des particules solides et de la solubilité du solide dans le liquide. Par exemple, les systèmes à particules plus fines aboutissent à un meilleur réarrangement. A la fin de cette étape, le système se présente sous la forme d'un empilement de grains de WC en contact baignant dans une phase liquide de cobalt. La densification se poursuit alors par des mécanismes de dissolution et de précipitation quand elle n'est pas encore complète. Une dissolution du solide se produit au contact entre les grains de WC sous l'effet de forces capillaires il s'ensuit une diffusion du solide à travers le liquide suivis d'une précipitation sur les zones libres des particules. Ce transfert de matière provoque un rapprochement des centres des grains de WC qui renforce la densification du système.

Les carbures cémentés les plus performants sont ceux constitués de deux phases : la phase de carbure constituée de grains facettés de WC liés entre eux par la phase métallique (solution solide de Co W et C) par conséquent, l'équilibre de carbone doit être impérativement assuré pour éviter la formation de phases nuisibles aux propriétés mécaniques du produit final. Comme on peut le constater sur la section isotherme du diagramme de phase W-C-Co de la figure (I.2), le domaine biphasé WC-Co-(W, C) est extrêmement étroit [1,2].

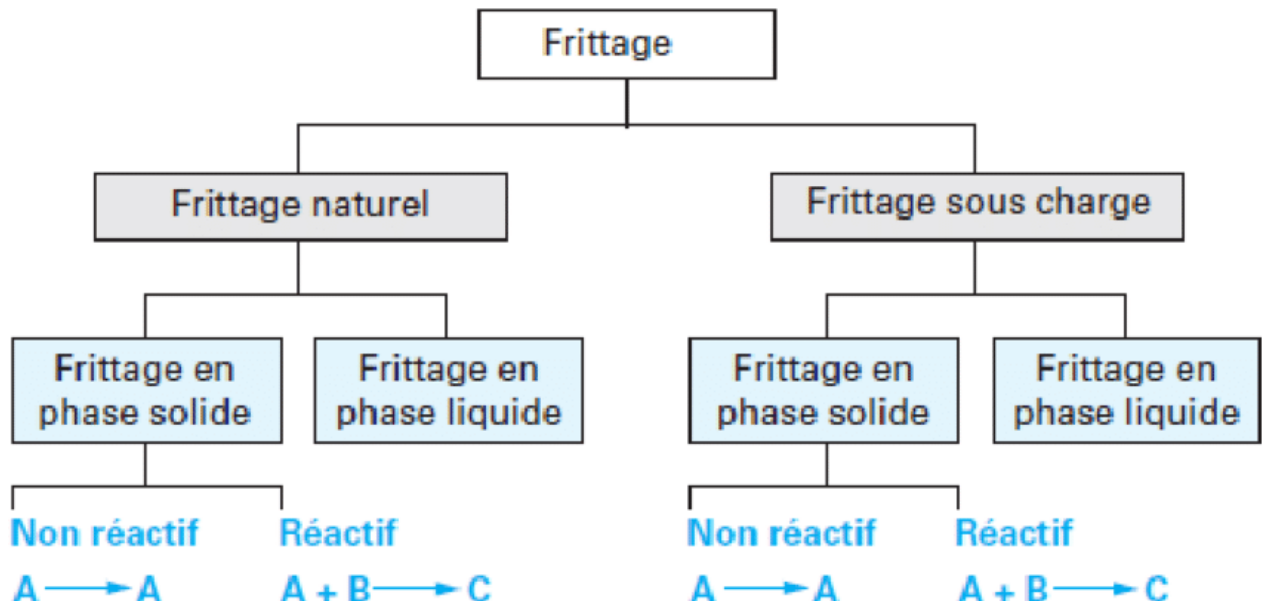


**Figure I.2** : section isotherme à 1260°C du diagramme de phase ternaire W-C-Co d'après urhenius [4].

#### I.1.4.2.1. Différents types de frittage

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage : naturel qui effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) et frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage. Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité théorique. D'un point de vue physico-chimique, on distingue deux types de frittage : frittage en phase solide et frittage en phase liquide. Si le matériau après frittage à la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif. Dans certains cas, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; le traitement thermique permet de former un nouveau composé chimique et de densifier ce nouveau matériau ; on parle alors de frittage réactif.

La figure (I. 3) présente les différents types de frittage.



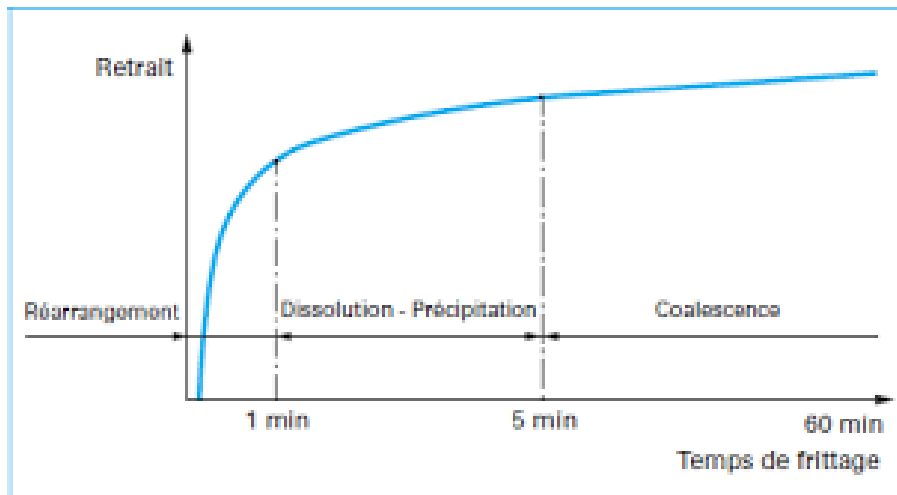
La figure I.3 : les différents types de frittage [5].

#### ➤ Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectrique, varistance, supraconducteurs), optique, voir biologiques.

#### ➤ Frittage en phase liquide

C'est un procédé d'élaboration des matériaux à partir d'une poudre ayant au moins deux constituants (la température de fusion de l'un des deux doit être inférieure à la température de frittage, dans le but de permettre l'apparition de la phase liquide qui densifiera le comprimé. Les mécanismes mis en jeu font intervenir des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement liquide par capillarité, de réarrangement des particules solides et l'élimination de la porosité. Lors du frittage en présence d'une phase liquide, On distingue trois étapes principales, correspondant successivement au réarrangement, à la dissolution précipitation et à la coalescence des grains figure (I. 4).



**Figure I.4** : Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase Liquide

[5]

#### • Réarrangement des particules

La première étape du frittage en phase liquide est caractérisée par une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau. Ce phénomène est lié à l'apparition de la phase liquide qui, jouant le rôle de lubrifiant, permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existant au sein de l'empilement.

#### • Dissolution-précipitation

A la fin du réarrangement, les particules forment un empilement de grains liés entre eux par un film de fluide. Le système ainsi formé ne peut évoluer par simple réarrangement. La densification se fait alors par les phénomènes de dissolution-précipitation. Les forces de pression créées par la capillarité augmentent la contrainte au sein des particules. Les parties en contact sont dissoutes, diffusent dans le liquide et précipitent sur les surfaces libres.

#### • Grossissement des grains (coalescence)

Cette étape appelée aussi "évolution microstructurale" est plus lente que les deux précédentes étapes, elle est caractérisée par : La formation de grains plus gros : Le rapprochement des grains au niveau des interfaces conduit à la naissance de gros grains. La Croissance des grains par dissolution-précipitation : Les petites particules dissoutes précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement. L'élimination de la porosité restante par diffusion vers la surface [8].

## I.2. Modélisation du frittage en phase liquide

La première étape du frittage avec phase liquide est le réarrangement des grains solides lorsque le liquide apparaît. Les forces capillaires dues aux ponts liquides entre les grains solides produisent un mouvement relatif des grains ainsi induit localement peut conduire à la densification globale du matériau ou au contraire à une densification localisée, c'est à dire à la formation d'amas relativement denses séparés par une porosité de grande taille, sans densification globale notable. Le facteur principale qui gouverne cette évolution est de nature physicochimique : la microstructure en amas est observée en l'absence de solubilité des grains dans le liquide (W-Cu, WC-Cu), alors qu'une bonne densification est observée lorsqu'une solubilité importante existe (matériaux élaborés industriellement comme W-Ni-Cu, W-Ni-Fe ou WC-Co). Une étude expérimentale réalisée au laboratoire sur le système W-Cu-Ni a montré qu'une très faible solubilité (<1%at.) suffit pour initier une densification globale significative la première question fondamentale et de savoir si la densification globale est le phénomène qui se produit spontanément, l'absence de solubilité ayant un rôle inhibiteur (solidification local, blocage sur des aspérités des grains,...), ou si au contraire la formation d'amas est le phénomène spontané, les phénomènes de mise en solution jouant alors un rôle « actif » pour assurer la densification [12].

### I.2.1. Rappel sur la thermodynamique

La thermodynamique est la science de la chaleur et des machines thermique ou la science des grands systèmes en équilibre d'une façon plus claire : la science qui étudie les phénomènes de transformation entre les deux formes d'énergie qui sont la chaleur et le travail à travers un système donné. Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

### I.2.1.1. Equation de Laplace

Dans le cas d'un matériau condensé de composition chimique homogène, l'équilibre mécanique s'exprime en fonction du grand potentiel que l'on écrira  $\varphi$  et qui est défini tel que :

$$\varphi = F - \mu n - PV + \gamma_s A_s \quad (\text{I.1})$$

Avec  $\gamma_s$  tension de surface,  $A_s$  l'aire de la surface libre du grain et  $F$  l'énergie libre ou énergie de Helmholtz  $\mu$  le potentiel chimique,  $n$  la quantité de matière,  $P$  la pression et  $V$  le volume. Considérons une sphère de rayon  $R$  d'un matériau condensé situé dans un milieu gazeux. L'idée est de déterminer le rayon de la sphère qui correspond à l'équilibre, c'est-à-dire qui minimise le grand potentiel  $\varphi$ . Le minimum est atteint lorsque la dérivée du grand potentiel par rapport au rayon est nulle, soit :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial R} = -(P_{in} - P_{ext}) \frac{\partial V}{\partial R} + \gamma_s \frac{\partial A_s}{\partial R} = -(P_{int} - P_{ext}) 4\pi R^2 + \gamma_s 8\pi R = 0 \quad (\text{I.2})$$

Ce qui donne la différence entre la pression à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère à l'équilibre  $\Delta P$  :

$$\Delta P = P_{in} - p_{ext} = 2 \frac{\gamma_s}{R} \quad (\text{I.3})$$

Cela revient à calculer le rayon pour lequel le travail des forces en présence est nul. Autrement dit, l'équilibre mécanique est atteint lorsque les forces de pression compensent exactement les forces induites par la tension de surface. Ainsi, la courbure de la sphère engendre une différence de pression entre le matériau condensé et l'atmosphère gazeuse. En appliquant ce principe à un solide délimité par une surface courbe quelconque, on obtient l'équation suivante :

$$\Delta P = \gamma_s \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \gamma_s 2k \quad (\text{I.4})$$

Avec  $R_1$  et  $R_2$  les deux rayons de courbures principaux et  $k$  est la courbure moyenne définie telle que :

$$K = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{I.5})$$

L'Équation (I.4) s'appelle la loi de Laplace. Elle montre qu'une surface courbe engendre une différence de pression par rapport à une surface plane. Le signe des rayons de courbure est positif pour une surface convexe 1 et négatif pour une surface concave 2. Ainsi, une courbure positive engendre une surpression en surface de la particule par rapport à une surface plane, et une courbure négative entraîne une pression négative (i.e. une force de traction par unité de



surface). Ce résultat fondamental est notamment à l'origine des phénomènes de capillarité et mouillage.

Dans le cas du frittage, c'est le gradient de contraintes dû aux variations de courbure qui est le moteur de la diffusion. Notons que, pour un grain solide, il convient d'utiliser le tenseur des contraintes  $\sigma$  à la place de la pression qui n'est plus définie. On trouve cependant, dans la littérature, des références à la pression dans un solide. Cette pression correspond alors à la moyenne de la partie hydrostatique du tenseur des contraintes.

Le phénomène de diffusion rencontre une résistance due à la mobilité des atomes qui est une propriété de chaque interface du cristal [4,5].

### I.2.1.2. Application de l'équation de Laplace au frittage

Au cours du 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 courbures des interfaces solide-liquide, solide-vapeur, et liquide-vapeur sur cet équilibre. En effet ci on considéré la figure (I.5), l'Etat I est constitué de deux phase en équilibre à la pression  $P_0$  : sa transformation à l'état II conduit à l'apparition d'un gradient de pression dans les phases, 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 équilibres représentés à la figure se traduit par :

$$V_A \Delta P_A = V_B \Delta P_B \quad (I.6)$$

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

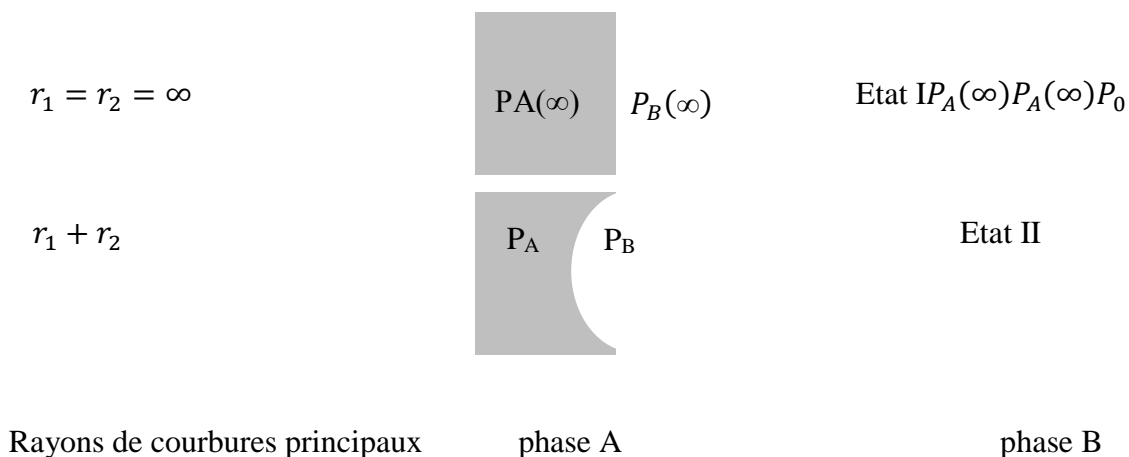


Figure I.5 : influence de la courbure de la phase A sur l'équilibre A-B [4].

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

$$P_A - P_B = \Delta P_A - \Delta P_B = \gamma_s \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I.7})$$

En combinant les équations (1.6) et (1.7), on obtient :

$$\Delta P_B = \frac{V_A}{V_B - V_A} \gamma_s \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I.8})$$

$$\Delta P_A = \frac{V_B}{V_B - V_A} \gamma_s \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I.9})$$

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 [4].

## I.2.2. Mécanisme de réarrangement

### I.2.2.1. Force motrice du frittage

L'origine thermodynamique du frittage est la réduction de l'énergie libre globale du système, qui est principalement l'énergie inter faciale totale dans un compact de poudre. Cette énergie découle de la contribution des interfaces solide-gaz, d'aire  $A_{SG}$  et de tension superficielle  $\gamma_{SG}$  et de l'apport des interfaces solide-solide aux joints de grains, d'aire  $A_{SS}$  et de tension superficielle  $\gamma_{SS}$ . La variation d'énergie libre du système au cours du frittage est donnée par la relation suivante :

$$E = \gamma_{SV}A_{SV} + \gamma_{LV}A_{LV} + \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{SS}A_{SS} \quad (\text{I.10})$$

Où  $A_{SV}, \gamma_{LV}, A_{SL}$  et  $A_{SS}$  désignent respectivement les aires des interfaces solide – vapeur, liquide – vapeur, solide – liquide et solide tandis que les facteurs  $\gamma_{SV}, \gamma_{LV}, \gamma_{SL}$  et  $\gamma_{SS}$  les énergies interfaciales correspondantes.

Dans un système monophasé, les interfaces solide-gaz sont plus énergétiques que les interfaces solide-solide. Deux solutions sont possibles pour abaisser l'énergie inter faciale totale dans une céramique :

- La diminution de l'aire des interfaces solide-gaz au profit des interfaces solide-solide moins énergétiques. Cette évolution s'effectue par la soudure des grains entre eux (création des joints de grains).

- La diminution de l'aire des interfaces solide-gaz grâce au grossissement moyen des grains (et donc la diminution du nombre de grains). Dans ce cas, on parle de mûrissement d'Ostwald.

Localement, le transport de matière est directement relié aux courbures des surfaces. La loi de Laplace donne la différence de pression entre deux phases séparées par une surface courbe :

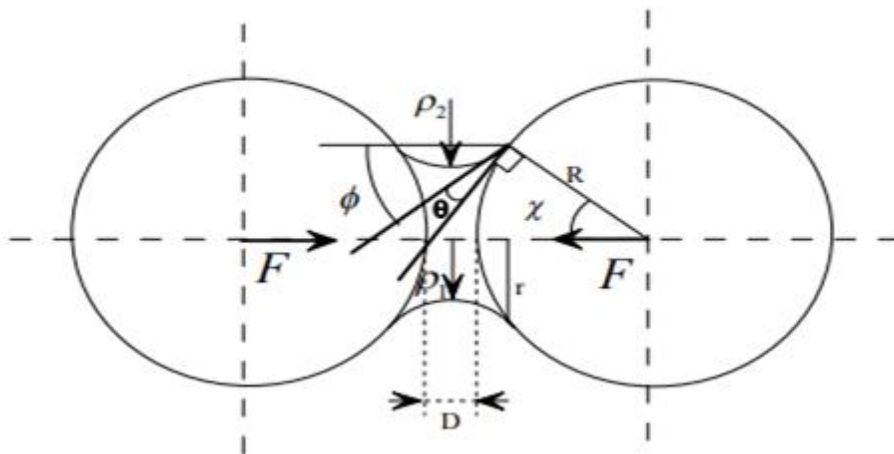
$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma_s \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right)$$

Dans cette expression,  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les rayons de courbure principaux de l'interface en un point donné et  $\gamma_s$  est la tension de surface. Les différences de pression entraînent au voisinage des surfaces concaves et convexes des concentrations de lacune respectivement supérieures et inférieures aux concentrations d'équilibre au voisinage d'une surface plane. Les gradients de concentration qui en résultent peuvent donc être considérés comme des forces motrices locales du frittage [3,6].

### I.2.2.2. 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

Une illustration du pont qui se forme entre deux particules de même taille est montrée à la figure (I-6)



**Figure I.6:** géométrie du pont qui se forme entre deux particules sphérique [7].

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

La force capillaire qui se développe entre deux particules à deux composantes. La première est due à la différence de pression  $\Delta P$  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

La différence de pression  $\Delta P$  est donnée par l'équation de Laplace

$$\Delta P = \gamma_{lv} \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{I.11})$$

Où  $\gamma_{lv}$  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 à exprimer la force capillaire par :

$$F = 2\pi r \gamma_{lv} \cos \phi - \pi r^2 \Delta P \quad (\text{1.12})$$

Soit :

$$F = 2\pi r \gamma_{lv} \cos \phi - \pi \gamma_{lv} r^2 \left( \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{I.13})$$

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

Les ongles de remplissage  $\chi$  et de mouillage  $\theta$  sont introduits dans l'expression de la force capillaire à partir de la considération géométrique suivante :

$$r = R \sin \chi \quad \text{Et} \quad \chi + \theta - \frac{\pi}{2} = \phi \quad (\text{I.14})$$

En définitif, on obtient :

$$F = 2\pi R \gamma_{lv} \sin \chi \sin(\chi + \theta) + \pi \gamma_{lv} R^2 \sin^2 \chi \left( \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (\text{I.15})$$

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

$$D = 2[\rho_2 \sin \phi - R(1 - \cos \chi)] \quad (\text{I.16})$$

En exprimant l'angle  $\theta$  en fonction des angles  $x$  et, on arrive à exprimer le rayon  $\rho_2$  selon la relation suivante :

$$\rho_2 = \frac{D/2 + R(1 - \cos x)}{\cos(x + \theta)} \quad (\text{I.17})$$

Le rayon  $\rho_1$  peut être évalué à partir :

$$\rho_1 = R \sin x - \rho_2 [1 - \sin(x + \theta)] \quad (\text{I.18})$$

Soit :

$$\rho_1 = R \sin x - \frac{D/2 + R(1 - \cos x)}{\cos(x + \theta)} [1 - \sin(x + \theta)] \quad (\text{I.19})$$

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 montrent que dans le cas d'une bonne mouillabilité ( $\theta$  petit), la force capillaire est intense et positive (attractive) quel que 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)

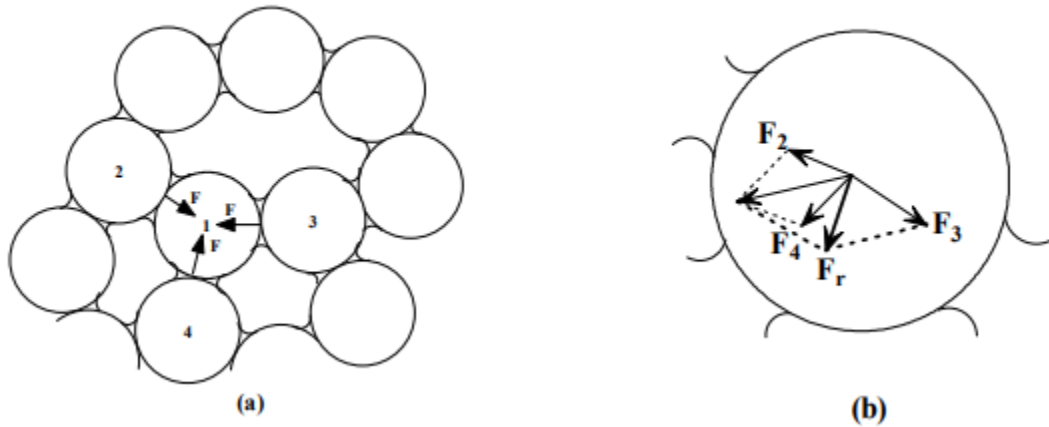
Dans ce qui suit nous analysons les paramètres qui influent le plus sur la densification à savoir la fraction volumique de la phase liquide et les quelques paramètres responsables du mécanisme de réarrangement [7,10].

### **I.2.2.3. Cinétique du processus de 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, le phénomène chimique 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 apparait et au degré de mouillabilité des particules solides

Les mécanismes responsables de retrait sont gouvernés par force capillaire qui s'exercent au niveau des points de contacts entre les particules de poudres.



**Figure I.7 :** Mécanisme de réarrangement par force capillaire [7].

L'empilement à deux dimensions de la figure (I.7) 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 force différentes,  $\vec{F}_1, \vec{F}_2, \vec{F}_3$  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.

Le retrait provoqué par le réarrangement des particules est très difficile à quantifier (grain 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 s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta L}{L_0} = K t^{1+a} \quad (I.20)$$

Où  $K$  est une constante caractéristique des conditions de frittage et  $a$  une constante très inférieure à 1 [7,10].

### I.2.3. Mécanisme de dissolution précipitation

À l'issue du réarrangement granulaire, les particules en contact sont séparées par un mince film de liquide. Un phénomène de dissolution - précipitation tend alors à faire disparaître la courbure des interfaces solide - liquide, qui consiste à :

- \* une dissolution des grains à l'interface solide-liquide
  - \* au transfert des espèces dissoutes dans le liquide par diffusion
- \* leurs précipitations sur les surfaces libres.

Ce mécanisme favorise le processus de densification par transport rapide de matière avec rapprochement des centres des grains. Lorsque l'empilement des particules ne peut plus évoluer par simple réarrangement, les effets de la solubilité et de la diffusion via le liquide deviennent dominants. Les équilibres thermodynamiques locaux régissent le transport de matière via un mécanisme de dissolution précipitation. Ces phénomènes de dissolution et de précipitation permettent la poursuite de la densification. La dissolution-précipitation se déroule en trois étapes : la dissolution à l'interface solide/liquide, le transfert des espèces chimiques dissoutes via le liquide (diffusion) et précipitation [8,4].

#### a) Dissolution à l'interface solide/liquide

Lorsqu'un solide a une certaine solubilité dans le liquide, la dissolution du solide vers la phase liquide s'accompagne d'une accommodation de la forme et se fait préférentiellement au niveau des aspérités des particules, zones convexes à fort potentiel chimique ou zones en compression. La solubilité du solide dans le liquide est plus élevée aux points de contact, les forces capillaires mettant le solide en compression.

La taille des particules a un effet sur la solubilité (Équation I-21) :

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{4\gamma_{sl}\Omega}{DKT} \quad (\text{I.21})$$

Où  $c$  est la solubilité des particules,  $c_0$  est la solubilité du solide présentant une surface plane,  $\gamma_{sl}$  est la tension interfaciale solide-liquide,  $\Omega$  est le volume atomique ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $D$  est le diamètre des particules,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue. La solubilité des particules est inversement proportionnelle à leur taille.

**b) Transport des espèces chimiques dissoutes**

Le transport de matière via la phase liquide se déroule à des cinétiques plus élevées que celles observées en voie solide. Pour le frittage en phase liquide classique, la présence de gradients de concentration d'espèces chimiques dans le liquide favorise leur transport par diffusion.

**c) Précipitation**

Les espèces dissoutes précipitent soit dans des zones en tension à faible potentiel chimique ou sur des particules plus grosses, ce qui équivaut alors à du mûrissement d'Ostwald.

Trois modes de densification sont possibles au cours de la dissolution-précipitation

➤ L'aplatissement des contacts : Le modèle de densification par dissolution précipitation proposé par Kingery<sup>41</sup> suggère que (i) la densification passe par une dissolution préférentielle du solide aux points de contact qui provoque l'aplatissement des contacts, et que (ii) la matière transportée par la phase liquide précipite au niveau des cous. La croissance du cou s'accompagne donc d'un retrait.

➤ Le mûrissement d'Ostwald : Ce mode implique la dissolution de petites particules suivie d'une précipitation sur les plus grosses. Ces dernières grossissent avec une accommodation de forme. Le mécanisme de transport prédominant est la diffusion d'espèces dans le liquide. Ce mode permet de combler efficacement la porosité, mais ne conduit pas forcément à un rapprochement des centres de particules.

➤ Croissance du cou entre deux particules par diffusion à l'état solide le long d'un film liquide très fin Ce mode est très important dans le cas où le frittage de particules solides est accéléré grâce la présence d'une phase liquide en très faible quantité uniformément répartie. La densification s'effectue avec un rapprochement des centres, donc avec un retrait. Le processus d'allongement du cou s'arrête lorsqu'un équilibre entre la taille des grains et l'angle dièdre est atteint. Ce mécanisme est souvent négligé car il engage en partie une diffusion aux joints de grains dont la cinétique est inférieure à la diffusion via un liquide, mais ne peut pas être négligé lorsque le solide est très peu soluble dans la phase liquide

**I.2.3.1. Force motrice du mécanisme de dissolution-précipitation**

A la fin de l'étape de réarrangement, on se trouve avec un empilement de grains en équilibre mécanique. Les forces capillaires exercées par le liquide ont pour effet de mettre le squelette solide en compression. Les forces sur les contacts entraînent un aplanissement des grains par dissolution préférentielle aux contacts ou par diffusion aux joints de grains. Cet aplanissement des grains produit un retrait par rapprochement des centres, ou une densification



par remplissage des pores. Lorsque l'équilibre est atteint le système ne peut évoluer que par grossissement des grains, ce qui augmente le rayon du pore critique, les pores vont alors se remplir séquentiellement au fur et à mesure que les grains grossissent d'où l'importance de la densification à cru. Jusqu'à ce que le liquide ait dissout assez de solide pour être saturé, un réarrangement massif des particules se produit, accentué par la dissolution des particules (en surface pour les plus grosses, complète pour les plus fines) et l'action lubrifiante du liquide. L'application de la loi de Laplace permet d'évaluer la pression négative qui apparait dans chaque pore de rayons R

$$P_0 = -\gamma_{LV} \left( \frac{2}{r_p} \right) \quad (\text{I.22})$$

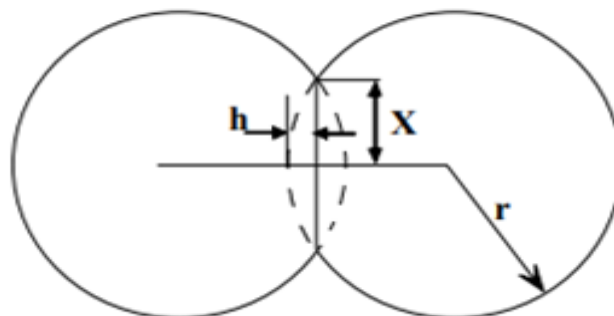
### I.2.3.2. Equation de mécanisme de dissolution précipitation

Quand la pression  $P_0$  met le système de particules en compression un élargissement de la surface de contact se produit. il est donc tout à fait raisonnable de considérer que la pression efficace sur les contacts soit inversement proportionnelle au rapport de l'aire de contact sur la surface totale de la particule [4]

$$P_{eff} = \frac{k_2}{x^2/r^2} P_0 \quad (\text{I.23})$$

Où  $r$  et  $x$  représentent respectivement les rayons moyens des particules et des contacts.

La simulation de la cinétique de densification au cours du deuxième stade est basée sur le modèle à deux sphères sécantes comme l'illustre la figure (I.8).



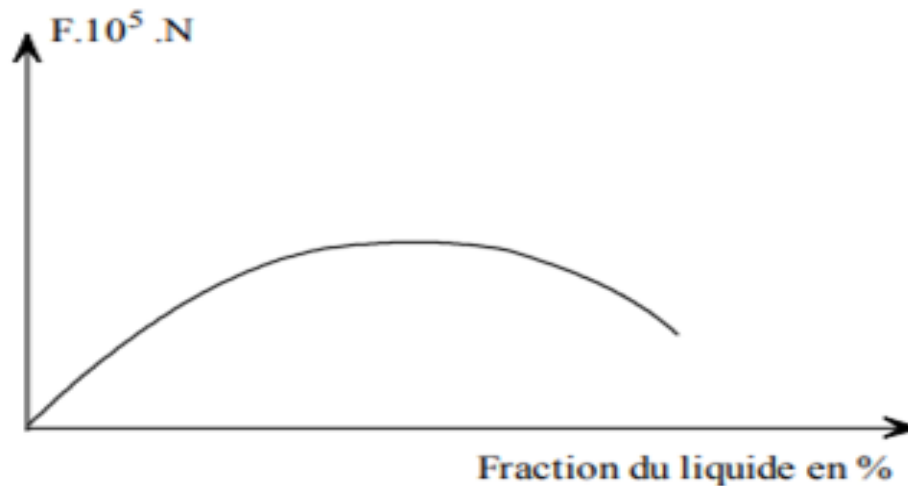
**Figure. I.8:** Illustration de l'aplatissement des contacts et du retrait par dissolution-précipitation

[10].

## I.2.4. Paramètre principaux du frittage avec phase liquide

### I.2.4.1. Fraction volumique du liquide

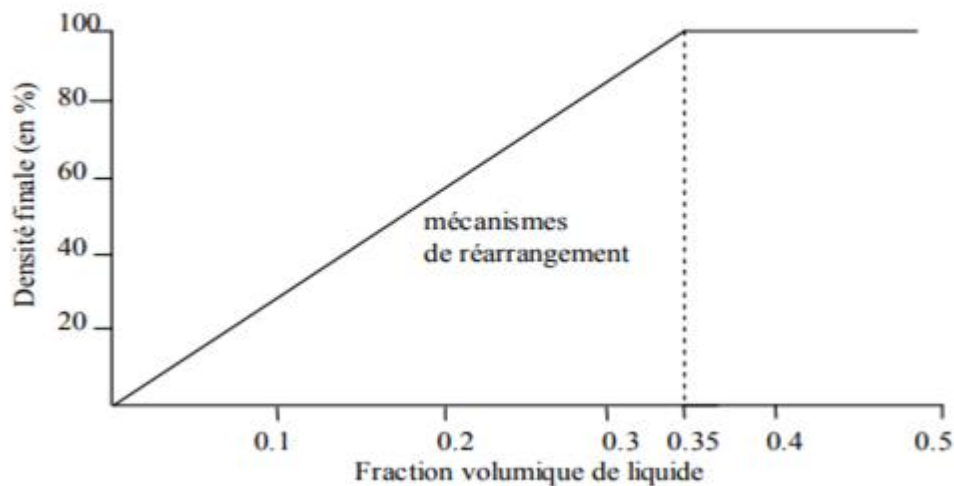
L'influence de la fraction volumique de la phase liquide sur l'intensité moyenne des forces capillaires a été étudiée. On admet que la force capillaire varie en fonction de la fraction volumique de la phase liquide selon la courbe de la figure (I.9).



**Figure I.9:** Aspect de la variation de la force  $F$  en fonction de la quantité de la phase liquide [7].

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 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 Kiger.



**Figure I.10:** évaluation de la densité en fonction de la fraction volumique du liquide dans un système biphasé en frittage avec phase liquide [7].

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

Dans le cas du carbure cémenté 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 [7,10].

#### I.2.4.2. Atmosphère du frittage

L'atmosphère sert de protection contre l'influence de l'oxygène et la vapeur d'eau qui sont responsables de la formation d'un film superficiel d'oxyde sur les particules, film qui change complètement la mouillabilité du solide. La protection peut être obtenue par :

- ♣ Un gaz inerte purifié qui réduit la pression partielle d'oxygène et de la vapeur d'eau, empêchant ainsi l'oxydation, mais un tel gaz ne peut briser le film d'oxyde préexistant ;
- ♣ L'hydrogène qui réduit de nombreux film d'oxyde, améliorant et accélérant ainsi le frittage puisque la surface est propre ;( on l'utilise dans le cas des carbures cémentés)
- ♣ Le vide qui est une protection passive d'une part puisqu'il ne réduit pas le film d'oxyde, mais active d'autre part puisqu'il favorise l'évaporation du film et des gaz adsorbés, ainsi que les gaz remplissant les pores provoquant ainsi une accélération du frittage [9].

### **I.2.4.3. Température**

La température joue un rôle important dans le processus de frittage avec une phase liquide une augmentation de la température de frittage conduit à un accroissement de la solubilité a une meilleure mouillabilité de la phase solide par le liquide. Il s'en suit une accélération du processus et par conséquent une modification de la microstructure du produit final, dans le cas des carbures cémentés WC-Co une augmentation de la température renforce la dissolution du tungstène et du carbone la phase liquide occupe un plus grand volume les forces capillaires deviennent fortes et permettent à la densification d'atteindre la valeur maximale

La température fait augmenter rapidement la vitesse du frittage que l'on peut caractériser par la valeur du retrait. Cependant, les températures très élevées, par rapport à la température de fusion, ne sont pas toujours utilisées car elles provoquent des déformations des pièces par fluage.

#### **➤ La durée de l'opération de frittage**

Comprend la montée et le maintien en Température ainsi que le refroidissement. La montée en température est assez lente Pour permettre l'évacuation du lubrifiant puis un maintien à la température maximale tel que la durée de parcours dans le four est de 2 à 4 h. La durée du processus de frittage représente le temps nécessaire pour atteindre une densification complète du matériau. Elle dépend de plusieurs paramètres, mais elle Est dominée par la fraction volumique du liquide et de la température de frittage [3].

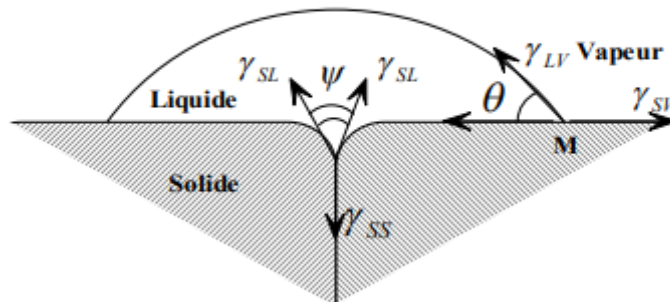
### **I.2.4.4. La solubilité**

Une solubilité du solide dans la phase liquide augmente la densification à la deuxième étape de frittage. la densification d'un agrégat de poudre s'opère essentiellement par les mécanismes de réarrangement et de dissolution précipitation. Ces deux mécanismes sont fortement activés quand est optimisés ces conditions de frittage peuvent conduire à une densification totale du système le système à fritter est constitué de composants présentant un inter solubilité appréciable. En effet, le liquide qui se forme à la température de frittage permet dans ce cas de dissoudre les zones solides en contact et les aspérités de surface des particules. Le réarrangement des particules se trouve alors facilité et la densification se poursuit pour dissolution précipitation [1].

### **I.2.4.5. La 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.

Le mouillage d'un solide par un liquide est illustré à la figue (I.11) ou trois interfaces possibles sont représentées avec leur tension superficielle.



**Figure I.11:** schéma de principe du mouillage d'un solide par du liquide [10].

On remarque que l'angle de mouillage  $\theta$  définit une ligne triphasée solide-liquide-vapeur dont l'équation d'équilibre est :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (\text{I.24})$$

La ligne triphasée solide-solide-liquide, est quant à elle définie par l'angle son équilibre se traduit donc par :

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos \left( \frac{\psi}{2} \right) \quad (\text{I.25})$$

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  $\gamma_{sv}$  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 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  $\psi$  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  $\Psi$  est important uniquement dans le stade final de densification où les contacts entre particules solides sont plus nombreux.

Par conséquent le rôle de  $\theta$  est beaucoup plus important que celui de  $\Psi$  durant le premier stade de frittage.

Les considérations précédentes montrent que aussi que la densification par réarrangement capillaire est d'autant plus importante que  $\theta$  est plus petit ( $\gamma_{sv}$  est élevée). Dans ces conditions, l'intensité des forces capillaires mises en jeu dans le système est très élevée [7, 10].

### I.3. Influence d'une contrainte externe sur le frittage avec phase liquide

A l'aide de mesures expérimentales, Kingery et al. [10] ont montré que l'application d'une contrainte dans un système de frittage en phase liquide permet d'augmenter l'importance de la densification du compact par réarrangement, le taux de dissolution aux zones de contact entre les particules et aussi la déformation plastique. L'augmentation de l'un ou l'autre phénomène dépend des caractéristiques du système et de la pression appliquée. Les cinétiques de densification se retrouvent ainsi augmentées vu que le coefficient de diffusion de matière en phase liquide est plus élevé que celui de la phase solide. L'expression du retrait volumique lors du frittage sous contrainte en présence d'une phase liquide est donnée par l'équation (I.26).

$$\left(\frac{1}{3} \frac{Dv}{v_0}\right)^3 = \frac{24k_2\delta D_L C_0 V_0}{D^3 RT} \left(\frac{4\gamma_{lg}}{k_1 D} + P\right) t \quad (\text{I.26})$$

Où  $Dv/V_0$  est le retrait volumique,  $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes géométriques,  $\delta$  est l'épaisseur du film liquide entre deux particules solides,  $D_L$  est le coefficient de diffusion du solide dans le liquide,  $C_0$  est la solubilité du solide dans le liquide,  $\gamma_{lg}$  est l'énergie superficielle de l'interface liquide-gaz,  $D_V$  est le diamètre initial des particules,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température absolue et  $P$  est la pression appliquée.

L'application d'une contrainte lors du frittage augmente la pression de contact entre les particules, fournissant au système une énergie supplémentaire contribuant à la densification via des mécanismes de transport de matière par fluage et quelquefois avec des déformations plastiques. Pour le stage final du frittage, deux hypothèses sont proposées pour expliquer le mécanisme de fermeture des pores : (i) ceux-ci sont considérés comme étant une concentration de lacunes éliminées par migration à travers tout le matériau ou (ii) les pores sont fermés par un mécanisme de fluage en volume de type Nabarro-Herring. La présence d'une phase liquide lors du frittage sous contrainte permet d'amplifier les cinétiques de densification et les retraits

volumiques des matériaux ; cela essentiellement grâce à des transports de matière rendus plus rapides par l'intermédiaire du liquide [4, 8].

***CHAPITRE II***  
***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

Dans ce chapitre nous précisons les caractéristiques des poudres WC et de Co utilisées puis nous décrivons les différentes techniques qui nous ont permis de fabriquer les deux types de carbures étudiés dans le cadre de ce travail.



## II.1. Préparation des poudres de tungstène et de cobalt

La préparation des poudres de base est réalisée dans le laboratoire de l'unité industrielle ERIS de Batna. C'est la première étape du processus d'élaboration de matériaux à partir des techniques de la métallurgie des poudres. 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 [7].

Les poudres de base utilisées dans l'élaboration des alliages WC-Co étudiés sont celles du tungstène, du cobalt et du noir de carbone. 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 grains 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 $\mu$ m [4]

Le tungstène se trouve dans la nature sous deux formes : la wolframite (tungstate de fer et de manganèse) ou (Fe, Mn) WO<sub>4</sub> et la scheelite (tungstate de calcium) ou CaWO<sub>4</sub> [3]. Après un enrichissement par des moyens physiques et mécaniques, l'oxyde de tungstène très pure WO<sub>3</sub> 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 à 750°C du trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub> dans un lit fluidisé d'hydrogène, la carburation des grains tungstène est réalisée à l'aide d'une quantité prédéterminée de noir de carbone pour obtenir une poudre de WC de composite 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°C et 1500°C.

## II.2. Mélange des poudres

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 de la nuance désirée. Les mélanges sont réalisés par broyage à billes, pour obtenir un mélange le plus homogène possible. Le rajout de l'alcool éthylique (100 ml pour 500g de mélange) facilite le mélange et minimise 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. 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. L'homogénéisation des mélanges dépend des paramètres tels que le nombre de boulets, la durée du broyage et la vitesse de rotation du broyeur.

### **II.3. Densification des mélanges**

#### **II.3.1. Consolidation 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 [10].

#### **II.3.2. Frittage simple**

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 [7].

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.

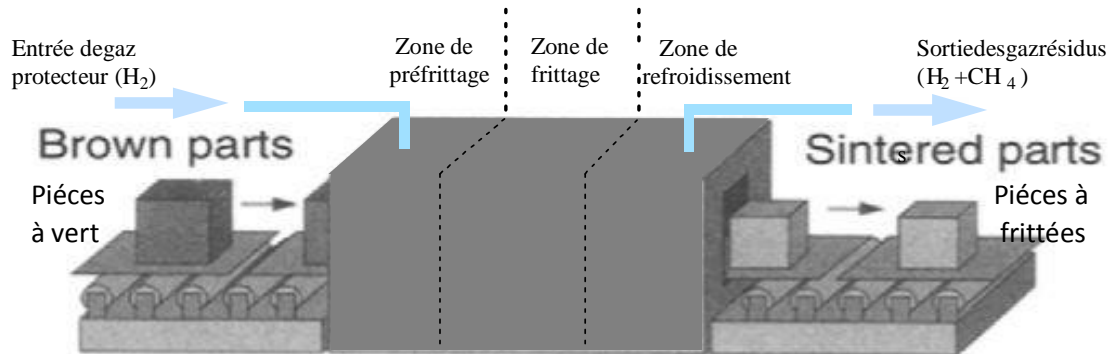
Dans la première étape, la température du comprimé est portée à 800°C pour éliminer tous les composés organiques rajoutés aux mélanges. Cette opération de déliantage est d'une durée de quatre heures, celle-ci est suivie d'une deuxième montée de même durée pour porter la température du comprimé 1340°C (l'eutectique) [4].

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. Figure (II.1).



**Figure II.1** Schéma de principe d'un four de frittage conventionnel [12].

### II.3.3. Compression isostatique à chaud

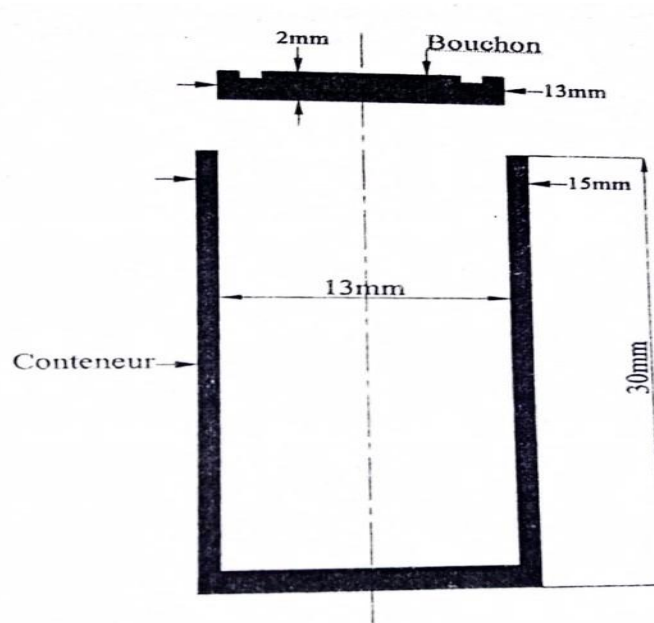
La compression isostatique à chaud est un procédé très puissant, sa technique est mise en œuvre pour améliorer la densification d'agglomérées obtenus par frittage conventionnel [4,7]. Ou bien le plus souvent pour fabriquer des matériaux à partir des poudres enfermées dans des conteneurs scellés sous vide.

#### II.3.3.1. Encapsulation des poudres

Le conditionnement des mélanges des poudres de carbures de tungstène et de cobalt est réalisé dans des conteneurs avec bouchons.

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).



**Figure II.2** : dimension du conteneur en titane et de son bouchon [12].

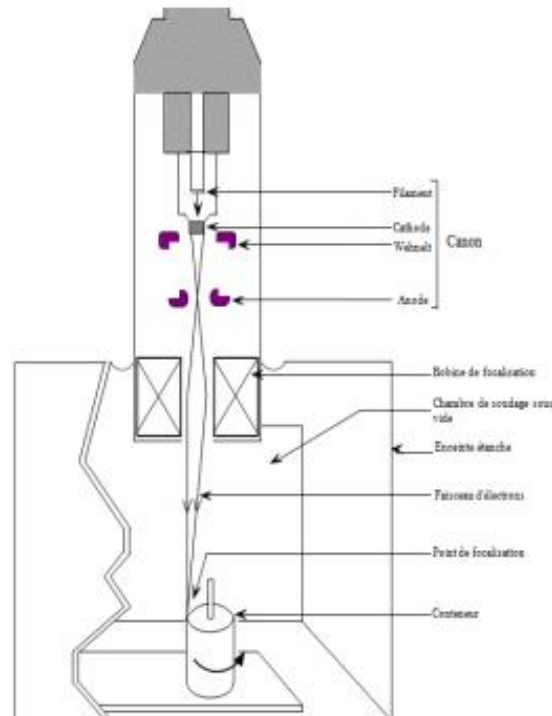
Le remplissage des conteneurs s'effectue à l'aide d'une presse pour forcer l'écoulement des grains de poudre les uns par rapport aux autres, afin de donner un empilement le plus compact à la poudre et obtenir le remplissage le plus homogène possible du conteneur, elles sont tassées par vibration. Le bouchon est ensuite parfaitement ajusté par compression uni axiale 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.3.3.2. Soudure par faisceau d'électron

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 Figure (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.

La technique de soudure par bombardement électrique permet de sceller les conteneurs sous un vide de  $10^{-3}$  mm Hg. 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.



**Figure II.3** : Schéma de principe de l'appareillage pour le soudage par faisceau d'électron [11].

### II.3.3.3. Compression isostatique à chaud

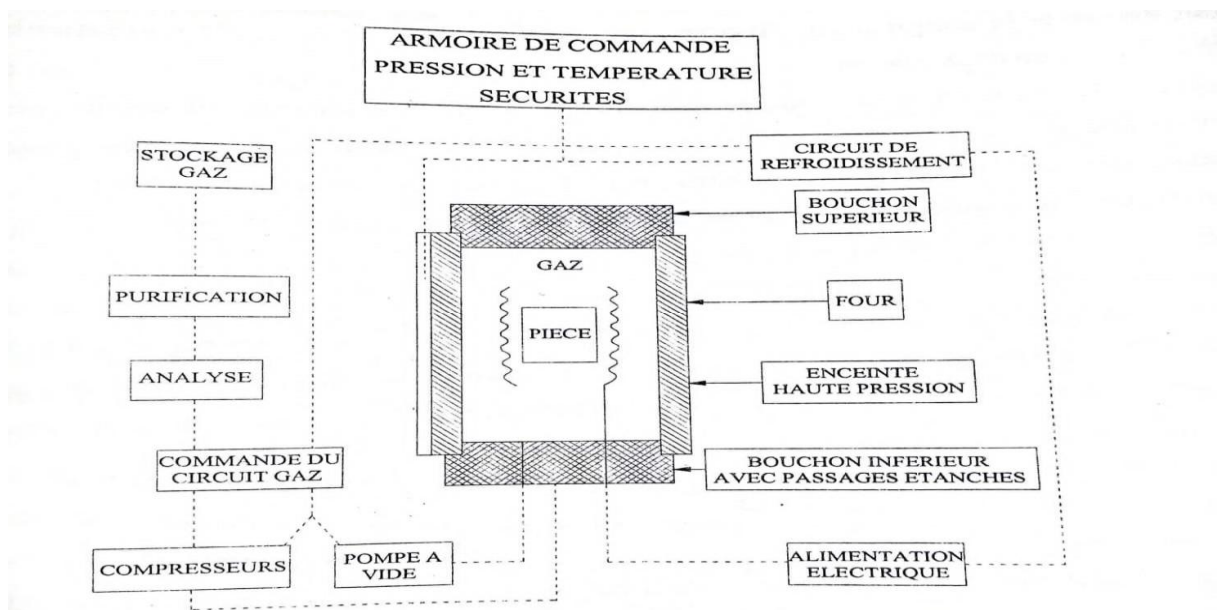
#### II.3.3.3.1. Principe

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 fabriquée par la société ACB de Nantes (France). 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.3.3.3.2. 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 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



**Figure II.4** : Schéma de principe de l'installation C.I.C [12].

### II.3.3.3.3. Réalisation des cycles de traitement

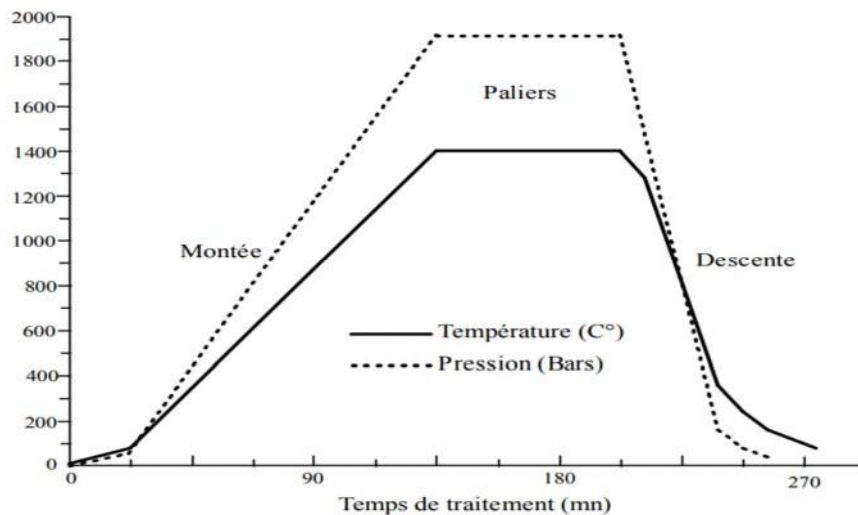
Un cycle de traitement est un ensemble d'étapes où la variation de la pression ou de la température est rigoureusement contrôlée. Ces étapes peuvent constituer des montées, des paliers ou des descentes. Le déroulement du cycle de traitement est régi par les programmes de pression et de température chargés 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 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.

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

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.



**Figure II.5** : cycle de traitement de compression isostatique à chaud [3].

## II.2. Etude des carbures cémentes

Les matériaux élaborés par frittage conventionnel et par C.I.C sont étudiés comparativement au plan macroscopique et microscopique. Nous exposons les diverses techniques expérimentales de caractérisation auxquelles il a fallu faire appel dans cette étude et leur domaine d'utilisation respectif.

### II.2.1. Essais mécaniques

Les essais mécaniques réalisés sont des essais de microdureté Vickers. Le microduromètre utilisé est de type SHIMADZU HMV 2000.

Les échantillons sont polis mécaniquement au papier abrasif puis à la pâte diamantée jusqu'à l'obtention d'une surface sans rayures

#### II.2.1.1. Le déroulement de l'essai de la microdureté SHIMADZU

Comme la montre la figure II.6, l'indentation de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un polygone en diamant avec une charge de 500g de force, cette dernière est appliquée pour un temps de 15 s.

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



**Figure II.6** : appareil de microdureté de type SHIMADZU

### II.2.2. Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet. Cette dernière est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface



d'un échantillon. Un faisceau d'électrons vient frapper la surface de l'échantillon générant l'émission d'un spectre de particules sous forme de rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X. Le traitement de ces différents rayonnements apporte de l'information sur la matière dont est constitué l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type JEOL 5600LV. Le filament est en tungstène et la tension généralement appliquée est de 20 KV. Les images sont formées à partir de la détection soit des électrons secondaires émis par l'échantillon ou des électrons rétrodiffusés. Les surfaces des échantillons ont été préparées par des polissages mécaniques successifs au papier abrasif et à la pâte diamantée [7, 10, 11].

Le microscope électrique à balayage est schématisé sur la figure suivante

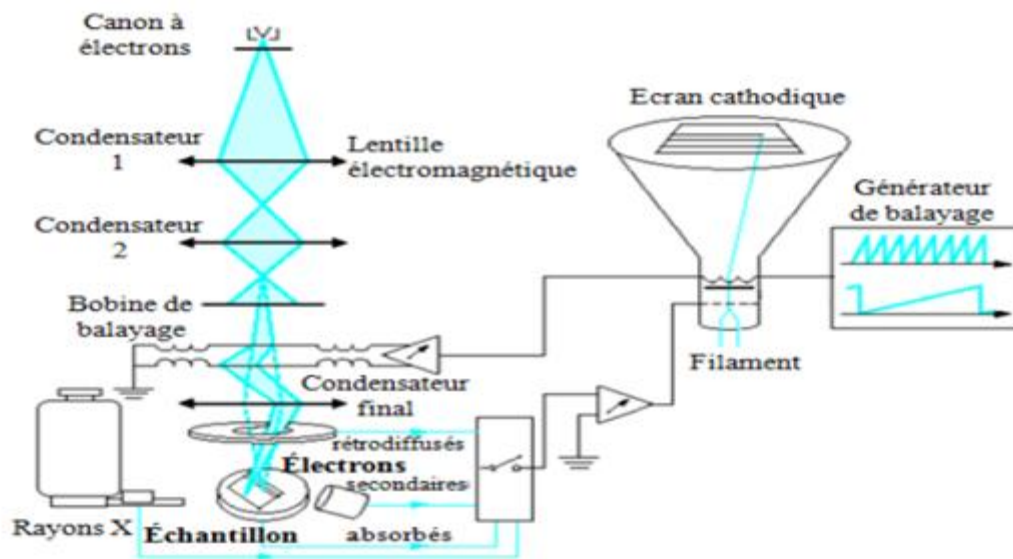


Figure II.7 : Description de l'appareil de MEB [10].

### II.2.3. Diffraction des rayons x

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation qui est maintenant bien connue et très courante. Le diffractomètre de rayons X par lequel toutes les analyses ont été effectuées est le Diffractomètre de type siemens D5005 avec une tension de 40KV une anticathode en cuivre (la raie  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\gamma_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$

- ✓ Les conditions habituelles sont :
- ✓ Un pas de  $0.02=2\theta$
- ✓ Temps de comptage différent de 5 à 12s

- ✓ Les plagues angulaires enregistrées ont été effectuées dans l'intervalle angulaire  $2\theta$  compris entre  $28^\circ$  et  $90^\circ$ .

Les résultats sont obtenus sous forme de spectres de raies caractéristiques des phases constitutives de l'échantillon analysé [4].

L'examen des spectres des échantillons caractérisés a permis d'identifier les phases prédominantes, les phases secondaires et celles apparaissant au cours des différents traitements.

## II.2.4-Analyse des profils de raies par diffraction des rayons X

L'étude de l'évaluation microstructurale est primordiale pour comprendre la variation de la tenue mécanique du matériau.

La diffraction des rayons X est basée sur la description de la forme et de l'intensité des raies ce qui nécessite la connaissance et l'interprétation des paramètres comme : la position angulaire  $2\theta$ , la largeur intégrale  $\beta$  du pic, la largeur à mi-hauteur  $B$  du pic, l'intensité maximale  $I_M$  du pic et le facteur de forme  $\phi$ .

### II.2.4.1. Elargissement des pics de diffraction

La microstructure intrinsèque du matériau va jouer un rôle important sur la position, l'intensité et l'élargissement du pic de diffraction. Ces facteurs microstructuraux sont, entre autres, les variations de compositions, l'état cristallin des phases, la répartition de ces phases cristallines, les défauts de structures tels que les dislocations, ou encore la taille et la forme des grains.

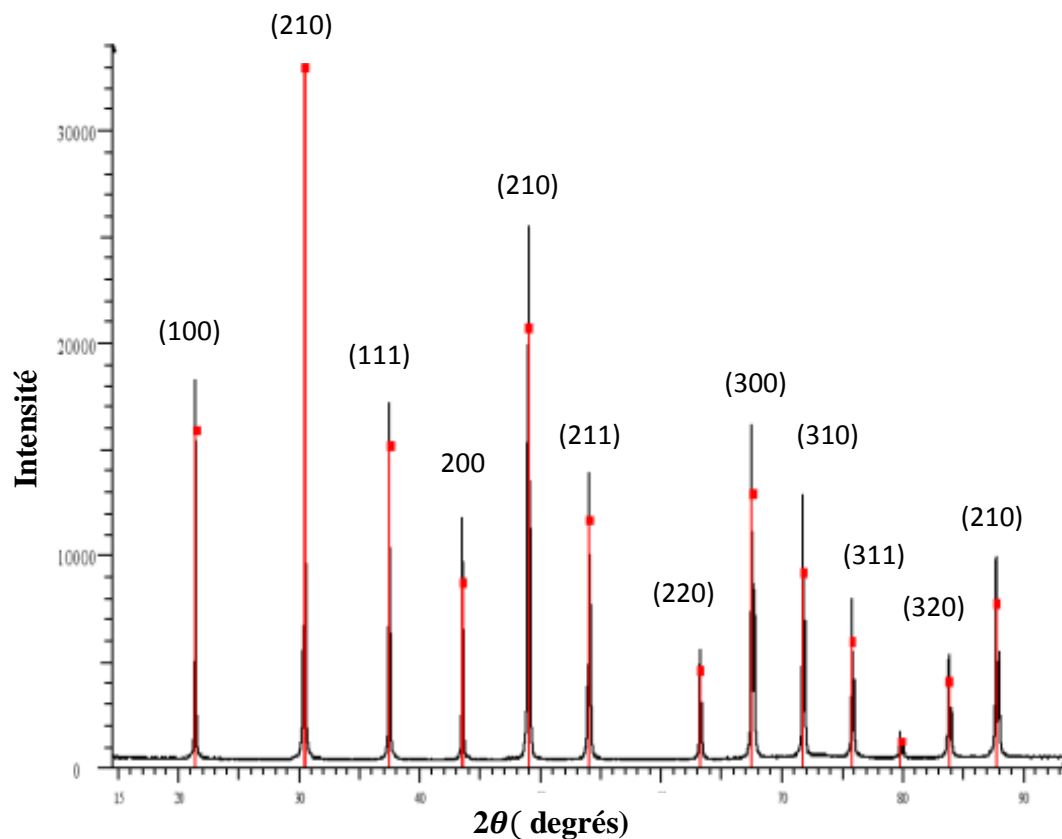
La largeur d'un pic de diffraction pourra être particulièrement analysée et reliée au taux de dislocations dans le volume de matière analysé. Ce taux de dislocations est aussi directement relié à la microdureté du matériau. Les analyses des largeurs de pic sont donc très riches en informations et doivent être étudiées dans le cas d'un matériau fortement perturbé par des déformations plastiques telles que celles rencontrées sur un matériau usiné ou grenailé.

De plus, l'élargissement des pics de diffraction est lié à la géométrie et aux paramètres d'acquisition du pic. Si un faisceau de rayons X frappait un monocristal infini parfaitement homogène, alors une seule et unique position  $\theta$ - $2\theta$  répondrait selon la loi de Bragg. Cependant, à cause des erreurs engendrées par la géométrie même du diffractomètre et du rayonnement, il est impossible d'obtenir cette unique position angulaire. De façon pratique, pour corriger cette composante instrumentale, il est nécessaire d'utiliser une poudre recristallisée, de taille de grain supérieure au micron et dont la position de diffraction est la plus proche possible de celle du

matériau étudié. Le pic instrumental est alors corrigé par la fonction instrumentale réalisée à partir de la poudre.

Les pics de diffraction d'un tel échantillon sont élargis sous l'action de trois effets :

- ❖ **Effet instrumental** : (fonction de la géométrie du faisceau incident, de la forme des fentes de réception, de la source spectrale). Peut être corrigé par déconvolution. Dans le cas présent, nous avons effectué un étalonnage de l'appareil en nous servant de l'étalon standard LaB<sub>6</sub> figure (II-8) ce matériau est supposé être constitué de cristallites de grande taille dans lesquels les défauts de position atomique sont en nombre très faible.
- ❖ **Effet des microdéformations** : il est associé aux défauts de position des atomes vis-à-vis du réseau cristallin idéal. Dans le cas présent, ces défauts sont créés sous l'effet de sollicitation externe (compression isostatique à chaud).
- ❖ **Effet de la taille des cristallites** : une diminution de la taille des cristallites ( $D$ ) entraîne un élargissement de diffraction. Sur un ensemble de pics de diffraction enregistré expérimentalement, après soustraction du bruit de fond et la déconvolution de l'effet instrumental, deux méthodes de calculs proposées par différents auteurs permettent d'évaluer la taille des cristallites et le taux de microdéformations [4,13].



### II.2.4.2. Modélisation des pics de diffraction

L'estimation des longueurs de cohérence données comme tailles moyennes des entités cristallisées dans la direction du vecteur d'onde diffusé a été obtenue par application de deux méthodes différentes : La méthode de Williamson-Hall, et Halder-Wagner [3 ,4]. Elles émettent toute l'hypothèse qu'un pic de diffraction expérimental Exp est le produit de convolution d'un profil dû à l'élargissement instrumentale Inst et d'un profil d'élargissement structural Stru relatif à l'échantillon analysé. En effet, lorsque la taille des cristallites est inférieure à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , on observe un élargissement des raies de diffraction. Dans tous les calculs qui seront menés par la suite, on retrouve un certain nombre de symboles dont les expressions ont toutes la même signification pour les deux méthodes de dépouillement employées :

- $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$  est la distance réticulaire dans le réseau réciproque et  $\lambda$  la longueur d'onde  
( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ )
- $B$  : la largeur angulaire à mi-hauteur ; son unité est le radian.

$B_{\text{Exp}}^*$ ,  $B_{\text{Inst}}^*$  et  $B_{\text{Stru}}^*$  Correspond respectivement aux largeurs à mi-hauteur expérimentale, instrumentale et structurale relatives à un pic dans l'espace du réseau réciproque ; unité en  $\text{\AA}^{-1}$  avec  $B^* = B \cos \theta / \lambda$ .

- $\beta$  : la largeur intégrale angulaire (rapport de l'aire du pic l'intensité maximale) ; unité en radian
- $\beta_{\text{Exp}}^*$ ,  $\beta_{\text{Inst}}^*$  et  $\beta_{\text{Stru}}^*$  : représente respectivement les largeurs intégrales expérimentale, instrumentale relative à un pic dans l'espace du réseau réciproque ; unité en  $\text{\AA}^{-1}$  avec  $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$
- $\varphi = \frac{B}{\beta}$  est le facteur de forme expérimentale d'un pic de diffraction.

D'après F.R Schoening l'intensité  $I(x)$  s'interprète comme un produit de convolution de fonctions de type gaussien et de type Cauchy, On admet que la taille des cristallites donne lieu à des élargissements de raies sous la forme de fonction Cauchy alors que les effets de désordre de position vis-à-vis du cristal idéal virtuel se traduisent plutôt par un élargissement de type gaussien.

Forme de Cauchy  $I_c(\gamma) = I_c(0) \frac{\beta_c^2}{\beta_c^2 + (\pi\gamma)^2}$  ; le facteur de forme  $\varphi_c = B_c / \beta_c = 2/\pi \approx 0.64$

Forme gaussienne :  $I_g(\chi) = I_g(0)\exp(-\pi\chi^2)/\beta_g^2$  le facteur de forme  $\varphi_g = B_g/\beta_g = 2\sqrt{\ln 2/\pi} \approx 0.94$  où  $\chi = \theta - \theta_0$ , étant la position angulaire du centre du pic de diffraction .

L'intensité résultante de ces différentes contributions est un produit de convolution de l'ensemble des fonctions propres à chaque phénomène. Deux fonctions gaussiennes  $f_{g1}$  et  $f_{g2}$  conduisent à un élargissement global  $\beta_g$  calculé selon l'expression :

$$\beta_g^2 = \beta_{g1}^2 + \beta_{g2}^2 \text{ deux fonction de Cauchy } f_{c1} \text{ et } f_{c2} \text{ conduisent à un élargissement global } \beta_c = \beta_{c1} + \beta_{c2}$$

Le produit de convolution mixte abouti à une largeur intégrale  $\beta_m$  calculé selon une expression dite parabolique  $\beta_m = \beta_c + \frac{\beta_g^2}{\beta_m}$

### II.2.4.3. Méthode d'analyse des profils de raies

#### II.2.4.3.1. Méthode de Williamson-Hall

La méthode de Williamson-hall est Classée parmi les méthodes simplifiées de déconvolution elle s'applique à des types de profils de raie résultant d'une combinaison linéaire des deux effets (taille des cristallites et taux de microdéformation). Cette méthode est de type purement Cauchy. On admet que l'élargissement dû à la taille des cristallites est constant dans le réseau réciproque et que celui du aux microdéformation varie linéairement avec la variable  $d^*$ .

La simple considération du facteur de forme suffit pour estimer le type de correction à appliquer :

Pour un facteur de forme  $\varphi$  proche de 0.64, la correction s'effectue comme si la raie de diffraction de l'échantillon était purement de type Gauchy :

$$\beta_{Stru}^* = \beta_{Exp}^* - \beta_{Inst}^*$$

Par contre, lorsque le facteur de forme  $\varphi$  est voisin de 0.94 alors, il est plutôt admis qu'une combinaison de type Gaussien donne un résultat plus juste :

$$\beta_{Stru}^{*2} = \beta_{Exp}^{*2} - \beta_{Inst}^{*2}$$

Enfin lorsque  $\varphi$  présente des valeurs intermédiaire  $0.64 \leq \varphi \leq 0.94$ , il est plus judicieux d'effectuer une soustraction de type parabolique Suivant l'expression :

$$\beta_{Stru}^* = \beta_{Exp}^* - \frac{\beta_{Inst}^{*2}}{\beta_{Exp}^*}$$

En modélisant le profil des raies par une fonction Cauchy. L'élargissement total à ce profil est alors de la forme suivante

$$\beta_{stru}^* = (\beta_{stru}^*)_{\langle D \rangle} + (\beta_{stru}^*)_{\langle \varepsilon \rangle} \text{ avec } (\beta_{stru}^*)_{\langle D \rangle} = \frac{1}{\langle D \rangle} \text{ et } (\beta_{stru}^*)_{\langle \varepsilon \rangle} = 2\varepsilon d^*$$

D'où  $\beta_{stru}^* = \frac{1}{\langle D \rangle} + 2\varepsilon d^*$  cette expression est celle de Williamson-hall. En traçant  $\beta_{stru}^*$  en fonction de  $d^*$ , on détermine  $\langle D \rangle$  et  $\varepsilon$  ; avec la correction instrumentale appliquée de type parabolique :

$$\beta_{Stru}^* = \beta_{Exp}^* - \frac{\beta_{Inst}^{*2}}{\beta_{Exp}^*}$$

## ***CHAPITRE III***

### ***RESULTATS ET DISCUSSION***

Nous donnons dans ce chapitre, les caractéristiques des mélanges de poudre de carbures de tungstène et de cobalt. On présente également les caractéristiques des matériaux obtenus par les différentes méthodes d'élaboration, le frittage en phase liquide, la compression isostatique a chaud, les résultats obtenus seront discutés.

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

La détermination des caractéristiques des poudres nous permet de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent se produire lors du cycle de traitement de C.I.C. Les propriétés d'un produit élaboré par les techniques de la métallurgie des poudres dépendent des caractéristiques de la poudre de base. La détermination de l'influence des paramètres comme la teneur en carbone et la pureté de la poudre lors des différentes étapes de fabrication du produit, nécessite la caractérisation de la poudre de départ.

#### III.1.1. Composition chimique

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

Les échantillons WC-Co avec des pourcentages massiques de 11% ou de 20% en cobalt ont été obtenus par frittage en phase liquide ou 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 Pprime de Poitiers (France). Les compositions chimiques des mélanges de poudres obtenues sont indiquées dans le tableau (III-1).

Echantillon	% en masse des éléments	
	Carbone	Cobalt
WC-11%Co	5.1	11.2
WC-20%Co	4.9	20.1

**Tableau III.1** : composition des mélanges de poudres de base [4].

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage en carbone est inférieure à la teneur stœchiométrique qui est de 6,12% en masse de carbone dans les échantillons élaborés.

Deux échantillons de WC-Co avec des pourcentages massiques 11 et 20% en cobalt ont été élaborés par compression isostatique à chaud (CIC) à une température de 1420°C. et deux



autres échantillons de mêmes compositions ont été densifiés par CIC à une température de 1420°C. La pression utilisée est de 1950 bar [13].

### III.2. Condition expérimentales des échantillons élaborés par frittage en phase liquide

Une série de quatre échantillons à base de mélanges de poudres de carbures de tungstène et de cobalt ont été analysés chimiquement avant le procéder à leur densification par frittage en phase liquide et par compression isostatique à chaud, les conditions de traitement des trois mélanges utilisés sont précisées dans le tableau (III-2).

Mélange des poudres	Pré-frittage		Frittage	
	Température (°C)	Durée (h)	Température (°C)	Durée (h)
WC-11%Co	800	4	1420	2
WC-20%Co	800	4	1420	2

**Tableau III.2** : conditions de traitement des deux échantillons élaborés par frittage [4].

### III.3. Conditions expérimentale des échantillons élaborés par C.I.C

Les essais de compression isostatique à chaud ont été réalisée sur les deux mélanges de Poudres WC-Co. Le cycle de traitement C.I.C est régi par des programmes de pression et de température, le cycle C.I.C est un ensemble d'étapes ou en fait varier la température en gardant la même pression et la même durée de palier. Le cycle est un ensemble d'étapes ou la variation de la température et de pression est rigoureusement contrôlée. La montée en température est en moyenne de 15°C par minute et la montée en pression se fait à raison de 20 Bars par minute. Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le tableau (III.3). 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. un exemple de cycle de

traitement de compression isostatique à chaud utilisé pour élaborer les nuances de carbures cémentés étudiées est donné par la figure III.1. La réduction de la durée de traitement par C.I.C permet de limiter les effets néfastes du murissement d’Oswald et du mécanisme de dissolution précipitation sur les propriétés mécaniques du produit final. Le premier provoque un grossissement des grains des particules solides de WC et le second conduit à la formation de La phase  $\eta$  [13].

Mélange des poudres	Températures de traitement (°C)	de Pression de traitement (Bars)	Durée du traitement (h)
WC-11%Co	1420	1950	1
WC-20%Co	1420	1950	1

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

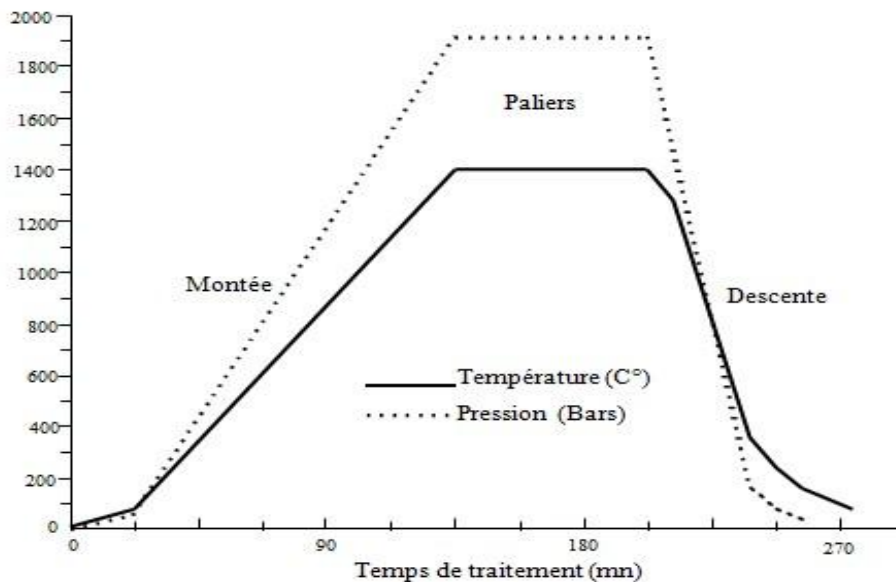


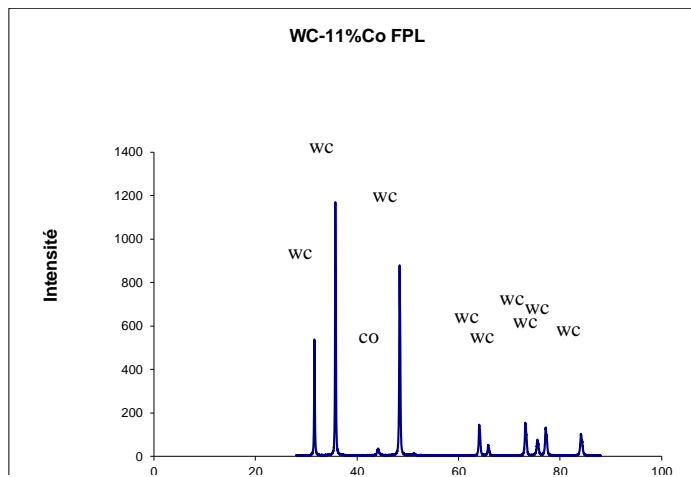
Figure III.1 : Cycle de traitement de compression isostatique à chaud [4].

### III.4. Caractérisation des différents matériaux élaborés

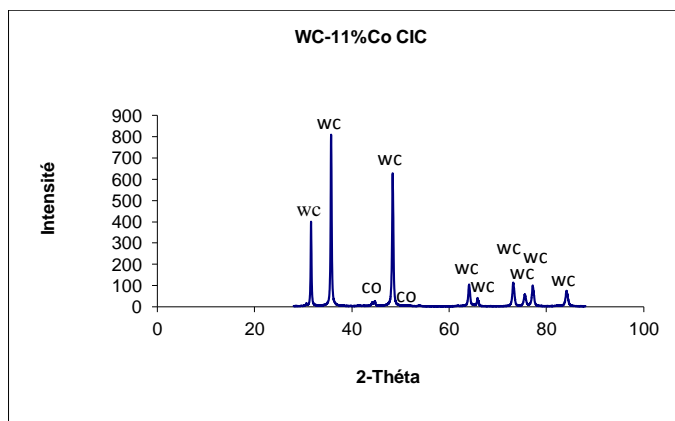
#### III.4.1. Analyse par diffraction des RX

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

Sur les figures (III.2) et (III.3) sont rassemblés les diagrammes de diffraction des RX produit par les deux types d'échantillons de WC-Co élaborés par frittage en phase liquide et par compression isostatique à chaud.



**Figure III.2** : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-11%Co par frittage en phase liquide [4].



**Figure III.3** : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-11%Co par C.I.C [4].

On remarque sur les deux figures la présence des deux phases habituelles la phase de WC et la phase de Co. Ce résultat montre que le pourcentage de carbone utilisé est inférieur ou égale à la teneur stœchiométrique qui est de 6,12% en masse de carbone.

Un excès de carbone donne lieu à des précipités de graphite et un défaut de celui-ci engendre des carbures mixtes sous stœchiométriques en carbone la phase  $\eta$  [13].

### III.4.1.1. Profil des raies de diffraction

L'estimation des tailles des cristallites dans les échantillons élaborés par frittage conventionnel et par compression isostatique à chaud C.I.C est fondée essentiellement sur les largeurs à mi-hauteur et intégrales et le facteur de forme des raies des spectres de diffraction. Afin de donner un aperçu des valeurs des tailles des cristallites du carbure de tungstène qui peuvent être obtenue à partir de l'exploitation des profils de raies de diffraction, nous présentons ci-après les résultats donnés par la méthode de Williamson-hall. Cette méthode est appliquée aux sept raies de WC les plus intenses des diagrammes de diffraction des échantillons WC-11%Co et WC-20% Co élaborés par frittage avec phase liquide et par compression isostatique à chaud. Les résultats obtenus sont portés sur les figures (III.5) et (III.6).

La méthode utilisée donne des indications sur les variations des paramètres microstructuraux suivant différents ensembles de directions cristallographiques. Le tracé des points [  $\beta_{stru}^*, d^*$  ] (Williamson-hall) avec la correction instrumentale appliquée :

$\beta_{stru}^* = \beta_{Exp}^* - (\beta_{inst}^*)^2 / \beta_{Exp}^*$  Nous permet de connaître les tailles moyennes des cristallites de WC et les taux de microdéformation dans les deux types d'échantillons élaborés par frittage et par C.I.C.

La modélisation des résultats d'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon étalon LaB6 ainsi que les quatre types d'échantillons élaborés par frittage en phase liquide et par compression isostatique à chaud sont portés dans les tableaux (III.4), (III.5), (III.6), (III.7) et (III.8).

$2\theta$	S (Surface)	I(Intensité)	$B^{\circ}_{exp}$
21.3451	44.88	797.0	0.05631117
30.3697	68.4	1436	0.04763231
37.4280	24.48	441.2	0.05548504
43.5018	16.93	301.0	0.05624585
48.9518	34.57	541.9	0.06379406
53.9766	21.2	315.6	0.06717364
63.2125	6.39	87.90	0.07269625
67.5448	18.82	234.3	0.08032437
71.7427	14.21	176.6	0.08046433
75.8395	7.39	86.29	0.08564144
79.8395	2.17	22.30	0.09730942
83.8486	5.39	59.88	0.09001336
87.7994	11.48	115.1	0.09973936
95.6760	2.37	24.59	0.09638064

**Tableau III.4** : Résultat de l'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon étalon La

B6

$2\theta$	S (Surface)	I(Intensité)	B	$d^*$	$\beta_{exp}^\circ$	$\beta^*_{exp}(A^\circ-1)$	$\beta^*_{inst}(A^\circ-1)$	$\beta^*_{stru}(A^\circ-1)$	$\varphi$
31.5685	64.6	265.3	0,1612	0.35277204	0.24480239	0.00266877	0,00056987	0.00254566	0,6584903
35.6873	156.6	551.3	0,1866	0.39757705	0.29317925	0.00316162	0,00058454	0.00305189	0,63647069
48.3494	153.1	426.2	0,2260	0.53137375	0.35509397	0.00367002	0,00063035	0.00355984	0,63645125
64.0484	32.0	66.27	0,3080	0.68822121	0.47033375	0.00451751	0,0006837	0.00442372	0,65485414
73.13	40.4	73.92	0,3456	0.77310022	0.52921865	0.00481544	0,00070954	0.0047084	0,65303821
77.1522	38.3	62.36	0,333	0.80906037	0.50721034	0.00449221	0,00071916	0.0437475	0,65653235
84.1034	30.00	47.6	0,4264	0.86915474	0.61617621	0.00518338	0,00073245	0.00507719	0,69200984

**Tableau III.5** : Résultat de l'analyse des pics de diffraction des RX de l'échantillon WC-11%  
Co élaboré par compression isostatique à chaud

$2\theta$	S(Surface)	I(Intensité)	B	$d^*$	$\beta_{exp}^\circ$	$\beta^*_{exp}(A^\circ-1)$	$\beta^*_{inst}(A^\circ-1)$	$\beta^*_{stru}(A^\circ-1)$	$\varphi$
31.5953	81.71	457.5	0,117	0.35342178	0.17860109	0.00194594	0.00056996	0.001779	0,6573308
35.7253	185.06	1016.2	0,1244	0.39820356	0.18210982	0.00196265	0.00058467	0.00178848	0,68310429
48.3755	184.45	778.5	0,1627	0.53190705	0.23692999	0.00244727	0.00063044	0.00228486	0,68670073
64.0637	42.96	123.53	0,2409	0.68855069	0.34776977	0.00333833	0.00068375	0.00319828	0,69269965
73.1479	48.38	135.7	0,2532	0.77354252	0.35652174	0.00324203	0.00070958	0.00308672	0,71019512
77.1	43.5	111.72	0,2761	0.8095643	0.38936627	0.0034465	0.00071917	0.0032965	0,70910097

<b>601</b>				3		7			
<b>84.106</b>	37.94	86.95	0,3024	0.86955433	0.43634273	0.00366865	0.00073245	0.00352242	0,69303321

**Tableau III.6** : Résultat de l’analyse des pics de diffraction des RX de l’échantillon WC-11%Co élaboré par frittage en phase liquide

<b>2θ</b>	<b>S</b> (Surface)	<b>I</b> (Intensité)	<b>B(both)</b>	<b>d*</b>	<b>β<sub>exp</sub>°</b>	<b>β*<sub>exp</sub> (A°-1)</b>	<b>β*<sub>inst</sub> (A°-1)</b>	<b>β*<sub>stru</sub>(A°-1)</b>	<b>φ</b>
<b>31.5685</b>	64.6	265.3	0,1612	0.35277204	0.24480239	0.00266877	0,00056987	0.00254566	0,6584903
<b>35.6873</b>	156.6	551.3	0,1866	0.39757705	0.29317925	0.00316162	0,00058454	0.00305189	0,63647069
<b>48.3494</b>	153.1	426.2	0,2260	0.53137375	0.35509397	0.00367002	0,00063035	0.00355984	0,63645125
<b>64.0484</b>	32.0	66.27	0,3080	0.68822121	0.47033375	0.00451751	0,0006837	0.00442372	0,65485414
<b>73.13</b>	40.4	73.92	0,3456	0.77310022	0.52921865	0.00481544	0,00070954	0.0047084	0,65303821
<b>77.1522</b>	38.3	62.36	0,333	0.80906037	0.50721034	0.00449221	0,00071916	0.0437475	0,65653235
<b>84.1034</b>	30.00	47.6	0,4264	0.86915474	0.61617621	0.00518338	0,00073245	0.00507719	0,69200984

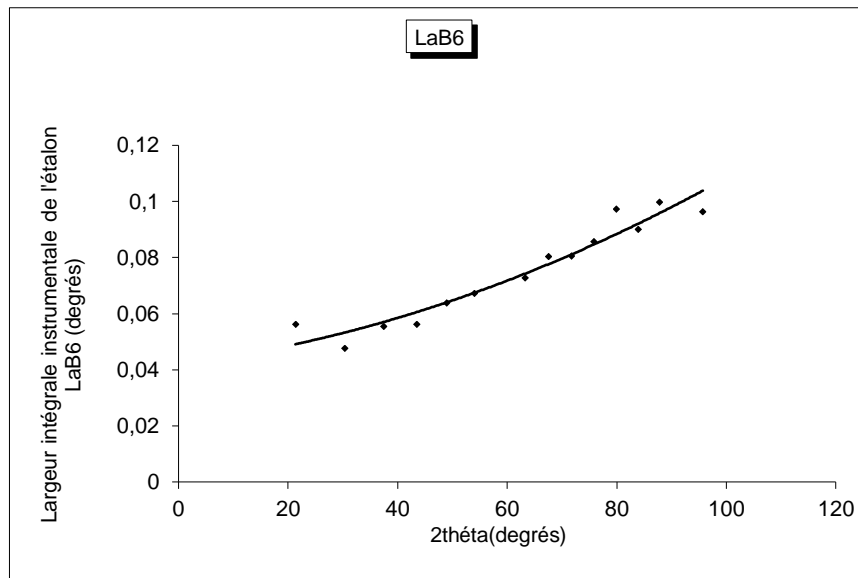
**Tableau III.7** : Résultat de l’analyse des pics de diffraction des RX de l’échantillon WC-20%Co élaboré par compression isostatique à chaud

<b>2θ</b>	<b>S</b> (Surface)	<b>I</b> (Inttensi)	<b>B</b>	<b>d*</b>	<b>β<sub>exp</sub>°</b>	<b>β*<sub>exp</sub> (A°-1)</b>	<b>β*<sub>inst</sub> (A°-1)</b>	<b>β*<sub>stru</sub>(A°-1)</b>	<b>φ</b>
<b>31.5953</b>	81.71	457.5	0,117	0.35342178	0.17860109	0.00194594	0.00056996	0.001779	0,6573308
<b>35.7253</b>	185.06	1016.2	0,1244	0.39820356	0.18210982	0.00196265	0.00058467	0.00178848	0,68310429
<b>48.3755</b>	184.45	778.5	0,1627	0.53190705	0.23692999	0.00244727	0.00063044	0.00228486	0,68670073

<b>64.0637</b>	42.96	123.53	0,2409	0.68855069	0.34776977	0.00333833	0.00068375	0.00319828	0,69269965
<b>73.1479</b>	48.38	135.7	0,2532	0.77354252	0.35652174	0.00324203	0.00070958	0.00308672	0,71019512
<b>77.1601</b>	43.5	111.72	0,2761	0.80956433	0.38936627	0.00344657	0.00071917	0.0032965	0,70910097
<b>84.106</b>	37.94	86.95	0,3024	0.86955433	0.43634273	0.00366865	0.00073245	0.00352242	0,69303321

**Tableau III.8 :** Résultat de l’analyse des pics de diffraction des RX de l’échantillon WC-20%Co élaboré par frittage en phase liquide.

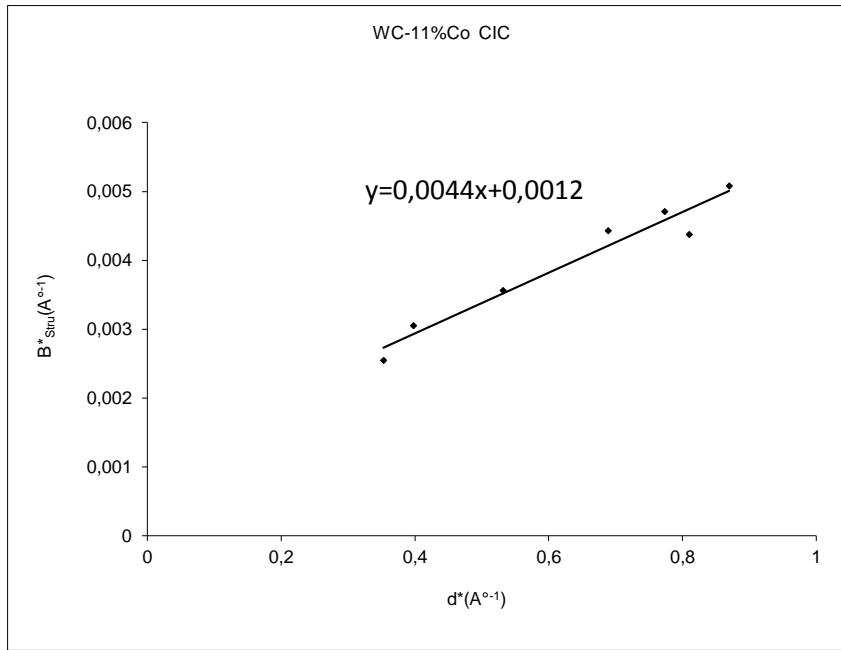
La figure suivante donne la largeur intégrale instrumentale de l’échantillon étalon LaB6



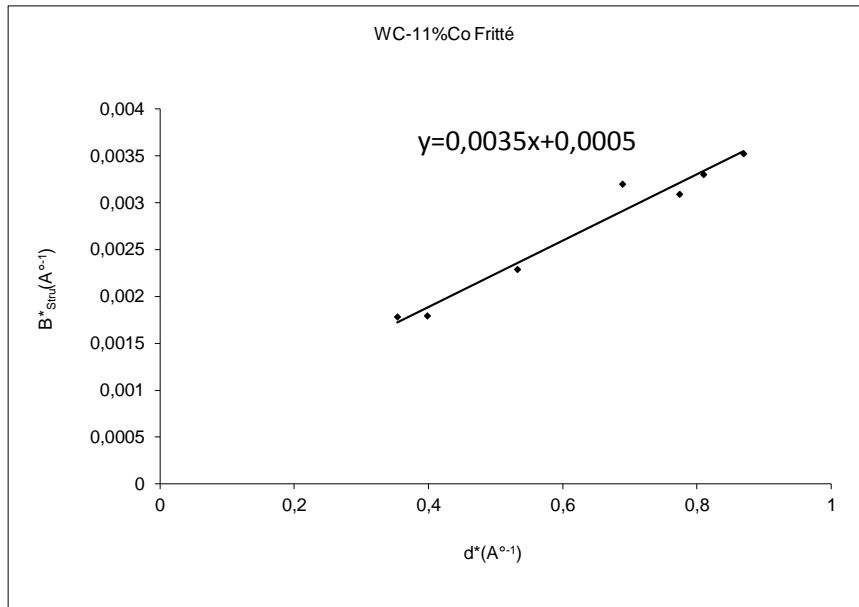
**Figure III.4:** la largeur intégrale instrumentale de l’étalon LaB6

Les figures (III.5) et (III.6) donnent des indications sur la taille moyenne des cristallites et le taux de microdéformations correspondant aux deux types d’échantillons élaborés par frittage en phase liquide et par compression isostatique à chaud C.I.C



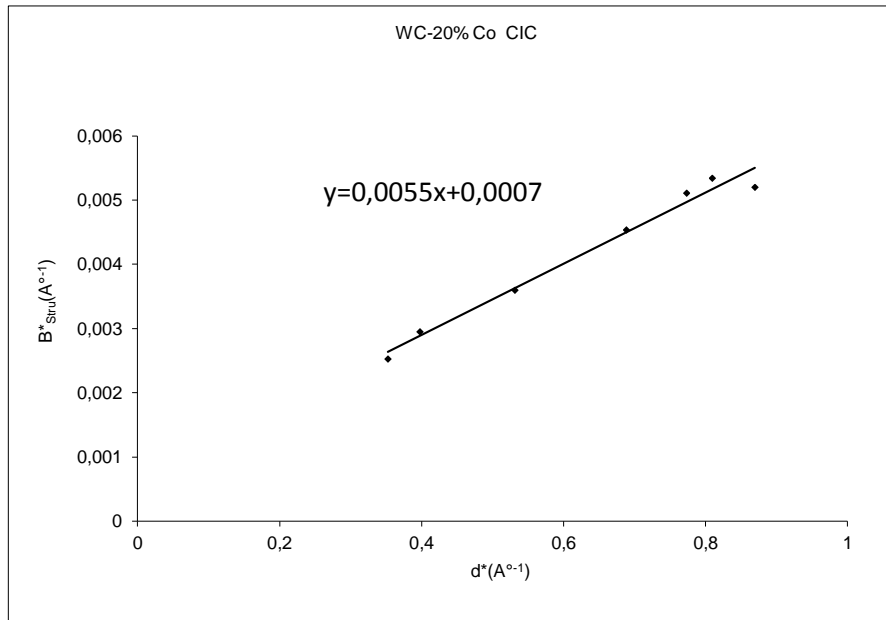


(a)

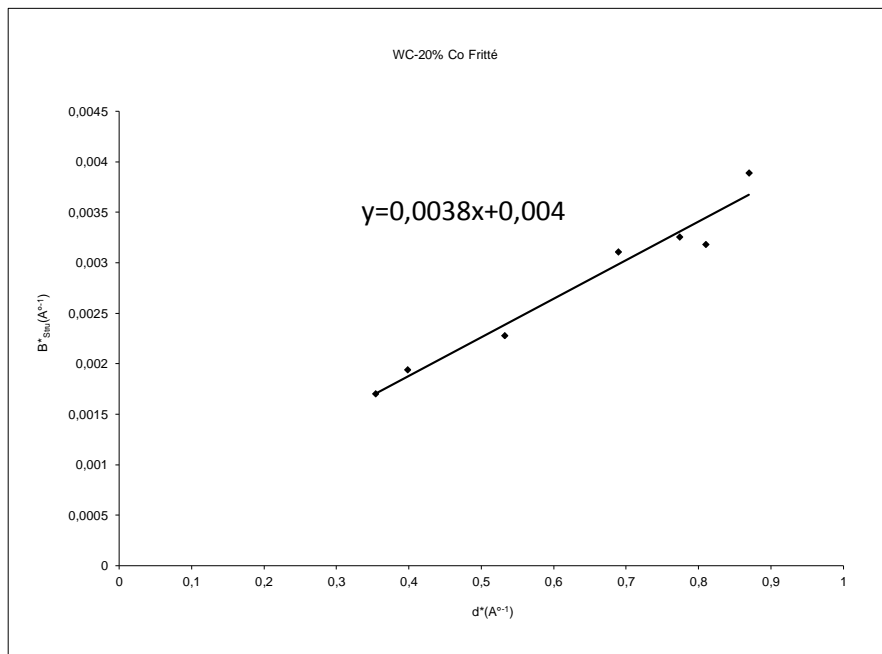


(b)

**Figure III.5 :** Tracé de Williamson & Hall correspondants aux échantillons WC-11%Co élaborés par : a) C.I.C b) Frittage en phase liquide.



(a)



(b)

**Figure III.6:** Tracé de Williamson & Hall correspondants aux échantillons WC-20%Co élaborés par : a) C.I.C b) Frittage en phase liquide

L'ensemble des figures montrent une légère dispersion des points ainsi portés sur les différents diagrammes. Chaque point étant le résultat caractéristique des sept raies de diffraction les plus intenses.

La détermination des pentes et des ordonnées aux origines des droites permet d'évaluer la taille des cristallites et le taux de microdéformations correspondant à chacun des échantillons étudiés. Dans le tableau ci-dessous sont répertoriées les valeurs de la taille des cristallites et des taux de microdéformations déterminées par la méthode de Williamson-hall.

Tous les résultats sont caractéristiques de la structure cristalline dans l'orientation perpendiculaire aux plans denses [13].

Méthode Appliquée	Williamson & Hall			
	Taille moyenne (nm)		Taux de microdé- -formations (%)	
	Frittage	C.I.C	Frittage	C.I.C
<b>WC-20%Co</b>	250	142.857	0.190	0.275
<b>WC-11%Co</b>	200	83.33	0.175	0.220

**Tableau III.9** : tailles des cristallites et taux de microdéformation dans les échantillons WC-Co élaborés par C.I.C et par frittage en phase liquide.

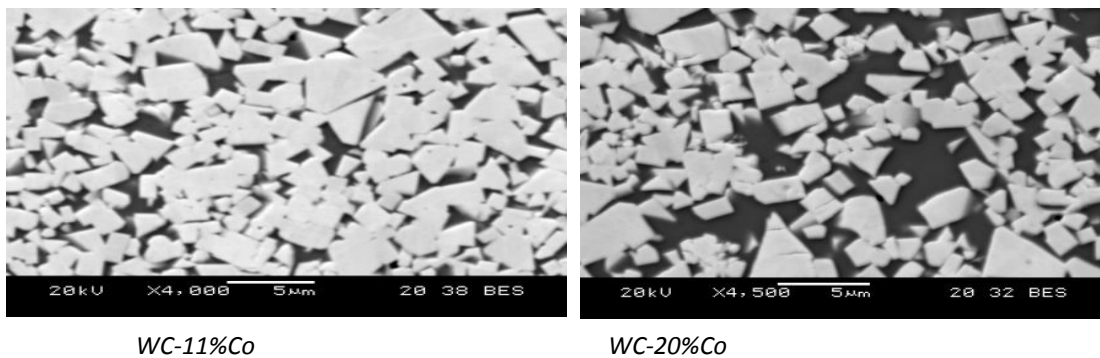
On remarque que les résultats de l'analyse aboutissent à des évolutions de longueur de cohérence cristallines : une diminution de la taille moyenne des cristallites avec la diminution du taux de cobalt dans les deux types d'alliages. Ces résultats laissent supposer que les cristallites de la phase WC sont de taille beaucoup plus petite que ceux de la phase cobalt. Cependant on note que le procédé C.I.C permet l'élaboration d'alliages WC-Co avec une taille moyenne des cristallites beaucoup plus petites que celles relevées dans les alliages obtenus par frittage simple.

Les résultats obtenus montrent aussi, que pour la même teneur en cobalt les alliages obtenus par C.I.C présentent un taux de microdéformations beaucoup plus important par rapport à celui des alliages obtenus par frittage conventionnel. On constate que ce taux de microdéformations augmente considérablement avec la teneur en cobalt dans les alliages fabriqués par C.I.C mais varie peu dans le cas des alliages frittés.

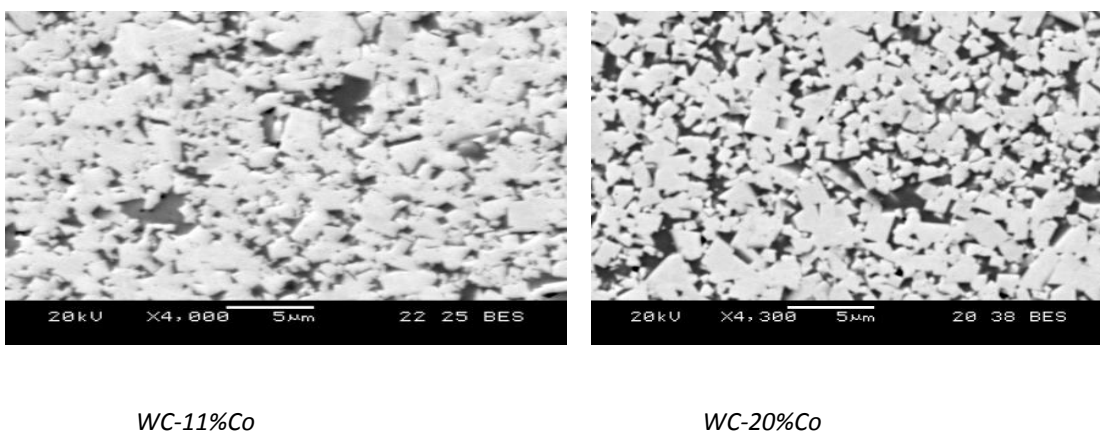
On conclue que la compression isostatique à chaud permet l'élaboration d'alliages WC-Co avec une faible taille moyenne des cristallites et un taux de microdéformations important même si la température de traitement est relativement élevée (1420°C).

### III.4.2. Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est l'un des moyens les plus puissants de l'imagerie de surface. Il 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 $\mu$ m. Les micrographies de la figure III 7 et 8 représentent les structures observées dans les échantillons obtenus par frittage avec phase liquide et par compression isostatique à chaud de mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt.



**Figure III.7.** Microstructures observées dans les échantillons obtenus par frittage en phase liquide (T=1420°C) [13].



**Figure III.8.** Microstructures observées dans les échantillons obtenus par CIC (T=1420°C, P=1950bars) [4].

Sur 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. On remarque que la phase de cobalt se présente sous forme d'une structure fermée dans les échantillons densifiés par C.I.C alors qu'elle présente une morphologie interconnectée de ceux obtenus par frittage en phase liquide. Quand à la phase de carbure de tungstène elle est constituée de grains de WC difficile à distinguer dans les échantillons élaborés par C.I.C [13].

### III.4.3. Caractérisation mécaniques

Les essais mécaniques sont l'étape indispensable pour accéder aux grandeurs caractéristiques des matériaux. Les essais mécaniques réalisés sont des essais de microdureté, dans le but d'étudier les propriétés mécaniques du matériau (WC-Co).

Des essais de microdureté ont été réalisés sur les deux types d'échantillons élaborés par frittage avec phase liquide et par compression isostatique à chaud. Les tests ont été réalisés à l'aide d'une charge de 500grs appliquée pendant 15s. La microdureté moyenne a été évaluée à partir de cinq points effectués sur la surface de l'échantillon. L'ensemble des résultats relatifs aux essais réalisés est présenté dans le tableau (III.10).

Echantillons	Microdureté (HV0.5) des échantillons élaborés par :	
	Frittage avec phase liquide à 1420°C	C.I.C à 1420°C
WC-Co <sub>11</sub>	1294±31.18	1426±23.5
WC-Co <sub>20</sub>	1042±65.20	1201±31.96

**Tableau III.10:** Microduretés des deux types d'alliages élaborés [4].

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 améliorés. En effet, la dureté moyenne dans les échantillons élaborés par C.I.C à 1420°C est supérieure à celles des échantillons obtenus par frittage simple à la même température.

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.

### III.5. Discussions 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 améliorées 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

La compression isostatique à chaud (CIC) est un puissant procédé de densification des mélanges de poudre de WC-Co totalement durcie et dotés de propriétés mécanique améliorées. Elle est utilisée aussi bien dans les domaines industriels pour l'élaboration de matériaux nouveaux à propriétés spécifique comme les superalliages et les nanostructures, que dans le domaine de la recherche scientifique pour mettre au point des matériaux avec des microstructures complexes impossibles à obtenir par la voie de la métallurgie classique.

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de montrer que la densification par C.I.C ne provoque pas la décarburation des grains de WC. En effet les spectres de diffractions obtenus sur les échantillons élaborés par C.I.C ne comportent que les raies de cobalt et de carbure de tungstène

Les observations en microscopie électronique à balayage nous ont permis de constater que les échantillons élaborés par C.I.C sont plus homogène que ceux obtenus par frittage en phase liquide.

La microdureté est nettement plus élevée dans les échantillons élaborés par CIC, cela est certainement dû à la morphologie de la phase liante qui se présente sous forme dispersée.

## CONCLUSION

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 allie 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 à la densification des mélanges de base par compression isostatique à chaud. Deux échantillons de carbures cémentés contenant 11 et 20% en masse de cobalt ont été élaborés par deux méthodes différentes le frittage en phase liquide en utilisant les équipements de la société ERIS industrie de Batna nous avons utilisé la presse C.I.C du laboratoire de métallurgie Pprime de Poitiers ( France) pour élaborer les deux autres échantillons à ceux obtenus par frittage 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.

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la présence des deux phases habituelles : la phase de carbure de tungstène (WC) et la phase de cobalt (Co) dans les deux types d'échantillons obtenue par frittage avec une phase liquide et par compression isostatique à chaud. Un excès de Carbone donne lieu à des précipités de graphite est un défaut de celui-ci engendre des carbures mixtes sous stœchiométriques en carbone la phase  $\eta$  est à des carbures à base de cobalt. L'exploitation des profils des raies des spectres de diffraction des RX par les échantillons élaborés nous a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites de WC et leur taux de microdéformations et ce par application de la méthode de Williamson-hall les résultats de la méthode utilisée montre que le procédé d'élaboration par compression isostatique à chaud C.I.C conduit à l'obtention de carbures cémentés WC-Co avec une taille moyenne des cristallites inférieure à celles relevé dans les échantillons élaborés par frittage conventionnel. Par contre le taux de microdéformations est nettement plus élevé dans les produits densifiés par C.I.C. ces résultats montrent que l'on peut s'attendre à une nette amélioration de la microdureté dans les échantillons obtenus par C.I.C.

La caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage 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.

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 microdureté montrent que les échantillons densifiés par compression isostatique à chaud présentent des duretés améliorées. Nous terminons par une conclusion perspective, il sera intéressant d'optimiser les Paramètres des cycles C.I.C pour élaborer des carbures cémentés à faible teneur en masse de cobalt inférieur à 11%.



---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Elodie solier Lefort, développement d'un procédé de graduation décarbures cémentes wc-co base sur l'imbibition Amélioration de la durée de vie des taillants de forage, l'Ecole des Mines de Paris, (2009)
- [2] Howatchinou tossoukpe, modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure, l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne Sciences et Génie des Matériaux, (2013)
- [3] Meziani hakima, élaboration d'un composite WC Cu, (2013) préparation de la poudre de cobalt
- [4] Hassiba rabouhi études comparative des alliages WC Co élaborés a partir d frittage simple et de la compression isostatique a chaud
- [5] Sylvain MARTIN, Contribution à la modélisation du frittage en phase solide, Docteur de l'UTC, (2014).
- [6] Hana El Khal Jeaidi, Relations frittage – microstructure - propriétés électriques des céramiques de type lamox, docteur de la communauté université Grenoble alpes, (2017).
- [7] Djermoune Atmane, 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, A. MIRA de Bejaia.
- [8] Arnaud ndayishimiye, Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique, de bordeaux, (2017).
- [9] Besma Bouledroua, Modification de la Tenue à l'Usure des Cermets (W, Ti) C - 9%Co par Traitements Thermo-chimiques, Badji Mokhtar Annaba, (2008)
- [10] l'évolution microstructurale dans les alliages WC-CO élaboré par frittage simple et par compression isostatique à chaud, génie des matériaux
- [11] Etude comparative des propriétés des alliages wc-co élaborés par compression isostatique à chaud, génie des matériaux, (2018)
- [12] J, MCHAIX, la revue de métallurgie –CIT /science et génie des matériaux -septembre 1993

---

[13] H. Rabouhi et S. Boudrahem, Effet de la taille des grains de WC sur la microstructure et les propriétés mécaniques des cermets WC-Co. 6<sup>ème</sup> conférence internationale sur la science des matériaux (CSM6), Université Libanaise (Beyrouth-Liban) juillet 2008.

---

## Résumé

La métallurgie des poudres (M.d.p) est l'ensemble des sciences et technique de fabrication des Pièces métalliques, contrairement aux procédés de la métallurgie classique, relativement récente elle permet d'élaborer des matériaux réfractaires tel que le tungstène. Elle est également utilisée pour fabriquer des matériaux avec des microstructures impossibles à obtenir par les techniques de la métallurgie classique. Par la mise en jeu d'opération spécifique tel que le frittage en phase solide, le frittage en phase liquide ou la compression isostatique à chaud, les techniques de la métallurgie des poudres permettent de passer d'un mélange de poudre de base aux produits final. 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. Ces techniques peuvent être utilisées pour fabriquer des alliages lourds tel que le WC-Co. La consolidation des mélanges de poudres est généralement obtenue par frittage en phase liquide. Les microstructures obtenues sont constituées de grains a facette de WC dans une phase solide de Co pouvant contenir du graphite et de la porosité résiduelle en quantité plus ou moins négligeable, l'amélioration des propriétés de ces alliages passe par l'obtention d'une microstructure non recristallisée.

Dans le cadre de ce travail nous utilisons le procédé de la compression isostatique à chaud (C.I.C) pour élaborer les mélanges de poudres de WC-Co. La C.I.C est connue pour être un procédé qui permet d'élaborer des matériaux totalement denses avec des structures parfaitement homogènes. Une étude comparée des propriétés de ces alliages avec celles des alliages élaborés par frittage en phase liquide sera réalisée.

## Abstract

Powder metallurgy is the set of science and manufacturing techniques of Metal parts, unlike conventional metallurgy processes, relatively recent it makes it possible to develop refractory materials such as tungsten. It is also used to manufacture materials with microstructures impossible to obtain by the techniques of classical metallurgy, by bringing into play specific operations such as solid phase sintering, liquid phase sintering or hot isostatic pressing powder metallurgy techniques make it possible to switch from a basic powder mixture to the final product. Choosing M.d.p in preference to other shaping techniques can be justified by economic advantages, it allows the manufacture, at Lower cost, of mechanical parts to their final dimensions without machining and therefore without loss of material. These techniques can be used to elaborate heavy alloys such as WC-Co. The consolidation of the powder mixtures is generally obtained with liquid phase sintering. The microstructures obtained consist of WC faceted grains in a solid phase of Co which may contain graphite and residual porosity in a more or less negligible quantity. Improving the properties of these alloys requires obtaining a non-recrystallized microstructure.

For this work we will us the process of hot isostatic pressing (H.I.P) to elaborate the mixtures of powders WC-Co. The H.I.P is known to be a process that allows the development of totally dense materials with perfectly homogeneous structures. A comparative study of the properties of these alloys which those of the alloys elaborated by liquid phase sintering will be realized.