

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

IDIR Walid

ISSAD Yanis

Thème

**Caractérisation physico-chimiques des alliages de WC-Co élaborés par
compression isostatique à chaud.**

Soutenue le 25/06/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr KHELFAOUI Youcef	Pr	Université A. MIRA de Bejaia	Président
Mr AMARI Djamel	M.C.B	Université A. MIRA de Bejaia	Examineur
Mme RABOUHI Hassiba	M.C.A	Université A. MIRA de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENT

Au creux de notre PFE, au fil des jours écoulés, nous souhaitons prendre un instant solennel pour témoigner notre gratitude envers ces êtres précieux qui ont éclairé notre chemin. À nos parents, gardiens bienveillants de notre épanouissement, nous offrons nos mots empreints d'amour et de reconnaissance. Leur présence constante, leur dévouement inconditionnel ont tracé les fondations de nos réalisations. À Mme Rabouhi, notre guide inspirante, nous exprimons notre profonde reconnaissance. Ses mots savamment tissés, sa bienveillance éclairée ont guidé notre plume vers les sommets de la connaissance. J'exprime également mes profonds remerciements aux membres du jury Mr Khelfaoui et Mr Amari, pour avoir consenti à discuter le contenu de mon travail. J'ai eu cette chance inouïe de les avoir comme enseignants. Je leur serai toujours reconnaissant. À Aimad, compagnon de chambre aux gestes réconfortants, nous offrons notre gratitude empreinte de douceur. Ses encouragements constants, sa présence apaisante ont allégé les fardeaux de nos journées. À Saïd, compagnon de chambre aux mélodies envoûtantes, nous adressons un remerciement particulier. Ses doigts agiles caressant les cordes de sa guitare ont empli notre espace de douce harmonie. Enfin, À Dark, ami fidèle et généreux, nous adressons nos remerciements sincères. Sa contribution inestimable, ses idées lumineuses ont nourri notre projet de leur éclat.

« Ô DARK, TÉNÉBREUX ALLIÉ, QUE NOS DESSEINS S'ÉLÈVENT AUX
SOMMETS DE TES SAGESSES, QUE LES VOILES DE L'OMBRE
ILLUMINENT TES ABYSSES. »

DÉDICACE

À mes parents, source inépuisable d'amour et de soutien, je dédie cette dédicace emplie de gratitude. Votre présence bienveillante a été mon ancrage, me permettant de grandir et de me réaliser. À mon frère et ma sœur, complices de chaque instant, nous avons partagé des rires, des peines, et des souvenirs qui demeureront à jamais gravés dans mon cœur. À ma famille, pilier solide et soutien constant, je vous remercie de votre présence précieuse dans ma vie. Votre amour inconditionnel m'a donné la confiance nécessaire pour affronter les défis avec détermination. À mes amis, véritables trésors de mon existence, je vous exprime ma reconnaissance pour votre amitié sincère et votre soutien indéfectible. Vos encouragements et vos sourires lumineux ont égayé mon chemin. À ma fidèle guitare, compagne de mille mélodies, je t'adresse un remerciement spécial. Avec toi, j'ai trouvé une voix pour exprimer mes émotions les plus profondes. Tes cordes résonnantes ont porté mes aspirations, mes joies et mes peines. Tu m'as accompagné lors de mes moments de création, offrant une évasion musicale inestimable.

Et enfin, à toi, Cylia, mon amour et ma complice, je te suis infiniment reconnaissant pour ta présence à mes côtés. Ton amour et ton soutien inconditionnels ont enrichi ma vie d'une manière indescriptible.

À vous tous, ma gratitude éternelle.

Mr. IDIR Walid

DÉDICACE

À moi-même, ce détour de l'écriture s'adresse, pour reconnaître le chemin parcouru et la persévérance dont j'ai fait preuve. Je me remercie pour ma détermination et ma résilience face aux défis rencontrés tout au long de ce parcours. Que cette dédicace soit un rappel constant de ma force intérieure et de ma capacité à atteindre mes objectifs.

À mes parents, piliers solides de ma vie, je dédie cette déclaration empreinte d'amour et de gratitude. Votre soutien inconditionnel, vos encouragements et vos sacrifices ont été le fondement de ma réussite. Votre amour inébranlable et vos conseils avisés ont illuminé mon chemin. Je vous remercie pour votre présence constante et votre confiance en moi. Que cette dédicace témoigne de ma reconnaissance éternelle envers vous, mes chers parents.

Mr. ISSAD Yanis

Table des matières

Introduction générale.....	1
I.1 Historique.....	5
I.2 Les cermets.....	6
I.2.1 Définition d'un cermet.....	6
I.2.2 Les carbures.....	6
I.3 Préparation de poudre carbure tungstène.....	7
I.3.1 Production de poudre tungstène.....	7
I.3.1.1 Propriétés du Tungstène.....	7
I.3.1.2 Carburation de tungstène.....	8
I.3.1.3 Diagramme W-C.....	10
I.3.1.4 Les applications de WC.....	11
I.4 Le cobalt.....	11
I.4.1 Préparation des poudres de cobalt.....	12
I.4.2 Les propriétés de cobalt.....	12
I.4.3 Les applications du cobalt.....	13
I.5 Techniques de fabrication des poudres.....	14
I.5.1 Procédés mécaniques.....	14
I.5.2 Procédés physico-chimiques.....	15
I.6 Préparation des carbures cémentés WC-Co.....	17
I.6.1 Broyage.....	17
I.6.2 Séchage.....	17
I.7 Procédé de densification des poudres.....	19
I.7.1 Consolidation de mélange.....	19
I.7.1.1 Compression uniaxiale.....	19
I.7.1.2 Compression par laminage.....	20
I.7.1.3 Compression isostatique à froid.....	20
I.7.1.4 Moulage par injection.....	20
I.7.2 Frittage.....	21
I.7.2.1 Frittage en phase solide.....	22
I.7.2.2 Frittage en phase liquide.....	23
I.8 Modélisation du frittage en phase liquide.....	23
I.8.1 Application de l'équation de Laplace au frittage.....	23

Table des matières

I.8.2 Mécanisme du frittage en phase liquide	25
I.8.2.1 Réarrangement des particules	25
I.8.2.2 Dissolution précipitation	27
I.8.2.3 L'évolution microstructurale	28
I.8.3 Paramètres du frittage en phase liquide	28
I.9 Compression isostatique à chaud (CIC)	31
I.9.1 Principe de CIC	32
I.9.2 Utilisation de la CIC pour fabrication des carbure cémenté WC-Co	32
I.9.3 Les avantages de CIC	33
II.1 Elaboration des carbures cémenté WC-Co	36
II.1.1 Préparation des poudres de tungstène et de cobalt	36
II.1.2 Mélange des poudres	36
II.1.3 Compression isostatique à chaud C.I.C	37
II.1.4 Description de la presse.....	37
II.1.4.1 Les étapes de compression isostatique à chaud	38
II.1.4.1.1 Réalisation des conteneurs.....	39
II.1.4.1.2 Encapsulation des poudres.....	40
II.1.4.1.3 Soudure par faisceau d'électrons	40
II.1.4.2 Mode de fonctionnement automatique.....	42
II.1.5 Réalisation des cycles de traitement.....	43
II.2 Techniques d'analyse des matériaux élaborés	44
II.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	44
II.2.2 Microscopie optique	45
II.2.3 Microscopie électronique à balayage	45
II.2.4 La rugosité (2D)	47
II.2.5 Essai de dureté.....	48
III.1 Conditions expérimentales	51
III.2 Caractérisation des échantillons élaborés	51
III.2.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	51
III.2.2 Microscopie optique.....	53
III.2.3 Microscopie électronique à balayage.....	54
III.2.4 La rugosité 2D.....	56
III.2.5 Essai de dureté	59
Conclusion Générale	62

Liste de figures

Figure 1: Voie classique de production de la poudre de carbure de tungstène. [12]	9
Figure 2: Diagramme binaire W-C [15].....	10
Figure 3: Procédé d'atomisation.	15
Figure 4: Organigramme des étapes de préparation du mélange des poudres de WC-Co [12].	18
Figure 5: Compression uniaxiale.	19
Figure 6: Moulage par injection.....	21
Figure 7: Les différents types de frittage. [30].....	22
Figure 8: Influence de la courbure de la phase A sur l'équilibre [31].	24
Figure 9: Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes de frittage en phase liquide [30]......	25
Figure 10: Réarrangement des particules.....	26
Figure 11: Géométrie du pont qui se forme entre deux particules sphériques. [32].....	27
Figure 12: Mécanisme de dissolution – précipitation.	28
Figure 13: Evolution de la densité en fonction de la fraction volumique du liquide dans un système biphasé en frittage avec phase liquide	29
Figure 14: Goutte posée sur un liquide ; la valeur de θ caractérise la mouillabilité : mouillage à gauche ; non mouillage à droite. [34].....	30
Figure 15: Illustration de la CIC d'un échantillon de poudre [38].....	32
Figure 16: Schéma de principe de l'installation C.I.C.....	38
Figure 17: Etapes de processus de C.I.C.....	39
Figure 18: Dimension du conteneur en titane et de son bouchon.	40
Figure 19: Schéma de principe de l'appareillage pour le soudage par bombardement	42
Figure 20: Cycle de traitement de compression isostatique à chaud.[12].....	43
Figure 21: Diffractomètre Miniflex Rigaku.	44
Figure 22: Microscope optique de type NIKON.....	45
Figure 23: Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB).....	46
Figure 24: Mini Microscope électronique à balayage NeoScope JCM-5000.	47
Figure 25: Profilomètre de type VEECO DEKTAK 150.....	48
Figure 26: Microduromètre type ZWICK ZHV 10.....	49
Figure 27 : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-8% Co élaboré par compression isostatique à chaud.	52
Figure 28 : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-11% Co élaboré par compression isostatique à chaud.	52
Figure 29: Microstructures représentant les différentes plages de l'échantillon WC-8% Co élaboré par compression isostatique à chaud à 1250°C.	53
Figure 30: Microstructures représentant les différentes plages de l'échantillon WC-11% Co élaboré par compression isostatique à chaud à 1250°C.	54
Figure 31: Microstructures observées dans les échantillons obtenus par compression isostatique à chaud.	55
Figure 32: Spectres représentant le profil de rugosité 2D de l'échantillon WC-8%Co élaboré par compression isostatique à chaud.	57
Figure 33: Spectres représentant le profil de rugosité 2D de l'échantillon WC-11%Co élaboré par compression isostatique à chaud.	58
Figure 34: Microstructure optique de l'échantillon WC-8%Co élaboré par C.I.C.	60

Liste des tableaux

Tableau 1: Quelques Céramiques qui constituent les Cermets.	6
Tableau 2: Propriétés physiques du Tungstène [10]	8
Tableau 3: Propriétés mécaniques du Tungstène [10]	8
Tableau 4: Propriétés de la poudre WC.[13]	10
Tableau 5: Les principaux isotopes du cobalt [16]	12
Tableau 6: Les principales Propriétés du Cobalt [18].....	13
Tableau 7 : Conditions expérimentales des échantillons élaborées par compression isostatique à chaud.	51
Tableau 8: La rugosité moyenne des échantillons élaborées par compression isostatique à chaud.	59
Tableau 9: Dureté des deux types d'alliages élaborés.	60

Introduction générale

Introduction générale

La métallurgie des poudres est une technique de fabrication qui consiste à produire des pièces métalliques à partir de poudres de métaux et d'alliages. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pour produire des composants de haute qualité, tels que des engrenages, des roulements, des implants médicaux et des pièces pour l'aérospatiale. La métallurgie des poudres offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de fabrication, tels que la réduction des pertes de matière, l'amélioration de la qualité du matériau et la réduction des coûts de production. Il existe différentes techniques de la métallurgie des poudres pour la production de pièces et de composants tels que l'encapsulation des poudres, l'extrusion à chaud, le frittage avec ou sans phase liquide, la compression isostatique (à chaud et à froid).

Le processus de fabrication commence par la préparation des poudres de métaux et d'alliages, qui sont ensuite mélangées pour obtenir la composition souhaitée. Ce mélange est ensuite compacté sous une pression élevée pour former une préforme, qui est ensuite frittée à haute température pour solidifier la pièce finale. Des traitements thermiques ultérieurs peuvent être effectués pour améliorer les propriétés du matériau.

La métallurgie des poudres se concentre sur des méthodes de formage des matériaux qui sont constitués principalement de poudres. Cette technique a connu un grand succès dans l'industrie grâce à l'utilisation de matériaux métalliques. Les carbures cémentés, également connus sous le nom de cermets, figurent parmi les matériaux les plus couramment fabriqués par la métallurgie des poudres. Ces matériaux composites à matrice métallique contiennent des renforts en céramique tels que les carbures de tungstène WC, qui présentent une dureté très élevée et une excellente résistance à l'usure. Toutefois, leur fragilité et leur température de fusion très élevée limitent leur utilisation pour la production de pièces imposantes. En conséquence, l'ajout d'un liant métallique améliore leurs propriétés mécaniques globales.

Dans le cadre de cette étude, nous avons appliqué les méthodes de la métallurgie des poudres pour produire des carbures cémentés à partir de mélanges de poudre de carbure de tungstène et de cobalt, avec des concentrations massiques en cobalt de 8% et 11%. Les deux mélanges de poudre ont été élaborés par compression isostatique à chaud à une température de 1250°C, avec une pression de 1950 bar. Une étude comparative des deux types de carbures cémentés a pu être réalisée.

Introduction générale

Le premier chapitre de ce travail est réservé aux Rappels bibliographiques sur les techniques d'élaboration des mélanges de poudres de WC-Co ainsi que les procédés de de leur densification. Nous abordons ensuite la modélisation du frittage avec phase liquide.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les techniques utilisées pour l'élaboration des carbures cimentés par compression isostatique à chaud. Nous décrivons l'ensemble des techniques de caractérisation expérimentales mis en œuvre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude comparée des propriétés des deux types de carbures cimentés élaborés. Nous examinons l'influence des différents paramètres susceptibles d'optimiser les propriétés mécaniques des carbures cimentés. Nous présentons et discutons les différents résultats obtenus.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

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 mécanisme du frittage en phase liquide ainsi que sa modélisation.

I.1 Historique

Il existe de nombreuses appellations pour les matériaux utilisés dans les outils de coupe, et différentes nomenclatures sont en vigueur. Le terme "carbure cémenté" a été introduit avec les premiers outils de coupe en carbure de tungstène, mais il est généralement utilisé uniquement pour les alliages de WC-Co purs (sans autres carbures). Le terme "cermet" est dérivé des mots "céramique" et "métal", et est utilisé pour d'autres carbures de métaux de transition en plus du carbure de tungstène. Les carbures cémentés sont regroupés sous la nomenclature "métaux durs" en raison de leur résistance à l'usure.

Les premiers métaux durs à base de carbures de métaux de transition sont apparus vers la fin du XIX^{ème} siècle, alors que les aciers rapides étaient utilisés pour les applications de coupe. Cependant, leur élaboration était difficile en raison de leur température de fusion très élevée, qui avoisinait les 3050°K pour le WC. Ce n'est qu'en 1922 que Schröder [1] a découvert que l'ajout de certains métaux comme le cobalt, le fer ou le nickel réduisait la température de frittage de ces matériaux, tout en augmentant leur ténacité. Le cobalt s'est avéré être le métal le plus efficace pour conférer la meilleure ténacité à ces matériaux pour une dureté donnée. Par conséquent, en 1927, la firme Fred Krupp A. G. a commercialisé le premier carbure cémenté sous le nom de "Widia" ("wie Diamant"), utilisé pour les applications de coupe. Des nuances similaires à la nuance originale WC - 6% Co en poids sont encore vendues de nos jours.

Dès leur apparition, les carbures cémentés ont remplacé les aciers rapides pour l'usinage de la fonte et de l'aluminium, mais leur utilisation pour le travail de l'acier n'a pas été couronnée de succès en raison de la grande solubilité du WC dans l'acier, qui entraîne une usure importante. Afin d'améliorer la résistance à l'usure des outils de coupe, de nouveaux carbures tels que le TiC, le TaC et le NbC ont été ajoutés à la composition des carbures cémentés.

Bien que les carbures cémentés aient une résistance à l'usure chimique et physique limitée, ils sont considérés comme les outils d'ébauche idéaux en raison de leur ténacité élevée et de leur résistance importante aux chocs thermiques et mécaniques. Cependant, leur faible résistance à la déformation à haute température empêche une augmentation significative des vitesses de coupe. Les outils à base de carbure de titane sont plus résistants à de telles sollicitations, mais sont également très fragiles et donc principalement utilisés pour la finition à haute vitesse. Pour obtenir un seul outil capable d'effectuer à la fois l'ébauche et la finition,

des outils de coupe avec un cœur résistant à la déformation et une zone de surface plus tenace sont utilisés afin d'éviter la formation de fissures. Dans cette optique, de nouveaux matériaux à gradient de composition ayant la structure et les propriétés mécaniques des métaux durs sont introduits sur le marché des outils de coupe. [2]

I.2 Les cermets

I.2.1 Définition d'un cermet

Un cermet est un matériau composite composé d'un renfort en céramique et d'une matrice métallique. Ils appartiennent à la famille des composites à matrice métallique. Un cermet est conçu pour avoir les propriétés optimales à la fois d'une céramique, telles que la dureté, la résistance à l'abrasion, à la corrosion et aux températures élevées, et celles d'un métal, telles que l'aptitude à subir une déformation plastique (ductilité), la ténacité et le comportement élastoplastique. [3]

Les cermets sont dédiés à un large domaine d'applications. Citons les applications sous contraintes mécaniques élevées et à température telles que les outils de coupe, les pièces travaillant à l'usure, les outils de forage, pièces pour moteurs (industries du transport : automobile, aéronautique et ferroviaire) et pour le nucléaire. [4]

Oxydes	$Al_2, Cr_2O_3, ZrO_2...$
Nitrides	$TiN, ZrN, BN, AlN, Si_3N_4...$
Borures	$TiB_2, CrB_2...$
Carbures	$WC, TiC, TaC, Cr_3C_2...$

Tableau 1: Quelques Céramiques qui constituent les Cermets.

I.2.2 Les carbures

Les carbures métalliques, tels que ceux contenant du titane, du bore et du tungstène, associés au cobalt par frittage, présentent une dureté similaire à celle du diamant, malgré leur fragilité et leur vulnérabilité aux changements de température. En effet, leur résistance demeure inchangée jusqu'à environ 1000°C. Cependant, ces matériaux ont l'avantage de permettre l'utilisation de vitesses de coupe élevées et de passes importantes lors de l'usinage de divers matériaux. [5]

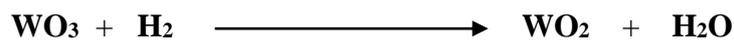
I.3 Préparation de poudre carbure tungstène

I.3.1 Production de poudre tungstène

Le tungstène pur est un métal d'une couleur gris acier, très dense (sa densité est similaire à celle de l'or), extrêmement résistant à la chaleur (avec le point de fusion le plus élevé de tous les métaux), et également très dur. [6] Il se produit naturellement dans la roche et le sol comme minerai. Les sels minéraux exploitables sont la scheelite CaWO_4 (Tungstate de Calcium) et la Wolframite (Fe, Mn) WO_4 : Tungstate de Fer et de Manganèse. Le Tungstène peut être mélangé à d'autres métaux pour produire des alliages. [7]

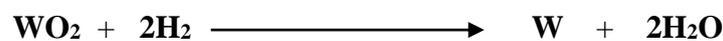
La poudre de tungstène s'obtient par réduction de l'Oxyde WO_3 par l'hydrogène en deux étapes [8] :

➤ *1^{ère} réduction* :



Cette réaction s'effectue à une température inférieure à 800°C

➤ *2^{ème} réduction* :



La granulation de la poudre de tungstène obtenue dépend des facteurs qui sont

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

I.3.1.1 Propriétés du Tungstène

Le tungstène est un métal extrême : il présente parmi les métaux le plus haut point de fusion, une des plus hautes densités et un des plus hauts modules d'élasticité, ainsi que les plus faibles valeurs de chaleur spécifique et de coefficient de dilatation. Sa caractéristique la plus remarquable, qui justifie ses utilisations, est la conservation de sa résistance mécanique et de sa rigidité jusqu'à des températures supérieures à 2 000 °C. [9]

Les tableaux ci-dessous représentent les propriétés mécaniques et physiques de tungstène :

- **Propriétés physiques**

T. de fusion	3410 ± 20 °C
T. d'ébullition	5700 ± 20°C
Pression de vapeur	4.27 Pa à 3680 °K
Conductivité thermique	174 W .m ⁻¹ . K ⁻¹

Tableau 2: Propriétés physiques du Tungstène [10]

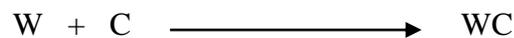
- **Propriétés mécaniques**

Module d'élasticité longitudinal E298k (GPa)	3,9981 x 10 ²
Module de cisaillement G298k (GPa)	1,5565x 10 ²
Module de compressibilité B298k (GPa)	3,056x10 ²

Tableau 3: Propriétés mécaniques du Tungstène [10]

I.3.1.2 Carburation de tungstène

Le carbure de tungstène est un composé inorganique, résultant d'une combinaison de carbone de tungstène. Pour produire du carbure de tungstène, il est nécessaire d'incorporer du noir de carbone à la poudre de tungstène. L'opération de carburation se déroule selon la réaction chimique suivante :



La réaction chimique pour la fabrication de carbure de tungstène se déroule dans un four de carburation. Elle démarre à 830°C et s'accélère à partir de 1300°C en présence d'hydrogène. Cette réaction permet d'obtenir une poudre de carbure de tungstène contenant jusqu'à 5% de carbone maximum, ainsi qu'une probabilité de formation de W₂C. [8] Ceci peut altérer la qualité du produit obtenu.

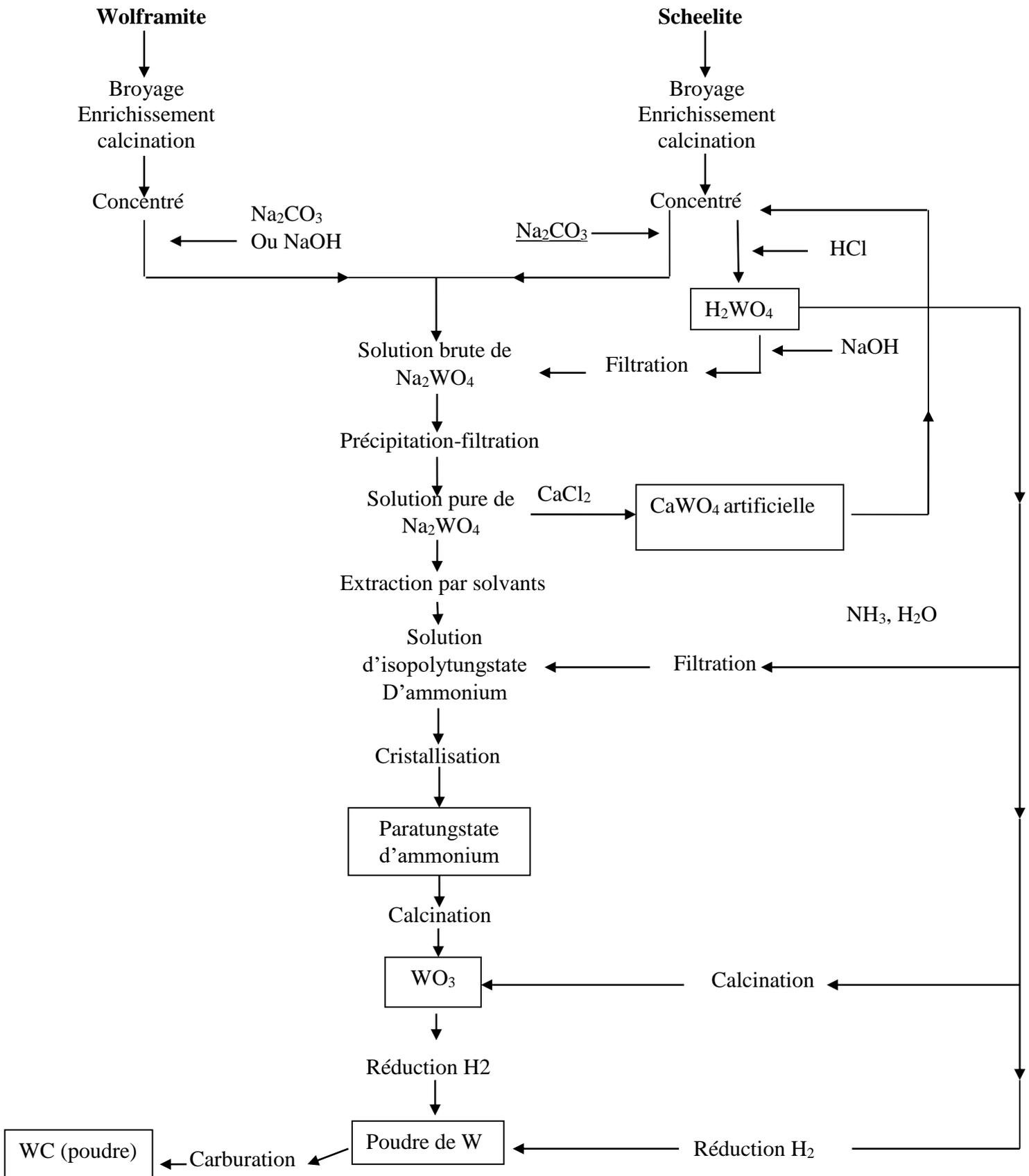


Figure 1: Voie classique de production de la poudre de carbure de tungstène. [12]

- Les propriétés de carbures tungstène

Masse Molaire (g/mol)	195,86
Densité en vrac	15,63
Point de fusion (°C)	2870
Point d'ébullition (°C)	6000
Densité nominale	15,6

Tableau 4: Propriétés de la poudre WC.[13]

Le carbure de tungstène est un matériau très dur, très dense et très résistant. Il possède une très grande résistance aux pressions, une résistance à l'élongation très faible et une très grande résistance aux chocs. Chimiquement, il est très peu réactif, il n'est pas attaqué par les acides ou des bases, exception faite de l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique. Il possède une structure cristalline de type hexagonal, ce qui le rend très compact, donc très dense.[14]

I.3.1.3 Diagramme W-C

Le processus de carburation du tungstène exige une régulation précise de la quantité de carbone, car un manque de carbone minime peut entraîner la formation d'hemicarbone, ce qui doit être évité.

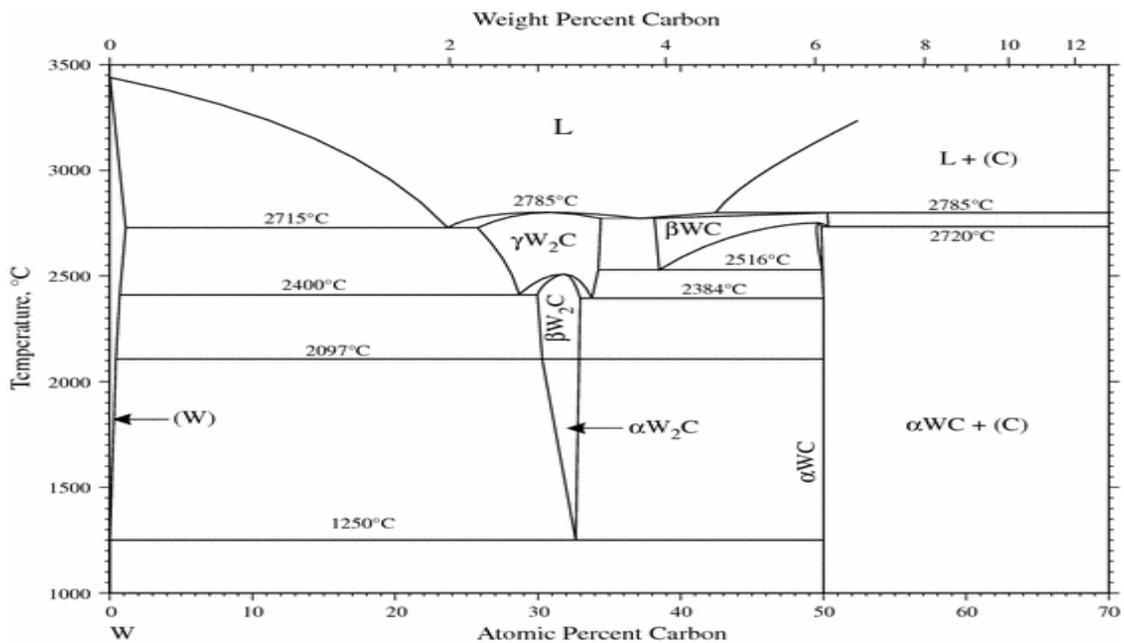


Figure 2: Diagramme binaire W-C [15]

La figure 2 montre que la solubilité de carbone dans la phase α -W pure est très limitée alors que la phase W_2C présente relativement un grand intervalle d'homogénéité de teneur en carbone allant de 25,5 % jusqu'à 34 % à 2715 °C. Les phases W_2C sont obtenues comme des produits intermédiaires pendant la production du composé WC.

I.3.1.4 Les applications de WC

Le carbure de tungstène, également connu sous le nom de carbure de wolfram, est un matériau dur et résistant à l'usure qui est largement utilisé dans une variété d'applications industrielles. Il est souvent utilisé pour fabriquer des outils de coupe tels que des fraises, des forêts, des tarauds et des alésoirs... etc.

Le carbure de tungstène est également utilisé dans l'industrie aérospatiale pour la fabrication de pièces d'avion et de fusée, en raison de sa résistance à la chaleur et à l'usure. Il est également utilisé dans les industries chimiques et pétrochimiques pour la fabrication de pièces résistantes à la corrosion.

I.4 Le cobalt

Le cobalt (Co) est un métal de transition proche du fer. Il occupe la 27^{ème} position dans le tableau de Mendeleïev (entre le fer et le nickel), dans la colonne 9 au-dessus du rhodium (Rh) et de l'iridium (Ir). Sous sa forme élémentaire, obtenue uniquement après raffinage, c'est un métal de couleur gris-argenté.

Le cobalt ne possède qu'un seul isotope naturel stable, ^{59}Co , mais 22 isotopes artificiels radioactifs ont été synthétisés. Le tableau 1 ci-après liste ceux de ces isotopes qui ont une demi-vie d'au moins plusieurs jours. Les autres isotopes artificiels du cobalt sont très instables, avec une demi-vie de quelques heures au maximum.

L'isotope radioactif ^{60}Co est fréquemment utilisé comme source de rayons gamma, par exemple dans le domaine médical (radiothérapie) ou pour la stérilisation alimentaire. [16]

Isotope	Abondance naturelle	Période radioactive
⁵⁶ Co	Artificiel	77,27j
⁵⁷ Co	Artificiel	271.79j
⁵⁸ Co	Artificiel	70.86j
⁵⁹ Co	100%	Stable
⁶⁰ Co	Artificiel	5.2714 ans

Tableau 5: Les principaux isotopes du cobalt [16]

I.4.1 Préparation des poudres de cobalt

Les poudres de cobalt sont des particules fines de cobalt métallique, généralement avec une taille de particule allant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. Elles sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles, notamment la métallurgie des poudres, La poudre de cobalt est obtenue par réduction de l'oxyde de cobalt Co_2O_3 , qui se produit selon la réaction chimique suivante.



La réduction est réalisée à une température variante entre 600 et 800°C. On obtient des grains de poudre de la forme irrégulière, d'une taille moyenne de 2 à 5 μm et qui ont une forte tendance à s'agglomérer [17].

I.4.2 Les propriétés de cobalt

Le cobalt est un élément chimique de symbole Co et de numéro atomique 27. Il s'agit d'un métal de transition dur, ferromagnétique, de couleur blanc-argenté, Il appartient au groupe VIII B (colonne 9) dans le tableau périodique. Le cobalt possède plusieurs propriétés comme le présente le tableau suivant :

Nom	Détails	
Cobalt	Formule	Co
	Etat physique	Solide
	Aspect	Poudre cristalline gris, sans odeur
	Solubilité	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels
	Masse molaire	58.93 g/Mol
	Point de fusion	1493 à 1495 °C
	Point d'ébullition	2870 à 3185 °C
	Densité	8.9

Tableau 6: Les principales Propriétés du Cobalt [18]

I.4.3 Les applications du cobalt

Le cobalt est un élément chimique qui a plusieurs domaines d'application, notamment :

- La construction de turbines pour les moteurs d'avions.
- L'armement
- Les batteries rechargeables au lithium-ion qui sont largement utilisées dans les téléphones portables, les ordinateurs...etc.
- Alliages pour la fabrication de bijoux en or.
- Alliages à haute résistance à la corrosion et à l'usure.
- Acier pour outils à grande vitesse.
- La production de pigments bleus, verts et rouges pour les peintures, les encres et plastiques.
- Fabrication d'aimants et des supports d'enregistrement magnétiques.

I.5 Techniques de fabrication des poudres

Les méthodes de fabrication des poudres métalliques sont réparties en deux types : mécaniques et physico-chimiques.

I.5.1 Procédés mécaniques

a) Broyage

Le broyage est une opération essentielle en métallurgie des poudres, c'est le processus de réduction de la taille de matériaux solides en particules plus petites ou en poudres en utilisant une force mécanique. Ce procédé est adapté aux métaux fragiles qui peuvent être broyés directement en poudre. En revanche, les métaux ductiles ont tendance à se rassembler en boules, ce qui empêche leur désagrégation ultérieure. Cependant, ces mêmes métaux peuvent être rendus fragiles et cassants pour être réduits en poudre.

Le broyage peut être effectué à l'aide de différents types d'appareils tels que des broyeurs à mâchoires, à marteaux, à billes, à boulets ...etc.

b) Atomisation

L'atomisation consiste à pulvériser un filet de métal à l'état liquide par l'action d'un violent courant d'air ou de vapeur d'eau sous pression, cette méthode s'applique pour la plupart des métaux et alliages. [17] En utilisant cette méthode, il est possible d'obtenir des poudres dont la taille peut varier entre 10 et 500 μm . Cette méthode est applicable à la plupart des métaux et alliages ayant un point de fusion inférieur à 1600 °C. Lorsqu'on utilise une technique de pulvérisation métallique avec un jet d'eau, les poudres métalliques obtenues ont une forme irrégulière car les gouttelettes liquides sont rapidement refroidies et solidifiées. En revanche, l'atomisation à l'aide d'un jet gazeux permet d'obtenir des poudres sphéroïdales.[19]

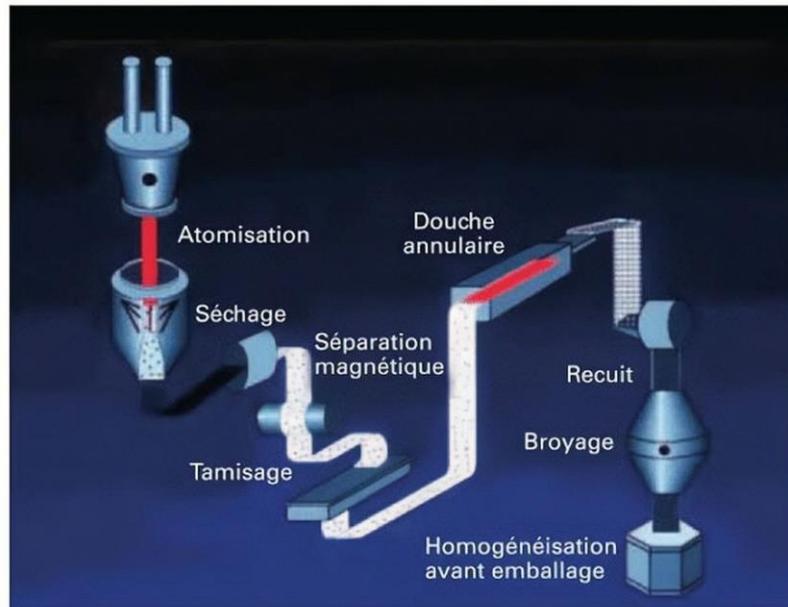


Figure 3: Procédé d'atomisation.

c) Pulvérisation

C'est l'une des méthodes les plus efficaces de fabrication des poudres métalliques. La vaporisation du métal en fusion est effectuée par des dispositifs spéciaux. Le métal interagit avec l'air comprimé et est dirigé dans l'eau. Pendant le processus de pulvérisation, les particules de poudre ont une vitesse de refroidissement élevée, ce qui assure la durabilité des pièces produites. Le métal fondu peut également être obtenu par une autre méthode. Dans ce cas, le métal est pulvérisé par la rotation du disque. Cette méthode nous permet de modifier la composition de la poudre si nécessaire [20].

I.5.2 Procédés physico-chimiques

Le produit obtenu à la fin de ces procédés se présente sous forme pulvérulente, résultant soit d'une réaction chimique, soit d'une transformation de phases.

a) Réduction d'oxydes

Cette réduction qui doit s'opérer à une température inférieure à la température de fusion du métal utilise l'hydrogène (W, Mo, Co), l'ammoniac craqué ou l'oxyde de carbone (Ni, Cu, Fe, Pb). Les oxydes sont purifiés au préalable. Les poudres obtenues sont d'autant plus fines que le broyage des oxydes a été plus poussé et que la réduction a été effectuée à plus

basse température. [21] Le produit final est une poudre métallique dont la granulométrie dépend en grand partie de la finesse de l'oxyde utilisé.

b) L'électrolyse

L'électrolyse des solutions aqueuses de sels est généralement employée pour obtenir de poudre de fer, de plomb, d'étain, de chrome, de cuivre, de manganèse. Les poudres électrolytiques présentent souvent sous forme de grains à structure dendritique et une pureté de 99.99% [22].

c) Dissociation de métaux carbonyle

Ce procédé est utilisé pour la préparation du fer et du nickel très purs. Le fer penta carbonyle s'obtient par action de l'oxyde de carbone chauffé entre 200°C et 250°C, sous une pression de 200 atm, sur du fer concassé (obtenu par fusion de fer avec addition de 2% de soufre qui rend le métal fragile) :



C'est un liquide bouillant à 103 °C. La vapeur se décompose en donnant une poudre fine de fer quand on l'introduit dans une chambre chauffée extérieurement à 250 °C ; l'oxyde de carbone, dont la pression ne dépasse pas 1 atm, retourne dans le circuit de fabrication. [22]

d) Réduction en phase vapeur

Ce procédé consiste en la réduction de composés métalliques amenés sous forme de vapeur. Les composés les plus utilisés sont les chlorures métalliques et à un degré moindre les fluorures. La réduction est réalisée sous hydrogène dans un milieu réactionnel où la température est comprise entre 800°C et 1200°C. [19]

e) Réduction associée à l'hydrométallurgie

En faisant réagir une solution de sel métallique avec un gaz réducteur sous pression tel que l'hydrogène, il est possible d'obtenir du métal sous forme de poudre. Cette méthode est particulièrement efficace pour produire de la poudre de nickel, de cuivre et de cobalt avec un niveau de pureté remarquablement élevé.

f) Réduction par métaux

Le procédé implique généralement l'utilisation d'une source de magnésium chauffée à 700°C en tant que réducteur. Cette méthode est couramment utilisée pour la production d'éponges de titane ou de zirconium. Les éponges ainsi obtenues sont fragiles et subissent une étape de purification avant d'être concassées pour produire une poudre de taille moyenne d'environ 100 micromètres. [8]

I.6 Préparation des carbures cémentés WC-Co

Les carbures cémentés WC-Co sont des matériaux composites qui se composent d'une phase céramique (carbure de tungstène), et d'une phase métallique (cobalt), agissant en tant que liant. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles, qui leur permettent d'allier une grande résistance à l'usure et à la compression, avec une excellente capacité à résister aux chocs, qu'ils soient d'origine mécanique ou thermique [23]. Généralement, le choix de procédé de fabrication des poudres dépend de la nature de métal, les caractéristiques des poudres, du coût de fabrication, et du domaine de l'utilisation.

I.6.1 Broyage

Le mélange des poudres de cobalt et de carbure de tungstène se fait en les broyant dans un milieu liquide. Le but de ce broyage n'est pas de réduire la taille des grains, mais plutôt de casser les agglomérats et d'obtenir un mélange complètement homogène. Pour prévenir toute contamination, on utilise des agents broyant en carbure cémenté. De plus, on ajoute un liant organique soluble dans le liquide dès l'étape de broyage pour s'assurer d'une répartition parfaite. Le rôle de ce liant organique est :

- De permettre une étape ultérieure de granulation
- De protéger les poudres de l'oxydation
- De donner une tenue à cru satisfaisante aux comprimés afin de permettre leur usinage [24].

I.6.2 Séchage

La granulation du mélange obtenu par broyage est réalisée grâce à une opération effectuée en atmosphère non oxydante (azote ou argon) en utilisant la technique

d'atomisation-séchage. Dans cette méthode, le produit broyé est injecté dans une enceinte où l'on provoque un tourbillon d'azote chaud (170 – 210°C). Les gouttelettes de liant et d'alcool sèchent instantanément au contact du tourbillon d'azote et les particules de poudre tombent au fond de la chambre où elles sont récupérées [12].

La poudre ainsi granulée est appelée « mélange prêt à l'emploi » (MPE). Les MPE ne sont plus pulvérulents et ceux-ci présentent 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 g/cm³. [24]

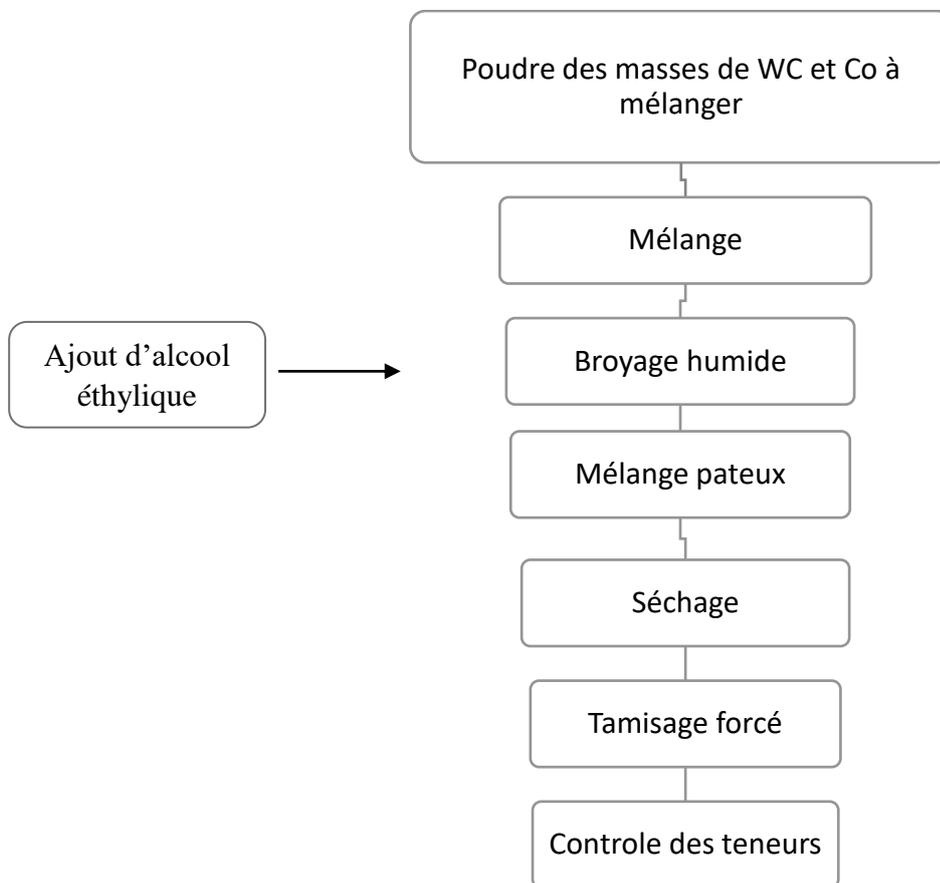


Figure 4: Organigramme des étapes de préparation du mélange des poudres de WC-Co [12].

I.7 Procédé de densification des poudres

I.7.1 Consolidation de mélange

La consolidation des mélanges de poudre est un processus qui vise à réduire le volume et à augmenter la densité apparente des poudres mélangées. Ce processus est généralement effectué avant le frittage de la poudre pour améliorer la qualité et les propriétés finales du matériau. Il existe plusieurs méthodes de consolidation des mélanges de poudre, notamment :

I.7.1.1 Compression uniaxiale

C'est la méthode la plus utilisée elle s'effectue dans des matrices fermées en acier ou en carbure de tungstène, généralement en utilise des matrices en carbure de tungstène pour éviter toute contamination du produit. [25] La compression uniaxiale consiste à appliquer une force uniaxiale sur la poudre pour la comprimer en un bloc solide. Cette méthode est simple et économique, mais elle peut causer une distribution inégale de la densité dans le matériau final.

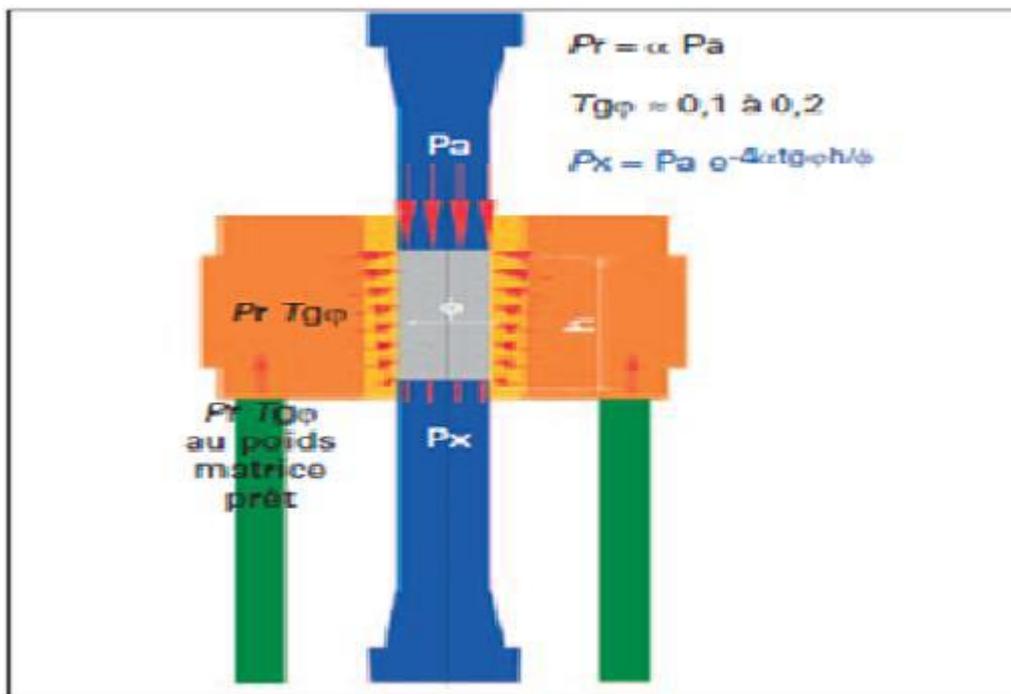


Figure 5: Compression uniaxiale.

I.7.1.2 Compression par laminage

Pour fabriquer des plaquettes métalliques, on utilise couramment une méthode qui implique la compression d'une poudre métallique entre deux rouleaux en rotation. La densité du comprimé est obtenue grâce aux frottements entre la poudre et les rouleaux, ainsi qu'à la géométrie de la zone de compression [26].

La compression par laminage est largement utilisée dans de nombreuses industries, notamment dans la production d'acier, d'aluminium, de cuivre, de laiton et d'autres métaux non ferreux. Elle permet d'obtenir des produits de haute qualité, de forme régulière et à des coûts relativement bas.

I.7.1.3 Compression isostatique à froid

La compression isostatique à froid permet la formation de pièces comprimées (compactées mécaniquement) à partir de poudres métalliques, sans requérir l'utilisation d'aucun agent liant et son élimination à une étape ultérieure du traitement. Une pression est appliquée de façon uniforme dans toutes les directions afin d'obtenir des propriétés supérieures par rapport à une mise en pression uniaxiale et élimine tout risque de contamination du lubrifiant de la paroi de la matrice. La compression isostatique à froid permet une densification suffisante des poudres à faible coefficient de serrage pour l'encapsulation et la compression isostatique à chaud. [27]

I.7.1.4 Moulage par injection

Le moulage par injection est un processus de fabrication de pièces en plastique, en métal ou en céramique qui implique l'injection de matériau fondu dans un moule en utilisant une machine de moulage par injection. Le processus consiste à chauffer et faire fondre le matériau, puis à l'injecter sous haute pression dans un moule précisément conçu pour créer la forme souhaitée.

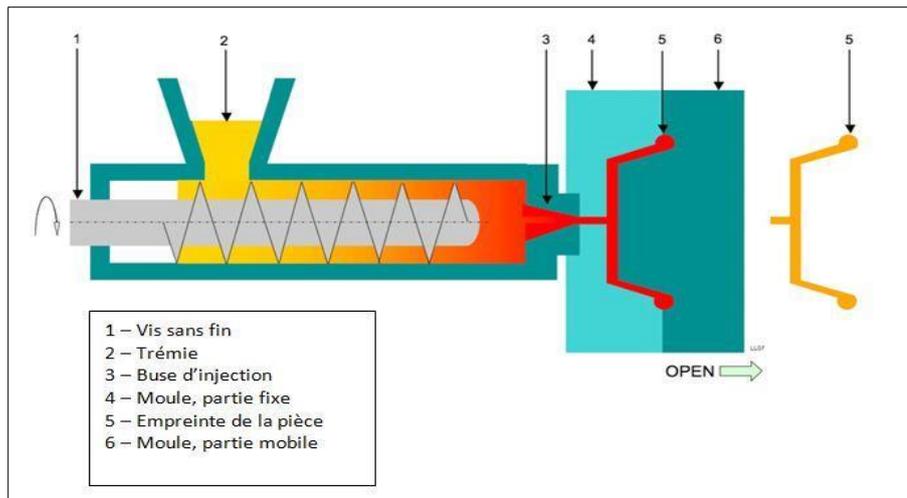


Figure 6: Moulage par injection.

I.7.2 Frittage

Le frittage est une opération fondamentale qui consiste à chauffer le produit comprimé pendant une certaine durée, généralement dans un four électrique. La température de frittage est inférieure à la température de fusion de l'un des constituants de l'alliage. [21] Ce procédé est utilisé pour consolider des agrégats de poudres en les portant à une température bien déterminée.

La densification par frittage dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont la température, le temps et l'atmosphère de frittage. Cette dernière doit être choisie selon les propriétés que l'on souhaite conférer au produit final. [28]

Le processus de frittage des mélanges WC-Co commence par une étape de déliantage qui a lieu entre 400 et 800 °C sous une atmosphère d'azote ou d'hydrogène, en fonction du liant organique qui doit être éliminé. Au cours de cette montée en température, le liant se décompose en sous-produits gazeux qui doivent être éliminés par circulation de gaz afin d'éviter la rupture des comprimés. Une fois cette étape de déliantage terminée, un vide primaire est créé et la température est progressivement augmentée jusqu'à ce que la phase liquide apparaisse, généralement entre 1350 et 1450 °C en fonction de la teneur en cobalt des mélanges à densifier. À ce stade, les oxydes de cobalt et de tungstène présents en faible quantité sont réduits en consommant une partie du carbone libre disponible. Pendant cette montée en température, le carbure de tungstène se dissout dans le cobalt jusqu'à atteindre la solubilité maximale, formant un eutectique à environ 1320 °C. [29]

D'un point de vue technologique, il existe deux types de frittage distincts. Le premier est le frittage naturel, qui implique l'utilisation de techniques non conventionnelles et se déroule sans l'application de contraintes mécaniques. Ce processus est généralement divisé en trois étapes : chauffage à la température de frittage, maintien de la température et refroidissement. Le deuxième type de frittage est le frittage sous charge isostatique, également appelé frittage sous pression, qui permet d'obtenir des microstructures fines et homogènes à des températures plus basses que celles requises pour le frittage naturel. Une autre technique de frittage, appelée frittage par micro-ondes, est utilisée pour produire des structures particulières.

Du point de vue physico-chimique, il y a deux autres types de frittage : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide.[26]

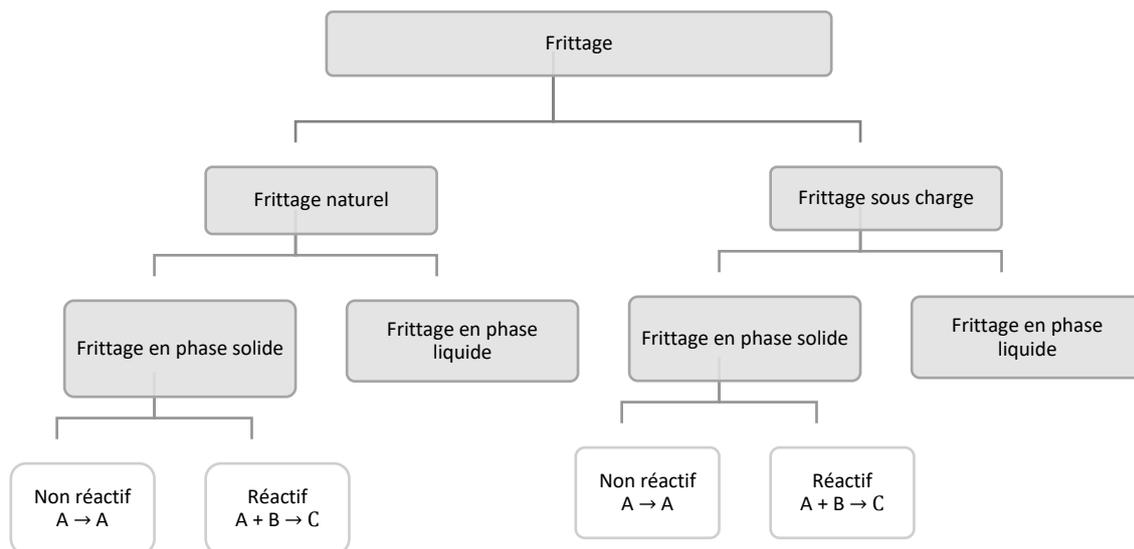


Figure 7: Les différents types de frittage. [30]

I.7.2.1 Frittage en phase solide

Le processus de frittage en phase solide est une opération d'assemblage de poudres à une température spécifique pendant une durée déterminée, avec une température inférieure au point de fusion du matériau de base des poudres. Ce processus permet une densification de l'assemblage en raison des forces qui agissent pour réduire l'énergie libre du système par la création et le développement de liaisons entre particules voisines. [19]

Lorsqu'on utilise ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide pendant ce processus, il peut être utilisé pour un système mono ou polyphasé. Ce mode de frittage est principalement employé pour la fabrication des pièces dont les propriétés d'usage exigent une grande pureté des joints de grains.

I.7.2.2 Frittage en phase liquide

Le frittage avec phase liquide (Liquid Phase Sintering) est une méthode pour fabriquer des matériaux à partir de poudres qui contiennent au moins deux composants, dont l'un peut fondre à la température de frittage. Cette fusion crée une phase liquide qui favorise la densification des matériaux. [8] Cette méthode présente l'avantage principal de rendre possible la création de matériaux à partir de composants réfractaires, tout en utilisant des températures nettement plus basses que le point de fusion du composé le plus résistant. Un exemple est la fabrication de carbures cémentés WC-Co, qui associent la dureté du carbure à la résilience conférée par le liant cobalt, à une température de frittage inférieure à 1500°C. [19]

Le frittage en phase liquide implique la fusion d'un ou plusieurs constituants, nécessitant une température de traitement située entre les points de fusion les plus élevés et les plus bas des composants des poudres à fritter. Ce processus se distingue par la présence d'une phase mouillante qui accélère considérablement la diffusion dans le comprimé. Les particules sont liées par brasage, et la résistance mécanique est souvent obtenue rapidement.

De nombreux matériaux bénéficient des applications industrielles de la technique de frittage, notamment les alliages lourds tels que le W-Ni, le W-Ni-Cu, les carbures cémentés comme le WC-Co, les alliages Fe-Cu et Cu-Sn, les amalgames dentaires tels que l'Ag-Sn-Hg, ainsi qu'un grand nombre de céramiques. [26]

I.8 Modélisation du frittage en phase liquide

I.8.1 Application de l'équation de Laplace au frittage

L'équation de Laplace permet d'exprimer la différence de pression ΔP de deux phases A et B séparées par une surface courbée, elle est donnée par la relation 1.

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

Où

- P_A et P_B représentent respectivement la pression dans les deux phases A et B.

- r et r' sont les rayons principaux de courbure de l'interface.
- γ_s c'est la tension superficielle de cette interface.

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

En utilisant l'équation de Laplace, on peut décrire l'équilibre entre les phases solide, liquide et vapeur qui se produit lors de frittage en phase liquide, on peut exprimer l'influence des changements de courbure des interfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur sur cet équilibre [31]. L'état I est constitué de deux phases en équilibre à la pression P_0 ; sa transformation à l'état II conduit à l'apparition d'un gradient de pression dans deux phases, Soit

$$\begin{aligned} \Delta P_A &= P_A - P_0 && \text{dans la phase A} \\ \Delta P_B &= P_B - P_0 && \text{dans la phase B} \end{aligned}$$

A température constante, la différence entre les deux équilibres représentés à la figure 8 se traduit par :

$$V_A \Delta P_A = V_B \Delta P_B \quad (2)$$

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

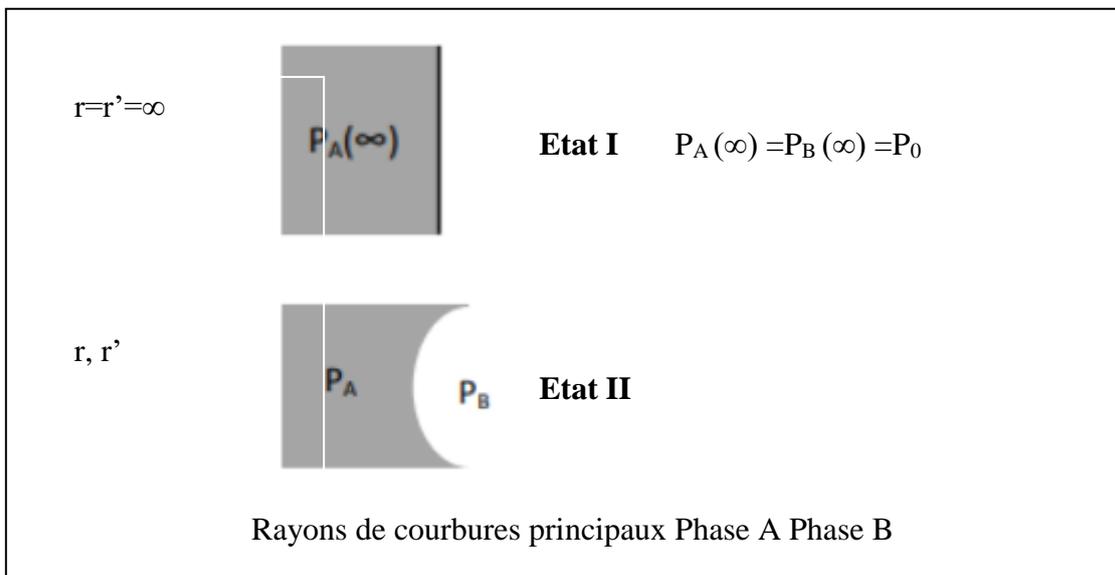


Figure 8: Influence de la courbure de la phase A sur l'équilibre [31].

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

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

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

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

$$\Delta P_B = \left(\frac{V_B}{V_B - V_A} \right) \gamma_s \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) \quad (5)$$

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

I.8.2 Mécanisme du frittage en phase liquide

Le mécanisme de frittage en phase liquide est relativement simple en comparaison avec le frittage en phase solide. En effet, l'écoulement du liquide par capillarité assure l'élimination de la porosité.

De manière générale, l'analyse du frittage impliquant une phase liquide est constituée de trois étapes qui comportent chacune plusieurs mécanismes distincts. Ces étapes comprennent le réarrangement, la dissolution précipitation et l'évolution structurale.

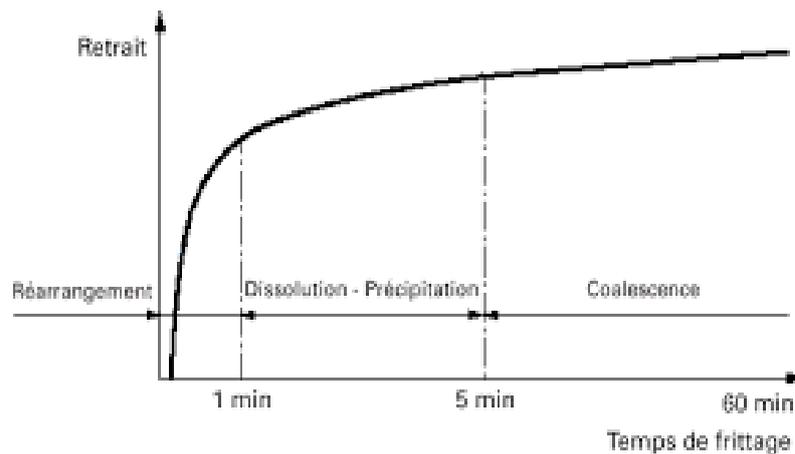


Figure 9: Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes de frittage en phase liquide [30].

I.8.2.1 Réarrangement des particules

Lors de cette étape, également connue sous le nom de retrait rapide ou réarrangement, le solide subit un retrait dès que la phase liquide apparaît. Ce phénomène est causé par le déplacement des particules solides les unes sur les autres et par l'effondrement des ponts entre les particules sous l'action des forces capillaires. [19]

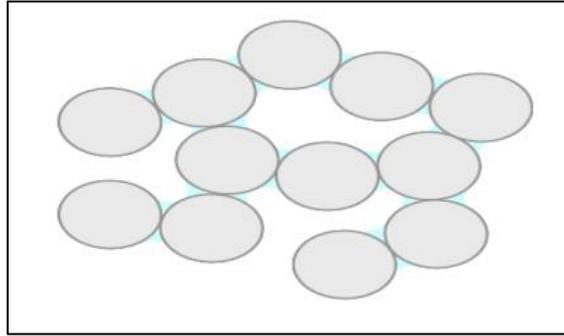


Figure 10: Réarrangement des particules.

Cette étape est activée par deux principaux facteurs

➤ **Force motrice**

La force motrice du frittage avec phase liquide d'un mélange est un processus qui conduit à une réduction de l'énergie (E) 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 γ_{SG} et de l'apport des interfaces solide-solide aux joints de grains, d'aire A_{SS} et de tension superficielle γ_{SS} . L'énergie inter faciale totale E au cours du frittage est donnée par la relation suivante :

$$E = \gamma_{SV}A_{SV} + \gamma_{LV}A_{LV} + \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{SS}A_{SS}$$

Où A_{SV} , γ_{LV} , A_{SL} et A_{SS} désignent respectivement les aires des interfaces solide – vapeur, liquide –Vapeur, solide – liquide et solide-solide tandis que les facteur $\gamma_{SV,v}$, γ_{SL} et γ_{SS} les énergie inter faciales Correspondantes.

➤ **Force capillaire**

Lorsqu'un milieu granulaire est affecté par l'apparition d'une phase liquide, cela entraîne la création de liens liquides entre les grains, également appelés ponts liquides. Ces connexions entre les particules du milieu génèrent alors des forces capillaires.[32]

Le calcul de la force capillaire est dit facile quand en admettant que deux particules sphériques de même taille est reliées entre elles par un pont liquide comme le montre la figure 11.

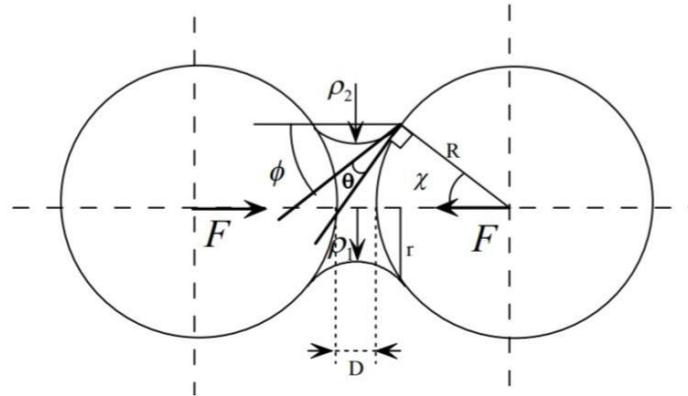


Figure 11: Géométrie du pont qui se forme entre deux particules sphériques. [32]

Dans ce cas, les paramètres principaux sont :

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

I.8.2.2 Dissolution précipitation

Vers la fin de la première étape, un mince film de liquide sépare les particules en contact. Ce phénomène tend à faire disparaître les courbures des interfaces solide/liquide. C'est l'étape de dissolution-précipitation qui favorise le processus de densification par transport rapide de matière avec rapprochement des centres des grains.

A la fin de cette seconde étape, la porosité résiduelle est très faible mais la vitesse de densification est beaucoup plus faible que dans l'étape de réarrangement.

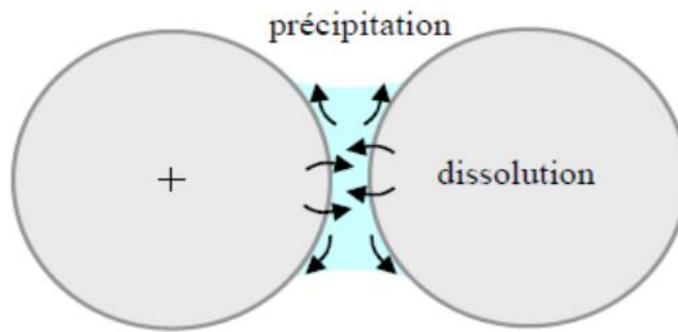


Figure 12: Mécanisme de dissolution – précipitation.

I.8.2.3 L'évolution microstructurale

L'évolution microstructurale c'est la dernière étape du processus de densification par frittage en phase liquide, c'est la phase la plus lente. Elle est due à la dissolution des particules de petite taille qui précipitent sur les plus grandes, ce qui conduit à la formation de grains plus gros. Elle regroupe généralement :

- La formation de grains plus gros, voire d'un squelette rigide de grains par formation de joints de grains aux contacts (coalescence).
- L'élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface.
- Croissance des grains par dissolution-précipitation.[19]

I.8.3 Paramètres du frittage en phase liquide

Les paramètres principaux qui affectent le processus de frittage en phase liquide comprennent :

1) Atmosphère de frittage

L'atmosphère des fours de frittage doit être très sévèrement contrôlée, afin d'éviter toute oxydation ; généralement constituée par de l'ammoniac dissocié ou des gaz combustibles partiellement brûlés, elle permet la réduction des pellicules d'oxydes faciles à réduire et favorise ainsi le grossissement des grains.

Pour la fabrication de matériaux très purs (alliages magnétiques) de métaux très réactifs (titane) ou de métaux réfractaires, on utilise de plus en plus un frittage sous vide. Le frittage sous vide est intéressant, car il permet d'éliminer les gaz occlus dans le composé.

2) Fraction volumique

Plusieurs paramètres influencent la densification d'un agrégat de poudre par frittage avec phase liquide, mais le facteur le plus important est la fraction volumique du liquide. Cette fraction représente le rapport entre le volume de la phase liquide (à la fois liante et poreuse) et le volume initial apparent du mélange. La courbe de la figure 13 montre l'évolution de la densité relative en fonction de cette fraction volumique du liquide. Pour obtenir une densification totale du système, il est nécessaire d'atteindre une fraction volumique de liquide d'environ 35%.

Kingery [33] a montré qu'avec une quantité de liquide suffisante, on peut aboutir à une densification complète au cours de la période de réarrangement.

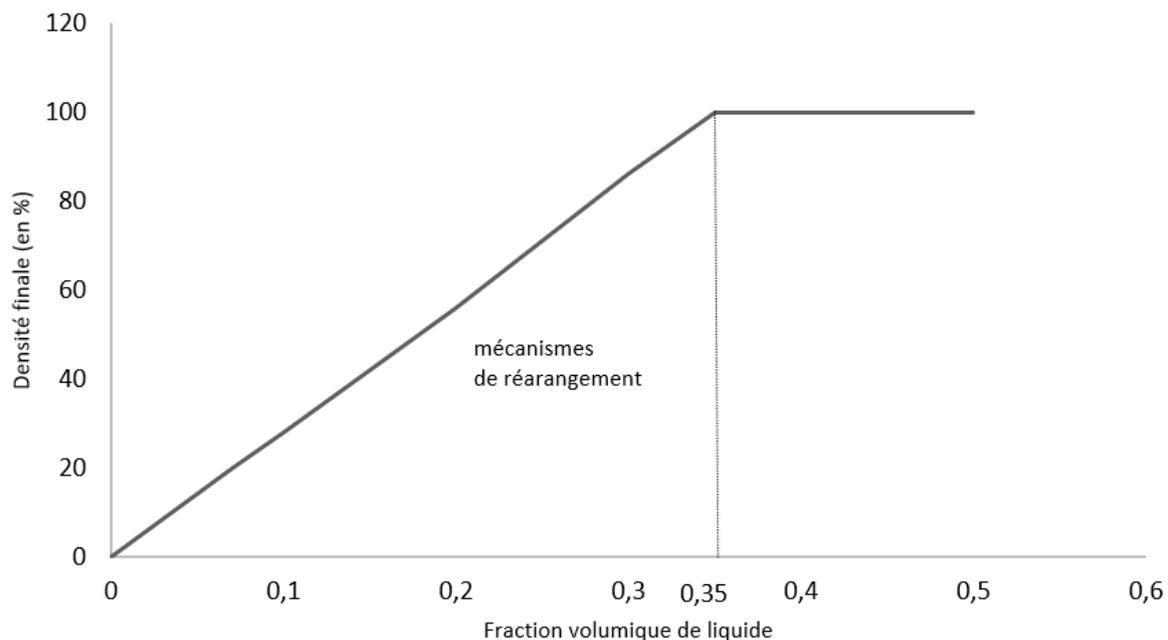


Figure 13: Evolution de la densité en fonction de la fraction volumique du liquide dans un système biphasé en frittage avec phase liquide

3) La mouillabilité

La mouillabilité est un paramètre important dans le processus du frittage en phase liquide, cette méthode est définie comme l'aptitude d'un liquide à mouiller la surface d'un matériau solide. Les liaisons chimiques fortes qui se forment à l'interface liquide-solide favorisent ce phénomène.

Il est possible de mesurer la mouillabilité en observant l'interaction d'une goutte liquide posée sur une surface solide, car la forme d'équilibre de la goutte minimise les

énergies interfaciales. Si γ_{lv} est l'énergie liquide-vapeur, γ_{sv} l'énergie solide-vapeur et γ_{sl} l'énergie solide-liquide, l'angle de contact θ est tel que figure 14.[34]

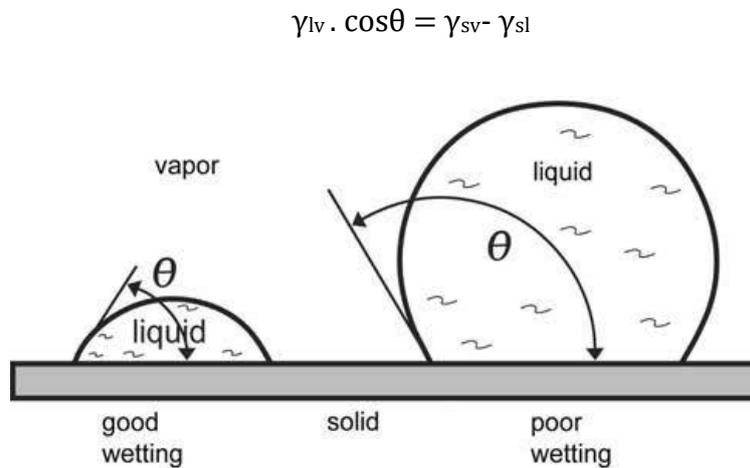


Figure 14: Goutte posée sur un liquide ; la valeur de θ caractérise la mouillabilité : mouillage à gauche ; non mouillage à droite. [34]

$\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$: $\theta > 90^\circ$, correspond au non-mouillage (le liquide ne mouille pas le solide).

$\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$: $\theta < 90^\circ$ correspond au mouillage.

Pour $\theta = 0^\circ$, le mouillage est parfait.

4) La température de frittage

La température joue un rôle très important dans le processus de frittage avec phase liquide, il augmente 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. [35]

La température idéale de frittage est de l'ordre de 2/3 ou 3/4 de la température de fusion du matériau à fritté et une élévation de la température peut :

- Favoriser le mouillage
- Augmenter la solubilité
- Diminuer la viscosité.[36]

5) La durée de frittage

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. [35] Elle dépend de plusieurs paramètres, on distingue :

- La viscosité du liquide : la durée du frittage diminue avec la diminution de la viscosité du liquide.
- La température du frittage : La durée de frittage diminue avec l'augmentation de la température et plus la température de frittage est proche de la température de fusion de la poudre, plus le fritté sera dense et le temps du processus de frittage sera court. [36]

6) La solubilité

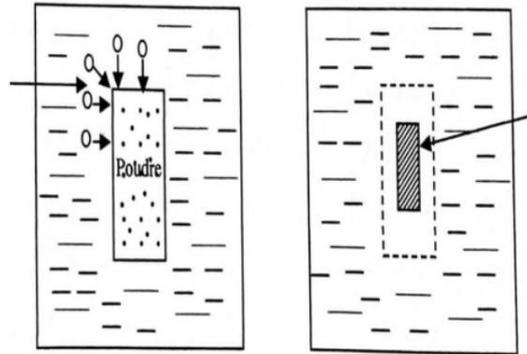
La solubilité du solide dans la phase liquide entraîne une augmentation de la densification lors de la deuxième étape du processus de frittage. La densification de l'agrégat de poudre est principalement réalisée par des mécanismes de réarrangement et de dissolution-précipitation. L'optimisation des conditions de frittage peut favoriser ces deux mécanismes et conduire à une densification totale du système, notamment lorsque les composants du système à fritter présentent une inter-solubilité appréciable. En effet, le liquide qui se forme à la température de frittage peut dissoudre les zones solides en contact ainsi que les aspérités de surface des particules, ce qui facilite le réarrangement des particules et permet une poursuite de la densification par dissolution-précipitation.

I.9 Compression isostatique à chaud (CIC)

La compression isostatique à chaud est un procédé de consolidation des matériaux sous forme de poudre à des températures inférieures à leur température de fusion. Elle représente une technique utilisée dans l'industrie pour produire des pièces métalliques ou céramiques, de haute gamme, à partir de poudres. Ce procédé permet d'obtenir des pièces de forme plus ou moins complexe et de microstructure relativement uniforme. [37]

La CIC ne représente pas uniquement une technique de frittage, elle est également utilisée en tant que procédé de post-traitement pour la fabrication additive, ou encore comme procédé de soudage diffusion de matériaux hétérogènes ne pouvant être soudés par des voies conventionnelles.[38]

Atome de gaz en collision avec la surface de l'échantillon



Forme de l'échantillon comprimé après traitement C.I.C

Figure 15: Illustration de la CIC d'un échantillon de poudre [38]

I.9.1 Principe de CIC

Le principe de la CIC consiste à soumettre une enveloppe étanche remplie de poudre à un traitement thermique sous pression isostatique appliquée par l'intermédiaire d'un gaz inerte dans une enceinte haute pression contenant un four à résistance. Pendant ce procédé, la pression peut atteindre 400 MPa et la température 2000°C. Les enceintes instrumentées, dédiées à la recherche, ont typiquement un volume de l'ordre du litre tandis que l'on trouve dans l'industrie des enceintes de plusieurs mètres de diamètre et de hauteur. Les temps de maintien de ces conditions en pression et température, pour former la pièce voulue, sont de l'ordre de quelques heures ce qui explique le coût important du cycle de densification et donc son application à des pièces de haute valeur ajoutée et de grande dimension ou à un grand nombre de pièces de plus faibles dimensions. Plus précisément, le cycle, dépassant souvent une durée totale de 10 heures, se compose d'une phase de chauffage et mise en pression, d'un palier en pression et température pour finir avec le refroidissement et la baisse de la pression. Au cours du procédé, le volume du conteneur est réduit généralement de l'ordre de 30% et la porosité du matériau est complètement éliminée. [37]

I.9.2 Utilisation de la CIC pour fabrication des carbure cémenté WC-Co

La méthode de la compression isostatique à chaud est une technique qui peut être utilisée pour la fabrication de WC-Co, avec ou sans la formation de phase liquide. Lorsque la température de fusion du liant n'est pas atteinte, la densification est principalement due à l'indentation des particules ductiles de cobalt par les grains durs de carbure de tungstène. Ce processus permet d'obtenir des pièces très denses en provoquant un écoulement de matière

vers la porosité, suivi d'un rapprochement des grains de WC, ce qui accélère le contact des grains durs et permet la poursuite de la densification.

Si la quantité de liquide n'est pas suffisante pour remplir la totalité des pores, la densification se poursuit par d'autre mécanisme. Des zones de déformation plastique et fluage se forme aux contacts entre particule dures et contribuent ainsi à la densification finale du système. Le mécanisme de dissolution-précipitation contribue également à la densification finale. En effet, une concentration de contraintes se produit au niveau des interfaces solide-solide puisque les cavités poreuses résiduelles ne permettent pas la transmission de ces contraintes.

Il s'en suit un transport intense de matière par diffusion de ces contacts vers les porosités.

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

I.9.3 Les avantages de CIC

La CIC présente plusieurs avantages dont le plus important que l'application d'une pression importante permet une densification à plus basse température que lors d'une opération de frittage simple. Cela a pour effet de limiter le grossissement des grains et permet donc d'obtenir une structure plus fine.

La CIC rivalise de nos jours avec les techniques classiques d'élaboration de certain pièces (coulée, forgeage, usinage, etc.). Pour les aciers rapides (les plus performants des aciers à outils), elle a pris une place prépondérante pour de petites comme pour des pièces massives d'outillage. Le procédé CIC présente des caractéristiques attractives surtout lorsqu'on cherche une qualité élevée. De plus, ce procédé garantit :

- ✓ Une densification complète relativement uniforme grâce à l'application d'une pression importante,
- ✓ La possibilité de densifier des poudres qui seraient difficile
- ✓ Une microstructure quasi-homogène, isotrope et fine,
- ✓ L'amélioration des propriétés de fatigue, de fluage et de résilience. [39,40]

Le procédé peut également fournir une liaison par diffusion ou un revêtement rentable de matériaux dissemblables Le besoin de composants haute performance durable existe en un

nombre incalculable de produits manufacturés et la CIC est employé dans un certain nombre d'industries, notamment l'automobile, aérospatiale, équipement militaire lourd, machinerie industrielle, marine pétrole et gaz et médical. Entre autres les matériaux qui bénéficient le plus souvent du processus de la CIC comprennent des super alliages, acier inoxydable à grande vitesse, aciers alliages de titane et aluminium, métaux réfractaires, carbure, polymères d'ingénierie, céramique avancées, et de nombreux types de composites. Des décennies d'expérience réussies ont prouvé que le pressage isostatique à chaud est la première méthode de production des produits solides et durable qui sont de plus en plus demandés par les fabricants compétitifs dans toutes sortes d'industries.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Dans le deuxième chapitre nous présentons les techniques utilisées pour l'élaboration des carbures cémentés par compression isostatique à chaud. Nous décrivons l'ensemble des techniques de caractérisation expérimentales mis en œuvre.

II.1 Elaboration des carbures cémenté WC-Co

Différentes techniques sont utilisées pour élaborer les carbures étudiés en mélangeant de la poudre de carbure de tungstène (WC) avec de la poudre de cobalt (Co), dans le but de préciser leurs caractéristiques.

II.1.1 Préparation des poudres de tungstène et de cobalt

Les poudres de base ont été préparées et réalisées dans le laboratoire de l'unité industrielle ERIS de Batna.

Industriellement, la poudre de cobalt est produite en réduisant un mélange d'oxyde de cobalt avec de l'hydrogène, à une température comprise entre 600 et 800 °C. Les grains de poudre obtenus ont une forme irrégulière et sont agglomérés, ce qui nécessite une étape de tamisage par vibration pour récupérer les grains dont la taille est inférieure à 2µm.

Pour produire de la poudre de tungstène, le trioxyde de tungstène est réduit à une température de 750 °C dans un lit fluidisé d'hydrogène. La carburation des grains de tungstène est réalisée en utilisant une quantité déterminée de noir de carbone, afin d'obtenir une poudre de carbure de tungstène à composition stœchiométrique. Les mélanges 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 et 1500 °C.

II.1.2 Mélange des poudres

En utilisant un procédé de broyage en milieu humide, les poudres de cobalt et de carbure de tungstène sont mélangées selon les proportions requises pour obtenir la nuance désirée. Le rajout d'un additif (l'alcool éthylique), facilite le mélange en améliorant l'écoulement des poudres et protège la poudre de WC-Co de l'oxydation.

L'homogénéisation des mélanges dépend généralement des paramètres tels que :

- Le volume relatif de la poudre dans le mélange
- Le nombre de boulets.
- La durée de broyage.
- La vitesse de rotation.

II.1.3 Compression isostatique à chaud C.I.C

La compression isostatique à chaud est un procédé très puissant qui permet une densification totale d'agrégats de poudres enfermés dans des containers scellés sous vide

II.1.4 Description de la presse

La figure ci-dessous présente les principaux composants d'une installation C.I.C :

- Une enceinte haute pression avec un système de fermeture à bouchon 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 de la paroi latérale de l'enceinte et des bouchons supérieur et inférieur.
- Un circuit d'alimentation en argon haute et basse pression. Le système est équipé de deux compresseurs fonctionnant à des pressions de 200 MPa (haute et basse pression), d'une pompe à vide primaire avec une pression de $5 \cdot 10^3$ Pascals, ainsi que de divers composants de commande tels que des vannes et des capteurs de pression. Pour garantir la sécurité de l'ensemble, un ensemble de sécurité est également présent. La gestion de l'installation est effectuée depuis une armoire de commande qui intègre des dispositifs de régulation de la température et de la pression, un enregistreur multivoie ainsi que divers indicateurs de température.

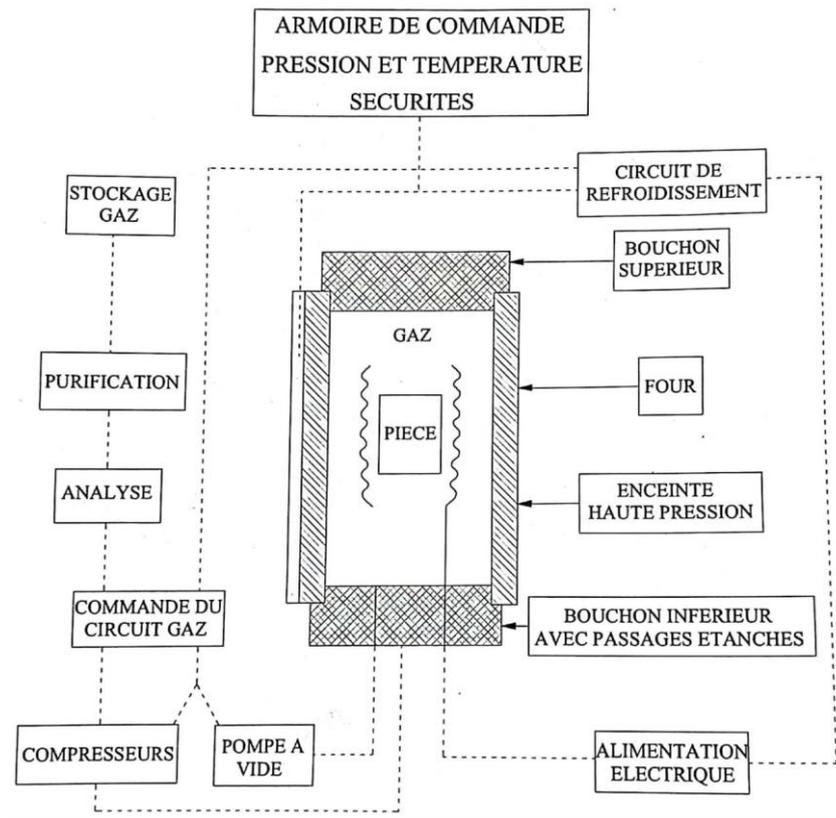


Figure 16: Schéma de principe de l'installation C.I.C.

II.1.4.1 Les étapes de compression isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud est une technique de densification d'agglomérée obtenue par frittage conventionnel. Elle fait appel à un chauffage et à une pression de gaz généralement neutre, elle peut atteindre des températures élevées.

Grâce à cette méthode, il est possible de fabriquer des matériaux à partir de poudres contenues dans des capsules sous vide, qui sont ensuite soumises à un processus de densification par C.I.C, tel qu'illustré dans la figure 17.

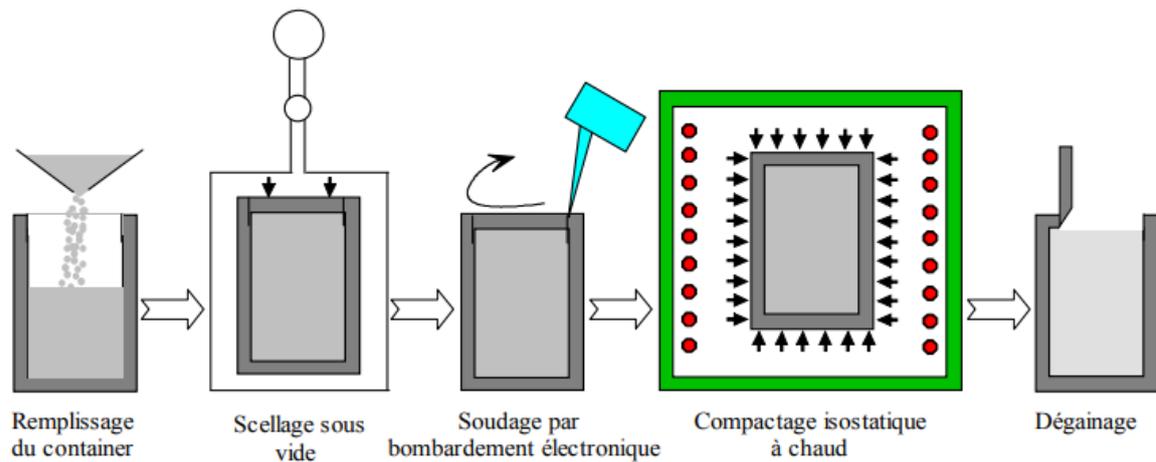


Figure 17: Etapes de processus de C.I.C

Des échantillons de carbures cémentés WC-Co ont été fabriqués dans le cadre de cette étude en utilisant un procédé qui implique le mélange de poudres de carbure de tungstène WC et de cobalt Co contenant respectivement 8% et 11% en masse de Co.

II.1.4.1.1 Réalisation des conteneurs

Le moyen optimal pour comprimer une poudre en utilisant la transmission simultanée de température et de pression isostatique est le conteneur ou la capsule. Le choix et la conception d'un conteneur sont essentiels dans le processus de production par C.I.C. car le matériau doit posséder plusieurs caractéristiques, notamment une étanchéité élevée à des pressions et des températures élevées, une bonne ductilité à froid et lors du traitement thermique, une excellente soudabilité et une intégration minimale avec la poudre. De plus, il doit être facilement enlevé en utilisant une simple attaque chimique ou un usinage.

Nous avons utilisé l'acier inoxydable pour la densification par C.I.C des mélanges de poudres de WC-Co. Les dimensions du conteneur et son bouchon sont indiqués dans la figure 18.

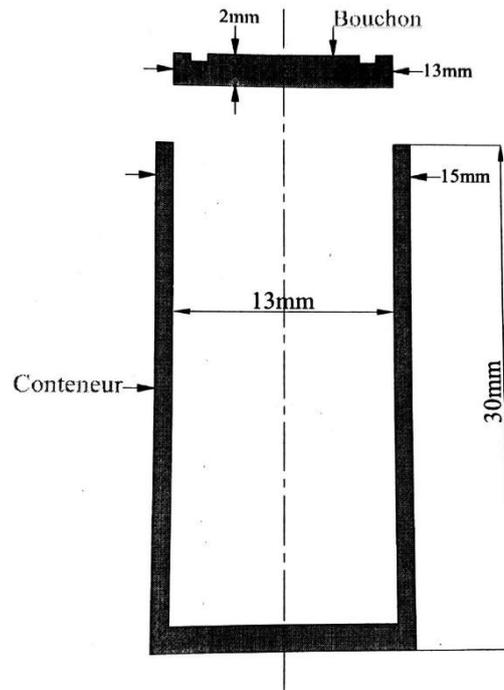


Figure 18: Dimension du conteneur en titane et de son bouchon.

II.1.4.1.2 Encapsulation des poudres

Les conteneurs sont remplis à l'aide d'une presse pour faire passer les grains de poudre, puis ils sont compactés par vibration. Ensuite, le bouchon est ajusté de manière précise en comprimant uniaxialement jusqu'à ce que la surface supérieure soit à niveau avec celle du conteneur. Les échantillons ainsi obtenus sont placés dans une enceinte sous vide pour prévenir toute contamination par l'oxygène présent dans l'air.

II.1.4.1.3 Soudure par faisceau d'électrons

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

L'utilisation d'un faisceau d'électrons plutôt que d'arcs électriques est justifiée par sa capacité à offrir une focalisation fine, ce qui permet une grande précision, en particulier en termes de pénétration. En raison de la hauteur des bords du conteneur, toute déformation de celui-ci peut être rapportée loin du volume à densifier. Cela est important car même une fuite minime dans le conteneur ou dans le cordon de soudure peut provoquer l'infiltration de gaz de compression, empêchant ainsi la densification de la poudre et pouvant même entraîner la distorsion du conteneur.

Le soudage par faisceau d'électrons se caractérise par une forte concentration d'énergie, où l'énergie cinétique des électrons est transformée en énergie thermique lorsqu'elle frappe les éléments à assembler. Pour cela, la machine de soudage par faisceau d'électrons (illustrée dans la figure 19) est équipée d'une source d'électrons, d'un système magnétique permettant de focaliser le faisceau sur la zone de soudure, ainsi que d'un système électromécanique qui permet de déplacer la pièce à souder dans un plan perpendiculaire au faisceau et de la faire tourner autour de l'axe parallèle au faisceau. La source électronique est une cathode de forme cylindrique qui focalise le faisceau d'électrons émis par un filament chauffé par effet joule.

La méthode de soudage par bombardement électronique permet de sceller les conteneurs sous vide jusqu'à 10^{-3} mm Hg, créant ainsi des conditions optimales pour la densification des mélanges de poudres. Tout au long du processus de densification par C.I.C, la pression appliquée reste supérieure à celle à l'intérieur du conteneur. Par conséquent, la technique de soudage par faisceau d'électrons offre également la possibilité de réaliser des soudures profondes avec un échauffement localisé qui peut être parfaitement supporté par la pièce traitée.

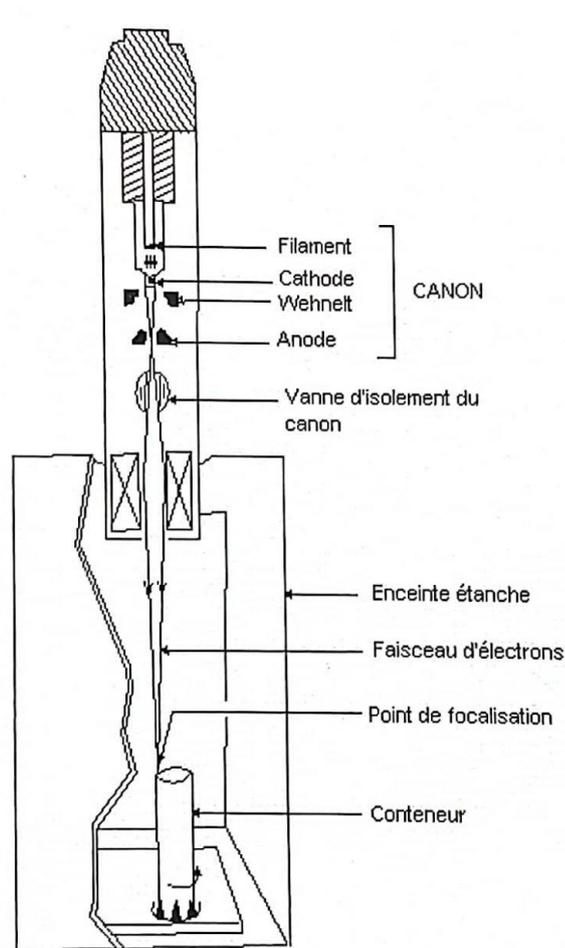


Figure 19: Schéma de principe de l'appareillage pour le soudage par bombardement

II.1.4.2 Mode de fonctionnement automatique

Le fonctionnement est régi par des macro-commandes qui mettent en route des séquences automatiques dont le déroulement est piloté par un automate dans la presse et les comparent avec les points de consigne programmés.

Il est possible de réaliser le cycle de traitement C.I.C en effectuant des séquences préliminaires visant à minimiser la présence d'oxygène. Les macro-commandes pouvant être utilisées à cet effet sont les suivantes :

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

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

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

II.1.5 Réalisation des cycles de traitement

Un cycle de traitement se compose de différentes étapes où la pression et la température subissent une régulation rigoureuse. Les programmes de pression et de température sont préalablement chargés dans les programmeurs pour contrôler le déroulement du cycle de traitement. Pour la pression, un échelon est systématiquement programmé en début de cycle afin de déclencher le compresseur en atteignant la pression de seuil. Les cycles de pression et de température sont programmés indépendamment les uns des autres, ce qui permet de concevoir une grande variété de cycles de traitement C.I.C.

Les conditions requises pour la température, la pression et la durée de traitement varient en fonction de l'agrégat de poudre et de son contenant. Pour les mélanges WC-Co, les cycles de traitement utilisés pour la densification impliquent une augmentation simultanée de la pression et de la température, ce qui permet d'obtenir des temps de traitement effectifs plus courts. La pression augmente à un rythme d'environ 20 bars par minute et la température moyenne augmente d'environ 15°C par minute. Lors des essais, la température a été maintenue pendant une heure. Le cycle de traitement est présenté dans la figure 20.

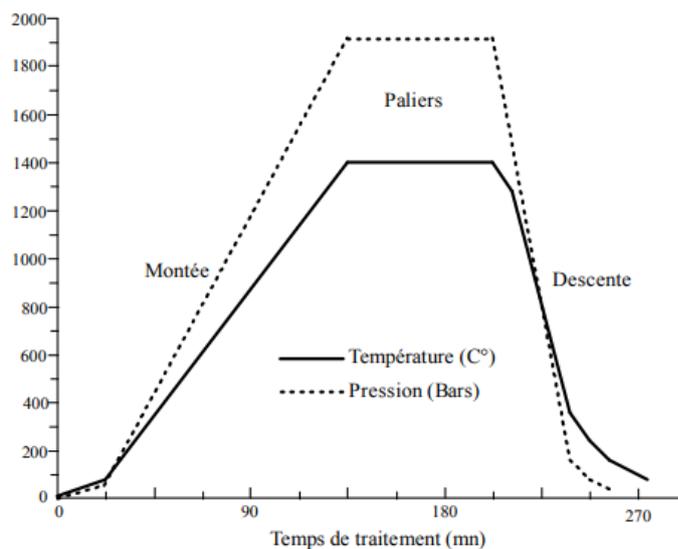


Figure 20: Cycle de traitement de compression isostatique à chaud.[12]

II.2 Techniques d'analyse des matériaux élaborés

II.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil de diffraction des rayons X, également connu sous le nom de diffractomètre à rayons X, est un instrument utilisé en science des matériaux et en cristallographie pour déterminer la structure atomique d'un matériau cristallin.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à température ambiante en utilisant un diffractomètre Miniflex 2 BENCH-TOP de Rigaku, Japon. L'appareil (Figure 21) est doté d'un monochromateur en graphite qui aide à éliminer la fluorescence X.



Figure 21: Diffractomètre Miniflex Rigaku.

L'appareil est muni d'un détecteur semi-conducteur 0D avec la capacité de réduire le bruit de fond. Il fonctionne en géométrie Bragg-Brentano, en utilisant une longueur d'onde de la raie k_{α} du cuivre $\lambda_{\text{Cu}} = 1,540\ 560\ \text{\AA}$.

Les conditions d'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X ont été conservées : pas de 0.02 (en 2θ) et temps de comptage 15s. Les phases angulaires sont enregistrées dans l'intervalle angulaire 2θ compris entre 20° et 90° .

II.2.2 Microscopie optique

Un microscope optique est un instrument utilisé pour examiner des échantillons à l'échelle microscopique en utilisant la lumière visible. Il est composé d'un système de lentilles et d'un éclairage pour agrandir et illuminer l'échantillon.

L'analyse microscopique des échantillons de WC-8%Co et WC-11%Co a été effectuée à l'aide d'un microscope optique de type NIKON à différents zooms. Il révèle des informations précieuses sur leur structure et leurs caractéristiques. À des niveaux de zoom variables, nous avons pu observer les variations de composition et de taille des grains, ainsi que la présence de phases distinctes.

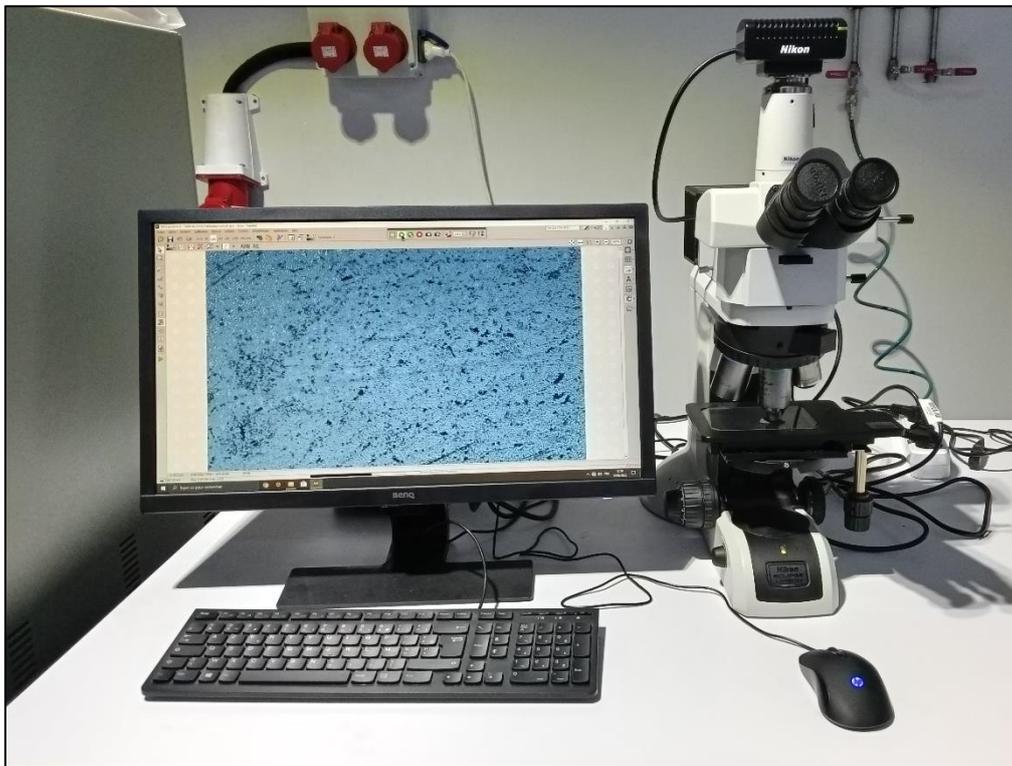


Figure 22: Microscope optique de type NIKON.

II.2.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument utilisant un faisceau d'électrons pour produire des images haute résolution de surfaces solides. Contrairement à un microscope optique, le MEB utilise des électrons plutôt que des photons pour produire une image. Le faisceau d'électrons est dirigé sur l'échantillon, tandis que le faisceau de retour est capté et utilisé pour produire une image détaillée de la surface.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est schématisé sur la figure ci-dessous :

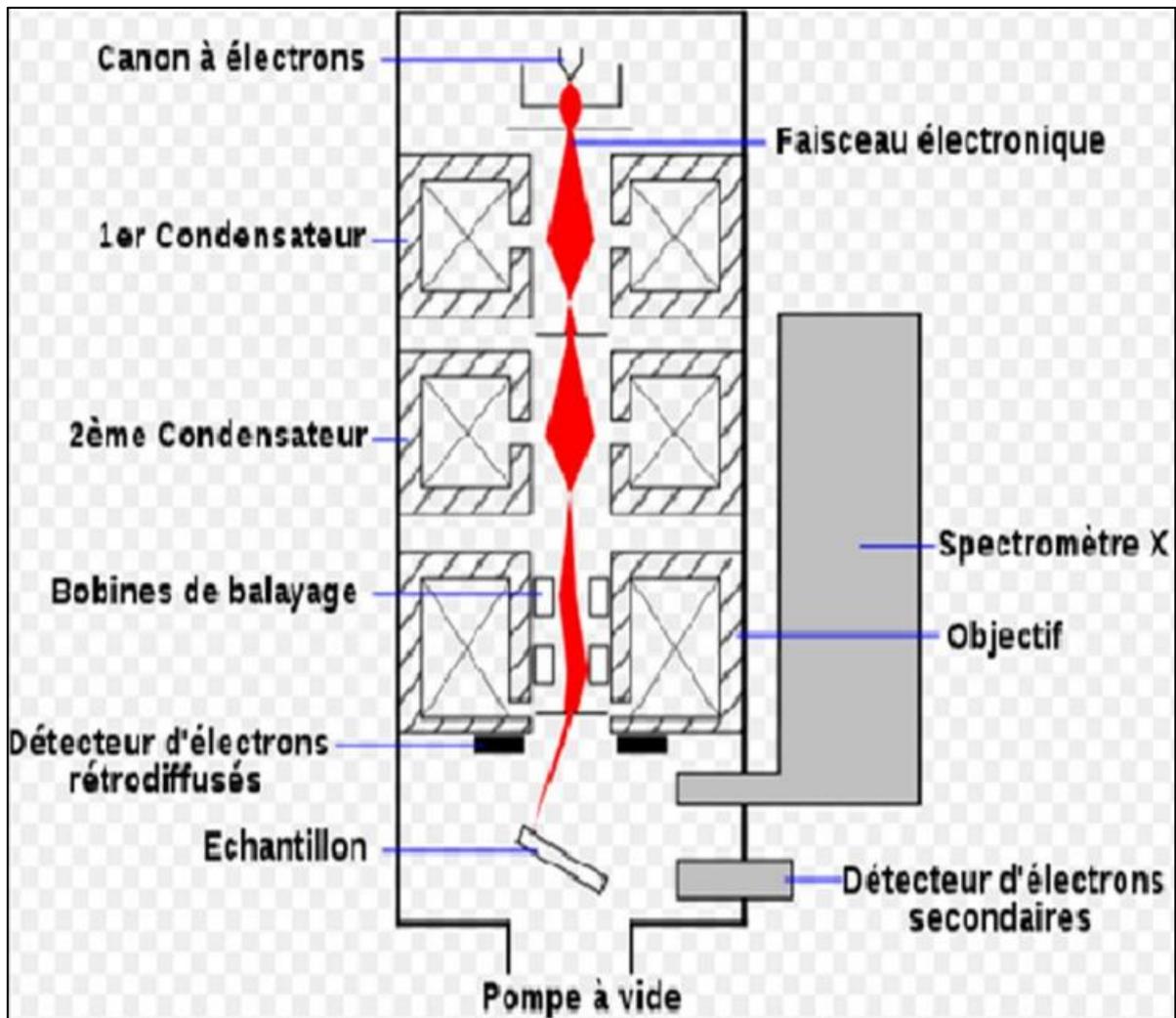


Figure 23: Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB).

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type NeoScope JCM-5000 à filament de tungstène, associé à un système de microanalyse par dispersion d'énergie EDS (spectromètre à dispersion d'énergie), pour analyser nos échantillons. Les surfaces des échantillons ont été préparées en effectuant des polissages mécaniques successifs au papier abrasif et à la pâte diamantée. Les images sont formées à partir de la détection des électrons secondaires émis par l'échantillon

Une fois que le vide est assuré dans la colonne, on met le filament en tungstène sous tension appliquée de 5 à 15 KV. Il en résulte une production d'électrons primaires qui seront accélérés par une haute tension vers l'échantillon. Des lentilles électromagnétiques assurent l'orientation du faisceau d'électrons et le balayage de l'échantillon qui produit les électrons

rétrodiffusés, les électrons secondaires éjectés de l'échantillon, ainsi que les rayons X caractéristiques des transitions électroniques.



Figure 24: Mini Microscope électronique à balayage NeoScope JCM-5000.

II.2.4 La rugosité (2D)

La rugosité (R_a) représente les motifs géométriques élémentaires qui se répètent sur une surface. Ces motifs sont généralement causés par les traces d'outils résultant de l'usinage. La mesure de la rugosité permet de quantifier l'amplitude des écarts géométriques par rapport à une surface théorique. Les paramètres d'état de surface sont obtenus à l'aide d'appareils, le plus couramment utilisé étant le rugosimètre à palpeur, également appelé profilomètre de type VEECO DEKTAK 150.

L'utilisation de cet appareil est relativement simple. Tout d'abord, la surface à analyser est préparée en la nettoyant et en la rendant propre. Ensuite, l'échantillon est positionné sur la plateforme du profilomètre. Le capteur de profilomètre explore la surface le long d'une ligne de contact et fournit une valeur moyenne des écarts géométriques, la distance de déplacement utilisée est de $1000 \mu\text{m}$, en enregistrant les variations de hauteur de la surface. Les données collectées sont ensuite analysées à l'aide d'un logiciel intégré au profilomètre ou d'un logiciel externe, pour extraire les paramètres de rugosité 2D.



Figure 25: Profilomètre de type VEECO DEKTAK 150.

II.2.5 Essai de dureté

Les essais mécaniques effectués pour évaluer les échantillons de carbures cémentés consistent en des tests de microdureté Vickers, qui ont été réalisés à l'aide d'un microduromètre de modèle ZWICK ZHV 10.

Une dizaine d'indentation a été réalisés sur les deux échantillons (WC-11%Co, WC-8%Co). Ces derniers ont été polis mécaniquement au papier abrasif puis à la pâte diamantée jusqu'à l'obtention d'une surface sans rayures. Ses essais ont été effectuée à l'aide d'un diamant pyramidal en appliquant une charge de 0.5g pendant une durée de 15 s.

L'objectif de ces essais nous permet l'étude de l'homogénéité des échantillons à travers une filiation de mesure.



Figure 26: Microduromètre type ZWICK ZHV 10.

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'étude comparée des propriétés des carbures cimentés élaborés. Nous présentons et discutons les différents résultats des deux types d'échantillons élaborés par compression isostatique à chaud.

III.1 Conditions expérimentales

Deux échantillons à base de carbure de tungstène et de cobalt ont été élaborés par compression isostatique à chaud. La température de traitement est de 1250°C et la pression est de 1950 bars.

La montée en température et en pression s'effectue respectivement de 15 °C et de 20 bars par minute. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau suivant :

Mélange de poudre	Température (°C)	Pression (bars)	Durée de traitement (h)
WC-8%Co	1250	1950	1
WC-11%Co	1250	1950	1

Tableau 7 : Conditions expérimentales des échantillons élaborées par compression isostatique à chaud.

On remarque que la température et la pression de traitement est la même pour les deux échantillons. Ce choix nous permet de comparer les propriétés des deux produits obtenus en fonction de la teneur en cobalt dans l'échantillon.

III.2 Caractérisation des échantillons élaborés

Nous avons utilisé les techniques de la métallurgie des poudres pour élaborer l'échantillon de carbure tungstène à des différentes concentrations massiques de cobalt : 8% et 11%.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : diffraction des rayons X, microscopie optique, microscopie électronique à balayage, la rugosité à deux dimension (2D) et la dureté Vickers.

III.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

L'étude par la diffraction des rayons X de mélanges des poudres de cobalt et de tungstène nous a permis d'identifier les phases en présence dans tous les échantillons élaborés par compression isostatique à chaud (C.I.C).

Sur les figures 27 et 28 sont rassemblés les deux diagrammes de diffraction des rayons X correspondant respectivement aux échantillons WC-8%Co et WC-11%Co élaborés par compression isostatique à chaud (C.I.C).

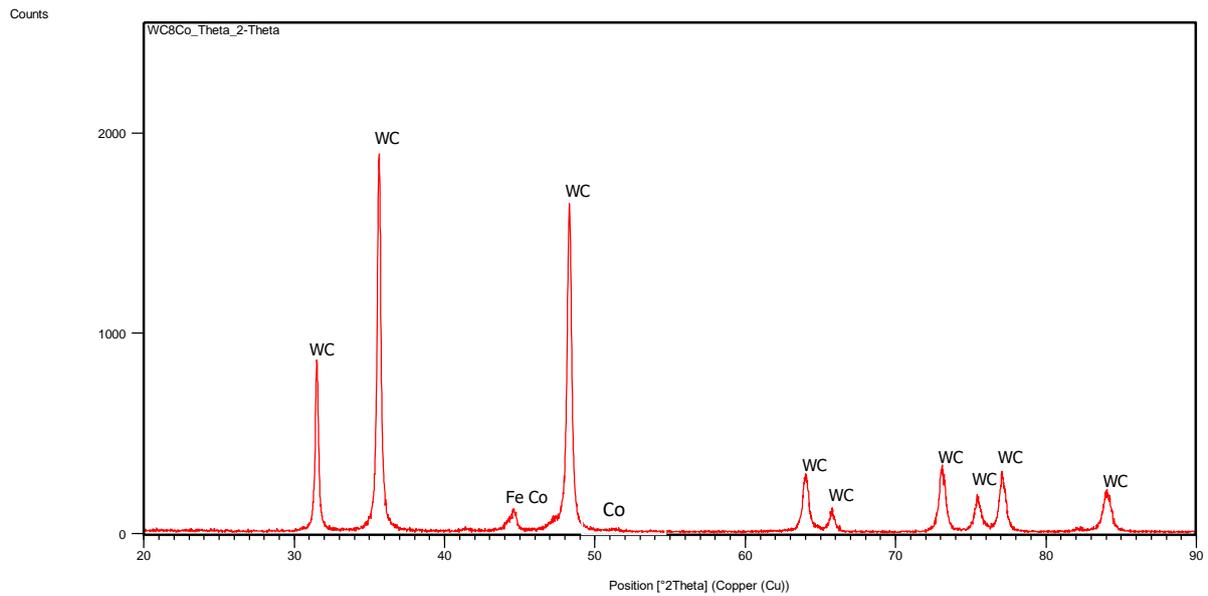


Figure 27 : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-8% Co élaboré par compression isostatique à chaud.

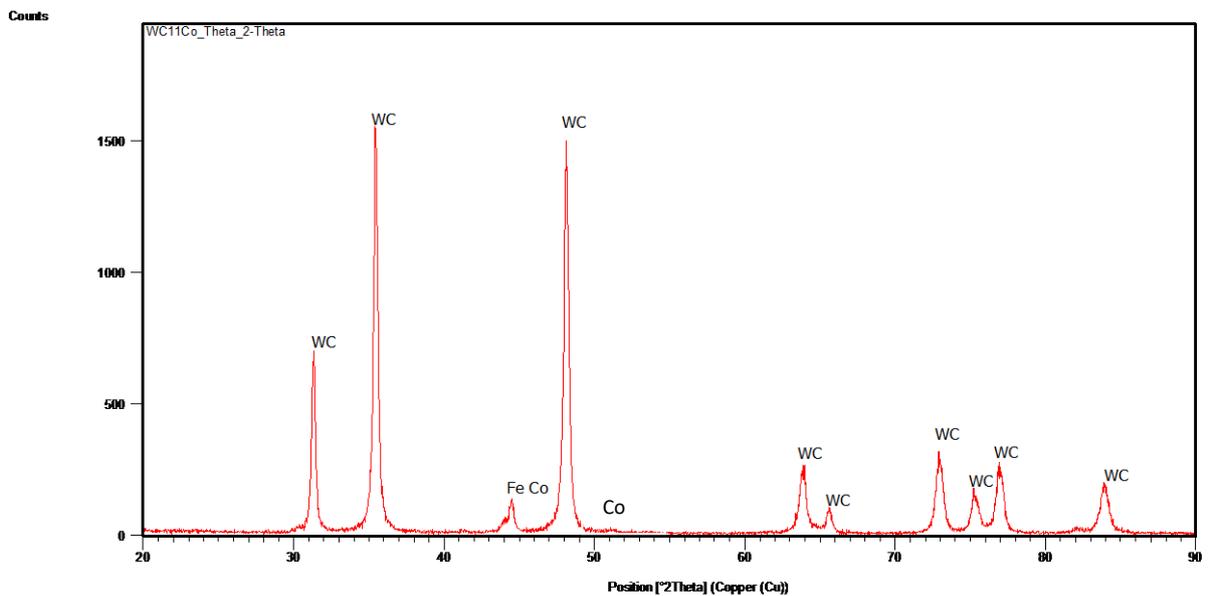


Figure 28 : Spectre de diffraction X de l'échantillon WC-11% Co élaboré par compression isostatique à chaud.

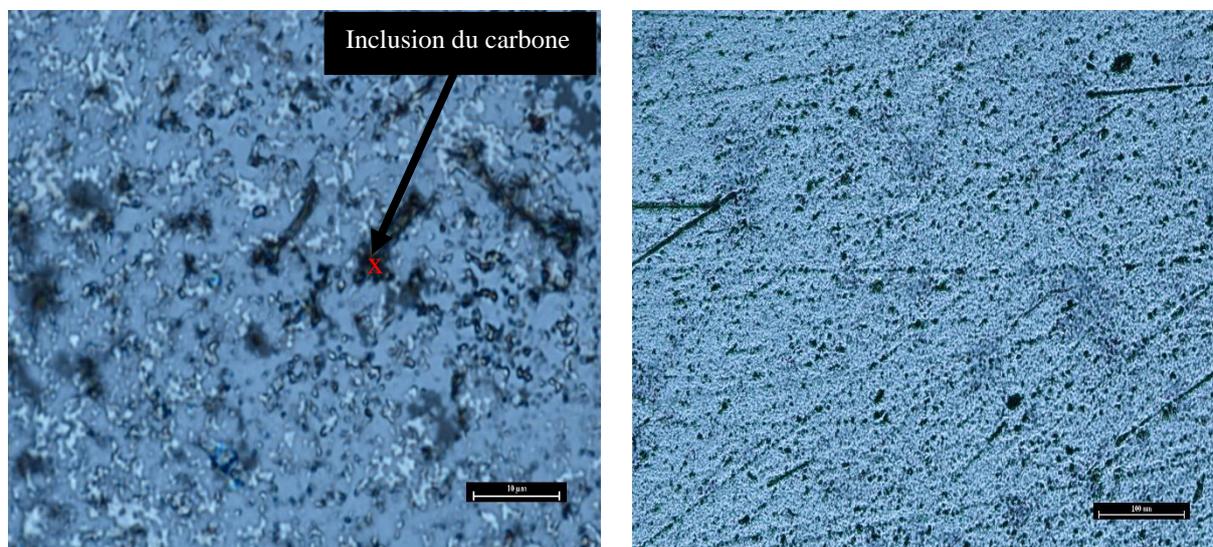
Les résultats de l'analyse montrent que les échantillons élaborés par compression isostatique à chaud sont constitués de trois phases : une phase de carbure de tungstène (WC), une phase de cobalt et une phase de fer-cobalt (FeCo). On remarque que le pic de diffraction

correspondant à la phase FeCo est légèrement plus intense dans l'échantillon contenant 11% de cobalt.

Les échantillons WC-8%Co et WC-11%Co sont caractérisés par une concentration de carbone proche de 6% (composition stœchiométrique en carbone). Celle-ci semble très importante par rapport à celle de l'acier du conteneur. Des zones d'inter diffusion se développent et s'enrichissent progressivement en fer et en carbure, par des mécanismes en phase solide certaines zones de la gaine atteignent une composition critique et vont fondre à la température de traitement. Le fer diffuse facilement dans la phase liquide et s'associe avec le cobalt pour donner la phase FeCo pendant l'étape de refroidissement. L'utilisation d'un conteneur en acier doux semble due être l'origine de ce phénomène.

III.2.2 Microscopie optique

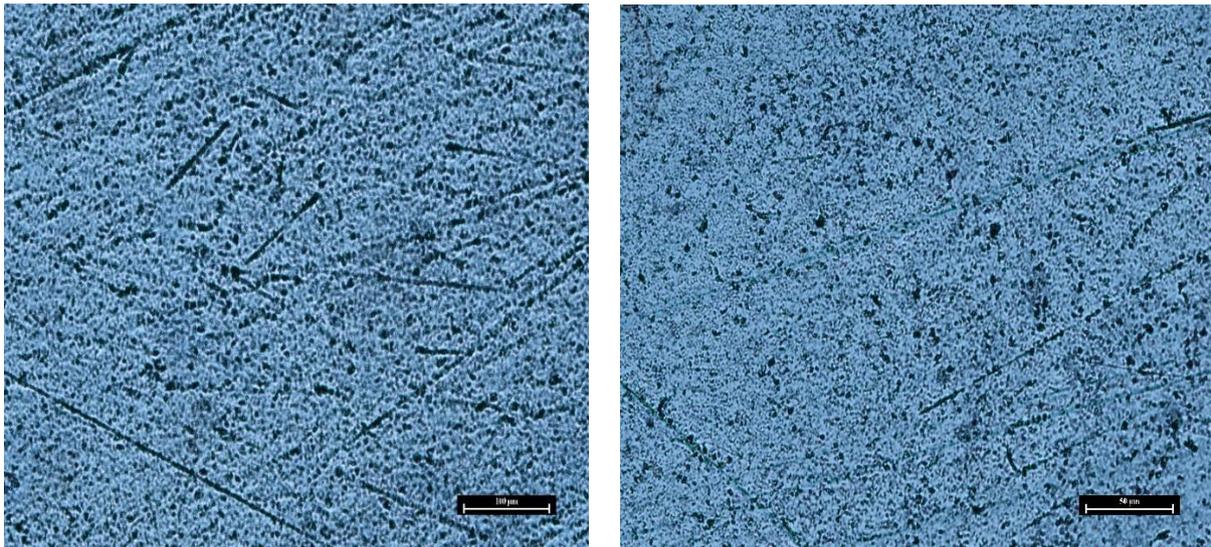
Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique de type NIKON à différents zooms. Il a été utilisé pour examiner les échantillons de WC-8%Co et WC-11%Co afin de caractériser leur microstructure et d'évaluer les différences éventuelles entre les deux compositions.



a) WC-8%Co (x1000)

b) WC-8%Co (x100)

Figure 29: Microstructures représentant les différentes plages de l'échantillon WC-8% Co élaboré par compression isostatique à chaud à 1250°C.



WC-11%Co (x100)

d) WC-11%Co (x200)

Figure 30: Microstructures représentant les différentes plages de l'échantillon WC-11% Co élaboré par compression isostatique à chaud à 1250°C.

Les résultats de l'analyse montrent que les deux échantillons présentent une microstructure homogène. On relève la présence d'inclusion de carbone dans l'échantillon WC-8%Co. Ces inclusions de carbone peuvent être à l'origine du phénomène de décarburation du WC dans la phase liante de cobalt et que le pourcentage massique du Co dans l'échantillon n'été pas suffisant pour dissoudre tout le carbone.

III.2.3 Microscopie électronique à balayage

La résolution utilisée en microscopie optique est insuffisante pour déterminer la morphologie et la taille des grains. Afin d'avoir une meilleure résolution qui nous permet de déterminer les différentes phases en présences nous avons utilisé le microscope électronique à balayage.

Cette technique représente l'un des moyens les plus puissants pour l'imagerie de surface, permettant ainsi d'obtenir des informations sur les différentes phases constituant 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 en réalisant des polissages mécaniques successifs à la pâte diamantée.

Les micrographies de la figure 31 représentent les structures observées dans les échantillons élaborés par compression isostatique à chaud de mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt à des grossissements différents.

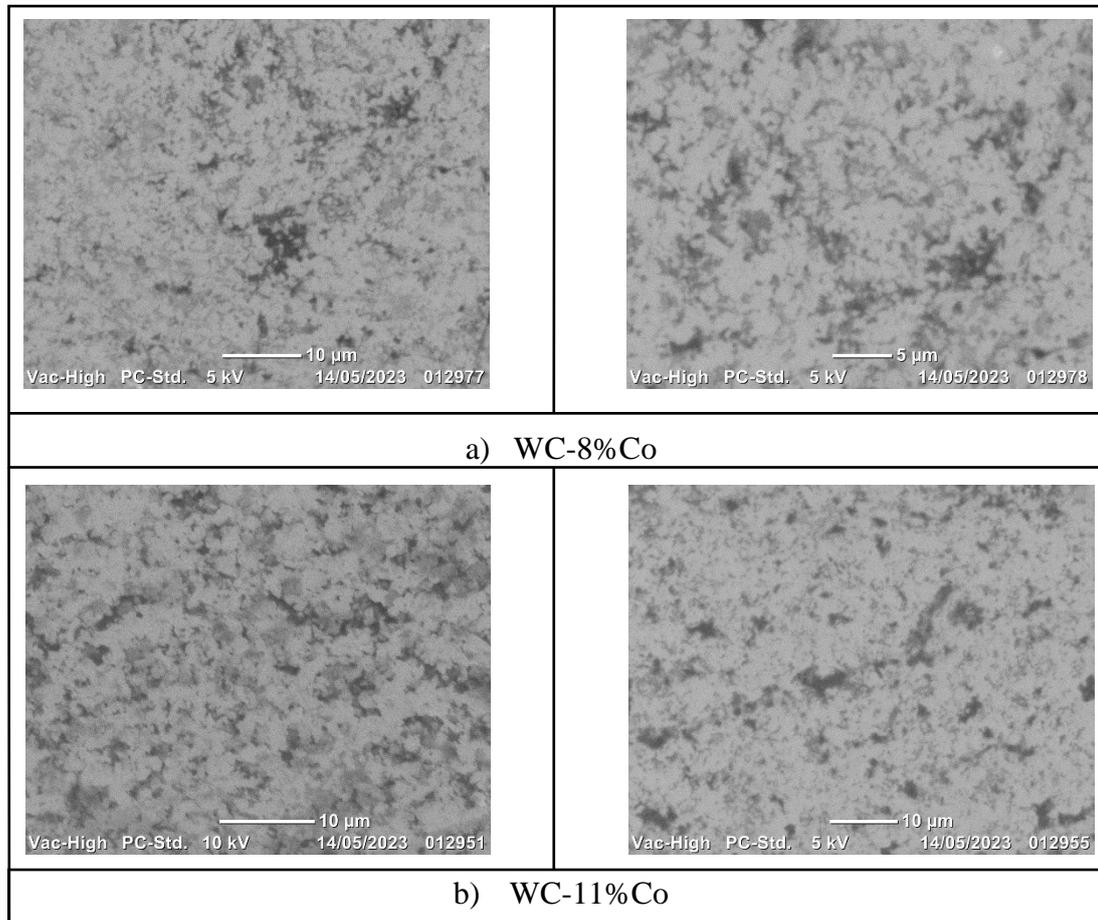


Figure 31: Microstructures observées dans les échantillons obtenus par compression isostatique à chaud.

Sur les deux figures on observe deux phases : une phase claire qui correspond à la phase de WC et une phase sombre qui correspond à la phase liante de Co.

Un élément lourd donnera un signal intense donc une zone claire et un élément léger donnera un signal faible donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste due au relief.

On remarque que la phase liante présente une microstructure fermée et finement dispersée sous forme de petites particules surtout dans le cas de l'échantillon à faible teneur en Co (WC-8%Co). Quant à La phase dure de carbure de tungstène elle se présente sous

forme d'une phase constituée de grains difficiles à distinguer. Ce phénomène est dû aux mécanismes tels que la déformation plastique et le fluage qui provoquent le soudage par brassage et diffusion des grains de WC en contact.

III.2.4 La rugosité 2D

La rugosité de surface est une mesure essentielle pour évaluer la qualité et les caractéristiques topographiques d'une surface. Lorsqu'il s'agit d'alliages à base de carbure de tungstène (WC) et de cobalt (Co), la rugosité peut fournir des informations précieuses sur la finition de la surface, son uniformité et sa rugosité moyenne. Voici quelques spectres représentant les profils de rugosité des échantillons WC-8%Co et WC-11%Co obtenus à l'aide d'un profilomètre de rugosité.

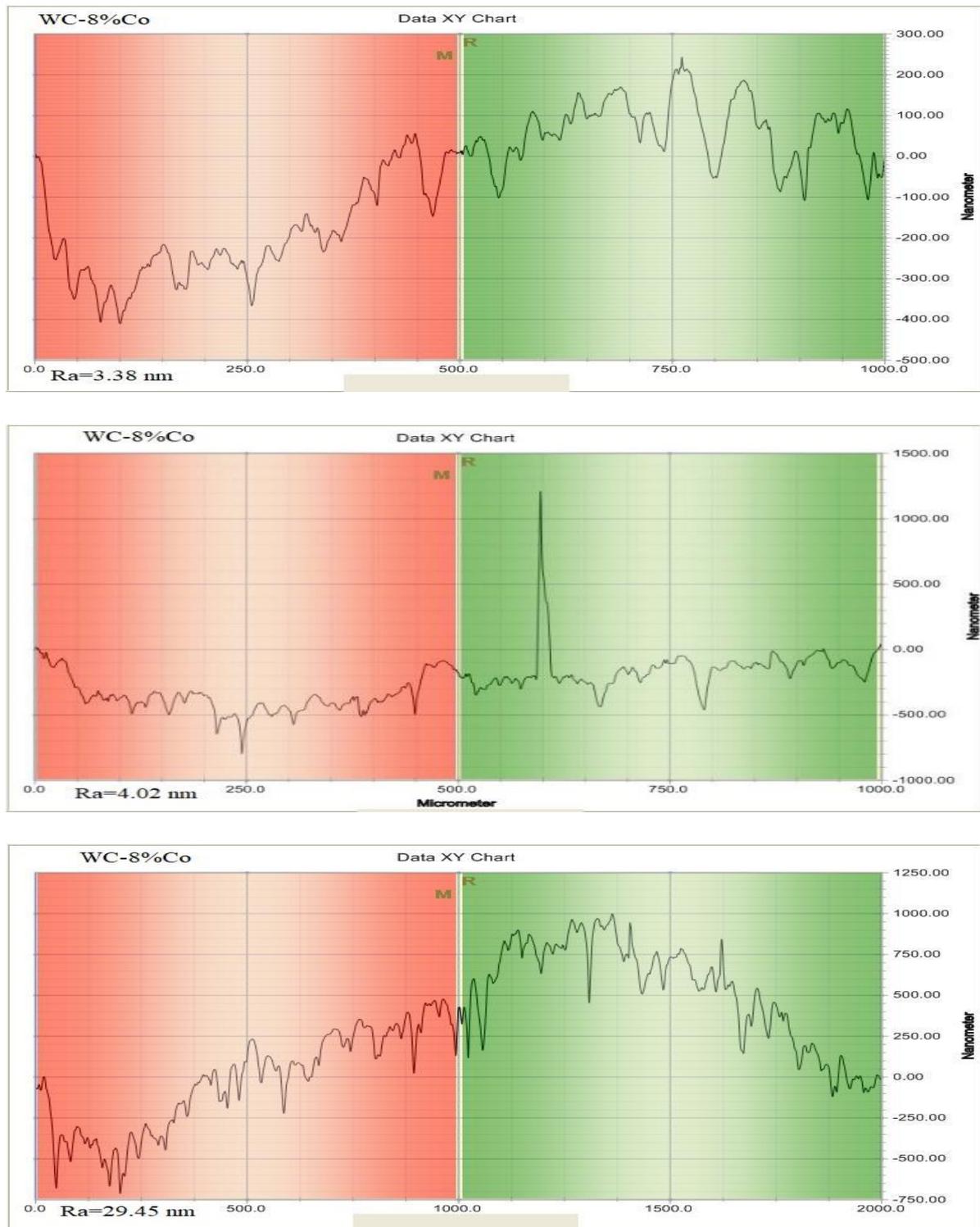


Figure 32: Spectres représentant le profil de rugosité 2D de l'échantillon WC-8%Co élaboré par compression isostatique à chaud.

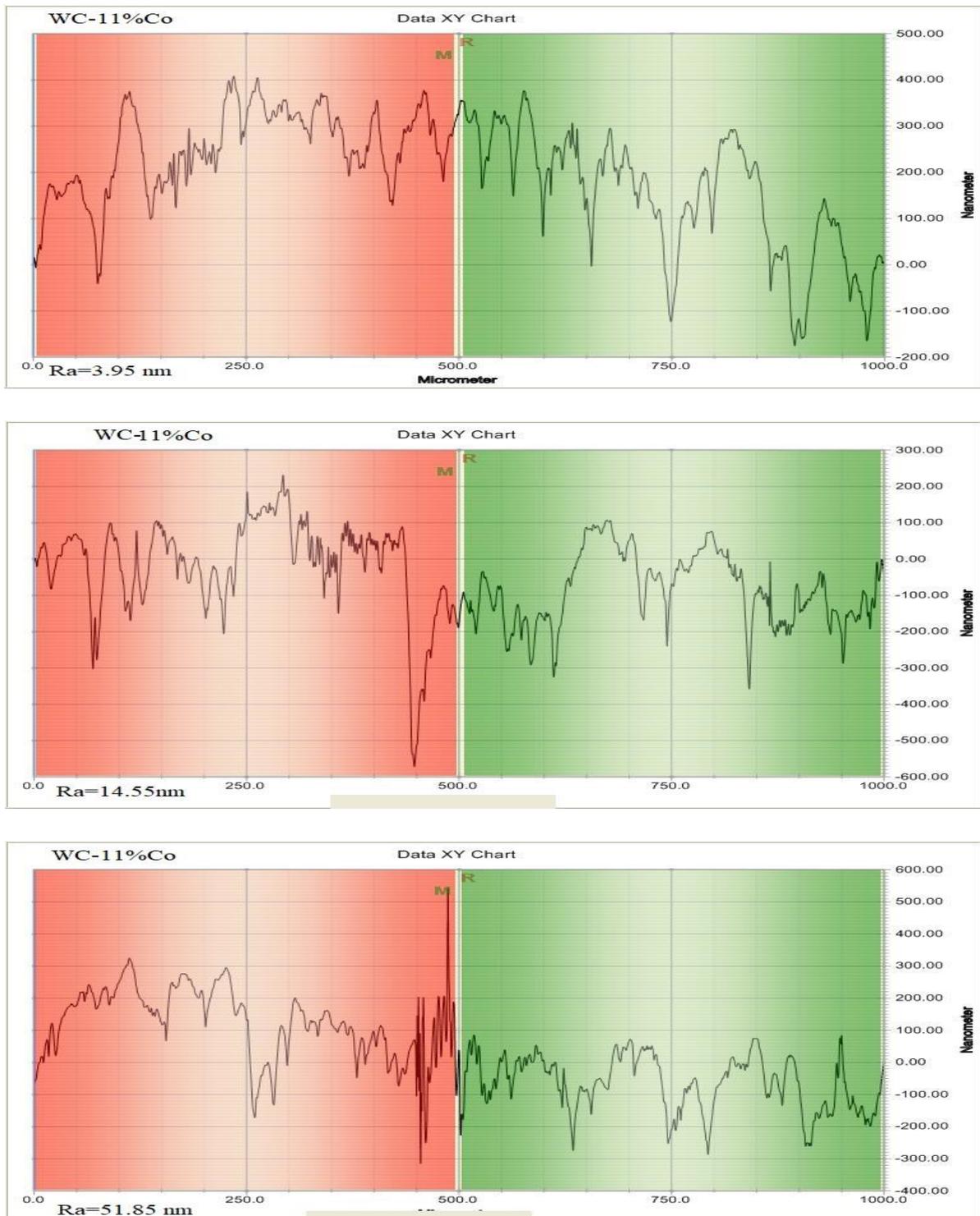


Figure 33: Spectres représentant le profil de rugosité 2D de l'échantillon WC-11%Co élaboré par compression isostatique à chaud.

Les figures 32 et 33 représentent les spectres du profil de rugosité effectués sur les différentes plages des deux types d'échantillons WC-8%Co et WC-11%Co.

On remarque que la rugosité arithmétique moyenne Ra de l'échantillon contenant 8% en masse de cobalt varie entre 3.38 nm et 29.45 nm. Quant à l'échantillon contenant 11% en masse de cobalt elle varie entre 3.95 nm et 51.85 nm.

Dans le tableau ci-dessous sont représentées les valeurs de rugosités arithmétiques moyenne.

Echantillons	Rugosité moyenne (Ra)
WC-8%Co	12.833 nm
WC-11%Co	23.45 nm

Tableau 8: La rugosité moyenne des échantillons élaborées par compression isostatique à chaud.

On remarque que la rugosité arithmétique moyenne Ra est faible dans l'échantillon WC-8% Co cela signifie que cet échantillon présente un meilleur état de surface par rapport à l'échantillon similaire contenant 11% en masse de cobalt. Cette différence de rugosité dans les deux alliages peut être attribuée à la teneur en cobalt.

Il est important de souligner que des niveaux de rugosité plus élevés peuvent influencer la sensibilité à la corrosion du matériau. Une surface rugueuse présente une plus grande surface spécifique, ce qui peut favoriser l'adhésion de l'humidité, des contaminants et des agents corrosifs. Par conséquent, une augmentation de la rugosité peut augmenter la probabilité de corrosion et réduire la durée du matériau.

III.2.5 Essai de dureté

Des essais de dureté ont été effectués sur les deux types d'échantillons élaborés par compression isostatique à chaud. La dureté détermine à la fois la résistance du matériau à l'abrasion et à l'usure. Elle est à la fois en fonction de la teneur en cobalt et de la taille des grains de WC. Elle nous permet l'étude de l'homogénéité des échantillons à travers une filiation de mesure. Nous avons cherché à optimiser les propriétés mécaniques de ces échantillons par rapport à la variation du taux de cobalt.

Dans les alliages de carbures cémentés, la dureté a été mesurée par des tests d'indentation de dureté Vickers en diamant pyramidal. Ce type de test a été réalisés sur des surfaces planes polies avec des charges de 500g.

Nous avons réalisé une dizaine de mesure de dureté sur chaque échantillon. La figure ci- dessous représente un exemple d'empreinte de dureté Vickers obtenu dans l'échantillon WC-8%Co.

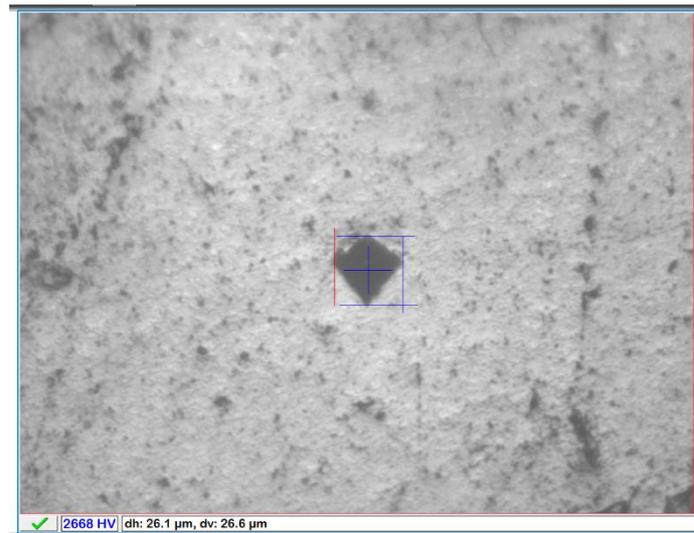


Figure 34: Microstructure optique de l'échantillon WC-8%Co élaboré par C.I.C.

L'ensemble des résultats relatifs aux essais réalisés sont représentés dans le tableau suivant :

Echantillons	Dureté (HV 0.5) des échantillons élaborés par compression isostatique à chaud
WC-8%Co	2964
WC-11%Co	2644

Tableau 9: Dureté des deux types d'alliages élaborés.

Les résultats montrent que la dureté est plus élevée dans l'échantillon contenant 8% en masse de Co. L'amélioration de la dureté est due aux effets combinés de la pression et de la température qui permet d'activer les mécanismes tels que la déformation plastique et le fluage

qui conduisent à une optimisation du processus de densification. Le choix de la température de traitement contribue à cette optimisation en limitant les effets du mûrissement d'Oswald.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La compression isostatique à chaud (CIC) est un procédé de fabrication utilisé pour consolider des matériaux sous forme de poudre. Elle représente l'une des techniques utilisées dans l'industrie pour produire des pièces métalliques ou céramiques. Ce procédé consiste à soumettre la poudre à une pression élevée et uniforme de manière isostatique, c'est-à-dire de manière égale dans toutes les directions.

Dans le cadre de ce travail, deux échantillons de carbures cémentés contenant 8% et 11% en masse de cobalt ont été élaborés à partir de mélange de poudres de carbures de tungstène et le cobalt. Ces échantillons ont été fabriqués en utilisant la technique de compression isostatique à chaud C.I.C du laboratoire de métallurgie physique Pprime de Poitiers (France). L'objectif de cette étude est d'optimiser les propriétés mécaniques en variant les paramètres et les conditions expérimentales.

L'analyse qualitative des échantillons a été effectuée par diffraction des rayons X. La caractérisation microstructurale des échantillons est décrite à partir d'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) et optique. Les tests de rugosité à deux dimensions ont été réalisés à l'aide d'un profilomètre de rugosité. Des essais de dureté ont mis en évidence l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques de ces alliages.

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la présence de trois phases une phase de carbure de tungstène (WC), une phase de cobalt et une phase de fer-cobalt (FeCo) dans les deux types d'échantillons obtenus par compression isostatique à chaud.

La caractérisation microstructurale des échantillons est décrite à partir d'observation en microscopie électronique à balayage et microscopie optique. Elle nous a permis de comparer les microstructures des échantillons élaborés par compression isostatique à chaud. Les résultats obtenus montrent que la phase liante présente une structure pratiquement fermée dans les échantillons élaborés par C.I.C notamment dans les cas à faibles teneurs en cobalt. Les grains de carbure de tungstène sont difficilement distinguables les uns des autres et ils sont repartis de façon homogène.

Les valeurs de rugosité arithmétique moyenne obtenus par le profilomètre de rugosité 2D montre que la rugosité est plus élevée dans l'alliage WC-11% Co. Cela peut engendrer une sensibilité à la corrosion du matériau et compromettre sa résistance à l'usure.

Conclusion générale

Les résultats des essais de dureté montrent une amélioration de la dureté dans les échantillons à faible teneur en cobalt. L'amélioration de la dureté est probablement dû à la phase liante qui se trouve finement dispersée.

Cette étude met en évidence l'importance d'optimisation des paramètres et des conditions expérimentales dans le processus de compression isostatique à chaud. En ajustant ces paramètres, il serait possible de développer des carbures cémentés avec une faible teneur en cobalt, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Ces résultats ouvrent la voie à de futures recherches et améliorations dans le domaine de la métallurgie des poudres et de la fabrication de matériaux consolidés.

References Bibliographiques

- [1] K. Schroder, «The Origin and Development of Hardmetal in the Osram Group” N° 65/213 (private report of the Studiengesellschaft Hartmetall, (1932).
- [2] A. Mortensen, S. Suresh., Int. Mat. Rev. 40, pp. 239-265 (1995).
- [3] <https://www.wiki3.fr-fr.nina.az/Cermet.html#Propri%C3%A9t%C3%A9s>
- [4] A. EVANS, C. SAN MARCHI, A. MORTENSEN, Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [5] https://analyse-fabrication.univ-lille.fr/co/chapitre_2_2_3_2.html
- [6] Fiche de synthèse sur la ciriticité des métaux – Le tungstène – Version 2 de juillet 2017.
- [7] H.PASTOR : Propriétés du tungstène et de ses alliages. M570. Technique de l’ingénieur
- [8] L. Lebbah, N.Allaoua, Elaboration par les techniques de la métallurgie des poudres d’alliages à base de WC , Fe₃C et de mélange de poudres de Cu et de Co, Mémoire magister Université A.Mira de Bejaïa (2003).
- [9] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/tungstene/2-le-tungstene-metallique/>
- [10] HENRI PASTORA, propriété du tungstène et de ses alliages, Technique de l’ingénieur, M570.
- [11] H. PASTOR ; métallurgie des poudres, fabrication et propriétés des cermets carbure de tungstène-cobalt. Prospective dans le domaine de la coupe. Matériaux et techniques. 433-443.
- [12] H.Rabouhi, Etude Comparative des Alliages WC-Co Elaborés par Frittage Simple et La Compression Isostatique à Chaud, Thèse, Université de Bejaia, Algérie 2009.
- [13] Propriétés du tungstène et de ses alliages, ibid, M570, ibid, 1985.
- [14] <https://slgagnesciences.files.wordpress.com/>
- [15] H. OKAMOTO, « C-W (Carbon-Tungsten) »,J. Phase Equilibria Diffus ., vol.29, no.6, pp.1-2, 2008.0
- [16] A.-S. Audion, C.Hocquard, J.-F. Labbé, Panorama 2013 du marché du cobalt Rapport public BRGM/RP-63626-FR, Mai 2014.
- [17] M.Khechba. Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d’acier. Université de Constantine - magister 2008.

- [18] Cobalt et composés minéraux (*) – Edition : Aout 2022
- [19] A.Djermoune, S.Khettache, Elaboration et caractérisation d'alliages obtenus par frittage de mélanges de poudres de carbure de tungstène, de cobalt, de nickel et de chrome, mémoire de fin de cycle, Université A. Mira de Bejaïa (2004).
- [20] <https://eurobalt.net/fr/blog/2019/04/17/fabrication-des-poudres-metalliques/>
- [21] C. Chaussin, G. Hilly , «élaboration des métaux», Paris,1974
- [22] J. Bavalis, G Maeder, Précis de la métallurgie, Elaboration, structure, propriétés et normalisation Nathan 2002.
- [23] H.Pastor, «Fabrication et propriétés d'utilisation des cermets carbure de tungstène-cobalt -prospective dans le domaine de la coupe», Matériaux et Techniques, pp 433-450, Décembre 1984.
- [24] E.Pauty, « Intégrations des savoirs et savoir-faire » (S. Mottin) // sous licence CC-BY-NC-ND, 3e éd, 2011.
- [25] S.Bouhitem, D.Chikirou, Evolution microstructurale des alliages WC-Co élaborés par frittage simple et par compression isostatique à chaud, Mémoire magister Université A. Mira de Bejaïa.
- [26] AOUCHICHE Lyliia, Frittage et caractérisation du mélange Co-(W,C), Mémoire de magister université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzzou (2014) .
- [27] <https://www.bodycote.com/>
- [28] J.Bavalis, G Maeder, Précis de la métallurgie, Cinquième édition , DUNOD, Paris, 1972.
- [29] D.Bernache-assollant et J.Bonnet, frittage : aspects physico-chimique : partie 2 : frittage en phase liquide AF6621, 2010.
- [30] Sylvain MARTIN, Contribution à la modélisation du frittage en phase solide, Docteur sde l'UTC, (2014).
- [31] H.Rabouhi et S.Boudrahem, Caractérisation microstructurale des frittés WC-Co. 2ème conférence internationale sur les matériaux et l'environnement CIME 2010, Université Badji Mokhtar- Annaba 2010.

- [32] Djerroune 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.
- [33] W.D. Kingery, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Théory. II. Experimental, J. Appl, Phys., 30 (3), 1959.
- [34] P.Boch, Matériaux et processus céramiques, Paris, Hermès Science Publications, 2001
- [35] H.Meziani, Elaboration d'un composite WC/Cu par infiltration, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012
- [36] S.Bareche, Élaboration et oxydation de l'alliage (Ni-11% Al) en masse, mémoire de fin de cycle, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011
- [37] Z.Ala, Etude de la compaction isostatique à chaud de l'acier inox 316L : Modélisation numérique à l'échelle mésoscopique et caractérisation expérimentale, l'École nationale supérieure des mines de Paris Mécanique Numérique, 2013
- [38] M.Khelfaoui R.Younri, détermination de la taille des grains de WC dans les alliages de WC-Co, Mémoire de fin d'étude, université A. Mira Bejaia, 2021
- [39] D. Bouvard, Métallurgie des poudres, Lavoisier, 2002.
- [40] R. Couturier, Etudes des propriétés mécaniques de l'acier 316L élaboré par compression isostatique à chaud, Thèse de Doctorat, Mines Paris Tech, 1999.

Résumé

La métallurgie des poudres est un processus utilisé pour transformer de fines poudres métallique en produits denses, elle offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de fabrication, tels que la réduction des pertes de matière, l'amélioration de la qualité du matériau et la réduction des coûts de production. Elle comprend deux grandes étapes : la compression de la poudre et le traitement thermique qui permet de consolider et de densifier le matériau assurant ainsi les propriétés et les dimensions finales de la pièce, par la mise en jeu d'opérations spécifiques telles que le frittage en phase solide, le frittage en phase liquide ou la compression isostatique à chaud. Ces techniques peuvent être utilisées pour élaborer des alliages lourds comme le WC-Co.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le procédé de la compression isostatique à chaud pour élaborer des carbures cimentés à partir de deux mélanges de poudre de carbure de tungstène et de cobalt contenant 8% et 11% en masse de cobalt. L'objectif de cette étude est d'optimiser les propriétés mécaniques de ces alliages en changeant les paramètres et les conditions expérimentales.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique décrivant les différentes techniques d'élaboration des mélanges de poudres de WC-Co ainsi que les procédés de leur densification. Nous décrivons dans le deuxième chapitre les différentes techniques d'analyse des matériaux élaborés, et en dernier on a discuté les différents résultats obtenus.

Abstract

Powder metallurgy is a process used to transform fine metal powders into dense products. It offers several advantages over traditional manufacturing methods, such as reduced material losses, improved material quality, and lower production costs. It consists of two main stages: powder compaction and heat treatment, which consolidate and densify the material, ensuring the final properties and dimensions of the part. This involves specific operations such as solid-phase sintering, liquid-phase sintering, or hot isostatic pressing. These techniques can be used to develop heavy alloys like WC-Co.

In this work, we used the hot isostatic pressing process to develop cemented carbides from two mixtures of tungsten carbide and cobalt powder containing 8% and 11% cobalt by mass. The objective of this study is to optimize the mechanical properties of these alloys by varying the parameters and experimental conditions.

The first chapter is dedicated to a literature review describing the different techniques for preparing WC-Co powder mixtures and the processes for their densification. In the second chapter, we describe various techniques for analyzing the developed materials, and in the final chapter, we discuss the different results obtained.