



Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres – Mécanismes de frittage de bimatériaux

Aurélie Thomazic

► To cite this version:

Aurélie Thomazic. Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres – Mécanismes de frittage de bimatériaux. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010. Français. NNT : . tel-00468835

HAL Id: tel-00468835

<https://theses.hal.science/tel-00468835>

Submitted on 31 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE GRENOBLE
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Université de Grenoble
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble**

Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie »

préparée au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés
dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique,
Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement
par

Aurélie THOMAZIC

le lundi 11 janvier 2010

**Elaboration de multimatériaux multifonctionnels
par métallurgie des poudres**

Mécanismes de frittage de bimatériaux

**DIRECTEUR DE THESE
Jean-Marc CHAIX
CO-DIRECTEUR DE THESE
Céline PASCAL**

JURY

Mme Muriel VERON
M. Yves BIENVENU
M. Thierry GROSDIDIER
M. Jean-Marc CHAIX
Mme Céline PASCAL
Mme Florence DORE
M. Gilles GUERRIN

, Président
, Rapporteur
, Rapporteur
, Directeur de thèse
, Co-directeur de thèse
, Examineur
, Examineur

REMERCIEMENTS

Et voilà une page qui se tourne. Et dire qu'au lycée, je pensais faire des études courtes... Je vais avoir besoin de plusieurs pages pour remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'en arriver là...

Je tiens tout d'abord à remercier le laboratoire SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés) ainsi que l'ancien laboratoire LTPCM (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique) par l'intermédiaire de leurs deux directeurs successifs – Jean-Marc Chaix et Michel Pons – pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Cette thèse a été co-encadrée par Jean-Marc Chaix et Céline Pascal, sans qui je n'aurais pu accomplir ce travail. Je les remercie sincèrement pour leur disponibilité, pour leur soutien et pour toutes ces discussions qui ont fini par aboutir à ce manuscrit. Je tiens aussi à remercier Jean-Marc pour toutes ses blagues qui ont su détendre l'atmosphère dans les moments difficiles.

Je remercie Muriel Véron, qui a accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que Yves Bienvenu et Thierry Grosdidier, qui ont relu ma thèse avec beaucoup d'attention et avec qui j'ai pu discuter pour la rédaction des rapports de thèse.

Ce travail entrainait dans le cadre du projet Multimat, du pôle de compétitivité rhônalpin Viaméca. Je remercie donc tous les partenaires de ce projet, et plus particulièrement le Cetim, Clextal, le laboratoire 3S-R (Sols, Solides, Structures, Risques) de Grenoble, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE) ainsi que l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE) avec qui j'ai participé aux réunions Fondation Cetim et aux comités techniques. Concernant le Cetim, je remercie Florence Doré et Paul Calves avec qui j'ai eu des échanges scientifiques (mécanismes) et pratiques (réalisation de pièces, attaques chimiques...). Je remercie Gilles Guerrin et Laurent Bruyas, de la société Clextal, pour leurs questions pertinentes, aussi bien d'un point de vue industriel, que scientifique. J'ai beaucoup travaillé avec Yann Le Guennec et Yannick Pouokam-Kamdém, et leurs encadrants Pierre Doremus, Didier Imbault et Didier Bouvard, et je les remercie pour leurs conseils et leur aide sur les questions de compression et de simulation numérique. Je remercie également Jean-Marc Auger, Sébastien Saunier, Patrice Goeuriot et François Valdivieso pour leurs travaux sur le frittage de céramique/métal.

Je remercie l'entreprise Eurotungstène Poudres, notamment Jean-François Lartigue, pour nous avoir fourni les matières premières nécessaires à l'étude du matériau modèle.

Je donne mes plus sincères remerciements à Annie Antoni-Zdziobek et Catherine Tassin pour m'avoir guidée dans l'utilisation du logiciel Thermo-Calc, et pour avoir répondu à toutes les questions de thermodynamique qui ont pu apparaître au cours de ma thèse. Je remercie également Madeleine Durand-Charre avec qui j'ai pu avoir de passionnantes discussions sur la formation de la phase M_6C dans mes matériaux.

Un travail de ce type n'est jamais réalisé seul, et je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe PMD (Processus en Milieux Divisés) et PM (Physique du Métal) du laboratoire SIMaP, ainsi que l'équipe du CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs). Je remercie plus particulièrement Sabine Lay, Jean-Michel Missiaen, Paul Carry, Nathalie Lombardo, Jean-Jacques Franciosi, Alain Domène, Pierre Chollat, Magali Morais, Patricia Donnadiou, Jean-Louis Chemin, Frédéric Charlot, Francine Roussel, Stéphane Coindeau, Florence Robaut et Graziella Kavaklian, sans qui certains de mes travaux auraient été impossibles.

Merci à Uğur Mersin, étudiant turc qui a effectué son stage de master au laboratoire, grâce à qui il m'a été possible de réaliser la partie sur les matériaux X120Mn12/WC.

Je remercie également les différentes générations qui ont constitué l'ensemble de mes collègues de bureau. Tout d'abord, Oussama (et son couscous royal), Valérie (et sa mousse au chocolat légendaire) et Stéphanie puis Sylvain R. (vive LaTeX !), qui furent les premières personnes à m'accueillir au sein du bureau 219. Puis vinrent les collègues du 109, Jean-Joël (ou Jojo pour qui je sous-traitais quelques gâteaux), Sylvain C. (qui a dû me supporter 100% du temps durant ces trois années), Céline (up/down/up/down) et Emre, à mi-temps entre ici et la Turquie (est-ce que je peux te poser une question ?/je ne sais pas...☺). Et depuis, Audrey (tu travailles trop !) et Jean-Marie (Setaram, expert en thermique...et puis quoi encore ?) forment la relève des nouveaux doctorants du 109.

Les collègues de bureaux ne réunissent pas à eux seuls les amis que l'on peut se faire au cours d'une thèse. Il faut donc que je remercie aussi tous les stagiaires/doctorants/post-docs avec qui j'ai partagé un moment, que ce soit à l'occasion d'une pause-café ou d'une sortie au bowling. Dans un ordre à peu près chronologique, je remercie donc : Thorsten (c'est normal le

matos dans le bureau ?), Béchir (merci pour les chawarmas de la Baraka), Jean-Louis (et ses bonnets), Nicolas (ne soit pas si timide !), Guillaume (on se fait un loup-garou ?), Ian (non, tu ne mangeras pas mon cochon d'Inde !), Benjamin (merci pour les ballades en roller et en ski !), Grégory (à fond, à fond, à fond !), Coraline (labo, Eurotungstène ou piscine ?), Laurent et Malika (ensembles jusqu'en haut des cimes !), Mickaël et Jennifer (vivent les délégués !), Guilhem (tu reviens du rugby ?), Sébastien (mais non, tes rois ne sont pas toujours coupés...), Jean-Philippe (il n'y a plus de café ?), Benoît (qui veut du café ?), Coraly et Claire (merci pour les soirées à la coloc'), Christophe (fait une pause !), Pierre-Alexandre (attention, j'suis contaminé !), Albin (vive le bowling)... sans oublier Patrick, le cuistot du RU (je vous ai gardé des desserts !).

Et un grand merci à tous pour mon appareil photo, avec lequel je vais pouvoir capturer quelques paysages avant de partir de Grenoble...

Je remercie Gilles pour m'avoir soutenue durant ces trois années de dur labeur, surtout que Metz n'est pas vraiment à côté de Grenoble. Je crois n'avoir jamais tant voyagé (TGV, avion) que depuis le début de cette thèse. Merci aussi de m'avoir amenée à ta conférence à Istanbul et de m'avoir accompagnée au Japon pour la conférence MM&FGM.

Je remercie également mes parents, Isabelle et Bertrand, à m'avoir encouragée à poursuivre mes études, et m'avoir appuyée depuis l'école maternelle à la thèse, en passant par la difficile période de la prépa. Un merci aussi à ma sœur, Lauranne, qui a su profiter de l'opportunité que je sois à Grenoble...Merci pour toutes les vacances que tu as pu passer chez moi ☺.

Enfin, je remercie tous les amis que j'ai côtoyés lors de ces trois années – Anna, Tristan, Amélie, Pierrick, Sylvain et Lyse – avec qui j'ai participé à de nombreuses parties de jeux (d'rôle, ou pas) et avec qui j'ai passé la plupart de mes vacances (le ski de fond, ce n'était pas une bonne idée !).

Et comme des remerciements ne sont jamais vraiment complets, je remercie toutes les personnes rencontrées au cours de ces trois années de thèse, qui m'ont aidée, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

En un mot, comme en cent, merci...

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	3
Table des matières	9
Introduction	13
Partie A. Etude du frittage d'un matériau bicouche modèle (base fer/carbure cémenté)	19
I. Introduction	21
II. Description du système ternaire stable C-Fe-W	22
1. Eléments	22
a. Carbone (C)	22
b. Fer (Fe)	22
c. Tungstène (W)	22
2. Systèmes binaires	23
a. Système binaire C-Fe	23
b. Système binaire C-W	24
c. Système binaire Fe-W	24
3. Système ternaire	26
a. Phases solides ternaires	26
b. Equilibres invariants	26
c. Projection du liquidus	26
4. Sections isothermes du système ternaire C-Fe-W	28
III. Etude des monomatériaux	30
1. Préparation des échantillons	30
a. Choix des compositions	30
b. Caractéristiques des poudres	34
c. Préparation des mélanges	35
d. Préparation des comprimés	36
2. Etude du déliantage des monomatériaux	38
3. Etude du frittage des monomatériaux	40
a. Monomatériau base WC	40
b. Monomatériau base Fe	45
4. Comparaison du frittage des monomatériaux	49
IV. Etude de faisabilité des bimatériaux base Fe/base WC	51
1. Préparation des comprimés bimatériaux	51
2. Etude du frittage du bimatériau par dilatométrie	52
3. Microstructure du bimatériau fritté	54
4. Identification de la phase formée à l'interface	56
5. Conclusion	60
V. Compréhension des phénomènes mis en jeu lors du frittage de bimatériaux	61
1. Conception du plan d'expériences	61
a. Quelques définitions	61
b. Choix des paramètres et de leurs deux niveaux associés	62
c. Choix du modèle	64
d. Choix de la matrice	65
e. Choix des réponses	68
2. Résultats du plan d'expériences	72
a. Aspects qualitatifs des échantillons	72
b. Commentaires généraux sur les résultats	74
c. Résultats pour les différentes réponses	74
3. Discussion	85
a. Apparition et migration de liquide	85
b. Formation de phase M_6C à l'interface	89
c. Proposition d'un mécanisme de formation de la phase M_6C	91
d. Proposition d'un cycle de frittage « optimal »	95
VI. Conclusion	97

Partie B. Bimatériaux pour pièces industrielles.....	99
I. Acier X120Mn12/carbure cémenté	101
1. Généralités.....	102
a. Compositions, propriétés et applications de l'acier X120Mn12	102
b. Frittage conventionnel de l'acier X120Mn12.....	103
2. Etude des monomatériaux	108
a. Préparation des échantillons	108
b. Etude du déliantage du monomatériau acier X120Mn12	110
c. Etude du frittage du monomatériau acier X120Mn12	112
3. Etude des bimatériaux	120
a. Techniques de frittage	120
b. Microstructures des bimatériaux acier X120Mn12/base WC.....	121
4. Conclusion.....	126
II. Acier 1.4313/Stellite 6.....	128
1. Généralités.....	128
a. Compositions, propriétés et applications de l'acier 1.4313 et du Stellite 6.....	128
b. Pièce industrielle de référence.....	131
c. Frittage conventionnel de l'acier 1.4313	136
d. Frittage conventionnel du Stellite 6.....	141
2. Etude des monomatériaux	150
a. Préparation des échantillons	150
b. Etude du déliantage des monomatériaux acier 1.4313 et Stellite 6	154
c. Etude du frittage du monomatériau acier 1.4313	155
d. Etude du frittage du monomatériau Stellite 6.....	164
e. Comparaison du frittage des monomatériaux.....	178
3. Etude des bimatériaux	181
a. Géométrie bicouche.....	181
b. Géométrie bicylindre	185
4. Conclusion.....	186
Conclusion générale	189
Références	195
Annexes.....	205

INTRODUCTION

La technologie d'aujourd'hui se doit d'être écologique et économique, par une réduction de la consommation d'énergie et des matières premières. L'élaboration de pièces multimatériaux par métallurgie des poudres est une des techniques pour atteindre cet objectif.

Les pièces multimatériaux, c'est-à-dire des pièces composées de plusieurs matériaux, peuvent répondre à différentes exigences fonctionnelles mécaniques ou physico-chimiques. Par exemple, l'emploi conjoint d'un acier et d'un carbure cémenté permet d'obtenir une pièce à la fois tenace et dure. Ce couple de matériau est ainsi utilisé dans différentes applications telles que les outils de coupe et de forage ou les matériaux de blindage.

La réalisation classique de ce type de matériau passe généralement par plusieurs étapes de fabrication : l'élaboration des deux matériaux, l'assemblage, l'usinage... L'utilisation de la métallurgie des poudres permet de diminuer les temps et les coûts d'usinage. Les pièces peuvent ainsi être fabriquées en quelques étapes : co-compression des poudres dans la forme souhaitée, cofrittage puis rectification des pièces (figure 1).

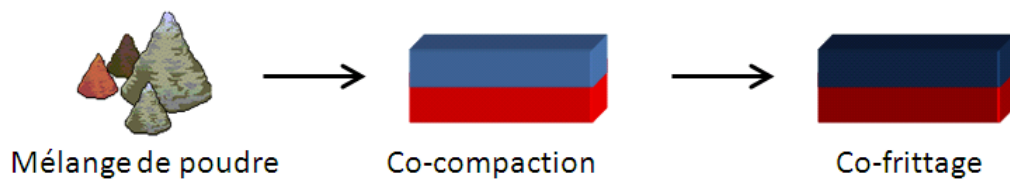


Figure 1 : Représentation schématique des étapes nécessaires au frittage naturel de bimatériaux

La réalisation de multimatériaux par métallurgie des poudres a déjà été étudiée pour différentes géométries [GER'05, GRE'08] : multicouche, bibague, matrice-inclusions, film sur substrat, composition à gradient... D'autres études ont mis en évidence les difficultés de mise en œuvre de ce type de pièces, avec des bimatériaux :

- métal/métal (316L/17-4PH [SIM'06], Ti/Al₃Ti [PEN'05], acier/acier [GER'05]),
- céramique/céramique (PZT/PZT [HE'03], Al₂O₃/Ti₃SiC₂ [YON'03], Al₂O₃/ZrO₂ [OLE'07]),
- ou encore métal/céramique (W/Al₂O₃ [BOO'06], Ti/TiB₂/B [FEN'05], NiCr/ZrO₂ [JIN'01], acier/Al₂O₃ [GER'05]).

Le frittage des deux couches se produit rarement au même moment lors de la montée en température, et des différences de retrait entre les deux matériaux peuvent survenir. Des contraintes au niveau de l'interface peuvent apparaître au cours des traitements thermiques, notamment au cours du refroidissement à cause des coefficients de dilatation

thermique différents. L'adhésion des couches dépend aussi de la réactivité entre les couches et dans leur affinité à former une interface saine et cohésive. Certaines applications nécessitent la formation d'une phase intermédiaire entre deux matériaux, comme dans le cas du matériau à gradient Ti/TiB₂/B qui forme une interface riche en TiB permettant une accommodation des couches [FEN'05]. Pour d'autres couples de matériaux comme le bicouche acier/Si₃N₄, la réactivité entre les couches doit être limitée pour éviter une trop grande fragilisation de l'interface [PET'98].

Ainsi, l'élaboration de matériaux multicouches par métallurgie des poudres dépend de nombreux paramètres comme la composition et la géométrie des couches, la taille des grains de poudre, la pression initiale, les conditions de frittage (vitesse, temps, température, atmosphère, paliers), etc.

Cette étude sur l'élaboration de multimatériaux par métallurgie des poudres se divise en deux grandes parties. La première consiste en une approche de cette technique à l'aide d'un matériau bicouche modèle. Ce bimatériau modèle va permettre de comprendre les phénomènes mis en jeu lors du cofrittage de deux matériaux qui ne possèdent pas les mêmes conditions optimales de frittage. Le couple de propriétés visées est ténacité/dureté, et le matériau modèle s'approchera d'un bimatériau type acier/carbures.

La seconde partie applique les techniques précisées dans la partie précédente à la réalisation de deux pièces industrielles actuellement fabriquées par des procédés différents. Le couple acier/carbures va être étudié avec des matériaux du marché. Le dernier couple de matériaux, acier/superalliage, correspond à des applications qui nécessitent une bonne résistance mécanique d'une part, et une bonne résistance à la corrosion et à l'usure d'autre part.

La démarche appliquée dans cette étude est commune aux trois couples de matériaux :

➤ Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés à partir de mélanges fabriqués au laboratoire par attrition ou directement à l'aide de mélanges de poudres reçus de fournisseurs extérieurs. La mise en forme des échantillons pour l'étude dilatométrique a été faite par compression uniaxiale. Un liant organique a été ajouté au mélange de poudre pour faciliter cette étape et pour garantir une certaine tenue aux échantillons. La compression a été réalisée au laboratoire avec une presse à main P/O/Weber PW dans une matrice cylindrique en trois parties de diamètre intérieur Ø=8 mm (annexe 1). Le fait que cette matrice soit démontable permet

d'éviter les effets néfastes de l'éjection. La pression appliquée à la poudre varie entre 200 et 800 MPa. Dans le cas des échantillons frittés en four tubulaire, la compression a été réalisée par le Cetim (centre technique des industries mécaniques de Saint-Etienne) sur des échantillons de diamètre plus large ($\varnothing=15$ mm) et à des pressions plus élevées (jusqu'à 1189 MPa). Les échantillons ont ensuite été pesés et mesurés au pied-à-coulisse ($\pm 0,01$ mm) pour estimer leur densité à cru.

➤ Etude du déliantage des monomatériaux

Les échantillons ainsi comprimés ne peuvent être frittés en l'état. Il faut éliminer le liant organique ajouté aux étapes précédentes car il risque de provoquer un gonflement brutal qui aurait pour conséquence des dommages irréversibles pour les échantillons. Cette élimination est réalisée au cours d'un traitement thermique préalable, appelé déliantage. La température de déliantage a été déterminée à l'aide de la courbe de perte de masse en fonction de la température réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG Setaram Setsys 16/18, annexe 2). Le déliantage peut dans certains cas s'effectuer directement dans le four de frittage. Dans le cas d'une possible contamination par des résidus de déliantage (pollution du four, bouchage des conduits de gaz), il sera réalisé dans un four tubulaire muni d'un condenseur.

➤ Etude du frittage des monomatériaux puis des bimatériaux

L'étape de frittage consiste en un traitement thermique qui va consolider et densifier l'échantillon. Cette opération a été réalisée dans un dilatomètre Setaram TMA92.16/18 (annexe 3) ou dans un four tubulaire Carbolite STF 15/450 (annexe 4). Le dilatomètre permet de suivre les variations dimensionnelles en temps réel d'un échantillon $\varnothing=8$ mm au cours du frittage, alors que le four tubulaire permet de fritter les échantillons de diamètres plus larges. L'utilisation de plusieurs fours nécessite un étalonnage régulier de ceux-ci à l'aide d'étalons (fer et cuivre purs). La température de frittage est choisie à l'aide de données thermodynamiques, qui peuvent être complétées par des analyses thermiques différentielles (ATD Setaram Setsys 16/18, annexe 2). Cette ATD permet de déterminer la température d'apparition du premier liquide et la température du liquidus (annexe 5).

➤ Caractérisation

Les échantillons frittés ont été pesés et mesurés au pied-à-coulisse. Leur masse volumique a été évaluée par la méthode d'Archimède (annexe 6). La préparation métallographique des échantillons avant observation microstructurale est détaillée à l'annexe 7.

Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB LEO Stereoscan 440) en contraste BSE (back scattered electrons=électrons rétrodiffusés). Cette technique permet de distinguer les hétérogénéités de composition dans l'échantillon. Le spectromètre à sélection d'énergie EDAX Phenix (EDX=energy dispersive X-ray spectrometry) qui équipe le MEB a permis d'estimer la composition des zones analysées, mais le carbone ne peut être quantifié par cette méthode.

Cette première étude faite, les échantillons ont pu être analysés à la microsonde de Castaing Cameca SX 50 (WDS=wavelength dispersive X-ray spectrometry) pour établir la composition plus précise de ces zones.

La diffraction aux rayons X (DRX Panalytical X'Pert Pro MPD) a permis d'identifier les phases des échantillons. Les diffractogrammes, sauf mention contraire, ont été réalisés à l'aide d'un tube cobalt, plus adapté que le tube de cuivre qui émet un rayonnement intense de fluorescence pour des échantillons contenant, par exemple, du fer ou du cobalt.

Les phases révélées par une attaque chimique ont été observées au microscope optique Olympus BX60M et au MEB en contraste SE (secondary electrons=électrons secondaires).

La dureté des échantillons a été évaluée par un macroduromètre Vickers (HV 50, Wolpert DIA Testor N2) ou un microduromètre Vickers (HV 0,1, Buehler Micromet 5104).

PARTIE A. ETUDE DU FRITTAGE D'UN MATERIAU BICOUCHE
MODELE (BASE FER/CARBURE CEMENTE)

I. Introduction

Les objectifs de cette étude sont de mettre en évidence et de comprendre les différents phénomènes présents lors du frittage de bimatériaux. L'étude complète d'un bimatériau modèle de composition simple permettra de mieux appréhender les difficultés pouvant être rencontrées lors de la conception de pièces avec des matériaux et des géométries plus complexes. La géométrie choisie, la plus simple à mettre en œuvre par compression, est un matériau bicouche cylindrique (figure 2 et figure 3). Les mécanismes impliqués lors du frittage de ce bimatériau modèle sont transposables aux deux couples visés ayant en commun la présence d'une phase liquide permanente dans une des deux couches alors que le deuxième matériau aura un frittage en phase solide. Dans une étude antérieure réalisée au laboratoire [ALL'04], la composition des couches a été choisie suivant trois critères principaux :

- 1) Permettre l'obtention d'une pièce bimatériau ayant les propriétés choisies, c'est-à-dire ténacité pour une couche et dureté pour l'autre ;
- 2) Pouvoir fritter les deux couches à la même température ;
- 3) Limiter le nombre d'éléments chimiques à trois éléments (carbone, fer et tungstène).

Un outil d'aide à la sélection des matériaux (CES Selector [CES]) a permis de déterminer la nature des deux couches : la couche tenace est un acier Fe-W-C (nommée par la suite base Fe) et la couche dure sera un carbure cémenté WC-Fe (base WC). Pour limiter le nombre d'éléments, le liant de la base WC est composé de fer et de carbone. Les compositions et les températures de frittage testées ont été définies à partir du système C-Fe-W.

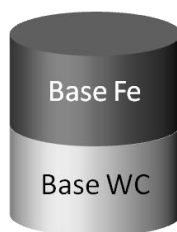


Figure 2 : Représentation schématique du bimatériau bicouche étudié



Figure 3 : Photographie d'un échantillon bimatériau fritté

Dans une première partie, nous allons décrire le système ternaire stable C-Fe-W. Ensuite, l'ensemble de toutes les étapes du procédé d'élaboration par frittage conventionnel, de la fabrication du mélange de poudres au frittage, sera étudié sur chaque matériau pris séparément (« monomatériau »). Une étude de faisabilité de bimatériaux par frittage sera présentée. Enfin, plusieurs essais de frittage de bimatériaux seront menés suivant un plan d'expériences pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors du frittage de bimatériaux.

II. Description du système ternaire stable C-Fe-W

Pour choisir la composition et les conditions de frittage des deux matériaux constitutifs du bimatériau, il est utile de connaître les phases en présence à une température donnée. Ceci permettra de maîtriser la microstructure de chaque couche et de prévoir la formation de phases néfastes aux propriétés visées.

1. *Eléments*

a. Carbone (C)

Le carbone se sublime vers 3825-3827°C [KOR'08, RIV'85]. Il possède deux formes allotropiques : le graphite et le diamant. Dans la suite de notre étude, nous ne considérerons que le graphite.

b. Fer (Fe)

Le fer possède trois variétés allotropiques (annexe 8) : la phase α cubique centrée (cc) au-dessous de 911°C, la phase γ cubique à face centrée (cfc) entre 911 et 1392°C et la phase δ cubique centrée (cc) entre 1392 et 1536°C, la température de fusion du fer. La température de Curie pour le fer est d'environ 770°C [RIV'85].

Les équilibres de phases des systèmes binaires, ou supérieurs, impliquant le fer dépendent beaucoup de la solubilité préférentielle des éléments dans les phases cc (α , δ) ou la phase cfc (γ). Les solutions solides de fer en phase cfc seront notées γFe ; de mêmes, pour les solutions solides de fer en phase cc, les notations αFe et δFe seront utilisées. Lorsqu'il sera impossible de différencier les phases α et δ , la phase cc sera notée αFe .

c. Tungstène (W)

La température de fusion du tungstène est de 3422°C [KOR'08]. Le tungstène possédant la température de fusion la plus élevée des éléments métalliques, tout élément supplémentaire diminuera sensiblement la température d'apparition du liquide [RIV'85].

2. Systèmes binaires

Les diagrammes suivants ont été établis à l'aide du logiciel Thermo-Calc [SUN'85] sur la base des travaux de nombreux auteurs [ANT'08, GAB'85, GUS'87, KOR'08, POL'70, RIV'85, UHR'80]. La base de données utilisée pour réaliser les calculs thermodynamiques est TCFE5 [TCF'05], qui est spécifique aux aciers.

a. Système binaire C-Fe

Le diagramme binaire stable du système C-Fe est représenté sur la figure 4. Le diagramme métastable de ce système, prenant en compte la cémentite Fe_3C , modifie légèrement le diagramme au niveau des températures et des compositions des points eutectiques et eutectoïdes.

L'addition de carbone au fer diminue sa température de liquidus, jusqu'à atteindre la ligne péritectique $\text{L} + \delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$ à 1493°C . Puis, en augmentant la teneur en carbone, la température de liquidus du mélange diminue jusqu'à atteindre 1153°C pour 17,4 %at. C, température de la réaction eutectique $\text{L} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{C}_g$. Après ce point, la température de liquidus du mélange augmente jusqu'à atteindre la température de sublimation du carbone. Dans le diagramme stable, la température de la réaction eutectoïde $\gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{Fe} + \text{C}_g$ est de 738°C . La solubilité maximale du carbone dans γFe est de 8,78 %at. à $T=1153^\circ\text{C}$.

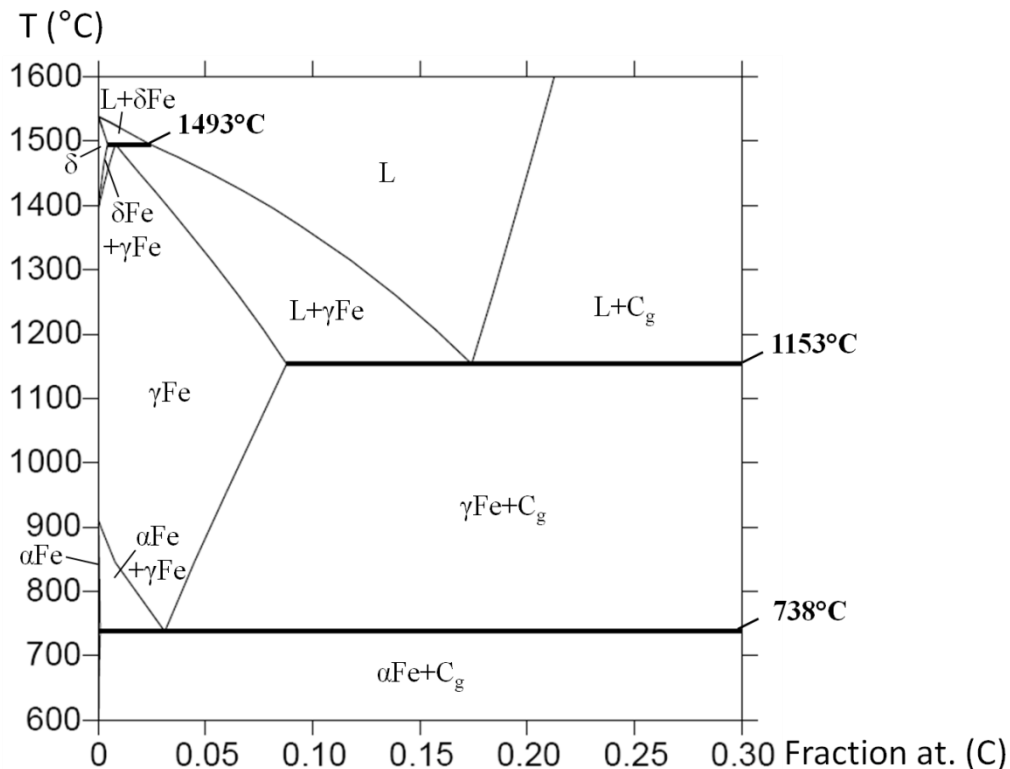


Figure 4 : Diagramme binaire C-Fe stable

b. Système binaire C-W

Le diagramme binaire stable du système C-W est représenté sur la figure 5. Ce diagramme fait apparaître trois phases intermédiaires. La première est le carbure de tungstène WC (annexe 8). La deuxième est W_2C , qui peut exister sous trois formes cristallographiques en fonction de la température. La dernière, WC_{1-x} , est une phase haute température, qui pourrait correspondre à une variante cubique de WC [RIV'85]. La température eutectique de 2710°C correspond à la réaction $L \rightleftharpoons (W) + W_2C$. Les températures de fusion non congruente de WC et congruente de W_2C sont de 2776°C , alors que la température de fusion congruente de WC_{1-x} est de 2747°C .

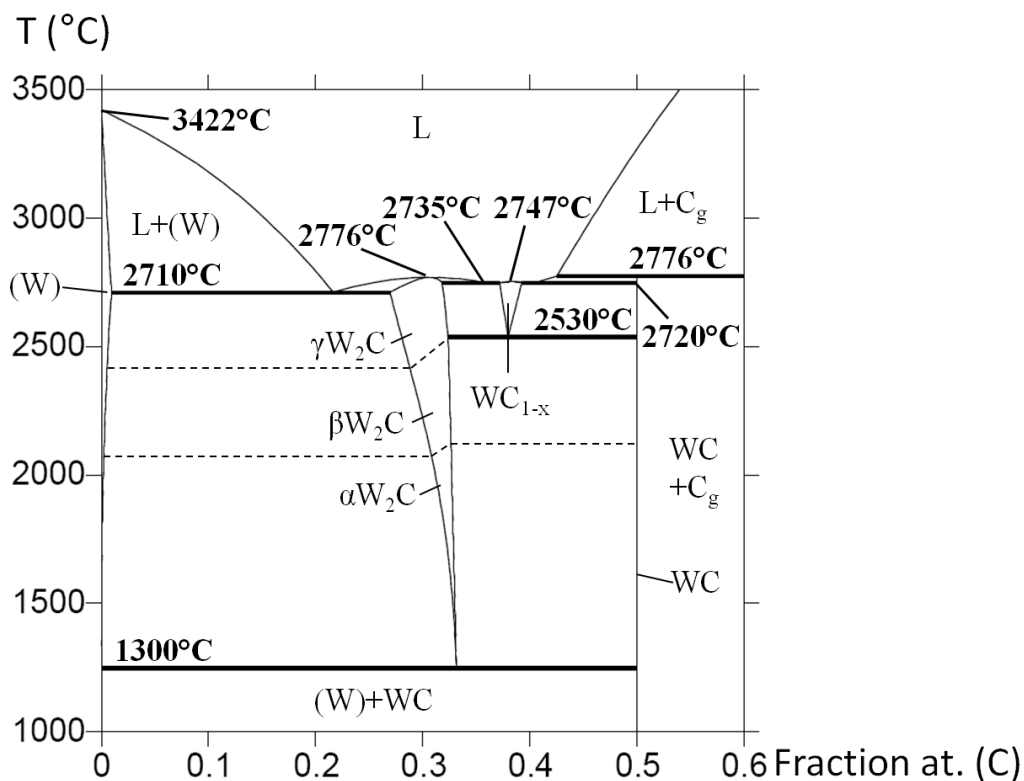


Figure 5 : Diagramme binaire C-W stable

c. Système binaire Fe-W

Deux versions de ce diagramme coexistent. La principale différence entre les deux diagrammes réside dans le domaine d'existence de la phase Fe_7W_6 et la présence de phases Fe_2W et FeW . Le diagramme calculé par le logiciel Thermo-Calc (figure 6a), à partir de la base de données TCFE5, est en accord avec les observations de Gustafson *et al.* et Uhrenius *et al.*, et est pris comme référence par la plupart des auteurs [GUS'87, TCF'05, UHR'80]. Le second diagramme (figure 6b) correspond à des recuits longues durées (plus de 5000 h) qui sont donc délicats à réaliser et dont les paramètres sont moins évidents à contrôler [RIV'85].

Ces différences influent peu les équilibres invariants mettant en jeu le liquide. Les deux réactions péritectiques sont $L+(W) \rightleftharpoons Fe_7W_6$ (1637-1642°C) et $L+Fe_7W_6 \rightleftharpoons \alpha Fe$ (1543-1548°C).

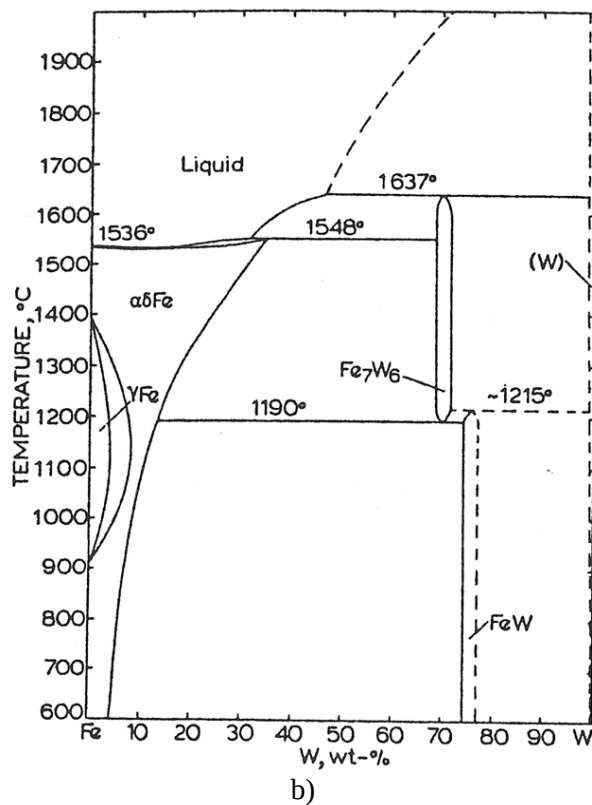
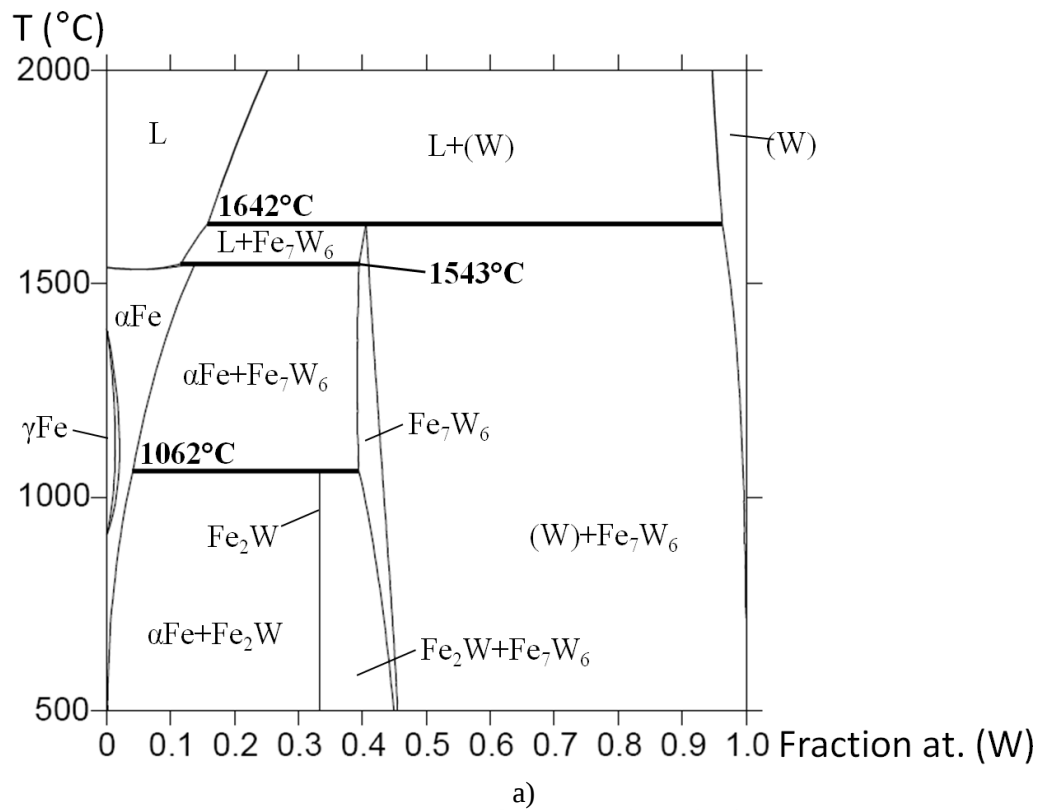


Figure 6 : Diagramme binaire Fe-W stable a) calculé à l'aide du logiciel Thermo-Calc et b) établi d'après les travaux de Rivlin [RIV'85]

3. *Système ternaire*

Ces diagrammes proviennent des calculs réalisés à l'aide du logiciel Thermo-Calc [SUN'85] et de la base de données TCFE5 [TCF'05] qui est spécifique aux aciers. Ces calculs sont confirmés par des essais récents [ANT'08].

a. Phases solides ternaires

Il existe trois phases ternaires stables. La première, M_6C ou phase η , possède une stœchiométrie qui pourrait être comprise entre Fe_2W_4C à Fe_4W_2C [GUS'87, KOR'08] ou sur une gamme plus étroite : de Fe_3W_3C à Fe_4W_2C pour Pollock *et al.* [POL'70] et de $Fe_{2,4}W_{3,6}C$ à Fe_3W_3C pour Rivlin [RIV'85]. C'est la seule phase ternaire à être en équilibre avec le liquide [KOR'08, RIV'85]. Sa température de fusion est de $1668^\circ C$. La seconde, $M_{12}C$, semble être reliée à M_6C par une réaction à l'état solide vers $1100^\circ C$ [KOR'08, RIV'85]. La troisième phase, M_4C , possède une stœchiométrie proche de W_3FeC [KOR'08]. La phase $M_{23}C_6$ est considérée comme métastable par Gustafson et par Rivlin [GUS'87, RIV'85].

b. Equilibres invariants

Dans le système ternaire, huit nouveaux équilibres invariants font intervenir la phase liquide. Ils sont résumés avec les équilibres invariants des systèmes binaires dans le tableau 1. L'annexe 9 représente le schéma réactionnel de solidification dans le système stable C-Fe-W.

c. Projection du liquidus

La projection du liquidus correspondant au système stable C-Fe-W est représentée sur la figure 7. Elle correspond aux dernières avancées sur le système C-Fe-W [ANT'08]. Cette représentation montre que le premier liquide apparaît à partir de $1138^\circ C$ suivant la réaction eutectique $L \rightleftharpoons \gamma Fe + WC + C_g$.

Dans le cas du système métastable C-Fe-W, faisant intervenir la cémentite Fe_3C , le premier liquide apparaît à partir de $1085^\circ C$ suivant la réaction $L \rightleftharpoons \gamma Fe + M_6C + Fe_3C$ [ANT'08, GAB'85].

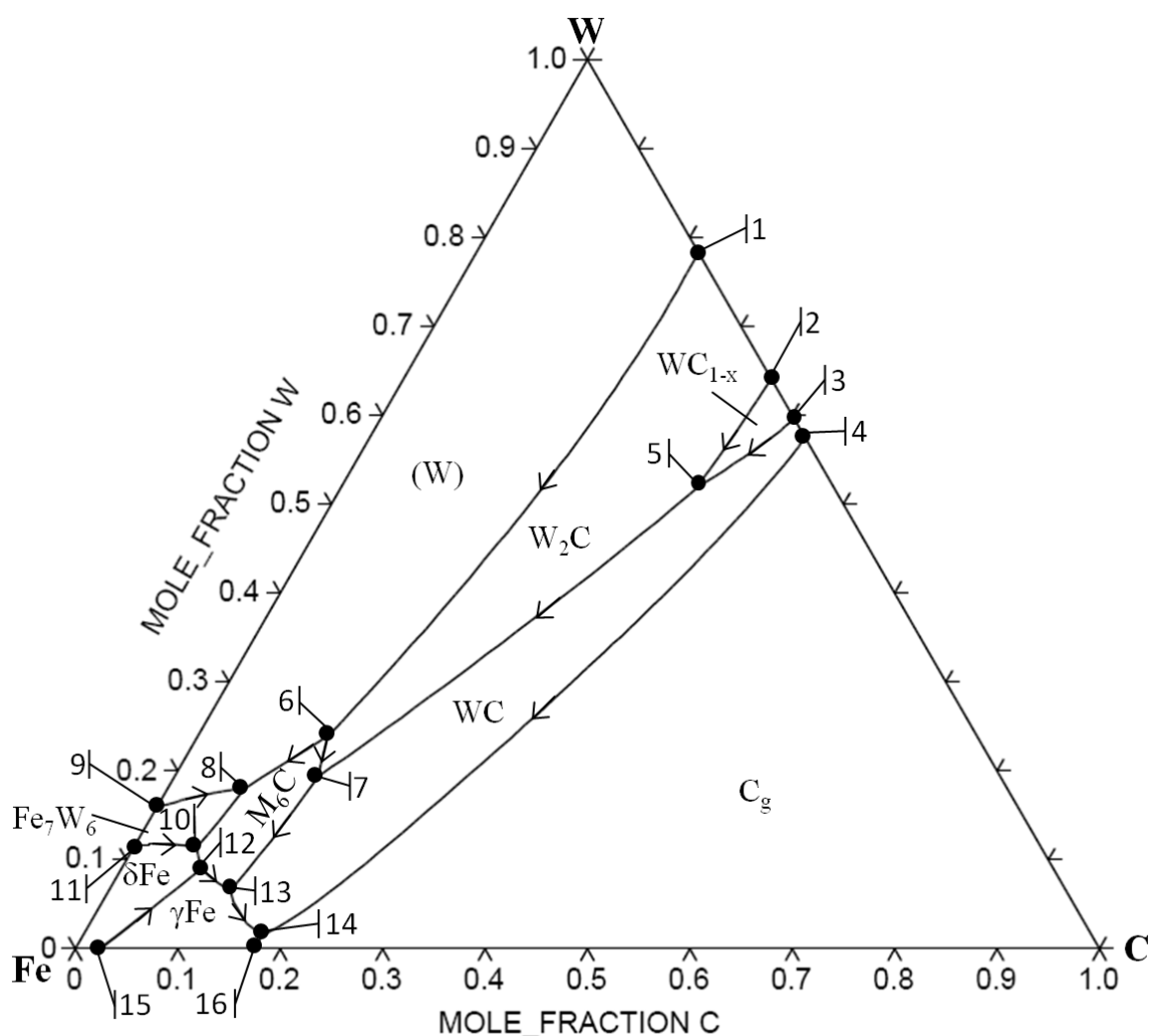


Figure 7 : Projection du liquidus du système stable C-Fe-W calculée à l'aide du logiciel Thermo-Calc
Les chiffres correspondent aux équilibres invariants du tableau 1

Tableau 1 : Equilibres invariants du système stable C-Fe-W

n°	Température	Equilibre	n°	Température	Equilibre
1	2710°C	$L \rightleftharpoons (W) + W_2C$	8	1517°C	$L + (W) \rightleftharpoons Fe_7W_6 + M_6C$
2	2735°C	$L \rightleftharpoons W_2C + WC_{1-x}$	9	1642°C	$L + (W) \rightleftharpoons Fe_7W_6$
3	2720°C	$L \rightleftharpoons WC + WC_{1-x}$	10	1398°C	$L + Fe_7W_6 \rightleftharpoons \delta Fe + M_6C$
4	2776°C	$L + C_g \rightleftharpoons WC$	11	1543°C	$L + Fe_7W_6 \rightleftharpoons \delta Fe$
5	2536°C	$L + WC_{1-x} \rightleftharpoons WC + W_2C$	12	1348°C	$L + \delta Fe \rightleftharpoons \gamma Fe + M_6C$
6	1610°C	$L + (W) + W_2C \rightleftharpoons M_6C$	13	1267°C	$L + M_6C \rightleftharpoons \gamma Fe + WC$
7	1550°C	$L + W_2C \rightleftharpoons WC + M_6C$	14	1138°C	$L \rightleftharpoons \gamma Fe + WC + C_g$
8	1517°C	$L + (W) \rightleftharpoons Fe_7W_6 + M_6C$	15	1493°C	$L + \delta Fe \rightleftharpoons \gamma Fe$
9	1642°C	$L + (W) \rightleftharpoons Fe_7W_6$	16	1153°C	$L \rightleftharpoons \gamma Fe + C_g$

4. Sections isothermes du système ternaire C-Fe-W

Les diagrammes suivants représentent les coupes isothermes à 1260°C (figure 9a), 1280°C (figure 8) et 1300°C (figure 9b). Elles correspondent à la gamme de température à laquelle le frittage va être étudié (cf. III.1.a).

Sur ces diagrammes, nous pouvons principalement distinguer une phase liquide riche en fer et huit phases solides : C_g , αFe , γFe , (W), Fe_7W_6 , WC, W_2C et M_6C .

Les diagrammes à 1260 et 1300°C montrent un changement dans les sections isothermes lorsque la température diminue. Vers 1265°C, les domaines $\gamma Fe + M_6C + L$, $M_6C + L$, et $WC + M_6C + L$ disparaissent au profit des domaines $WC + \gamma Fe + M_6C$, $WC + \gamma Fe$ et $WC + \gamma Fe + L$.

Les essais suivants se situant majoritairement entre 1280 et 1300°C, c'est la représentation de la figure 8 qui sera prise en compte dans la plupart des cas.

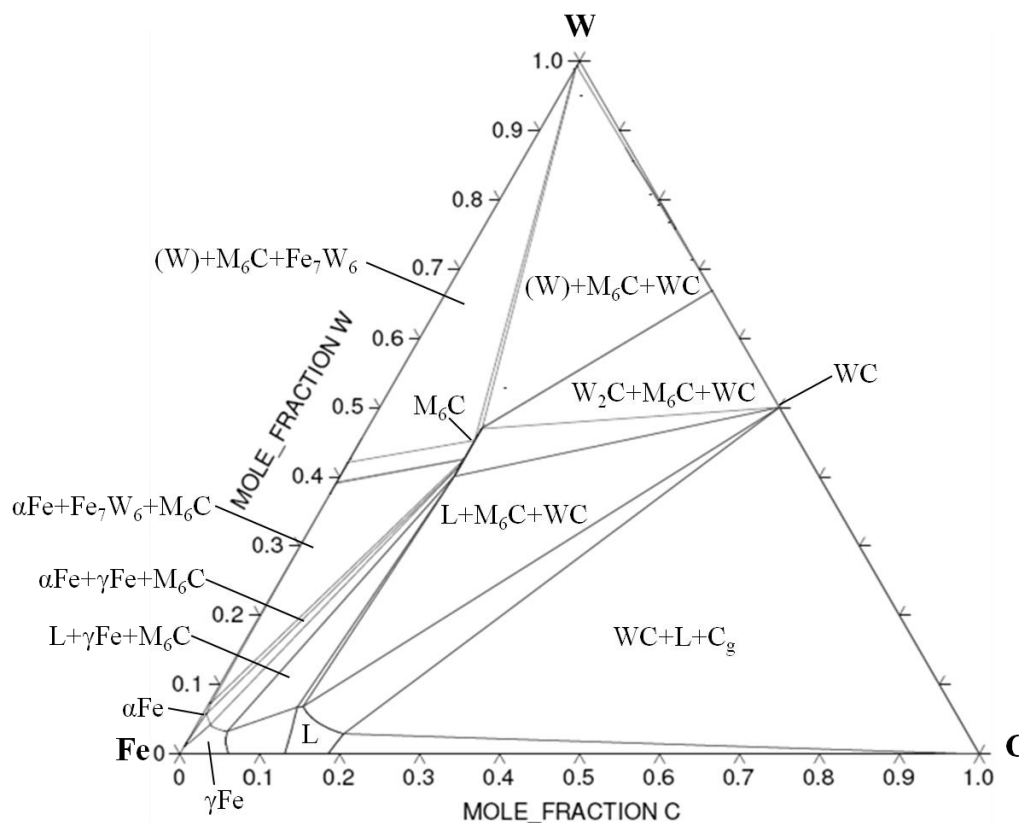
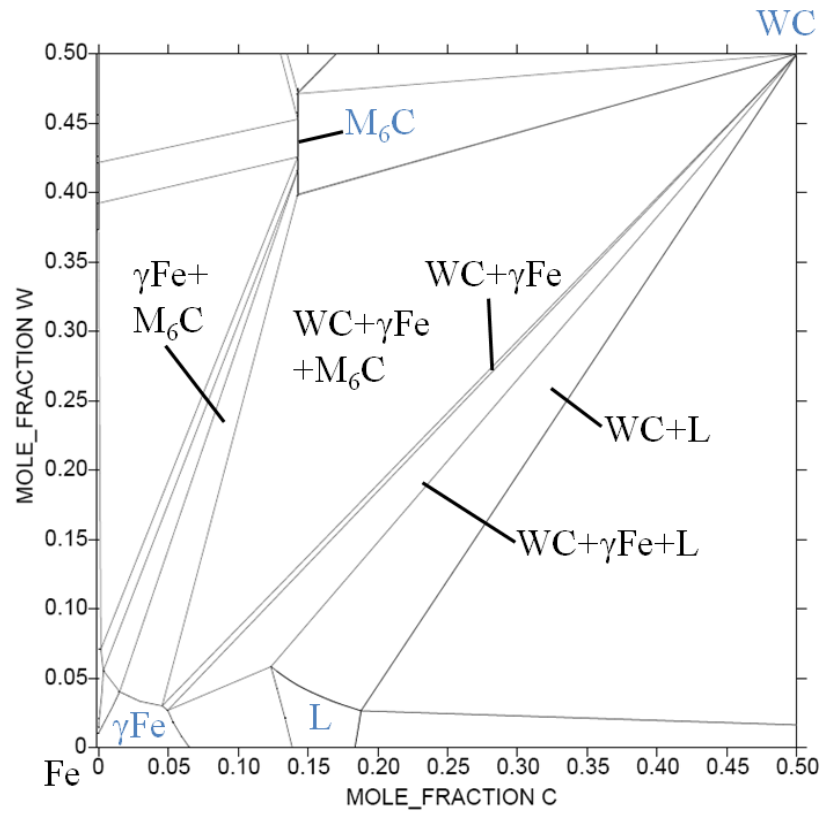
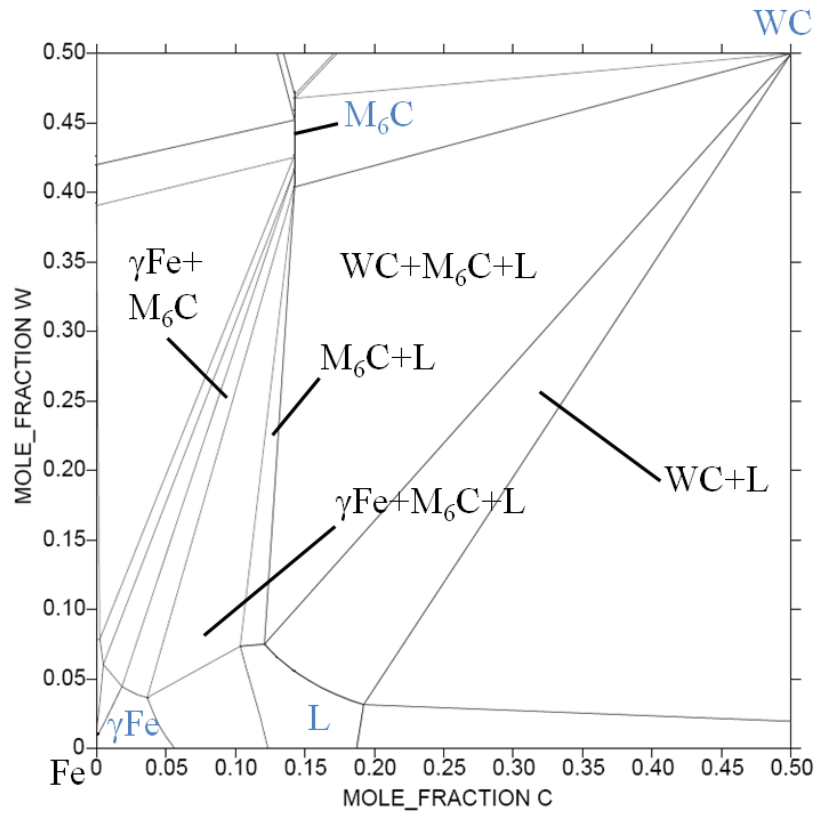


Figure 8 : Section isotherme du système ternaire C-Fe-W à 1280°C calculée par le logiciel Thermo-Calc



a) 1260°C



b) 1300°C

Figure 9 : Sections isothermes de la zone riche en fer du système ternaire C-Fe-W à
a) 1260°C et b) 1300°C calculée par le logiciel Thermo-Calc

III. Etude des monomatériaux

1. Préparation des échantillons

a. Choix des compositions

Un logiciel d'aide à la sélection des matériaux [CES] a permis de choisir la nature des deux couches selon les propriétés visées [PAS'09]. Le premier critère de choix de ces matériaux était les propriétés mécaniques souhaitées, c'est-à-dire ténacité pour l'un et dureté pour l'autre. Le deuxième critère était de choisir des températures de fusion proches pour envisager un cofrittage des deux matériaux. La combinaison de ces deux critères conduit à choisir un acier pour la couche tenace (nommée par la suite base Fe) et un carbure cimenté pour la couche dure (base WC). Les carbures cimentés utilisés dans l'industrie sont généralement des carbures de tungstène avec un liant à base cobalt. Pour limiter le nombre d'éléments chimiques afin de simplifier l'étude, le liant de la base WC est composé de fer et de carbone. Ce type de liant peut remplacer un liant à base cobalt car les diagrammes de phases sont assez similaires pour les systèmes WC-Co [GAB'85] et WC-Fe [UHR'80]. Les compositions et les températures de frittage sont intimement liées d'après les données thermodynamiques sur le système C-Fe-W (cf. §II). Ces paramètres ont été choisis de telle sorte que le frittage de la base Fe soit réalisé en phase liquide transitoire à partir d'un mélange $\text{Fe} + \text{WC} + \text{C}_{\text{graphite}}$; le frittage de la base WC doit être effectué en présence d'une phase liquide.

Pour mieux appréhender le choix de ces paramètres et comprendre la différence entre ces deux types de frittage, un schéma représentant un diagramme simplifié binaire entre un élément tenace (T) et un élément dur (D) se trouve sur la figure 10. La couche tenace est réalisée à partir d'un mélange de (T) et de (D). La couche dure est composée de l'élément (D) dans un liant à base de (T), généralement ajouté à hauteur de 10 à 20 %vol. Pour fritter la couche dure en présence d'une phase liquide, la composition de la couche dure doit se trouver dans le domaine (D+L). La température de frittage doit donc se situer au-dessus de la température eutectique. Pour assurer une continuité entre les deux couches, la composition de la couche tenace doit être la plus proche possible de celle de la couche dure. Mais elle est limitée par le solidus T/T+L car le frittage de cette couche s'effectue sans phase liquide permanente. La détermination de la température de frittage et des compositions de chaque couche est résumée sur la figure 10.

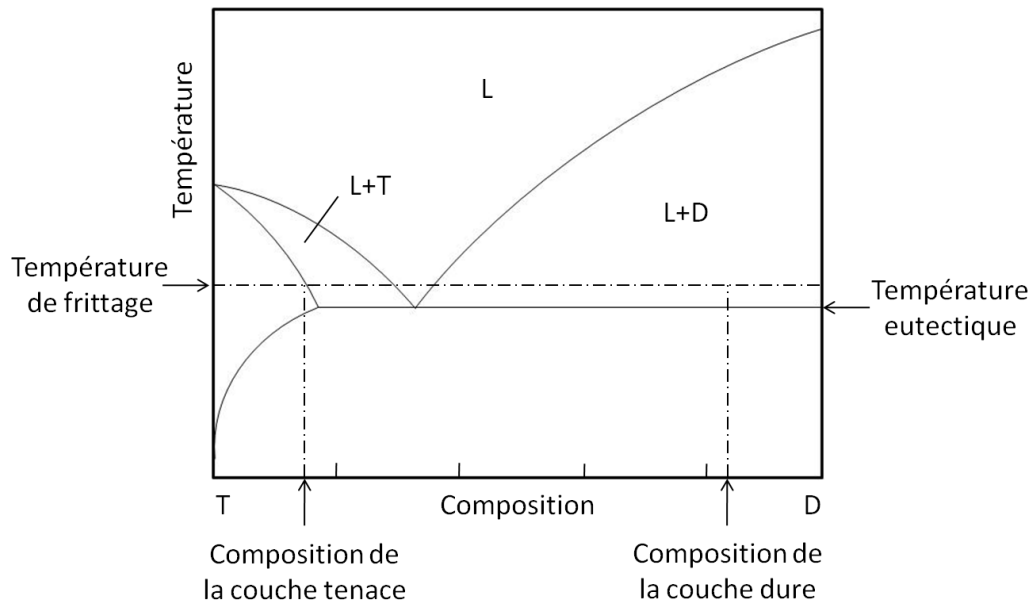


Figure 10 : Diagramme d'équilibre simplifié entre un élément tenace (T) et un élément dur (D)
[PAS'09]

D'autres facteurs sont à prendre en compte. Tout d'abord, les couches seront constituées d'un mélange de poudres et ne seront donc pas à l'équilibre lors du frittage. Du liquide pourra se former localement dès que la température eutectique sera atteinte. Ensuite, la formation de liquide dans les deux couches pourra provoquer des migrations de liquide ou de la diffusion rapide entre les deux couches, ce qui modifiera notablement leur composition.

Dans le cas du système C-Fe-W, la température de frittage est comprise entre deux valeurs limites :

- La température minimum est donnée par la température de formation de premier liquide dans le système C-Fe-W. Cette valeur est comprise entre 1085°C et 1138°C suivant que l'on utilise le diagramme métastable ou stable du système C-Fe-W (cf. II.3.c).
- La température maximale est déterminée par la solubilité du carbure de tungstène WC dans le fer liquide. D'après Gabriel *et al.* [GAB'85], au-delà de 1330°C, la solubilité du carbure de tungstène dépasse 15 %at., limite maximale généralement admise pour les carbures cémentés. Ceci impose un frittage au-dessous de cette température.

Le choix des compositions, reporté dans le tableau 2, a été guidé par la coupe isotherme à 1280°C du diagramme d'équilibre de phases C-Fe-W (figure 11).

i. Monomatériau base WC

Pour réaliser un frittage en présence d'une phase liquide, la composition du matériau base WC sera dans le domaine très étroit WC+L à la température de frittage (figure 11). La teneur en carbone des mélanges de poudres initiaux est donc un paramètre essentiel qui doit être

parfaitement contrôlé. Un excès de carbone conduit à la présence de graphite C_g dans la microstructure finale alors qu'un défaut de carbone conduit à la formation de la phase M_6C . Ces deux phases sont néfastes pour les propriétés visées. La composition choisie pour ce matériau est WC - 12 %at. (Fe - 9 %at. C), où (Fe - 9 %at. C) est la composition du liant riche en fer, qui représente environ 12%vol. du matériau (tableau 2).

ii. Monomatériau base Fe

La première composition envisagée pour cette couche était la composition du liant riche en fer de la couche base WC, c'est-à-dire Fe - 9 %at. C. Or, cette composition se situe dans le domaine $\gamma+L$ (figure 11) pendant le frittage. La composition de la couche base Fe doit être réajustée pour se situer en phase γ à la température de frittage, tout en étant aussi proche que possible de celle du liant de la base WC pour obtenir la discontinuité la plus faible entre les deux couches. La composition de la couche base Fe est Fe - 4 %at. WC - 2,5 %at. C (tableau 2). Lors des différents traitements thermiques que va subir le matériau, une perte de masse non négligeable est constatée au-delà de 500°C. Elle est causée par la réduction des oxydes superficiels des poudres par le carbone [DAN'01, DAN'02]. Cet effet est plus marqué pour le matériau base Fe que pour le matériau base WC car la teneur en oxygène de la poudre de fer (0,19 %) est supérieure à celle de la poudre de carbure de tungstène (<0,08 %). De plus, le broyage par attrition que nous utiliserons (cf. III.1.c) contribue vraisemblablement à augmenter ce taux d'oxygène car la désagglomération des poudres permet d'accroître la surface spécifique des particules, favorisant ainsi l'oxydation. Au cours du chauffage, les oxydes superficiels des poudres sont réduits par le carbone sous forme d'un dégagement de CO (majoritairement) et de CO_2 [DAN'01, DAN'02] et la teneur en carbone du matériau diminue. Il est donc nécessaire d'ajouter un excès de carbone pour compenser cette décarburation au cours du frittage pour la composition du matériau base Fe. Celui-ci est calculé en supposant que tout l'oxygène des poudres réagit avec le carbone libre pour former CO. La teneur en oxygène des poudres se trouve en annexe 10. La composition ajustée du mélange base Fe est Fe - 4 %at. WC - 3,2 %at. C (tableau 2).

Tableau 2 : Compositions ajustées des matériaux du couple (base fer/base carbures) et granulométrie des poudres

	En pourcentage atomique	En pourcentage massique
Base Fe souhaitée	Fe - 4 %at. WC - 2,5 %at. C	92,53 %m. Fe - 6,94 %m. WC - 0,53 %m. C
Base Fe ajustée	Fe - 4 %at. WC - 3,2 %at. C	92,45 %m. Fe - 6,93 %m. WC - 0,62 %m. C
Base WC	WC - 12 %at. (Fe - 9 %at. C)	93,26 %m. WC - 6,60 %m. Fe - 0,14 %m. C

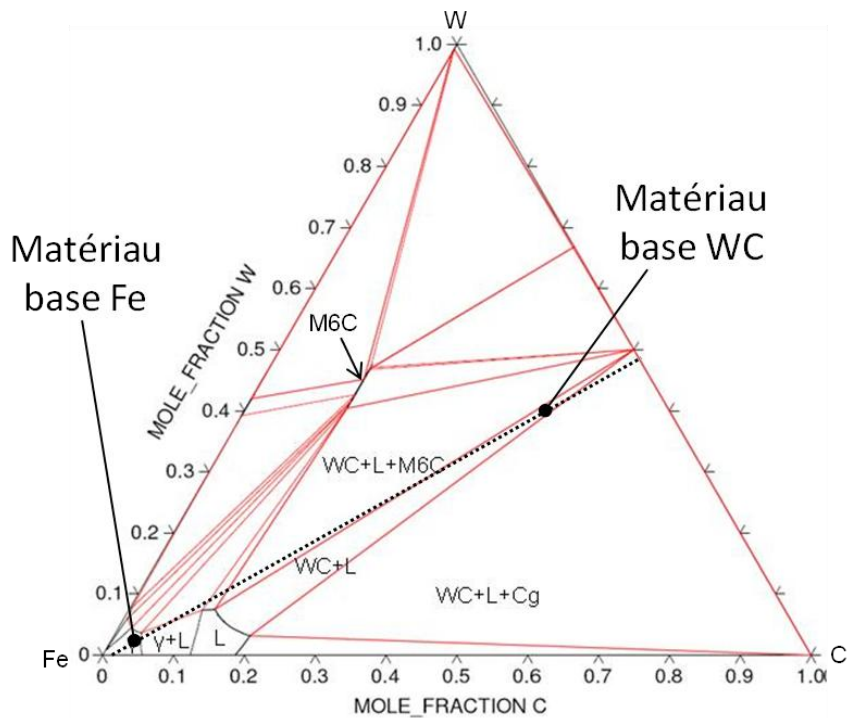


Figure 11 : Section isotherme du système ternaire C-Fe-W stable à 1280°C calculée par le logiciel Thermo-Calc avec les compositions des monomatériaux

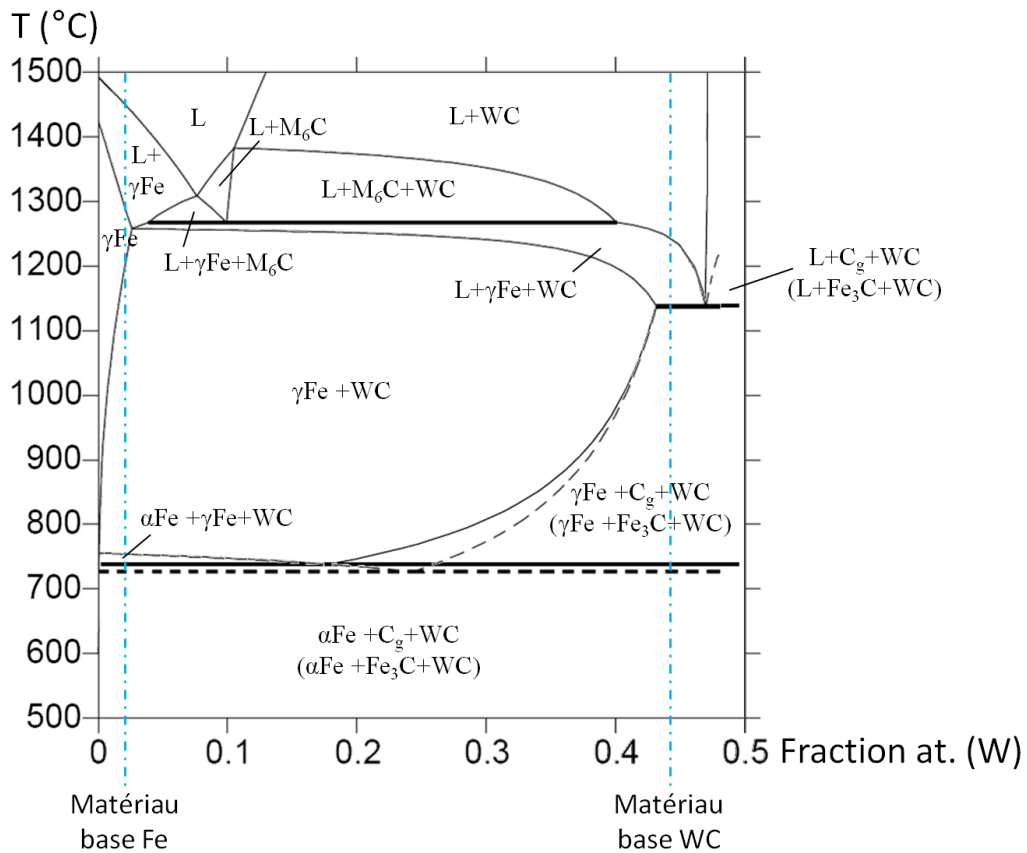


Figure 12 : Section isoplèthe tracée suivant la ligne en pointillés de la figure 11 calculée par le logiciel Thermo-Calc avec les compositions des monomatériaux (tiret-point) – Les lignes en pointillés et les phases entre parenthèses correspondent au diagramme métastable

b. Caractéristiques des poudres

i. Monomatériau base WC

Pour la composition du monomatériau base WC, le liant riche en fer représente une fraction volumique de l'ordre de 12 %. Pour obtenir une répartition homogène du liant riche en fer autour des particules de carbure de tungstène après frittage, il est préférable d'utiliser des tailles de particules de fer et de carbure de tungstène du même ordre de grandeur. La taille des poudres de carbure de tungstène commerciaux s'étend de 0,9 à 7 μm . Pour éviter l'effet pyrophorique des poudres, nous avons choisi de travailler avec des poudres de fer de taille supérieure à 5 μm . Les poudres utilisées sont donc la poudre de carbure de tungstène CW5722 ($D_{50}=6,1 \mu\text{m}$), la poudre de fer Fe2010 ($D_{50}=6,8 \mu\text{m}$) et le graphite KS44 ($D_{50}=18,6 \mu\text{m}$) (figure 13 et annexe 10).

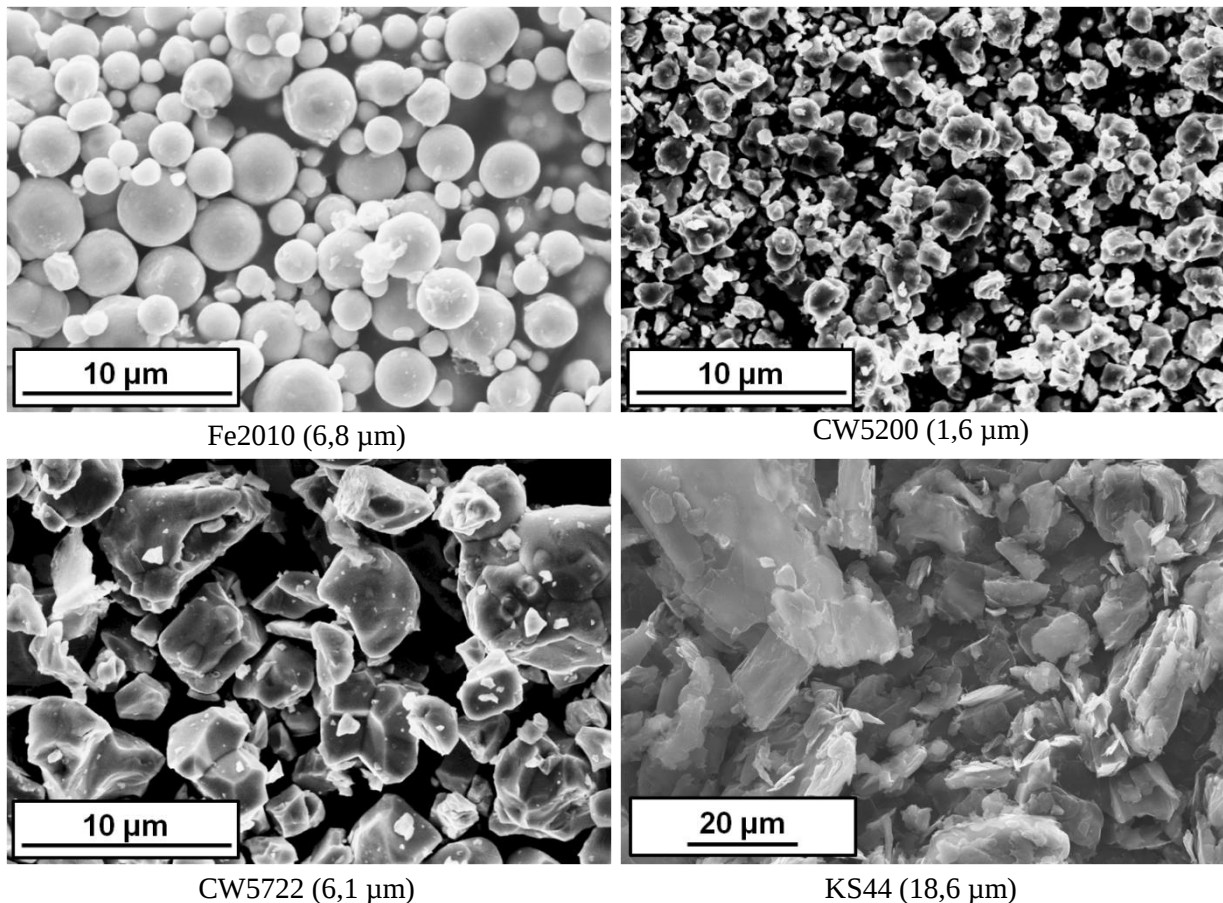


Figure 13 : Micrographies des poudres utilisées dans les mélanges base Fe et base WC

ii. Monomatériau base Fe

La force motrice de frittage de la base Fe étant la minimisation de l'énergie de surface, l'utilisation d'une poudre micronique de type Fe2010 ($D_{50}=6,8 \mu\text{m}$) est conseillée. La poudre

de carbure de tungstène étant introduite en faible quantité ($\approx 3,5$ %vol.), il est préférable d'utiliser une poudre plus fine pour faciliter la répartition et la dissolution des grains de carbure. En effet, la dissolution des grains de WC lors du traitement thermique se traduit par la formation de pores [PAS'09] et l'utilisation d'une poudre de WC plus fine, de type CW5200 ($D_{50}=1,6 \mu\text{m}$), permettrait de minimiser cet effet. La poudre de carbone utilisée est le graphite KS44 (figure 13 et annexe 10).

c. Préparation des mélanges

Afin de garantir leur homogénéité et d'affiner la microstructure des couches, les mélanges sont préparés par attrition en milieu organique (acétone). Ces conditions de broyage sont celles couramment utilisées dans l'industrie pour les carbures cémentés WC-Co [ROU'96]. Par ailleurs, l'amélioration de la compression (remplissage des matrices, compression et géométrie des pièces), la nécessité d'une bonne tenue à cru et l'utilisation de poudres fines et difficiles à comprimer (poudre de WC très dure) implique l'utilisation de liant organique et la granulation des poudres. Ainsi, 2 %m. de polyéthylène glycol (PEG 3400) sont ajoutés aux mélanges avant attrition.

Les poudres constitutives du mélange à préparer et le PEG sont préalablement mélangés au Turbula dans de l'acétone. Ce pré-mélange est ensuite broyé dans un micro-atriteur de laboratoire Netzsch PE 075. Pour le mélange base Fe, l'observation au MEB de prélèvements de poudres après différents temps de broyage a confirmé l'efficacité du broyage et l'obtention de mélanges homogènes après 3h d'attrition (figure 14). En effet, alors qu'après un simple mélange au Turbula (figure 14a), les poudres de la base Fe gardent leur morphologie initiale, après une attrition de 3h (figure 14b), les grains de carbure de tungstène sont englobés dans des grains de fer déformés.

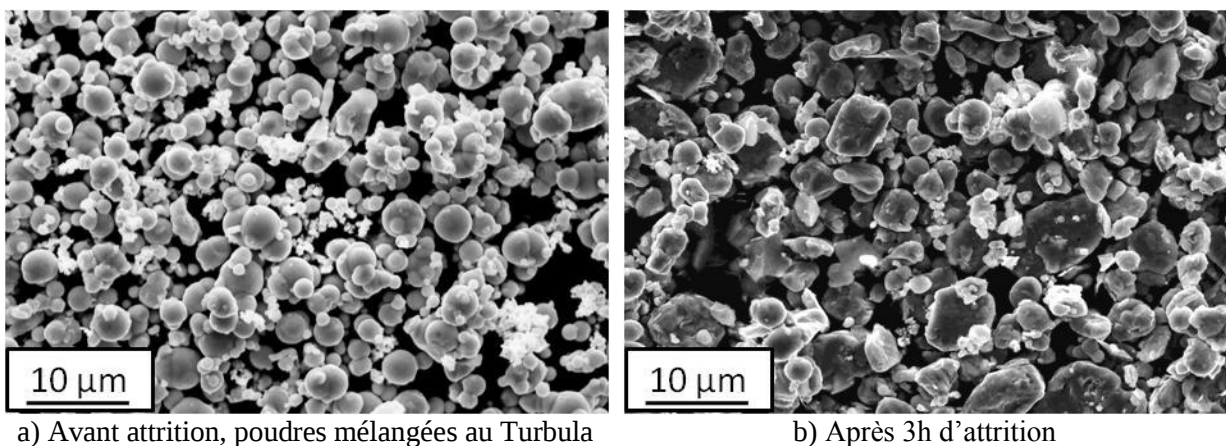


Figure 14 : Micrographie du mélange de poudres base Fe avant et après attrition

Le mélange est ensuite séché dans un évaporateur rotatif jusqu'à obtenir une pâte, puis granulé par passage forcé au travers d'un tamis (500 µm). Ces mélanges sont ensuite conservés sous atmosphère neutre (argon) afin d'éviter toute oxydation supplémentaire.

d. Préparation des comprimés

L'étape de compression est déterminante dans la conception de ce type de matériau car elle impose la valeur maximale du retrait du matériau comprimé.

Pour estimer le retrait maximal des matériaux, nous utilisons la densité relative, qui représente le rapport entre la densité du matériau comprimé et la densité théorique du matériau dense. La densité d'un comprimé se calcule à partir de sa masse et de ses dimensions mesurées au pied à coulisse. La densité théorique du matériau fritté a été estimée à partir des densités des matériaux constitutifs des mélanges de poudres avant frittage. Elle est de 14,6 pour le matériau base WC et de 8,0 pour le matériau base Fe.

Pour évaluer la compressibilité de chacun des matériaux, les courbes représentant la densité relative en fonction de la contrainte appliquée lors de la compression ont été tracées entre 10 et 800 MPa. Tous les échantillons comprimés sont cylindriques, mais leurs dimensions ne sont pas identiques ($\varnothing=8-13$ mm, $H=7-16$ mm). Lors d'une compression uniaxiale, la pression n'est pas uniforme dans l'échantillon en raison de frottements internes et de frottements aux parois (annexe 1). La pression dépend donc de la position dans l'échantillon et de la géométrie de l'échantillon. Pour comparer tous les échantillons en s'affranchissant des problèmes de dimension, les courbes de densité à cru ont été tracées en fonction de la contrainte à mi-hauteur des échantillons, et non en fonction de la contrainte supérieure imposée lors de la compression (figure 15). L'équation reliant la contrainte supérieure et la contrainte à mi-hauteur est la suivante [LEG'10] :

$$\sigma_{\frac{h}{2}} = \sigma_{sup} \times e^{\left(\frac{-2 \times \mu \times \alpha \times H}{\varnothing}\right)} \quad (1)$$

avec : - $\sigma_{h/2}$ (MPa) la contrainte à mi-hauteur,

- σ_{sup} (MPa) la contrainte supérieure,

- μ le coefficient de frottement ($\mu_{base\ WC}=0,22$; $\mu_{base\ Fe}=0,17$),

- α le coefficient de transmission sur les contraintes ($\alpha_{base\ WC}=0,63$; $\alpha_{base\ Fe}=0,57$),

- H (mm) la hauteur de l'échantillon,

- $\varnothing$ (mm) le diamètre de l'échantillon.

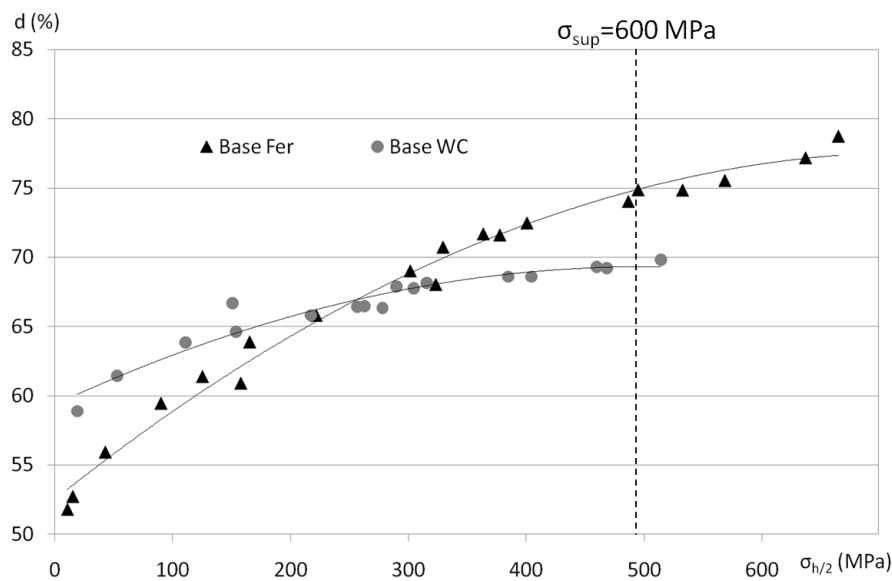


Figure 15 : Densité relative de comprimés base Fe et base WC en fonction de la contrainte à mi-hauteur – En pointillés, valeur équivalente de la contrainte à mi-hauteur pour une pression de compaction de 600 MPa appliquée à un échantillon cylindrique de 8 mm de diamètre et hauteur

L'effet de la pression de compaction σ_{sup} sur la densité à cru est faible pour le mélange peu compressible base WC, comme cela est visible sur la figure 15. En effet, alors que la densité à cru de la base Fe passe de 53 à 75 %, pour $\sigma_{h/2}$ de 10 à 500 MPa, celle de la base WC passe de 60 à 69 % dans les mêmes conditions. Pour ce bimatériau, les fortes pressions de compactage ($\sigma_{sup} \geq 800$ MPa) sont donc à éviter car elles conduisent à une différence de densité relative à cru trop grande entre les deux matériaux et, par suite, à des retraits très différents et donc des contraintes fortes à l'interface des matériaux lors du frittage [GER'05]. Cependant, une densité à cru élevée est nécessaire pour le matériau base Fe dont le frittage se produit essentiellement en phase solide.

Les deux courbes de densités relatives se coupent vers $\sigma_{h/2} = 260$ MPa, soit un peu moins de $\sigma_{sup} = 400$ MPa pour un échantillon cylindrique d'environ 8 mm de hauteur et de diamètre. Pour une pression de compaction $\sigma_{sup} = 400$ MPa, les densités à cru des deux matériaux étant égales ($d_{Fe} = d_{WC} = 68$ %), les retraits seront identiques dans le cas où la densification serait totale. Une contrainte plus élevée ($\sigma_{sup} = 600$ MPa) peut aussi être avantageuse car elle permettrait d'améliorer la densité finale de la base Fe en phase solide, sans trop provoquer d'écart de densité relative entre les deux couches.

La pression de compactage devra donc se trouver dans la gamme de 400 à 600 MPa pour les échantillons cylindriques de diamètre 8 mm. Dans un premier temps, les échantillons sont

comprimés à 600 MPa, ce qui correspond à des densités de 6,0 (75 %) pour le mélange base Fe et 10,0 (69 %) pour le mélange base WC.

2. Etude du déliantage des monomatériaux

Nécessaire pour l'étape de compression, le liant organique s'avère gênant pour le frittage car son élimination non-contrôlée peut provoquer des gonflements qui peuvent conduire à la décohésion des échantillons. Avant le frittage, les comprimés vont subir un traitement thermique visant à éliminer le liant organique (PEG) appelé le déliantage.

A l'état pur, le PEG se décompose par craquage vers 410°C sous hydrogène ou argon [ANG'05]. Les produits de décomposition majeurs sont CO, H₂O, CH₄, le monomère du PEG C₂H₄O, ainsi que divers résidus carbonés qui dépendent de l'atmosphère utilisée. Sous atmosphère neutre, le PEG aura plutôt tendance à former des hydrocarbures à groupement carbonyle (mono ou dimère de PEG) et du dioxane alors que sous atmosphère hydrogénée, il faut ajouter aux composés précédents la formation d'éthylène [LEI'92].

Dans notre cas, pour limiter l'oxydation des poudres, ce traitement s'opère sous hélium hydrogéné (4 %vol.) pendant une heure à une température supérieure au point de décomposition du PEG. Une analyse thermogravimétrique (ATG) de chaque matériau est réalisée entre la température ambiante et 900°C ($V_{\text{chauffe}}=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (figure 16).

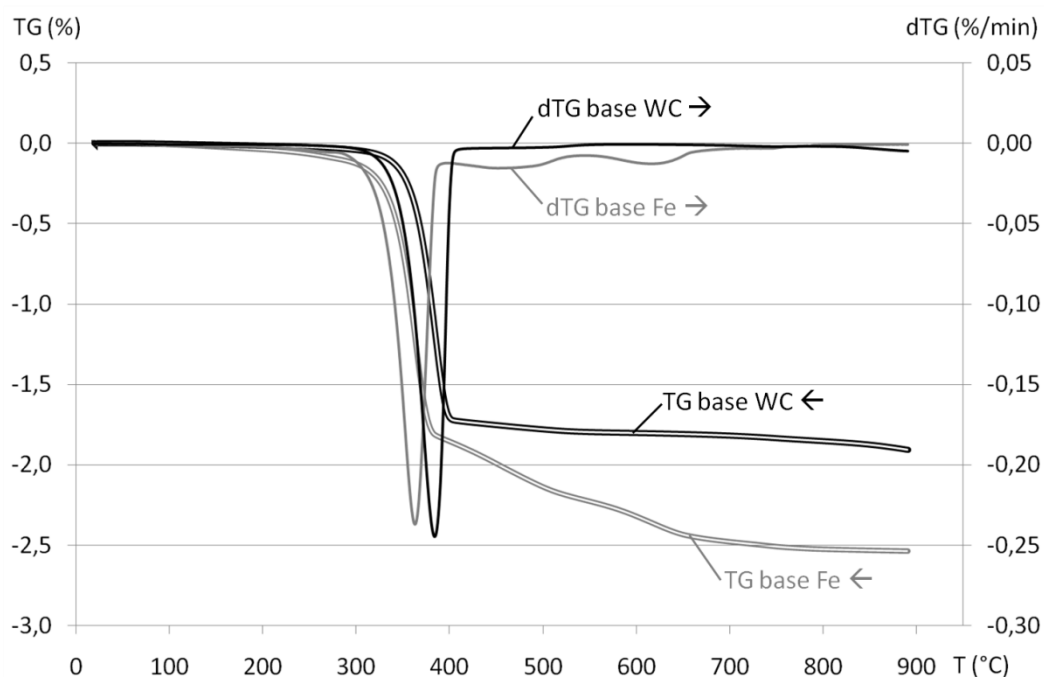


Figure 16 : Courbes de perte de masse (en %) et dérivée (en %/min) des comprimés base Fe et base WC en fonction de la température ($V_{\text{chauffe}}=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

La figure 16 met en évidence l'élimination du PEG (~2 %m.) qui a lieu d'environ 300 à 400°C. Cette perte de masse est centrée à 340°C pour la base Fe et 360°C pour la base WC. Ce décalage, entre les deux types de mélange et par rapport à la décomposition du PEG à l'état pur, a déjà été observé sur la poudre de cobalt [ANG'05, LEI'92]. Il peut s'agir d'effets catalytiques, d'un changement d'énergie d'activation, d'effets d'adsorption ou encore de changements locaux d'atmosphère.

Pour la poudre de base Fe, une deuxième perte de masse survient à partir de 500°C. Elle est consécutive à la réduction des oxydes superficiels des poudres par le carbone évoquée au §III.1.a.ii.

Pour réaliser des bimatériaux, la température de décomposition la plus élevée (360°C) est retenue pour le déliantage des échantillons de diamètre et hauteur 8 mm. Un maintien isotherme d'une heure sur ce type d'échantillons comprimés à 600 MPa a permis de vérifier l'élimination complète du PEG.

Par la suite, le cycle de déliantage sera d'une heure à 360°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, sous atmosphère hydrogénée.

3. Etude du frittage des monomatériaux

Le frittage des monomatériaux est étudié par dilatométrie sur des échantillons cylindriques comprimés à 600 MPa, de hauteur et diamètre initiaux de 8 mm environ, ce qui correspond à des densités de 6,0 (74 %) pour le monomatériau base Fe et 10,0 (68 %) pour le monomatériau base WC. Le traitement thermique réalisé comprend à la fois l'étape de déliantage, décrite au paragraphe précédent, et celle de frittage. Après l'étape de déliantage sous Ar+5 %vol. H₂, les comprimés sont chauffés sous un balayage d'argon à 5°C/min jusqu'à 1300°C. La température de frittage est maintenue pendant une heure puis l'échantillon est refroidi rapidement (20°C/min). Le refroidissement doit être rapide de 1300 à 1100°C pour ne pas prendre en compte le temps de refroidissement dans la durée de vie de la phase liquide dans le bimatériau. En effet, le liquide nécessaire au frittage en phase liquide du matériau base WC apparaît autour de 1100°C (cf. §II.1).

a. Monomatériau base WC

i. Etude du frittage par dilatométrie

Le frittage de la base WC se décompose en quatre étapes (figure 17) : une étape de déliantage, une étape de gonflement/dilatation thermique jusqu'à environ 1100°C, une étape de retrait jusqu'à 1300°C, et une étape de refroidissement.

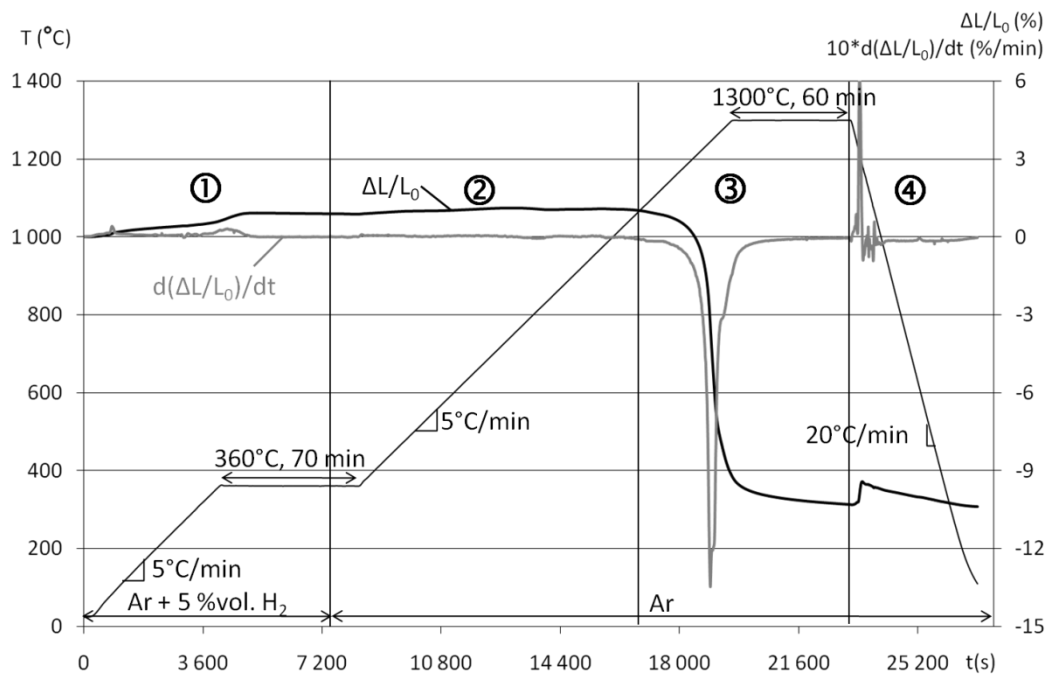


Figure 17 : Cycle thermique de déliantage-frittage pour le monomatériau base WC et courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) et de vitesse de retrait $d(\Delta L/L_0)/dt$ correspondantes en fonction du temps

➤ Etape ① : de 20 à 360°C

La première étape correspond au déliantage de l'échantillon. Le gonflement observé à partir de 360°C est majoritairement dû à l'élimination du liant qui forme des gaz au cœur du comprimé [WAR'77]. Ce phénomène est complété d'une faible dilatation thermique du carbure de tungstène.

➤ Etape ② : de 360 à 1100°C

L'étape suivante se caractérise par un gonflement plus faible (pente de $0,25 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$) provenant uniquement de la dilatation thermique peu élevée pour les carbures cimentés ($0,4-0,7 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ [SMI'83]).

➤ Etape ③ : de 1100 à 1300°C

Le retrait se produit rapidement avec une vitesse de retrait maximale de -1,35 %/min centrée à 1245°C. Cette vitesse de frittage s'explique par l'apparition du premier liquide vers 1100°C (cf. II.3.c) qui va faciliter l'arrangement des grains de carbure de tungstène.

➤ Etape ④ : de 1300 à 20°C

Après refroidissement, l'échantillon a subi un retrait isotrope final de 10,3 %. Mesurée par la méthode d'Archimède, la densité est estimée à 13,7 soit 94 % de la densité théorique.

Lors de l'étape de refroidissement, un gonflement singulier se produit peu après la fin du palier de frittage. Cette expansion est présente quelles que soient la température et la durée de frittage. Le même cycle réalisé sur le matériau base Fe ne montre pas de gonflement. Ce n'est donc pas un artefact dû à l'appareil utilisé. Afin de déterminer avec précision la température à laquelle se produit ce gonflement, un essai supplémentaire a été réalisé dans les mêmes conditions qu'un essai classique (1300°C/1h) mais avec une vitesse de refroidissement abaissée de 20 à 2°C/min entre 1300 et 1000°C. Dans ces conditions, le gonflement est toujours observé (figure 18), et il se produit entre 1270 et 1255°C avec une vitesse maximale à 1265°C.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons calculé les sections isothermes du système C-Fe-W dans la partie riche en fer à 1260 et 1280°C (figure 19). Les deux sections isothermes montrent une différence au niveau des domaines proches du domaine WC+L. En effet, au cours du refroidissement, le domaine liquide L rétrécit, et les domaines adjacents en sont modifiés. Les trois domaines WC+M₆C+L, M₆C+L et $\gamma\text{Fe}+\text{M}_6\text{C}+\text{L}$, présents à 1280°C, sont substitués à 1260°C par les domaines WC+ $\gamma\text{Fe}+\text{L}$, WC+ γFe et WC+ $\gamma\text{Fe}+\text{M}_6\text{C}$. Le

gonflement observé au refroidissement vers 1265°C peut être expliqué par des changements de domaine successifs (ex : WC+L/WC+ γ Fe+L/WC+ γ Fe).

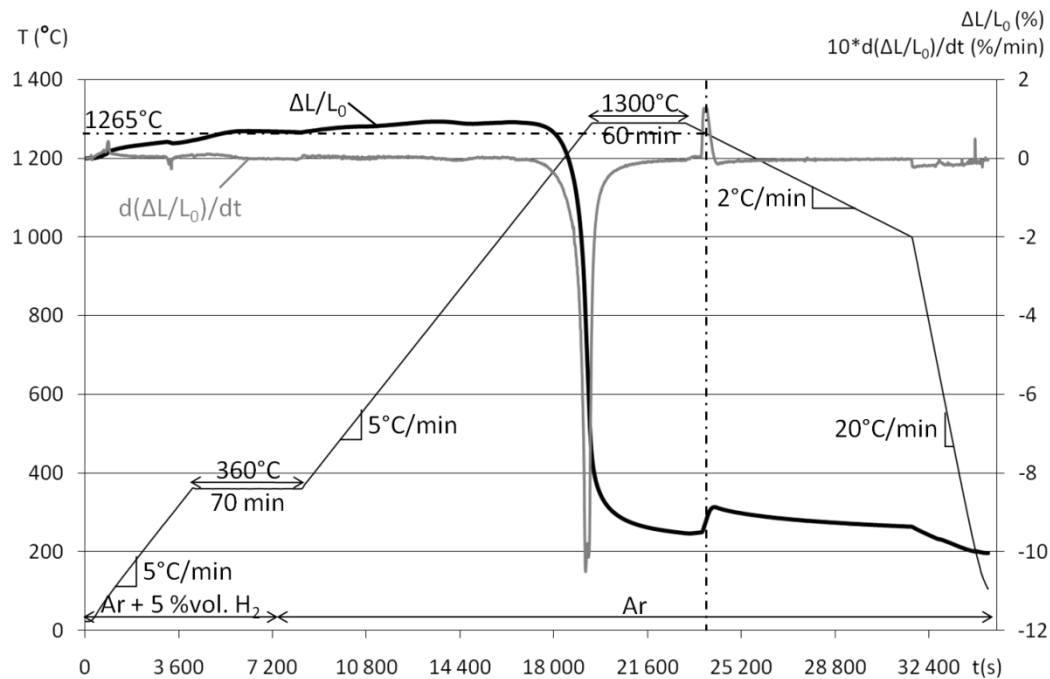


Figure 18 : Cycle thermique de déliantage-frittage pour le monomatériau base WC avec un refroidissement lent (2°C/min) entre 1300 et 1000°C, puis un refroidissement rapide (20°C/min) jusqu'à 20°C et courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) et de vitesse de retrait $d(\Delta L/L_0)/dt$ correspondantes en fonction du temps

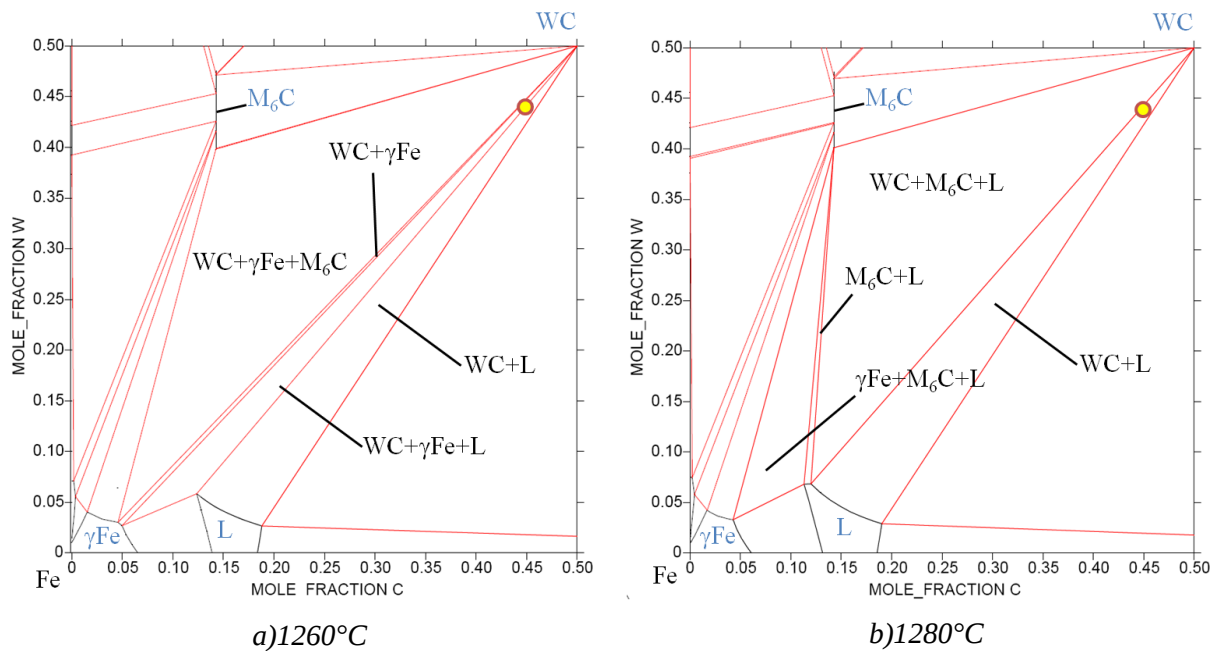


Figure 19 : Sections isothermes de la zone riche en fer du système ternaire C-Fe-W calculée à a) 1260 et b) 1280°C par le logiciel Thermo-Calc

La composition du monomatériau base WC est repérée par le symbole ●

ii. Microstructure du monomatériau base WC fritté

L'échantillon base WC présente une porosité de forme irrégulière, de 2 à 20 μm (figure 20b) distribuée uniformément dans le matériau (figure 20a). Conformément au diagramme de phases du système C-Fe-W (figure 11), il est constitué de grains de WC dans un liant métallique riche en fer (~12 %vol) (figure 20b). Contrairement à ce qui est observé pour les carbures cémentés WC-Co, les grains sont peu facettés, ce qui peut être expliqué par une dissolution de WC différente dans le fer et dans le cobalt [AKS'81, GIL'00] ou par des tensions interfaciales carbure de tungstène/liant différentes [WIT'02]. Une analyse DRX réalisée sur cet échantillon montre la présence du carbure WC et du liant ferritique comme nous nous y attendions (figure 12). La présence de phase M_6C est aussi mise en évidence en faible quantité. Cette phase a été observée sur les bords de l'échantillon. Or dans le paragraphe III.1.a.i, nous avons vu qu'un défaut de carbone dans l'échantillon pouvait être à l'origine de la formation de phase M_6C . L'échantillon s'est peut être décarburé au contact de l'atmosphère lors du frittage, ce qui a pu causer la formation en faible quantité de phase M_6C . La dureté Vickers de ce matériau est de $930 \pm 60 \text{ HV } 50$. La dispersion des mesures est due à la structure composite du matériau et à la présence de nombreux pores.

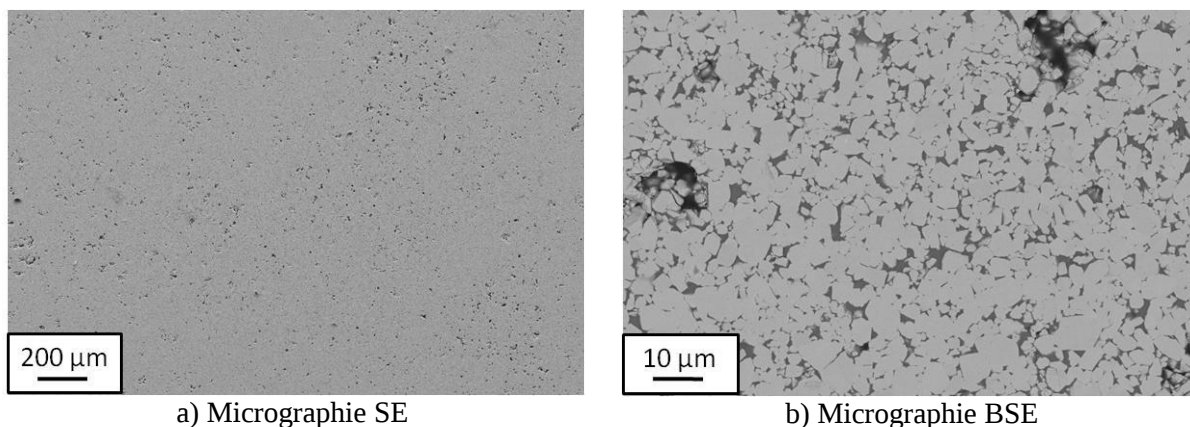


Figure 20 : Micrographies du monomatériau base WC après un frittage à 1300°C pendant 60 min
Noir : pore / Gris foncé : liant riche en fer / Gris clair : carbure de tungstène

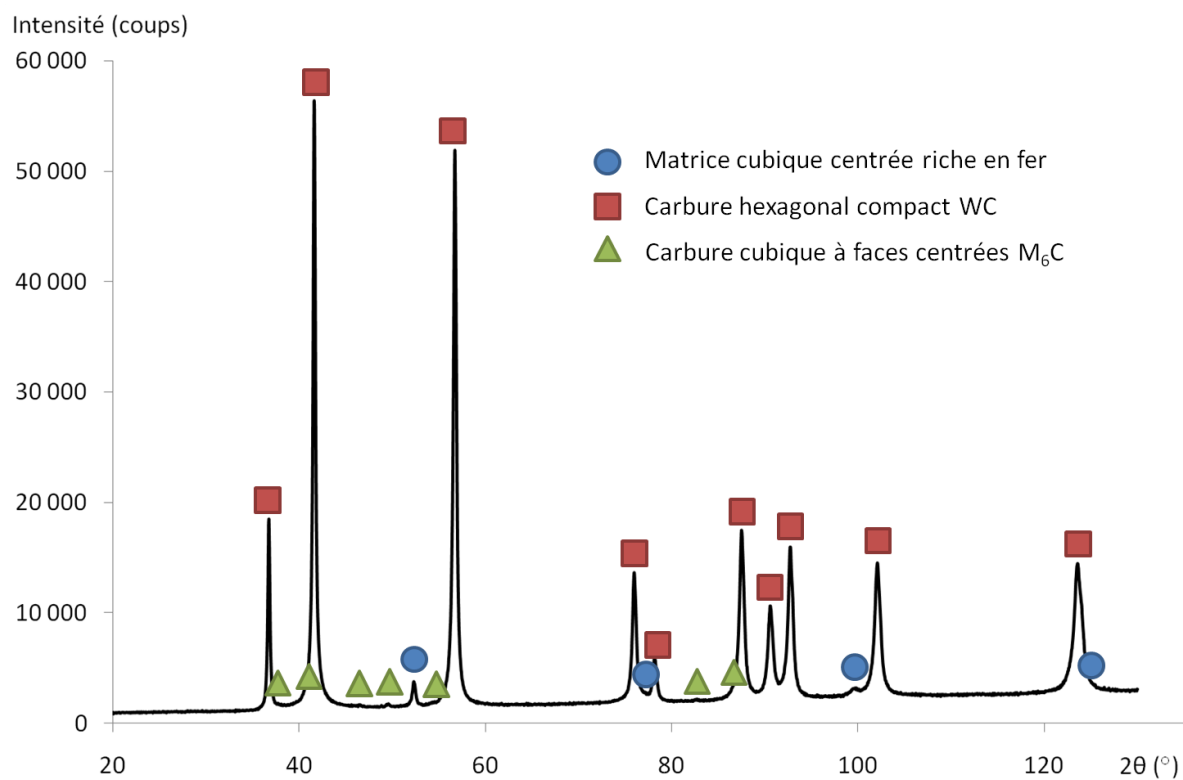


Figure 21 : Diffractogramme du monomatériau base WC fritté à 1300°C pendant une heure

b. Monomatériau base Fe

i. Etude du frittage par dilatométrie

La courbe de retrait du matériau base Fe peut se diviser en six étapes (figure 22) : deux étapes de gonflement et dilatation thermique ①&②, un premier retrait vers 450°C ③, une troisième étape de gonflement/dilatation ④ puis le frittage proprement dit ⑤, suivi de l'étape de refroidissement ⑥. Ces étapes sont décrites comme suit.

➤ Etape ① : de 20 à 360°C

Il s'agit de l'étape de déliantage. Comme dans le cas du matériau base WC, le gonflement observé est à la fois dû à l'élimination du liant organique (PEG) et à la dilatation thermique du matériau.

➤ Etape ② : de 360 à 450°C

D'après les résultats d'ATG (figure 16), à partir de 400°C, l'expansion du matériau ne peut plus être attribuée au déliantage car tout le liant organique a été éliminé. La pente de la courbe de retrait $(\Delta L/L_0)=f(t)$, mesurée entre 360 et 450°C, est de $1,65.10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$, valeur proche du coefficient de dilatation thermique du fer, qui est de l'ordre de 1,2 à $1,5.10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ [SMI'83].

➤ Etape ③ : de 450 à 750°C

Ce premier retrait en phase α est causé par la réduction des oxydes de surface de la poudre de fer [BOI'82]. La réaction la plus envisageable ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \rightleftharpoons 4 \text{FeO}$) se produit vers 570°C d'après le diagramme d'Ellingham du fer. La réduction d'oxyde va former un dégagement gazeux comprenant majoritairement du monoxyde de carbone [DAN'01, DAN'02].

Le deuxième pic sur la courbe de vitesse de retrait se situe vers 710-720°C, ce qui correspond à la température de l'eutectoïde du système métastable Fe-Fe₃C des aciers, ou à celle de l'eutectoïde du système stable Fe-C que nous pourrions avoir dans notre cas. D'après les diagrammes binaires du système fer-carbone, il suffit que 0,08 %at. de carbone soit dissout dans le fer pour que le début de la formation de l'austénite se produise à 738°C [BOI'82, DAU'77].

Dans la littérature, différentes mesures de carbone libre et de carbone total dans des mélanges de poudre de fer ($D_{50} \approx 100 \mu\text{m}$) pur et de graphite ont été réalisées après un maintien de 60 min à différentes températures (figure 23, [BOI'82, DAN'01]). Elles ont montré que, bien que les particules de poudre de fer soient plus grosses, la quantité de carbone dissout à 738°C est suffisante pour induire le début de la formation de l'austénite.

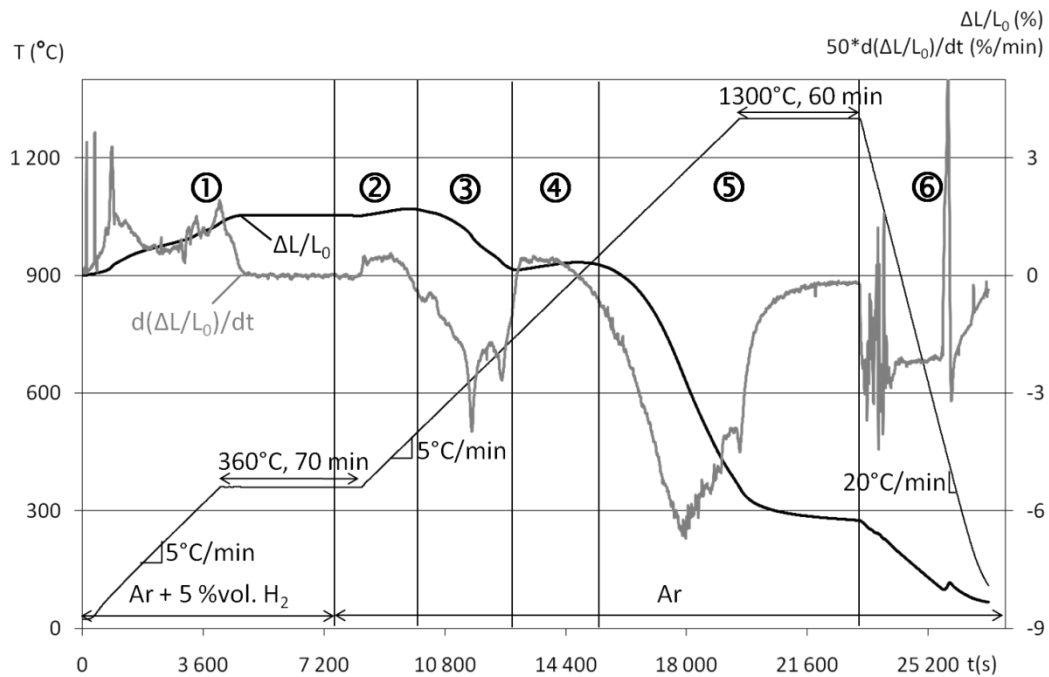


Figure 22 : Cycle thermique de déliantage-frittage pour le monomatériau base Fe et courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) et de vitesse de retrait $d(\Delta L/L_0)/dt$ correspondantes en fonction du temps

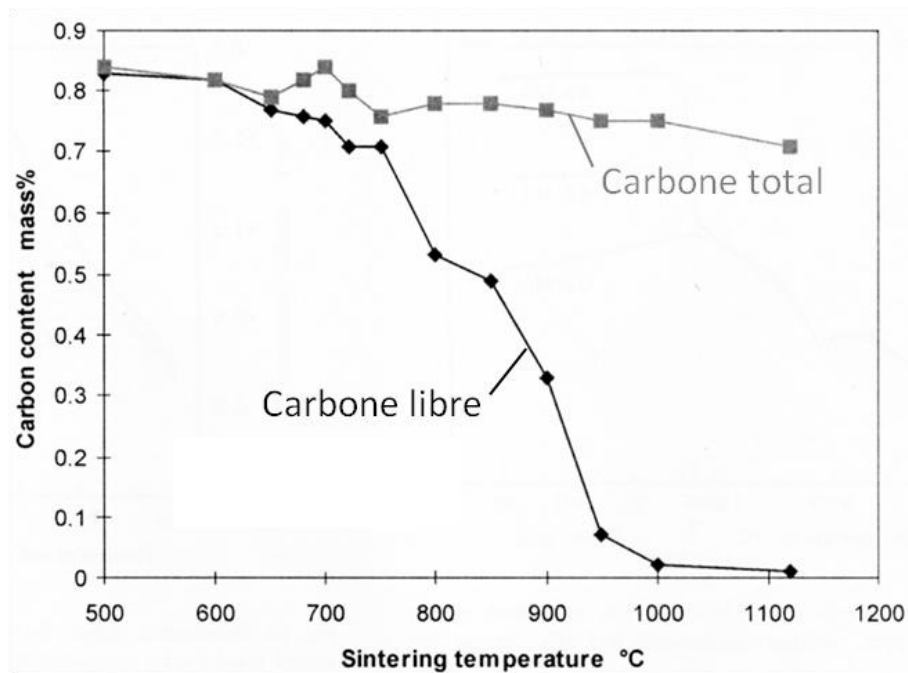


Figure 23 : Evolution de la teneur en carbone libre et de la teneur totale en carbone dans un mélange Fe-0,8 %m. C fritté 60 min sous N_2 en fonction de la température de frittage ($D_{50}(\text{Fe}) \approx 100 \mu\text{m}$) [DAN'01]

➤ Etape ④ : de 750 à 950°C

Dès le début de la formation de l'austénite, le retrait s'interrompt, et on observe même un léger gonflement. La pente mesurée ($0,67 \cdot 10^{-5} ^{\circ}\text{C}^{-1}$) est à la fois plus faible que le coefficient

de dilatation thermique des aciers en phase α ($1,2-1,5 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ [SMI'83]) et de celui des aciers en phase γ (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ [AME'73]). Ceci est expliqué par une autodiffusion du fer 330 fois plus faible en phase γ qu'en phase α dans la gamme de température de transformation de phase [AKS'81, LEN'80]. La vitesse de retrait est donc plus faible en phase γ qu'en phase α , et, dans cette gamme de température, la dilatation thermique l'emporte.

➤ Etape ⑤ : de 950 à 1300°C

A partir de 950°C, le frittage en phase γ l'emporte sur la dilatation thermique. Le retrait accélère vers 1140°C, au moment de la formation du premier liquide (1138°C, cf. II.3.c). La vitesse de retrait maximale est de -0,13 %/min, centrée à 1165°C. Peu après la formation provisoire du liquide, la vitesse de retrait diminue car la force motrice du frittage est réduite en phase solide.

➤ Etape ⑥ : de 1300 à 20°C

Lors de l'étape de refroidissement (20°C/min), on peut distinguer un petit gonflement vers 450°C, qui pourrait traduire le passage de l'austénite γ à la ferrite α . La température affichée (indiquée par le thermocouple) est plus basse que le cœur de l'échantillon.

Le retrait final, quasi isotrope, est d'environ 8,8 % pour donner une densité de 7,72 soit 97 % de la densité théorique.

ii. Microstructure du monomatériau base Fe fritté

Le matériau base Fe présente une porosité arrondie comprise entre 1 et 10 μm (figure 24b) répartie de manière hétérogène (figure 24a). Cette porosité résiduelle va diminuer les propriétés mécaniques du matériau. Le fait qu'elle soit répartie de manière hétérogène va concentrer la fragilisation du matériau au niveau des amas de pores.

Il ne subsiste presque plus de grains de WC introduits initialement. En revanche, un liseré eutectique riche en tungstène (épaisseur inférieure à 0,5 μm) souligne le contour de la matrice (figure 24c). Une révélation au réactif de Murakami n'attaque pas ce liseré, ce qui exclut *a priori* la formation de phase M_6C (annexe 7, [ESO'07, ROD'09]). Sa faible épaisseur ne permet pas de réaliser des analyses ponctuelles à la microsonde significatives.

Une analyse DRX sur cet échantillon révèle la présence de deux phases. La phase majoritaire est une phase ferritique (cc). La phase minoritaire est la cémentite Fe_3C orthorhombique. Ceci correspond à ce qui était attendu d'après nos calculs thermodynamiques (figure 12). Le liseré riche en tungstène, représentant un volume très faible, n'a pu être caractérisé par DRX.

La dureté Vickers de ce matériau est de $270 \pm 10 \text{ HV } 50$.

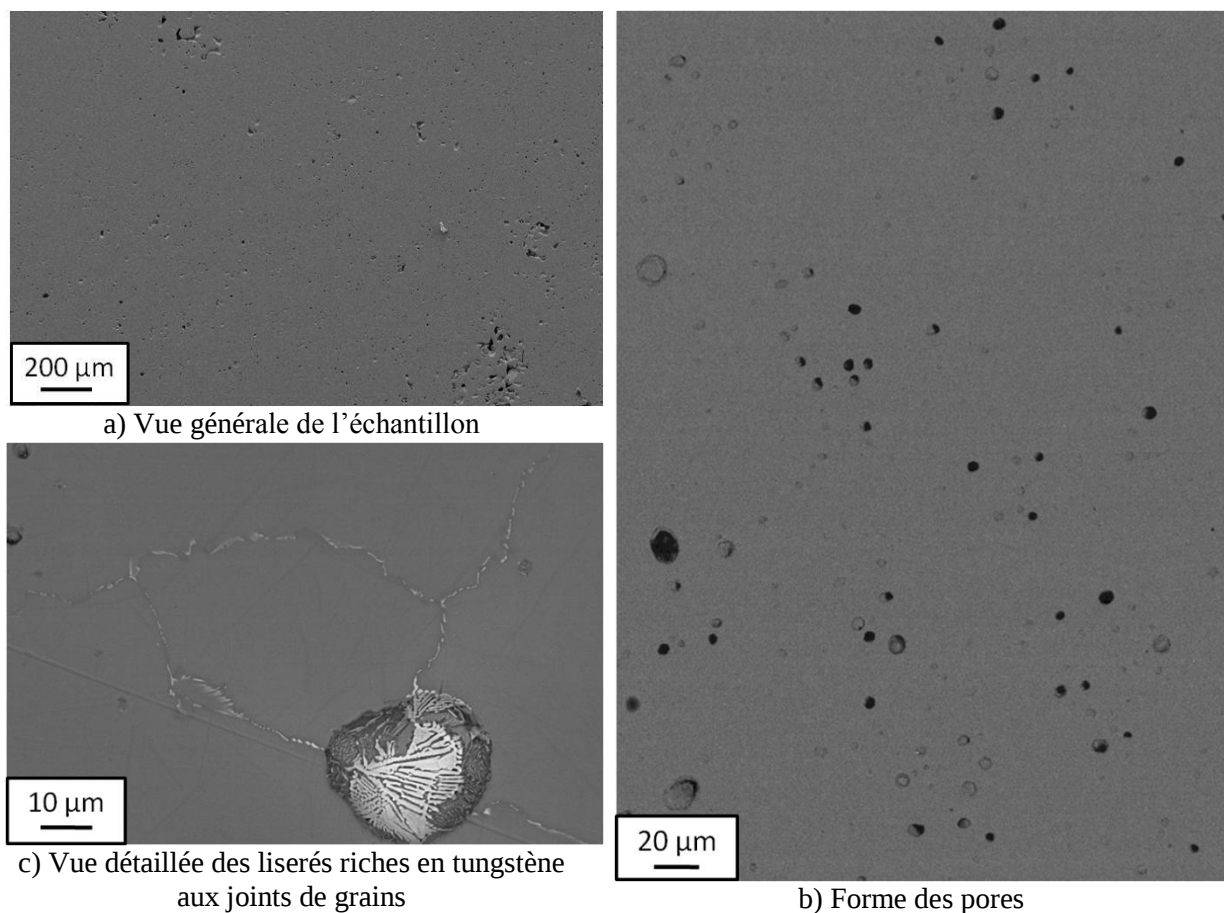


Figure 24 : Micrographies du monomatériau base Fe après un frittage à 1300°C pendant 60 min
Noir : pore / Gris : matrice riche en fer / Blanc : phase riche en tungstène

Intensité (coups)

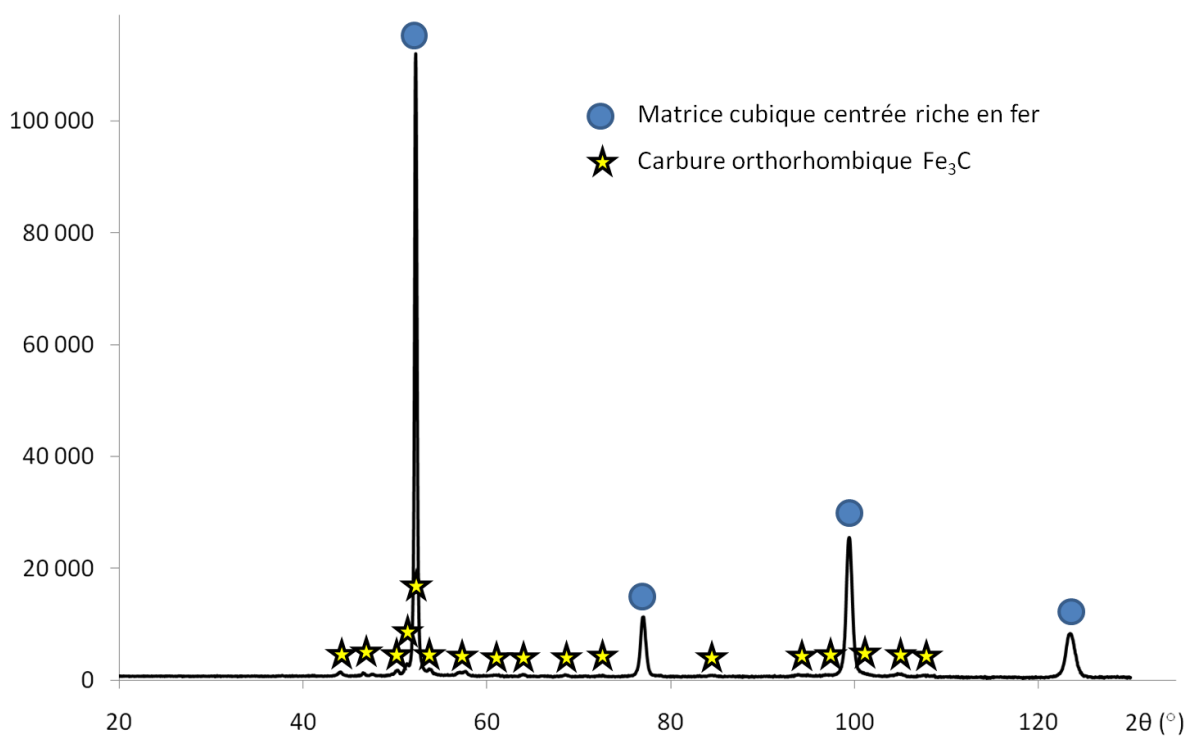


Figure 25 : Diffractogramme du monomatériau base Fe fritté à 1300°C pendant une heure

4. Comparaison du frittage des monomatériaux

Le tableau 3 résume les résultats obtenus pour les monomatériaux. Il montre que les variations dimensionnelles se produisent avec :

- des signes différents : dans l'étape 3, le matériau base WC se dilate légèrement tandis que le matériau base Fe se contracte (figure 26a).

- des amplitudes différentes : dans l'étape 1, le matériau base Fe gonfle près de deux fois plus que le matériau base WC. Dans l'étape 7, le retrait atteint environ -9 % et -10,3 % pour les matériaux base Fe et WC respectivement (figure 26a).

- des températures de retrait différentes : pour les étapes 5 et 6, la vitesse maximum de retrait est atteinte à 1165°C et à 1245°C pour les matériaux base Fe et base WC respectivement (figure 26b).

- des vitesses de retrait différentes : dans les étapes 5 et 6, les vitesses de retrait maximales sont de 0,13 %/min et 1,35 %/min pour les monomatériaux base Fe et base WC respectivement (figure 26b).

- des échelles de temps différentes : le retrait est deux fois plus long pour le matériau base Fe comparé au matériau base WC (figure 26b).

Ces différences peuvent être génératrices de contraintes mécaniques fortes à l'interface et seront à prendre en compte lors du cofrittage des deux matériaux.

Tableau 3 : Résultats obtenus pour le frittage des monomatériaux

	Monomatériau base WC	Monomatériau base Fe
d_0	69 %	75 %
Température à laquelle la vitesse de déliantage est maximale	360°C	340°C
Température de début de retrait	1100°C	950°C
Température à laquelle la vitesse de retrait est maximale	1245°C	1165°C
Vitesse de retrait maximale	1,35 %/min	0,13 %/min
Temps de retrait	≈1 h	≈2 h
Retrait final	10,3 %	8,8 %
d_f	94 %	97 %
Dureté	930±60 HV 50	270±10 HV 50
Aspect microstructural	Porosité de forme irrégulière (2-20 µm) répartie uniformément – Grains WC peu facettés dans un liant riche en fer	Porosité de forme arrondie (1-10 µm) répartie de manière hétérogène – matrice riche en fer entourée d'un liseré eutectique riche en tungstène
Phases en présence	αFe, WC, M ₆ C (traces)	αFe, Fe ₃ C

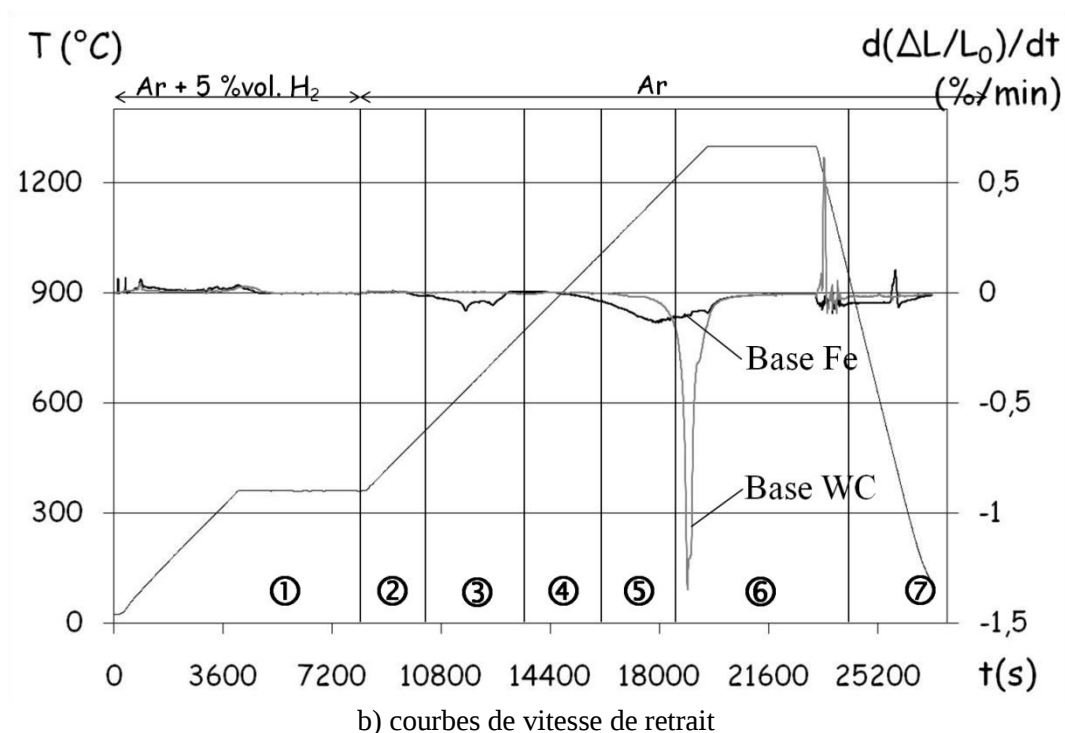
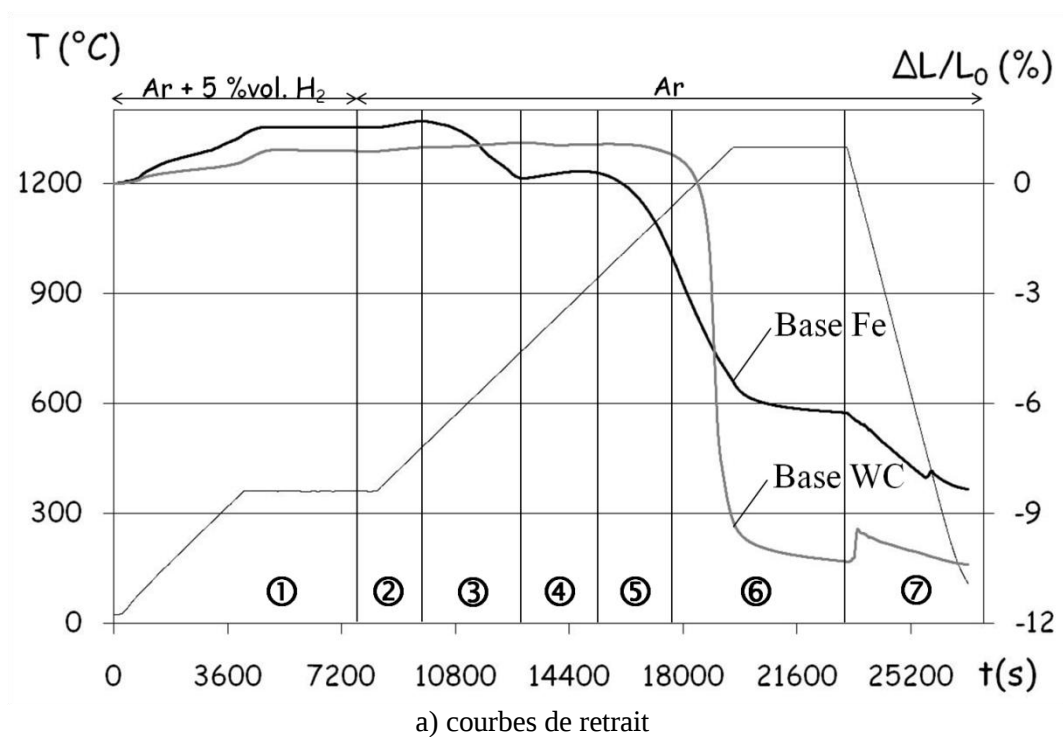


Figure 26 : Comparaison des cycles de déliantage-frittage pour les monomatériaux base Fe et base WC

IV. Etude de faisabilité des bimatériaux base Fe/base WC

1. Préparation des comprimés bimatériaux

Les deux couches sont composées des poudres des monomatériaux. La matrice de compaction est celle utilisée pour les monomatériaux et permet de comprimer des échantillons cylindriques de 8 mm de diamètre. L'ordre d'introduction des poudres est déterminant pour la forme de l'interface entre les matériaux et la densité à cru de chaque couche (annexe 1). Les travaux de Yann Le Guennec [LEG'10] menée sur la compressibilité des mêmes matériaux ont démontré que les meilleures conditions pour obtenir des échantillons bicouches sains après compression sont :

- Avoir un rapport hauteur/diamètre inférieur ou égal à 1 ;
- Pour ce couple de matériaux, mettre le matériau base WC sous le matériau base Fe pour obtenir la courbure la plus favorable à l'interface, d'un point de vue des contraintes.

Une exigence supplémentaire a été de réaliser des échantillons avec une même hauteur pour chaque couche. Ainsi, la première poudre introduite est la poudre de carbures cémentés (environ 2 g). Pour aplanir la surface de cette poudre, on procède à une pré-compression de l'ordre d'une dizaine de MPa. Cette étape de pré-compression des couches est généralement déconseillée car elle peut fragiliser la tenue de l'échantillon à l'interface. Dans notre cas, elle est nécessaire pour minimiser l'interpénétration des couches et avoir ainsi une interface propre après compression. La poudre de la base fer est ajoutée dans la matrice (environ 1,25 g). De la même façon, la surface est pré-comprimée. Enfin, l'ensemble est comprimé à 600 MPa, comme pour les monomatériaux. La hauteur des comprimés à cru est d'environ 8 mm (figure 27).

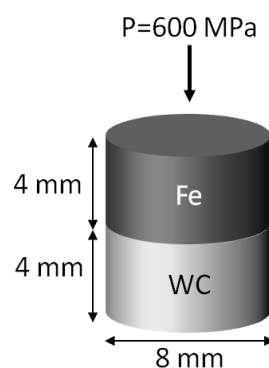


Figure 27 : Représentation schématique d'un comprimé bimatériel

2. Etude du frittage du bimatériau par dilatométrie

Le cycle de déliantage/frittage est le même que pour les monomatériaux : vitesse de chauffe de 5°C/min, palier de déliantage d'une heure à 360°C, palier de frittage d'une heure à 1300°C, puis refroidissement rapide (20°C/min).

En considérant que le comportement du bimatériau correspond au comportement moyen des deux monomatériaux, la courbe de retrait peut être calculée à partir de celles des monomatériaux :

$$\frac{\Delta L}{L_0}(\text{calc}) = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta L}{L_0}(\text{base Fe}) + \frac{\Delta L}{L_0}(\text{base WC}) \right] \quad (2)$$

Cette courbe calculée permet de prévoir le comportement du bimatériau s'il n'y avait eu aucun échange entre les deux couches (pointillés sur la figure 28).

Jusqu'à 1280°C, la courbe expérimentale représente la moyenne des évolutions des deux couches. Les différentes variations (dilatation/retrait) correspondent à celles caractérisées pour les monomatériaux.

A partir de 1280°C, la courbe expérimentale du bimatériau base Fe/base WC (trait plein sur la figure 28) présente un profil très différent de celle déduite des monomatériaux. Cette différence s'amplifie plus lors du palier à 1300°C.

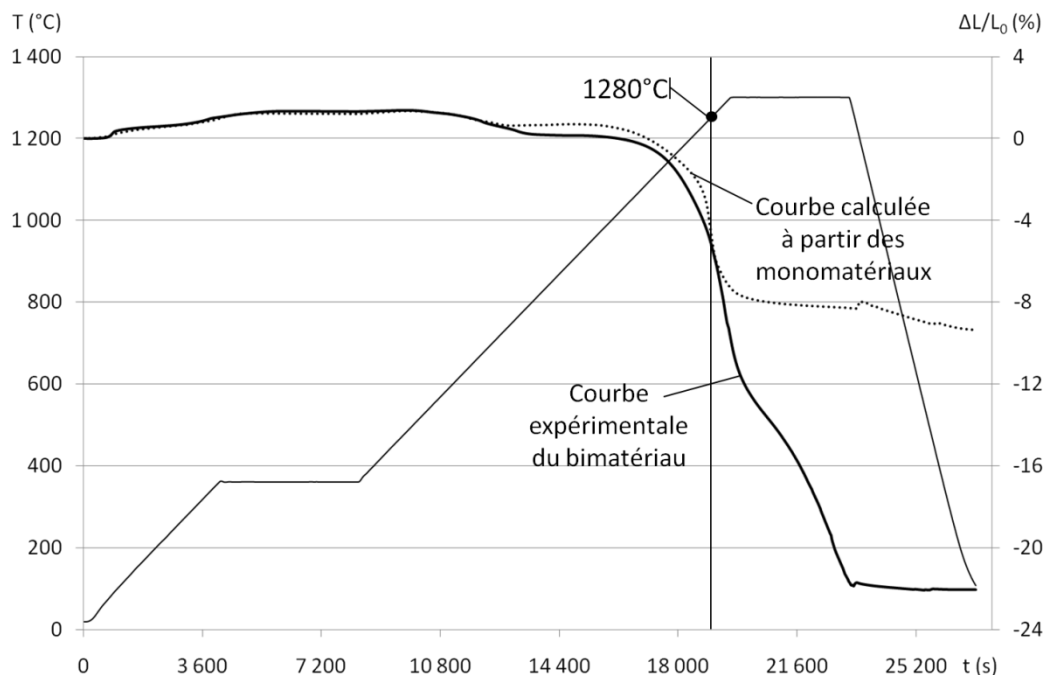


Figure 28 : Comparaison des courbes de retrait expérimentale et calculée du bimatériau base Fe/base WC

Après frittage, la géométrie initiale du bimatériau n'a pas été conservée (figure 29). Le retrait axial final est bien plus élevé (22%) que la valeur calculée (9%). La couche base Fe est restée cylindrique et son retrait radial correspond à la valeur attendue (9 %). En revanche, la couche base WC s'est déformée et une marche à l'interface entre les couches est observée. Son retrait radial est très faible, de l'ordre de 3 %, alors qu'il est de 10,3 % pour le monomatériau base WC fritté dans les mêmes conditions. Enfin, la couche base WC est plus épaisse que la couche base Fe, alors qu'elles étaient identiques après compression.

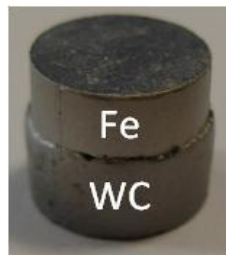


Figure 29 : Bimatériau après un frittage à 1300°C pendant 60 min

3. Microstructure du bimatériau fritté

L'observation de la section générale de l'échantillon (figure 30a) permet plusieurs constatations. Tout d'abord, la différence de hauteur entre les deux couches, observée sur la figure 29, est confirmée. Alors que les hauteurs de couche avant frittage sont identiques (≈ 4 mm), elles sont respectivement de 3,5 mm pour la couche base WC et de 2,8 mm pour la couche base Fe. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe V.3. La seconde remarque concerne la morphologie de l'interface entre les couches. L'échantillon est presque entièrement fracturé à l'interface et le contact entre les deux couches ne se fait que par quelques points. Une nouvelle phase s'est formée à proximité de cette fissure (figure 30b). Présente sur plus de 150 μm d'épaisseur, elle englobe des objets, qui apparaissent plus clairs en BSE, qui semblent être des grains de carbure de tungstène WC. La formation d'une phase aussi épaisse à l'interface met en évidence l'existence d'interactions entre les deux matériaux. La couche base Fe (figure 30c), présente quelques pores intragranulaires de forme irrégulière et de taille inférieure à 5 μm . Leur répartition est la même quelle que soit la distance avec l'interface. Il ne subsiste presque plus de grains de carbure de tungstène du mélange initial (*cf.* III.1.c). Comme pour le monomatériau base Fe, des liserés riches en tungstène se sont formés le long des joints de grains (figure 30c & e). La densité et la dureté de la couche base Fe du bimatériau fritté (7,6 ; 260 ± 10 HV 50) sont comparables à celle du monomatériau base Fe (7,7 ; 270 ± 10 HV 50).

Le carbure de tungstène de la couche base WC (figure 30d) a la même morphologie que celui du monomatériau base WC (figure 30f). Par contre, le liant semble être présent en plus grande quantité dans la couche base WC du bimatériau. Enfin, la couche WC est moins poreuse dans le bimatériau, alors que sa densité et sa dureté sont plus faibles : 13,3 pour 740 ± 20 HV 50, comparé au 13,7 et 930 ± 60 HV 50 du monomatériau. Ce paradoxe sera expliqué dans le paragraphe V.3.a.

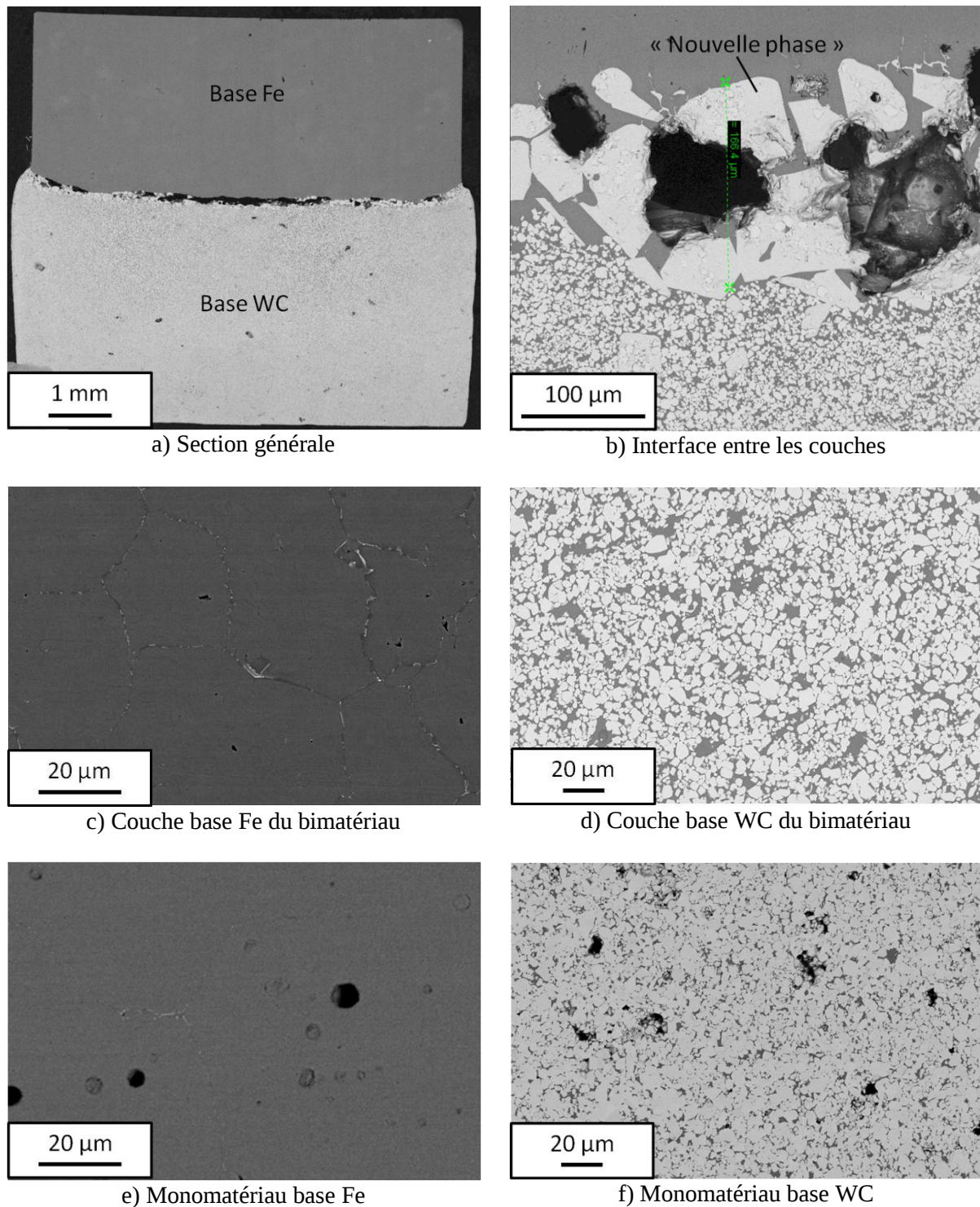


Figure 30 : Micrographies BSE du bimatériau base Fe/base WC et des monomatériaux base Fe et base WC après un frittage à 1300°C pendant une heure
Noir : pore / Gris : matrice riche en fer / Blanc : WC et phases riche en tungstène

4. Identification de la phase formée à l'interface

La nouvelle phase formée à l'interface présente quelques facettes (figure 30) mais la plupart de ses contours sont arrondis (en gris clair sur la figure 31). Elle inclut des zones de liant riche en fer (gris foncé), et des objets très facettés qui semblent être les grains de carbure de la base WC (blanc) entourés d'un film mince riche en fer (gris foncé).

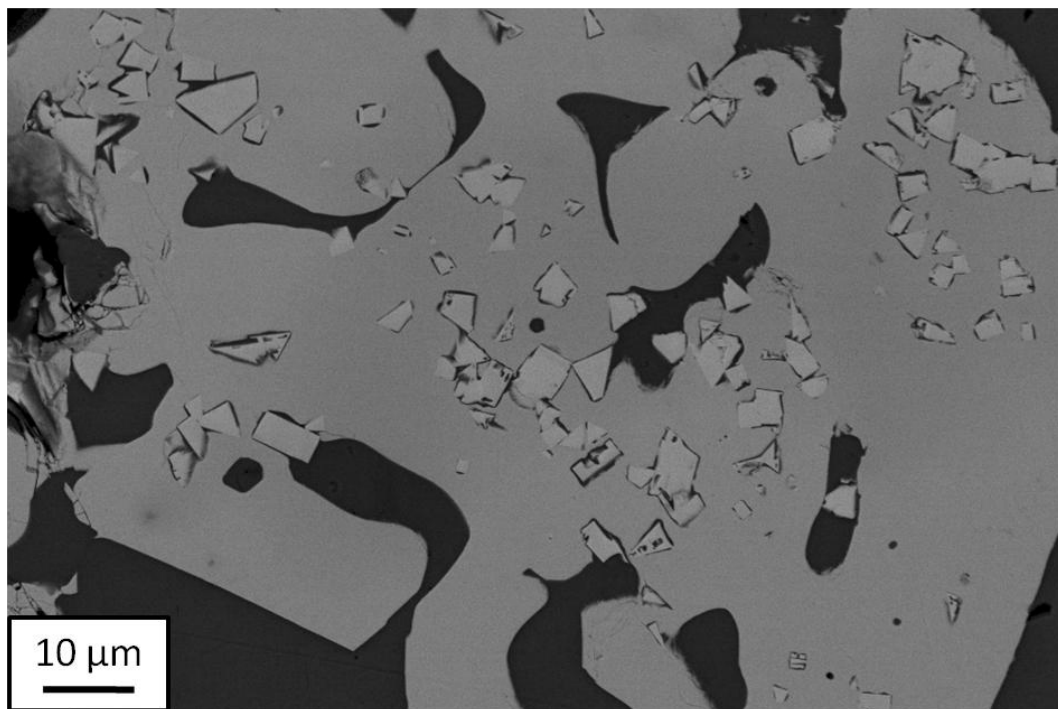


Figure 31 : Micrographie BSE de la phase formée à l'interface
Noir : pore / Gris foncé : matrice riche en fer / Gris clair : nouvelle phase / Blanc : WC

Des analyses EDX, ne prenant pas en compte la teneur en carbone, ont montré que la phase formée à l'interface possède un rapport molaire Fe/W proche de 1. D'après la table des phases du système C-Fe-W (annexe 8), deux phases peuvent convenir : la phase M_6C ($\approx Fe_3W_3C$) et la phase $M_{12}C$ ($\approx Fe_6W_6C$). Les objets inclus dans cette phase apparaissent très riches en tungstène ce qui confirmerait l'hypothèse des grains de carbure WC. Enfin, le liant gris foncé se révèle très riche en fer.

L'attaque chimique au réactif de Murakami est couramment utilisée dans le domaine des carbures cimentés WC-Co pour révéler la phase Co_3W_3C (annexe 7 [ESO'07, ROD'09]). Son utilisation sur notre échantillon induit une attaque uniforme de la phase présente à l'interface (figure 32). Les objets inclus dans cette phase n'ont pas été attaqués, tout comme les grains de carbure de la base WC. En revanche, les joints de grains de la partie base Fe proches de l'interface ont été en partie attaqués (figure 32) alors qu'ils ne le sont pas loin de l'interface

dans la couche base Fe (cf. III.3.b.ii). On remarque qu'il subsiste une partie du liseré riche en tungstène après attaque, ce qui suppose la présence d'au-moins deux constituants aux joints de grains proches de l'interface.

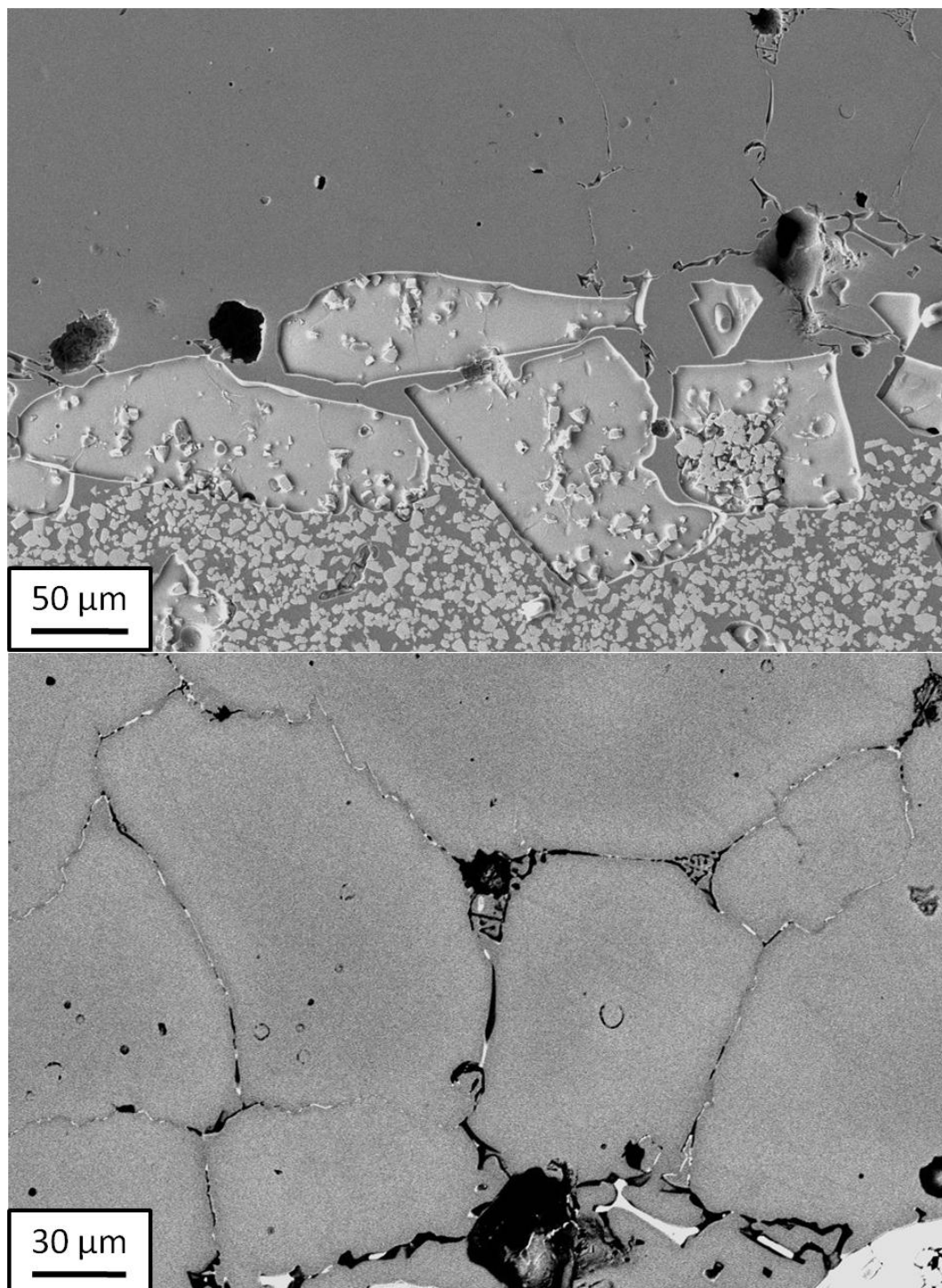


Figure 32 : Micrographie SE de la phase formée à l'interface du bimatériau attaquée au réactif de Murakami

Noir : pore / Gris foncé : matrice riche en fer / Gris clair en relief : nouvelle phase / Blanc : WC

Une diffraction des rayons X a été réalisée sur un échantillon découpé de façon à présenter une grande proportion de cette nouvelle phase. Le diffractogramme présente plusieurs familles de pics (figure 33). Les pics les plus intenses correspondent à la matrice de la couche base Fe (ferrite). Ensuite, nous avons identifié les pics du carbure WC. Les pics restant ont été attribués à un carbure de type M_6C . La présence de cémentite M_3C n'est pas exclue, mais elle n'a pas pu être clairement mise en évidence par DRX. La phase $M_{12}C$ a un réseau proche de celui de M_6C , mais son diffractogramme est décalé et ne correspond à aucun pic observé.

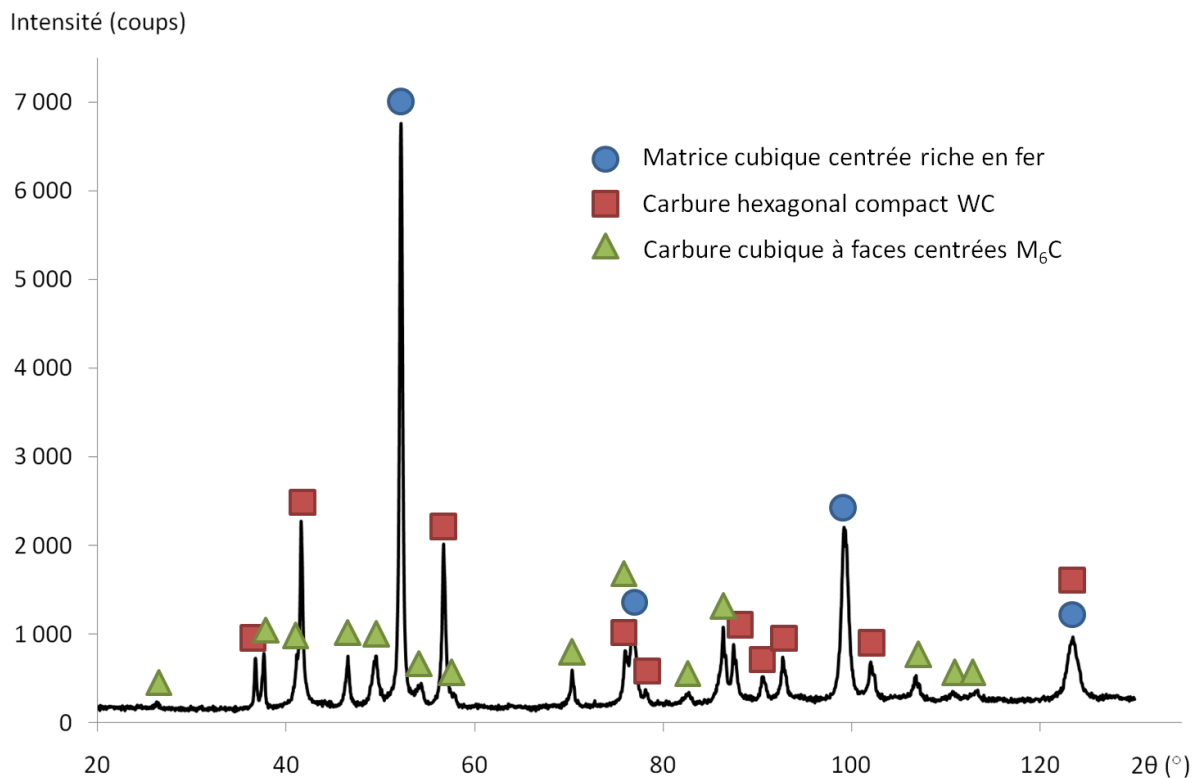


Figure 33 : Diffractogramme d'un échantillon du bimatériau fritté à 1300°C pendant une heure présentant la nouvelle phase formée à l'interface

Des analyses ponctuelles ont été réalisées à la microsonde de Castaing. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

La couche base Fe loin de l'interface possède exactement la composition souhaitée (tableau 2). L'ajout de carbone de compensation a donc bien été maîtrisé. Au niveau de l'interface, sa composition s'enrichit en carbone ou en tungstène et possède alors la même composition que le liant riche en fer qui entoure la nouvelle phase.

Concernant la couche base WC, le liant riche en fer a la composition attendue (tableau 2). Sa composition s'enrichit en tungstène en se rapprochant de l'interface mais demeure toujours plus pauvre en tungstène que le liant de la zone interfaciale. Une faible quantité de fer

($\approx 1,5$ %at.) est détectée dans les grains de carbure WC, ce qui peut être dû à des inclusions, comme cela a déjà été observé pour les carbures WC-Co par microscope électronique à transmission [WAN'02], ou à l'analyse d'un volume plus grand que celui des grains de carbure (détection du fer environnant).

Les objets inclus dans la nouvelle phase ont la composition des grains de WC du matériau base WC et sont donc bien des grains de carbure de tungstène. Le liseré riche en fer qui les entoure n'a pas pu être analysé par microsonde ou par EDX à cause de sa finesse.

Quel que soit l'emplacement de la nouvelle phase, sa composition est en accord avec la composition M_6C . La stœchiométrie précise mesurée sur notre échantillon est $Fe_{3,15}W_{2,85}C$. Les pointés révèlent aussi la présence de M_6C sous forme d'eutectique (point 5 sur la figure 34), forme couramment observée pour cette phase [ANT'08]. La stœchiométrie de ces M_6C eutectiques est plus riche en fer : $Fe_{3,35}W_{2,65}C$.

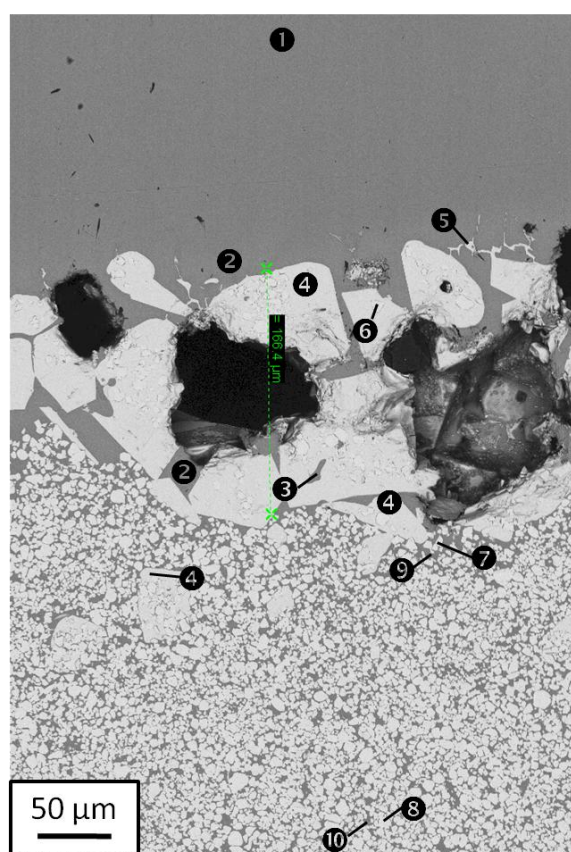


Tableau 4 : Résultats (%at.) des analyses ponctuelles réalisées à la microsonde de Castaing – Les numéros correspondent aux positions de la figure 34

Phase	N°	C	Fe	W
Base Fe et liant riche en fer à l'interface	1	4,7	93,2	2,1
	2	6,0	91,2	2,8
	3	1-7	91-96	2,0
<i>Base Fe théorique*</i>		4,5	93,5	2
M_6C	4	17,4	43,3	39,3
	5	17,6	46,3	36,1
WC	6	50,5	1,1	48,4
	7	50	1,7	49
	8	49,4	1,4	49,2
Liant riche en fer de base WC	9	1-6	92-98	1,4
	10	1-8	91-98	0,8
<i>Liant riche en fer de base WC théorique*</i>		9	91	-
<i>*Compositions issues du tableau 2</i>				

Figure 34 : Positionnement des analyses ponctuelles réalisées à la microsonde

Grâce à l'ensemble de ces analyses, nous pouvons assurer que la nouvelle phase formée à l'interface est le carbure de type M_6C de stœchiométrie $Fe_{3,15}W_{2,85}C$. Le mécanisme de sa formation sera expliqué au §V.3.b.

5. Conclusion

A partir de cet essai préliminaire, nous avons pu voir que les conditions de frittage utilisées pour les monomatériaux ne sont pas adaptées aux bimatériaux pour différentes raisons :

- La différence de retrait radial élevée se traduit par l'existence d'une « marche » entre les deux couches (figure 29 et figure 30a) ;
- Une fissure s'est développée à l'interface (figure 30a) ;
- Un nouveau carbure, de type $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, s'est formé à l'interface sur une épaisseur de $150\text{ }\mu\text{m}$;
- La fraction volumique du liant est plus élevée dans la couche base WC du bimatériau que dans celle du monomatériau, ce qui diminue sensiblement la dureté ($740\pm 20\text{ HV }50$ au lieu de $930\pm 60\text{ HV }50$) et la densité finales ($13,3$ au lieu de $13,7$)

Différents paramètres restent donc à optimiser :

- La température de 1300°C correspond à une température maximale à ne pas dépasser. Des essais à 1280°C , température à partir de laquelle on observe un changement de comportement par rapport aux monomatériaux, vont être menés ;
- Pour étudier la cinétique de ces réactions, la vitesse de chauffe va être diminuée pour permettre une meilleure accommodation entre les couches et la durée du temps de palier devra être modifiée pour permettre la densification des couches ;
- La différence de retrait radial pourrait être réduite si les densités à cru de chaque couche sont identiques avant frittage. La pression de compaction de 400 MPa devra être testée ;
- La formation de la phase M_6C , qui fragilise l'interface, peut être le signe d'un défaut en carbone (figure 11). La teneur en carbone sera donc augmentée dans la couche base Fe.

Cette étude préliminaire montre que le frittage de bimatériaux semble possible, mais qu'il reste de nombreux paramètres à optimiser. Il est donc nécessaire de réaliser d'autres expériences pour comprendre les différents phénomènes mis en jeu lors du frittage. Etant donné le nombre de paramètres à prendre en compte, un plan d'expériences a été mené sur le frittage de ce bimatériau.

V. Compréhension des phénomènes mis en jeu lors du frittage de bimatériaux

1. Conception du plan d'expériences

Habituellement, pour étudier l'effet de plusieurs paramètres, des essais sont réalisés en ne changeant qu'un paramètre à la fois. Cette méthode conduit à mener un grand nombre d'essais. Dans le but de limiter les essais à un nombre raisonnable, tout en garantissant la possibilité de dégager la tendance de variation pour chaque paramètre, il est intéressant d'utiliser une méthode rationnelle et organisée. C'est pourquoi cette étude sur la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du frittage a été menée à l'aide d'un plan d'expériences.

a. Quelques définitions

Un plan d'expériences est une méthode permettant de faire varier plusieurs paramètres à la fois et d'exploiter les résultats correspondants. Les « paramètres » P_i sont les variables d'étude du plan d'expériences. Ces paramètres peuvent être quantitatifs (temps, température, concentration...) ou qualitatifs (réactif, four...). Leurs « niveaux » associés correspondent à une valeur dans le domaine d'étude (ex : 1000°C/1100°C/1200°C) ou à une catégorie (ex : dilatomètre/four tubulaire). Il y a généralement deux ou trois niveaux par paramètre. Pour limiter le nombre d'essais, nous n'utiliserons que deux niveaux par paramètre. Les « réponses » R_i sont les grandeurs qui caractérisent les propriétés finales de l'échantillon. Il peut s'agir d'une mesure (longueur, masse...), d'un rendement de réaction, d'un aspect... Il faut privilégier les réponses quantifiables, qui permettront de noter les résultats des expériences. Toute réponse expérimentale doit pouvoir être écrite sous la forme suivante :

$$R_{exp} = F(P_1, P_2, P_3 \dots P_n) + \varepsilon \quad (3)$$

où F est une fonction inconnue (« modèle ») des paramètres du plan d'expériences et ε l'erreur expérimentale. Le modèle établi pour une réponse expérimentale est indépendant de ceux des autres réponses. L'objectif d'un plan d'expériences est, notamment, d'établir une fonction F polynomiale s'accordant au mieux avec les résultats expérimentaux.

Un plan d'expériences peut avoir les caractéristiques suivantes :

- nécessiter un nombre minimal d'essais ;
- fournir pour chaque réponse des valeurs prédites aussi proches que possible des valeurs expérimentales ;
- permettre de détecter facilement le manque d'adéquation du modèle ;

- fournir une estimation précise de l'erreur expérimentale ;
- être intégré à une approche séquentielle pour une modélisation selon un modèle plus complexe ;
- être peu sensible à des essais aberrants.

Le logiciel Design-Expert[®] que nous avons utilisé permet de construire des plans d'expériences et d'interpréter les évolutions des différentes réponses. Il reste à déterminer les paramètres et leurs deux niveaux associés, le type de modèle et les réponses expérimentales.

b. Choix des paramètres et de leurs deux niveaux associés

Les premiers essais de frittage de bimatériaux (1300°C pendant 60 min) ont mis en évidence la formation de la phase M_6C à l'interface des deux matériaux. Dans certains systèmes multimatériaux, la formation d'une phase intermédiaire à l'interface peut être souhaitée. Dans notre cas, la formation de la phase M_6C fragilise grandement l'interface et peut provoquer la décohésion des couches.

Nous avons fixé trois objectifs principaux pour améliorer les caractéristiques des bimatériaux après frittage :

- Obtenir une interface saine, sans nouvelle phase M_6C ;
- Garantir des propriétés mécaniques dans chaque couche proches de celles obtenues dans le cas des monomatériaux ;
- Avoir une interface cohésive entre les deux couches.

La formation de la phase M_6C devrait dépendre de la température de frittage et de la composition des mélanges. En effet, l'étude thermodynamique du système C-Fe-W (figure 11) montre que cette phase peut apparaître dans la gamme de température de frittage. Par exemple, un défaut de carbone dans le matériau base WC conduit à la formation de M_6C . Pour éviter la formation de la phase M_6C , nous ferons donc varier la température de frittage, notée T , paramètre majeur de frittage, et la composition des matériaux. Le matériau base WC est très sensible aux changements de composition, et il n'est donc pas aisé de faire varier sa composition sans causer la formation de phases non désirées telles que le graphite ou la phase M_6C (cf. §III.1.a.i). Nous ne ferons donc varier que la composition du matériau base Fe. Nous avons choisi de faire varier la teneur en graphite C de cette couche. Sur la coupe isotherme du système C-Fe-W à 1280°C (figure 11), la composition de la base Fe se trouve dans le domaine γ , proche du domaine $\gamma+L$. Une légère augmentation du taux de carbone dans le matériau abaisserait la température de fusion, ce qui favorise le liquide transitoire à plus basse

température dans le matériau. Mais il pourrait être responsable d'une modification du mécanisme de frittage en faisant apparaître une phase liquide permanente.

Pour garantir de bonnes propriétés mécaniques, comme la densité ou la dureté, il faut étudier l'influence de paramètres cinétiques, comme la vitesse de chauffe r lors du frittage et le temps de frittage t , sur le frittage du bimatériau.

Pour obtenir une bonne cohésion entre les couches, il faut limiter la différence de retrait radial après frittage. Pour cela, nous avons vu au paragraphe III.1.d qu'il est possible d'obtenir la même densité à cru dans les deux couches en comprimant initialement les échantillons à $P=400$ MPa. La pression de compaction P sera le dernier de nos paramètres.

Nous avons ainsi déterminé cinq paramètres à étudier :

- C (%m.), la teneur en graphite de la base Fe ;
- P (MPa), la pression de compaction (σ_{sup}) appliquée aux poudres ;
- r ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), la vitesse de chauffe lors du frittage, à partir de 500°C ;
- T ($^{\circ}\text{C}$), la température de frittage ;
- t (min), le temps du palier de frittage.

Les cinq paramètres, ainsi que la valeur de leurs deux niveaux associés, se trouvent dans le tableau 5.

Tableau 5 : Définitions et valeurs des paramètres du plan d'expériences

Paramètre	C (%m.)	P (MPa)	r ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)
Définition	Teneur en graphite de la base Fe	Pression de compaction	Vitesse de chauffe	Température de frittage	Temps de frittage
Niveau inférieur	0,62	400	3	1280	10
Niveau supérieur	0,82	600	5	1300	60

La teneur en carbone C de la base Fe peut influencer la formation de liquide dans cette couche. Le niveau inférieur correspond à la composition sélectionnée grâce aux données thermodynamiques. Il s'agit de celle qui a été utilisée dans les essais précédents (tableau 2). L'ajout de carbone dans le matériau base Fe, dans une certaine limite, permettrait de réduire le gradient d'activité du carbone entre les deux couches. Il ne faut pas non plus que cette concentration plus élevée entraîne la formation d'un liquide permanent dans la couche base Fe lors du frittage. C'est pourquoi nous avons fixé le niveau supérieur à 0,82 %m au lieu de 0,62 %m. Ainsi, la composition du matériau base Fe se trouve à la limite du domaine $\gamma+L$ à la température de frittage de 1280°C .

La pression de compaction P influence la densité à cru des matériaux. Pour $P=400$ MPa, les densités à cru relatives des deux couches sont égales à 65% ($\sigma_{h/2} \approx 300$ MPa sur la figure 15). En supposant une densification complète lors du frittage, cette densité à cru permettrait des retraits radiaux identiques dans les deux couches. La pression $P=600$ MPa améliore la densité à cru de la couche base Fe pour laquelle le retrait lors du frittage est plus faible (figure 26a) car il se produit essentiellement en phase solide. D'après la courbe de densité relative des comprimés en fonction de la contrainte à mi-hauteur pour les monomatériaux (figure 15), cette valeur n'entraîne pas un écart trop grand entre les densités à cru des deux couches ($d_{0Fe} = 74\%$ et $d_{0WC} = 68\%$).

La vitesse de chauffe r et le temps de palier de frittage t décrivent un temps de frittage effectif. Une vitesse r faible et un temps de palier de frittage t court favorisent les phénomènes de frittage en phase solide comme l'homogénéisation du mélange en phase solide, et notamment la diffusion du carbone. A l'inverse, une vitesse de chauffe r élevée ainsi qu'un long temps de palier de frittage t à haute température favorisent les phénomènes de frittage en phase liquide, comme la diffusion, beaucoup plus rapide qu'en phase solide. De plus, de longs temps de frittage effectifs (r faible, t élevé) devraient améliorer la densification des matériaux, mais ceci augmente aussi la durée de vie de la phase liquide dans le matériau base WC. $r=5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $t=60$ min correspondent aux valeurs des essais précédents (cf. §IV.2); $r=3^\circ\text{C}/\text{min}$ et $t=10$ min sont les niveaux inférieurs associés.

D'après les essais précédents, $T=1300^\circ\text{C}$ est une température de frittage correcte pour les monomatériaux, mais trop élevée pour le bimatériau, lorsque le palier de frittage est d'une heure. Cette température, utilisée pour des temps de frittage plus courts, sera peut-être applicable pour le frittage de bimatériaux. Le niveau inférieur de T a été choisi à 1280°C , température maximale pour laquelle les variations dimensionnelles du bimatériau correspondent à la combinaison de celles des monomatériaux (figure 28). De plus, il s'agit d'une température suffisamment élevée pour garantir une densification au-delà de 90 % de la densité théorique pour les monomatériaux.

c. Choix du modèle

Dans le paragraphe précédent, nous avons défini cinq paramètres qui varient sur deux niveaux. Ces paramètres interagissent entre eux, notamment la température de frittage T et la teneur en carbone C de la base Fe lors de la formation de phase M_6C . Il faut donc choisir un modèle qui prend en compte ces effets couplés. Les modèles les plus simples à étudier dans ce

cas sont les modèles linéaires, ce qui signifie, que la fonction F du modèle est linéaire par rapport à chacun des paramètres pris isolément.

L'équation (3) s'écrit alors :

$$R_{exp} = a_0 + \sum_i a_i P_i + \sum_{i < j} a_{ij} P_i P_j \quad (4)$$

où les coefficients a_i ne dépendent que d'un paramètre P_i , et les coefficients a_{ij} d'un effet couplé $P_i P_j$. Les coefficients a_i et a_{ij} seront déterminés par la méthode des moindres carrés à partir des expériences. Le nombre minimal d'essais correspond au nombre de coefficients à déterminer.

Quelquefois, pour « linéariser » une réponse par ce type d'équation, il est nécessaire d'appliquer une transformation T à la réponse. L'équation (4) s'écrit alors :

$$T(R_{exp}) = a_0 + \sum_i a_i P_i + \sum_{i < j} a_{ij} P_i P_j \quad (5)$$

Les transformations $T(R_{exp})$ les plus courantes sont : $\sqrt{R_{exp} + k}$, $\ln(R_{exp} + k)$, $\log_{10}(R_{exp} + k)$ et $(R_{exp} + k)^n$, où k et n sont des constantes. Si, après une exploitation approfondie des transformations des réponses du plan d'expériences, la méthode des moindres carrés montre une insuffisance de correspondance du modèle, le modèle peut être complété pour que la fonction F soit un polynôme du second degré. Dans cette étude, nous ne voulons pas optimiser un frittage de bimatériaux, mais plutôt comprendre les phénomènes qui se produisent lors de ce frittage. Cette possibilité de compléter le plan d'expériences ne sera donc pas exploitée.

d. Choix de la matrice

La matrice est un outil qui permet de définir les essais à réaliser puis de déterminer les coefficients a_i et a_{ij} pour chaque réponse étudiée. Chaque ligne correspond à un essai, et chaque colonne à un coefficient. Pour une ligne donnée (une expérience), les niveaux inférieur (-) et supérieur (+) des paramètres P_i à appliquer sont donnés dans les colonnes liées aux coefficients a_i de ce même paramètre.

Etant donné que nous étudions cinq paramètres sur deux niveaux, la matrice la plus adaptée et la plus simple à mettre en œuvre pour établir les coefficients de la fonction F a été la table de Taguchi L16 (figure 35) [TAG'93]. Ces tables sont utilisées non seulement comme plans d'expériences mais servent aussi de support à la méthodologie de Taguchi, dont le but est d'assurer la robustesse de procédés ou de produits en maximisant un rapport signal sur bruit.

Cette méthode permet à l'expérimentateur d'organiser ses expériences dans l'ordre le plus simple à mettre en œuvre. Chaque coefficient a_i lié à l'effet d'un paramètre est représenté par un angle du diagramme (figure 35). Ainsi, les cinq paramètres doivent être classés du plus difficile au plus facile à faire varier. Le paramètre le plus délicat à changer étant la vitesse de chauffe à cause de la multiplicité des blancs à réaliser lors d'une étude dilatométrique (annexe 3), les paramètres ont été fixés dans cet ordre :

- Vitesse de chauffe r ;
- Teneur en carbone dans la base fer C ;
- Température de frittage T ;
- Temps de frittage t ;
- Pression de compaction P .

D'après le diagramme associé à la matrice, nous pouvons attribuer un numéro de colonne à chaque coefficient a_i (tableau 6) :

Tableau 6 : Correspondance entre les coefficients a_i et les colonnes de la matrice

Coefficient	a_r	a_C	a_T	a_t	a_P
N° colonne	1	2	4	8	15

Les numéros figurant sur les lignes du diagramme correspondent aux coefficients des effets d'interaction a_{ij} entre les paramètres P_i et P_j . La matrice peut ainsi être complétée comme pour les coefficients a_i (figure 35).

Pour exploiter au mieux ce plan d'expériences, seize expériences étaient nécessaires, ainsi que quatre points au centre (essais avec tous les paramètres à leur valeur moyenne) et une expérience doublon, pour vérifier la reproductibilité des résultats. Les seize expériences sont représentées dans l'ordre d'exécution par les lignes de la matrice (figure 35).

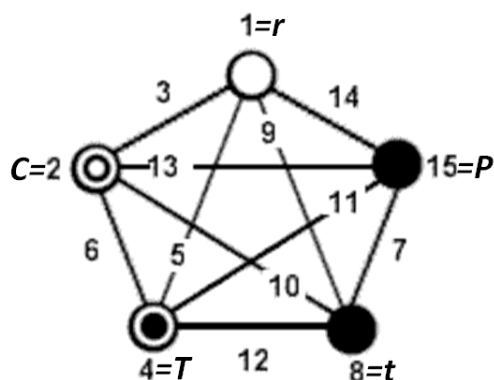
Exemple : Prenons la ligne 5, elle correspond au cinquième essai réalisé par l'expérimentateur. Les niveaux associés à chaque paramètre pour cet essai sont les suivants (tableau 7) :

Tableau 7 : Exemple d'attribution des niveaux pour chaque paramètre pour un essai donné (ici, le 5^e)

Paramètre	r	C	T	t	P
Niveau	+	-	+	+	-
Valeur	5°C/min	0,62 %m.	1300°C	60 min	400 MPa

Les autres essais sont réalisés suivant le même principe. Les quatre points au centre et l'expérience doublon, qui ne figurent pas dans la matrice de la figure 35 doivent être intercalés entre ces essais.

		Coefficients a_i et a_{ij} de la fonction F														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		r	C	r/C	T	r/T	C/T	t/P	t	r/t	C/t	T/P	T/t	C/P	r/P	P
N°essais	1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
	4	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	5	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-
	6	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+
	7	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
	8	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
	9	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
	10	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
	11	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+
	12	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
	13	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+
	14	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-
	15	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-
	16	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+



- : paramètre difficile à changer
- ⊙ : paramètre plutôt difficile à changer
- ⊗ : paramètre plutôt facile à changer
- : paramètre facile à changer

Figure 35 : Matrice de Taguchi L16 et diagramme utilisés pour la détermination de l'ordre des essais (les cinq paramètres étudiés sont représentés par les cercles) [TAG'93]
- : niveau inférieur ; + : niveau supérieur

e. Choix des réponses

Les essais réalisés nous permettent d'obtenir des réponses 'directes', par simple mesure ou par lecture d'enregistrement, comme les courbes dilatométriques et les différentes mesures de retraits au pied à coulisse après frittage (figure 36). D'autres réponses nécessitent une préparation particulière qui sera expliquée dans les paragraphes suivants. Les notations utilisées pour les réponses sont résumées dans le tableau 8.



Figure 36 : Représentation schématique des échantillons avant et après frittage

Tableau 8 : Notations utilisées pour les réponses du plan d'expériences

T_1	Température de début du frittage en phase α de la couche base Fe
T_2	Température de début de la transformation $\alpha/\alpha+\gamma$ de la couche base Fe
T_3	Température de début du frittage du bimatériau
T_4	Température où la vitesse de retrait est maximale
RA_m	Retrait axial moyen
RR_{Fe}	Retrait radial de la couche base Fe
RR_{WC}	Retrait radial de la couche base WC
RR_m	Retrait radial moyen
$\Delta\phi_f$	Différence de diamètres finaux
I_A	Indice d'anisotropie de retrait
ρ_{Fe}	Masse volumique de la couche base Fe
ρ_{WC}	Masse volumique de la couche base WC
e	Epaisseur de la phase M_6C à l'interface des couches base Fe et base WC

i. Températures caractéristiques

Les essais ont été réalisés dans le dilatomètre (annexe 3). Pour chaque échantillon, nous avons donc les courbes de retrait et de vitesse de retrait.

Quatre températures ont été relevées sur ces courbes (figure 37) :

- T_1 : la température de début du frittage en phase α de la couche base Fe. Cette valeur est mesurée au début du pic correspondant sur la courbe de vitesse de retrait ;
- T_2 : la température de début de la formation d'austénite dans la couche base Fe. Cette valeur est mesurée au début du pic correspondant sur la courbe de vitesse de retrait ;

- T_3 : la température de début du frittage en phase γ de la couche base Fe. Elle est relevée sur la courbe de retrait ;
- T_4 : la température où la vitesse de retrait est maximale. Cette température est mesurée au minimum de la courbe de vitesse de déplacement.

Pour les trois premières températures, la température et le temps de frittage ne seront pas des paramètres à prendre en compte, ces températures se situant obligatoirement avant le palier de frittage. En revanche, la température T_4 peut être affectée par la température de palier T .

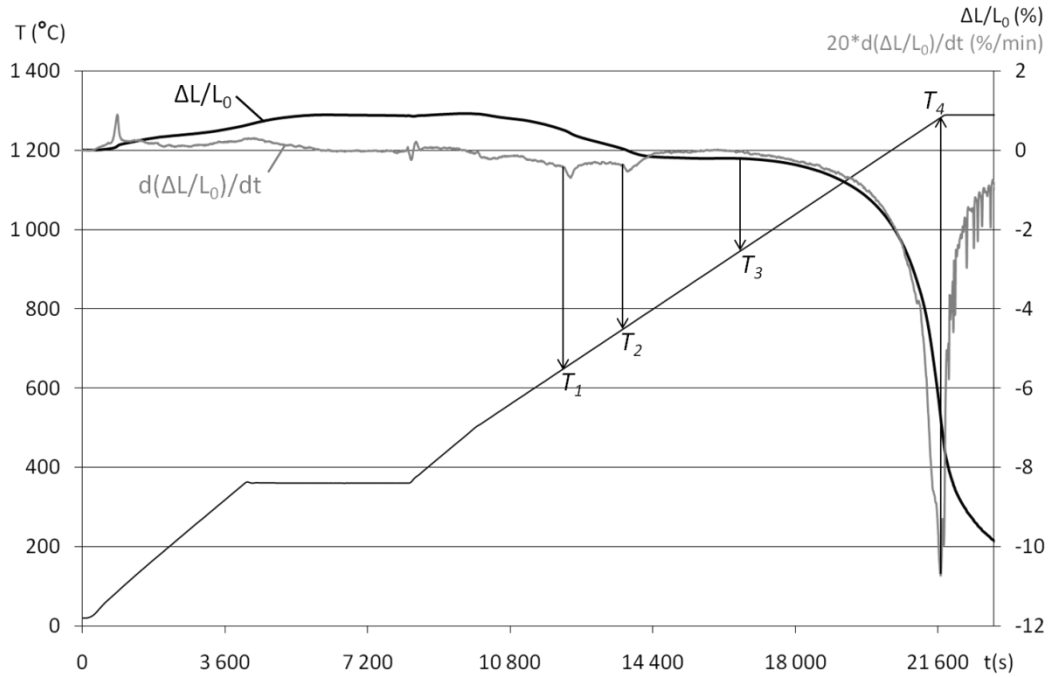


Figure 37 : Positions des quatre températures caractéristiques extraites des courbes dilatométriques

ii. Retrait axial moyen

Les échantillons étant sous forme de bicouches, nous n'avons pas assez de précision pour dissocier le retrait de chaque couche de matériau. Nous avons donc pris comme paramètre le retrait axial moyen RA_m , mesuré au pied à coulisse :

$$RA_m = \frac{H_i - H_f}{H_i} \times 100 \quad (6)$$

iii. Retrait radial de chaque couche

Cette réponse permet de distinguer les effets des différents paramètres sur la densification de chaque couche du bimatériau. Les diamètres avant ($\varnothing_i$) et après frittage ($\varnothing_f$) sont mesurés à mi-hauteur de la couche évaluée (figure 36). Les retraits radiaux de la couche base Fe et de la couche base WC seront notés respectivement RR_{Fe} et RR_{WC} .

$$RR = \frac{\phi_i - \phi_f}{\phi_i} \times 100 \quad (7)$$

iv. Retrait radial moyen

Le retrait radial moyen RR_m de l'échantillon est une autre mesure de retrait. Il est obtenu à partir de la moyenne des retraits radiaux de chaque couche :

$$RR_m = \frac{RR_{Fe} + RR_{WC}}{2} \quad (8)$$

v. Différence de diamètres finaux

La différence de diamètres finaux $\Delta\phi_f$ entre la couche base Fe et la couche base WC traduit les différences de comportement entre les deux matériaux lors du frittage. Cette différence de diamètres finaux $\Delta\phi_f$ est une observation finale et sa valeur a pu varier au cours du frittage.

La différence de diamètres finaux $\Delta\phi_f$, exprimée en pourcent grâce à la moyenne des diamètres initiaux, se définit comme suit :

$$\Delta\phi_f = \frac{\phi_f(Fe) - \phi_f(WC)}{\left[\frac{\phi_i(Fe) + \phi_i(WC)}{2} \right]} \times 100 \quad (9)$$

vi. Indice d'anisotropie de retrait

Cette réponse est un indicateur de la déformation subie par l'échantillon lors du frittage. Une valeur proche de 0 correspond à un retrait isotrope. Nous considérerons qu'une valeur inférieure à -0,1 signifie que l'échantillon a eu un retrait axial significatif par rapport au retrait radial. De même, nous considérerons que l'échantillon a eu un retrait radial significatif par rapport au retrait axial lorsqu' I_A est supérieur à 0,1. Calculé à partir des retraits moyens axial et radial, il s'exprime ainsi :

$$I_A = \frac{RR_m - RA_m}{RA_m} \quad (10)$$

vii. Masse volumique de chaque couche

Pour cette mesure, les échantillons ont été sciés en deux dans le sens longitudinal. Une des parties a été enrobée et polie pour l'observation au microscope électronique à balayage. L'autre partie a été sectionnée pour obtenir un morceau de chaque couche de matériau (figure 38). La découpe des couches base Fe et base WC est suffisamment éloignée de

l'interface pour éviter les problèmes dus aux changements éventuels de composition de cette zone. Le schéma de la figure 38 résume l'utilisation des différentes sections d'un échantillon.

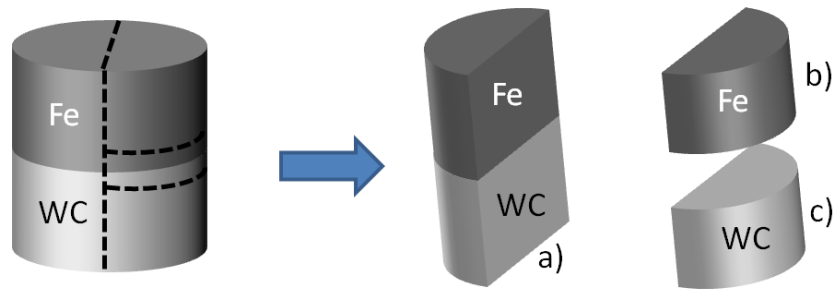


Figure 38 : Représentation schématique des découpes réalisées sur un échantillon. La partie a) a été enrobée et polie pour être observée au MEB. Les parties b) et c) ont servi à la mesure de la masse volumique de chaque couche

La masse volumique de chaque couche a été évaluée par la méthode d'Archimède sur les prélèvements b) et c) de la figure 38 (annexe 6).

viii. Epaisseur de phase M_6C

La mesure de l'épaisseur e de la zone où la phase M_6C est présente a été effectuée au microscope électronique à balayage (figure 39). Cinq mesures systématiques et équidistantes, réparties le long de l'interface, ont été réalisées. Des observations ont été effectuées entre ces cinq points pour vérifier la représentativité des mesures. e correspond à la moyenne des résultats.

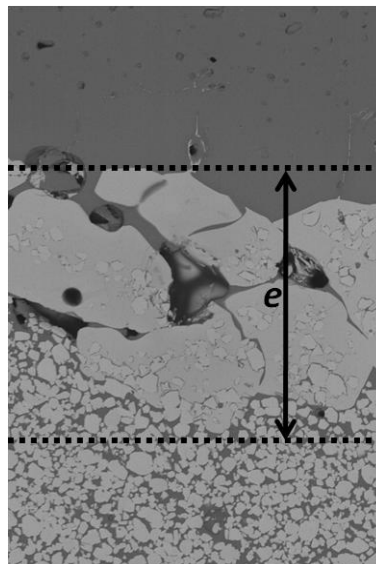


Figure 39 : Mesure de l'épaisseur affectée par la phase M_6C

2. Résultats du plan d'expériences

a. Aspects qualitatifs des échantillons

Les photos des échantillons frittés à $r=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $r=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sont respectivement dans le tableau 9 et le tableau 10. La majorité des échantillons a conservé leur forme cylindrique, avec peu ou pas de différence de diamètre entre la couche base WC (en bas) et la couche base Fe (en haut). On remarque que la couche base WC est toujours plus ou moins concave. Cette forme de l'interface est due à des effets de frottement le long de la matrice lors de la compaction uniaxiale (annexe 1). Malgré cette légère courbure, la pré-compression entre les deux couches a permis d'obtenir une interface relativement plane et non perturbée par des échanges de matière entre les deux couches. Un seul des seize échantillons possède une fissure parcourant toute l'interface ($C=0,62\text{ \%m}$ - $P=400\text{ MPa}$ - $r=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $T=1280^{\circ}\text{C}$ - $t=60\text{ min}$), qui pourrait être causée par la pré-compression. Aucune phase M_6C n'a été décelée à l'interface de cet échantillon.

Les deux échantillons les plus déformés ont été frittés à 1300°C pendant 60 min, et leur teneur en carbone initiale était de $0,82\text{ \%m}$. Dans ces deux cas, l'échantillon s'est affaissé et l'épaisseur de la couche base Fe a diminué. La plupart des réponses ont pu être complétées mais certaines mesures ont été difficiles, voire impossibles. Notamment, la masse volumique de la couche base Fe n'a pas pu être mesurée sur ces deux échantillons car il était impossible de prélever cette couche pour réaliser la mesure.

Tableau 9 : Aspect macroscopique des échantillons bimatériaux frittés à $r=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – La couches base WC est dessous – Dimensions initiales : $\varnothing \approx H \approx 8 \text{ mm}$

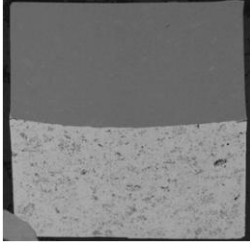
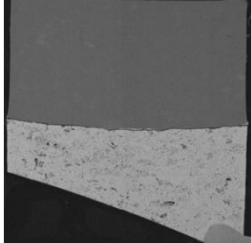
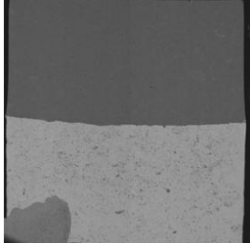
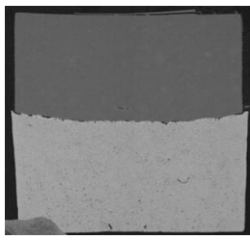
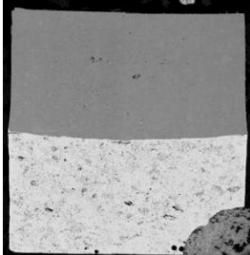
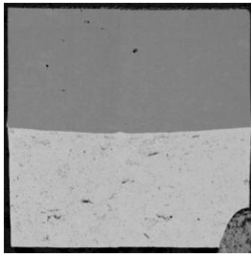
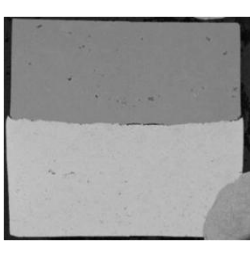
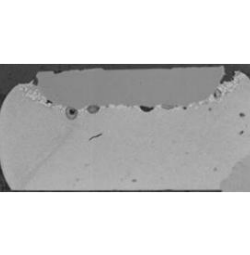
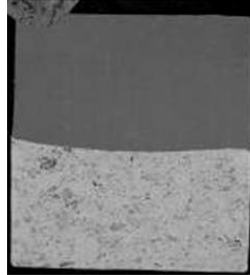
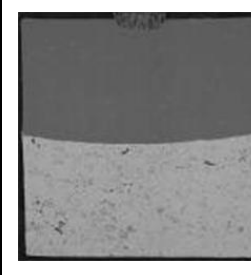
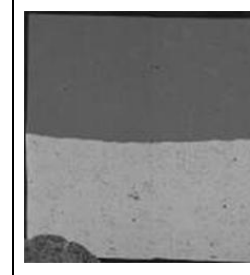
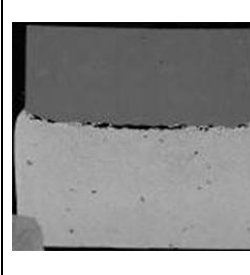
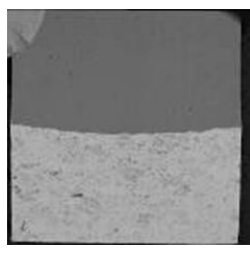
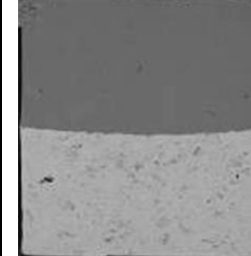
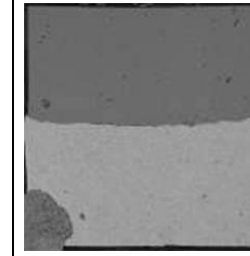
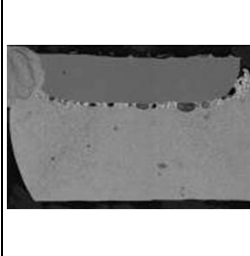
	1280°C		1300°C	
	10 min 600 MPa	60 min 400 MPa	10 min 400 MPa	60 min 600 MPa
0,62 %m. C				
0,82 %m. C	400 MPa 	600 MPa 	600 MPa 	400 MPa 

Tableau 10 : Aspect macroscopique des échantillons bimatériaux frittés à $r=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – La couches base WC est dessous – Dimensions initiales : $\varnothing \approx H \approx 8 \text{ mm}$

	1280°C		1300°C	
	10 min 400 MPa	60 min 600 MPa	10 min 600 MPa	60 min 400 MPa
0,62 %m. C				
0,82 %m. C	600 MPa 	400 MPa 	400 MPa 	600 MPa 

b. Commentaires généraux sur les résultats

L'analyse des réponses a été effectuée à l'aide du logiciel Design-Expert. La transformation T à appliquer à la réponse doit tout d'abord être déterminée (cf. §V.1.c). Pour la plupart des réponses, aucune transformation n'est nécessaire à la linéarisation. Si tel n'était pas le cas, ceci est précisé. Le logiciel permet ensuite de déterminer les coefficients a_i et a_{ij} , et d'éliminer ceux qui sont négligeables. La réponse peut alors dépendre de 0 à 5 paramètres de l'étude. Lorsque deux paramètres ou plus interviennent, les coefficients a_{ij} sont rarement nuls ce qui témoigne d'un « couplage » des paramètres. Enfin, différents outils, comme l'exploitation des coefficients R^2 déterminés par la méthode des moindres carrés, servent à analyser la validité du modèle proposé.

Pour plusieurs de ces réponses, un problème de non-linéarité est apparu, ce qui signifie que l'hypothèse d'un modèle linéaire est mal adaptée. En effet, le modèle prédit bien les seize expériences de la matrice de Taguchi, mais la moyenne des réponses prédite par le modèle ne correspond pas à celle déterminée grâce aux expériences au centre. Le modèle devrait donc être complété par une dizaine d'expériences pour être exact et prédictif dans le domaine de l'étude. Dans notre cas, le but du plan d'expériences est de mettre en évidence les évolutions les plus marquantes, et non d'optimiser le frittage de ce matériau, le modèle ne sera donc pas complété. Seule une analyse des variations les plus marquantes sera faite lorsque le modèle s'avère non-linéaire.

Pour toutes les réponses, trois paramètres se dégagent : la teneur en carbone C , la température T et le temps de frittage t . La vitesse de chauffe r influe aussi sur la majorité des réponses, mais de manière moins prononcée. En revanche, la pression P n'influe que sur les réponses 'retrait' et les masses volumiques. Les valeurs des paramètres qui ne sont pas précisées ont été fixées à la moyenne des niveaux inférieur et supérieur (tableau 5). Les courbes ainsi déterminées correspondent au meilleur lissage linéaire obtenu pour le modèle.

c. Résultats pour les différentes réponses

i. Températures caractéristiques

Les quatre températures ont été relevées de façon systématique sur chacune des courbes. Le premier constat est que les températures T_1 et T_2 , correspondant respectivement au début du frittage en phase α et au début de la formation d'austénite dans la couche base Fe, sont indépendantes des cinq paramètres étudiés. Les valeurs moyennes de T_1 et T_2 sont respectivement de 567°C et de 717°C, ce qui correspond à la température de l'eutectoïde du système C-Fe (cf. II.2.a).

Les deux autres températures suivent un modèle linéaire, après transformation par une fonction puissance pour la température T_4 du type $(T_4)^3$. La température T_3 de début du retrait en phase γ de la couche base Fe du bimatériau ne varie que par rapport à un seul paramètre (figure 40). T_3 augmente de 905°C à 929°C lorsque la teneur en carbone C de la couche base Fe passe de 0,62 à 0,82 %m. La température T_4 à laquelle la vitesse de retrait est maximale dépend de la température de frittage T et de la teneur en carbone C de la couche base Fe (figure 41). Cette température est presque toujours égale à la température de palier, sauf lorsque le palier est fixé à 1300°C et que la teneur en carbone est de 0,62 %m. Dans ce cas, T_4 est égale à 1284°C.

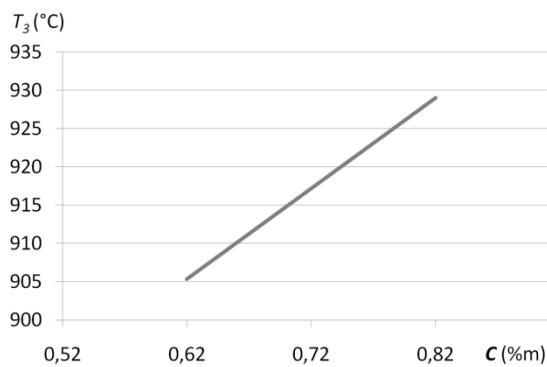


Figure 40 : Evolution de la température T_3 de début du retrait du bimatériau en fonction de la composition en carbone C
 $P=500$ MPa- $r=4^\circ\text{C}/\text{min}$ - $T=1290^\circ\text{C}$ - $t=35$ min

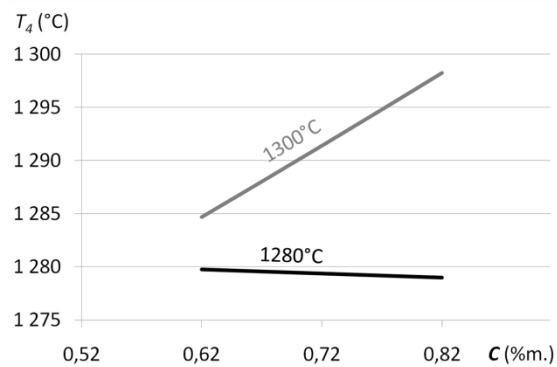


Figure 41 : Evolution de la température T_4 à laquelle la vitesse de retrait est maximale en fonction de la composition en carbone C et de la température de frittage T
 $P=500$ MPa- $r=4^\circ\text{C}/\text{min}$ - $t=35$ min

ii. Retrait axial moyen

Le retrait axial moyen RA_m dépend de tous les paramètres. L'hypothèse d'un modèle linéaire n'est pas vérifiée, quelle que soit la transformation T testée. Néanmoins, nous pouvons dégager quelques tendances de ces résultats sans transformation préalable.

Les effets les plus marqués sont dus aux trois paramètres C , T et t car ils possèdent les coefficients a_i et a_{ij} les plus élevés. Pour ces trois paramètres, deux comportements se distinguent. A 1300°C, le retrait axial moyen augmente avec la teneur en carbone C et le temps de frittage t (figure 42). A 1280°C, le retrait axial évolue peu en fonction de la teneur en carbone C et du temps de frittage t .

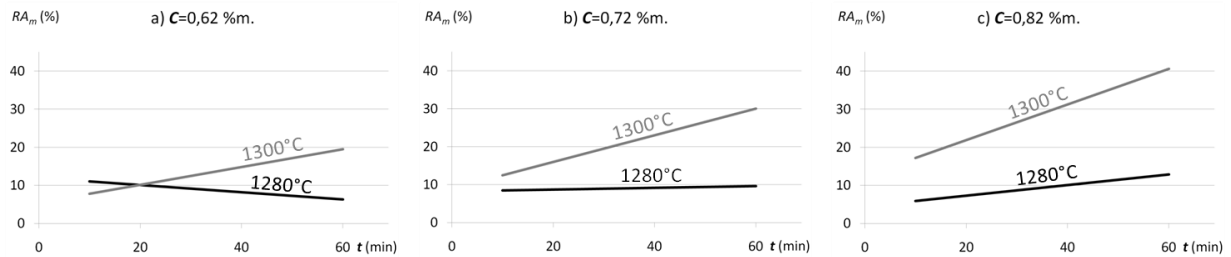


Figure 42 : Evolution du retrait axial moyen RA_m en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $P=500$ MPa- $r=4^\circ\text{C}/\text{min}$

Le dernier effet non négligeable est celui du couple pression de compaction P et vitesse de chauffe r . Le retrait RA_m augmente avec la vitesse de chauffe r pour $P=600$ MPa, mais diminue quand r augmente pour $P=400$ MPa (figure 43). Les paramètres C , T et t ne modifient pas cette évolution mais décalent les courbes vers des retraits RA_m plus élevés.

L'évolution du retrait RA_m pour $P=400$ MPa en fonction de la vitesse de chauffe r correspond à nos attentes : lorsque la vitesse de chauffe r augmente, le temps de frittage effectif diminue, et la densification est moindre. Le fait que le retrait axial soit plus faible pour $P=600$ MPa lorsque $r=3^\circ\text{C}/\text{min}$ semble logique, puisqu'une pression de compaction plus élevée implique généralement un retrait plus faible lors du frittage. En revanche, l'évolution du retrait RA_m pour $P=600$ MPa en fonction de la vitesse de chauffe r reste inexpiquée.

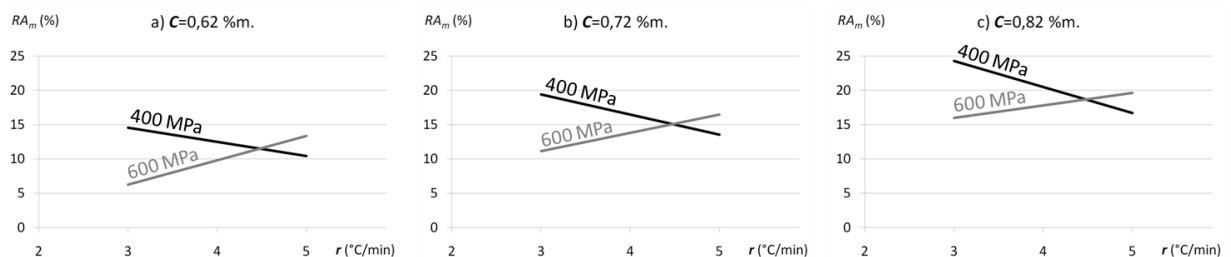


Figure 43 : Evolution du retrait axial moyen RA_m en fonction de la composition en carbone C , de la pression de compaction P , et de la vitesse de chauffe r – $T=1290^\circ\text{C}$ - $t=35$ min

iii. Retrait radial de chaque couche

➤ Retrait radial de la couche base WC

Le retrait radial de la couche WC RR_{WC} dépend de tous les paramètres étudiés (figure 44). L'hypothèse d'un modèle linéaire n'est pas vérifiée, quelle que soit la transformation T testée. Le retrait RR_{WC} varie entre -22 et +15 %. Les valeurs négatives du retrait radial correspondent à une augmentation du diamètre de la couche base WC lors du frittage.

Les paramètres prédominants sont la composition C , la température T et le temps de frittage t car ils possèdent les coefficients a_i et a_{ij} les plus élevés. Pour $T=1280^\circ\text{C}$ et $C=0,62$ %m., le

retrait radial RR_{WC} augmente avec le temps de frittage t . Cette valeur s'atténue avec la teneur en carbone C et devient négative pour $C=0,82\%m$. (figure 44c). A $T=1300^{\circ}C$, quelle que soit la teneur en carbone C de la couche base Fe, le diamètre de la couche base WC augmente avec la température. Ce phénomène peut traduire un gonflement de la couche base WC, ou une déformation importante de cette couche (tableau 9 et tableau 10).

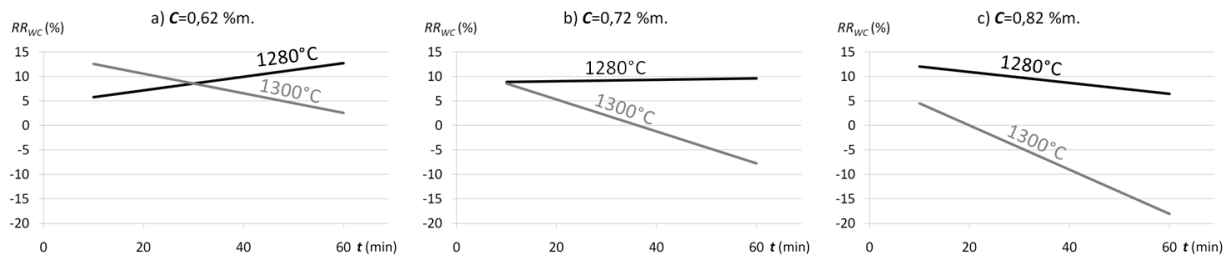


Figure 44 : Evolution du retrait radial de la base WC RR_{WC} en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $P=500$ MPa- $r=4^{\circ}C/min$

Le deuxième effet notable est dû au couple pression de compaction P et vitesse de chauffe r . Le retrait RR_{WC} est d'autant plus élevé que la vitesse de chauffe r augmente pour $P=400$ MPa, mais il diminue lorsque r augmente pour $P=600$ MPa (figure 45). Ces courbes sont décalées vers les retraits RR_{WC} négatifs lorsque C , T ou t augmentent. Cet effet suit l'évolution inverse de celle du retrait axial moyen RA_m .

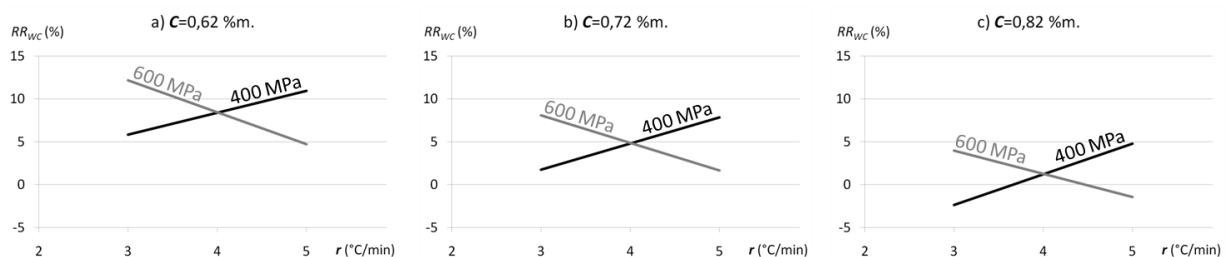


Figure 45 : Evolution du retrait radial de la base WC RR_{WC} en fonction de la composition en carbone C , de la pression de compaction P , et de la vitesse de chauffe r – $T=1290^{\circ}C$ - $t=35$ min

➤ Retrait radial de la couche base Fe

Le retrait radial de la couche base Fe RR_{Fe} suit un modèle linéaire qui ne dépend que de la composition C , de la pression de compaction P et du temps de frittage t (figure 46). Sa valeur évolue peu puisqu'elle est comprise entre 7 et 11%.

Pour les échantillons comprimés à 600 MPa, le retrait n'augmente pas avec la durée du frittage, quelle que soit la composition de la base Fe. Le retrait de 8-8,5 % obtenu correspond à une densité après frittage comprise entre 93 et 96 %. L'effet de plafonnement est probablement dû au fait qu'après une compression à 600 MPa, la densité à cru est plus élevée

(74 % vs. 68 %) : l'échantillon atteint plus rapidement sa densité finale et peu d'améliorations sont possibles au moment du palier.

Pour les échantillons initialement comprimés à 400 MPa, le retrait varie avec le temps de frittage t . Dans ce cas, vu que la densité à cru était plus faible, l'étape de frittage se poursuit au moment du palier.

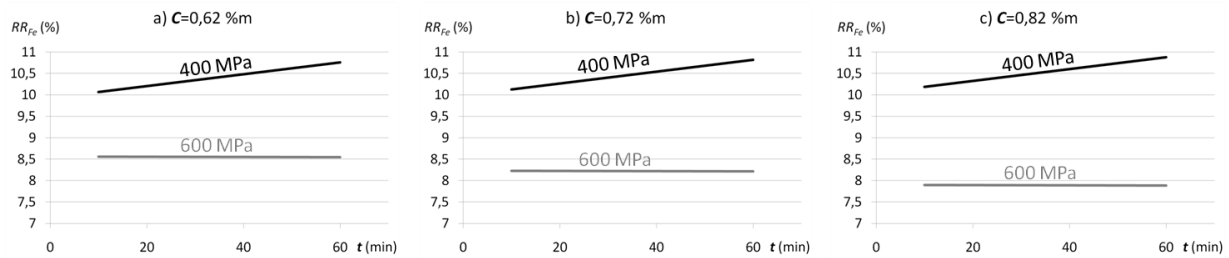


Figure 46 : Evolution du retrait radial de la base Fe RR_{Fe} en fonction de la composition en carbone C , de la pression de compaction P et du temps de frittage t – $r=4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $T=1290^{\circ}\text{C}$

iv. Retrait radial moyen

Par définition (équation (8)), le retrait radial moyen RR_m est la moyenne des retraits radiaux des couches base Fe et base WC. Comme la valeur de RR_{Fe} varie peu par rapport à celle de RR_{WC} , le retrait moyen RR_m suit la même évolution que RR_{WC} (figure 47). Cette réponse est donc peu significative.

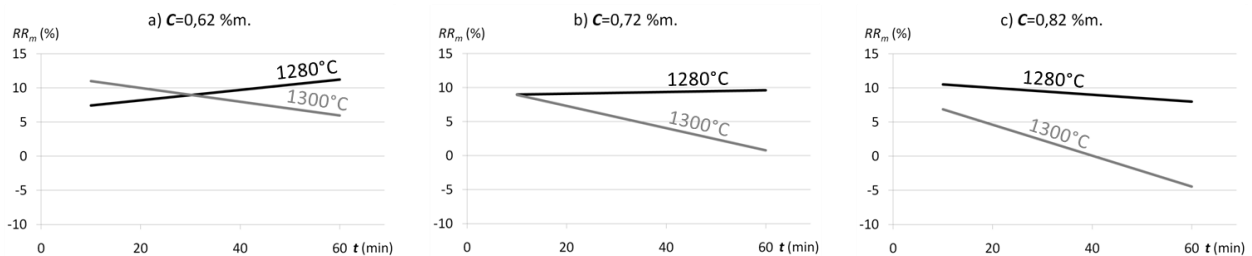


Figure 47 : Evolution du retrait radial moyen RR_m en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $P=500 \text{ MPa}$ – $r=4^{\circ}\text{C}/\text{min}$

v. Différence de diamètres finaux

La transformation à appliquer à cette réponse pour obtenir un modèle cohérent avec les résultats des seize expériences de la matrice est du type $(\Delta\phi_f + 35)^{1,78}$. Malgré cela, le modèle linéaire n'arrive pas à prédire la valeur de $\Delta\phi_f$ pour les points au centre du domaine d'expérimentation, et n'est donc pas prédictif.

Pour des valeurs de C supérieure à 0,72 %m. et un frittage à $T=1300^{\circ}\text{C}$, la différence de diamètres finaux $\Delta\phi_f$ devient très négative, ce qui signifie que le diamètre de la couche

base WC est grand par rapport à celui de la couche base Fe (figure 48b, c). Pour ce type de configuration, on craint une contrainte de cisaillement très forte au niveau de l'interface, voire une rupture de l'interface. Pour la teneur en carbone C faible (0,62 %m.), $\Delta\varnothing_f$ est compris entre -5 % et +5 % (figure 48a). Cette valeur faible semble plus favorable à la tenue de l'interface. Pour obtenir $\Delta\varnothing_f$ proche de zéro pour les concentrations C plus élevées, il faut privilégier les paliers de frittage de $t=10$ min ou à $T=1280^\circ\text{C}$ (figure 48b, c).

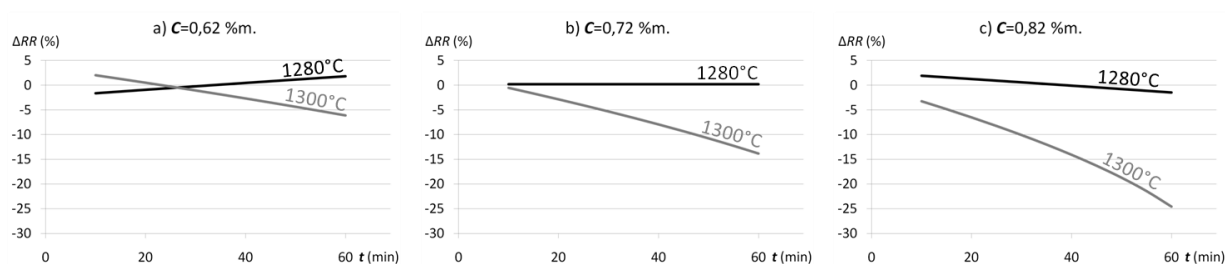


Figure 48 : Evolution de la différence de diamètres finaux $\Delta\varnothing_f$ en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $P=500$ MPa- $r=4^\circ\text{C}/\text{min}$

Les effets de la pression de compaction P et de la vitesse de chauffe r sur $\Delta\varnothing_f$ sont liés aux deux réponses RR_{WC} et RA_m (figure 49).

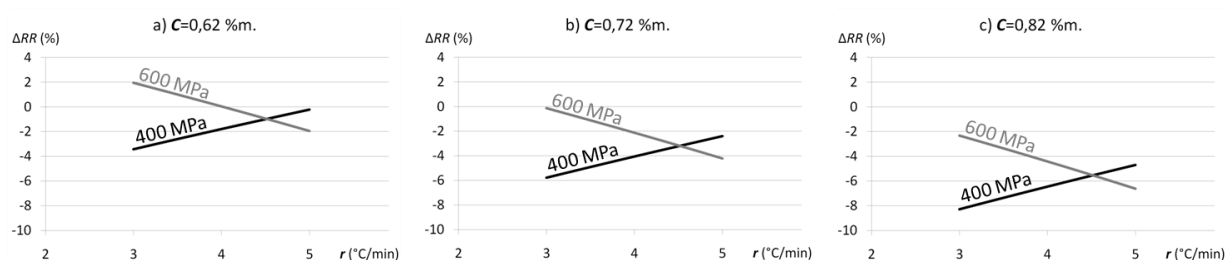


Figure 49 : Evolution de la différence de diamètres finaux $\Delta\varnothing_f$ en fonction de la composition en carbone C , de la pression de compaction P , et de la vitesse de chauffe r – $T=1290^\circ\text{C}$ - $t=35$ min

vi. Indice d'anisotropie de retrait

L'indice d'anisotropie de retrait I_A ne dépend que des trois paramètres principaux que sont la teneur en carbone C de la couche base Fe, la température T et le temps de frittage t . Par contre, la moyenne d' I_A prédite par le modèle linéaire ne correspond pas à celle calculée grâce aux expériences au centre. Le modèle n'est donc pas prédictif à l'intérieur du domaine d'étude.

L'indice I_A est toujours proche de zéro (frittage isotrope) pour des frittages à $T=1280^\circ\text{C}$ (figure 50). Pour des paliers à $T=1300^\circ\text{C}$, la valeur absolue de l'indice d'anisotropie augmente fortement avec la teneur en carbone C et le temps de frittage t ; le plus faible écart à

l'isotropie est ainsi obtenu pour $C=0,62\text{ \%m}$ et $t=10\text{ min}$. Cet effet est très visible sur les photos des échantillons (tableau 9 et tableau 10).

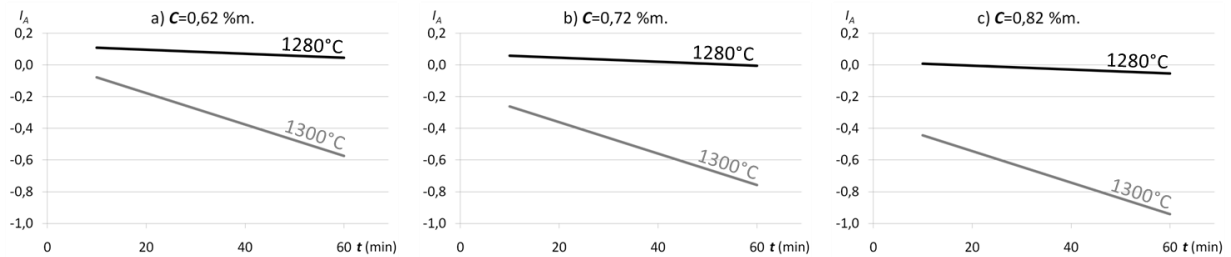


Figure 50 : Evolution de l'indice d'anisotropie de retrait I_A en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $P=500\text{ MPa}$ – $r=4^\circ\text{C/min}$

vii. Masse volumique de chaque couche

➤ Masse volumique de la couche base WC

ρ_{WC} dépend des cinq paramètres de l'étude. Aucune transformation n'est nécessaire pour que le modèle soit représentatif des seize essais de la matrice. En revanche, ce modèle ne convient pas pour les points au centre, et n'est donc pas prédictif à l'intérieur du domaine d'étude.

Pour cette couche-ci, l'écart est très marqué entre la valeur minimale de ρ_{WC} ($11,65\text{ g/cm}^3$ soit environ 80 %) et sa valeur maximale ($13,42\text{ g/cm}^3$ soit environ 92 %). On s'attend à ce que la masse volumique augmente avec la température T et le temps de frittage t . C'est le cas pour un frittage à $T=1280^\circ\text{C}$ et pour des compositions de carbone $C \leq 0,72\text{ \%m}$. (figure 51). Dans tous les autres cas, contrairement à ce qui était attendu, ρ_{WC} diminue lorsque la température T ou le temps de frittage t augmentent.

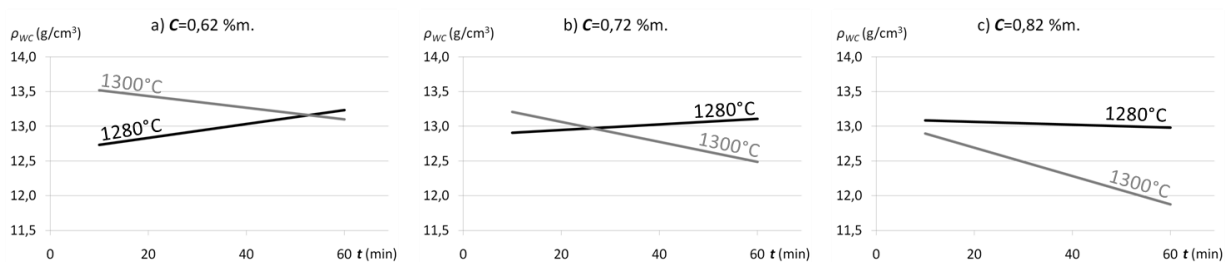


Figure 51 : Evolution de la masse volumique de la couche base WC ρ_{WC} en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $P=500\text{ MPa}$ – $r=4^\circ\text{C/min}$

Concernant les paramètres P et r , on observe quasiment la même évolution pour ρ_{WC} que pour RR_{WC} , ce qui n'est pas surprenant puisque retrait et densité sont liés (figure 52).

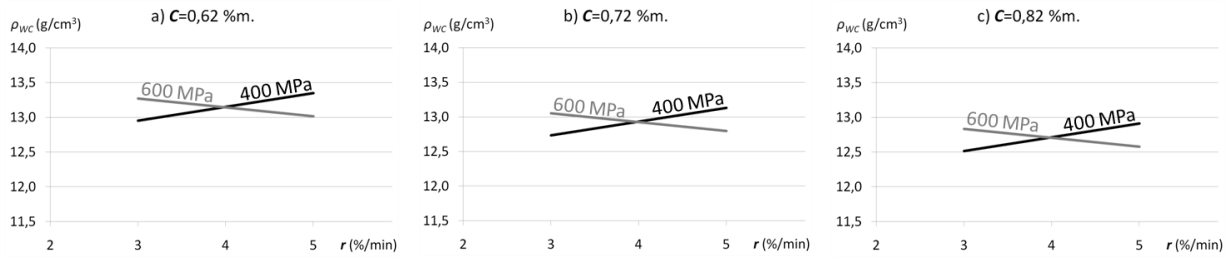


Figure 52 : Evolution de la masse volumique de la couche base WC ρ_{WC} en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $T=1290^{\circ}\text{C}$ – $t=35$ min

➤ Masse volumique de la couche base Fe

Cette réponse n'a pu être analysée par le plan d'expériences. En effet, après frittage, les deux échantillons avec $C=0,82$ %m., $T=1300^{\circ}\text{C}$ et $t=60$ min ont été beaucoup déformés au cours du frittage (tableau 9, tableau 10 et figure 53). Ainsi, il était impossible d'extraire un échantillon significatif pour mesurer la masse volumique de la couche base Fe. Le système possède alors plus d'inconnues que de réponses. On dit qu'il est aliasé, et il est impossible de résoudre le système d'équations.

Cependant, nous avons remarqué que ρ_{WC} suit la même évolution que RR_{WC} . On peut donc espérer avoir la même évolution pour ρ_{Fe} et RR_{Fe} .

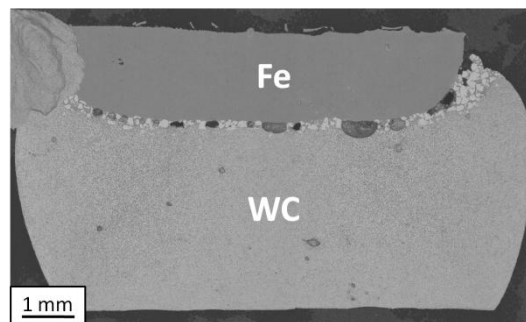


Figure 53 : Micrographie BSE de la section verticale d'un échantillon ayant subi une importante déformation lors du frittage ($C=0,82$ %m.– $P=600$ MPa– $r=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $T=1300^{\circ}\text{C}$ – $t=60$ min)

La masse volumique de la couche Fe ρ_{Fe} est comprise entre $7,46$ et $7,74$ g/cm^3 après frittage ce qui correspond à des densités relatives de 93 à 96 %. La meilleure valeur de ρ_{Fe} est obtenue pour les conditions $C=0,62$ %m.– $P=400$ MPa– $r=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $T=1280^{\circ}\text{C}$ – $t=60$ min.

viii. Epaisseur de phase M_6C

La transformation à appliquer à e est du type $\ln(e + 2)$ ce qui implique une dépendance exponentielle de e par rapport aux paramètres de l'étude. La linéarisation qui en découle représente bien les points expérimentaux sauf les points au centre. D'après ce modèle,

l'épaisseur de phase M_6C dépend de tous les paramètres sauf de la pression de compaction P . Les effets de T et t sont très importants alors que ceux de C et r sont plus modérés.

A $T=1280^\circ\text{C}$, quelle que soit la valeur des autres paramètres, il n'y a pas de phase M_6C observable à l'interface des deux couches (tableau 11 et tableau 12). A $T=1300^\circ\text{C}$, la phase M_6C se forme à l'interface, et croît très rapidement avec le temps de frittage t (figure 54). L'augmentation de la teneur en carbone C et la baisse de la vitesse de chauffe r accroissent l'épaisseur e de la phase M_6C .

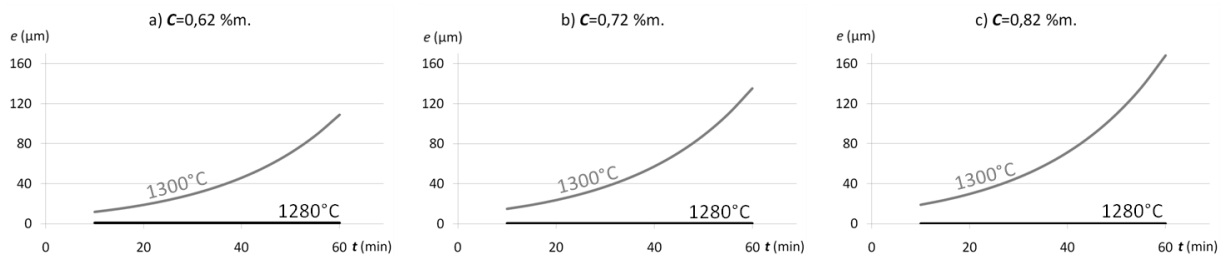


Figure 54 : Evolution de l'épaisseur de la phase M_6C e en fonction de la composition en carbone C , de la température T et du temps de frittage t – $P=500$ MPa- $r=4^\circ\text{C}/\text{min}$

Les conditions $C=0,82$ %m., $T=1300^\circ\text{C}$ et $t=60$ min sont à proscrire pour éviter la formation de phase M_6C dans des proportions néfastes pour l'interface des deux matériaux comme l'illustre bien le diagramme des courbes iso-réponses (figure 55).

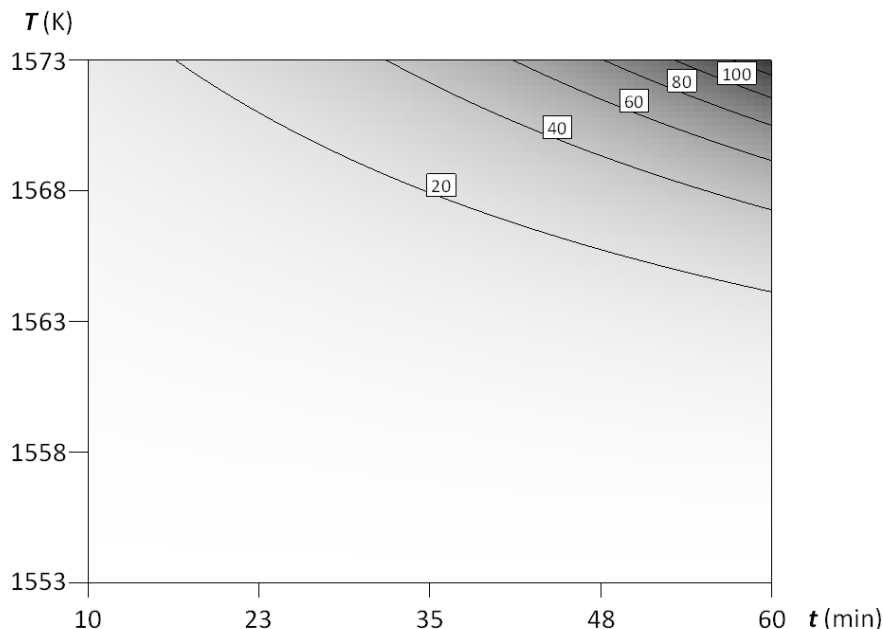


Figure 55 : Courbes iso-réponses pour l'épaisseur de phase M_6C e (μm) en fonction de la température T et du temps de frittage t – $C=0,72$ %m.- $P=500$ MPa- $r=4^\circ\text{C}/\text{min}$

Tableau 11 : Aspect microscopique des échantillons bimatériaux frittés à $r=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – La couche base WC est à droite

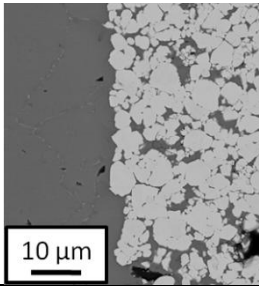
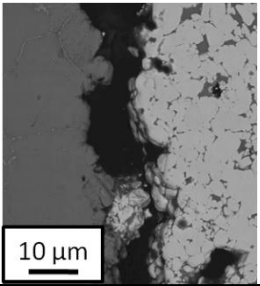
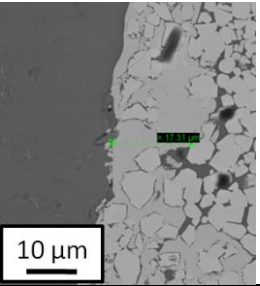
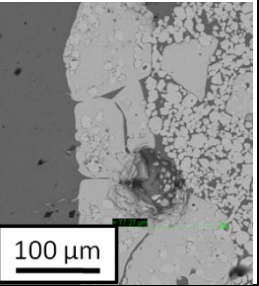
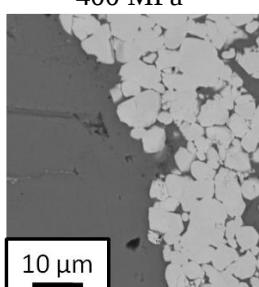
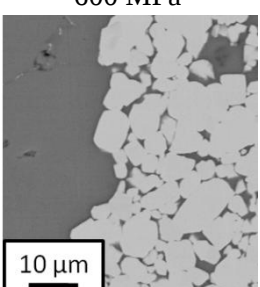
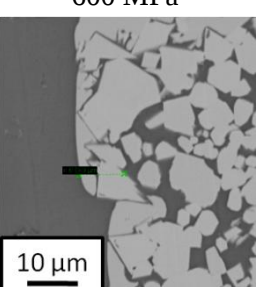
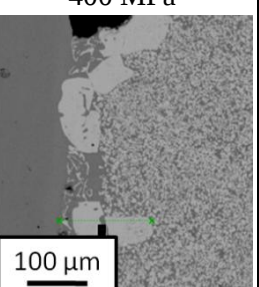
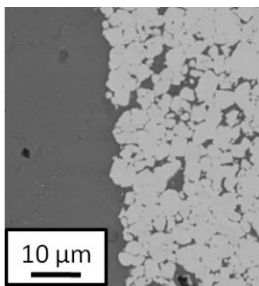
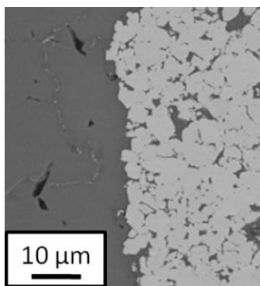
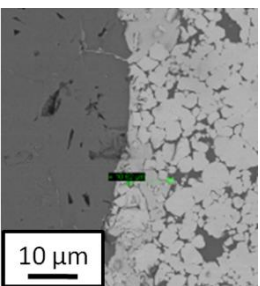
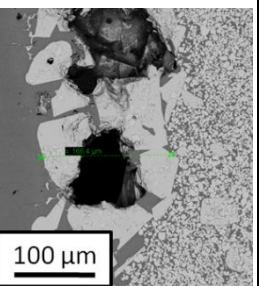
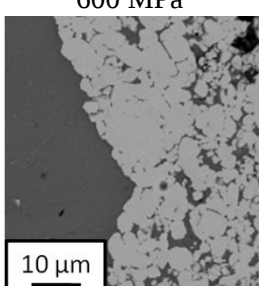
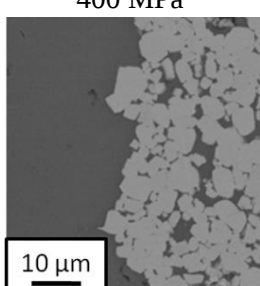
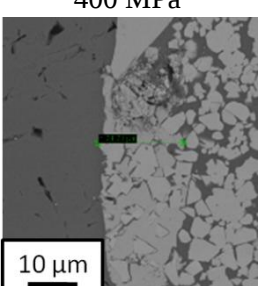
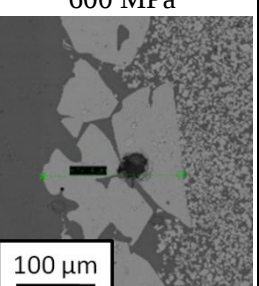
	1280°C		1300°C	
	10 min 600 MPa	60 min 400 MPa	10 min 400 MPa	60 min 600 MPa
0,62 %m. C				
0,82 %m. C				

Tableau 12 : Aspect microscopique des échantillons bimatériaux frittés à $r=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – La couche base WC est à droite

	1280°C		1300°C	
	10 min 400 MPa	60 min 600 MPa	10 min 600 MPa	60 min 400 MPa
0,62 %m. C				
0,82 %m. C				

Remarque : Pour la vitesse de chauffe la plus faible ($r=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ou le temps de palier long ($t=60\text{ min}$), la phase M_6C a le temps de se former et de croître le long de la surface extérieure de l'échantillon, près de l'interface entre les couches base Fe et base WC (ligne triple base Fe-base WC-extérieur). Elle affecte des zones jusqu'à 1 mm de large, mais ne pénètre que sur $100\text{ }\mu\text{m}$ vers le cœur de l'échantillon (figure 56). Ce phénomène est dû à une décarburation superficielle de l'échantillon causée par l'atmosphère, qui est différent du phénomène d'interaction entre les couches. La formation superficielle de cette phase n'est donc pas incompatible avec une valeur de l'épaisseur affectée par M_6C de $e=0\text{ }\mu\text{m}$.

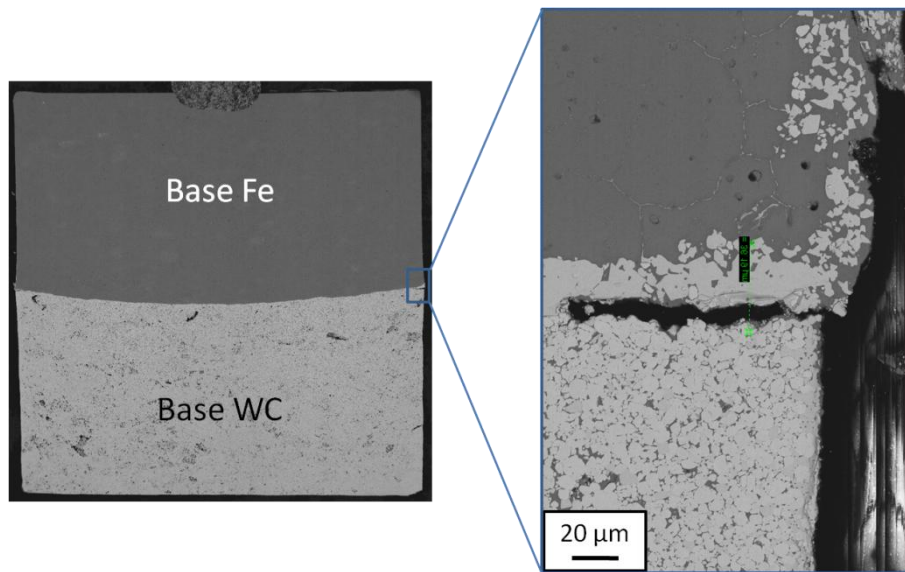


Figure 56 : Aspect microscopique d'un échantillon ayant formé de la phase M_6C sur la surface extérieure mais dont $e=0\text{ }\mu\text{m}$ – $C=0,62\text{ }\%$ m. – $P=600\text{ MPa}$ – $r=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $T=1280^{\circ}\text{C}$ – $t=60\text{ min}$

3. Discussion

a. Apparition et migration de liquide

Pour de nombreuses réponses, nous constatons un comportement complètement différent lorsque C passe de 0,62 %m. à 0,82 %m. pour des cycles de frittage avec un palier de $t=60\text{min}$ à $T=1300^\circ\text{C}$:

- Le retrait axial moyen RA_m passe de 20 % à 40 % ;
- Le retrait radial de la couche base WC RR_{WC} passe de +3 à -18 %, ce qui signifie que le diamètre de cette couche augmente lors du frittage. Cette forte augmentation de diamètre influe sur d'autres réponses, comme le retrait radial moyen RR_m et la différence de diamètres finaux $\Delta\varnothing_f$;
- L'indice d'anisotropie I_A passe de -0,6 à -0,95, ce qui traduit bien un retrait axial beaucoup plus grand que le retrait radial ;
- La température T_4 à laquelle la vitesse de retrait est maximale passe de 1285 à 1300°C ;
- La masse volumique de la base WC ρ_{WC} passe de 13 à $11,9\text{ g/cm}^3$. L'effet de la teneur en carbone C de la base Fe sur la densification de la couche base WC était inattendu.

La forme des échantillons produits dans ces conditions (tableau 9 et tableau 10) indique que les échantillons ont subi de profonds changements. Nous avons étudié l'évolution du retrait des échantillons au cours du traitement thermique à l'aide de courbes de dilatométrie (figure 57). Jusqu'à environ 1000°C , le retrait axial des échantillons suit la même évolution quels que soient les paramètres, et correspond à la moyenne des comportements des monomatériaux. Au-delà de 1000°C , nous pouvons distinguer trois catégories en fonction de l'indice d'anisotropie de retrait I_A (tableau 13).

Tableau 13 : Classement des différentes allures de courbes dilatométriques en fonction de l'indice d'anisotropie I_A – Les n° des essais correspondent à ceux de la matrice du plan d'expériences (figure 35)

Type	I_A	N°essais	Paramètres communs	Courbe dilatométrique
I	$>-0,01$	3-4-7-8-11-12-15-16	$T=1280^\circ\text{C}$ + points au centre	Le frittage se déroule en une seule étape, avec parfois un épaulement sur le pic de vitesse de retrait, qui traduit un léger décalage entre le frittage des deux couches (figure 57a).
II	$>-0,5$ $\leq-0,01$	2-6-10-14	$T=1300^\circ\text{C}$ $t=10\text{ min}$	Des pics sont présents sur la courbe de vitesse de retrait pendant le palier de frittage (figure 57b).
III	$\leq-0,5$	1-5-9-13	$T=1300^\circ\text{C}$ $t=60\text{ min}$	Après un frittage en plusieurs étapes (plusieurs pics présents sur la courbe de vitesse de retrait), la courbe de vitesse de retrait est très perturbée et l'échantillon se déforme considérablement (figure 57c).

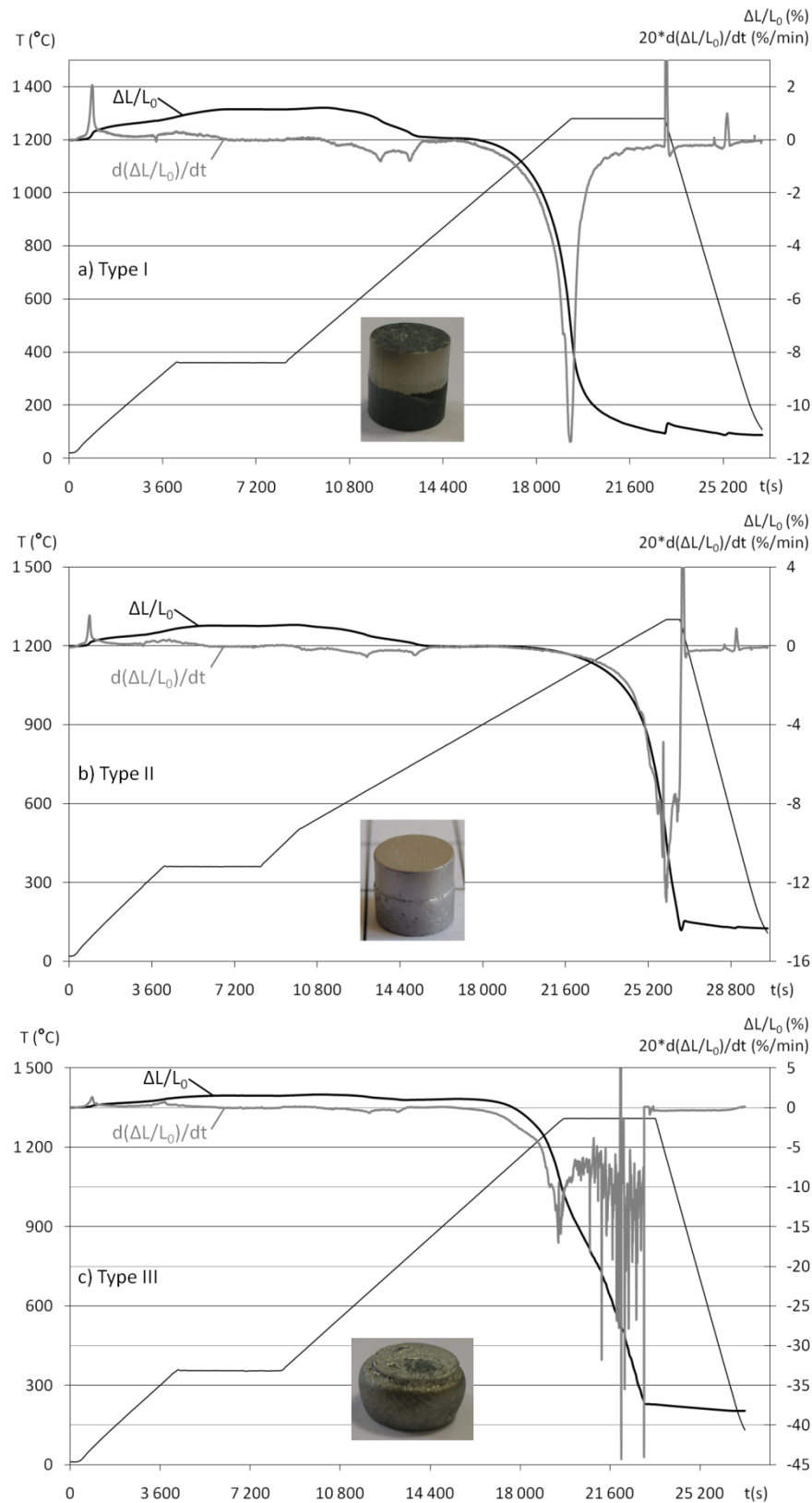
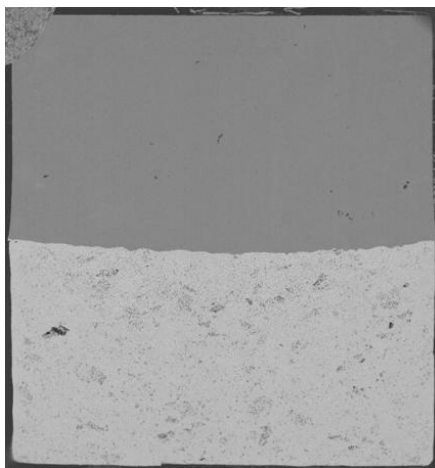


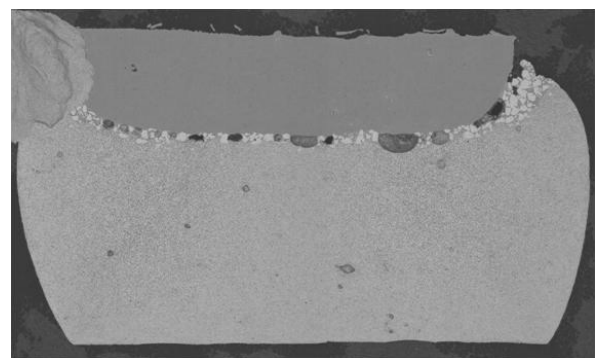
Figure 57 : Comparaison des trois types de courbes de retrait et vitesse de retrait en fonction de l'indice d'anisotropie I_A et échantillons associés – La couche base WC est en bas
a) Type I – Ex : $C=0,82$ %m.- $P=400$ MPa- $r=5^\circ\text{C}/\text{min}$ - $T=1280^\circ\text{C}$ - $t=60$ min
b) Type II – Ex : $C=0,82$ %m.- $P=600$ MPa- $r=3^\circ\text{C}/\text{min}$ - $T=1300^\circ\text{C}$ - $t=10$ min
c) Type III – Ex : $C=0,82$ %m.- $P=600$ MPa- $r=5^\circ\text{C}/\text{min}$ - $T=1300^\circ\text{C}$ - $t=60$ min

La comparaison des courbes dilatométriques entre un échantillon de type I (figure 57a), et un échantillon de type III (figure 57c) montre qu'un phénomène supplémentaire s'est produit lors du palier de frittage. En effet, après avoir débuté de la même manière, le retrait augmente à nouveau au bout de 10 à 15 minutes de palier pour les échantillons de type III.

Pour comprendre l'origine de ce phénomène, deux échantillons (type I et III) ont été observés au MEB (figure 58). La première observation marquante concerne la forme et l'épaisseur des couches. Pour l'échantillon de type I, nous observons deux couches cylindriques, de même volume, parfaitement solidaires. Pour l'échantillon de type III, outre la présence de phase M_6C au niveau de l'interface, les couches n'ont pas conservé leur forme initiale. Le volume de la couche base Fe a diminué de plus de 50 %, au profit de la couche base WC. Alors que la microstructure de la couche base Fe est la même pour les deux échantillons, la couche base WC possède un gradient de microstructure. L'observation de la couche base WC de l'échantillon de type I (figure 59a) montre la présence de pores (en noir), de carbure de tungstène (en blanc) et du liant riche en fer (en gris). L'observation de la couche base WC de l'échantillon de type III (figure 59b) montre l'absence de porosité et une fraction volumique de liant bien plus importante que dans l'échantillon de type I. Ceci signifie que les échantillons de type III ont subi un enrichissement en liant, c'est-à-dire en phase liquide dans la couche base WC lors du frittage. Cet enrichissement est plus faible lorsqu'on s'éloigne de l'interface (figure 59c et d)



a) Type I ($C=0,82\text{ \%m.}$ - $P=400\text{ MPa}$ - $r=5^\circ\text{C/min.}$ - $T=1280^\circ\text{C}$ - $t=60\text{ min}$)



b) Type III ($C=0,82\text{ \%m.}$ - $P=600\text{ MPa}$ - $r=5^\circ\text{C/min.}$ - $T=1300^\circ\text{C}$ - $t=60\text{ min}$)

Figure 58 : Comparaison des coupes longitudinales a) d'un échantillon de type I et b) d'un échantillon de type III – Les deux échantillons sont à la même échelle ($G=8X$)

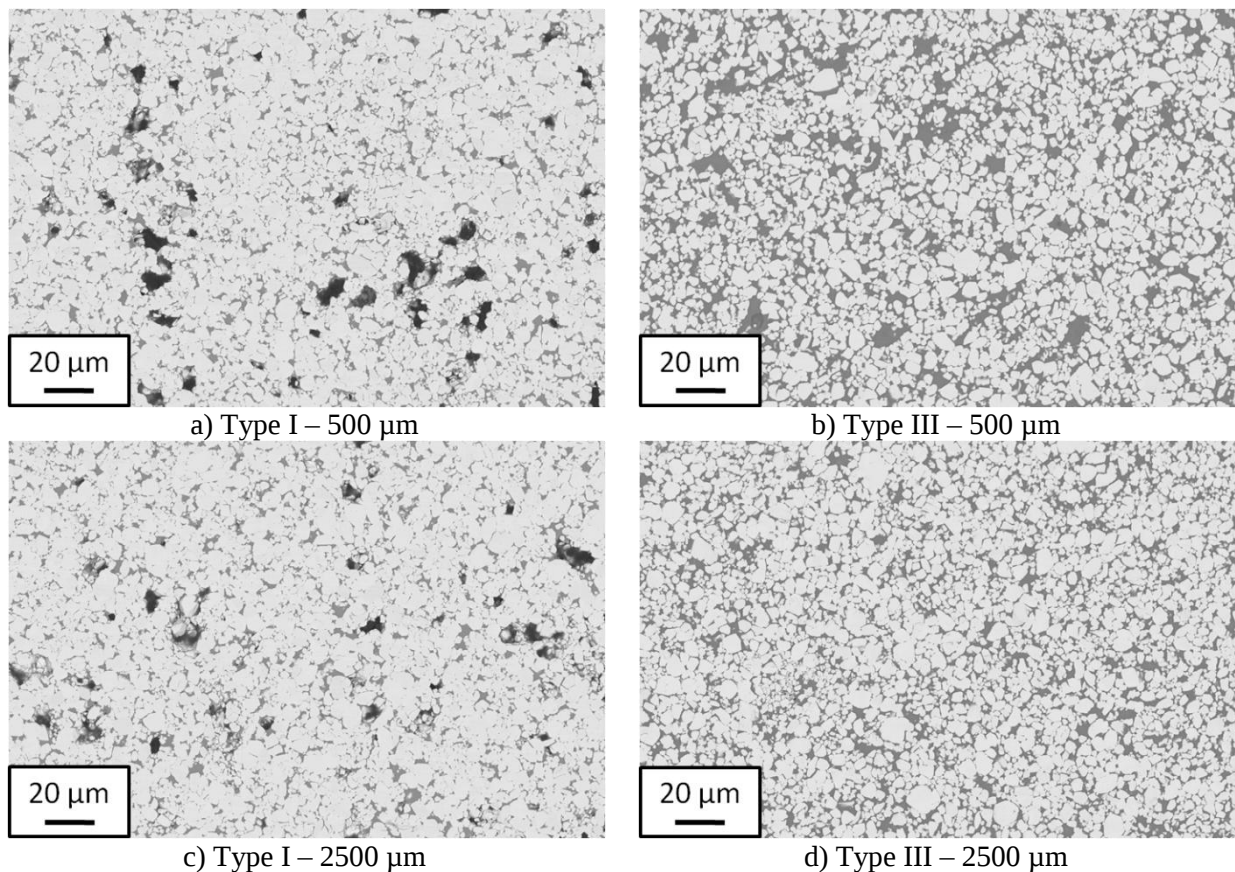


Figure 59 : Micrographies BSE de la couche base WC à environ 500 μm et 2500 μm de l'interface pour des échantillons de type I et III

a) et c) : $C=0,62 \text{ \%m.}$ - $P=600 \text{ MPa}$ - $r=5^\circ\text{C/min}$ - $T=1280^\circ\text{C}$ - $t=60 \text{ min}$ (type I)
 b) et d) : $C=0,62 \text{ \%m.}$ - $P=400 \text{ MPa}$ - $r=5^\circ\text{C/min}$ - $T=1300^\circ\text{C}$ - $t=60 \text{ min}$ (type III)
 (blanc : particules de WC ; gris : liant riche en fer ; noir : pores)

L'enrichissement en liant de la couche base WC pour les échantillons de type III pourrait être dû à une migration de liquide de la couche base Fe vers la couche base WC, ce phénomène étant accentué par une augmentation de la teneur en carbone C de la couche base Fe :

- La section isotherme à $T=1300^\circ\text{C}$ du système C-Fe-W (figure 9b) montre que la couche base Fe à $C=0,82 \text{ \%m.}$, même après réduction des oxydes de surfaces (teneur estimée à 5,2 %at.) se trouve en bordure, voire dans le domaine $\gamma+L$. Il y aurait donc la formation d'une phase liquide permanente dans la couche base Fe dans ces conditions. En revanche, pour la couche base Fe à $C=0,62 \text{ \%m.}$ (teneur estimée à 4,3 %at.), seul un liquide transitoire s'est *a priori* formé (composition dans le domaine γ) ;
- L'hypothèse de la formation d'un liquide dans la couche base Fe, pour des valeurs élevées de la teneur en carbone C ou de la température de frittage T explique la plupart des observations précédentes. Les réponses liées aux retraits traduisent l'affaissement qu'a subi l'échantillon au cours du traitement thermique à cause d'une quantité de

liquide trop élevée dans la couche base WC. Les nombreux pics observés sur la courbe de vitesse de retrait de l'échantillon de type III traduit un effondrement par à-coups.

Quelques hypothèses peuvent expliquer les observations réalisées au MEB (figure 59). D'après les analyses ponctuelles à la microsonde (figure 34 et tableau 4), la couche base Fe près de l'interface est enrichie en carbone. D'après le diagramme d'équilibre de phases (figure 11), la composition de ce matériau au voisinage de l'interface va franchir la ligne $\gamma/\gamma+L$ et ceci va augmenter la fraction de liquide dans cette zone. Différents phénomènes peuvent alors conduire le liquide formé à migrer vers la couche base WC :

- La gravité : la couche base WC se trouve systématiquement sous la couche base Fe lors du frittage ; dans ce cas, un essai conduit avec la couche base Fe en-dessous pourrait éliminer cette possibilité ;
- La capillarité : le liquide va avoir tendance à remplir les pores du matériau le moins dense, c'est-à-dire la couche base WC ; cette hypothèse explique l'absence de porosité dans cette couche au voisinage de l'interface pour les échantillons de type III (figure 59b). Aussi, la présence de grains de carbure de tungstène solide dans un liant en phase liquide peut conduire à des phénomènes de capillarité qui auraient tendance à faire migrer le liquide formé à l'interface vers la couche base WC [DEL'05].

L'augmentation du rapport (liant riche en fer/WC) dans la couche base WC provoque, compte tenu des densités des constituants du mélange de poudres, une diminution de la masse volumique de la couche base WC.

Pour les échantillons frittés à $T=1300^{\circ}\text{C}$ pendant $t=60$ min, une teneur C en carbone trop élevée peut provoquer la formation d'un liquide dans la couche base Fe et sa migration au travers de la couche base WC.

b. Formation de phase M_6C à l'interface

Un des points importants à améliorer, et qui nous a conduits à entreprendre ce plan d'expériences, était la nécessité de comprendre le mécanisme de formation de M_6C à l'interface.

La formation de phase M_6C semble être directement liée à l'existence d'un liquide. En effet, son épaisseur e à l'interface atteint $100\text{ }\mu\text{m}$ pour des frittages à $T=1300^{\circ}\text{C}$ pendant $t=60$ min, et dépasse même $160\text{ }\mu\text{m}$ lorsque la teneur en carbone $C=0,82\text{ }\%$ m. Ce sont ces mêmes conditions qui provoquent la formation et la migration de liquide dans le bimatériau.

Une plus forte présence de liquide dans le matériau, notamment au niveau de l'interface, va accélérer la dissolution du carbure de tungstène de la couche base WC. La dissolution des grains de carbure WC va entraîner un enrichissement en carbone et tungstène du liquide au voisinage de l'interface, comme le montre les analyses à la microsonde (figure 34 et tableau 4). Les analyses indiquent que le liant riche en fer de la couche base WC s'est aussi enrichi en tungstène près de l'interface.

La formation de la phase M_6C a plusieurs conséquences sur l'échantillon. Tout d'abord, ces carbures sont très gros et durs : l'interface est ainsi fragilisée. De plus, la formation de phase M_6C induit une augmentation de volume de phase solide et une diminution du volume de liquide environnant. En considérant une réaction de formation de M_6C du type $3 Fe_l + 3 WC_s \leftrightarrow Fe_3W_3C_s + 2 C_{(Fe_l)}$, cette augmentation de volume de phase solide peut être évaluée à 35 % (figure 60). Ceci va provoquer la formation de larges pores de part et d'autre de la phase M_6C lorsque celle-ci est en grande quantité, comme nous pouvons le voir sur la figure 61c.

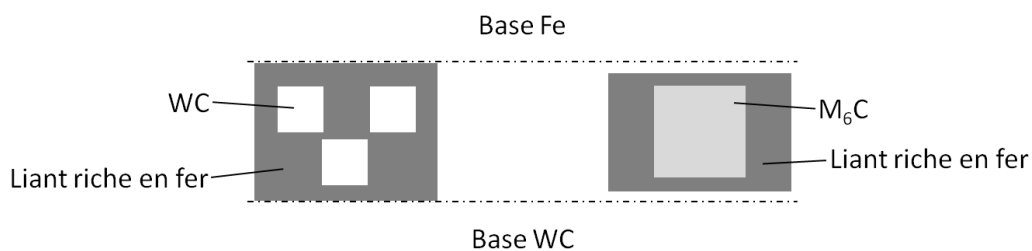
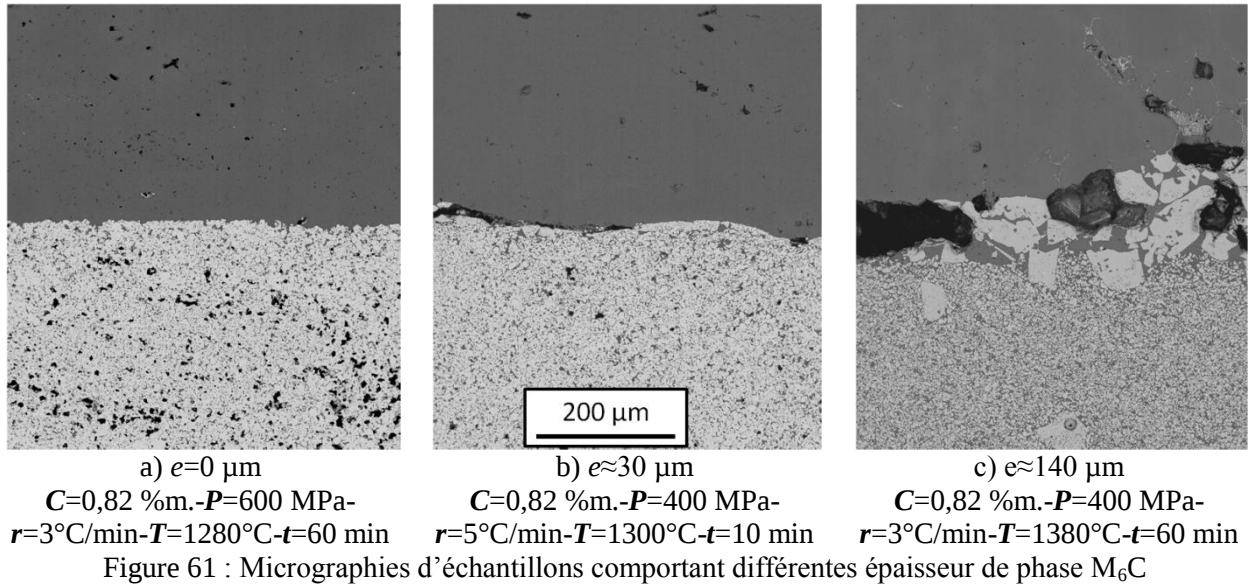


Figure 60 : Représentation schématique du changement de volume occupé par les phases solides et liquide lors de la formation de la phase M_6C lors du frittage

Il est à noter que les conséquences de la formation de la phase M_6C dépendent *a priori* de l'épaisseur de la zone affectée et de la dispersion de M_6C le long de l'interface. En-dessous de $15 \mu m$ d'épaisseur entre les deux couches (figure 61a), la phase M_6C est généralement constituée de carbures dispersés le long de l'interface et ne cause pas la formation de fissures. Au-dessus de $50 \mu m$ d'épaisseur (figure 61c), la phase M_6C forme une couche de gros carbures et de larges pores ce qui fragilise considérablement l'interface. Enfin, entre 15 et $50 \mu m$ (figure 61b), la cohésion entre les deux couches dépend de la dispersion des grains. Une couche continue de M_6C aura tendance à provoquer des fissures, alors que dans le cas de grains dispersés, le matériau peut s'accommoder.



c. Proposition d'un mécanisme de formation de la phase M_6C

La proposition de mécanisme de formation de la phase M_6C se décompose en quatre étapes :

➤ Etape 1 : prémices à la formation de la phase M_6C (figure 62)

Lors du frittage, le liant Fe-9 %at. C de la couche base WC devient liquide. La proximité de ce liquide riche en carbone avec la couche base Fe plus pauvre en carbone (4,5 %at. C) va induire une diffusion du carbone vers la couche base Fe au voisinage de l'interface. L'enrichissement en carbone de la couche base Fe va provoquer la formation d'un liquide au voisinage de l'interface comme le prévoit l'étude thermodynamique du système C-Fe-W (§II.4). Ce liquide formé dans la couche base Fe est plus pauvre en carbone que le liant riche en fer de la couche base WC.

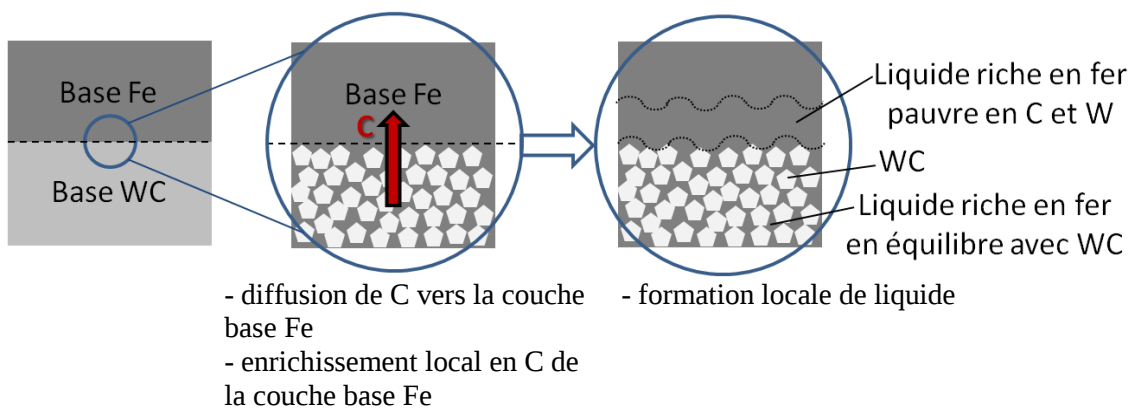


Figure 62 : Représentation schématique des prémices à la formation de la phase M_6C

➤ Etape 2 : amorçage de la formation de la phase M_6C (figure 63)

Le paragraphe précédent a montré que le liquide formé au voisinage de l'interface, s'il est en quantité suffisante, a tendance à migrer vers la couche base WC. La présence d'une forte proportion de liquide au niveau de l'interface, plus pauvre en carbone et tungstène que le liant riche en fer de la couche base WC, va entraîner une forte dissolution des carbures WC de la couche base WC voisine. Les grains facettés, observés pour la plupart près de l'interface ou emprisonnés dans la phase M_6C , attestent d'une dissolution.

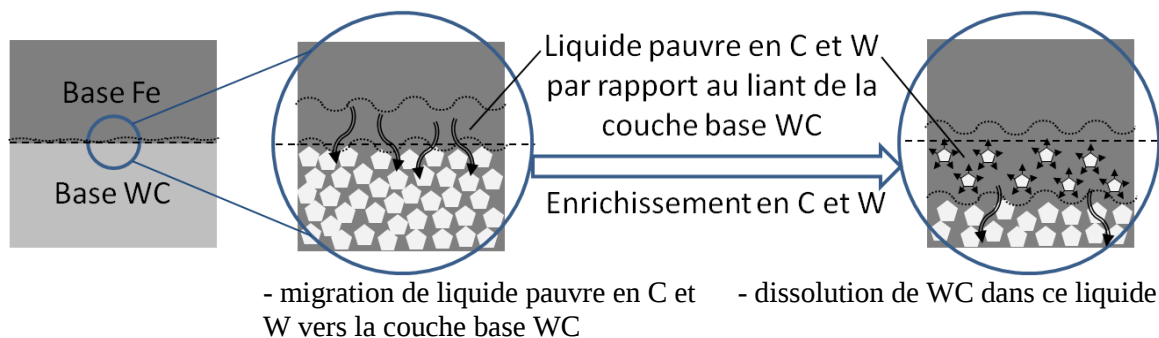
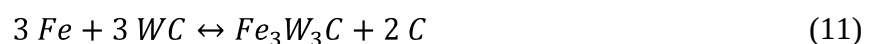


Figure 63 : Représentation schématique de l'amorçage de la formation de la phase M_6C

➤ Etape 3 : expansion de la phase M_6C (figure 64)

Le carbone et le tungstène dissouts dans ce liquide ont tendance à diffuser vers la couche base Fe, plus pauvre en ces éléments. Le carbone diffuse plus rapidement dans la couche base Fe que le tungstène, qui est un élément plus lourd dont le coefficient de diffusion dans le fer est bien plus faible que celui du carbone [LAV'02]. L'augmentation du carbone dans la couche base Fe près de l'interface va accroître la formation de liquide dans cette zone. Le liquide formé à l'interface va avoir tendance à migrer vers la couche base WC comme nous l'avons montré précédemment. La concentration de tungstène au niveau de l'interface augmente au fur et à mesure que les grains de WC sont dissouts. D'après la coupe isotherme à 1300°C (figure 9b), au niveau de l'interface, une grande concentration de tungstène, ainsi qu'une 'faible' concentration en carbone dans le liquide va être favorable à la formation de la phase M_6C . La formation de cette phase pourrait provenir d'un mécanisme du type :



Ce type de mécanisme a déjà été observé pour les carbures cémentés WC-Co [CHO'96, ROD'09]. Nous avons remarqué que les grains de M_6C ne se forment jamais directement sur les grains de WC, et qu'un liseré riche en fer sépare WC et M_6C . En effet, contrairement au

système C-Co-W [SAR'77], la phase M_6C n'aurait pas la possibilité d'effectuer une croissance épitaxiale sur le WC dans le système C-Fe-W.

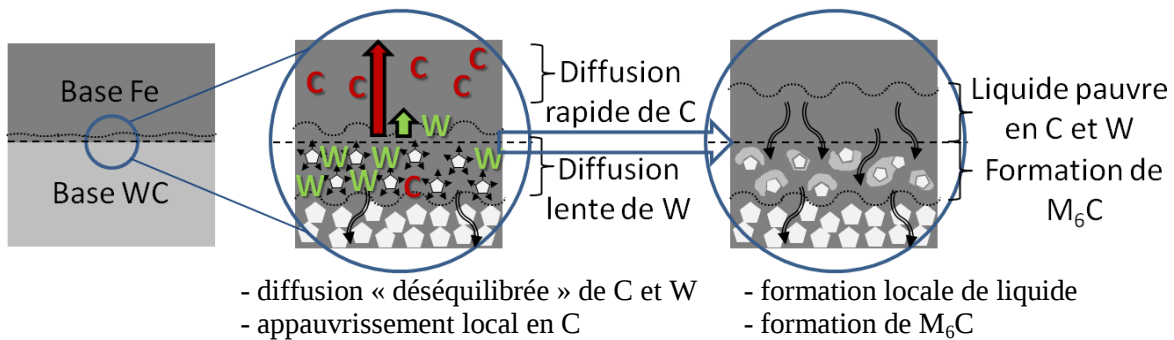


Figure 64 : Représentation schématique de l'expansion de la phase M_6C

➤ Etape 4 : Entretien de la formation de la phase M_6C (figure 65)

La formation de phase M_6C conduit à une augmentation du taux de carbone localement, qui diffuse préférentiellement vers la couche base Fe. Le liquide se forme à nouveau dans la couche base Fe au voisinage de l'interface, provoquant la dissolution des carbures environnants. Le processus est alors autoalimenté.

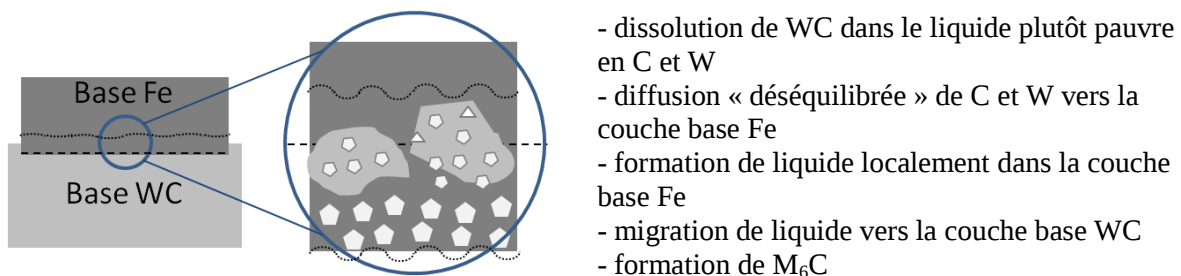


Figure 65 : Représentation schématique de l'entretien de la formation de la phase M_6C

Si on applique ce mécanisme à nos échantillons, nous constatons que nous avons trois cas possibles :

- $T=1280^{\circ}C$: la température est trop faible pour former du liquide dans la couche base Fe près de l'interface, même avec la diffusion de carbone de la base WC vers la base Fe ; le mécanisme est bloqué avant le stade des prémices ;
- $T=1290^{\circ}C$, $t=35$ min : la température de frittage est tout juste suffisante pour former du liquide dans la base Fe. Des petits grains de phase M_6C se forme près des WC (figure 66), mais la quantité de liquide formé dans la base Fe est insuffisante pour entretenir le processus, et le liquide de la base Fe est dilué dans le liant de la base WC ;

- $T=1300^{\circ}\text{C}$: la quantité de liquide formée dans la couche base Fe est d'autant plus grande que la teneur en carbone C est élevée. La phase M_6C se forme dans tous les cas. Son épaisseur augmente ensuite en fonction du temps de frittage et de la quantité de liquide formée.

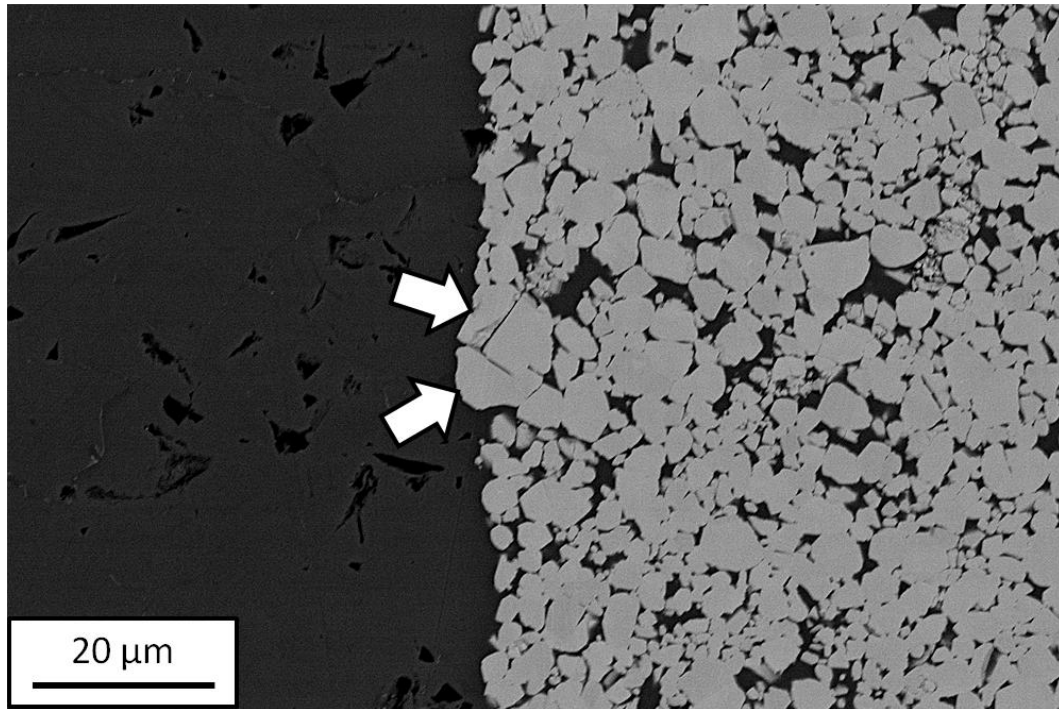


Figure 66 : Micrographie BSE de l'interface d'un échantillon au centre du domaine expérimental
 $C=0,72\text{ \%m.}$, $P=500\text{ MPa}$, $r=4^{\circ}\text{C/min}$, $T=1290^{\circ}\text{C}$, $t=35\text{ min}$
Les flèches indiquent la présence de phase M_6C

Pour les échantillons de type III ($T=1300^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{ min}$), on observe la formation de phase M_6C en « arêtes de poisson » entre la couche base Fe et la zone de formation de la phase M_6C en gros carbures (figure 67). D'après les analyses ponctuelles à la microsonde (figure 34 et tableau 4), ceci est dû à un enrichissement en fer de la phase M_6C . Dans cette zone, les perturbations locales dans la composition de la couche base Fe sont tellement fortes que la composition a dû passer dans le domaine $\gamma\text{Fe}+\text{M}_6\text{C}+\text{L}$. En se refroidissant, ce liquide est passé dans le domaine $\gamma+\text{M}_6\text{C}$ puis $\alpha+\text{M}_6\text{C}$. Ainsi, la morphologie et la composition de la phase M_6C en arête de poisson sont différentes de celles sous forme de gros carbures.

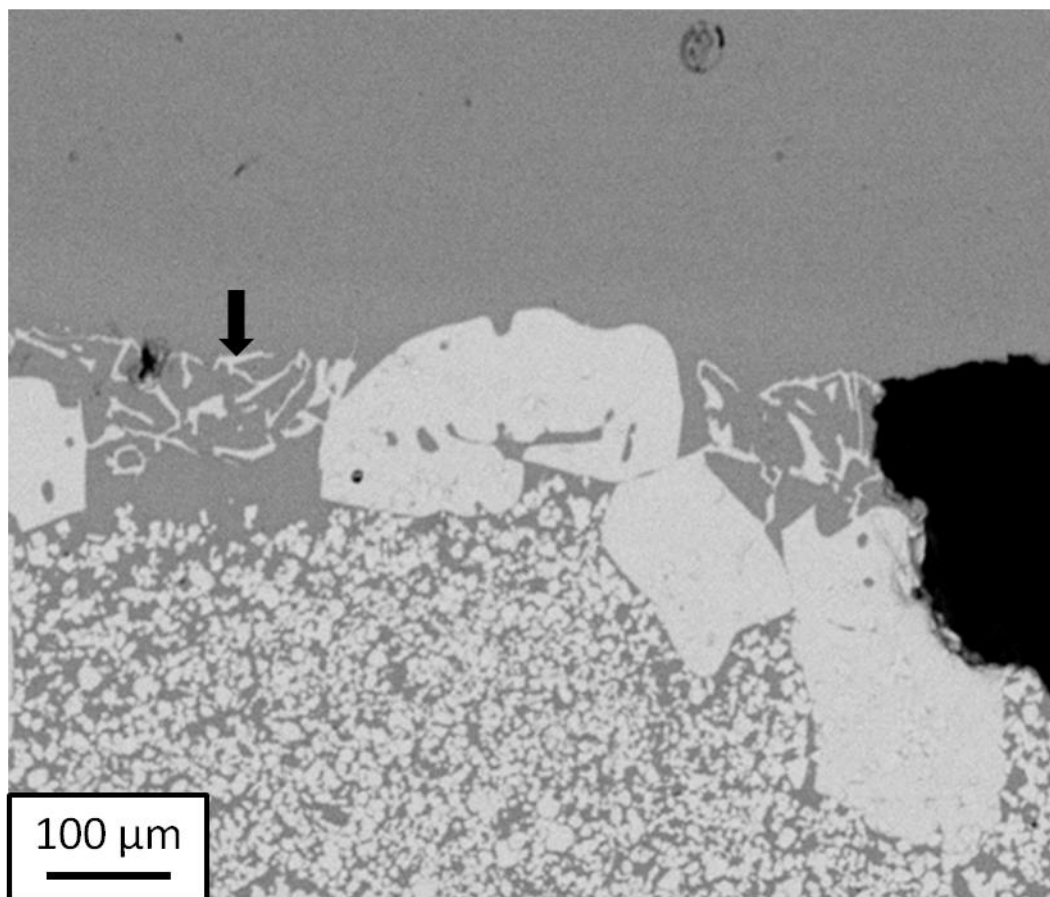


Figure 67 : Micrographie BSE au niveau de l'interface d'un échantillon de type III
 $C=0,82\text{ \%m.}$ - $P=400\text{ MPa}$ - $r=3^{\circ}\text{C/min}$ - $T=1300^{\circ}\text{C}$ - $t=60\text{ min}$
 La flèche indique la présence de M_6C en arête de poisson

d. Proposition d'un cycle de frittage « optimal »

D'un point de vue pratique, il était intéressant de pouvoir choisir un cycle « optimal » qui serait le compromis entre de bonnes propriétés mécaniques (densité, dureté...) et l'obtention d'une interface saine. L'étude des résultats du plan d'expériences a permis de construire un modèle qui traduit l'évolution des réponses dans le domaine de l'étude. Même s'il n'est pas exact, il est suffisant pour proposer un cycle de frittage « optimal ».

Les conditions de frittage proposées par le logiciel Design-Expert sont : $C=0,62\text{ \%m.}$, $P=600\text{ MPa}$, $r=5^{\circ}\text{C/min}$, $T=1285^{\circ}\text{C}$ et $t=60\text{ min}$. Dans le but d'améliorer encore la densité de la couche base WC, nous avons placé la couche base WC au-dessus de la base Fe lors de la compression (courbure inversée, annexe 1).

L'aspect de cet échantillon est conforme à nos attentes (figure 68) et les couches ont conservé leur géométrie initiale. Aucune phase M_6C n'est visible au niveau de l'interface (figure 69). En revanche, une fissure s'est formée dans la couche base WC à cause de contraintes

mécaniques trop grandes au niveau de l'interface [LEG'10]. Une solution proposée par Y. Le Guennec est de former une surface plane entre les couches après compression, à l'aide d'un poinçon spécifique.

Les valeurs de dureté du bimatériau (base Fe : 275 ± 5 HV 50 et base WC : 700 ± 50 HV 50) sont assez proches de celles des monomatériaux respectifs (base Fe : 270 HV 50 et base WC : 930 HV 50).

Tableau 14 : Valeurs des réponses pour l'essai « optimisé » comparées aux valeurs minimales et maximales obtenues et aux valeurs idéales souhaitées

	$\Delta\phi_f$ (%)	I_A	ρ_{Fe} (g/cm ³)	ρ_{WC} (g/cm ³)	e (μm)
Essai « optimisé »	-1	-0,07	7,59	13,31	0
Min	-33,4	-1,06	7,46	11,65	0
Max	1,1	0,22	7,74	13,42	180
Idéal	0	0	7,7	13,7	0

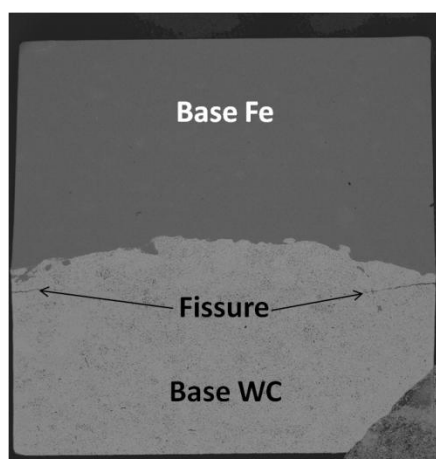


Figure 68 : Aspect macroscopique de l'échantillon « optimisé »

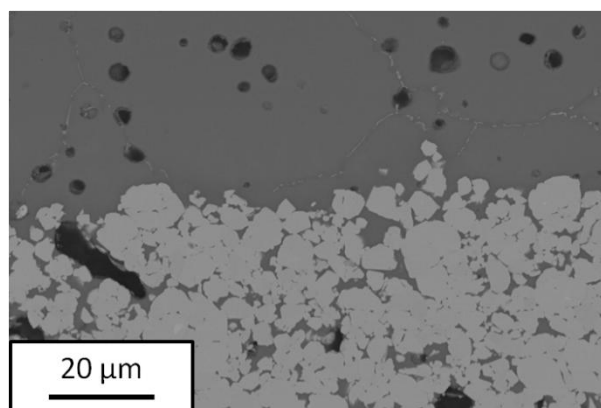


Figure 69 : Interface de l'échantillon « optimisé »

VI. Conclusion

Le but de cette étude était de mettre en évidence et de comprendre les différents phénomènes mis en jeu lors du cofrittage de deux matériaux qui ne se comportent pas de la même manière lors du frittage. Pour illustrer les problèmes qui peuvent avoir lieu, nous avons choisi de partir d'un bimatériau modèle ne comprenant que trois éléments : carbone, fer et tungstène.

Différents objectifs étaient visés pour le frittage du bimatériau : une bonne cohésion des couches, une interface saine, une bonne densification et des duretés adéquates dans les deux couches.

Une étude thermodynamique du système C-Fe-W nous a permis de définir une fenêtre de frittage ainsi que les compositions des couches composant le bimatériau. Elle nous a aussi permis d'anticiper les problèmes que nous pourrions rencontrer. Notamment, cela a mis en évidence la formation possible de phases néfastes, comme la précipitation de graphite ou la formation des carbures M_6C .

Nos essais ont donc débuté par l'étude des monomatériaux constitutifs du bimatériau. Leurs compositions ont été choisies grâce à l'étude thermodynamique précédente. Le déliantage et le frittage des monomatériaux ont été effectués, et des conditions ont été établies pour obtenir des matériaux sains et avec des densités et duretés acceptables.

Ces conditions de frittage ont été appliquées au frittage d'un bimatériau constitué de deux couches de même épaisseur des deux matériaux précédents. Elles ne permettent pas d'obtenir un bimatériau satisfaisant. Nous avons constaté la formation d'une nouvelle phase au voisinage de l'interface entre les deux matériaux dans des quantités non négligeables. Différentes analyses ont permis d'identifier cette phase comme étant le carbure M_6C , avec une stœchiométrie proche de $Fe_{3,15}W_{2,85}C$. De plus, certaines propriétés de la couche base WC (densité, dureté) ont été altérées par rapport à celles obtenues lors du frittage du monomatériau correspondant. Pour étudier l'effet de cinq paramètres (composition, pression de compaction, vitesse de chauffe, température et temps de frittage) sur les propriétés des bimatériaux frittés, des essais ont été menés suivant un plan d'expériences.

Après l'analyse de dix réponses sur ces essais, nous avons constaté la formation d'une trop grande proportion de liquide dans la couche base Fe pour des cycles de frittage à $T=1300^{\circ}C$. Le liquide formé localement au voisinage de l'interface migre préférentiellement vers la couche base WC, par des effets de gravité ou par des effets de capillarité. Cette migration de

liquide a des conséquences directes sur la couche base WC, car elle cause la perte de l'intégrité géométrique et de composition de cette couche.

Nous avons aussi constaté que la présence d'une grande proportion de liquide dans la couche base Fe est liée à la formation de la phase M_6C . Un mécanisme de formation de cette phase, en accord avec nos observations a été proposé. Il explique notamment comment ce mécanisme s'autoalimente par dissolution des grains WC et diffusion dissymétriques du carbone et du tungstène. La formation de phase M_6C est la conséquence directe de la formation du liquide et éviter la formation de M_6C revient à limiter la durée de vie du liquide dans le matériau, notamment au niveau de son interface, en faisant varier la température T et le temps t de frittage, à composition C constante.

Enfin, nous avons déterminé un cycle « optimisé » qui est un compromis entre bonnes propriétés mécaniques et interface saine.

Grâce à ce bimatériau modèle, nous avons pu concevoir une démarche expérimentale qui sera suivie pour les bimatériaux industriels de la partie B :

- Etude du système thermodynamique et bibliographie
- Etude du déliantage et du frittage des monomatériaux
- Etude du frittage des bimatériaux

Cette étude nous aura surtout montré que le raisonnement sur les monomatériaux est nécessaire, notamment pour déterminer des gammes de paramètres de frittage, mais pas suffisant. En effet, il omet les problèmes de diffusion et de migration liquide entre les matériaux et leurs conséquences directes.

PARTIE B. BIMATERIAUX POUR PIECES INDUSTRIELLES

I. Acier X120Mn12/carbure cémenté

Les composants de serrurerie de sécurité comme les pastilles antieffraction et les pènes de serrure doivent répondre à des exigences sévères. Ils doivent être durs pour contrer l'effraction par perçage ou sciage et à la fois résilients pour résister aux coups de marteaux, broches, etc. Actuellement, ces pièces sont constituées d'un corps en acier obtenu par un procédé de fonderie en cire perdu dans lequel sont insérés ou brasés des barreaux en carbure de tungstène.

Fabriquer les pastilles antieffraction en multimatériaux mis en œuvre par un procédé de métallurgie des poudres permettrait de simplifier la gamme de fabrication en conservant au minimum les performances du produit actuel. Les composants pourraient être obtenus directement aux cotes associant directement les deux fonctions dureté et résilience.

Les recherches explicitées dans ce chapitre ont été réalisées en collaboration avec le CETIM en tant que représentant de la profession des quincailliers serruriers. Elles font suite à des actions de R&D collectives menées par le CETIM, entre 2004 et 2006, à la demande de la commission professionnelle quincaillerie.

Le couple de matériaux acier X120Mn12/carbure cémenté correspond aux mêmes exigences que le bimatériau modèle base Fe/base WC (cf. partie A) : dureté et ténacité. Le carbure cémenté WC-(Fe-C) est exactement le même que celui du bimatériau modèle appelé base WC. L'acier X120Mn12 est un acier Hadfield à fort pouvoir d'écrouissage, qui possède des caractéristiques mécaniques meilleures que le matériau base Fe du bimatériau modèle du point de vue de l'application visée. Du fait de son fort taux d'écrouissage et de sa dureté, l'acier X120Mn12 est difficile à usiner et à mettre en forme. Une élaboration directe par métallurgie des poudres permet de contourner ce verrou technologique [DOR'70].

Dans une première partie, nous allons décrire les propriétés de l'acier X120Mn12 ainsi que les cycles de frittage habituellement employés pour cet acier. Ensuite, l'ensemble de toutes les étapes du procédé d'élaboration par frittage conventionnel, de la fabrication du mélange de poudres au frittage, sera étudié sur un mélange de poudres de X120Mn12. Enfin, des essais de frittage de bimatériaux seront présentés.

1. Généralités

a. Compositions, propriétés et applications de l'acier X120Mn12

L'acier X120Mn12 (appelé aussi 1.3401 ou 12MN) est un acier austénitique au manganèse dont la composition figure dans le tableau 15 [BÖH'09, METa'09, PRO'09]. Il s'agit de l'acier Hadfield le plus courant, qui détient un très fort pouvoir d'écrouissage. Il possède une bonne résistance à l'impact et à l'usure. Il se caractérise aussi par une ténacité élevée et une excellente soudabilité. En revanche, il n'est pas résistant à la corrosion. La plupart des applications de cet acier se retrouvent dans l'industrie minière. Il est par exemple employé dans la réalisation de composants pour les excavateurs, les broyeurs et les convoyeurs. Il est aussi utilisé pour fabriquer les grilles antieffraction ou les lames de chasse-neige.

Avant utilisation, cet acier doit être renforcé par un traitement thermique de durcissement. Il consiste en une austénitisation à 1000-1050°C pendant 15 min suivie d'une trempe à l'eau. La dureté après durcissement est d'environ 250 HV (200 HB) à cœur. Elle peut atteindre 600 HV (540 HB) en surface après écrouissage. Sa densité est de 7,88.

Le tableau 16 résume les propriétés thermiques de ce matériau [BÖH'09].

Tableau 15 : Composition massique de l'acier X120Mn12

Fe	Mn	Cr	C	Si
Base	12-13	<1,5	1,2-1,25	0,4

Tableau 16 : Coefficients de dilatation thermique et températures d'apparition du premier liquide et de liquidus [BÖH'09]

Coefficients moyens de dilatation thermique ($10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)					Premier liquide (°C)	Liquidus (°C)
100°C	200°C	300°C	400°C	500°C		
18,2	19,4	20,8	21,7	20,8	1200	1375

On rappelle que la composition massique du matériau base WC est WC-6,60 % Fe-0,14 % C. Le coefficient de dilatation thermique des carbures cimentés WC-Co, proche de celui du matériau base WC, est estimé à $4\text{-}7 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ [SMI'83]. Cette valeur est bien plus faible que celle de l'acier X120Mn12 (tableau 16), ce qui pourra être une source de contraintes mécaniques à l'interface des deux matériaux, au cours du traitement thermique et du refroidissement. Enfin, d'après la littérature, le premier liquide apparaît dans le matériau base WC à partir de 1085 ou 1138°C, suivant que l'on utilise le diagramme métastable ou stable du système C-Fe-W (cf. Partie A II.3.b) [ANT'08, GAB'85]. Ces valeurs sont

inférieures à la température d'apparition du premier liquide dans le X120Mn12, et permettent *a priori* de réaliser un frittage de ces matériaux dans la même gamme de températures.

b. Frittage conventionnel de l'acier X120Mn12

i. Equilibres de phases du système C-Fe-Mn

Les diagrammes de phases ont été calculés à partir du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TCFE5 [SUN'85, TCF'05]. Le système C-Fe-Mn a été révisé récemment par Kuznetsov et cette étude a servi de base pour comparer nos résultats [KUZ'08].

La figure 70 correspond à la section isoplèthe du système C-Fe-Mn pour une teneur en manganèse de 12,5 %m. La verticale en pointillés correspond à 1,2 %m. de carbone. Ce diagramme montre que le carbone est présent sous la forme de carbures M_5C_2 ou M_3C ($M=Mn, Fe$).

La figure 71 représente le diagramme binaire stable du système Fe-Mn. Il pourra être utile à l'exploitation des analyses sur les poudres et à l'étude du monomatériau X120Mn12 pour décrire les premières étapes du frittage où le carbone est présent sous forme de graphite. En effet, les poudres utilisées dans cette étude sont atomisées à l'eau sans carbone préallié.

Les solutions solides (αFe) et (δMn) ont une structure cubique centrée du groupe d'espace $Im\bar{3}m$, alors que la solution solide (αMn) est cubique centrée du groupe d'espace $I\bar{4}3m$. La solution solide γ est cubique à faces centrées ($Fm\bar{3}m$), et la solution solide β est cubique simple ($P4_132$) [KUZ'08].

La figure 72 présente l'évolution de la fraction volumique de la matrice γ et du liquide en fonction de la température. Les courbes en trait plein correspondent à la composition exacte de l'acier X120Mn12 (tableau 15), alors que les courbes en pointillés sont représentatives de la composition du X120Mn12 sans carbone. Ces courbes seront utiles par la suite pour expliquer l'augmentation de la température d'apparition du premier liquide suite à la décarburation du matériau. On constate que l'absence de carbone augmente la température d'apparition du premier liquide de 1200 à 1440°C.

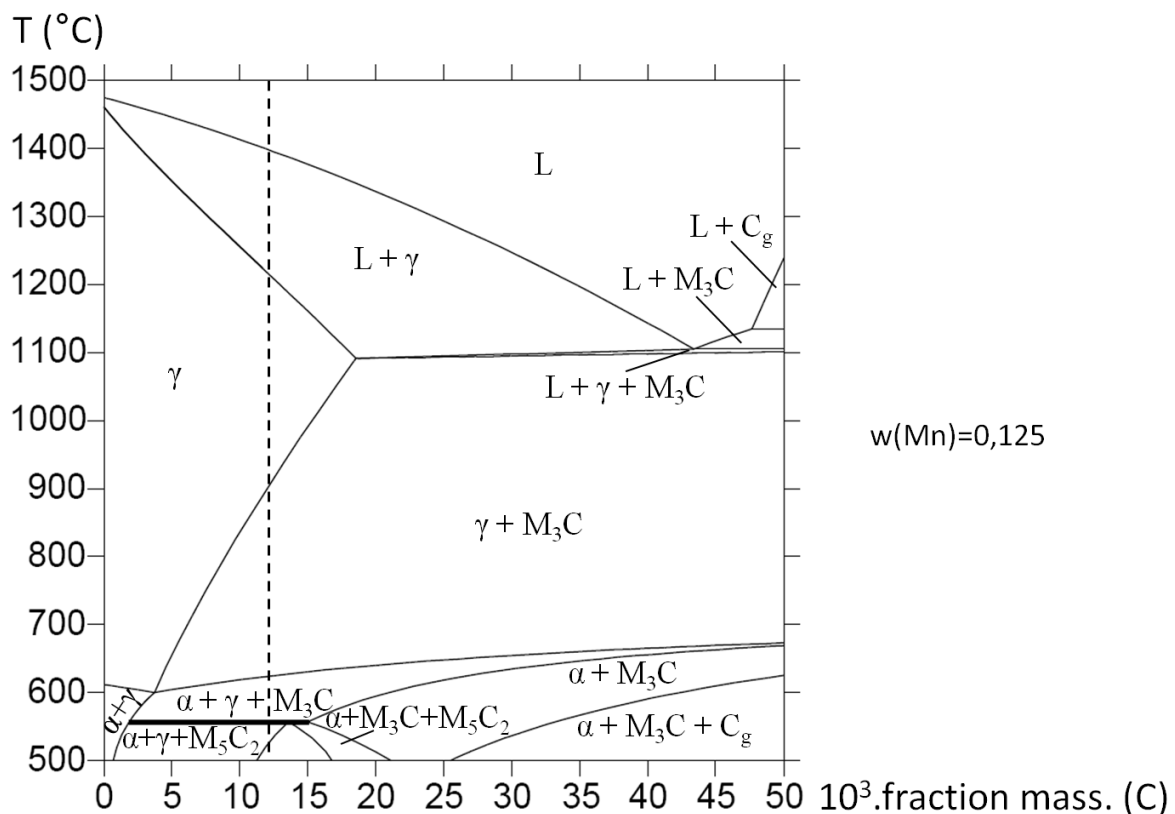


Figure 70 : Section isoplèthe du système C-Fe-Mn à 12,5 % Mn en fonction de la teneur en carbone calculée à partir de Thermo-Calc – La verticale en pointillés correspond à une teneur en carbone de 1,2 %m. (composition du X120Mn12)

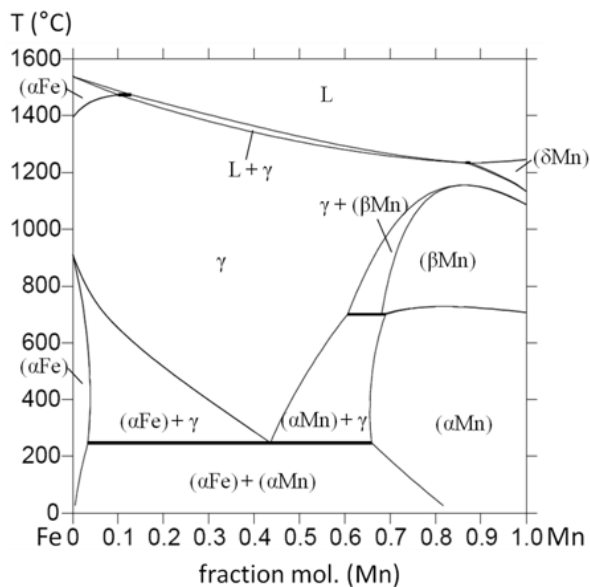


Figure 71 : Diagramme binaire stable du système Fe-Mn calculé à partir de Thermo-Calc

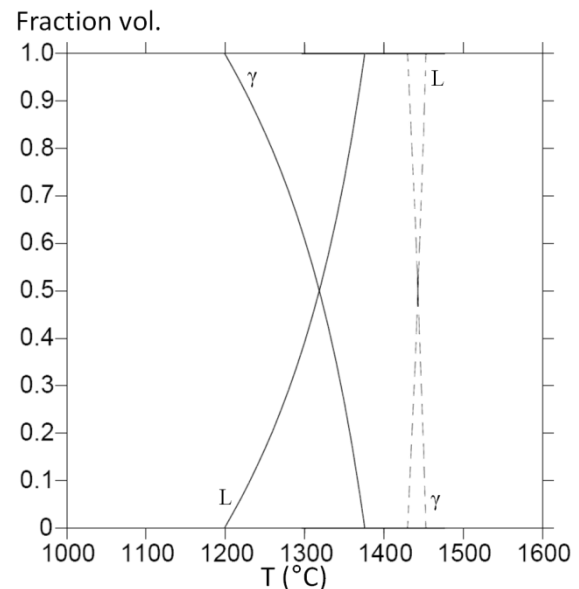


Figure 72 : Fraction volumique des phases en présence en fonction de la température calculée à partir de Thermo-Calc pour la composition de l'acier X120Mn12 – Les courbes en pointillés correspond à la composition du X120Mn12 sans carbone

ii. Caractéristiques des poudres employées pour le frittage du X120Mn12

Dans la littérature, la plupart des études ont été menées avec un mélange de poudres de fer (électrolytique ou carbonyle, $D_{50} \approx 80 \mu\text{m}$), de ferromanganèse (70-80 %m. Mn, $D_{50} < 44 \mu\text{m}$) et de carbone graphite (1-50 μm) [BEN'01, DOR'70, MUR'84, WAK'65]. Quelquefois, le manganèse est directement ajouté sous forme élémentaire ($D_{50} < 44 \mu\text{m}$) au mélange de poudre. Cette solution implique une très grande propreté des poudres ou une étape de réduction pour éviter les problèmes liés aux oxydes de surface des poudres qui forment une barrière au frittage [MUR'84, WAK'65]. Il est aussi possible de réaliser le frittage à partir de poudre préalliée atomisée à l'eau d'acier X120Mn12. Cette poudre a l'avantage d'être beaucoup plus résistante à l'oxydation que les autres mélanges de poudres, d'avoir une perte de carbone limitée au cours du frittage et de favoriser une microstructure plus homogène [MUR'84]. Le fait que le carbone soit préallié dans l'alliage ne semble pas influencer la compressibilité de la poudre [MUR'84].

La compression de ces poudres s'effectue entre 400 et 600 MPa [DOR'70, MUR'84, WAK'65], sans liant ou avec 0,80 %m. de stéarate de zinc [MUR'84].

iii. Atmosphère de frittage

Trois catégories d'atmosphère ont été employées dans ces études :

- le vide [BEN'01], qui cause une perte de matière conséquente s'il est trop poussé (volatilisation du manganèse) ;
- l'hydrogène sec [MUR'84, WAK'65], qui ne protège pas le matériau de la décarburation ;
- l'hydrogène carboné qui permet d'éviter la décarburation (15-18 %vol. de gaz naturel [DOR'70] ou 0,3 %vol. de propane [MUR'84]).

iv. Cycle de frittage

Les expériences de frittage sont conduites dans la gamme de températures 1150-1300°C, le plus souvent pendant une heure [BEN'01, MUR'84, WAK'65]. La vitesse de chauffe varie entre 5 et 10°C/min [BEN'01, MUR'84]. Le frittage rapide à basse température est à privilégier à cause de la volatilisation du manganèse [HAN'01]. Trois heures à 900°C sous un flux d'hydrogène sont suffisantes pour causer la perte de 10 %m. de la teneur en manganèse. De plus, la pression de vapeur saturante passe de 0,38 Pa à 19,88 Pa lorsque la température augmente de 900 à 1000°C [HAN'01].

Un frittage d'une heure à 1200°C va entraîner la formation d'une microstructure mixte austénite-ferrite, alors qu'un frittage d'une heure à 1300°C va privilégier la formation

d'austénite [WAK'65]. Le frittage d'une heure à 1200°C sous hydrogène conduit à une densité comprise entre 75 et 80 % [WAK'65].

v. Ajout de bore

L'ajout de bore (<0,1 %m.) au mélange de poudre d'acier X120Mn12 réduit le risque d'oxydation et d'évaporation du manganèse en diminuant la température et le temps de frittage [BEN'01].

Le bore est ajouté sous forme de bore élémentaire ou sous forme du composé $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($D_{50} < 10 \mu\text{m}$).

vi. Traitement thermique après frittage

Une étape de densification par forgeage à chaud (1100°C, 790 à 880 MPa) suivie d'une trempe à l'eau depuis 1050°C permet d'obtenir des densité supérieure à 98 % [MUR'84].

Dans tous les cas, l'étape d'austénitisation à 1000-1050°C pendant 15 min suivie d'une trempe à l'eau s'avère nécessaire pour obtenir les propriétés mécaniques caractéristiques du X120Mn12 telles que le fort pouvoir d'écrouissage et la dureté.

vii. Conclusion

D'après la littérature et l'étude thermodynamique du système C-Fe-Mn, nous avons quelques clés pour appréhender le frittage de l'acier X120Mn12. Les mélanges de poudres qui semblent être les plus adaptés sont ceux qui comprennent de la poudre de ferromanganèse, dans les proportions de l'acier X120Mn12, et du graphite. En effet, le coefficient de diffusion du manganèse dans le fer est faible, et la poudre de manganèse pur est très sensible à l'oxydation. Il est aussi possible d'utiliser directement de la poudre de X120Mn12 avec du carbone préallié, moins sensible à l'oxydation, qui ne semble pas être une gêne pour la compression. Cependant, d'après d'autres études sur le frittage d'aciers [BER'01], on peut supposer que la compressibilité d'une poudre sans carbure soit meilleure. Dans notre cas, nous utiliserons un mélange de poudre de X120Mn12 sans carbone préallié atomisée à l'eau, de graphite et de Kenolube. Le Kenolube est un liant organique contenant 20-25 %m. de stéarate de zinc et 75-80 % d'Acrawax (cf. I.2.b.i).

La bibliographie met en évidence deux problèmes majeurs pouvant survenir lors du frittage du X120Mn12 :

- La perte de carbone : il est nécessaire de travailler dans des atmosphères qui permettent l'élimination des oxydes de surface de la poudre et qui limite la décarburation. Pour cela, l'utilisation d'hydrogène contenant des hydrocarbures est préférable ;

- La perte de manganèse par volatilisation : pour contrer cette perte, le frittage rapide est à privilégier. Il est aussi possible de diminuer la température de frittage par un ajout de bore dans la composition de départ.

Enfin, il faudra réaliser une étape d'austénitisation à 1000-1050°C pendant 15 min suivie d'une trempe à l'eau après le frittage pour obtenir les caractéristiques propres au X120Mn12.

2. Etude des monomatériaux

a. Préparation des échantillons

i. Caractéristiques des poudres

Le mélange de poudres a été fabriqué suivant notre demande par atomisation à l'eau par le fournisseur Höganäs France. La composition et la granulométrie des poudres utilisées sont données dans le tableau 17. La poudre de X120Mn12 sans carbone a été complétée par 1,2 %m. de graphite UF4 pour atteindre sa composition classique.

Tableau 17 : Composition massique des poudres utilisées et résultats de granulométrie laser (μm)

Poudre	Fe	Mn	Cr	Si	C	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
X120Mn12 sans carbone	Base	15,8	1,67	0,3	-	11	56	149
Graphite UF4	-	-	-	-	Base	2,6	6,0	10,8

Observées au MEB, ces poudres présentent des formes irrégulières et arrondies, caractéristiques d'une atomisation à l'eau (figure 73). La répartition granulométrique semble assez large, ce qui est confirmé par des mesures de granulométrie laser (tableau 17).

Vues en coupe, ces poudres présentent des défauts, comme des pores internes, et des zones de ségrégation riches en manganèse (figure 74). Cette ségrégation est aussi présente plus finement à l'intérieur de la matrice riche en fer.

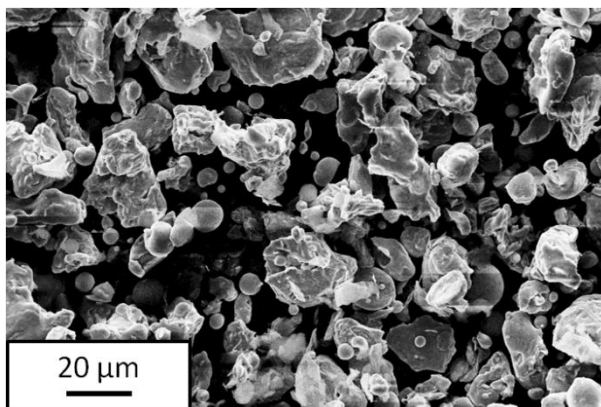


Figure 73 : Micrographie du mélange de poudres (X120Mn12 sans carbone + 1,2 %m. C) sans Kenolube en contraste d'électrons secondaires

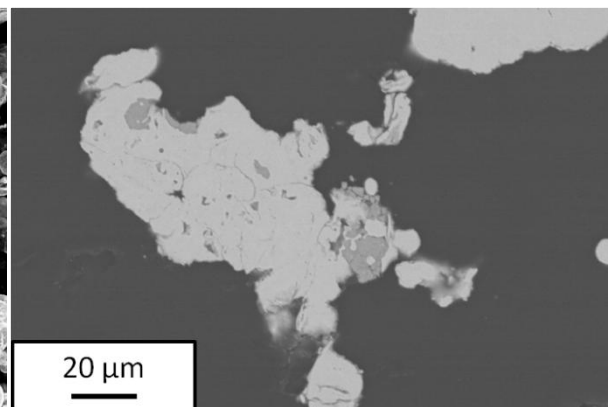


Figure 74 : Micrographie BSE du mélange de poudres (X120Mn12 sans carbone + 1,2 %m. C) sans Kenolube vu en coupe

Le diffractogramme réalisé sur ce mélange montre bien la présence du graphite et de la poudre Fe-Mn (figure 75). Cette dernière, hors-équilibre, comporte différentes phases ((αFe)/(δMn), γ , ϵ) du système Fe-Mn (figure 71) qui traduisent une inhomogénéité de composition entre les grains de poudre. La présence de la phase ϵ , métastable à température

ambiante, provient du refroidissement brutal des grains de poudres lors de l'atomisation [KUZ'08]. Nous pouvons aussi noter la présence d'oxydes de fer du type FeO ou d'oxydes de ferromanganèse du type $(\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,9})\text{O}$. Ces observations sont en accord avec ce qu'on attendait d'une poudre atomisée à l'eau.

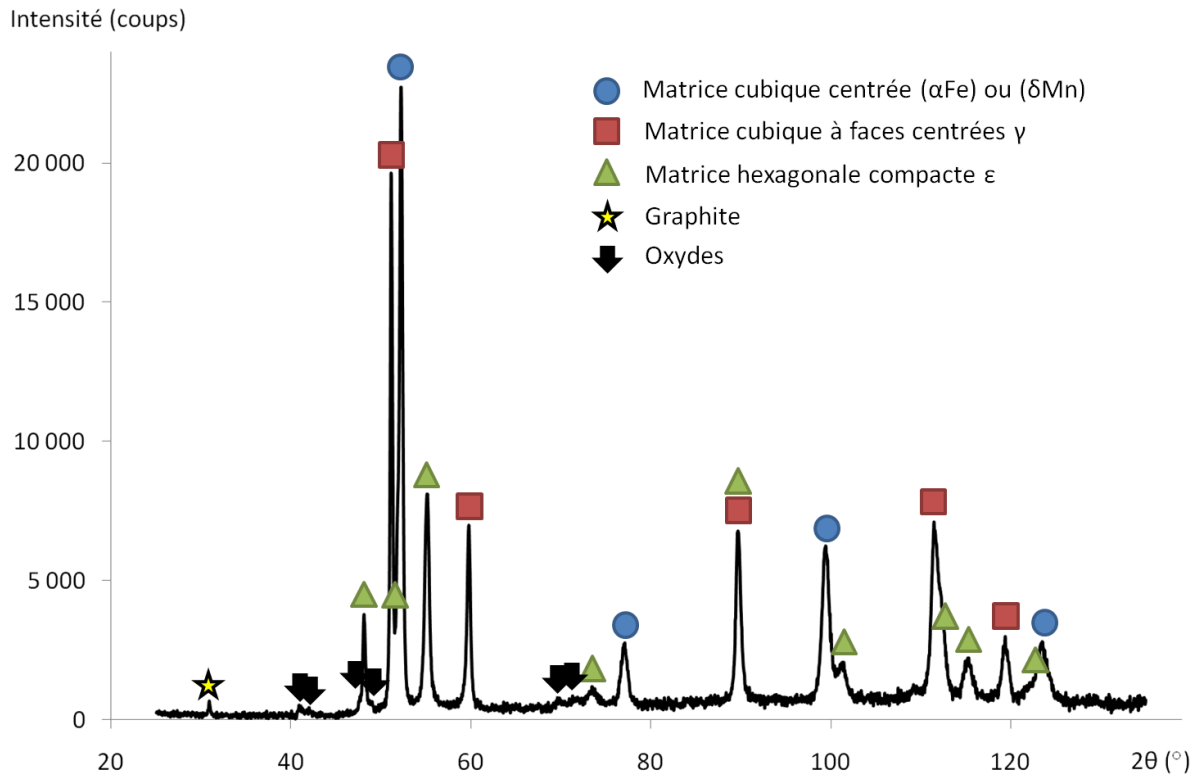


Figure 75 : Diffractogramme de la poudre de X120Mn12 sans Kenolube

Les poudres ont ensuite été mélangées au Cetim (Saint-Etienne) pendant 20 min dans un mélangeur double cônes à 80 tr/min avec 0,8 %m. de Kenolube afin d'améliorer la compressibilité du mélange et la tenue à cru des échantillons pour permettre un éventuel usinage à vert.

ii. Préparation des comprimés

Les courbes de compressibilité des deux mélanges de poudres ont été tracées suivant la même méthode que dans la partie A III.1.d (figure 76). La densité théorique du matériau base WC est de 14,6 et celle de l'acier X120Mn12 est de 7,88. Le coefficient de frottement μ est de 0,22 pour le matériau base WC et de 0,09 pour l'acier X120Mn12. Le coefficient de transmission sur les contraintes α vaut 0,63 pour le matériau base WC et 0,45 pour l'acier X120Mn12.

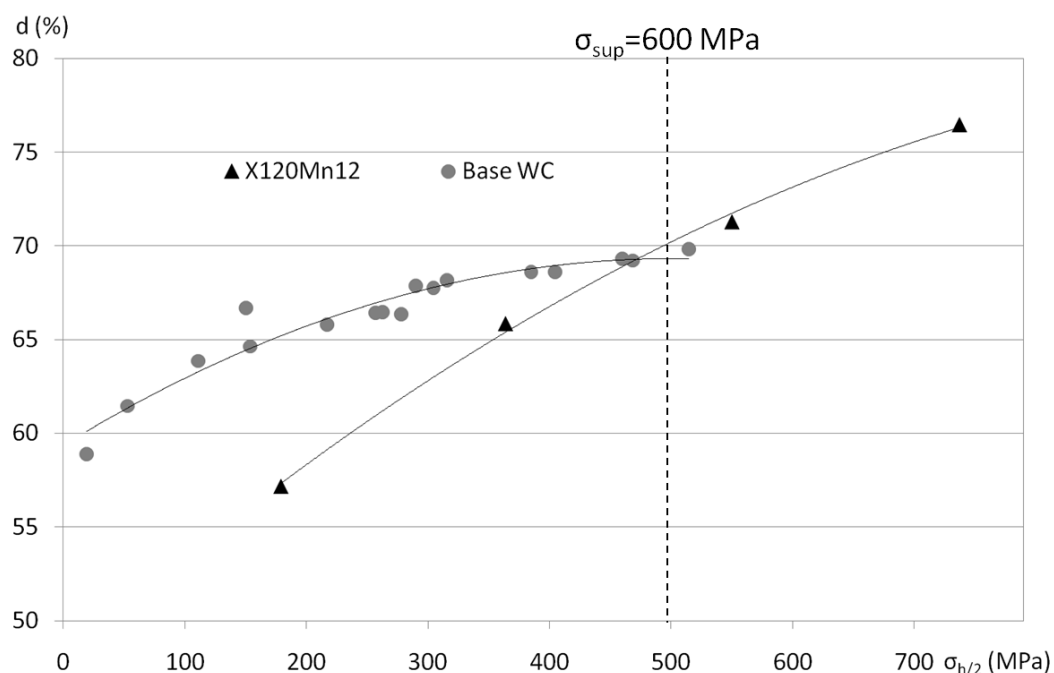


Figure 76 : Evolution de la densité relative à cru de comprimés d'acier X120Mn12 et de matériau base WC en fonction de la contrainte à mi-hauteur – En pointillés, valeur équivalente de la contrainte à mi-hauteur pour une pression de compaction de 600 MPa appliquée à un échantillon cylindrique de 8 mm de diamètre et hauteur

L'effet de la pression de compaction σ_{sup} sur la densité à cru est plus faible pour le mélange peu compressible base WC que pour l'acier X120Mn12 (figure 76). En effet, alors que la densité à cru de l'acier X120Mn12 passe de 57 à 71 %, pour $\sigma_{h/2}$ de 175 à 510 MPa, celle de la base WC passe de 65 à 70 % dans les mêmes conditions. Les fortes pressions de compaction ($\sigma_{sup} \geq 800$ MPa) sont donc à proscrire pour éviter une différence de densité relative à cru trop grande entre les deux matériaux qui pourrait conduire à des retraits très différents.

Les deux courbes de densités relatives se coupent à $\sigma_{h/2} = 460$ MPa, soit un peu moins de $\sigma_{sup} = 600$ MPa pour un échantillon cylindrique de 8 mm de hauteur et de diamètre. Pour une pression de compaction $\sigma_{sup} = 600$ MPa, les densités à cru des deux matériaux étant quasi égales ($d_{WC} = 69$ % ; $d_{X120Mn12} = 71$ %), les retraits seraient presque identiques dans le cas où la densification serait totale.

b. Etude du déliantage du monomatériau acier X120Mn12

i. Kenolube : composition, propriétés et déliantage

Le Kenolube est un lubrifiant mis au point par Höganäs comprenant 20-25 %m. de stéarate de zinc (formule brute : $(CH_3-(CH_2)_{16}-COO)_2/Zn^{2+}$; $T_{fus} = 120-122^\circ C$) et 75-80 % d'Acrax

(cire amide de formule brute : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$; $T_{\text{fus}}=140-144^\circ\text{C}$). La température de fusion du Kenolube est comprise entre 100 et 140°C [HWA'92]. Le Kenolube est généralement utilisé pour les superalliages à base cobalt et les matériaux ferreux. Il permet d'obtenir une meilleure densité à cru qu'avec un lubrifiant classique [BER'01, HAU'05]. Dans le cas des superalliages à base cobalt, les matériaux possèdent alors une moins bonne tenue qu'avec de l'Acrawax pur, mais elle est suffisante après une compression à 800 MPa pour une manipulation des pièces (résistance à cru de 5-10 MPa) et pour l'usinage à cru (résistance à cru supérieure à 20 MPa) [HAU'05, MAR'04].

A l'état pur, le Kenolube se décompose à 90 % entre 250 et 500°C sous atmosphère neutre, oxydante ou réductrice, et à 100 % au-delà de 1000°C. Cette gamme de température est aussi valable pour le Kenolube inclus dans les comprimés [HWA'92].

La température à laquelle le Kenolube est éliminé à 50 % augmente beaucoup avec la vitesse de chauffe [SAH'02]. Avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, cette température est de 320°C, alors qu'elle est de 540°C pour une vitesse de chauffe de 30°C/min. La densité à cru fait aussi augmenter cette température (de 320°C pour une densité de 88 % à 390°C au-delà d'une densité de 91 %) [SAH'02].

Pour un échantillon de poudre de fer + 0,8 %m. de Kenolube comprimé à 78 %, un déliantage à 20°C/min jusqu'à 550°C pendant 15 min est presque complet sous atmosphère hydrogénée (-0,79 %m.) et sous atmosphère neutre (-0,75 %m.) [HWA'92]. La présence d'eau, avec ou sans hydrogène, provoque l'oxydation du matériau, mais permet d'éliminer plus de résidus. Ces résidus représentant environ 5 %m. du liant de départ sont composés majoritairement de ZnO. La réduction de ZnO, puis la volatilisation du zinc se produisent vers 1000°C [EUD'72, WAR'77].

ii. Etude du déliantage par ATG

Afin d'obtenir des données plus précises sur le déliantage du Kenolube dans l'acier X120Mn12, nous avons étudié par ATG les pertes de masse consécutives au chauffage d'un échantillon comprimé à 600 MPa à 5°C/min sous He-4 %vol. H₂ entre 20 et 900°C.

La figure 77 met en évidence l'élimination du Kenolube avec une perte de masse d'environ 0,8 %m., teneur initiale en liant organique. Elle se déroule en deux étapes, l'une centrée à 245°C et l'autre à 325°C. La première étape, de 140 à 265°C devrait correspondre au craquage des longues chaînes carbonées du stéarate de zinc [HWA'92] et la deuxième étape, de 265 à un peu plus de 500°C, à l'élimination de la cire amide (Acrawax). A 900°C, le seul résidu présent devrait être l'oxyde de zinc.

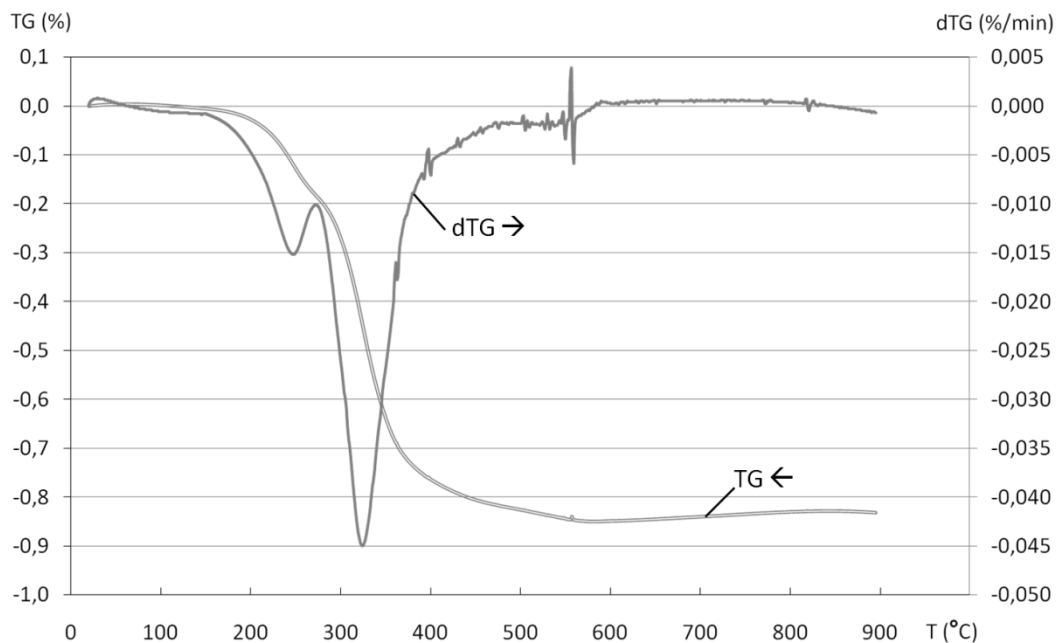


Figure 77 : Perte de masse (TG) et vitesse de perte de masse (dTG) d'un échantillon d'acier X120Mn12 comprimé à 600 MPa, sous He-4 %vol. H₂ (5°C/min)

Par la suite, les échantillons monomatériaux de X120Mn12 seront déliantés sous He-4 %vol. H₂ à 5°C/min jusqu'à 550°C, puis maintenus pendant 1h à 550°C. Il est conseillé de réaliser ce déliantage dans un four muni d'un condenseur lors d'une étape préalable au frittage. En effet, le craquage du stéarate de zinc provoque la formation et l'évaporation de longues chaînes carbonées qui se condensent dans les zones froides du four. Dans un appareillage aussi sensible qu'un dilatomètre, l'obstruction de tuyaux de gaz menacerait la bonne conduite de l'essai.

c. Etude du frittage du monomatériau acier X120Mn12

i. Essais préliminaires à haute température

Pour vérifier si le mélange de poudre sans carbone préalliée atomisée à l'eau et de graphite se comporte comme la poudre préalliée complète, nous avons réalisé des cycles de frittage à haute température par dilatométrie et par analyses thermiques (figure 78 et figure 79).

Pour l'analyse dilatométrique, environ 2,5 g de mélange de poudres de ((X120Mn12 sans carbone+1,2 %m. C_{graphite}) + 0,8 %m. Kenolube) ont été comprimés à 600 MPa dans une matrice cylindrique de 8 mm de diamètre, pour atteindre une densité de 5,65 (71 %). L'échantillon a été délianté pendant une heure à 550°C. Il possédait alors une densité à cru de 5,55 (70 %). L'échantillon a ensuite été chauffé à 5°C/min sous hélium hydrogéné jusqu'à

1450°C, puis maintenu pendant 60 min. L'échantillon a conservé sa forme initiale alors qu'il a subi un traitement thermique à une température supérieure à 1375°C, la température de liquidus du X120Mn12 (tableau 16).

Pour les analyses thermiques (ATD, ATG), 180 mg de poudre déliantée d'acier X120Mn12 ont été introduits dans un creuset en alumine de 100 µL. Le cycle se composait d'une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1565°C sous hélium hydrogéné. Après un palier de 30 min, l'échantillon a été refroidi à 5°C/min.

La section isoplèthe du système C-Fe-Mn en fonction de la teneur en carbone (figure 70), le diagramme binaire stable du système Fe-Mn (figure 71) et la fraction volumique des phases en fonction de la température (figure 72) de la page 104 sont utilisés pour l'interprétation de la courbe dilatométrique (figure 78). Cette courbe se décompose en quatre étapes :

➤ Etape ① : de 20 à 600°C

La première étape ne correspond qu'à la dilatation thermique du matériau poreux. La pente mesurée est de $13,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ce qui est bien plus faible que le coefficient de dilatation du matériau dense ($20,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à 500°C [BÖH'09]).

➤ Etape ② : de 600 à 700°C

A partir de 600°C, le retrait en phase α débute. On observe alors un retrait de 0,1 % jusqu'à 700°C, température à laquelle le retrait s'interrompt en phase γ , comme pour le matériau base Fe du bimatériau modèle (cf. partie A III.3.b.i).

➤ Etape ③ : de 700 à 1085°C

A partir de 700°C, le retrait est compensé par la dilatation thermique jusqu'à 810°C. D'après la littérature, le carbone commence à diffuser à partir de 700°C [MUR'84].

A partir de 810°C, on observe une dilatation jusqu'à 1085°C. La pente mesurée entre 850 et 950°C est de $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et elle passe à $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ entre 950 et 1050°C. Le changement de pente intervient vers 930°C, température à laquelle le X120Mn12 passe du domaine $\gamma + \text{M}_3\text{C}$ au domaine γ (figure 70), ce qui montre que le carbone a diffusé dans la matrice Fe-Mn.

➤ Etape ④ : de 1085 à 1450°C

A partir de 1085°C, le retrait du matériau reprend. La vitesse de retrait est maximale entre 1175 et 1320°C, et environ égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ } \%/ \text{min}$. A la fin du palier, la vitesse de retrait n'est pas nulle : un temps de palier plus long permettrait une meilleure densification.

Parallèlement, l'ATG montre, qu'entre 1000 et 1300°C, l'échantillon subit une perte de masse de 2,5 %m. (figure 79a). Ceci pourrait correspondre à une décarburation et à la réduction des

oxydes internes de l'acier X120Mn12. De plus, dans cette gamme de température, l'oxyde de zinc résiduel de la décomposition du Kenolube est réduit par l'hélium hydrogéné [EUD'72, WAR'77]. La volatilisation du zinc ainsi formé engendre une perte de masse supplémentaire. A partir de 1300°C, l'échantillon perd à nouveau de la masse jusqu'à 1565°C. Après refroidissement, la perte de masse totale atteint plus de 10 %. D'après la littérature, le matériau est très décarburé et du manganèse s'est volatilisé à haute température [HAN'01]. D'après la courbe ATD (figure 79b), le liquide apparaît aux alentours de 1450°C (cf. annexe 5). Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle qui était attendue pour le X120Mn12 (1200°C, tableau 16). En revanche, elle correspond à la température d'apparition du premier liquide pour la composition Fe-12%Mn sans carbone (figure 72). Dans cet essai, dès 1200°C, l'échantillon serait donc fortement décarburé et aurait perdu une quantité non négligeable de manganèse par volatilisation.

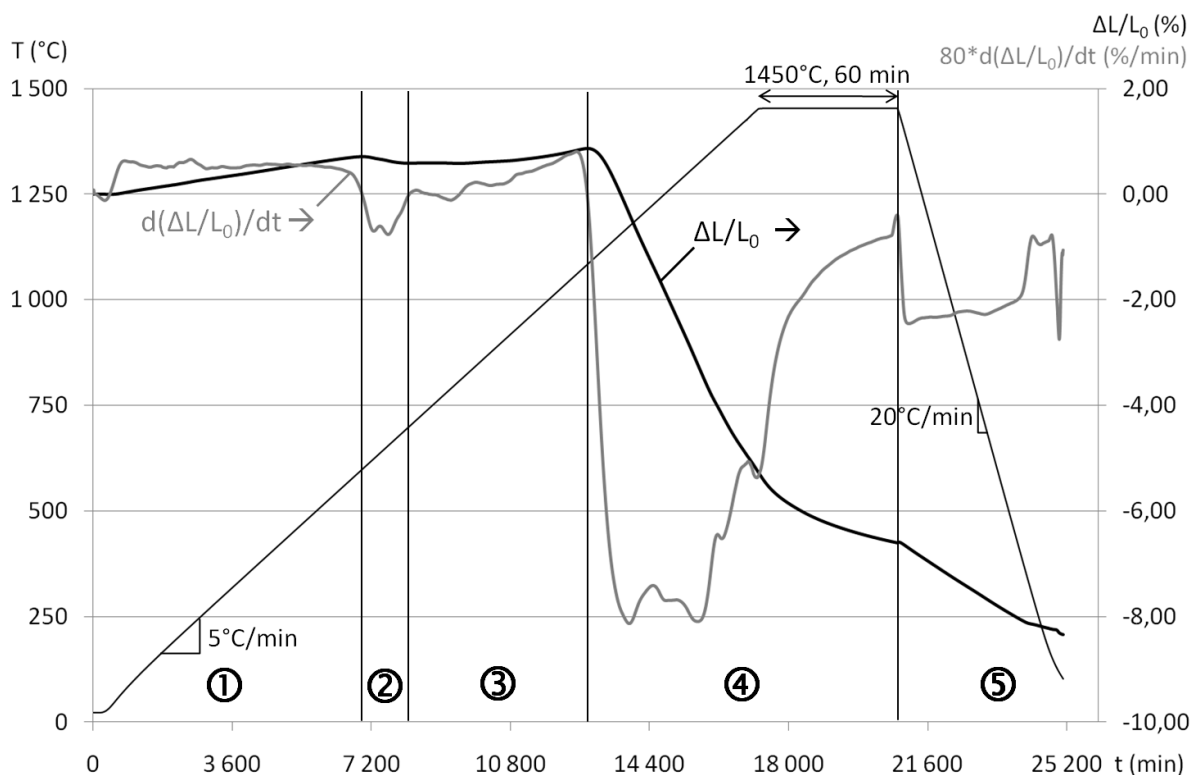


Figure 78 : Courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) et de vitesse de retrait $d(\Delta L/L_0)/dt$ pour un échantillon d'acier X120Mn12 correspondant à une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1450°C, d'un palier de 60 min puis d'un refroidissement à 20°C/min sous hélium hydrogéné

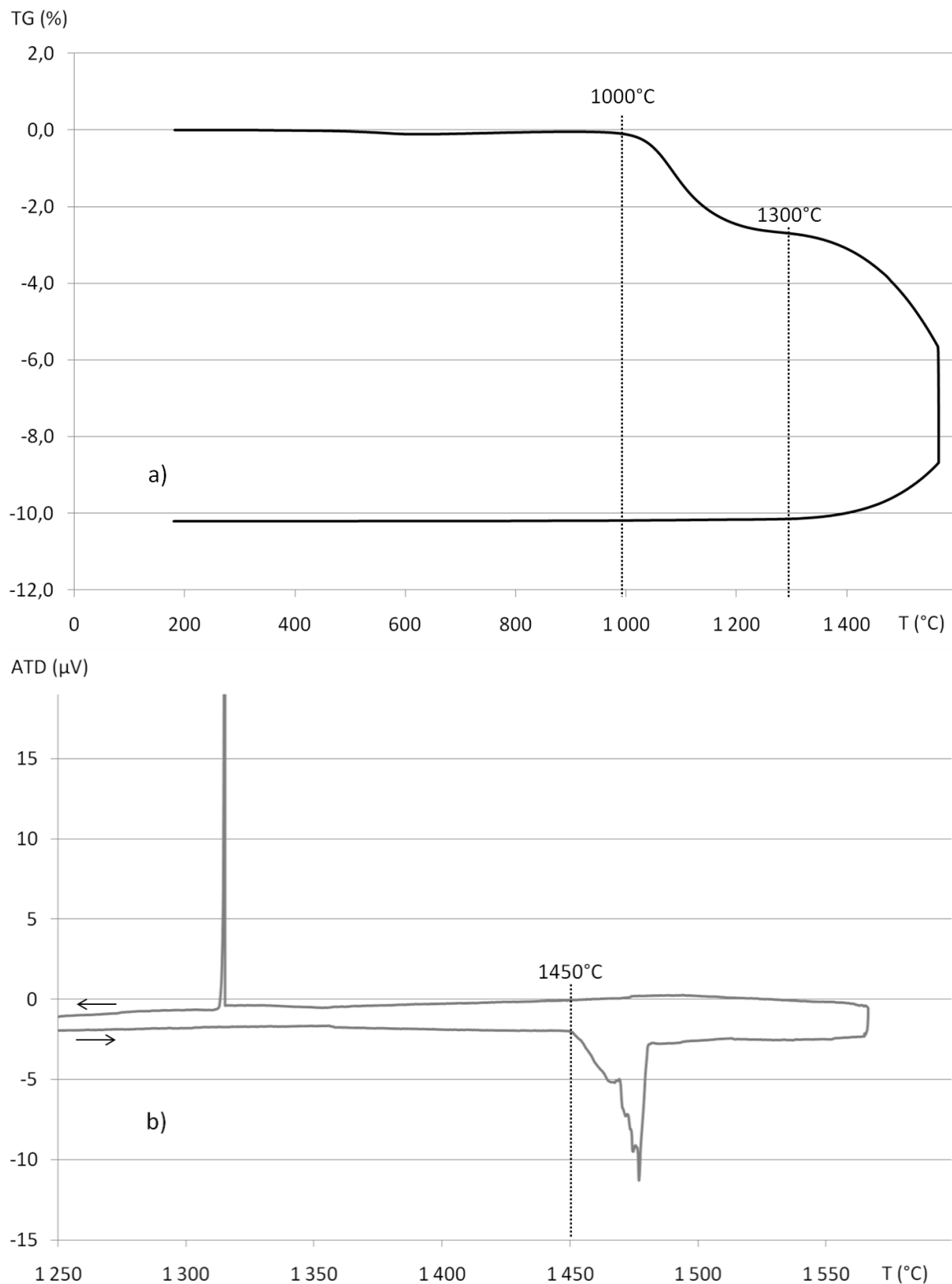


Figure 79 : Analyses a) thermogravimétrique (TG) et b) thermique différentielle (ATD) du mélange de poudres d'acier X120Mn12 sans carbone et de graphite préalablement délianté – Montée en température à 5°C/min jusqu'à 1565°C, palier de 30 min à 1565°C, puis refroidissement à 5°C/min sous hélium hydrogéné

➤ Etape ⑤ : refroidissement de 1450°C à la température ambiante

Le retrait final après refroidissement, quasi isotrope, est d'environ 8,5 % et la densité de 6,94 soit 88 % (perte de masse de 4 %). La dureté du matériau après frittage est de 115 ± 5 HV 50.

L'essai « haute température » a permis d'identifier les différentes étapes qui se produisent au cours du frittage de l'acier X120Mn12. De plus, cet essai nous a permis de fixer une limite pour la température de frittage. En effet, au-delà de 1300°C, la perte de masse devient très importante, probablement à cause d'une grande volatilisation du manganèse et de la perte du carbone. 1300°C semble donc être une température maximale de frittage à condition de limiter la décarburation. Nous avons observé que l'alliage, pour des températures supérieures à 1200°C, se comporte comme un alliage très appauvri en carbone. Nous reviendrons sur ce point dans les paragraphes suivants.

ii. Etude du frittage à 1300°C pendant une heure

➤ Etude du frittage par dilatométrie

Deux atmosphères de frittage ont été étudiées dans le dilatomètre : l'argon et l'hélium hydrogéné à 4 %vol. (figure 80). Les courbes de retrait suivent la même évolution, quelle que soit l'atmosphère utilisée, même si les amplitudes de déplacement peuvent différer. Le retrait final identique et quasi isotrope est de 6,5 % après refroidissement pour un frittage à 1300°C pendant une heure. La perte de masse ne dépend pas de l'atmosphère utilisée et est de 3,2 %m. La densité finale est de 6,65 (84 %). La dureté du matériau après frittage est de 110 ± 5 HV 50.

➤ Microstructure du monomatériau X120Mn12 fritté

La microstructure de l'acier X120Mn12 fritté présente une porosité arrondie comprise entre 1 et 20 μm répartie de manière homogène (figure 81). Nous distinguons une structure aciculaire (deux nuances de gris sur la figure 81). Des analyses ponctuelles par EDX sur ces deux zones ne montrent pas de différences notables de composition (tableau 18). L'échantillon fritté possède une teneur plus faible en manganèse que la poudre de départ, ce qui confirme notre hypothèse de volatilisation du manganèse à haute température.

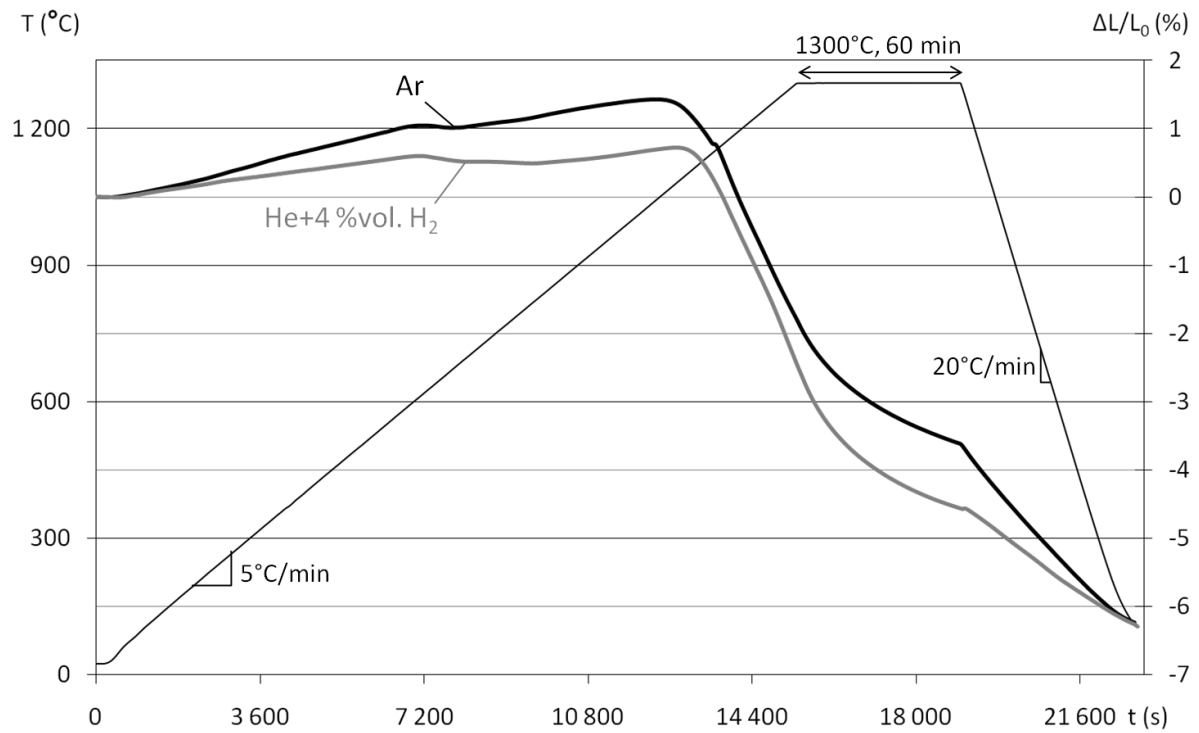


Figure 80 : Comparaison des courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) pour le monomatériau (acier X120Mn12 sans carbone+graphite) préalablement délianté suivant deux atmosphères, Ar et He+4 %vol. H_2
Frittage réalisé à 5°C/min jusqu'à 1300°C

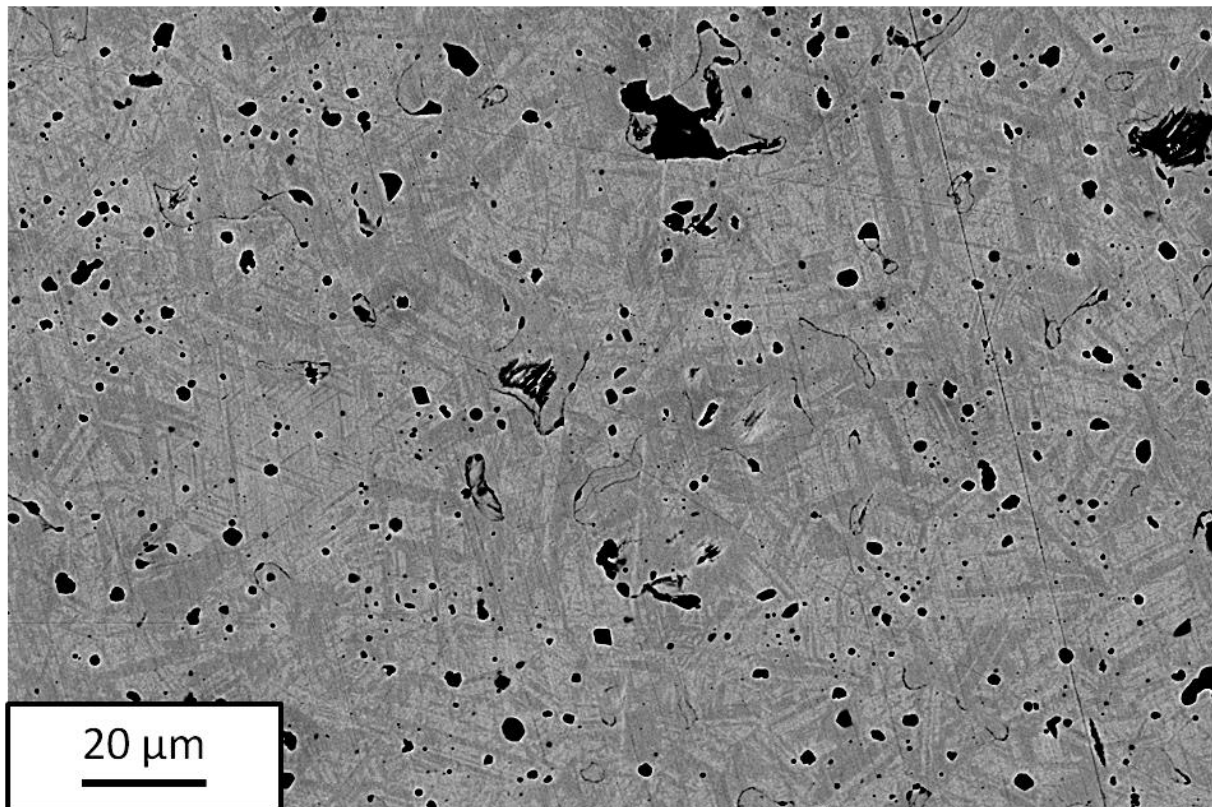


Figure 81 : Micrographie BSE du monomatériau X120Mn12 fritté sous hélium hydrogéné à 1300°C pendant 60 min

Tableau 18 : Composition massique par EDX des différentes zone de l'acier X120Mn12 fritté (sans quantification du carbone)

	Cr	Fe	Mn	Si
Zone claire	1,8	82,6	14,9	0,7
Zone foncée	2,0	82,6	15,0	0,5
Poudre de départ	1,67	82,2	15,8	0,3

Une analyse DRX sur cet échantillon montre que le matériau fritté possède les mêmes phases que la poudre de départ : (α Fe), γ et ϵ (figure 82). Aucun carbure n'a pu être mis en évidence par DRX, ce qui confirme une forte décarburation du matériau. La microstructure observée pourrait être due à des changements de phases γ/ϵ [TSU'90].

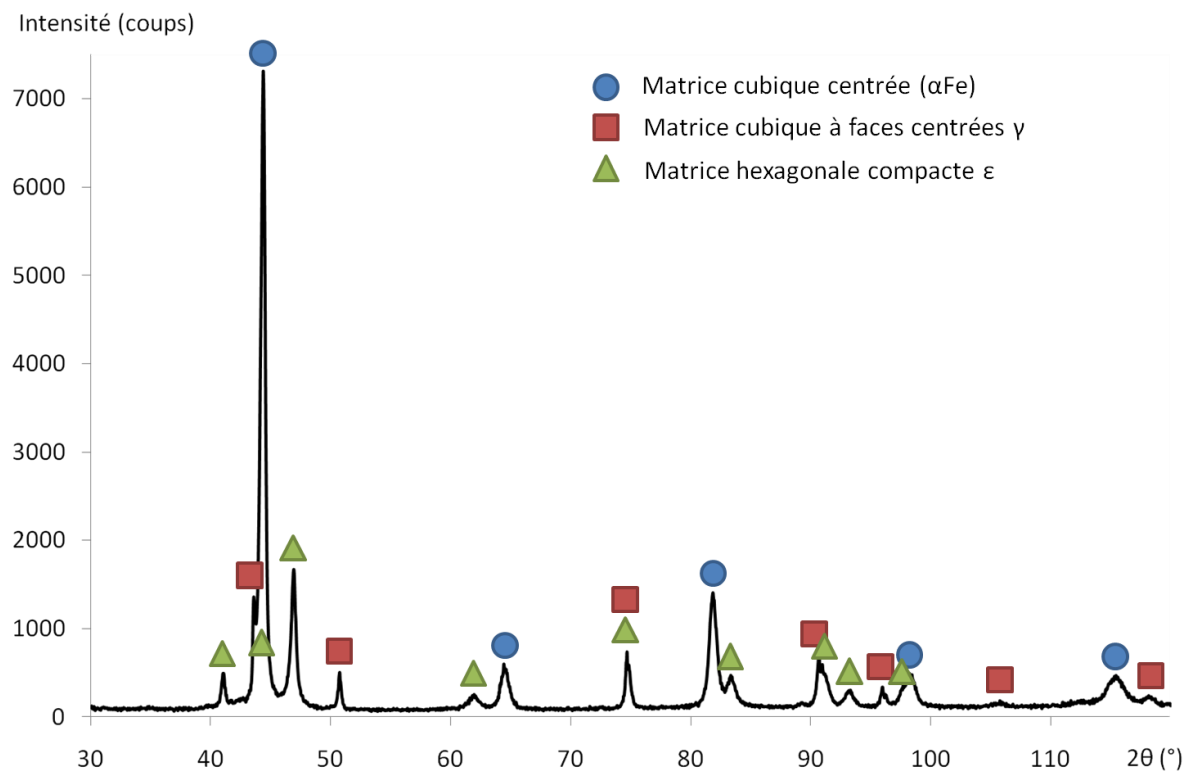


Figure 82 : Diffractogramme du monomatériau X120Mn12 fritté sous hélium hydrogéné à 1300°C pendant 60 min (réalisé avec un tube au cuivre et un monochromateur)

iii. Conclusion

Le tableau 19 résume les résultats obtenus pour les monomatériaux base WC et X120Mn12 pour un frittage à 1300°C pendant une heure. Il montre que les variations dimensionnelles se produisent avec :

- des températures de début de retrait assez proches : elles sont de 1100°C et 1085°C pour les monomatériaux base WC et X120Mn12 respectivement ;

- des vitesses de retrait maximales différentes : les vitesses de retrait maximales sont de 1,35 %/min et 0,10 %/min pour les monomatériaux base WC et X120Mn12 respectivement ;

- des échelles de temps différentes : le retrait est deux fois plus long pour le matériau X120Mn12 comparé au matériau base WC ;

- des amplitudes différentes : le retrait final est de 10,3 % pour le monomatériau base WC et de 3,2 % pour le monomatériau X120Mn12 ;

Ces trois derniers points peuvent être à l'origine de contraintes mécaniques fortes à l'interface et seront à prendre en compte lors du cofrittage des deux matériaux.

Tableau 19 : Résultats obtenus pour le frittage des monomatériaux à 1300°C pendant 60 min

	Monomatériau base WC	Monomatériau X120Mn12
d_0	69 %	71 %
Température à laquelle la vitesse de déliantage est maximale	360°C	325°C
Température de début de retrait	1100°C	1085°C
Température à laquelle la vitesse de retrait est maximale	1245°C	1175-1300°C
Vitesse de retrait maximale	1,35 %/min	0,1 %/min
Temps de retrait	≈1 h	≈2 h
Retrait final	10,3 %	3,2 %
d_f	94 %	84 %
Dureté	930±60 HV 50	110±5 HV 50
Aspect microstructural	Porosité de forme irrégulière (2-20 µm) répartie uniformément – Grains WC peu facettés dans un liant riche en fer	Porosité arrondie (1-20 µm) répartie uniformément – Microstructure aciculaire
Phases en présence	(αFe), WC, M ₆ C (traces)	(αFe), γ, ε

Les essais préliminaires de frittage ont permis de fixer une température maximale de frittage de 1300°C au-delà de laquelle le manganèse du matériau se volatilise. Cependant, dès 1200°C, la composition de l'acier X120Mn12 a déjà très fortement évoluée d'après l'ATG car, dans les conditions des essais précédents, le matériau se comporte comme s'il n'avait plus de carbone d'après l'ATD. Cette perte de carbone sera à prendre en compte dans les essais sur les bimatériaux.

Enfin, quelle que soit l'atmosphère de frittage, le matériau ne se densifie pas au-delà de 85% à 1300°C.

3. Etude des bimatériaux

Les essais sur les bimatériaux ont été réalisés à l'occasion du stage de longue durée au laboratoire SIMAP d'un étudiant de 2^{ème} cycle (Uğur Mersin, université d'Izmir, Turquie). Ils prennent en compte l'enjeu de limiter les pertes de carbone et de manganèse de l'acier X120Mn12 au cours du frittage par trois techniques :

- Frittage naturel dans un four à résistor graphite pour limiter la décarburation ;
- Chauffage par induction ultra-rapide pour limiter la perte de matière (carbone et manganèse) ;
- Frittage par SPS dans une matrice graphite pour réaliser un frittage à basse température (moins de perte de matière) dans un environnement qui limite la décarburation.

Pour les deux premières techniques, il est nécessaire de déliantier les bimatériaux avant frittage. Or, après un déliantage d'une heure à 550°C sous hélium hydrogéné, les bimatériaux bicouches sont fissurés à l'interface. Un déliantage d'une heure à 550°C suivi d'un pré-frittage à 1000°C pendant 10 min sous hélium hydrogéné permet d'obtenir un bimatériau qui présente une cohésion suffisante pour subir l'étape de frittage.

Pour le frittage par SPS, nous sommes partis de poudre préalablement déliantée.

a. Techniques de frittage

i. Frittage naturel dans un four à résistor graphite

Ce four de frittage est utilisé pour des échantillons qui nécessitent d'avoir un équilibre entre la teneur en carbone de l'échantillon et celle de l'atmosphère, comme les carbures cémentés (annexe 11). L'utilisation de ce four, pour nos échantillons, peut permettre de conserver la teneur initiale en carbone de l'acier X120Mn12 et du matériau base WC.

ii. Frittage par induction

Le frittage par induction permet un frittage ultra-rapide en moins de 10 min (annexe 12). Ceci limite la perte de matière (carbone, manganèse) et conduit au maintien de microstructures ultrafines. De plus, selon la géométrie, les propriétés électriques, le positionnement de l'échantillon, ou encore la fréquence appliquée, il est possible de réaliser un chauffage sélectif. L'appareillage utilisé pour le frittage par induction est un dispositif rudimentaire : la température n'est pas très bien contrôlée, et la régulation thermique s'effectue manuellement.

iii. Frittage par SPS

Cette méthode permet un frittage rapide ($100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) à des températures plus basses qu'un frittage naturel, ce qui limite la perte de matière (carbone, manganèse). De plus, le frittage est effectué dans une matrice en graphite qui va permettre de réduire la décarburation des échantillons (annexe 13). Enfin, la pression appliquée améliore la densification par rapport à un frittage naturel pour des températures équivalentes.

La température du palier de frittage est reproductible, mais non-représentative de l'ensemble de l'échantillon. En effet, elle est mesurée par un pyromètre à la surface de l'échantillon, et n'est donc pas représentative de la température au cœur de l'échantillon.

b. Microstructures des bimatériaux acier X120Mn12/base WC

i. Couche acier X120Mn12

La microstructure de l'acier X120Mn12 s'avère très dépendante de la température de frittage. Différentes microstructures ont été observées sur un même échantillon, (figure 83). Cet échantillon fritté par induction n'a pas été bien centré par rapport aux spires, ce qui a causé un gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. Grâce à l'ensemble des essais réalisés par les trois techniques de frittage, nous pouvons distinguer trois cas :

- 1^{er} cas : la température de frittage est trop basse : les grains de poudre initiaux sont visibles, il y a une forte ségrégation du manganèse provenant de l'atomisation des poudres (figure 83a, figure 84) ;
- 2^e cas : la température de frittage est intermédiaire : il y a une répartition de la ségrégation du manganèse, mais le temps est trop court pour bien densifier et homogénéiser le matériau (figure 83b)
- 3^e cas : la température de frittage est trop élevée : il y a eu beaucoup de liquide ; la ségrégation du manganèse est causée par ce liquide (figure 83c, figure 85).

Les échantillons d'acier X120Mn12 frittés à une température trop élevée possèdent une microstructure qui traduit la présence d'une phase liquide au cours du frittage. La décarburation, si elle a eu lieu, est plus limitée que dans le cas du frittage dans un dilatomètre, puisque le liquide est ici présent avant 1300°C .

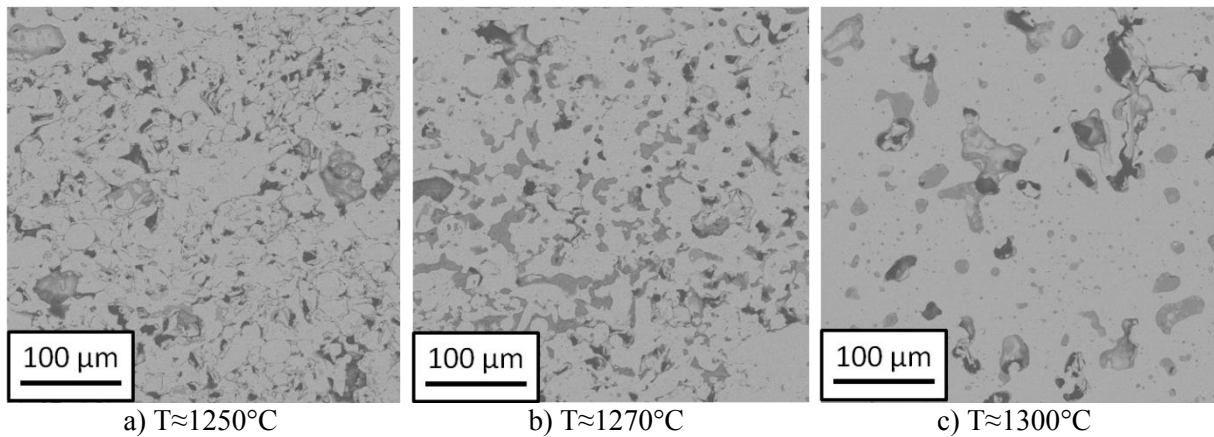


Figure 83 : Micrographies de trois zones d'acier X120Mn12 dont le frittage par induction est très hétérogène (densité moyenne de 82 %)

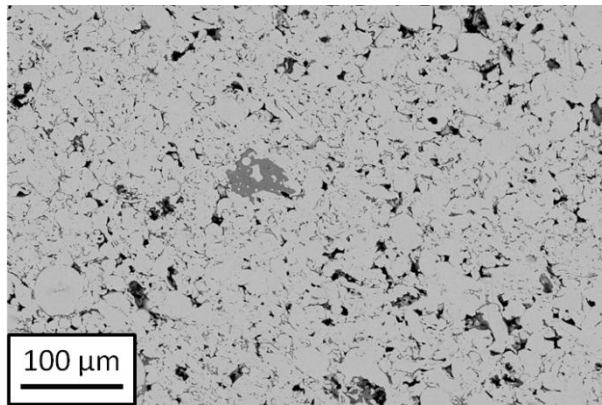


Figure 84 : Micrographie de l'acier X120Mn12 fritté par SPS
T ≈ 1220°C, t = 1 min 20 (d = 85 %)

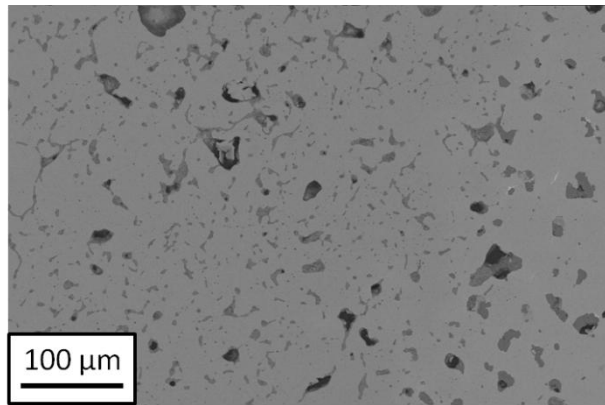


Figure 85 : Micrographie de l'acier X120Mn12 fritté dans un résistor en graphite
T = 1290°C, t = 1h (densité non déterminée)

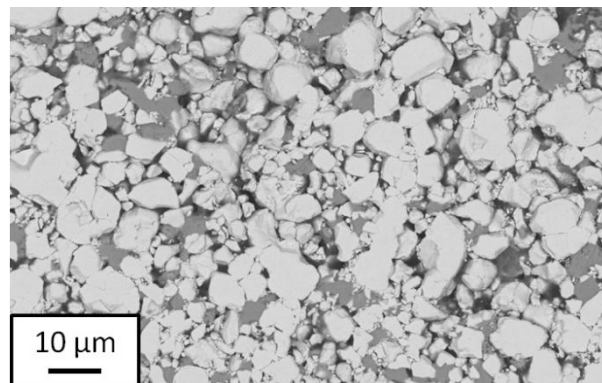


Figure 86 : Micrographie de l'échantillon base WC fritté par SPS
T = 1150°C, t = 3 min 40 (densité non déterminée)

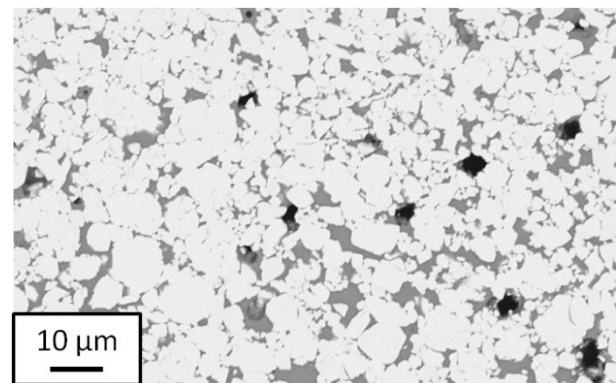


Figure 87 : Micrographie de l'échantillon base WC fritté dans un résistor en graphite
T = 1280°C, t = 10 min (densité non déterminée)

ii. Couche base WC

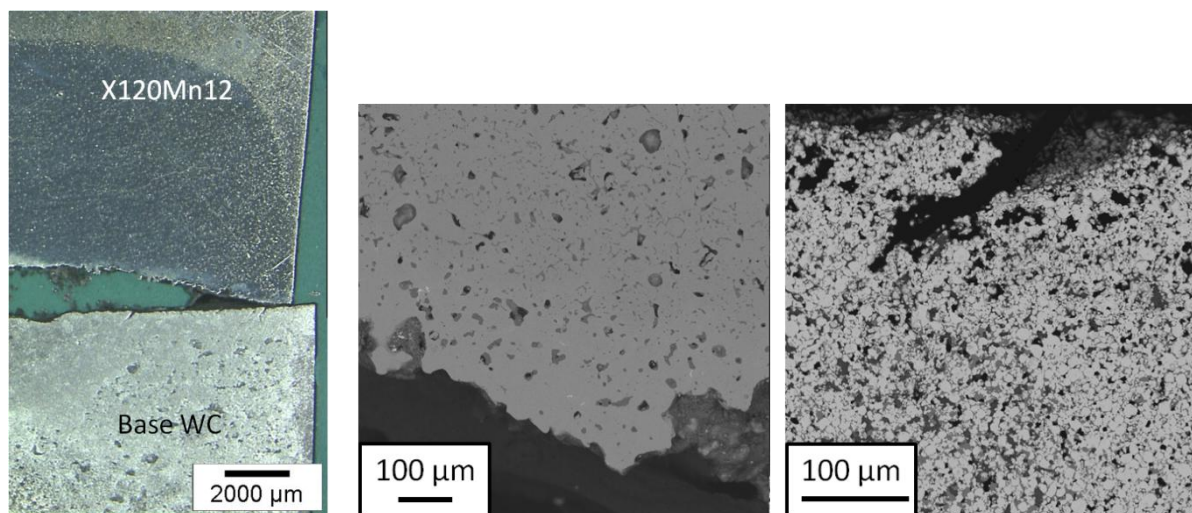
La microstructure obtenue par SPS traduit un manque de phase liquide dans l'échantillon (figure 86). La température de 1150°C, même en procédé SPS, est trop faible pour parvenir à fritter le matériau base WC dans un temps aussi court (10 min). La microstructure de

l'échantillon fritté dans un résistor en graphite est comparable à celle que l'on obtient dans un dilatomètre (figure 87, cf. Partie A).

iii. Interface X120Mn12/base WC

➤ Interface plane type bicouche

Quelle que soit la technique de frittage employée, nous avons observé une rupture au niveau de l'interface acier X120Mn12/base WC. La rupture s'est produite avant l'étape de frittage pour l'échantillon fritté dans un résistor en graphite, ce qui explique cette forte courbure au niveau de l'interface (figure 88). Lorsque la rupture s'effectue lors du frittage ou du refroidissement, la phase M_6C est présente à l'interface sur une épaisseur importante en très peu de temps, suivant le mécanisme de formation décrit dans la partie A (figure 89). Dans tous les cas, la rupture se produit près de l'interface dans la couche base WC, plus dure et fragile qui subit un retrait plus élevé lors du frittage.



a) Vue globale de l'interface b) X120Mn12 près de l'interface c) Base WC près de l'interface

Figure 88 : Micrographies de l'échantillon bicouche fritté dans un résistor en graphite

T=1290°C, t=1h

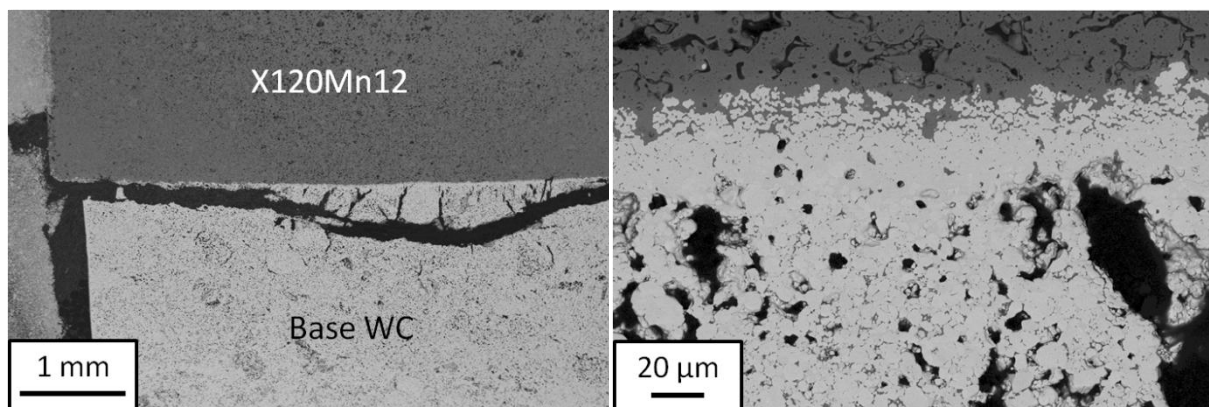


Figure 89 : Micrographies de l'échantillon bicouche fritté par induction

T=1250°C, t=5 min

➤ Interface inserts/matrice

Pour éviter la séparation des deux couches lors du frittage et étudier les phénomènes à l'interface, nous avons choisi de travailler avec une matrice d'acier X120Mn12 comportant des inserts de base WC.

Les inserts ont été préparés à partir de pastilles de poudres de faible épaisseur (quelques millimètres). Ces pastilles ont été concassées en morceaux de quelques millimètres qui constituent les inserts. Ces inserts ont été préalablement déliantés à 360°C puis pré-frittés à 1050°C sous hélium hydrogéné (4 %vol.). Les inserts ont été introduits dans la matrice de compression avec la poudre de X120Mn12, en prenant garde de bien espacer les inserts entre eux. Les échantillons ont ensuite été frittés par les différentes techniques.

Nous pouvons séparer les microstructures observées en trois catégories :

- Pour un temps de palier court à une température inférieure à 1280°C, nous n'observons pas de nouvelle phase entre la matrice et les inserts et l'interface est plus ou moins cohésive (figure 90 et figure 91) ;
- Pour un temps de palier d'une heure à 1290°C, si le contact matrice/insert est mauvais, aucune phase ne se forme à l'interface (figure 92a et b). Ce mauvais contact peut être causé lors de la compression. En effet, d'après les travaux de modélisation de la compression de Yann Le Guennec [LEG'10], la forme des inserts a une influence sur la répartition de la densité à cru. Les inserts sphériques produisent le moins de perturbations, alors que le champ de densité est fortement perturbé par des inserts de géométries convexes ou ayant des surfaces parallèles aux parois de la matrice ;
- Pour un temps de palier d'une heure à 1290°C, si il y a un contact matrice/insert, on observe la formation d'un front de phase M_6C suivant le mécanisme décrit dans la partie A (figure 92a et c).

iv. Conclusion

En étudiant les différentes microstructures obtenues pour l'acier X120Mn12, nous avons constaté une perte de carbone limitée avec ces techniques (moins de 1 %m., température de d'apparition du premier liquide cohérente avec le diagramme). Par contre, nous sommes en présence d'une forte ségrégation du manganèse dans le X120Mn12, et un traitement thermique d'homogénéisation serait nécessaire après le frittage.

Concernant l'interface X120Mn12/base WC, nous avons un compromis à déterminer entre mauvais contact entre les matériaux et formation de la phase M_6C . Selon les applications

visées, la formation de la phase M_6C n'est pas forcément néfaste, car elle permet un renforcement « chimique » de la liaison entre la matrice et les inserts.

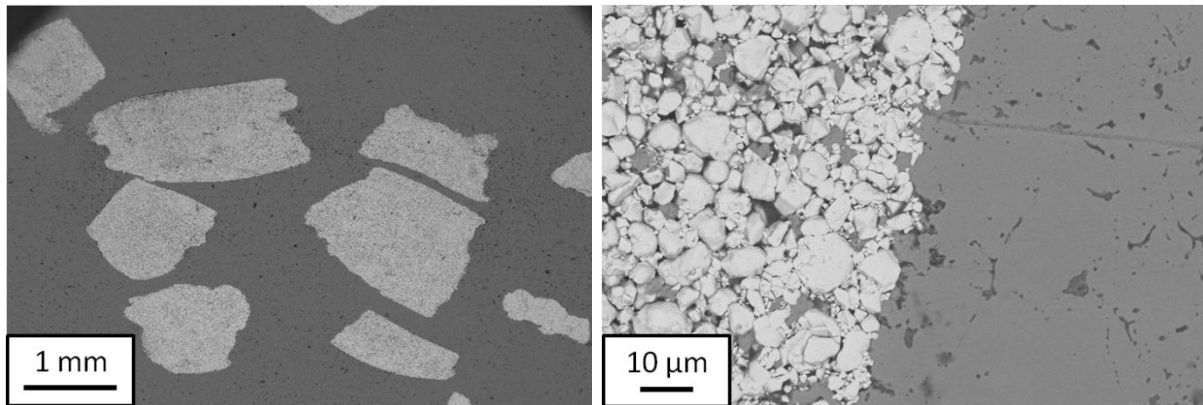


Figure 90 : Micrographies de l'échantillon bimatériel à inserts fritté par SPS
T=1150°C, t=3 min 40

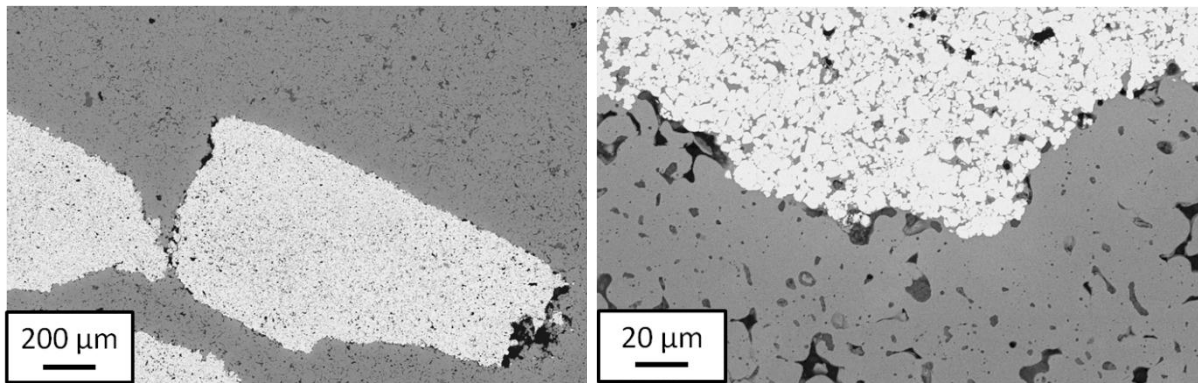
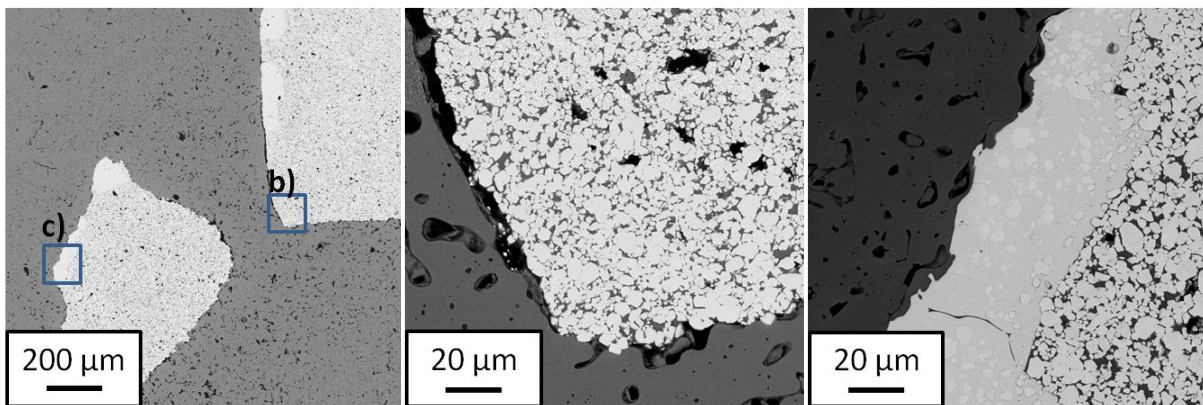


Figure 91 : Micrographies de l'échantillon bimatériel à inserts fritté dans un résistor en graphite
T=1280°C, t=10 min



a) Vue générale et repérage des zones b et c b) Absence de contact matrice/insert c) Contact matrice/insert : Formation de M_6C

Figure 92 : Micrographies de l'échantillon bimatériel à inserts fritté dans un résistor en graphite
T=1290°C, t=1h

4. Conclusion

L'objectif de cette étude était de mettre en application la méthode développée sur le matériau modèle dans la Partie A avec une nuance d'acier commerciale dans le but d'élaborer un multimatériau acier/carbure pour les pastilles anti-effraction. L'utilisation de l'acier X120Mn12 à la place du matériau base Fe a nécessité des études thermodynamique et bibliographique supplémentaires. Grâce à celles-ci, nous avons pu déterminer un cycle de frittage proche de ceux utilisés pour le matériau modèle base Fe/base WC. Nous avons ensuite conduit une étude sur le frittage du mélange de poudres constitutif de l'acier X120Mn12. Cette poudre a d'abord été analysée au MEB et par DRX. Nous avons constaté la présence d'oxydes et de ségrégation de manganèse dans les grains de poudres, qui sont autant de contraintes à prendre en compte pour l'étape de frittage (réduction et homogénéisation des poudres). L'étude du déliantage par ATG de cette poudre a montré que cette étape devait être conduite à une température plus élevée que celle du matériau base WC pour assurer l'élimination du liant Kenolube. L'étude du frittage du monomatériau X120Mn12 a mis en évidence une perte de masse importante engendrée au cours du frittage. Le taux de carbone diminue considérablement dans le matériau, ce qui entraîne l'augmentation de la température de liquidus, et par conséquent, de la température de frittage du matériau. De plus, un phénomène de volatilisation du manganèse est observé, ce qui implique des frittages rapides ou à plus basse température. Ces phénomènes sont présents dans le dilatomètre, quelle que soit le type d'atmosphère utilisée (argon ou hélium hydrogéné).

Pour limiter le risque de perte de matière (C, Mn) à cause de la présence d'oxydes et de matières oxydables, les essais sur les bimatériaux ont été conduits à l'aide de trois techniques de frittage différentes (frittage naturel en enceinte graphite, induction, SPS). Chacune remplit au moins un des objectifs suivants : réaliser un frittage rapide, réaliser un frittage à une température plus basse (limite la perte de matière) ou utiliser un environnement carboné (limite la décarburation). Ces trois techniques ont montré leur efficacité à limiter la décarburation du X120Mn12. Cependant, ce matériau présente encore une microstructure très hétérogène. Une étape d'homogénéisation (puis trempe et revenu) sera donc nécessaire après le frittage pour obtenir des caractéristiques proches de celles de l'acier X120Mn12 coulé. Pour les deux matériaux, la pression lors du frittage est recommandée pour atteindre une bonne densification à des températures plus basses. Les techniques de frittage les plus appropriées pour ce bimatériau seraient donc le frittage SPS ou le pressage isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressing). Enfin, au niveau de l'interface des deux matériaux, nous avons

notés trois comportements majeurs. Dans le cas où le temps et la température de frittage sont abaissés, les matériaux se comportent comme s'ils étaient frittés séparément. Si le temps et la température augmentent, deux phénomènes sont possibles. Lorsque le contact est mauvais entre les matériaux, soit par une hétérogénéité de densité à cru après compression due aux inserts, soit par des phénomènes d'oxydation, aucune phase ne se forme à l'interface. En revanche, si le contact est bien établi entre les deux matériaux, la phase M_6C se forme très rapidement à l'interface, et elle peut se former sur plus de 50 μm en moins de cinq minutes. L'effet néfaste de la phase M_6C est à nuancer pour ce matériau. En effet, dans le cas de l'architecture à inserts, la phase M_6C peut aussi jouer le rôle de renforcement chimique de la liaison entre les matériaux. De plus, le gonflement causé par la formation de la phase M_6C et la mise en compression des inserts qui en résulte peuvent être bénéfiques (possible durcissement du X120Mn12 près des inserts).

Les essais réalisés sont donc encourageants. Une étude systématique reste cependant à faire, que ce soit pour la compréhension des mécanismes ou pour rechercher un optimum pour le frittage.

II. Acier 1.4313/Stellite 6

Le couple de matériau étudié, acier/alliage base cobalt, compose d'ores et déjà la pièce industrielle de référence. L'acier, matériau à cœur, permet une bonne résistance mécanique, et l'alliage base cobalt, matériau de surface, possède une bonne résistance à l'usure et à la corrosion.

Le procédé actuel de fabrication de la pièce industrielle de référence implique un procédé long et très onéreux. L'objectif de cette étude est de réaliser la même pièce avec le même couple de matériau par frittage conventionnel. Ce procédé permettra de faire une ébauche de la pièce dès la compression et de faire le pré-usinage à cru en récupérant la poudre pour recyclage. Après frittage, l'usinage consistera uniquement en une mise aux cotes, ce qui sera bien moins coûteux en temps, en énergie et en matières utilisées.

Dans une première partie, nous allons décrire les propriétés des matériaux employés ainsi que celles de la pièce industrielle de référence. Puis nous allons comparer les études réalisées sur le frittage conventionnel des deux matériaux envisagés. Ensuite, l'ensemble de toutes les étapes du procédé d'élaboration par frittage conventionnel, de la fabrication du mélange de poudres au frittage, sera étudié sur chaque matériau pris séparément (« monomatériau »). Enfin, des essais de frittage de bimatériaux seront présentés.

1. Généralités

a. Compositions, propriétés et applications de l'acier 1.4313 et du Stellite 6

i. Acier 1.4313

L'acier 1.4313 (appelé aussi CA6-NM ou DIN X5CrNiMo13-4) est un acier martensitique résistant à la corrosion dont la composition se trouve dans le tableau 20 [MAT'08]. Sa teneur en nickel, associée à un faible taux de carbone, lui confère de meilleures propriétés aux niveaux de la soudabilité, la ductilité, la résistance à l'impact et à la fatigue, comparé aux autres grades d'acier martensitiques à 13 %m. Cr [KUB'09, MAT'08, SFS'09]. Développé dans les années 60 pour améliorer ce type d'aciers, il est utilisé dans des applications qui nécessitent une forte ténacité et une bonne résistance à la corrosion par le sulfure d'hydrogène ou l'eau de mer. Il est aussi très résistant aux phénomènes d'érosion-corrosion [MAT'08]. Ses domaines d'application les plus courants sont les composants de turbines hydrauliques et de pompes, aussi bien pour la production d'énergie que pour le transport de produits pétroliers [SFS'09].

Tableau 20 : Composition massique des alliages utilisés [DEL'07, MAT'08]

Alliage	C	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	W
1.4313	0 0,06	-	11,5 14,0	Base	0 1,0	0,4 1,0	3,5 4,5	0 0,04	0 0,03	0 1,0	-
Stellite 6	0,9 1,4	Base	26 32	0 3	0,9 1,25	0 1	0 3	0 0,03	0 0,03	0 1,5	4 6

Cet acier est élaboré par coulée. Avant traitement thermique, il possède une microstructure austénitique et martensitique, avec des traces de ferrite et quelques carbures [MEL'82]. Sa composition particulière permet de favoriser certaines propriétés selon le traitement thermique appliqué. Le traitement thermique le plus couramment employé se compose de deux ou trois étapes [METb'09, REM'09, SFS'09, THY'09]. La première étape, facultative, est un recuit, qui se déroule soit de 1000 à 1100°C [REM'09] soit à des températures plus basses, de 600 à 650°C [THY'09]. Le refroidissement se fait à l'air ou à l'eau. La deuxième étape est une phase d'austénitisation de 950 à 1070°C, suivie d'une trempe à l'huile ou à l'air, qui induira la formation de martensite dans le matériau. L'acier est ensuite revenu entre 520 et 620°C puis refroidi à l'air. Ce traitement thermique, proposé par différents auteurs, est en accord avec les normes applicables à cet acier (ASTM A743 et A757). La structure de l'acier se compose alors de martensite revenue et d'une faible quantité de ferrite résiduelle. Aucun de ces auteurs ne propose de temps de paliers, ceux-ci dépendant fortement des propriétés visées pour la pièce en 1.4313. Pour améliorer la dureté et la résistance mécanique, il est possible d'abaisser la température de revenu à 316°C [SFS'09]. Mais cette modification entraînera une résistance à l'impact divisée de moitié et une ductilité réduite de 12 % par rapport à celles de l'acier traité de façon classique.

ii. Stellite 6

Le Stellite 6 est un alliage Co-Cr-C-W dont la composition figure dans le tableau 20 [DEL'07]. Il possède une bonne résistance mécanique, une bonne dureté à haute température et une bonne résistance à la corrosion par les liquides. De plus, il résiste très bien à l'usure (glissement, abrasion) [GUY'81a, HAM'87, MCG'83, OPR'07]. Les applications les plus courantes des stellites sont dans les domaines du nucléaire, de l'aérospatiale et des turbines à gaz.

La microstructure du Stellite 6 consiste en une phase eutectique $\text{Co-M}_7\text{C}_3\text{-M}_{23}\text{C}_6$ incluse dans une matrice austénitique continue de solution solide à base cobalt [GUY'81a, OPR'07]. Le cobalt présente une structure hexagonale à température ambiante mais l'ajout d'éléments

comme le chrome ou le tungstène favorise une structure cubique à faces centrées (cfc). La matrice à base cobalt du Stellite 6 est donc le plus souvent cfc. Le chrome et le tungstène permettent la formation des carbures et renforcent la matrice en solution solide [MAR'04, NIN'05, OPR'07]. De plus, le chrome induit une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation.

Réalisé par coulée, le Stellite 6 possède une dispersion des carbures très grossière, organisés autour des grains d'environ 50 μm de diamètre [DEL'07], ce qui influe notablement sur les propriétés mécaniques de l'alliage. En effet, la résistance à l'abrasion dépend du taux de carbone, de chrome et de tungstène, et plus précisément, de la fraction volumique de carbures [GUY'82, HAM'87]. Pour de nombreux auteurs [GUY'81a, GUY'82, MAR'04, MEY'71, NIN'05], des carbures organisés aux joints de grains n'améliorent pas de façon notable la résistance à l'usure, au contraire d'une dispersion fine des carbures. L'alliage est moins ductile, très fragile, et s'usine très mal. La seule manière d'obtenir la dispersion homogène des carbures est de réaliser cet alliage par métallurgie des poudres. En revanche, Hamiuddin *et al.* [HAM'87] donnent leur préférence aux gros carbures pour leur résistance à l'usure.

iii. Comparaison des propriétés thermiques des deux matériaux

La comparaison des propriétés thermiques des deux matériaux est un bon guide pour anticiper les différences de comportement au cours du frittage et au refroidissement après frittage. Les coefficients de dilatation thermiques des deux matériaux sont assez proches (tableau 21) ce qui limitera les contraintes mécaniques à l'interface des deux matériaux, au cours du traitement thermique et du refroidissement.

Les températures d'apparition du premier liquide et de liquidus sont un moyen de déterminer une gamme de frittage commune. Plus de 200°C séparent les températures d'apparition du liquide entre l'acier et le stellite ce qui n'est a priori pas favorable au cofrittage (tableau 21).

Tableau 21 : Comparaison des coefficients de dilatation thermique et des températures de solidus et liquidus entre les deux matériaux envisagés [CES, DEL'07, KUB'09, OTU'08, REM'09, SFS'09]

Alliage	Coefficients moyens de dilatation thermique (10^{-6}°C^{-1})				Premier liquide (°C)	Liquidus (°C)
	100°C	200°C	300°C	400°C		
1.4313	10,5	10,9	11,3	11,6	1465-1490	1490-1530
Stellite 6	11,35	12,95	13,6	13,9	1260	1360

b. Pièce industrielle de référence

Pour analyser les caractéristiques de l'acier 1.4313 et du Stellite 6, trois échantillons ont été prélevés dans une pièce bimatériau industrielle : un échantillon au cœur de chaque couche acier et stellite et un échantillon à l'interface.

i. Acier 1.4313

L'acier 1.4313 de la pièce industrielle de référence possède une densité de 7,8 et une dureté de 290 ± 10 HV 50. Elaboré par coulée, il comporte une microstructure de martensite revenue avec une faible proportion de ferrite [METb'09, REM'09, SFS'09, THY'09].

Les micrographies au cœur de l'acier montrent une composition homogène, car aucun contraste chimique n'est visible (figure 93). Quelques analyses ponctuelles par EDX sur différentes zones de ce matériau confirment son homogénéité (tableau 22). La composition trouvée correspond aux données du fournisseur.

Tableau 22 : Composition massique de l'acier de la pièce industrielle de référence (analyses EDX)

Fe	Cr	Ni	Mn	Si
82	13	4	<1	<1

Afin de révéler la microstructure de l'acier, nous avons utilisé l'eau régale diluée (annexe 7). L'attaque chimique révèle une microstructure de type martensitique (figure 94), ce qui était attendu pour un acier 1.4313 élaboré par coulée.

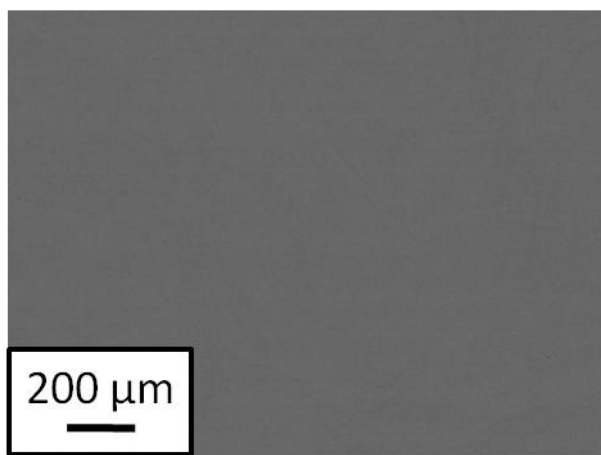


Figure 93 : Micrographie BSE au cœur de l'acier 1.4313 qui ne montre pas de ségrégation

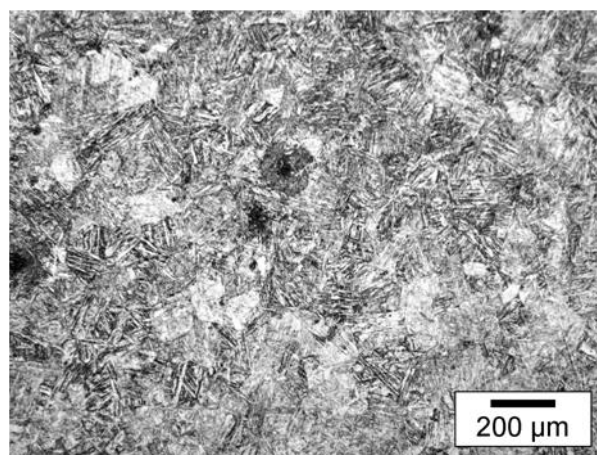


Figure 94 : Image au microscope optique de l'acier 1.4313 révéle à l'eau régale diluée montrant la structure martensitique

Le diffractogramme montre une microstructure de type ferrito-austénitique. Les pics correspondant à la martensite sont indiscernables sur ce diagramme, car confondus avec les pics principaux de la ferrite α et de l'austénite γ (figure 95).

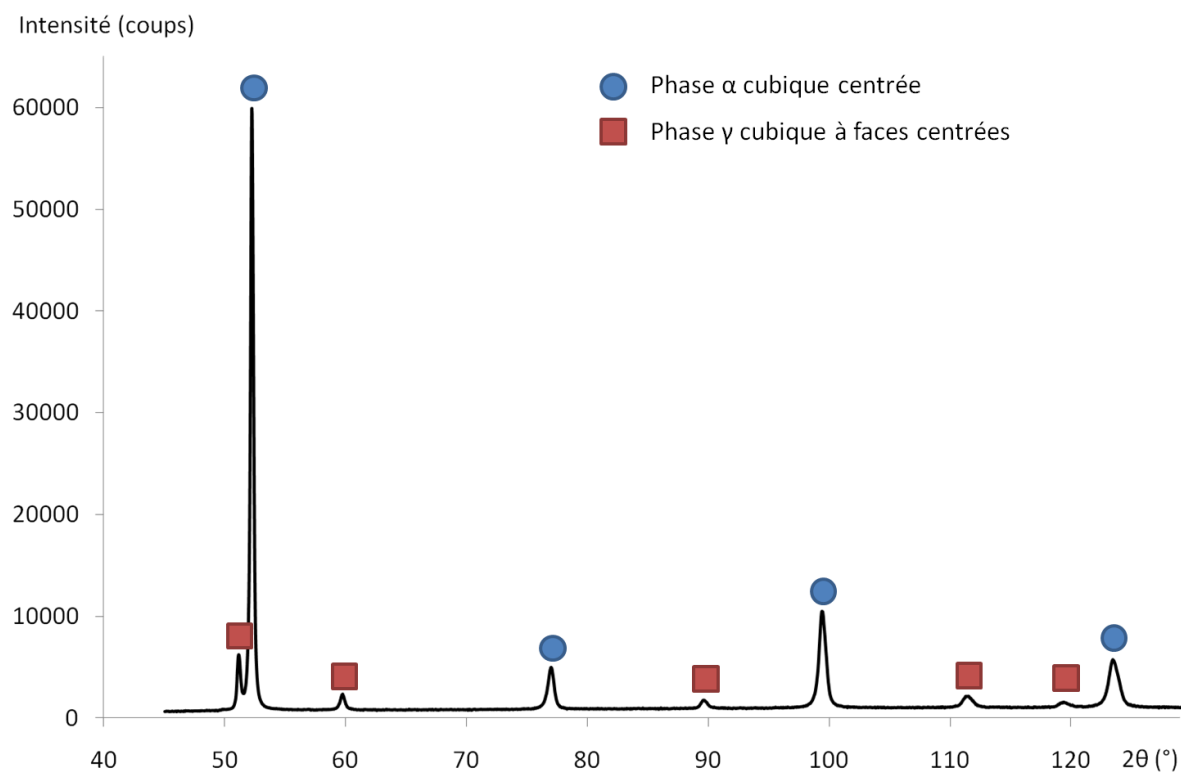


Figure 95 : Diffractogramme de l'acier 1.4313 de la pièce industrielle de référence

ii. Stellite 6

Le Stellite 6 de la pièce industrielle de référence a une densité de 8,4 et une dureté de 435 HV 50. D'après la littérature, les phases majoritaires du Stellite 6 sont la matrice à base cobalt cubique à faces centrées (cfc, γ) et les carbures primaires M_7C_3 [GUY'82, HAM'82, HAM'87, MCG'83, OPR'07]. D'autres phases minoritaires, comme la matrice à base cobalt hexagonale compacte (hc, ϵ) ou les carbures secondaires de type $M_{23}C_6$, M_6C ou $M_{12}C$ pourront être mis en évidence [GUY'82, HAM'82].

Les micrographies à cœur du Stellite 6 montrent la présence de particules gris-foncé dispersées dans une matrice plus claire (figure 96). Des analyses EDX montrent que la matrice est riche en cobalt, alors que les particules sont plus riches en chrome. Des analyses ponctuelles plus précises réalisées à la microsonde montrent que les particules gris-foncé sont des carbures de type M_7C_3 de composition moyenne $Co[Cr(+W)]_6C_3$ (tableau 23).

Tableau 23 : Composition massique des phases présentes dans le Stellite 6 de la pièce industrielle de référence (microsonde de Castaing)

Phase	C	Si	Cr	Fe	Co	Ni	W
Matrice	1	1	25	2	65	2	4
Carbures	9	0	77	0	12	0	2

Sur la micrographie (figure 96), il apparaît que les carbures possèdent un arrangement particulier. Les carbures les plus gros (2-3 μm) sont plutôt dispersés aléatoirement, alors que les plus fins (<1 μm) ont tendance à s'organiser en ligne. Enfin, il existe quelques porosités résiduelles dans cette couche (en noir).

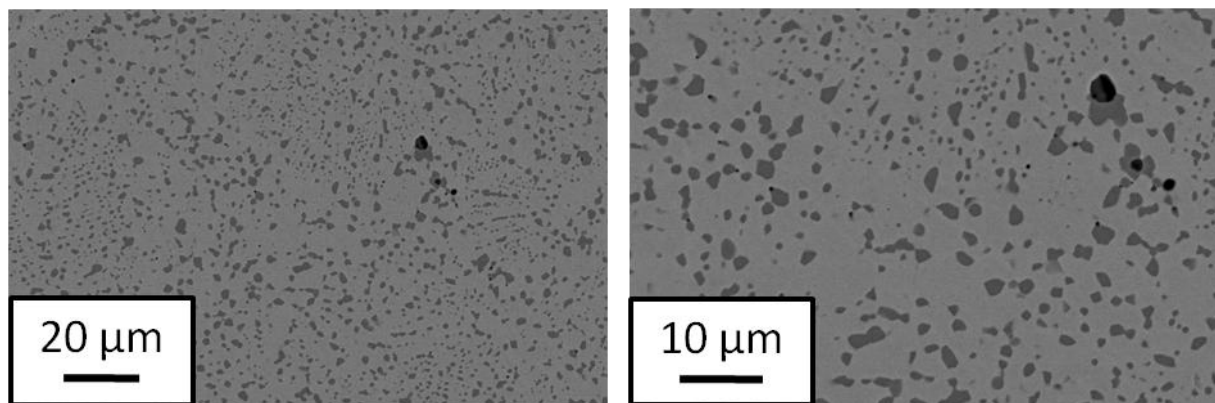


Figure 96 : Micrographies BSE du stellite 6
Gris clair : matrice à base cobalt – Gris foncé : carbure M_7C_3 – Noir : Pore

Le diffractogramme réalisé sur cet échantillon précise la constitution de sa microstructure (figure 97). La phase majoritaire est la matrice cfc, riche en cobalt avec du chrome et du tungstène en solution solide. Le diffractogramme confirme aussi la présence de carbures M_7C_3 orthorhombiques. Enfin, il fait apparaître une nouvelle phase, que nous n'avions pas décelée par les analyses précédentes. Il s'agit de la fraction de matrice à base cobalt hc mise en évidence par Guyard *et al.* [GUY'82]. Sa composition, proche de celle de la matrice cfc, explique que nous n'ayons pas pu voir de différence de contraste prouvant la présence de cette phase. La présence d'autres carbures de type M_{23}C_6 , M_6C ou M_{12}C n'est pas exclue, mais elle n'a pas pu être mise en évidence par diffraction des rayons X.

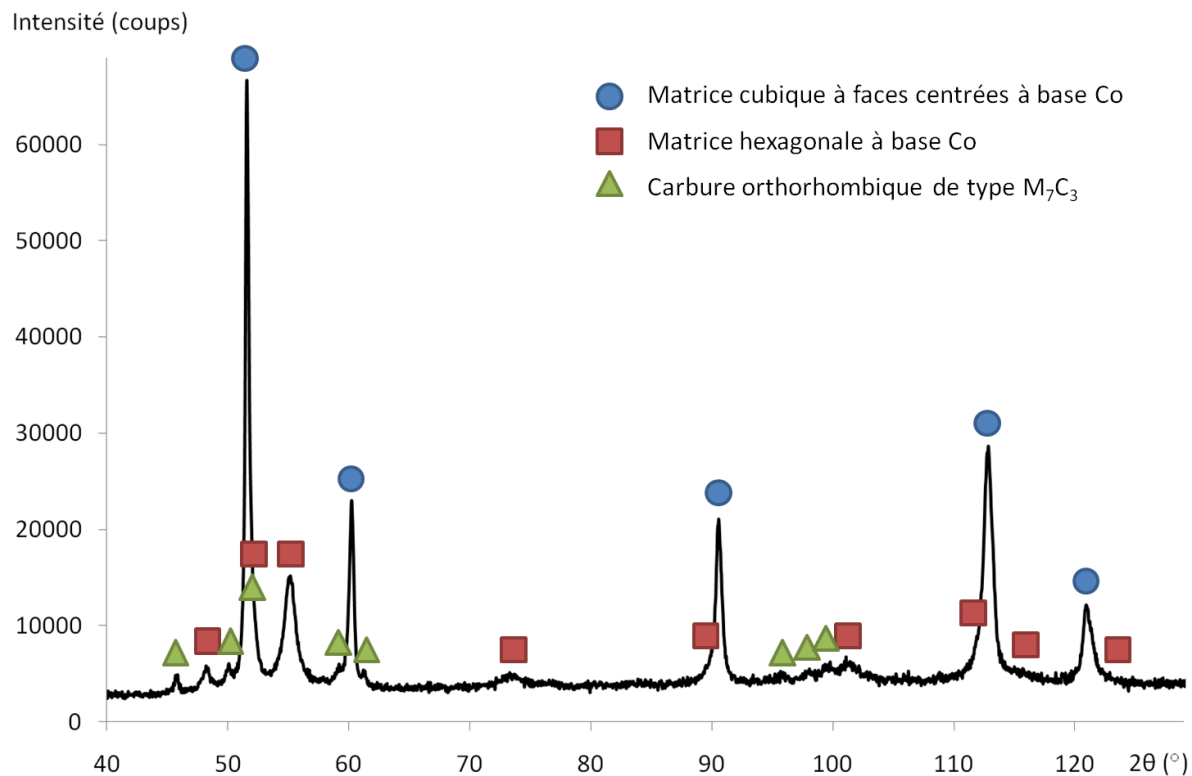


Figure 97 : Diffractogramme du Stellite 6 de la pièce industrielle de référence

iii. Interface entre le Stellite 6 et l'acier 1.4313

Les micrographies montrent qu'il existe une zone interfaciale d'une centaine de micromètres d'épaisseur dépourvue de carbures (figure 98). Plusieurs pores fins (<2 µm) sont présents.

Une étude plus approfondie de l'interface du bimatériau (profil EDX et cartographie X) montre qu'il existe un gradient de composition dans la zone interfaciale, qui s'étend sur près de 100 µm (figure 99), ce qui correspond aux observations MEB. Un profil de l'élément carbone à la microsonde n'a pas donné de résultat probant quant à la présence ou non d'un gradient de composition en carbone au niveau de l'interface.

Une filiation de microdureté Vickers réalisée près de l'interface montre que la zone interfaciale est nettement affectée par le gradient de composition (figure 100). En effet, alors que la microdureté moyenne de l'acier est de 355 HV 0,1 et que celle du Stellite est de 450 HV 0,1, la dureté au niveau de l'interface chute à 270 HV 0,1. Ceci est une conséquence de l'absence de carbures dans la matrice riche en cobalt au niveau de l'interface.

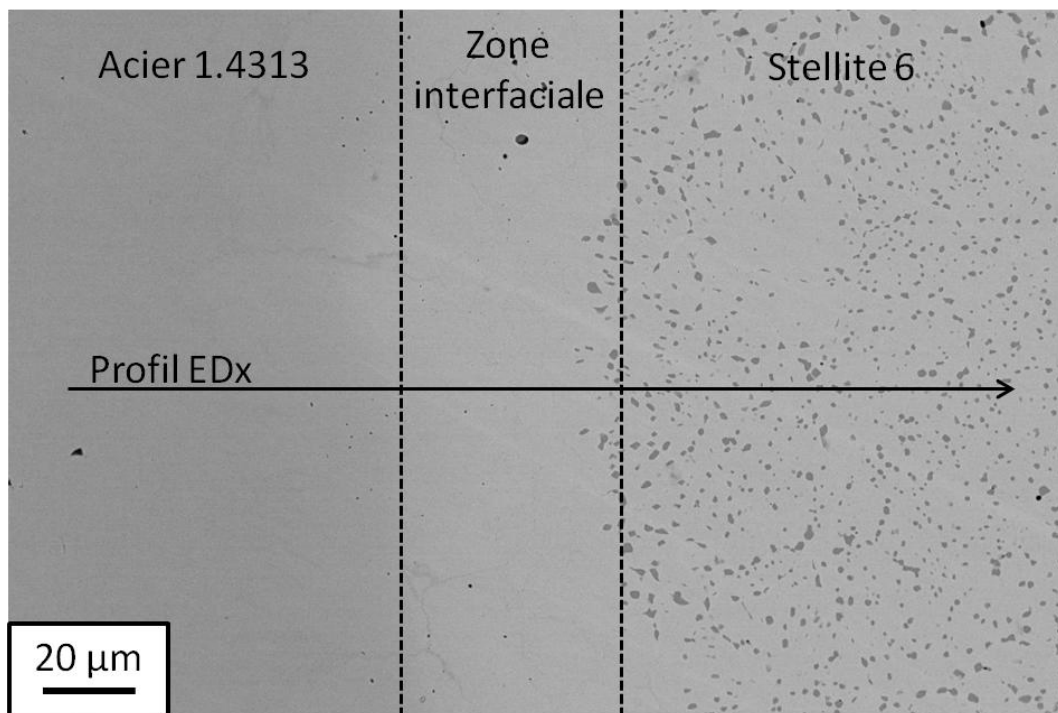


Figure 98 : Micrographie BSE à l'interface acier 1.4313/Stellite 6 de la pièce industrielle de référence

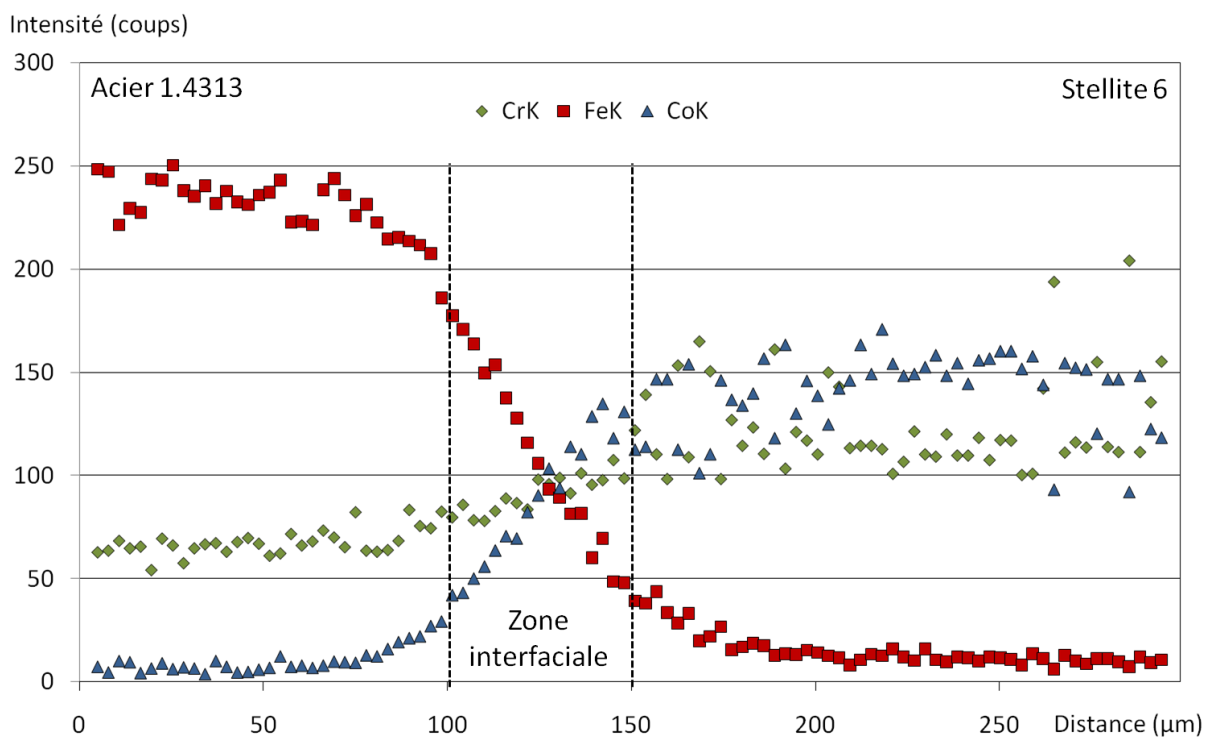


Figure 99 : Profil de l'intensité en EDX des pics pour les éléments chrome, fer et cobalt au niveau de l'interface acier 1.4313/Stellite 6 de la pièce industrielle de référence réalisé sur la ligne indiquée sur la figure 98

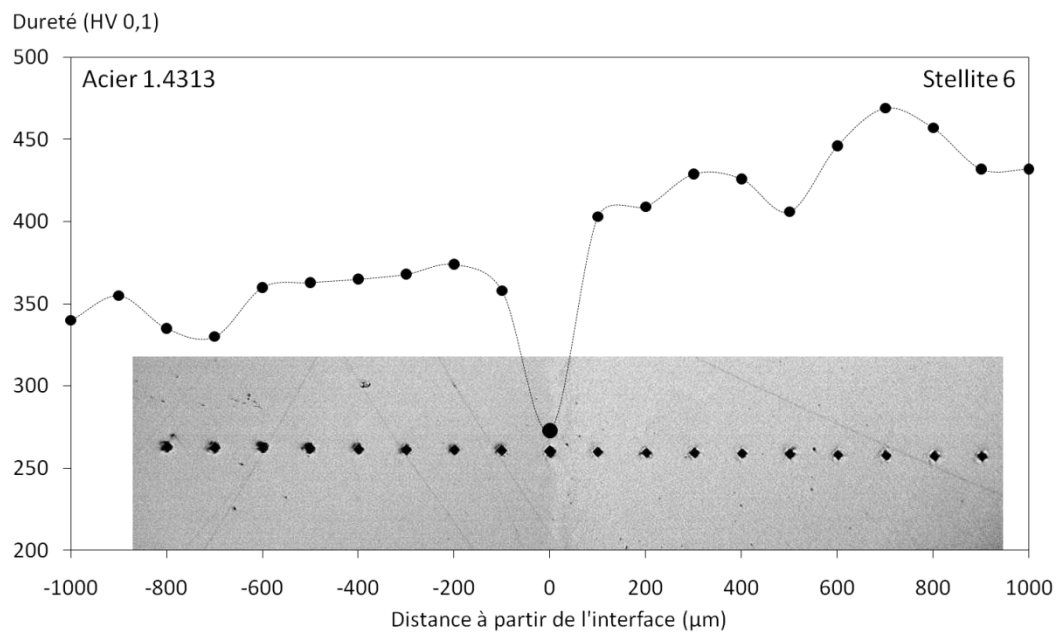


Figure 100 : Profil de microdureté Vickers (HV 0,1) au niveau de l'interface du bimatériau acier 1.4313/Stellite 6

c. Frittage conventionnel de l'acier 1.4313

i. Equilibres de phases du système C-Cr-Fe-Ni

Les diagrammes de phases suivants ont été calculés à partir du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TCFE5 [SUN'85, TCF'05]. Le système Cr-Fe-Ni a été révisé plusieurs fois, et il a servi de modèle pour vérifier la cohérence des diagrammes calculés [CHV'04, MIE'99, RAG'03, TOM'04]. Pour le système C-Cr-Fe-Ni, le calcul du diagramme de phases correspondant à l'acier 1.4542 (tableau 24) par Thermo-Calc est cohérent avec les données de la littérature [WU'02].

A température ambiante, les phases majoritaires sont la phase α (cubique centrée), la phase γ (cubique à faces centrées) et la phase σ qui est une phase intermédiaire de structure quadratique (figure 101). Le faible ajout de carbone à ce système fait précipiter des carbures de type $M_{23}C_6$ (cubiques à faces centrées) et M_7C_3 (orthorhombique) (figure 102).

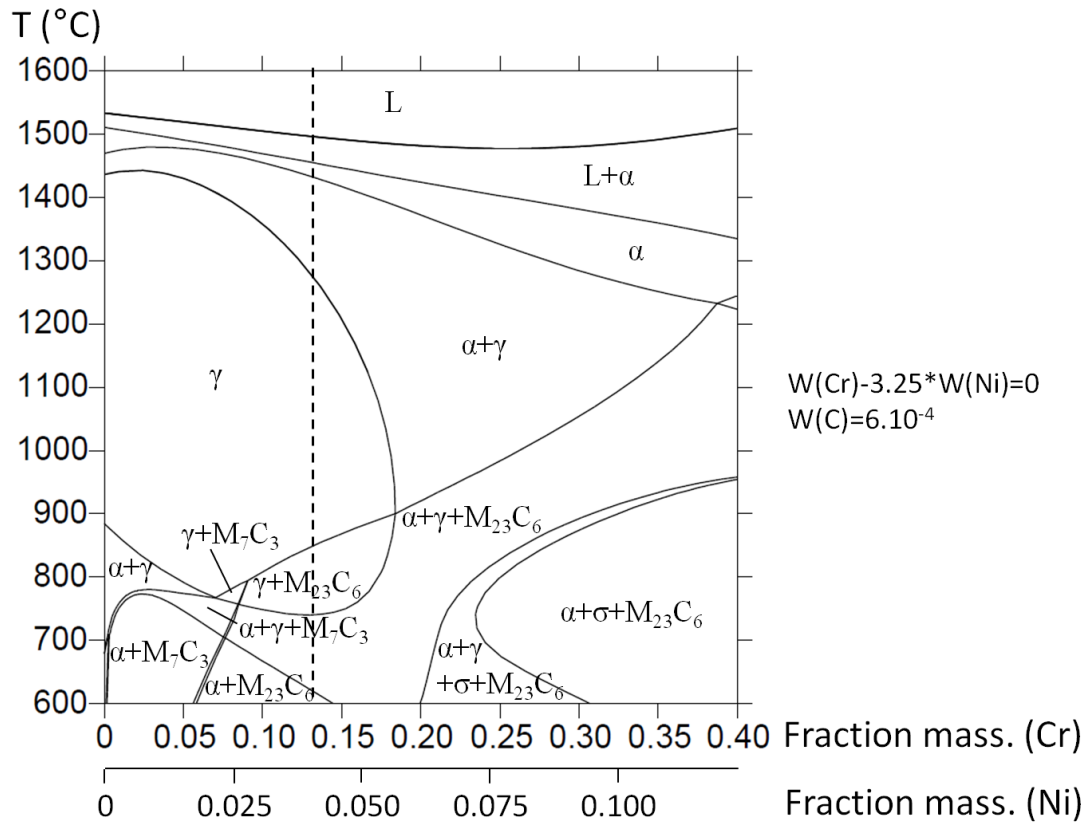


Figure 101 : Section isoplèthe en fonction des compositions en chrome et nickel calculée à partir de Thermo-Calc pour la composition de l'acier 1.4313 (représentée par les pointillés)

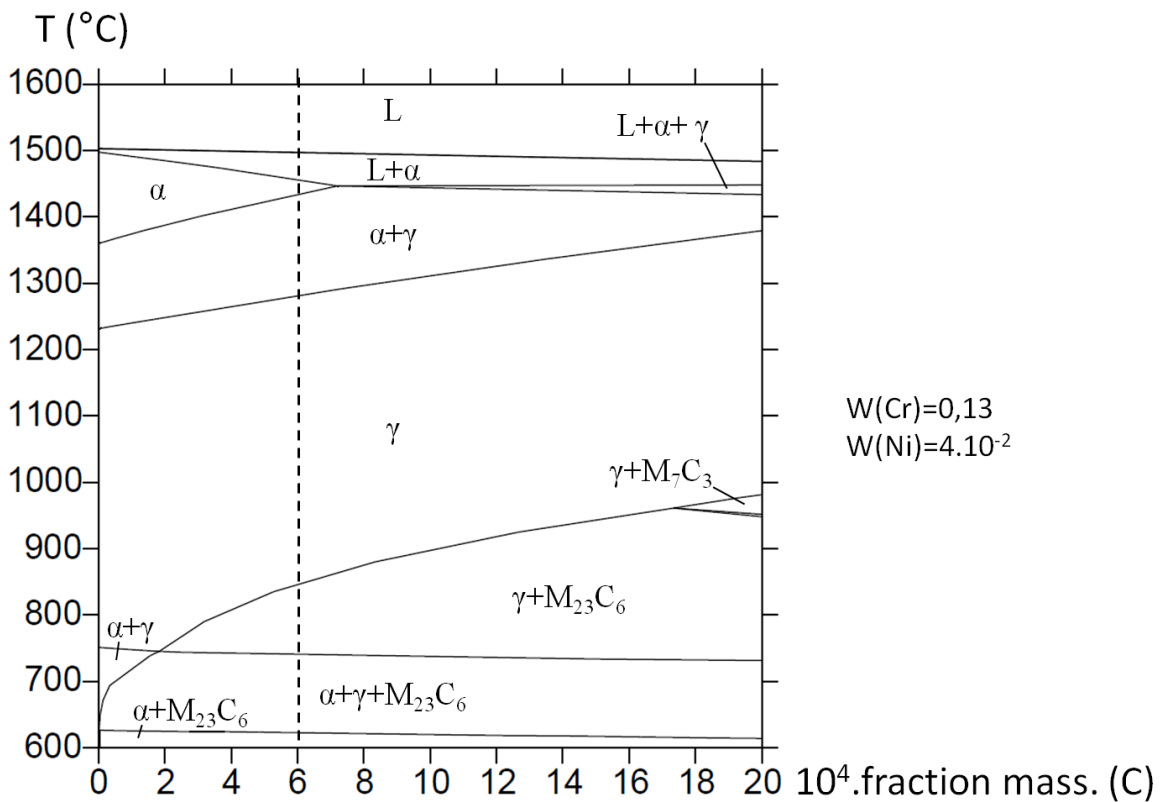


Figure 102 : Section isoplèthe en fonction de la composition en carbone calculée à partir de Thermo-Calc pour la composition de l'acier 1.4313 (représentée par les pointillés)

ii. Frittage d'aciers martensitiques

Aucune donnée bibliographique n'a été trouvée sur le frittage de l'acier 1.4313. Pour appréhender son frittage, nous avons donc réalisé une bibliographie sur le frittage en phase solide d'aciers martensitiques : les aciers 1.4000 (AISI 410S, DIN X6Cr13), 1.4542 (AISI 630, 17-4PH, DIN X5CrNiCuNb16-4) et 1.4922 (AISI 422, DIN X 20 CrMoV 12 1) dont les compositions apparaissent dans le tableau 24 [MAT'08]. Les études de frittage réalisées sur ces aciers montrent les difficultés qui peuvent survenir lors du frittage des aciers martensitiques. Les densités obtenues après frittage sont récapitulées par type d'acier dans le tableau 25.

Tableau 24 : Composition massique des aciers martensitiques étudiés dans la littérature [MAT'08]

Acier	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	V	W
1.4313	0 0,06	11,5 14,0	-	Base	0 1	0,4 1,0	3,5 4,5	0 0,04	0 0,03	0 1	-	-
1.4000	0 0,08	12,5	-	Base	0 1	-	-	0 0,04	0 0,03	0 1	-	-
1.4542	0 0,08	15,5 17,5	3 5	Base	0 1	-	3 5	0 0,04	0 0,04	0 1	-	-
1.4922	0,20 0,25	11,0 12,5	-	Base	0,5 0,9	0,5 0,7	0,75 1,25	0 0,03	0 0,03	0 0,04	0,2 0,3	0,75 1,10

➤ Poudres utilisées

Les poudres utilisées sont généralement préallées [STA'97] et atomisées à l'argon ($D_{50}=10\text{ }\mu\text{m}$ [SIM'06] ; $D_{50}=15\text{ à }25\text{ }\mu\text{m}$ [TOE'92a, TOE'92b]) ou à l'eau ($D_{50}=9\text{ }\mu\text{m}$; [WU'02]). Les poudres de 1.4542 atomisées à l'eau sont très compressibles car, sans liant ni lubrifiant, un échantillon comprimé à 35 MPa atteint une densité relative de 70 %.

Un lubrifiant, comme le stéarate de zinc, peut être ajouté pour faciliter la compression des poudres de 1.4000 [STA'97].

➤ Atmosphère de frittage

Trois types d'atmosphères sont utilisées pour le frittage des aciers martensitiques : les atmosphères neutres (Ar [TOE'92a]), les atmosphères réductrices (H_2 [SIM'06, WU'02], H_2 -40 %vol. N_2 [WU'02], N_2 -10%vol. H_2 [STA'97]) et le vide [SIM'06, TOE'92a, TOE'92b]. Les résultats diffèrent suivant l'atmosphère de frittage employée.

Sous argon, la densification est limitée par le piégeage de gaz dans les pores fermés du matériau.

Sous vide, on observe une décarburation de l'acier 1.4922 au-delà de 1000°C par l'oxygène, l'eau ou les oxydes résiduels. Le carbone réagit avec l'oxygène pour former du CO

[TOE'92b]. Une telle décarburation empêche la formation totale de la martensite, et la microstructure consiste en de la martensite et de la ferrite. Pour limiter cette décarburation, il faut compenser la perte du carbone par l'ajout de graphite dans le mélange de poudres ou travailler avec des atmosphères carbonées (CO, CO₂) [TOE'92a]. Pour un frittage initialement sous vide, la densité finale est meilleure si l'enceinte du four est remise à la pression atmosphérique lorsque les pores du matériau sont fermés, comparée à celle qu'on aurait obtenue en restant sous vide lors du refroidissement [TOE'92a]. Pour l'acier 1.4542, le frittage sous vide se produit en une seule étape, très rapidement, à partir de 1175°C, avec une vitesse de retrait maximale atteinte à 1190°C [SIM'06].

Pour l'acier 1.4542, les meilleurs résultats sont obtenus sous hydrogène, pour lequel une densité de 99 % peut être obtenue après un frittage à 1365°C pendant 1h. Pour un frittage à 1300°C pendant 2h, cette densité est de 97% sous hydrogène et de 96 % sous vide [WU'02]. Lors du frittage sous hydrogène, plusieurs phénomènes sont visibles sur la courbe de retrait. Vers 720°C, la transformation de la phase α en phase γ induit un retrait notable. Le véritable retrait dû au frittage débute à partir de 900°C, avec une vitesse maximale atteinte aux alentours de 1200°C, température à partir de laquelle l'austénite se transforme en ferrite δ [SIM'06].

Les atmosphères azotées ralentissent le frittage à cause d'un phénomène de diffusion de l'azote dans l'acier. La présence d'azote privilégie la formation de l'austénite, et empêche ainsi une bonne densification. En effet, l'autodiffusion en volume du fer de la ferrite est une à deux fois plus élevée que celle de l'austénite : le retrait est meilleur en phase ferritique [WU'02].

➤ Vitesse de chauffe

Les vitesses de chauffe sont comprises entre 1 et 20 °C/min [SIM'06, TOE'92a, WU'02]. La température de début de densification et la température à laquelle la vitesse de retrait est maximale augmentent lorsque la vitesse de chauffe augmente. Par exemple, pour l'acier 1.4922, à 1°C/min, la vitesse de retrait est maximale (0,1 %/min) à 1240°C, alors qu'elle l'est à 1380°C pour une vitesse de chauffe de 20°C/min. La vitesse de retrait est alors de 1,4 %/min [TOE'92a].

➤ Température et temps de frittage

Deux groupes de températures se distinguent.

Le frittage de l'acier 1.4000 a été étudié à 1120°C par Stagno *et al.* [STA'97]. La densité obtenue après un frittage à 1120°C pendant 30 min est de 80 %. Un frittage en deux étapes est

testé pour améliorer la densification. Il consiste en un pré-frittage de 20 min à 850°C, d'une compression intermédiaire à 785 MPa, puis d'un frittage à 1120°C pendant 30 min. Ce frittage en deux étapes permet d'obtenir une densité de 85 %. Cette densité finale après frittage est trop peu élevée par rapport aux exigences de notre pièce.

Le frittage des aciers 1.4542 et 1.4922 est réalisé à des températures bien plus élevées. Pour l'acier 1.4542, un frittage à 1365°C pendant 1h conduit une densification à 91 % sous H₂-40 %vol. N₂ et même à plus de 99 % sous H₂ [WU'02]. A 1300°C, cette densité est de 97 % sous H₂ et de 96 % sous vide [SIM'06].

Le frittage de l'acier 1.4922 est réalisé à des températures comprises entre 1230 et 1415°C [TOE'92a, TOE'92b]. Pour un frittage à 1350°C sous vide contrôlé (16 mbar N₂+CO), la densité passe d'environ 97 % pour un palier d'une heure à plus de 99 % pour 8h de frittage. Pour un palier de frittage de 4h, la densité passe de 91 % pour une température de frittage de 1250°C, à 95 % à 1300°C et à 99 % à 1380°C. Ces valeurs sont en accord avec les densités visées pour l'acier 1.4313.

➤ Ajout de bore

Avec un ajout de 150 ppm de bore, la température de frittage peut être abaissée de 60°C [TOE'92b]. Après un frittage de 4h à 1300°C, la densité de l'acier 1.4922 dépasse 98 %. La quantité de bore ajoutée ne doit pas dépasser 175 ppm pour éviter une ségrégation de bore aux joints de grains.

➤ Traitement thermique après frittage

Après le frittage, l'acier 1.4922 doit être traité thermiquement pour devenir martensitique. Ce traitement consiste en une austénitisation à 1080°C pendant 30 min suivie d'une trempe à l'huile, puis d'un revenu à 700°C pendant 2h suivi d'un refroidissement à l'air [TOE'92b].

Tableau 25 : Récapitulatif des densités obtenues après différents traitements de frittage

acier	Conditions de frittage			Résultat
	Température	Temps	Atmosphère	Densité
1.4000	1120°C	30 min	N ₂ -10 %vol. H ₂	80 %
1.4542	1365°C	60 min	H ₂	99 %
	1300°C	120 min	H ₂	97 %
	1300°C	120 min	vide	96 %
1.4922	1350°C	60 min	16 mbar (N ₂ +5 %vol. CO)	97 %
	1350°C	480 min	16 mbar (N ₂ +5 %vol. CO)	>99 %
	1300°C	240 min	16 mbar (N ₂ +5 %vol. CO)	95 %

iii. Conclusion

Les différentes études menées sur le frittage d'aciers martensitiques et l'étude thermodynamique nous fournissent quelques clés pour appréhender le frittage de l'acier 1.4313. La poudre utilisée peut être préalliée et atomisée au gaz (forme sphérique) ou à l'eau (forme irrégulière). Les poudres atomisées à l'eau sont plus compressibles. Des ajouts de bore à la composition de départ pourront être envisagés si une diminution de la température de frittage s'avère nécessaire. En ce qui concerne les paramètres de frittage, une vitesse de chauffe élevée décale le frittage vers les températures élevées. Le vide, contrôlé par potentiel de carbone ou non, ou l'hydrogène sont les atmosphères les plus couramment utilisées. Sans ajout de bore, les températures de frittage dépassent 1350°C pendant des temps de palier de 1 à 4h pour atteindre plus de 95 % de densité relative. Pour les mêmes résultats, mais avec un ajout d'environ 150 ppm de bore, les températures de frittage sont abaissées de 60°C.

d. Frittage conventionnel du Stellite 6

i. Equilibres de phases du système C-Co-Cr-W

Les diagrammes de phases (figure 103 à figure 105) ont été calculés à partir du logiciel Thermo-Calc et de la base de données TCFE5 [SUN'85, TCF'05]. Le chrome et le tungstène appartiennent à la même colonne de la classification périodique. Le tungstène étant en faible quantité, les teneurs de ces deux éléments peuvent être additionnées pour obtenir un système pseudo-ternaire C-Co-(Cr + W) [GUY'81b]. La section isoplèthe correspondant à la teneur (Cr + W) du Stellite 6 est représentée sur la figure 103. La matrice comporte deux structures polymorphes : la phase γ cubique à faces centrées et la phase ϵ hexagonale compacte. Ces deux types de matrice sont dus à l'allotropie du cobalt. Les carbures présents pour cette gamme de composition en carbone sont du type $M_{23}C_6$ (cubique à faces centrées) et M_7C_3 (orthorhombique).

La section isoplèthe du système C-Co-Cr (figure 103) représente bien les changements de phases qui vont survenir lors des traitements thermiques, mais ne permet pas de choisir la température de frittage en phase liquide. Pour cela, nous avons calculé la fraction volumique des phases présentes entre 1230 et 1380°C (figure 104) et la partie supérieure de la section isoplèthe (figure 105) pour la composition exacte du Stellite 6.

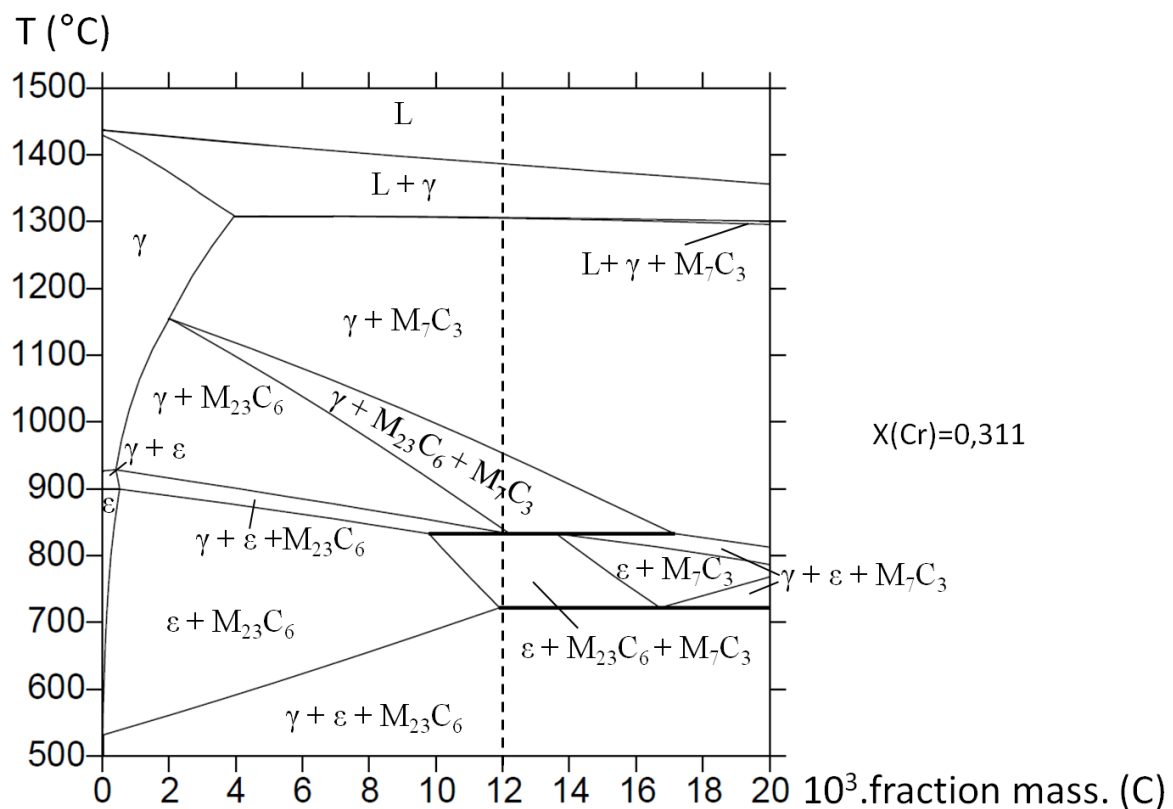


Figure 103 : Section isoplèthe du système C-Co-Cr en fonction de la composition en carbone calculée à partir de Thermo-Calc – La verticale en pointillés correspond à une teneur en carbone de 1,2 %m.

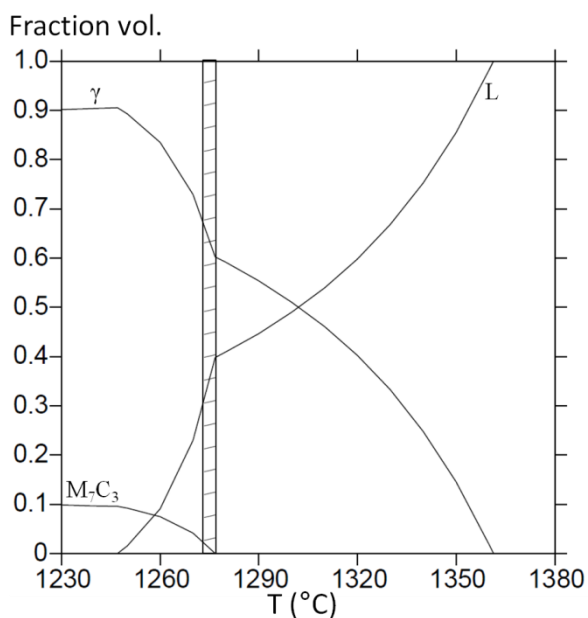


Figure 104 : Fraction volumique des phases en présence en fonction de la température pour la composition du Stellite 6 calculée à partir de Thermo-Calc – La partie hachurée correspond à la fraction volumique optimale pour le frittage supersolide [GER'97, GUY'82]

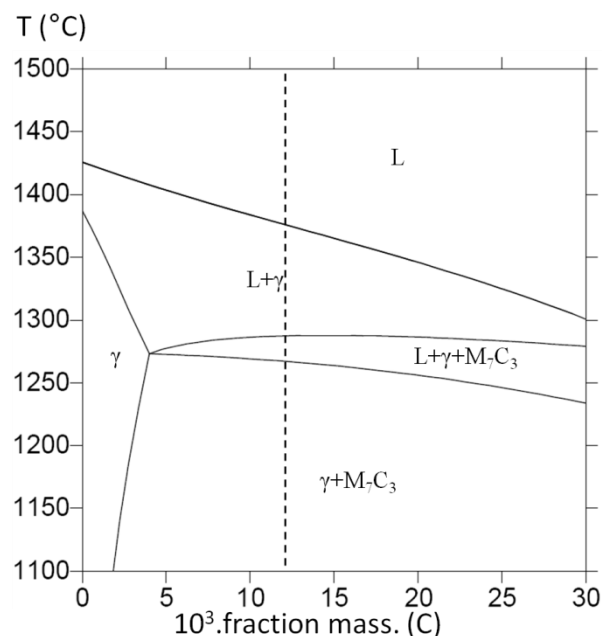


Figure 105 : Section isoplèthe pour la composition Stellite 6 en fonction de la composition en carbone calculée à partir de Thermo-Calc – La verticale en pointillés correspond à une teneur en carbone de 1,2 %m.

D'après ces courbes calculées, nous pouvons évaluer la température d'apparition du premier liquide dans notre matériau à 1250°C, et le liquidus à 1360°C, ce qui est en accord avec les températures déterminées expérimentalement par ATD par Guyard *et al.* [GUY'81a, GUY'81b] (respectivement 1260 et 1360°C). La troisième température notable est celle de la disparition des carbures M_7C_3 . Elle a été déterminée à 1280°C par Guyard *et al.* [GUY'81b], ce qui correspond à nos calculs. L'évolution de la fraction volumique du liquide calculée correspond assez bien à celle de Guyard *et al.* [GUY'81a].

ii. Caractéristiques des poudres de Stellite 6 employées pour le frittage supersolidus

Dans la littérature, la plupart des poudres utilisées ont été obtenues par fusion des éléments d'alliage puis atomisation à l'azote. Les poudres de Stellite 6 les plus courantes sont donc sphériques. Or, le Stellite 6 sous forme de poudre préalliée présente les mêmes phases que l'alliage brut de coulée, c'est-à-dire des carbures durs de type M_7C_3 inclus dans une matrice austénitique γ -Co ductile [GUY'81a]. Il en résulte que les poudres de l'alliage, sphériques et dures, sont peu compressibles.

Les différentes granulométries des poudres atomisées au gaz utilisées pour les études de frittage peuvent être classées en trois gammes :

- Poudres fines ($<20\text{ }\mu\text{m}$ [MEY'71] ; $<36\text{ }\mu\text{m}$ [GUY'81a, GUY'81b, GUY'82] ; $D_{50}=36\text{ }\mu\text{m}$ [HAM'87] ; $<44\text{ }\mu\text{m}$ [MCG'83, NIN'05]) ;
- Poudres intermédiaires ($36\text{-}128\text{ }\mu\text{m}$ [GUY'81a] ; $40\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ [OPR'07]) ;
- Poudres grossières ($<500\text{ }\mu\text{m}$ [GUY'81a, GUY'82] ; $500\text{-}590\text{ }\mu\text{m}$ [MCG'83, MCG'84]).

Les différents auteurs s'accordent pour constater que le frittage est favorisé par des poudres fines. La surface de contact avec le liquide lors du frittage est plus grande, ce qui favorise la diffusion des éléments et l'élimination des pores [GUY'81a]. De plus, ce sont les seules qui permettent d'obtenir une répartition homogène des carbures fins dans la matrice. Cette observation est expliquée par Guyard *et al.* [GUY'81a] par le fait que la répartition des carbures à l'intérieur des poudres dépend de leur granulométrie. Les poudres les plus grossières ($>500\text{ }\mu\text{m}$) vont refroidir suffisamment lentement pour obtenir le même arrangement des carbures que dans l'alliage brut de coulée et pourront présenter de la porosité interne. Les poudres fines, qui sont refroidies plus rapidement lors de l'atomisation,

posséderont une fine dispersion des carbures [GUY'81a, MEY'71]. Cependant, il faut noter que les poudres fines sont plus oxydées, du fait de leur plus grande surface spécifique.

La poudre de Stellite obtenue par atomisation est sphérique, et donc difficile à comprimer. Il faut ajouter un liant organique pour faciliter cette étape. Le liant organique le plus couramment utilisé lors de ces études est la paraffine (1 à 2 %m.) [HAM'87, MEY'71]. Des études récentes concernant le frittage conventionnel suivi d'une étape de HIP font intervenir un liant organique composé de 50 % de Menthocel (ou Methocel, qui est une méthylcellulose) et de 50 % de PVA (polyvinylalcool) [NIN'05, OPR'07]. Ce liant permet d'obtenir des échantillons à cru avant l'étape de HIP. D'autres études sont réalisées sans cette étape de compression [GUY'81a, GUY'82] et montrent qu'il n'y a pas de différence notable au niveau de la densité finale entre les matériaux réalisés à partir de poudre comprimée ou non.

Une solution au problème de compressibilité des poudres est de travailler à partir d'une poudre préalliée sans carbone et atomisée à l'eau. Le fait de ne pas intégrer le carbone dans la poudre préalliée permet de ne pas former de carbures dans la poudre et ainsi d'avoir une poudre compressible [HAU'05, MAR'04]. L'atomisation à l'eau va former des grains de poudre aux formes irrégulières qui favorisent l'enchevêtrement, ce qui est propice à une meilleure densité à cru. La composition du Stellite 6 est obtenue en ajoutant 1,2 %m. de graphite à la poudre préalliée. Pour améliorer la tenue à cru des comprimés, 0,8 %m. de Kenolube, liant développé par Höganäs ([HAU'05, MAR'04], cf. I.2.b.i), sont ajoutés au mélange de poudre de Stellite 6 sans carbone et de graphite. Il s'agit du type de poudre que nous avons utilisé pour notre étude.

iii. Frittage supersolidus du Stellite 6

Le frittage en phase liquide supersolidus est un procédé dérivé du frittage en phase liquide. Le frittage en phase liquide est un processus par lequel la densification (quasi) complète du matériau est obtenue à une température suffisamment élevée pour générer la présence d'au-moins une phase liquide tout en garantissant la présence d'au-moins une phase solide. La phase liquide permet un transport de masse rapide (par rapport à la diffusion en phase solide) et un réarrangement facilité des particules de poudres solides. De plus, le remplissage des pores s'en trouve plus aisé. Une variante du frittage en phase liquide est de travailler avec des poudres d'alliages, qui vont être chauffées à une température comprise entre la température d'apparition du premier liquide et le liquidus de l'alliage (frittage « supersolidus »). Le liquide se forme à l'intérieur des particules de poudre et s'étale au niveau des contacts inter-

particules, ce qui conduit à des processus analogues au frittage en phase liquide classique (réarrangement des particules, dissolution-précipitation...) [GER'97].

➤ Atmosphère de frittage

Le frittage est réalisé sous trois atmosphères différentes : hélium [GUY'81a, GUY'81b], hydrogène [HAM'87, MAR'04, MCG'83, MCG'84, MEY'71] ou vide [GUY'81a, GUY'82, HAM'87, MAR'04, MEY'71, OPR'07].

Les meilleurs résultats sont obtenus sous vide, ce qui est généralement le cas pour un frittage supersolidus [GER'97]. Pour un frittage de poudre non comprimée de 30 min à 1300°C, la densification est quasi complète, alors que sous hélium, la densité relative est comprise entre 94 et 96 % [GUY'81a].

Sous atmosphère d'hélium ou d'hydrogène, on observe une baisse de densification ainsi qu'une diminution de la dureté. Il est possible que du gaz reste piégé dans les pores fermés lors du frittage. Sous hydrogène, la paraffine ajoutée en tant que liant organique s'élimine moins bien (résidus carbonés) ce qui peut conduire à la modification de la teneur en carbone (+0,1 %m.) [HAM'87].

Pour toutes ces atmosphères, le problème réside dans la perte de carbone sous forme d'oxydes de carbone. Il faut donc travailler dans un vide très sec [GUY'81a, GUY'82] ou sous une atmosphère réductrice dont le potentiel de carbone est en équilibre avec la teneur en carbone de l'alliage final ($H_2+0,05$ %vol. CH_4 [MEY'71]).

➤ Vitesse de chauffe

Les vitesses de chauffe élevées (13,3°C/min) induisent une meilleure densification de la poudre qu'à 6,7°C/min [GUY'81a].

Une étape de pré-frittage à 950°C [HAM'87] ou à 1210°C [OPR'07] pendant 30 à 60 min est conseillée par Hamiuddin *et al.* et Opris *et al.* D'après leurs études, le pré-frittage est important pour la mobilité et la localisation des pores lors du frittage. Il permet ainsi une meilleure homogénéisation de la structure de la poudre compactée et diminue la taille des pores formés au cours du procédé de frittage. Les poudres utilisées par ces auteurs sont légèrement modifiées par rapport à une poudre de Stellite 6 pure. Hamiuddin *et al.* ajoutent 0,5 à 1 %m. de bore (voir ci-dessous) et Opris *et al.* utilisent des poudres de Stellite 694 et 712 dont la composition est différente du Stellite 6.

En revanche, Guyard *et al.* [GUY'81a] déconseillent de réaliser un palier de 2h à 1100°C. Avec ce pré-frittage, la densification est insignifiante pour un frittage de 1h à 1280°C, alors qu'un échantillon fritté sans palier de pré-frittage se densifie notablement. Lors du palier de

pré-frittage, la composition des poudres s'homogénéise. Ceci empêche la formation d'un liquide transitoire initiant le frittage à plus basse température.

➤ Température et temps de frittage

Selon les différentes études, la température d'apparition du premier liquide du Stellite 6 brut de coulée se situe vers 1260°C [GUY'81b] mais la température d'apparition du premier liquide dans la poudre dépend de la vitesse de chauffe. Ceci est dû à l'état hors équilibre des poudres atomisées et à la vitesse de diffusion des éléments d'alliage à l'état solide [GUY'81a]. Le liquidus est observé pour $T=1360^{\circ}\text{C}$ [GUY'81b]. La température de frittage doit être située entre ces deux températures pour effectuer un frittage supersolidus. Guyard *et al.* [GUY'81a] définissent une gamme de températures de frittage en se basant sur la proportion de liquide présente. Ils conseillent de réaliser le frittage supersolidus pour une quantité de liquide inférieure à 50 %vol., soit de 1260°C à 1300°C d'après leurs études, et de 1250°C à 1305°C d'après nos calculs thermodynamiques (figure 104). La densification du matériau augmente avec la fraction de liquide, mais cette dernière ne doit pas être trop élevée pour que l'échantillon conserve sa forme initiale lors de cette opération (risque d'effondrement) [GUY'81a]. La quantité liquide qui donne le meilleur compromis est de 40 % pour une densité de 99,5 % pour Guyard *et al.* [GUY'82], et est comprise entre 30 et 35 % pour German [GER'97]. Ces deux valeurs sont repérées sur le diagramme de la figure 104 (zone hachurée). Pour un frittage à 1300°C, le temps de frittage, de 30 à 60 min, fait peu évoluer la densité finale de l'échantillon, notamment pour les poudres fines ($<36\text{ }\mu\text{m}$) ou grossières ($>500\text{ }\mu\text{m}$) [GUY'81a]. Pour des poudres de taille intermédiaire (36-500 μm), la densité finale passe de 95 % pour 30 min de palier à 99 % pour 60 min de palier. Pour des temps de palier supérieurs à 1h, certains échantillons peuvent s'effondrer, et la densification n'est jamais complète.

➤ Ajout de bore

Certains auteurs ajoutent du bore pour abaisser la température de frittage de leur poudre [DEL'07, HAM'87, MCG'83, MCG'84]. En effet, l'ajout de 0,5 à 1 %m. de bore provoque la formation d'un eutectique Co-B et la ségrégation de bore aux joints de grains sous forme de borures Co_3B . La température d'apparition du premier liquide est alors baissée de 1260 à 1095°C [HAM'87]. La gamme de températures de frittage conseillée est comprise entre 1175 et 1185°C [HAM'87, MCG'83].

iv. Microstructure du Stellite 6 fritté

Le Stellite 6 est un alliage du type (Co, Cr, C, W). Ce système peut se simplifier en un système pseudo-ternaire (Co, C, Cr+W) car le chrome et le tungstène ont un comportement

similaire lorsqu'ils sont présents en faible quantité [GUY'81b]. Le diagramme de phases (figure 105) de ce système prévoit, lors du refroidissement, deux étapes de solidification successives. La première étape consiste en la solidification dendritique de la matrice à base cobalt en une solution solide cfc (phase γ). Puis se produit la transformation eutectique $L \rightleftharpoons \gamma + M_7C_3$ [GUY'81b].

Le frittage supersolidus de cet alliage dépend considérablement de la granulométrie de la poudre utilisée [GUY'82]. En effet, une poudre fine atomisée ($<36 \mu\text{m}$) conduit à une morphologie microcristalline très homogène (figure 106a). Les phases observées sont très proches de celles du diagramme d'équilibre de phases : les carbures M_7C_3 sont dispersés uniformément dans une matrice austénitique $\gamma\text{-Co(Cr)}$ contenant un peu de phase hexagonale ϵ . Néanmoins, un arrangement commence à se former, dans lequel des carbures allongés (20 à $70 \mu\text{m}$) entourent des grains de 30 à $150 \mu\text{m}$ de large. Beaucoup de petits carbures sont inclus dans ces grains [GUY'82]. Cette structure s'explique par le fait qu'au moment du frittage, la poudre étant fine, le liquide va s'étaler sur une surface plus grande que dans le cas d'une poudre grossière. La couche de liquide entre les grains est donc plus fine et il y a moins de liquide localement près des grains de poudre. Ce liquide refroidit en ne formant pas la morphologie habituelle d'un eutectique aux joints de grains mais une couche cohérente avec la phase solide présente [GUY'81b]. Les carbures sont alors finement dispersés.

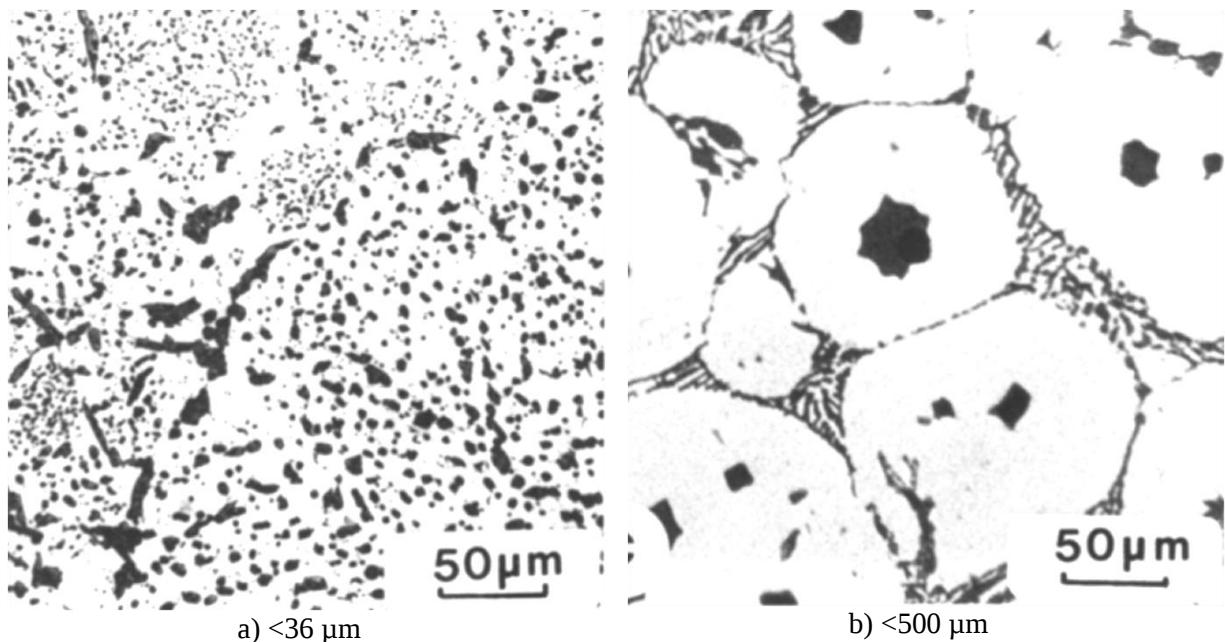


Figure 106 : Micrographies optiques des deux types de microstructures observées par Guyard *et al.* pour des poudres a) $<36 \mu\text{m}$ et b) $<500 \mu\text{m}$ frittées à 1295°C pendant 1h sous vide [GUY'82]

En revanche, l'utilisation d'une poudre grossière entraîne la formation d'un arrangement cellulaire (de 40 à 250 μm) type dendritique (figure 106b). La matrice est toujours constituée d'une phase $\gamma\text{-Co}(\text{Cr})$, mais elle est entourée d'un mélange continu d'eutectique ($\gamma\text{-Co}(\text{Cr})+\text{M}_7\text{C}_3$) [GUY'82]. De plus, dans les cellules existent des îlots dentelés, nommés « star phase », qui possèdent une structure très fine qui ne correspond à aucun équilibre dans le diagramme pseudo-ternaire. La « star phase » serait en fait composée de trois phases : la matrice γ , les carbures M_7C_3 et les carbures M_6C (ou M_{12}C) riches en tungstène. Cet ensemble de phases est probablement dû à la solidification d'un liquide fortement surfondu (concentration élevée en W) [GUY'82].

Après un vieillissement de une à quatre heures à 980-1160°C, quelle que soit la granulométrie de la poudre de départ, la taille des grains n'évolue pas. En revanche, Guyard *et al.* et McGinn *et al.* [GUY'82, MCG'84] ont noté la coalescence des petits carbures primaires M_7C_3 et la précipitation de carbures secondaires M_{23}C_6 alignés à l'intérieur des grains.

De manière générale, la densification des échantillons est très bonne, puisqu'elle dépasse 95 %. Mais la distribution et la taille des pores dépendent de la granulométrie de la poudre utilisée [GUY'81a]. Pour des poudres fines, la porosité est fine ($<1\ \mu\text{m}$) et très bien distribuée. Pour les poudres intermédiaires, les pores sont de taille moyenne, comprise entre 30 et 50 μm , mais bien répartis. Enfin, pour les poudres grossières, il existe quelques gros pores (0,1-1 mm) dans le centre de l'échantillon, le reste étant complètement densifié.

v. Propriétés du Stellite 6 fritté

Selon Hamiuddin [HAM'87], la température de frittage joue peu sur la dureté finale d'une pièce obtenue par frittage, contrairement à l'atmosphère de frittage. En effet, un frittage sous H_2 tend à abaisser la densité finale et la dureté par rapport à un frittage sous vide. La dureté des matériaux frittés obtenus est comprise entre 400 et 600 HV 30 (47 à 55 HRC) selon la composition de départ, la température et l'atmosphère de frittage. La résistance à l'usure est inférieure à celle d'une pièce en carbure cimenté, mais supérieure à celle d'un acier à outils rapide ou du Stellite réalisé par coulée.

vi. Conclusion

Le but de notre étude est de reproduire la microstructure actuelle de la pièce industrielle de référence, c'est-à-dire d'avoir une fine répartition de petits carbures M_7C_3 dans une matrice à base cobalt $\gamma(+\epsilon)$. Une poudre fine ($<50\ \mu\text{m}$) est donc à privilégier puisque c'est ce type de granulométrie qui donne la meilleure répartition des carbures après frittage. Pour favoriser la compressibilité de la poudre et pouvoir usiner nos échantillons à cru, l'emploi d'une poudre

préalliée sans carbone, atomisée à l'eau et additionnée de graphite et de Kenolube semble la méthode la plus appropriée. Le frittage supersolidus donne les meilleurs résultats pour une proportion de liquide voisine de 40 %vol., soit une température de frittage de 1280°C (d'après nos calculs) à 1295°C (d'après les travaux de Guyard *et al.* [GUY'81a]). Des ajouts de bore à la composition de départ pourront être envisagés si une diminution de la température de frittage s'avère nécessaire. Les atmosphères de frittage qui donnent les meilleures densités et duretés sont l'hydrogène ou le vide. Le vide est la seule atmosphère qui permette une densification totale avec une répartition homogène des carbures. Mais ce vide doit être contrôlé au niveau de ses impuretés (H₂O, O₂...) pour éviter toute décarburation. Les vitesses de chauffe les plus rapides (13,3°C/min) ont donné les meilleures densités. Enfin, lorsque toutes ces conditions sont remplies, le temps de frittage doit être soigneusement choisi pour obtenir la meilleure dureté possible tout en garantissant l'intégrité géométrique et la microstructure du matériau. Les temps de palier supérieurs à 1h sont déconseillés.

La densification complète est obtenue dans la majorité des cas en ajoutant une étape de pressage isostatique à chaud [OPR'07]. Cette étape ne modifie pas les phases présentes dans la pièce frittée.

2. Etude des monomatériaux

a. Préparation des échantillons

i. Caractéristiques des poudres

Les poudres ont été élaborées par atomisation à l'eau par le fournisseur Höganäs France. Les compositions des poudres préallées sont données dans le tableau 26. La poudre de Stellite 6 sans carbone a été complétée par 1,2 %m. de graphite UF4 pour atteindre sa composition classique. Observées au MEB, ces poudres présentent des formes irrégulières et arrondies, caractéristiques d'une atomisation à l'eau, avec une répartition granulométrique assez large (figure 107). Cette observation est confirmée par des analyses de granulométrie laser (tableau 26). Vues en coupe, elles présentent des défauts, comme des pores internes, mais pas de structure particulière visible (figure 108).

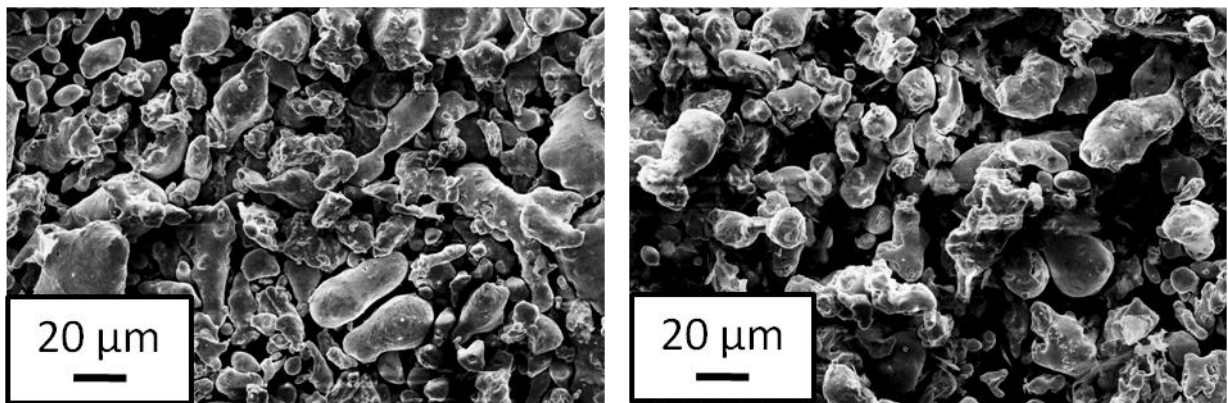
Tableau 26 : Composition massique des poudres utilisées et résultats de granulométrie laser (μm)

Poudre	C	Co	Cr	Fe	Mo	Ni	Si	W	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
1.4313	<0,05	-	13,3	Base	0,64	4,46	0,63	-	19,8	63	167
Stellite 6 sans C	-	Base	29,1	1,46	-	1,69	0,94	4,98	9,2	57	162
Graphite UF4	Base	-	-	-	-	-	-	-	2,6	6,0	10,8

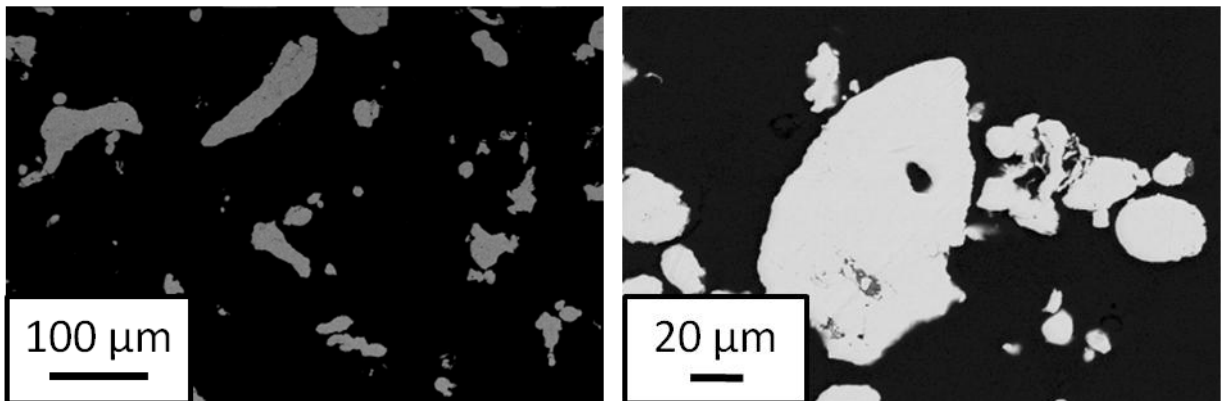
Le diffractogramme de la poudre d'acier 1.4313 montre une microstructure de type ferrito-austénitique. Si de la martensite est présente, elle ne peut être décelée par diffraction des rayons X dans le cas de cet acier (*cf.* II.1.b.i). Des oxydes de type Fe_3O_4 sont présents dans cette poudre, certainement formés au cours de l'atomisation à l'eau.

Le diffractogramme du mélange de poudres (Stellite 6 sans carbone + 1,2 %m. C) montre la présence des trois phases attendues : la matrice cfc à base cobalt, la matrice hc à base cobalt et le graphite. Aucun oxyde n'est détecté par DRX dans ce cas.

Chaque lot de poudre a ensuite été mélangé pendant 20 min dans un mélangeur double cône à 80 tr/min avec 0,8 %m. de Kenolube afin d'améliorer la compressibilité des poudres et la tenue à cru des échantillons (Cetim de Saint-Etienne).



Acier 1.4313
Stellite 6 sans carbone préallié + graphite
Figure 107 : Micrographies SE des poudres préallées sans Kenolube



Acier 1.4313
Stellite 6 sans carbone préallié + graphite
Figure 108 : Micrographies BSE des poudres préallées sans Kenolube vues en coupe

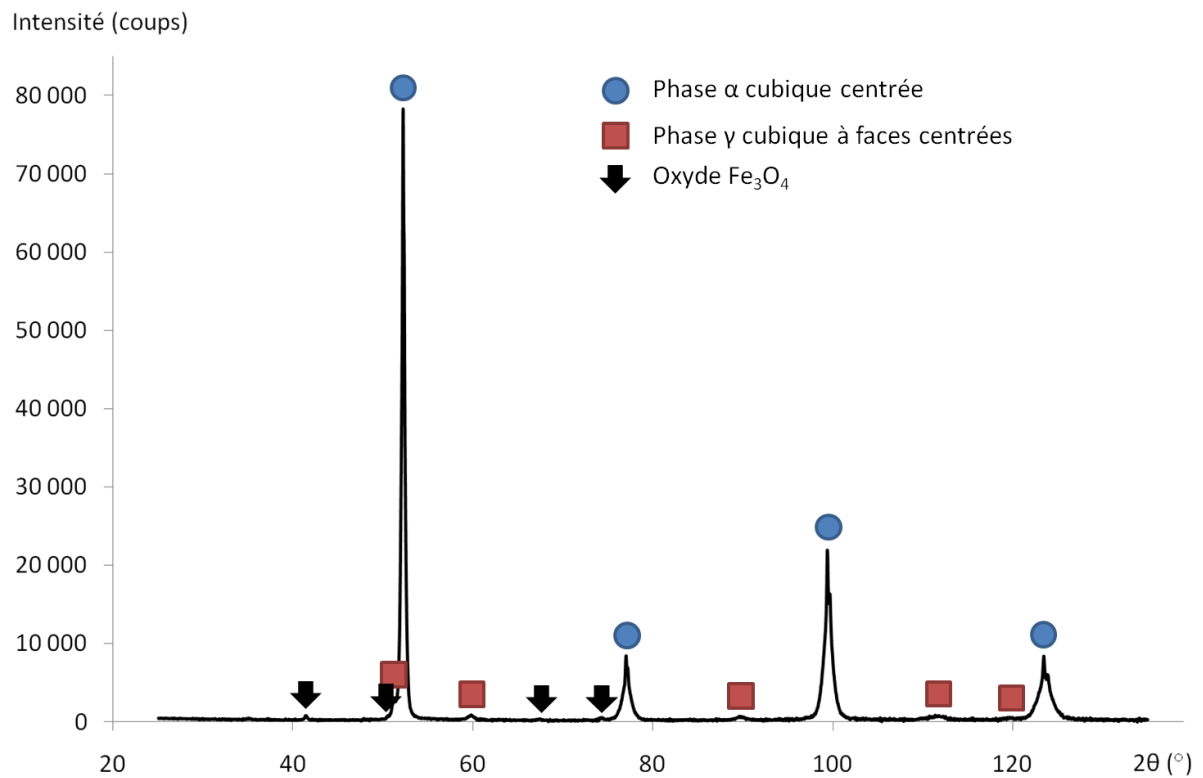


Figure 109 : Diffractogramme de la poudre d'acier 1.4313

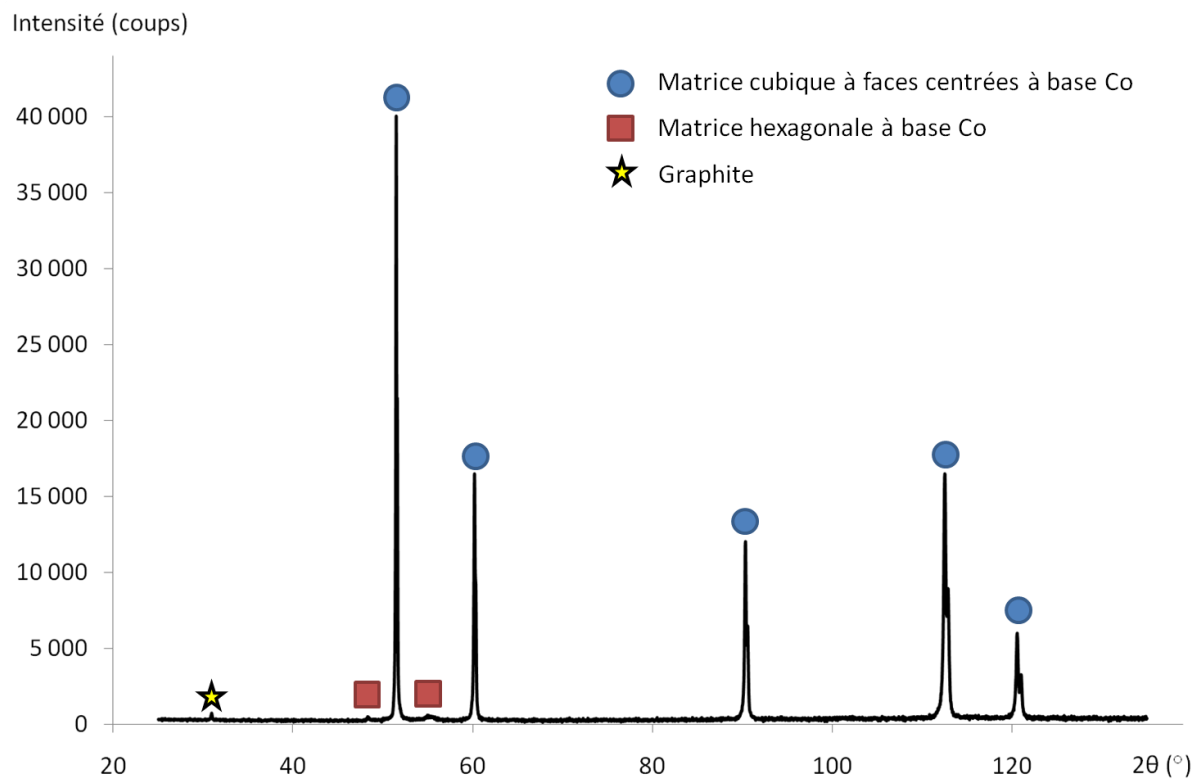


Figure 110 : Diffractogramme du mélange de poudre (Stellite 6 sans carbone + 1,2 %m. C)

ii. Préparation des comprimés

Les courbes de compressibilité des deux matériaux ont été tracées suivant la même méthode que dans la partie A III.1.d (figure 111). Les densités théoriques des deux matériaux sont celles des matériaux de la pièce industrielle de référence, soit 7,8 pour l'acier 1.4313 et 8,4 pour le Stellite 6 (*cf.* II.1.b). Le coefficient de frottement μ est de 0,11 pour les deux matériaux. Le coefficient de transmission sur les contraintes α vaut 0,46 pour l'acier 1.4313 et 0,43 pour le Stellite 6.

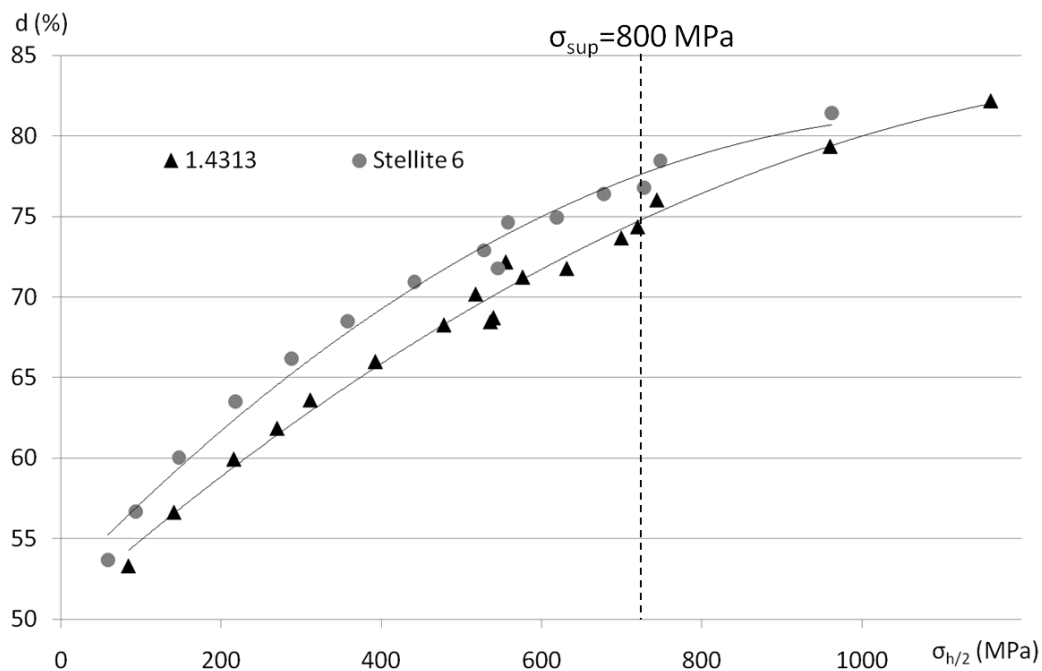


Figure 111 : Evolution de la densité relative à cru de comprimés acier 1.4313 et Stellite 6 en fonction de la contrainte à mi-hauteur – En pointillés, valeur équivalente de la contrainte à mi-hauteur pour une pression de compaction de 800 MPa appliquée à un échantillon cylindrique de 8 mm de diamètre et hauteur

Les courbes de densité à cru en fonction de la contrainte à mi-hauteur des deux matériaux suivent une évolution analogue. Dans la gamme de pression utilisable en laboratoire comprise entre 0 et 800 MPa (annexe 1), les deux courbes ne se croisent pas : la courbe correspondant au mélange Stellite 6 est au-dessus de celui de l'acier. Dans ce cas, afin de réduire le retrait à effectuer lors du frittage, nous avons choisi d'utiliser la pression de compaction la plus élevée, c'est-à-dire 800 MPa, ce qui permet d'obtenir des densités à cru de 74 % pour l'acier 1.4313 et de 76 % pour le Stellite 6.

Lors de la compression des bimatériaux, le matériau de la couche supérieure sera plus comprimé que celui de la couche inférieure. Le Stellite étant le matériau le plus compressible, il constituera la couche inférieure du bimatériau lors de l'étape de compression (annexe 1).

b. Etude du déliantage des monomatériaux acier 1.4313 et Stellite 6

Afin d'obtenir des données plus précises sur le déliantage du Kenolube sur nos matériaux (*cf.* I.2.b.i), nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG) sur différents comprimés. Les échantillons monomatériaux ont été chauffés à 5°C/min sous He-4 %vol. H₂ entre 20 et 900°C (figure 112). L'élimination du Kenolube a lieu en deux étapes, qui sont plus distinctes pour l'acier 1.4313. La première étape, de 150 à 250°C correspond au craquage des longues chaînes carbonées du stéarate de zinc [HWA'92]. La deuxième étape, de 250 à 500°C correspond à l'élimination de la cire amide. La différence de perte de masse entre l'acier et le Stellite peut être due à une mauvaise homogénéisation du liant ou à des réactions de réduction des oxydes de surface des particules de poudre. A 900°C, le seul résidu présent devrait être l'oxyde de zinc.

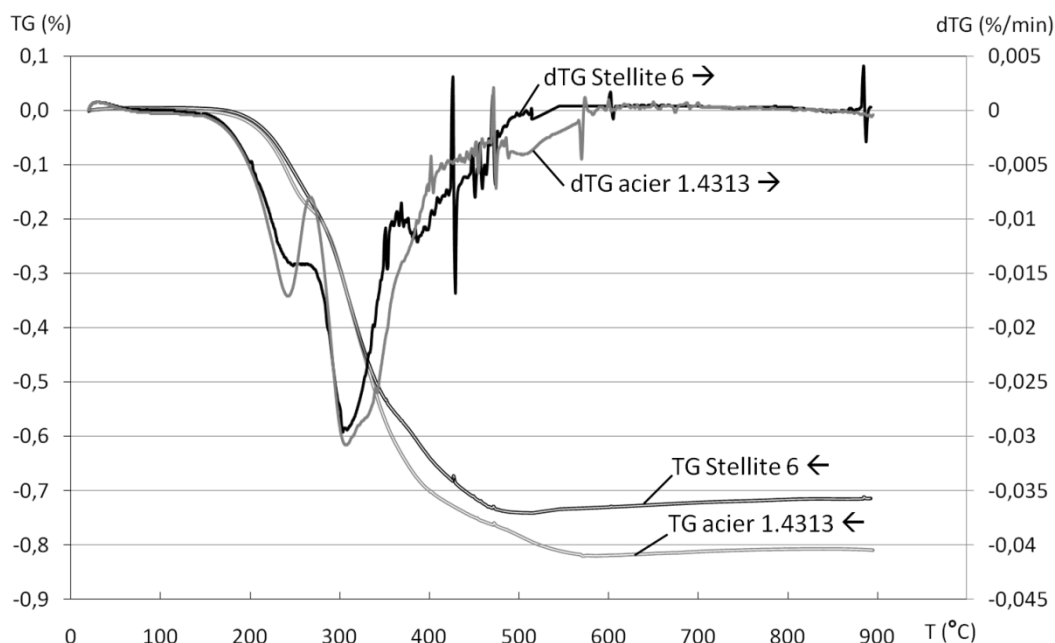


Figure 112 : Perte de masse (TG) et vitesse de perte de masse (dTG) des comprimés d'acier 1.4313 et de Stellite 6, sous He-4 %vol. H₂ (5°C/min)

Par la suite, les échantillons de diamètre et hauteur 8 mm seront déliantés sous He-4 %vol. H₂ à 5°C/min jusqu'à 550°C, puis maintenus pendant 1h à 550°C. Il est conseillé de réaliser ce déliantage dans un four muni d'un condenseur lors d'une étape préalable au frittage. En effet, le craquage du stéarate de zinc provoque la formation et l'évaporation de longues chaînes carbonées qui se condensent dans les zones froides du four. Dans un appareillage aussi sensible qu'un dilatomètre, l'obstruction de tuyaux de gaz menacerait la bonne conduite de l'essai.

c. Etude du frittage du monomatériau acier 1.4313

L'acier 1.4313 n'est généralement pas élaboré par frittage. Pour compléter nos données, nous avons réalisé un cycle de frittage à haute température sur une poudre préalablement déliantée pour repérer les températures caractéristiques de cet acier. Ensuite, différents cycles thermiques ont été testés pour améliorer la densité finale obtenue. L'effet de paramètres comme l'atmosphère de frittage ainsi que la vitesse de chauffe ont été étudiés.

i. Essais préliminaires

Des essais préliminaires à haute température ont été réalisés sur de la poudre d'acier 1.4313. Pour l'analyse dilatométrique (figure 113), environ 2,5 g de poudre de 1.4313 ont été comprimés à 800 MPa dans une matrice cylindrique de 8 mm de diamètre ($d_0=5,8$ soit 74 %). L'échantillon a ensuite été délianté pendant une heure à 550°C. Il mesurait alors environ 8,4 mm de haut, ce qui donne une densité de 5,7 (73 %). Le cycle de frittage, sous hélium hydrogéné, se composait d'une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1480°C, puis d'un palier de 5 min (figure 114). L'échantillon n'ayant pas montré signe d'une quantité de liquide importante, l'expérience a été poursuivie manuellement (sans acquisition des signaux) à 1°C/min jusqu'à 1500°C (température de sécurité du four). Le refroidissement a été très rapide et non contrôlé.

Pour les analyses thermiques (ATD, ATG, figure 115), 180 mg de poudre de 1.4313 ont été introduits dans un creuset en alumine de 100 μ L. Cette poudre a ensuite été préalablement déliantée dans les mêmes conditions que pour un comprimé. Le cycle thermique, sous hélium hydrogéné, se composait d'une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1565°C, puis d'un palier de 30 min. L'échantillon a ensuite été refroidi à 5°C/min (figure 114).

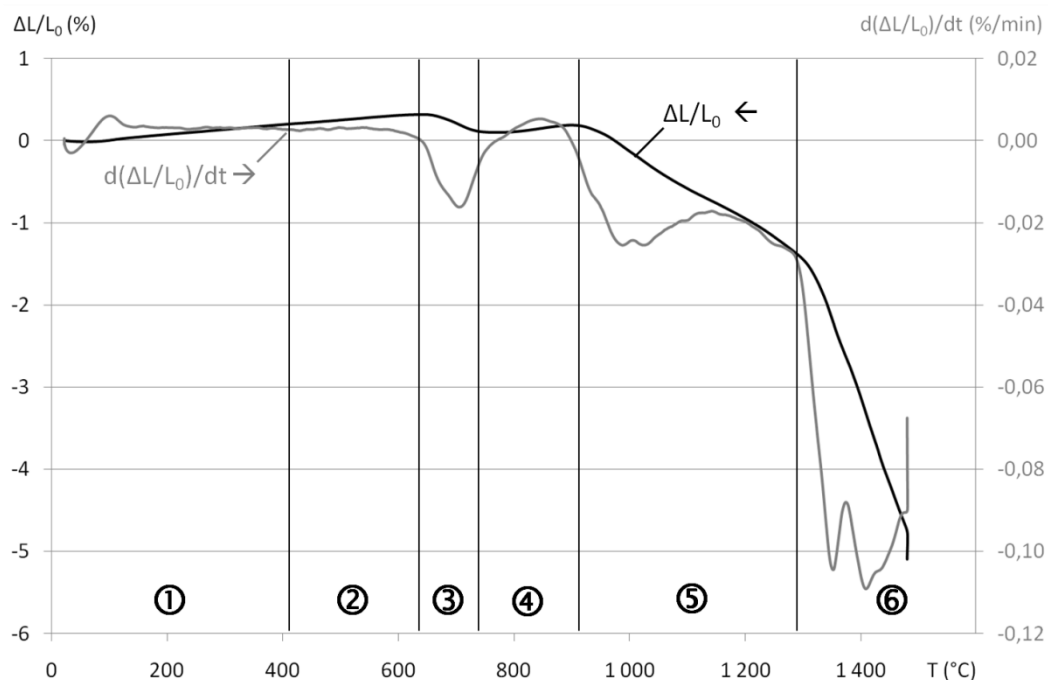


Figure 113 : Courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) et de vitesse de retrait $d(\Delta L/L_0)/dt$ pour un échantillon d'acier 1.4313 correspondant à une montée en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1480°C , puis d'un palier de 5 min sous hélium hydrogéné

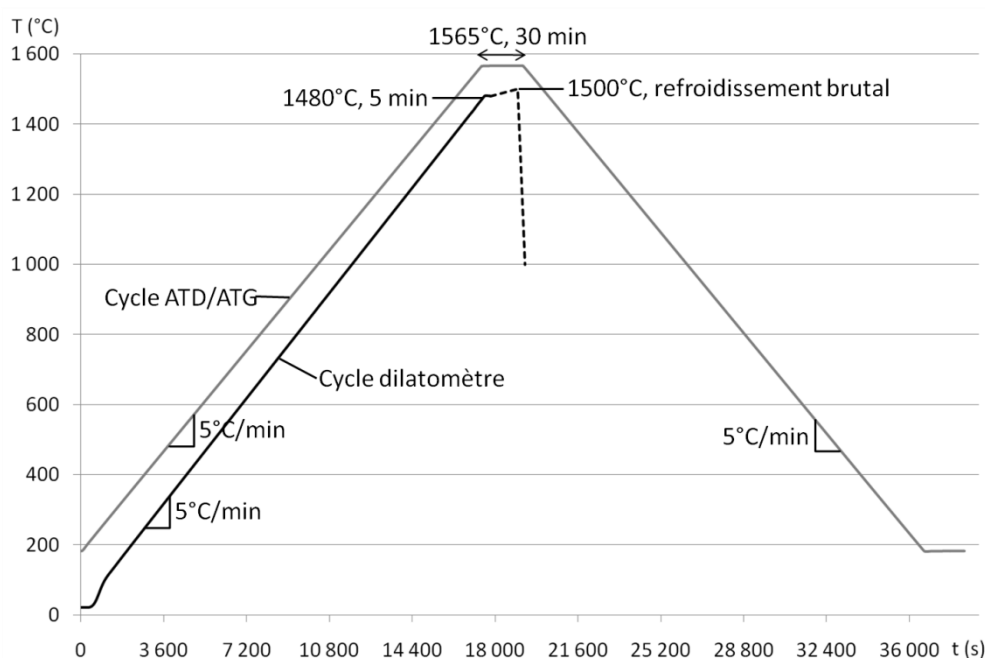


Figure 114 : Cycles thermiques appliqués dans le dilatomètre et dans l'appareillage ATD/ATG

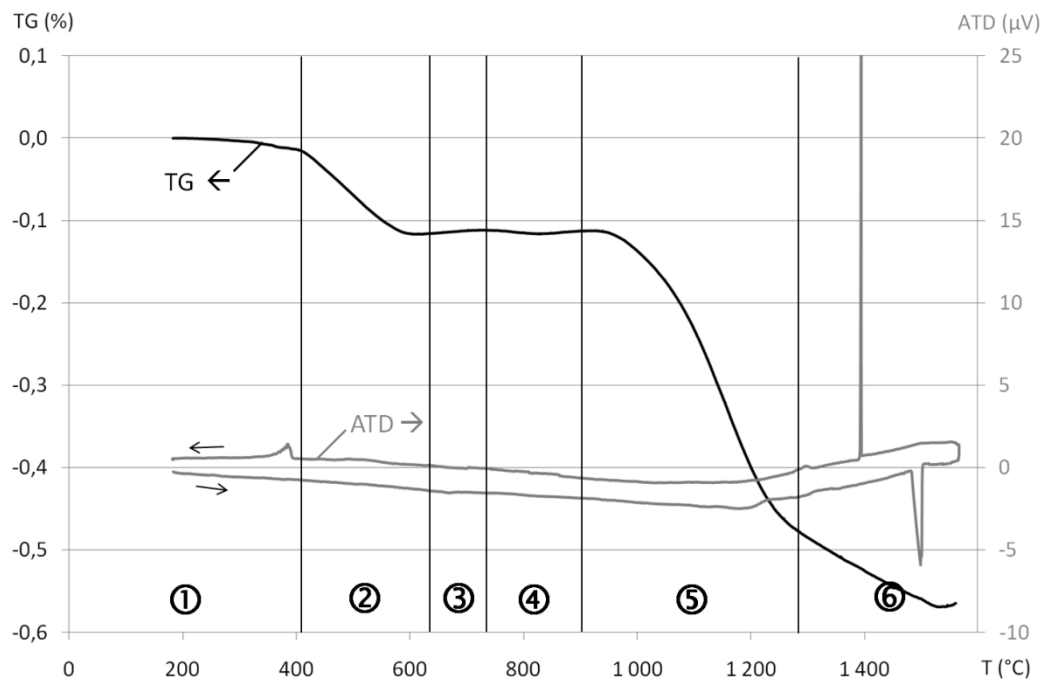


Figure 115 : Analyses thermogravimétrique (TG) et thermique différentielle (ATD) de la poudre d'acier 1.4313 correspondant à une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1565°C, d'un palier de 30 min à 1565°C, puis d'un refroidissement à 5°C/min

➤ Etape ① : de 20 à 410°C

La première étape ne correspond qu'à la dilatation thermique du matériau poreux (figure 113). La pente mesurée est de $5,8.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ce qui est presque deux fois plus faible que le coefficient de dilatation du matériau dense ($11,6.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ entre 20 et 400°C, tableau 21).

➤ Etape ② : de 410 à 630°C

Seule la dilatation thermique est visible sur la figure 113. Sur la courbe thermogravimétrique (figure 115), une perte de masse d'environ 0,1 %m. est visible. Cela pourrait correspondre à la réduction des oxydes de fer à la surface de la poudre [DAN'08].

➤ Etape ③ : de 630 à 740°C

Le retrait de 0,2 %, observé sur la figure 113 correspond à la contraction linéaire due au changement de phase de la matrice, qui passe de α à γ .

➤ Etape ④ : de 740 à 900°C

Dès le début de la formation de l'austénite, le retrait s'interrompt, et on observe même un léger gonflement. La pente mesurée est de $9,0.10^{-6} \text{°C}^{-1}$.

Le passage de la phase α à la phase γ ralentit le frittage. Ceci est expliqué par une autodiffusion du fer 330 fois plus faible en phase γ qu'en phase α dans la gamme de

température de transformation de phase [AKS'81, LEN'80]. La vitesse de retrait est donc plus faible en phase γ qu'en phase α , et, dans cette gamme de température, la dilatation thermique l'emporte sur le comportement global de l'échantillon.

➤ Etape ⑤ : de 900 à 1270°C

A partir de 900°C, le retrait du matériau reprend. A cette température, le retrait dû au frittage en phase γ est plus élevé que le gonflement dû à la dilatation thermique. La vitesse maximale de retrait au cours de cette étape est de $2,55.10^{-2}$ %/min à 990°C.

Entre 1000 et 1270°C, l'échantillon subit une perte de masse de 0,4 %m. (figure 115). Ceci pourrait correspondre à la réduction des oxydes de chrome et des oxydes de fer internes de l'acier inoxydable qu'est le 1.4313 [DAN'08]. De plus, dans cette gamme de températures, l'oxyde de zinc résiduel de la décomposition du Kenolube est réduit [EUD'72, WAR'77]. La volatilisation du zinc ainsi formé engendre une perte de masse supplémentaire.

➤ Etape ⑥ : de 1270°C à la température maximale

D'après la courbe ATD (figure 115), la température d'apparition du premier liquide est de 1470°C (cf. annexe 5), ce qui est en accord avec le diagramme de phases du système C-Cr-Fe-Ni (figure 101 et figure 102 de la page 137).

D'après la courbe de retrait (figure 113), à partir de 1270°C, la vitesse de retrait augmente, ce qui pourrait correspondre à la fin de la réduction des oxydes. En effet, la couche d'oxyde éliminée, les poudres possèdent une surface propre qui sera plus favorable à la diffusion. De plus, cette température correspond aussi au changement de domaine $\gamma/\alpha+\gamma$. La vitesse maximale de retrait au cours de cette étape est de $1,09.10^{-1}$ %/min à 1410°C, ce qui est près de cinq fois plus rapide qu'à l'étape précédente.

Le retrait final après refroidissement, quasi isotrope, est d'environ 6 % pour donner une densité de 7,13 soit 91 %.

L'essai « haute température » a permis d'identifier les différentes étapes qui se produisent au cours du frittage de l'acier 1.4313. Cependant, pour être compatible avec un frittage bimatériau acier/Stellite et d'après le paragraphe II.1.d.iii, la température de frittage ne pourra guère excéder 1300°C. Or, à cette température, l'acier atteint à peine 1,5 % de retrait, ce qui correspondrait à une densité d'environ 6,0 (77 %). Pour contourner ce verrou, différents cycles thermiques et atmosphères ont été testés.

ii. Effet des paliers de densification

Les différents cycles sont réalisés sous hélium hydrogéné (4 %vol.) avec une vitesse de chauffe de 10°C/min (figure 116).

➤ Palier d'1h à 1300°C

Il s'agit d'une montée en température à 10°C/min jusqu'à 1300°C, suivie d'un palier d'une heure puis d'un refroidissement à 20°C/min sous hélium 4 % hydrogéné.

Jusqu'au palier de frittage, la courbe de retrait suit l'évolution prévue par l'essai préliminaire (figure 116). Le palier d'une heure permet d'obtenir 3 % de retrait supplémentaire. Après refroidissement, le retrait axial est donc de 5,6 % et la densité est de 6,65 (85 %, figure 116). Le palier d'une heure permet donc d'améliorer la densité atteinte, mais celle-ci n'est toujours pas suffisante.

La dureté du matériau après frittage est de 120±5 HV 50. La micrographie optique de l'échantillon montre une microstructure ferrito-austénitique très fine, avec des grains de l'ordre du micromètre (figure 117a).

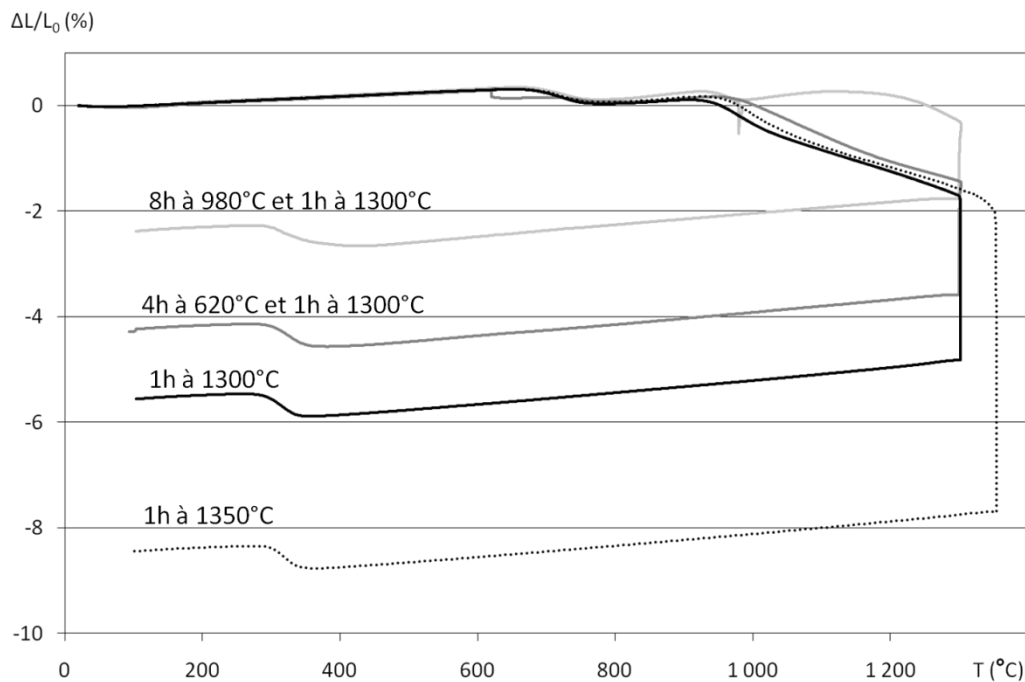


Figure 116 : Comparaison des courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) pour le monomatériau acier 1.4313 suivant différents cycles thermiques en fonction de la température
Frittage réalisé sous He+4 %vol. H₂ à 10°C/min

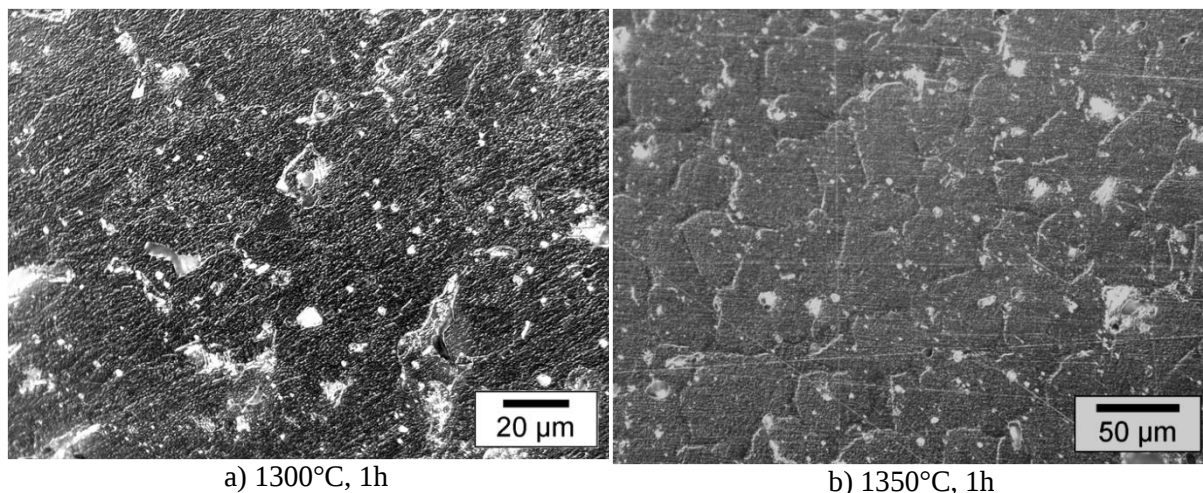


Figure 117 : Comparaison des micrographies optiques de l'acier 1.4313 fritté à a) 1300°C et b) 1350°C pendant une heure sous hélium hydrogéné – attaque à l'eau régale diluée

➤ Palier d'1h à 1350°C

Il s'agit d'un des cycles testés par Toennes *et al.* pour l'acier 1.4922 (tableau 25) [TOE'92a, TOE'92b]. Le cycle se compose d'une montée en température à 10°C/min jusqu'à 1350°C, suivie d'un palier d'une heure puis d'un refroidissement à 20°C/min sous hélium 4 % hydrogéné. Le retrait final après refroidissement est de 8,4 % pour une densité de 93 % (figure 17). Cette valeur est assez proche du résultat obtenu sous vide pour l'acier 1.4922 par Toennes *et al.* (97 %). Cependant, cette température est trop élevée pour réaliser un cofrittage avec le Stellite 6, puisqu'à 1350°C, 85 %vol. du Stellite 6 est liquide d'après nos calculs (figure 104).

La dureté du matériau après frittage est de 190 ± 5 HV 50. La micrographie optique de l'échantillon montre une microstructure ferrito-austénitique, avec des grains de l'ordre de 50 µm (figure 117b).

➤ Cycle à deux paliers : 4h à 620°C et 1h à 1300°C

Le palier supplémentaire correspond à un frittage en phase α . D'après la littérature [WU'02], les aciers se densifient majoritairement en phase cc. Or, le domaine ferritique n'est présent qu'à partir de 1370°C, température trop élevée pour un frittage avec le Stellite 6, ou en dessous de 630°C (figure 102). Nous nous sommes donc placés 10°C en-dessous de cette température pendant quatre heures pour amorcer le frittage. Ce palier n'a pas permis d'obtenir un gain de densification. L'étape ⑤, qui correspond au frittage en phase cfc, est retardée de 50°C. Après refroidissement, le retrait axial est de 4,3 % et la densité est de 6,51 (84 %, figure 17). Ce palier de frittage en phase cc n'améliore donc pas la densification de l'acier.

➤ Cycle à deux paliers : 8h à 980°C et 1h à 1300°C

Le palier à 980°C correspond à la température à laquelle la vitesse de frittage est maximale avant 1300°C. De plus, une température proche de 1000°C maintenue suffisamment longtemps peut faciliter la réduction des oxydes de surface de la poudre. Nous observons qu'un retrait de 0,5 % a effectivement lieu à 980°C. Cependant, après deux heures de palier, l'acier subit un gonflement qui annule le gain de densité précédent. De plus, le frittage en phase γ est considérablement retardé, puisqu'il n'a lieu qu'à partir de 1100°C. Après refroidissement, le retrait axial est de 2,4 % et la densité est de 6,34 (81 %, figure 17).

Les deux paliers intermédiaires sont donc inefficaces pour une amélioration de la densification des échantillons. Il s'agit peut-être du même phénomène mis en avant par Guyard *et al.* [GUY'81a] sur le préfrittage du Stellite 6. Le pré-frittage induit une homogénéisation de la poudre, ce qui réduit la possibilité de formation d'un liquide hors-équilibre favorisant le frittage à plus basse température. Le phénomène prédominant serait alors un grossissement des grains, ce qui pourrait expliquer le gonflement observé sur les courbes de retrait.

iii. Effet de l'atmosphère de frittage

Deux atmosphères de frittage ont été étudiées. L'atmosphère neutre, l'argon, est la plus simple à mettre en œuvre, mais ne garantit pas l'absence d'impuretés oxydantes au cours du traitement thermique. L'atmosphère réductrice, hélium hydrogéné (4 %vol.), garantit la réduction des oxydes de chrome et de fer par l'hydrogène à hautes températures, mais implique un équipement spécifique (thermocouple W/Re, vide préalable). Cependant, un frittage conduit sous argon à 1330°C pendant 10 min n'induit qu'un retrait de 3 % ($d=75\%$). L'observation de cet échantillon montre une porosité importante et la présence d'oxydes autour de grains de poudre (liseré noir, figure 118). Quelques analyses ponctuelles par EDX réalisées en bordures des grains révèlent une concentration plus importante en oxygène que dans la matrice. L'utilisation d'une atmosphère réductrice s'avère indispensable pour réduire les oxydes de surface des poudres et ainsi permettre le frittage de l'acier.

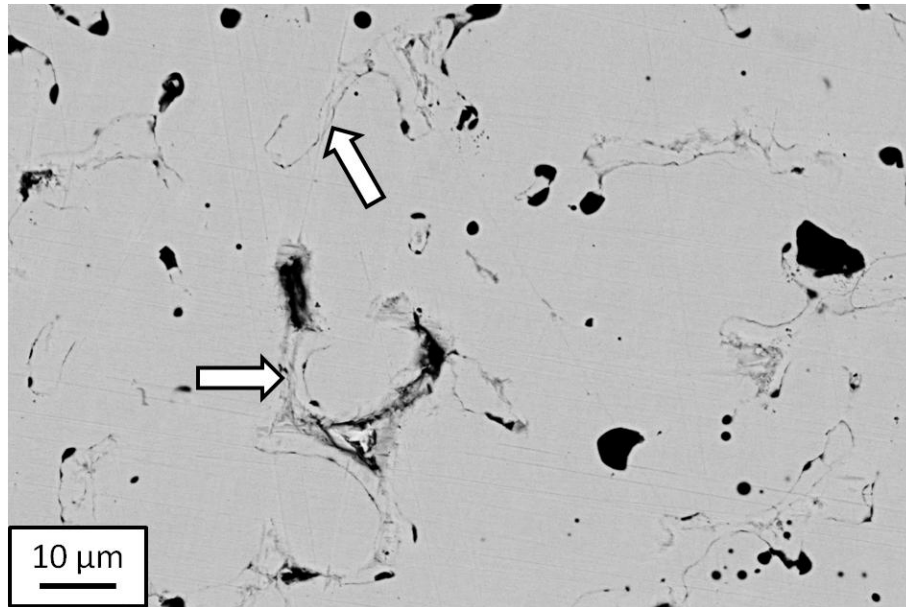


Figure 118 : Micrographie BSE de l'acier 1.4313 fritté sous argon à 1330°C pendant 10 min
Les flèches indiquent la présence d'oxydes

iv. Effet de la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe peut influencer de différentes façons le frittage d'un matériau [GER'96]. Une vitesse de chauffe lente permet une meilleure homogénéisation de la composition du matériau et de la température lors du traitement thermique, mais peut aussi causer un fort grossissement des grains. Une vitesse de chauffe rapide peut améliorer la densification mais peut aussi induire un gradient de contraintes entre le cœur du matériau et ses bords, et ainsi provoquer la formation de fissures. Afin d'évaluer l'effet de la vitesse de chauffe sur notre matériau, nous avons testé trois vitesses : $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La plus lente, notée $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ correspond au cycle de frittage réalisé par le four tubulaire pour une consigne de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (annexe 4 et figure 119).

Sur la figure 120, nous n'observons pas de grande différence entre les trois courbes de retrait. Après refroidissement, les retraits axiaux sont très proches ainsi que les densités atteintes. La meilleure densité est 6,65 (85 %), obtenue pour le frittage à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La dureté des trois échantillons à cœur est de $130 \pm 10 \text{ HV } 50$.

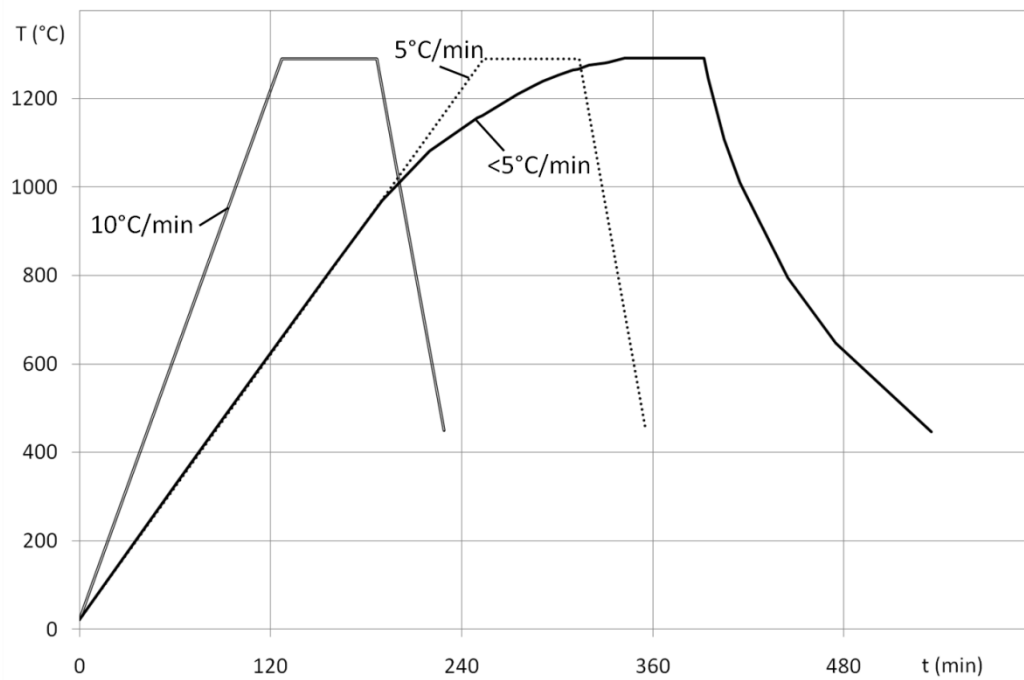


Figure 119 : Représentation graphique des cycles thermiques réalisés avec différentes vitesses de chauffe jusqu'à la température de frittage suivi d'un palier d'une heure. Le cycle réalisé par le four tubulaire pour une consigne de 5°C/min correspond à la courbe <5°C/min.

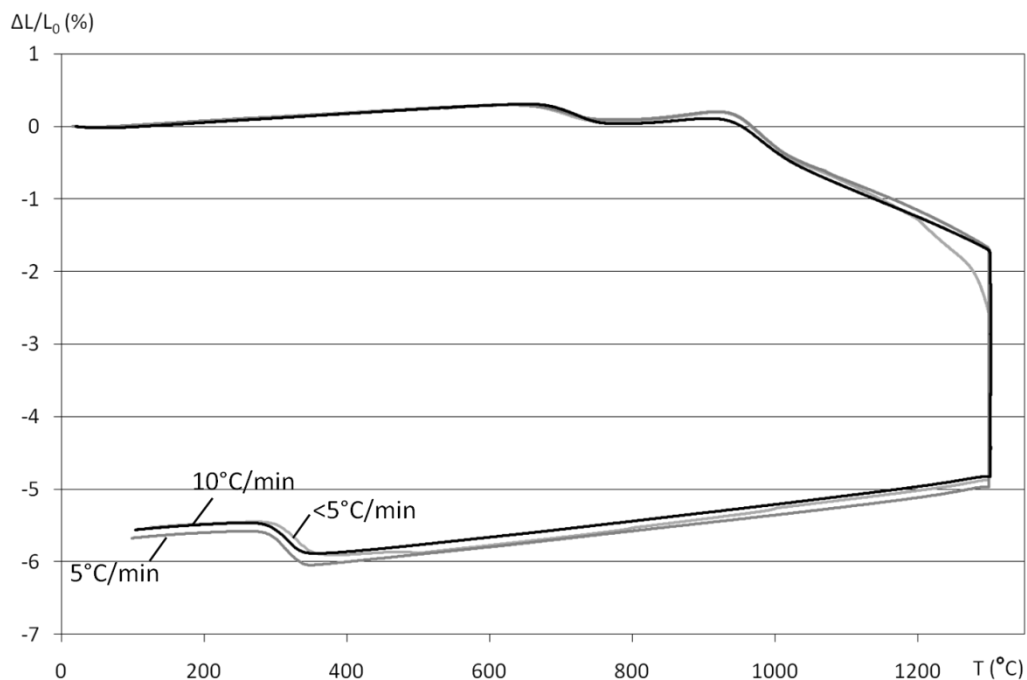


Figure 120 : Courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) pour le monomatériau acier 1.4313 en fonction de la température et de la vitesse de chauffe
Frittage réalisé sous He+4 %vol. H_2 jusqu'à 1300°C – palier d'une heure

d. Etude du frittage du monomatériau Stellite 6

D'après la littérature (cf. II.1.d.iii), le frittage du Stellite 6 dépend beaucoup de la température de frittage. Pour être sûr de réaliser les essais dans les conditions optimales (de 30 à 40 %vol. de liquide), une analyse thermique a été réalisée sur de la poudre préalablement déliantée pour se placer dans les conditions du frittage. Ensuite, les effets de différents paramètres (température de frittage, vitesse de chauffe, atmosphère, ...) sur la densité, la dureté et la microstructure du Stellite ont été étudiés dans deux fours. Le dilatomètre permet un suivi de l'essai en continu, alors que le four tubulaire, proche des conditions industrielles, permet de traiter un grand nombre d'échantillons ou des échantillons de dimensions plus grandes (annexe 4). Son volume utile étant plus grand, il est difficile de reproduire les conditions du dilatomètre, notamment le débit de gaz.

i. Essais préliminaires

Pour vérifier si le mélange de poudre préalliée sans carbone atomisée à l'eau et de graphite se comporte comme la poudre préalliée complète de la littérature, nous avons réalisé des cycles de frittage à haute température par dilatométrie et par analyses thermiques (figure 121 et figure 122).

Pour l'analyse dilatométrique, environ 2,5 g de mélange de poudres de [(Stellite 6 sans C+1,2 %m. C) + 0,8 %m. Kenolube] ont été comprimés à 800 MPa dans une matrice cylindrique de 8 mm de diamètre. La densité à cru était de 6,45 (77 %). L'échantillon a ensuite été délianté pendant une heure à 550°C. Il mesurait alors environ 8 mm de haut, soit une densité à cru de 6,4 (76 %). L'échantillon a ensuite été chauffé à 5°C/min sous hélium hydrogéné jusqu'à 1330°C, puis maintenu pendant 60 min (fraction liquide supérieure à 60 % d'après nos calculs). L'échantillon n'est pas représentatif d'un frittage dans des conditions « normales » car il s'est effondré (retrait axial supérieur à 40 %, figure 121). Sa microstructure n'a pas été analysée.

Pour les analyses thermiques (ATD, ATG), 190 mg de poudre déliantée de Stellite 6 ont été introduits dans un creuset en alumine de 100 µL. Le cycle se composait d'une montée en température à 5°C/min jusqu'à 1365°C sous hélium hydrogéné. Après un palier de 30 min, l'échantillon a été refroidi à 5°C/min.

La section isoplèthe du système C-Co-Cr en fonction de la teneur en carbone (figure 103), la fraction volumique des phases en fonction de la température (figure 104) et la section isoplèthe pour la composition du Stellite 6 (figure 105) utiles à l'interprétation des résultats se trouvent à la page 142.

➤ Etape ① : de 20 à 1130°C

La première étape correspond à la superposition de plusieurs phénomènes comme la dilatation thermique du matériau poreux, les changements de phases successifs au cours de la chauffe et la dissolution du graphite dans la poudre préalliée [HAM'87, HAU'05]. Ceux-ci se manifestent par le gonflement de l'échantillon plus ou moins prononcé suivant la température (figure 121).

D'après la courbe ATG (figure 122), la poudre subit une perte de masse de 1,2 %m. de 970°C à 1375°C. Cette perte de masse pourrait correspondre à la réduction des oxydes de chrome de la poudre par l'hydrogène et à la volatilisation du ZnO résiduel provenant du Kenolube [DAN'08, EUD'72, WAR'77].

➤ Etape ② : de 1130 à 1250°C

A partir de 1130°C, le frittage en phase γ débute, a priori en phase solide d'après nos calculs (figure 104).

➤ Etape ③ : de 1250 à 1375°C

A partir d'environ 1250°C, le frittage s'accélère. Ceci provient de la formation du liquide dans le matériau. Les températures caractéristiques de l'analyse thermique différentielle ont été relevées suivant la méthode décrite par Bøettinger *et al.* [BOE'06]. D'après ces relevés, la température d'apparition du premier liquide du matériau est de 1255°C, et celle du liquidus est de 1365°C à 5°C/min. Ces valeurs sont en accord avec la courbe dilatométrique, celles référencées par Guyard *et al.* [GUY'81a, GUY'81b] et celles calculées par Thermo-Calc (figure 104). La vitesse maximale atteinte, avant l'effondrement de l'échantillon, est de -2,30 %/min à 1310°C. Cette valeur est quarante fois plus élevée que celle obtenue lors du frittage de l'acier 1.4313 à la même température.

L'essai préliminaire a permis d'identifier les différentes étapes qui se produisent au cours du frittage du Stellite 6. De plus, cet essai nous a montré que le frittage se produit très rapidement, dès la formation du liquide. Les paragraphes suivants traitent de l'effet des paramètres de frittage (température, vitesse,...) sur la densité, la dureté et la microstructure du Stellite 6.

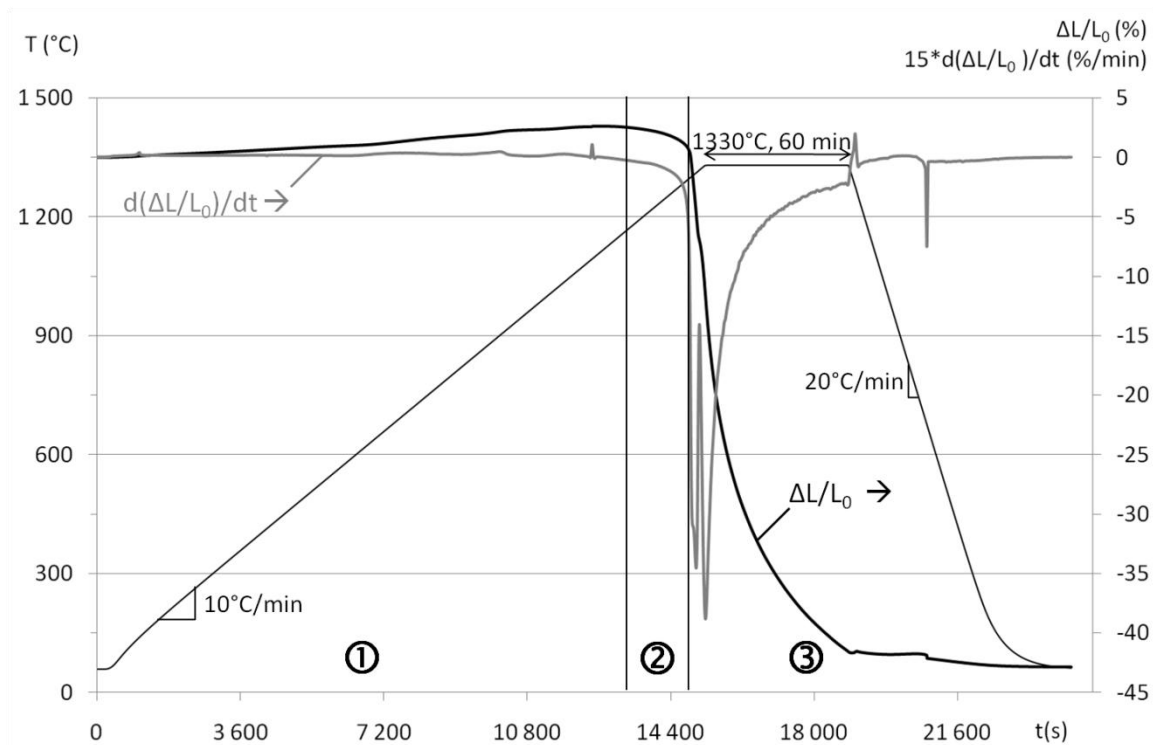


Figure 121 : Courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) et de vitesse de retrait $d(\Delta L/L_0)/dt$ d'un échantillon de Stellite 6 correspondant à une montée en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1330°C , d'un palier de 60 min puis d'un refroidissement à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sous hélium hydrogéné

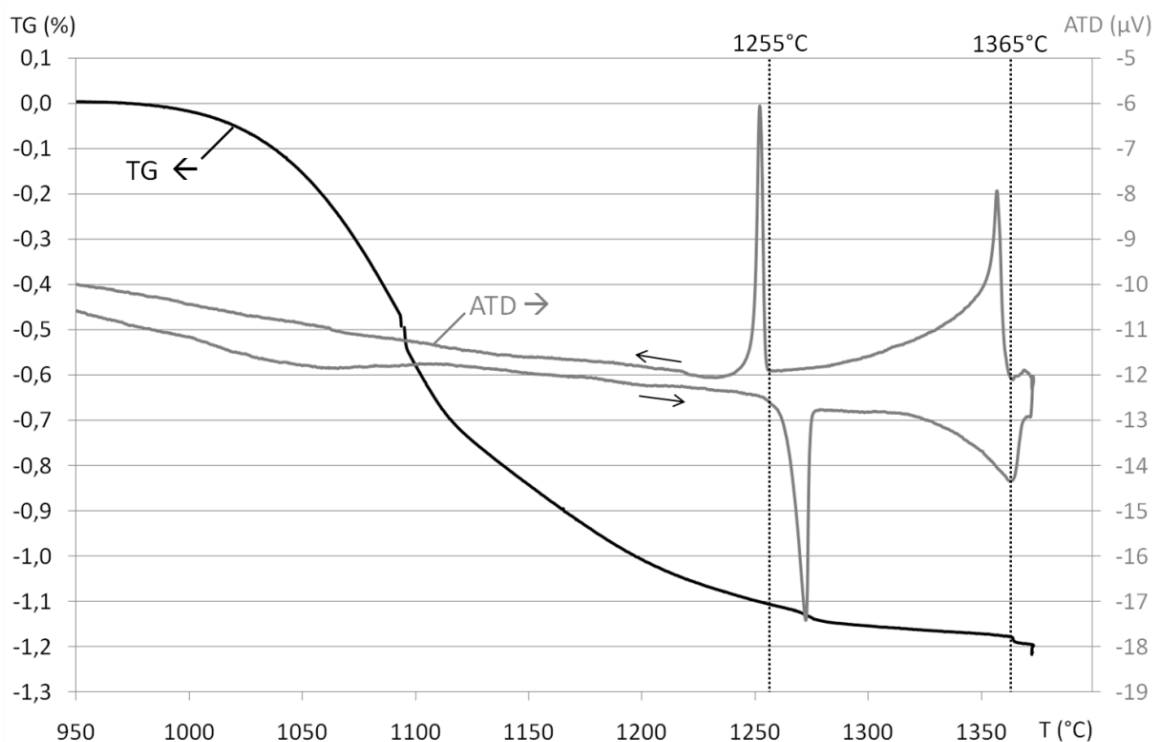


Figure 122 : Analyses thermogravimétrique (TG) et thermique différentielle (ATD) de la poudre de Stellite 6 correspondant à une montée en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1375°C , d'un palier de 30 min à 1375°C , puis d'un refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$

ii. Effet de la température de frittage

L'effet de la température de frittage a été étudié en four tubulaire sous hélium hydrogéné (4 %vol., 20 L/h) avec un palier d'une heure. Les neuf températures de frittage s'échelonnent de 1267°C à 1305°C avec la vitesse <5°C/min définie dans l'annexe 4.

➤ Effet sur la densité et la dureté

Au niveau macroscopique, les échantillons voient leurs densités augmenter jusqu'à un palier à 7,1 (85 %), atteint à partir de 1280°C (figure 123). Dans le même temps, la dureté à cœur des monomatériaux augmente pour atteindre un plateau à 250 HV 50 à 1285°C. Ces résultats sont insuffisants par rapport aux propriétés exigées, densité de 8,4 et dureté de 430 HV 50, correspondant à la pièce industrielle de référence (*cf.* II.1.b.ii).

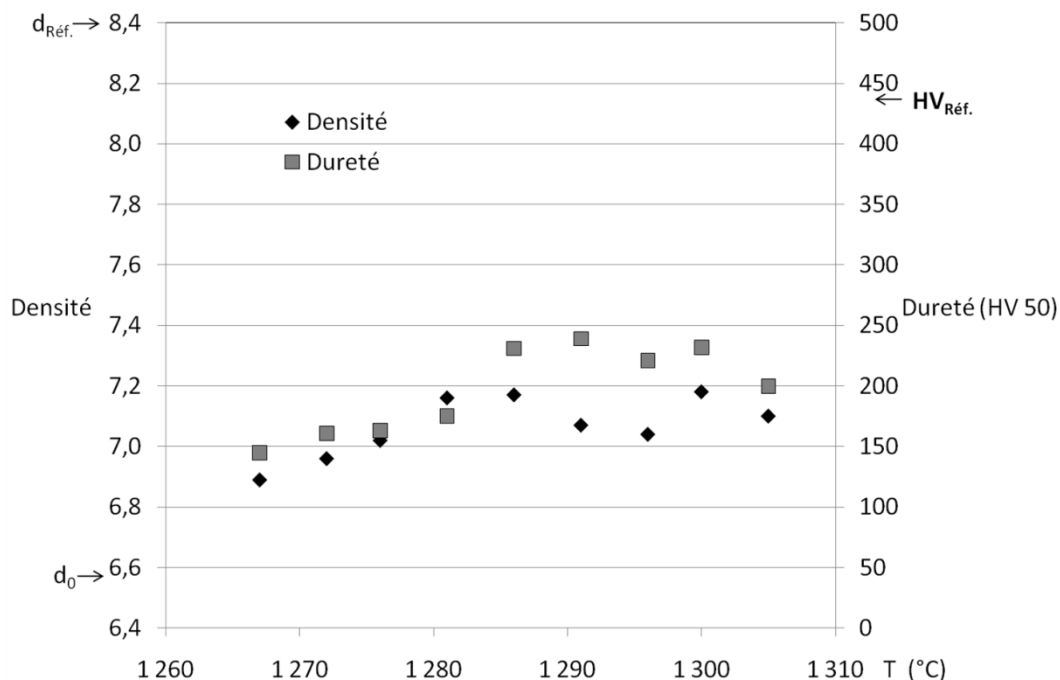


Figure 123 : Evolution de la densité et de la dureté (HV 50) du monomatériau Stellite 6 en fonction de la température de frittage, pour un frittage d'une heure en four tubulaire sous hélium hydrogéné

➤ Effet sur la microstructure

Les micrographies des différents échantillons montrent qu'il y a une évolution de la microstructure entre 1295 et 1305°C (figure 124 à figure 126). Pourtant, d'après nos calculs thermodynamiques, la fraction volumique de liquide varie peu dans cette gamme étroite de températures de frittage, de 47 à 52 %vol. (figure 104). Cette proportion de liquide semble surévaluée, car un frittage d'un échantillon avec 50 %vol. de liquide pendant une heure provoquerait son effondrement. L'hypothèse la plus probable est qu'il y ait un désaccord de température (20 à 30°C) entre la base de données et les températures mesurées

expérimentalement, qui a pu être causé par des erreurs de mesures ou des différences de compositions dans le matériau. La gamme de températures considérées correspond plutôt à l'intervalle de 1265 à 1275°C sur le diagramme de la figure 104, avec une fraction volumique de liquide comprise entre 15 et 40 % (figure 104).

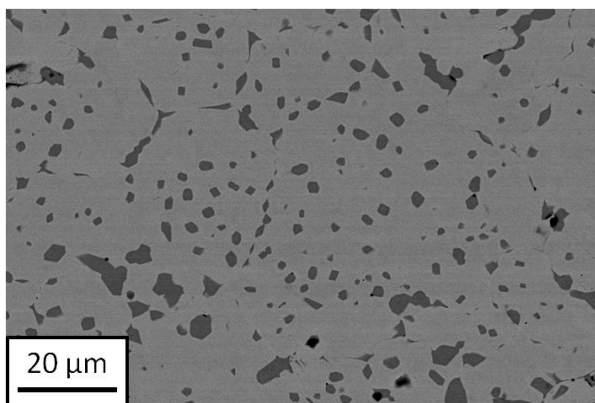
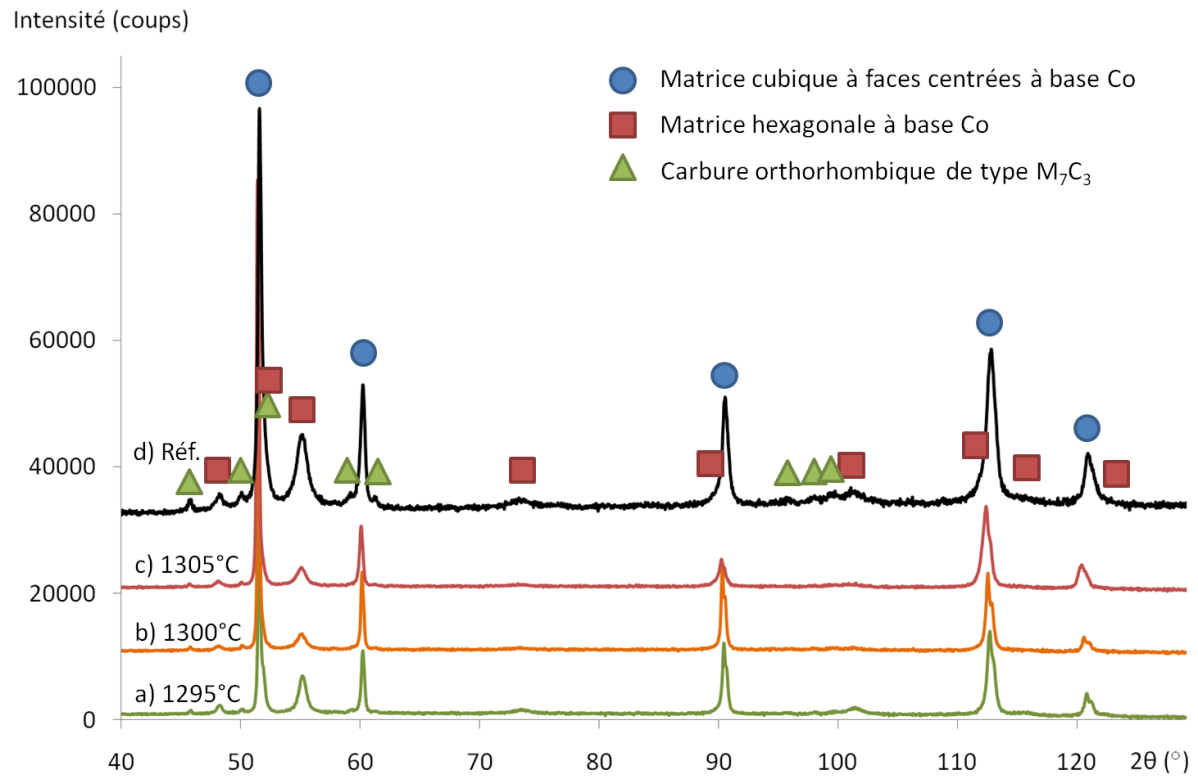
Dans la suite de cette section, les températures de frittage données correspondent à celles mesurées lors de nos essais expérimentaux.

Jusqu'à 1295°C, les carbures, en gris foncé (figure 124a), sont d'environ 5 µm et globalement bien dispersés. Ils sont aussi bien intergranulaires qu'intragranulaires (figure 126a). Les grains ont alors une taille comprise entre 20 et 50µm. Il s'agit de la structure se rapprochant le plus du matériau de référence, bien que les carbures soient deux à trois fois plus petits dans ce dernier (figure 124d). Dans le matériau de référence, la plupart des carbures ont été formés lors de l'atomisation de la poudre. D'après Guyard *et al.* et Meyer, ceci permet de former des carbures fins répartis de façon homogène [GUY'81a, MEY'71]. Dans notre cas, les carbures se forment au cours du frittage. D'après Hauer *et al.*, ceci explique que les carbures soient plus gros, et qu'ils soient plus souvent présents aux joints de grains [HAU'05].

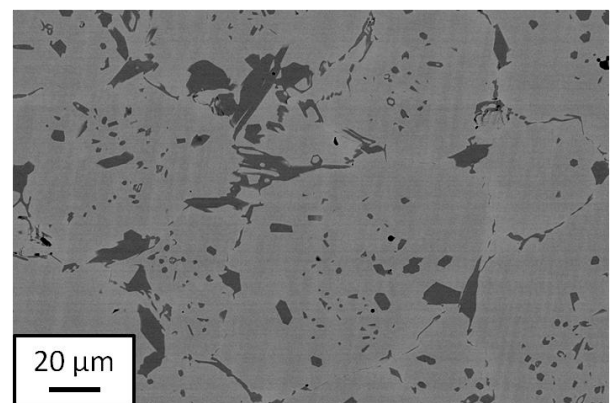
A 1300°C, les carbures présents aux joints de grains s'allongent (20 µm), alors que les carbures intragranulaires deviennent de plus en plus fins (<1 µm) (figure 124b et figure 126b). Les grains sont d'environ 50 µm (figure 125b).

Enfin, à 1305°C, quasiment tous les carbures se retrouvent dans l'eutectique de solidification aux joints de grains. Les grains, clairement distincts sur les figure 124c et figure 126c, font de 50 à 100 µm de large.

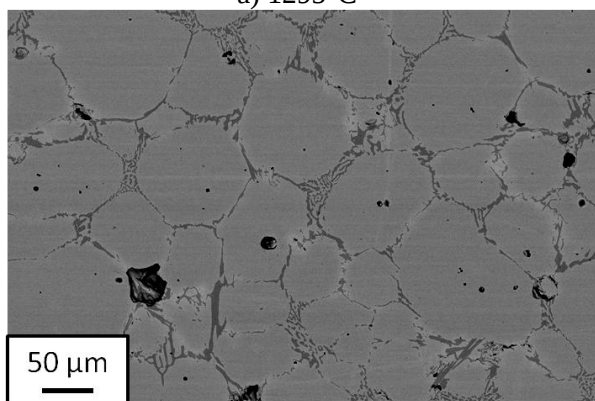
Lorsque la température de frittage augmente, des gradients de composition, visibles par contraste BSE, apparaissent dans la matrice proche des carbures eutectiques (figure 127). Des analyses ponctuelles à la microsonde de Castaing montrent que, lorsque la température augmente, les teneurs en carbone et en chrome de la matrice augmentent au dépens de celles des carbures (tableau 27). Inversement, lorsque la température augmente, la matrice s'appauvrit en tungstène au profit des carbures. La matrice proche des carbures est plus riche en tungstène et plus pauvre en carbone que la matrice à cœur, ce qui explique sa couleur plus claire sur les micrographies. Ces compositions ont été mesurées cinq fois sur chaque zone. Aucune différence de composition n'apparaît entre les carbures intra- et intergranulaires. Ces analyses sont en accord avec les mesures effectuées par Guyard *et al.* [GUY'81b].



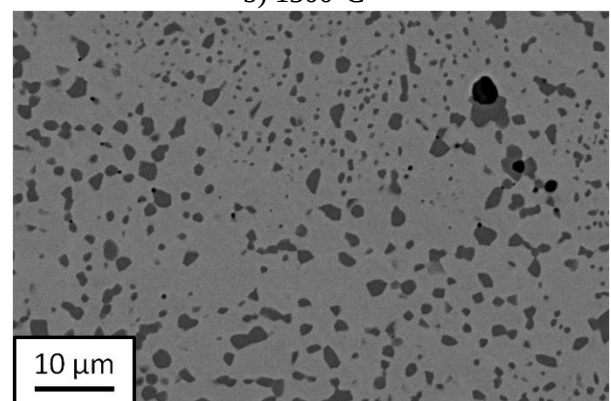
a) 1295°C



b) 1300°C



c) 1305°C



d) Référence

Figure 124 : Diffractogrammes du cœur du Stellite 6 et micrographies BSE associées pour les températures de frittage a) 1295°C, b) 1300°C et c) 1305°C pendant 1h comparés à d) la pièce industrielle de référence

Gris clair : matrice ; gris foncé : carbures ; noir : pores

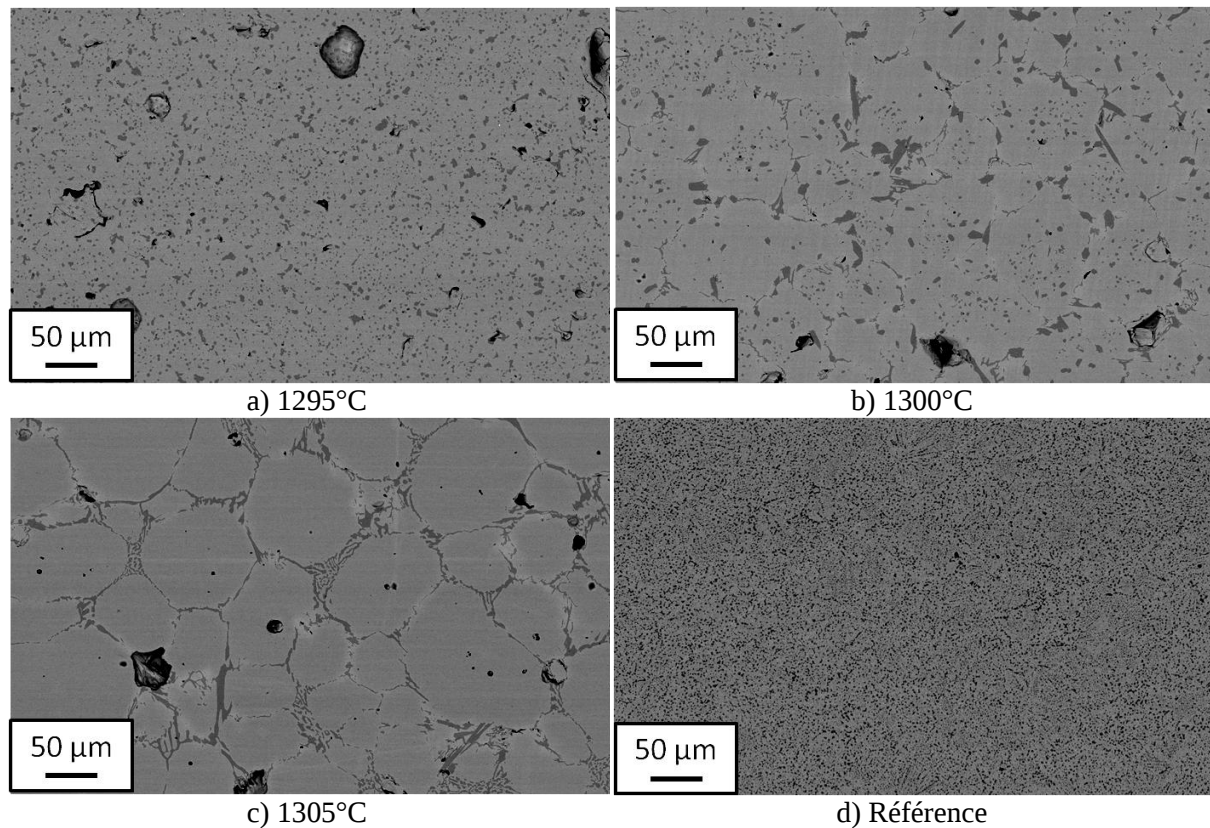


Figure 125 : Micrographies BSE du cœur du Stellite 6 (même échelle) pour les températures de frittage a) 1295°C, b) 1300°C et c) 1305°C pendant 1h comparées à d) la pièce industrielle de référence

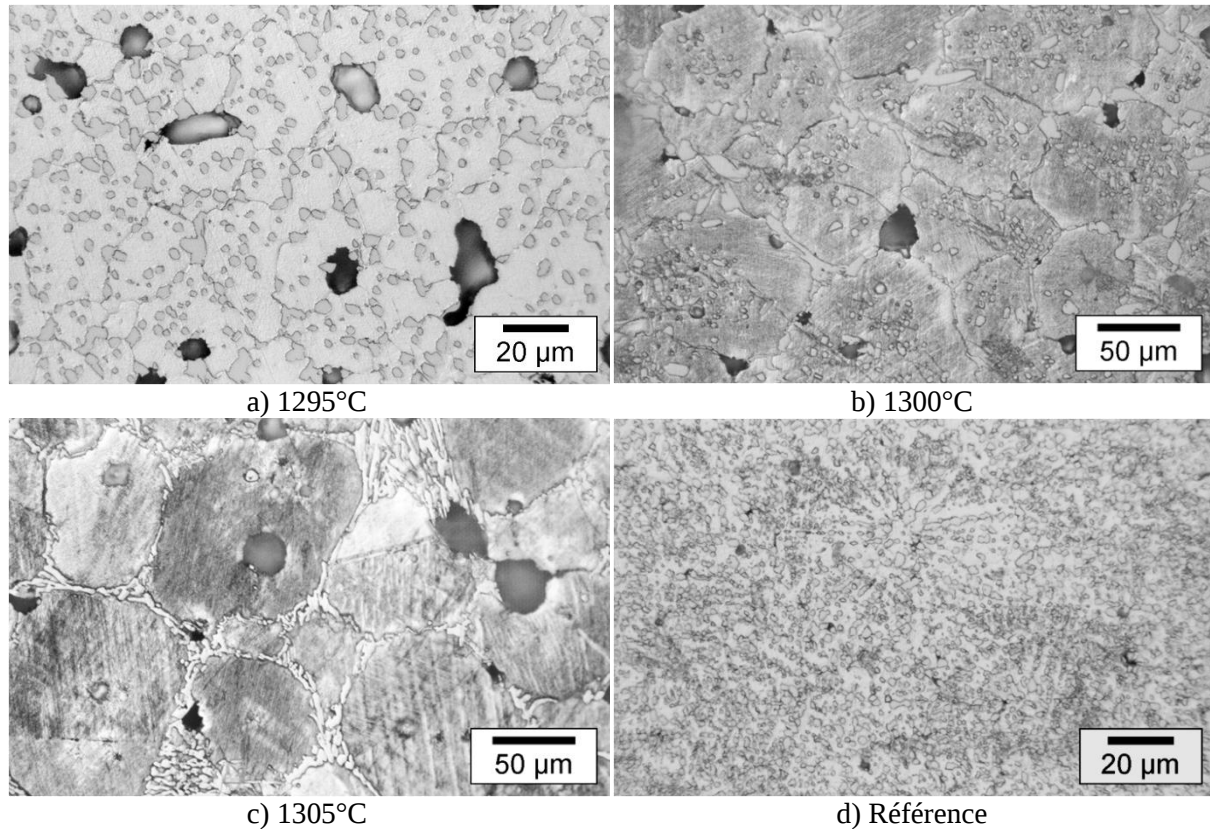


Figure 126 : Micrographies optiques du cœur du Stellite 6 attaqué par l'eau régale glycinée pour les températures de frittage a) 1295°C, b) 1300°C et c) 1305°C pendant 1h comparées à d) la pièce industrielle de référence

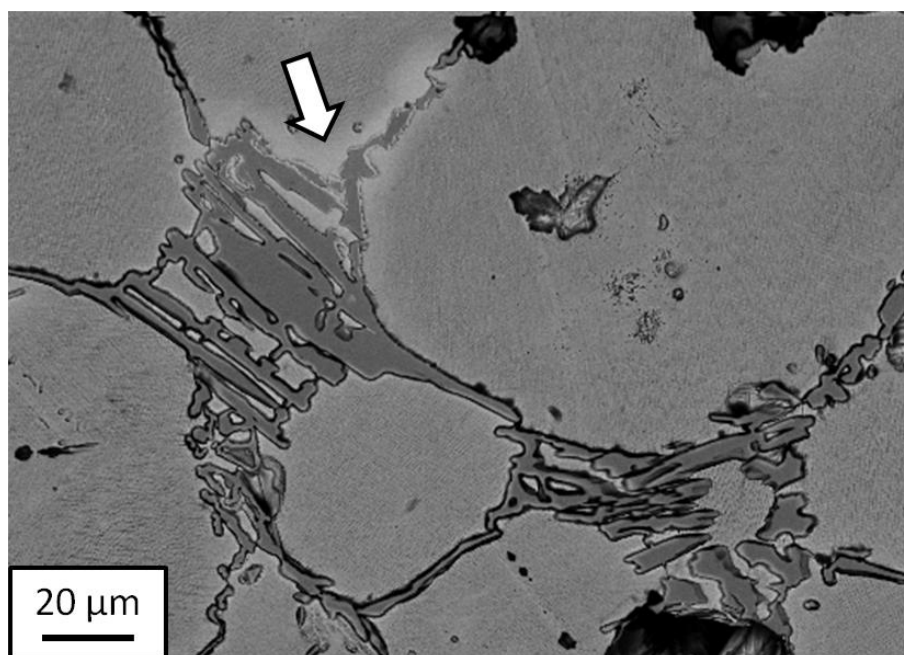


Figure 127 : Micrographie BSE du cœur de l'échantillon Stellite 6 fritté 60 min à 1305°C
La flèche indique la présence d'une zone plus riche en tungstène (plus claire)

Tableau 27 : Composition massique des phases présentes dans les échantillons de Stellite 6 frittés de 1295 à 1305°C pendant une heure sous hélium hydrogéné

Phase	Température (°C)	C	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	W
Matrice au cœur des grains	1295	0,6	1,2	25,2	0,0	1,8	65,0	1,6	4,3
	1300	1,3	1,1	26,2	0,0	1,8	64,9	1,6	3,9
	1305	1,4	1,1	27,1	0,0	1,8	64,7	1,6	3,6
Matrice aux bords des grains	1300	0,9	1,1	25,8	0,0	1,8	64,9	1,6	4,4
	1305	0,7	1,1	26,2	0,0	1,8	64,7	1,6	4,2
Carbures	1295	8,9	0,0	77,4	0,1	0,5	12,0	0,1	2,4
	1300	9,1	0,0	77,6	0,1	0,5	11,3	0,1	2,4
	1305	9,0	0,1	75,5	0,1	0,5	11,8	0,1	3,5

Des analyses de diffraction des rayons X sur ces trois échantillons ont montré que les phases majoritaires présentes étaient identiques, et semblables à celles de la pièce industrielle de référence, à savoir : une matrice à base cobalt cfc, une fraction plus faible de matrice à base cobalt hc, et des carbures de type $[\text{Cr}(\text{W})]_6\text{CoC}_3$ (figure 124).

➤ Evolution de la microstructure en fonction de la température

D'après les analyses précédentes, l'évolution de microstructure entre les différents échantillons n'est pas due à un changement de la nature des carbures mais à une évolution de leur organisation. Cette évolution de microstructure est en partie expliquée par Guyard *et al.* et McGinn *et al.* pour des poudres atomisées comportant du carbone [GUY'81a, GUY'81b, MCG'83].

Dans notre cas, nous partons d'une poudre préalliée sans carbone, atomisée à l'eau et additionnée de graphite. Lorsque le matériau est chauffé lors du cycle de frittage, le carbone va se dissoudre dans les grains de poudre riches en cobalt. Cette dissolution puis diffusion rapide du carbone en phase solide va permettre la formation de fins carbures de type M_7C_3 , des joints de grains vers le cœur des grains. Ces carbures vont croître lorsque la température augmente. Concernant la matrice à base cobalt, l'augmentation de la température va probablement engendrer l'homogénéisation de la structure de la poudre atomisée et le mûrissement des grains γ en phase solide. Lorsque le retrait débute, vers 1130°C , le Stellite 6 est *a priori* en phase solide (présence éventuelle de liquide transitoire). Ce retrait correspond donc au frittage en phase solide (figure 121).

A partir d'environ 1250°C (point A de la figure 128), le liquide se forme et va accélérer le frittage. Le liquide étant présent principalement aux joints de grains, il va entraîner un processus de dissolution-précipitation de type mûrissement d'Ostwald aux joints de grains [MCG'83].

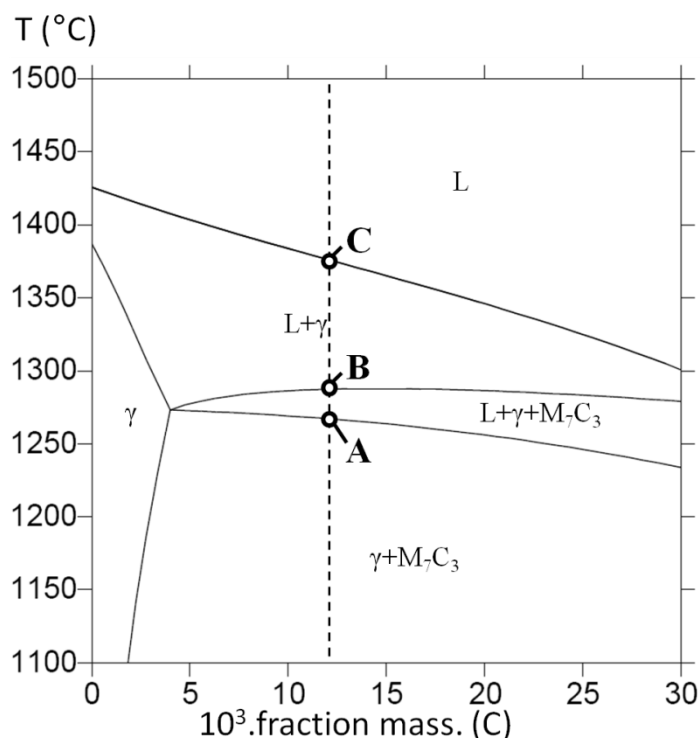


Figure 128 : Section isoplèthe pour la composition Stellite 6 en fonction de la composition en carbone
La droite en pointillés correspond à une teneur en carbone de 1,2 %m.

Les microstructures à 1295°C et 1300°C correspondent à la première étape de dissolution-précipitation (figure 124 à figure 126). La composition du Stellite 6 serait alors dans le

domaine triphasé $L+\gamma+M_7C_3$ (entre A et B sur la figure 128). La matrice γ va croître par dissolution-précipitation dans le liquide. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la fraction de liquide est grande. Pour les carbures, tant que la quantité de carbures formés par dissolution-diffusion du graphite est inférieure à la quantité de carbure à l'équilibre, la précipitation et croissance des M_7C_3 se poursuit (figure 126a). Mais lorsque l'équilibre est presque atteint, la dissolution des carbures débute dans la matrice γ et le liquide. Cette dissolution des carbures provoque une augmentation des teneurs en carbone et en chrome de la matrice γ . Elle aura lieu plus rapidement dans le liquide, c'est-à-dire préférentiellement autour des grains (figure 124b et figure 126b).

La microstructure obtenue à 1305°C correspond au domaine $L+\gamma$ (entre les points B et C sur la figure 128) : les carbures M_7C_3 ne sont plus en équilibre avec le liquide et la phase γ . Lors du palier de frittage, tous les carbures sont dissouts. La matrice γ mûrit par dissolution-précipitation.

Lors du refroidissement, le liquide se solidifie sous forme de phase γ autour des grains existants. Au fur et à mesure de la formation de la matrice γ , le liquide restant va s'enrichir en carbone, chrome et tungstène, éléments plus solubles dans le liquide [GUY'81b, GUY'82]. Puis il va se solidifier sous la forme d'un eutectique contenant la matrice cfc riche en cobalt et les carbures M_7C_3 , rejetant le tungstène dans le liquide aux joints de grains. La zone plus claire proche des carbures traduit l'enrichissement en tungstène du dernier liquide au cours du refroidissement (figure 127).

Ces essais ont montré que le choix de la température de frittage était primordial pour obtenir la microstructure attendue et les propriétés mécaniques qui en découlent. Des essais à plus basse température pourraient être favorables à la précipitation de carbures fin et uniformément répartis. Cependant, dans l'optique de réaliser un cofrittage avec l'acier 1.4313, la température de frittage doit être la plus élevée possible.

Les essais suivants sont réalisés à une température de frittage de 1300°C, température limite pour laquelle les carbures M_7C_3 sont assez bien répartis.

iii. Effet de la pression de compaction

L'effet de la pression de compaction a été étudié sur deux types d'échantillons cylindriques. Les premiers ($H \approx \varnothing \approx 8$ mm), comprimés à 800 MPa au laboratoire, sont les échantillons qui ont été étudiés jusqu'ici. Les autres ($H \approx 8$ mm, $\varnothing \approx 15$ mm) ont été comprimés à 1019 MPa par le Cetim à Saint-Etienne. Ces échantillons ont été frittés en four tubulaire sous hélium

hydrogéné (4 %vol., 20L/h) avec un palier d'une heure. Les neuf températures s'échelonnent de 1267°C à 1305°C avec la vitesse $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ définie dans l'annexe 4.

Le premier effet d'une pression de compaction élevée est de gêner le déliantage des comprimés. Le cycle de déliantage doit être adaptée (600°C, 2h) pour éliminer le Kenolube. Ceci s'explique par une difficulté plus grande d'éliminer le liant par réaction puis évaporation dans un échantillon moins poreux.

La densité finale des échantillons comprimés à 1019 MPa est toujours plus élevée que celle des échantillons comprimés à 800 MPa. Les meilleures densités et duretés sont obtenues pour un frittage à 1300°C, comme pour les échantillons comprimés à 800 MPa. La densité est alors de 7,7 (92 %) et la dureté de 300 HV 50. Ces valeurs sont encore faibles, comparées à celles de la pièce industrielle de référence (respectivement 8,4 et 430 HV 50).

Enfin, la microstructure n'est en rien modifiée par une pression de compaction plus élevée.

Il semble donc préférable d'utiliser la pression de compaction la plus élevée possible, mais il faut prêter attention à la bonne élimination du Kenolube après l'étape de déliantage.

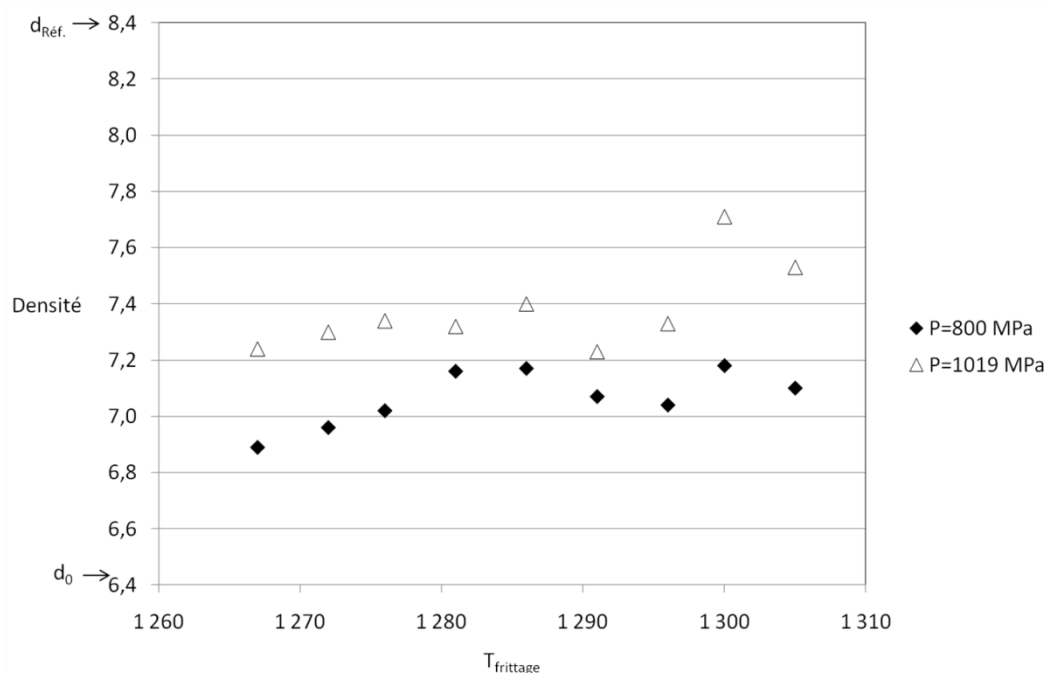


Figure 129 : Evolution de la densité du monomatériau Stellite 6 en fonction de la pression de compaction et de la température de frittage, pour un frittage d'une heure en four tubulaire sous hélium hydrogéné

iv. Effet de la vitesse de chauffe

Cette étude a été menée dans un dilatomètre. Pour des paramètres identiques de cycle de frittage (vitesse, température, temps), les densités et duretés des matériaux frittés en

dilatometre sont meilleures que celles des matériaux frittés en four tubulaire. Le volume de l'enceinte, le nombre et la taille des échantillons frittés sont différents, et il est difficile d'être dans les mêmes conditions d'atmosphère (débit) dans les deux fours.

Trois vitesses de chauffe ($<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cf. figure 119) ont été testées. Des échantillons cylindriques ont été comprimés à 800 MPa puis déliantés 1h à 550°C sous hélium hydrogéné. Ils ont ensuite été frittés une heure à 1300°C sous hélium hydrogéné (4 %vol.) (figure 130).

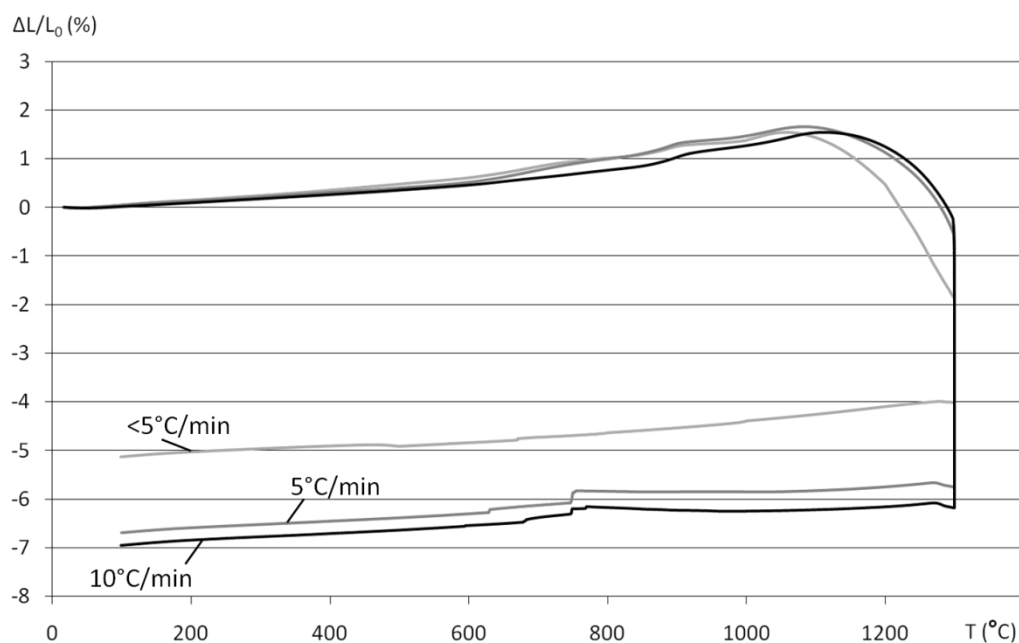


Figure 130 : Comparaison des courbes de retrait ($\Delta L/L_0$) pour le monomatériau Stellite 6 suivant différentes vitesses de chauffe en fonction de la température
Frittage réalisé sous He+4 %vol. H_2 jusqu'à 1300°C – palier d'une heure

Les allures des trois courbes de retrait sont quasi identiques (figure 130). Nous pouvons cependant noter quelques différences. L'échantillon, fritté à la vitesse $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, suit la même courbe de retrait que celui fritté à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, puisque jusqu'à 1000°C , les vitesses de chauffe sont identiques (figure 119). Leurs courbes montrent une dilatation légèrement supérieure par rapport à l'échantillon fritté à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les densités finales obtenues s'étalent de 7,55 (90 %) avec une dureté de 260 ± 10 HV 50 pour l'échantillon fritté à la vitesse $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, à 7,92 (94 %) avec une dureté de 290 ± 10 HV 50 pour l'échantillon fritté à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La microstructure à cœur des échantillons est identique, quelle que soit la vitesse de chauffe, et correspond à celle de la figure 124b. En revanche, la microstructure près de la surface des échantillons, au contact de l'atmosphère réductrice, n'est pas la même. A la surface, sur une épaisseur qui varie de moins d'une centaine de micromètres à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à près de 600 μm

pour la vitesse la plus lente, les carbures sont précipités aux joints de grains (figure 131). A l'extrême surface (quelques dizaines de μm), aucun carbure n'est visible.

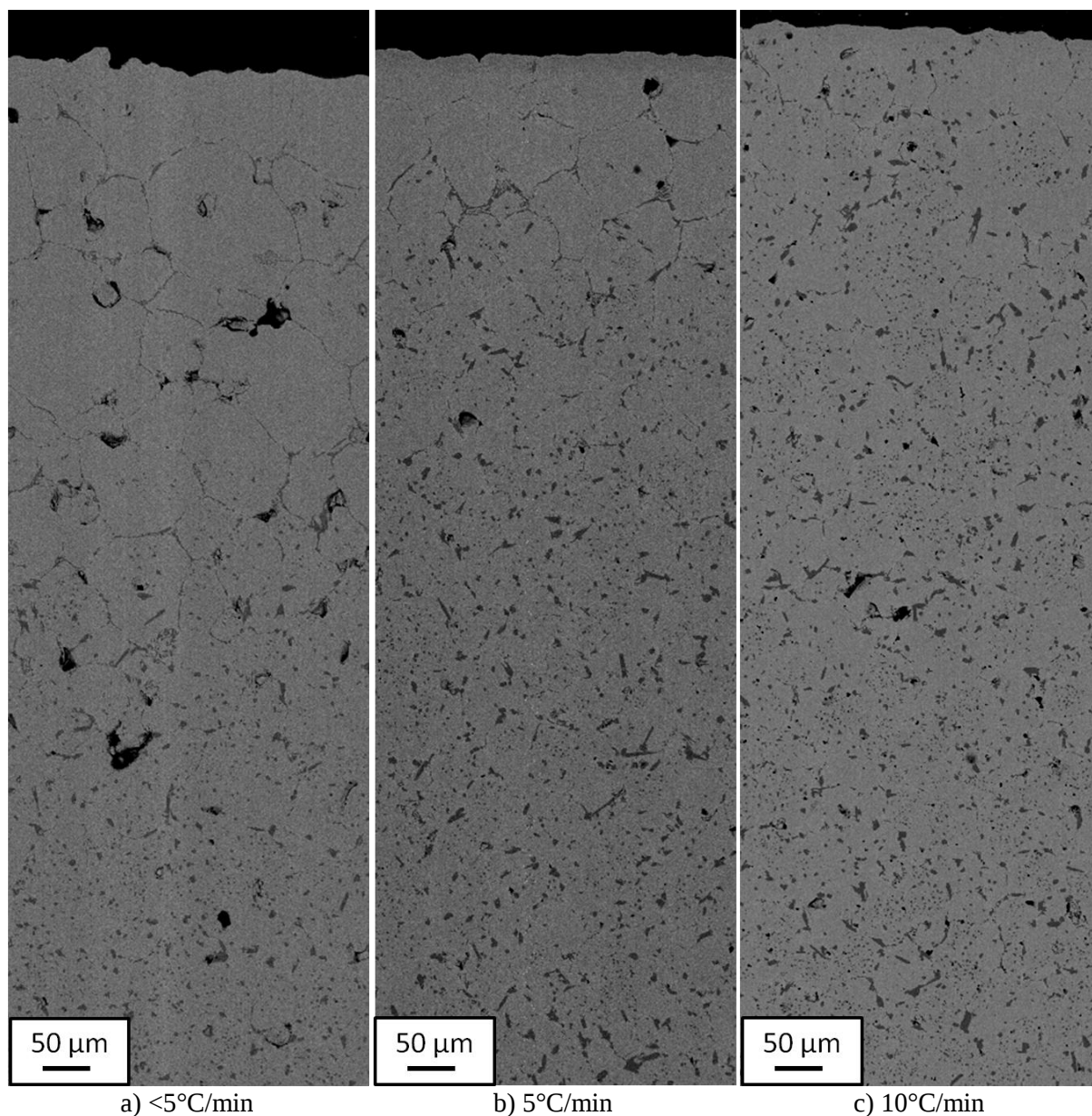


Figure 131 : Micrographies BSE de la surface du Stellite 6 pour les vitesses de chauffe

a) <5°C/min, b) 5°C/min et c) 10°C/min

Gris clair : matrice ; gris foncé : carbures ; noir : pores et résine d'enrobage

Frittage réalisé sous He+4 %vol. H_2 jusqu'à 1300°C – palier d'une heure

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que cette réorganisation des carbures pouvait être due à la température. Or, lors du frittage à 1300°C, le palier d'une heure élimine l'hypothèse de la formation d'un gradient de température entre le cœur et la surface du matériau. L'évolution de la microstructure de la surface du Stellite 6 peut être causée par des échanges avec l'atmosphère. Ce point est détaillé dans le paragraphe suivant.

Une vitesse de chauffe plus rapide ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) permet une meilleure densification, et ainsi une dureté plus élevée (260 HV 50 pour $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à 295 HV 50 pour $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Elle évite aussi une évolution de microstructure trop prononcée de la surface du Stellite 6.

v. Effet de l'atmosphère

Lors des essais en four tubulaire (vitesse $<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), deux débits de gaz ($\text{He}+4\% \text{vol. H}_2$) ont été testés à 1300°C : 20 L/h et 100 L/h. Les résultats montrent une amélioration notable des densités et duretés des matériaux lorsque le débit est plus élevé. La densité passe ainsi de 85 % (232 HV 50) à 95 % (290 HV 50) pour les échantillons comprimés à 800 MPa, et de 92 % (300 HV 50) à 96 % (320 HV 50) pour les échantillons comprimés à 1019 MPa.

En revanche, l'augmentation du débit de gaz dans le dilatomètre (vitesse $=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), qui permettait déjà d'obtenir des densités élevées (94 % pour le Stellite 6), n'améliore pas les propriétés du matériau fritté. La densité du Stellite 6 passe de 94 % à 87 % lorsqu'on augmente le débit de 1,3 à 3 L/h. Les micrographies en coupe de ces matériaux montrent la formation d'une zone sans carbure en surface, qui s'accroît avec le débit de gaz (figure 132). De plus, des essais réalisés au Cetim sous hydrogène pur ont révélé une décarburation importante de l'échantillon, depuis la surface jusqu'au cœur du matériau.

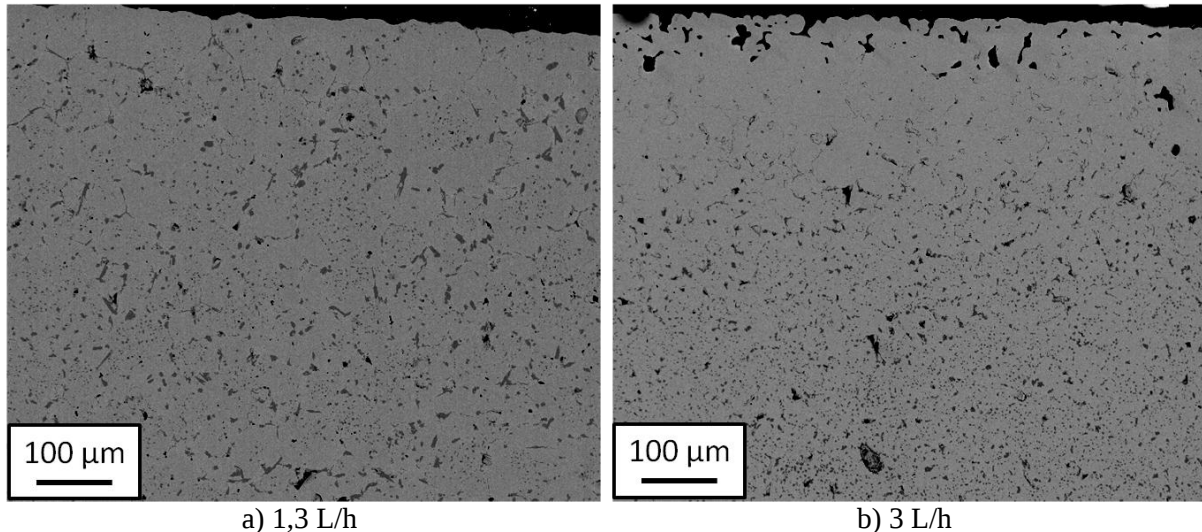


Figure 132 : Micrographies BSE près de la surface du Stellite 6 pour les débits de gaz a) 1,3 L/h et b) 3 L/h

Gris clair : matrice ; gris foncé : carbures ; noir : pores et résine d'enrobage
Frittage réalisé dans le dilatomètre sous $\text{He}+4\% \text{vol. H}_2$ à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1300°C – palier d'une heure

L'évolution de la microstructure de la surface du Stellite 6 est vraisemblablement causée par une perte du carbone du matériau, qui se traduit ici par une décarburation totale de l'extrême surface pour des échantillons frittés lentement (cf. paragraphe précédent), avec des quantités

d'hydrogène trop élevée (débit, teneur du gaz utilisé). Cette décarburation est limitée, voire évitée, lorsque le matériau n'est pas directement exposé à l'atmosphère, comme c'est le cas dans le dilatomètre pour les surfaces planes de l'échantillon (protection par les plaques d'alumine) ou dans le four tubulaire pour la surface inférieure en contact avec le creuset.

La décarburation d'un matériau est très sensible à l'atmosphère [GER'96, TOE'92a]. Dans notre cas, trop peu d'hydrogène va favoriser la réduction des oxydes de la poudre par le graphite suivant l'équation (12), et ainsi empêcher la formation des carbures.



En revanche, un excès d'hydrogène serait favorable à une décarburation du matériau pour former du méthane suivant l'équation (13) :



La teneur en carbone du matériau étant faible, il n'y aurait pas de précipitation de carbure à l'intérieur des grains. Au moment du refroidissement, le liquide ne formerait que de la matrice γ (figure 128). Les solubilités du carbone, du chrome et du tungstène diminuant avec la température, ces éléments seraient rejetés aux joints de grains, où ils précipiteraient sous forme de carbures fins.

Le flux réducteur lors du frittage du Stellite 6 est donc un paramètre essentiel. Des essais supplémentaires seront nécessaires dans le cas d'une optimisation des conditions de frittage du Stellite 6.

e. Comparaison du frittage des monomatériaux

A partir des différents essais, nous avons pu établir les conditions de frittage qui donnent les meilleurs résultats (tableau 28). Ces données montrent que le cofrittage de ces deux matériaux va être mis en difficulté par leurs différences au niveau des conditions requises. La microstructure et l'intégrité du matériau Stellite ne pourront être garanties qu'au détriment de la densification de l'acier, et réciproquement.

De plus, la comparaison des courbes de dilatométrie des deux matériaux (cycle à 10°C/min jusqu'à 1300°C, palier d'une heure) montre que les variations dimensionnelles se produisent avec :

- des signes différents : dans l'étape 2, l'acier observe un retrait alors que le stellite 6 se dilate légèrement (figure 133a) ;

- des amplitudes différentes : dans l'étape 3, le retrait du Stellite 6 est de 8 %, alors qu'il n'est que de 4 % pour l'acier (figure 133a) ;

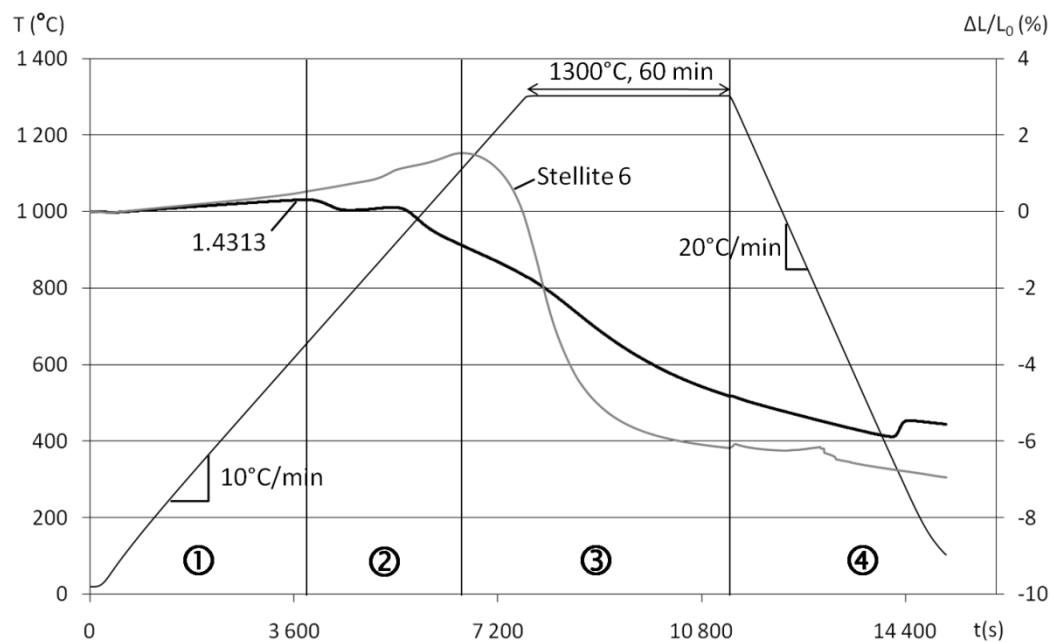
- des vitesses de retrait différentes : dans l'étape 3, les vitesses de retrait maximales sont de -0,07 %/min et -0,35 %/min pour les matériaux acier 1.4313 et Stellite 6 respectivement (figure 133b).

Ces différences peuvent être génératrices de contraintes mécaniques fortes à l'interface et seront à prendre en compte lors du cofrittage des deux matériaux.

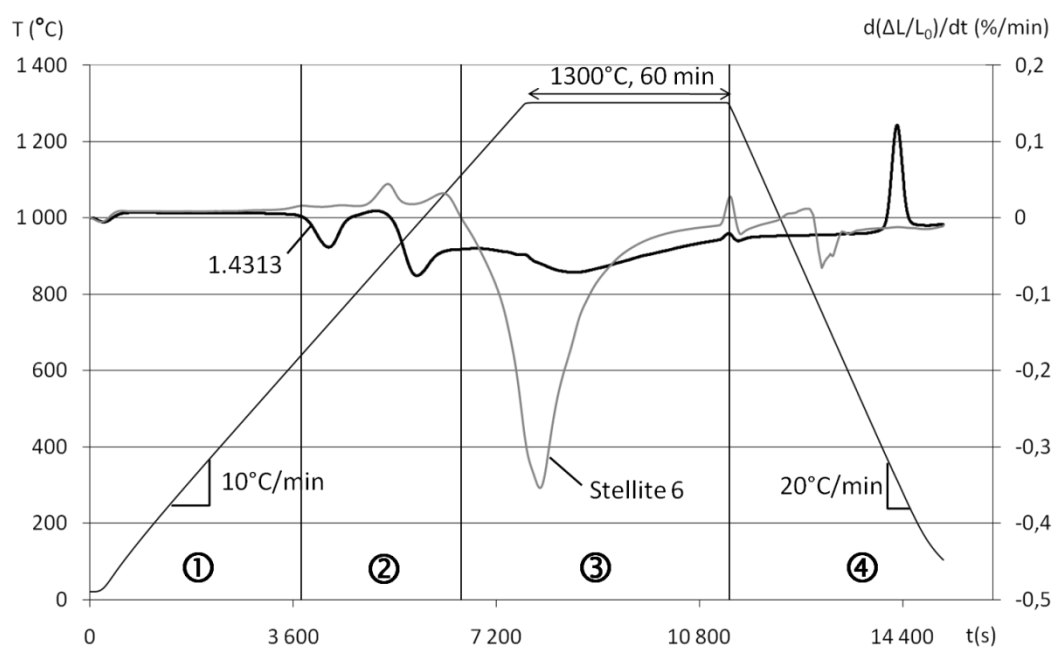
Tableau 28 : Conditions à appliquer et résultats obtenus pour le frittage de chaque monomatériau

		Acier 1.4313	Stellite 6
Conditions	Densité à cru	-	Densité à cru élevée
	Vitesse de chauffe	-	Vitesse de chauffe élevée
	Température	>1350°C	1295-1300°C
	Atmosphère	He+4 %vol. H ₂	He+4 %vol. H ₂
	Débit de gaz	-	Compromis à déterminer
	Temps de palier*	≥60 min	≤60 min
Résultats	Densité	93 %	96 %
	Dureté	190±5 HV 50	320 HV 50

*D'après la littérature



a) Courbes de retrait



b) Courbes de vitesse de retrait

Figure 133 : Comparaison des cycles de déliantage-frittage pour les monomatériaux acier 1.4313 et Stellite 6 pour un frittage d'une heure à 1300°C sous He + 4 %vol.H₂

3. Etude des bimatériaux

Les composants bimatériaux ont été frittés dans le four tubulaire, aux neuf températures (de 1267°C à 1305°C) et aux deux débits d'hélium hydrogéné (20 L/h et 100 L/h) testés précédemment. Deux géométries ont été testées : la géométrie « bicouche » et la géométrie « bicylindre » (figure 134). La masse des deux matériaux est équivalente, quelle que soit la géométrie employée. Les échantillons ont été comprimés à 1189 MPa. D'après l'étude de l'effet de la pression de compaction (*cf.* II.2.d.iii), une densité à cru élevée est plus favorable à la densification.

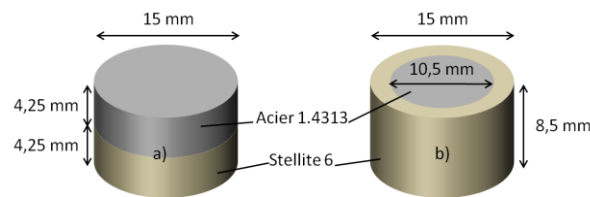


Figure 134 : Représentation schématique des deux géométries d'échantillons bimatériaux
a) bicouche et b) bicylindre

a. Géométrie bicouche

Pour cette configuration, quels que soient la température et le débit de gaz, les couches loin de l'interface se comportent comme les monomatériaux. Les duretés maximales, obtenues à 1300°C sous un flux de 100 L/h d'hélium hydrogéné, sont de 310 ± 25 HV 50 pour l'acier 1.4313 et de 285 ± 5 HV 50 pour le Stellite 6. Les analyses suivantes ne concernent que la zone interfaciale entre les deux couches pour un frittage d'une heure à 1300°C, température optimale pour le frittage du Stellite 6.

La figure 135 et la figure 136 présentent les micrographies de l'interface des échantillons frittés à 1300°C respectivement avec un débit de 20 L/h et 100 L/h d'hélium hydrogéné.

La première constatation est que l'interface est cohésive. Aucune fissure ne sépare les matériaux, et il est difficile, même en contraste d'électrons rétrodiffusés, de différencier l'acier du stellite. La porosité n'est pas plus présente dans la zone interfaciale qu'aux cœurs des matériaux. Enfin, aucune nouvelle phase ne semble s'être formée à cette interface.

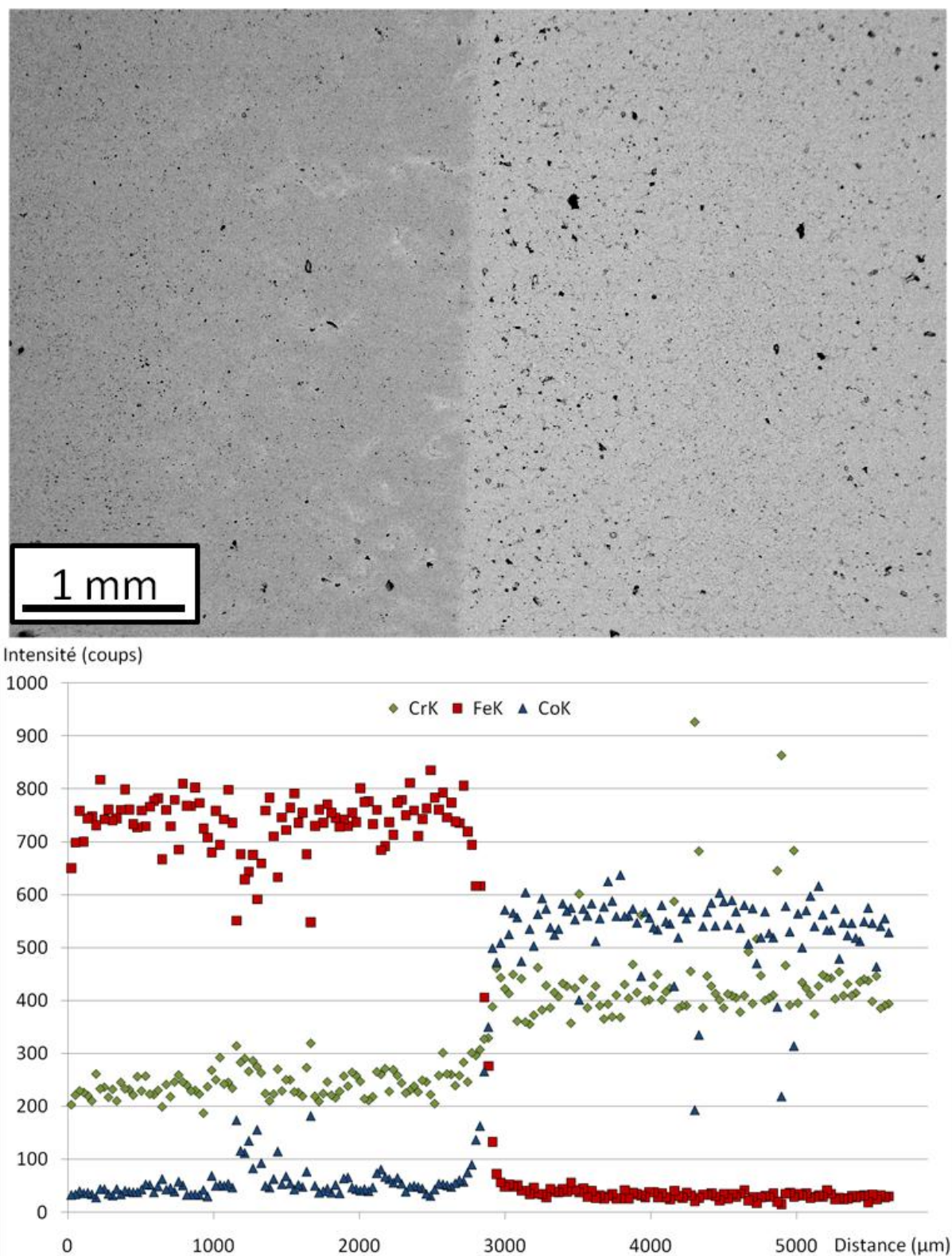


Figure 135 : Micrographie BSE et profil qualitatif de composition associé au niveau de l'interface du bimatériau bicouche
Frittage réalisé avec un débit de 20 L/h de He+4 %vol. H₂ (1300°C, 1h)

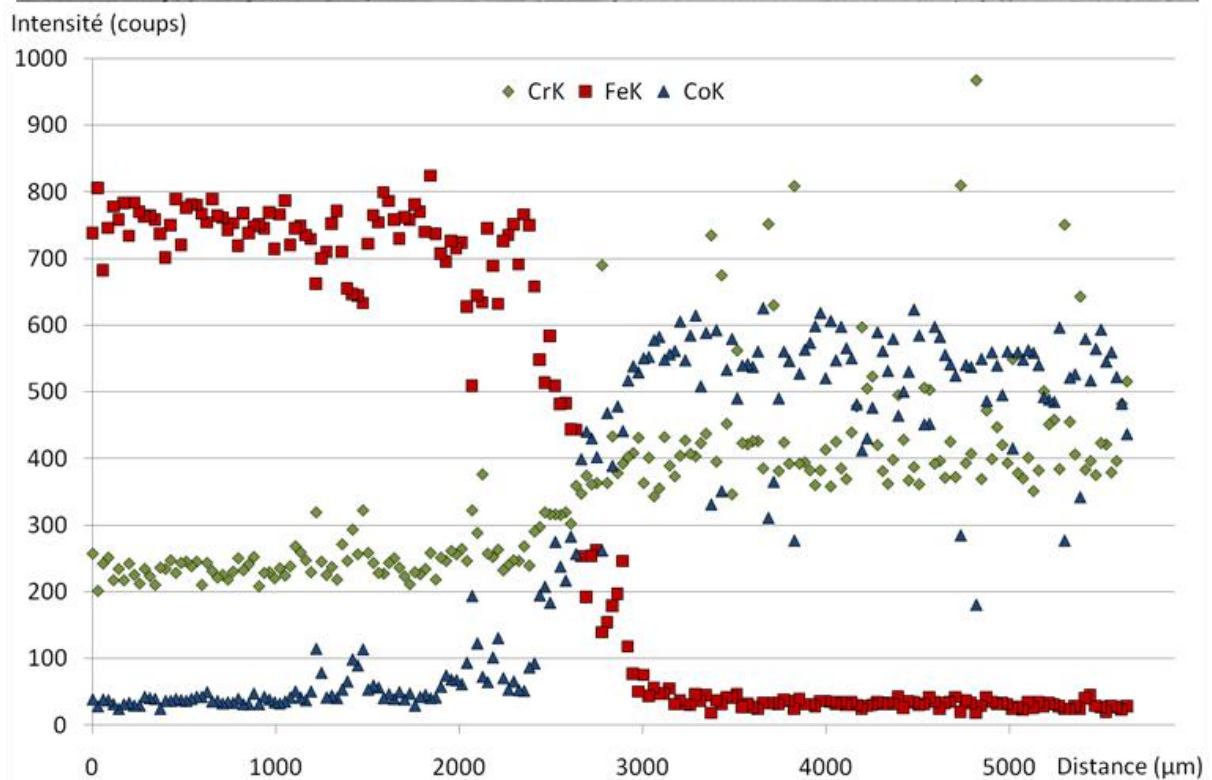
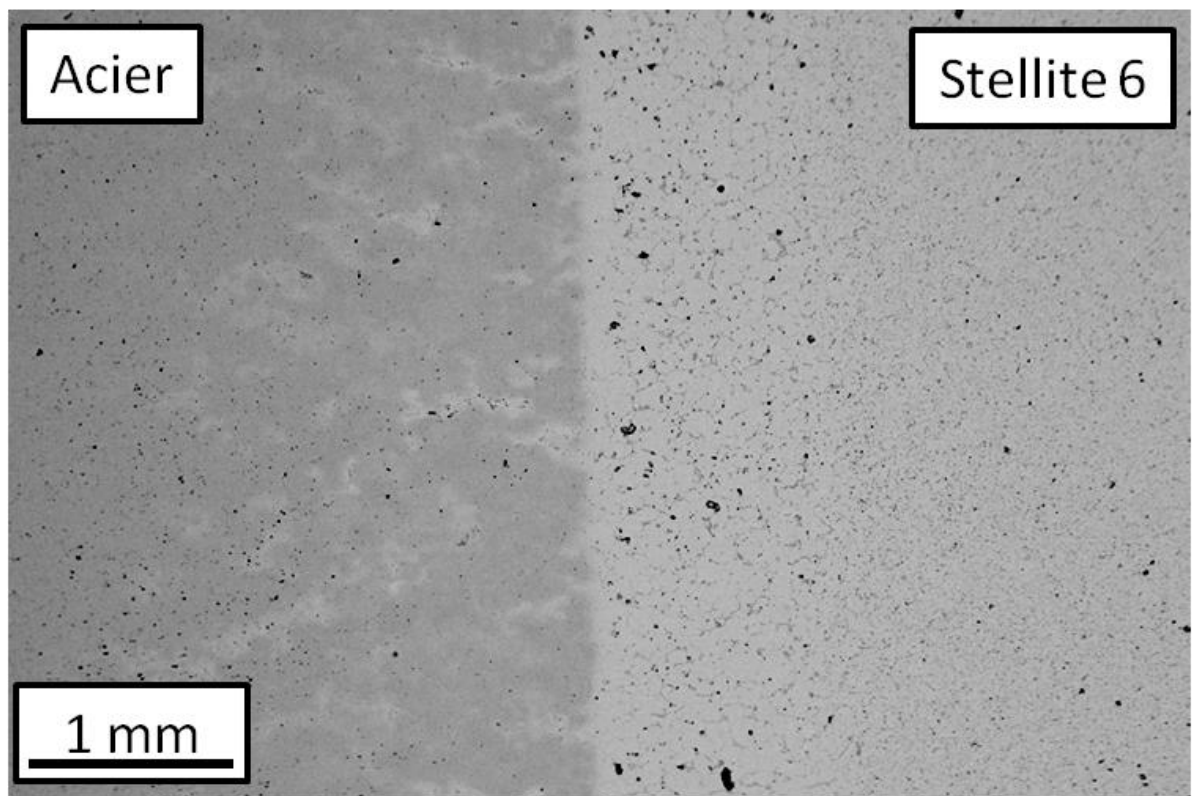


Figure 136 : Micrographie BSE et profil qualitatif de composition associé au niveau de l'interface du bimatériau bicouche
Frittage réalisé avec un débit de 100 L/h de He+4 %vol. H₂ (1300°C, 1h)

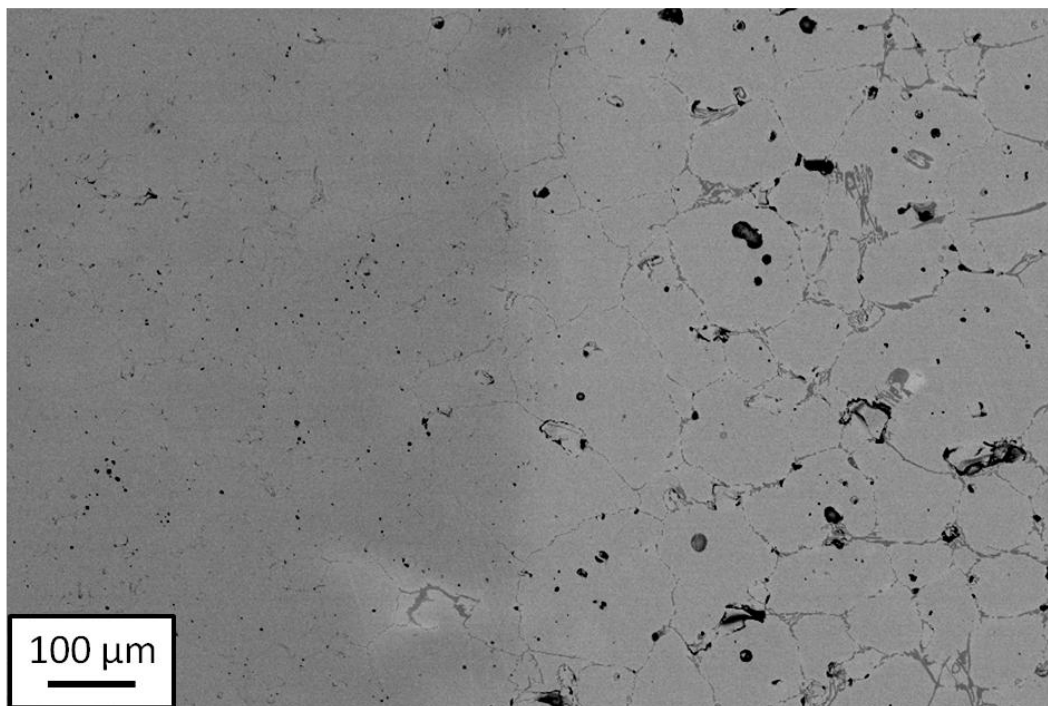


Figure 137 : Micrographie BSE au niveau de l'interface du bimatériau bicouche
Frittage réalisé avec un débit de 20 L/h de He+4 %vol. H₂ (1300°C, 1h)

Nous pouvons noter la présence de zones plus claires dans la partie acier, beaucoup plus prononcée dans l'échantillon fritté avec un débit de 100 L/h. Quelques analyses EDX ponctuelles indiquent qu'il s'agit de zones riches en cobalt. La présence de carbures eutectiques dans ces zones indique une infiltration de Stellite 6 dans l'acier peu dense (figure 137). De plus, le Stellite 6 proche de l'interface est très affectée. Alors que les carbures M_7C_3 sont dispersés au cœur du matériau, ils sont organisés autour des joints de grains dans la zone interfaciale, sur une épaisseur d'environ 1 mm (figure 137). Pour la pièce industrielle de référence, cette zone interfaciale existe aussi et s'étend sur 50 µm. Cette réorganisation est certainement causée par un gradient de composition en carbone entre le Stellite 6 (1,2 %m. C) et l'acier 1.4313 (<0,06%m. C).

Des profils de composition par EDX réalisés sur ces images montrent une évolution du gradient de composition en fonction du débit (figure 135 et figure 136). Nous observons quelques pics de cobalt dans la partie acier, qui établissent la pénétration du Stellite 6 dans l'acier. Les pics de chrome observés dans la partie Stellite 6 sont dus aux carbures M_7C_3 . Grâce à ces profils, nous pouvons déterminer une zone interfaciale, qui correspond à la zone

de transition de composition entre l'acier et le Stellite. Cette zone fait environ 300 μm de large pour un débit de 20 L/h et 600 μm pour un débit de 100 L/h (référence : 100 μm).

Alors que la densité moyenne du bimatériau bicouche augmente avec le débit de gaz, comme pour les monomatériaux, l'interface subit certaines modifications incompatibles avec le cahier des charges de la pièce industrielle de référence. La zone interfaciale est ainsi de l'ordre du demi-millimètre, et l'infiltration de Stellite 6 atteint 2 à 3 mm (cahier des charges : <1 mm). Des essais supplémentaires seraient nécessaires dans le cas d'une optimisation des conditions de frittage du bimatériau.

b. Géométrie bicylindre

Cette géométrie est représentative de la géométrie de la pièce industrielle de référence. De plus, le stellite ayant un plus fort retrait que l'acier, elle pourrait être un avantage pour la densification de l'acier qui fritte sous contrainte. Cependant, les densités moyennes après frittage obtenues pour ces matériaux sont identiques à celles des bimatériaux bicouches. L'étude de la zone interfaciale des échantillons n'a pu être réalisée à cause d'un mauvais remplissage qui a empêché d'avoir une interface nette (figure 138).

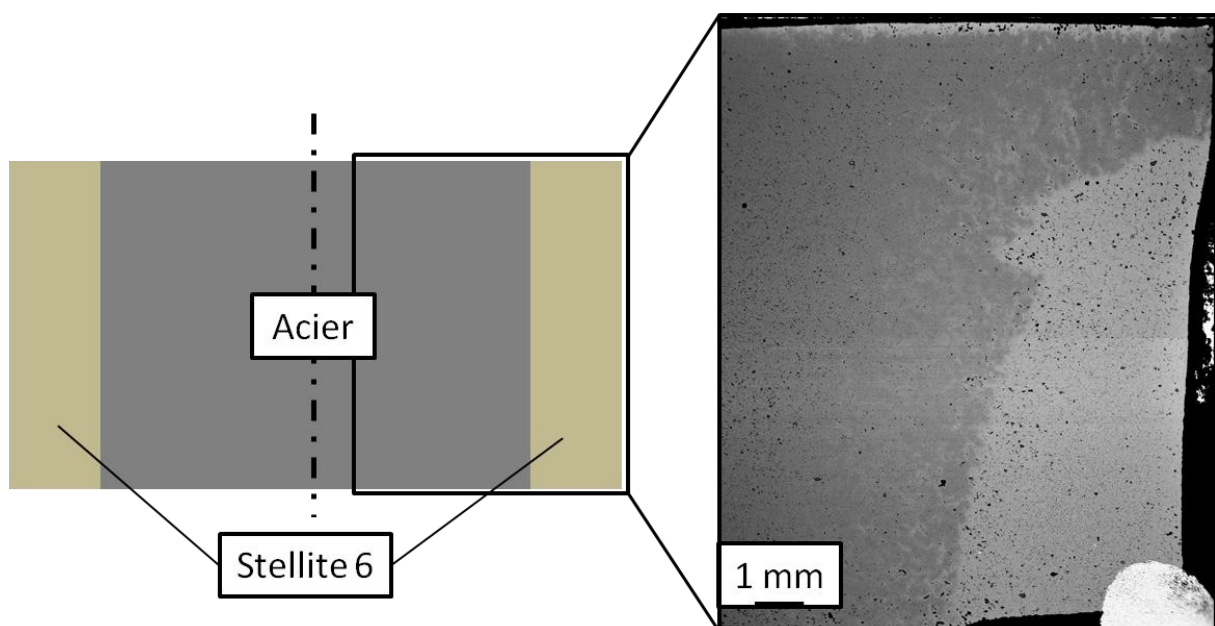


Figure 138 : Représentation schématique de la coupe verticale du bicylindre et micrographie du bicylindre après un frittage d'une heure à 1300°C

4. Conclusion

Dans la partie B II.1.b, la pièce industrielle a été présentée comme base à cette étude, qui consiste à remplacer un procédé industriel d'élaboration de bimatériaux par un autre plus simple et moins onéreux. Une revue bibliographique de deux matériaux constitutifs de la pièce a donné quelques clés pour ajuster les paramètres de frittage.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié le frittage des monomatériaux, pour confronter les résultats expérimentaux à l'étude bibliographique. Les poudres d'acier 1.4313 et de Stellite 6 ont été caractérisées par granulométrie, microscopie et diffraction aux rayons X. La DRX a montré la présence d'oxydes dans la poudre d'acier 1.4313. Les courbes de compressibilité des mélanges de poudres ont été comparées. Les deux matériaux ont un comportement similaire, même si le mélange de Stellite 6 est légèrement plus compressible. Nous avons donc choisi la pression de compaction la plus élevée possible suivant les presses utilisées.

L'étude du déliantage a été réalisée par analyse thermogravimétrique sur des comprimés monomatériaux. L'acier et le stellite se délient à la même température sous hélium hydrogéné. Le cycle de déliantage a dû être réalisé dans un four spécifique à cause de la condensation des résidus. Il est composé d'une montée en température à 5°C/min jusqu'à 550°C, d'un palier d'une heure puis d'un refroidissement rapide sous hélium hydrogéné pour les pièces Ø=H=8 mm et de deux heures de palier à 600°C pour les pièces plus grandes.

L'étude du frittage du monomatériau acier 1.4313 a débuté par la réalisation d'un cycle à haute température sur un comprimé (étude dilatométrique) et sur la poudre brute (analyses thermiques). Les différentes étapes du frittage ont été commentées. La densité finale de l'échantillon (91 % à 1420°C) et les propriétés mécaniques qui en découlent ne nous ont pas paru satisfaisantes au vu des conditions de frittage imposées par le Stellite 6 (liquide à cette température). Différents paramètres ont donc été étudiés pour améliorer ses résultats. Un palier d'une heure à 1300°C permet d'obtenir une densité de 85 %. Les deux paliers de densification intermédiaires, à 620°C (frittage en phase α) et 980°C (réduction), n'ont pas eu l'effet escompté sur l'acier 1.4313. L'atmosphère de frittage doit être réductrice (hélium hydrogéné) pour réduire les oxydes de surface qui sont un obstacle au frittage en phase solide. L'augmentation de la vitesse de chauffe ne modifie pas la densité finale.

De même que pour l'acier, un cycle à haute température a permis d'identifier les différentes étapes du frittage du Stellite 6. Nous avons fait varier différents paramètres pour voir leurs

influences sur les propriétés macro- et microstructurales des échantillons. La température de frittage est un paramètre essentiel à maîtriser lors du frittage du Stellite 6. Une augmentation de 5°C de la température de frittage provoque un grossissement des carbures qui pourrait affecter les propriétés mécaniques de l'alliage. La température maximale de frittage pour obtenir les propriétés requises a été fixée à 1300°C pour un palier d'une heure. La vitesse de chauffe, ainsi que l'atmosphère de frittage influent sur les résultats obtenus. Une vitesse de chauffe élevée est favorable, car elle améliore la densification et minimise la décarburation au bord des échantillons de Stellite 6. Le débit de gaz est plus complexe à optimiser. Une quantité trop faible d'hydrogène accroît la proportion de carbone utilisé lors de la réduction des oxydes de surface des poudres et ainsi réduire le taux de carbone de l'alliage lors du frittage. En revanche, une trop forte proportion d'hydrogène provoque une décarburation par la formation de méthane.

Après avoir étudié les matériaux séparément, quelques bimatériaux ont été frittés. Les couches, loin de l'interface, se comportent comme si elles étaient frittées seules. Au niveau de l'interface entre les deux matériaux, on observe une réorganisation cellulaire du Stellite proche de l'interface, et une infiltration du Stellite dans la partie acier. Ceci induit une zone interfaciale de 2 à 3 mm.

Ces résultats montrent que le frittage entre le Stellite 6 et l'acier 1.4313 est possible et qu'il existe une interface cohésive entre les deux matériaux. Cependant, pour garantir une bonne densification et une interface propre, des essais supplémentaires sont nécessaires. Le rôle de l'atmosphère de frittage reste à approfondir. Un essai conduit sous hélium hydrogéné jusqu'à la fermeture des pores, puis sous vide pendant le palier de frittage pourrait conduire à une meilleure densification. De plus, l'étude température/temps de frittage n'a pas été réalisée. Des progrès sont donc possibles pour ce couple de matériau. Une autre piste serait de tester différentes poudres de départ, notamment des poudres plus fines et dépourvues d'oxydes, qui pourraient être plus aptes à se densifier. L'acier 1.4313 pourrait être remplacé par l'acier martensitique 1.4342, dont les performances après frittage ont déjà été éprouvées, notamment pour l'industrie alimentaire. Nous pourrions aussi examiner la possibilité d'ajouter du bore en faible quantité (150 ppm, comme le suggèrent Toennes *et al.* [TOE'92b]). Cet ajout de bore permettrait d'abaisser la température de frittage de l'acier, mais sa haute diffusivité, notamment vers le Stellite 6, sera à prendre en considération. Enfin, vu les densités obtenues (90 %), une étape de HIP finale n'est pas exclue. L'intérêt économique ne serait pas nul

puisque les pièces traitées ainsi auraient déjà une forme proche de la pièce finale, ce qui réduirait considérablement les coûts d'usinage.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était de réaliser des bimatériaux par frittage naturel. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu lors du frittage d'un bimatériau et d'apprendre la méthodologie à appliquer dans chaque cas, nous sommes partis d'un bimatériau modèle base Fe/base WC comportant uniquement trois éléments (C, Fe, W). Ensuite, nous avons utilisé ces résultats pour réaliser le frittage du bimatériau acier X120Mn12/carbure, très proche du bimatériau modèle. Enfin, avec la méthodologie acquise grâce aux deux bimatériaux précédents, nous avons étudié le frittage d'un bimatériau acier 1.4313/Stellite 6, qui est très différent des deux autres couples étudiés.

La méthodologie d'étude des monomatériaux a été commune pour les trois couples de matériaux base Fe/base WC, acier X120Mn12/carbure et acier 1.4313/Stellite 6 jusqu'à l'étape de co-frittage. Le travail sur chaque matériau a débuté par des études bibliographique et thermodynamique afin de déterminer la composition des mélanges de poudres à employer et les conditions recommandées pour le frittage (temps, température, atmosphère...). Dans le cas du couple acier 1.4313/Stellite 6, l'analyse de la pièce industrielle existante a permis d'avoir en plus des résultats de référence à comparer aux résultats expérimentaux des essais de frittage ultérieurs.

Les mélanges de poudres, sélectionnés grâce aux recommandations tirées de la bibliographie, comportent un liant organique permettant de faciliter la compression et d'améliorer la tenue à vert des comprimés. Chaque mélange a été analysé par diffraction des rayons X afin de déterminer la structure de départ de chaque poudre. Des observations au microscope électronique à balayage ont permis de caractériser la morphologie des poudres utilisées.

Systématiquement, une courbe de compressibilité a été tracée pour chaque mélange de poudres. Dans un objectif de co-compression, nous avons choisi une pression de compaction commune, en considérant les différences de densité à cru entre les deux matériaux constitutifs d'une même pièce.

Ensuite, le déliantage, étape nécessaire pour l'élimination du liant organique, a été étudié pour chaque comprimé monomatériau par analyse thermogravimétrique. Cette technique a permis de fixer une température et un temps de déliantage communs pour chaque couple de matériaux dans l'optique d'un cofrittage.

Enfin, le frittage des monomatériaux a été réalisé dans un dilatomètre afin de mesurer les variations dimensionnelles des échantillons au cours du traitement thermique. Une analyse microstructurale (MEB, DRX...) de chaque monomatériau a permis de

caractériser les phases en présence et leur répartition. La comparaison du frittage des monomatériaux donne quelques clés (différence de retrait final, décalage entre les températures de retrait...) quant à la difficulté de réaliser le cofrittage de deux matériaux.

Pour le frittage des bimatériaux, la méthodologie employée a été différente pour chaque couple de matériaux car les objectifs visés pour chaque couple étaient différents.

Dans le cas du **bimatériau modèle**, nous avons réalisé une approche complète du frittage des bimatériaux pour comprendre les phénomènes mis en jeu et définir une méthodologie à appliquer pour le frittage de bimatériaux.

Des essais préliminaires de frittage ont été réalisés suivant le cycle déterminé à partir des essais sur les monomatériaux. Il est apparu que ce cycle ne convenait pas pour un cofrittage pour plusieurs raisons : perte de la géométrie initiale de l'échantillon, fissuration, formation d'une phase de type M_6C à l'interface des deux matériaux... Pour déterminer les paramètres de frittage les plus importants et analyser leurs actions sur les phénomènes observés, un plan d'expériences a été mené. Ce plan d'expériences comportait cinq paramètres qui ont varié sur deux niveaux. Une dizaine de réponses, de la densité des couches à l'épaisseur de phase M_6C , ont permis d'exploiter les résultats de ces expériences. Grâce à une étude approfondie des ces réponses, nous avons mis en évidence un phénomène de formation et de migration de phase liquide de la couche base Fe à la couche base WC. Cette migration de liquide a eu pour conséquence de former une épaisseur non négligeable de phase M_6C à l'interface. Un mécanisme de formation de cette phase a été proposé. L'analyse des résultats du plan d'expériences a permis de déterminer les conditions pour lesquelles nous observons un emballement de la formation de la phase M_6C . Notamment, dans le cas d'un frittage d'une heure à $1300^{\circ}C$, les bimatériaux les plus riches en carbone sont les plus affectés par la migration de liquide et la formation de phase M_6C .

Pour le **couple acier X120Mn12/carbure**, dont la composition est très proche de celle du matériau modèle, l'objectif était d'appliquer les résultats du frittage du bimatériau base Fe/base WC sur un système proche. L'étude précédente a permis d'interpréter les résultats obtenus et de guider une optimisation.

Un phénomène de perte de matière (volatilisation du manganèse, décarburation) a été mis en évidence lors du frittage. Pour palier ce phénomène, nous avons employé trois techniques de frittage qui possède au moins une des caractéristiques suivantes : réaliser un frittage dans un environnement à fort potentiel en carbone, réaliser un frittage rapide

ou réaliser un frittage à plus basse température. Ces trois techniques ont montré leur efficacité pour limiter la décarburation et la volatilisation du manganèse du X120Mn12. Les résultats obtenus sont encourageants mais une étude plus rigoureuse permettrait de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et d'optimiser les paramètres de frittage du bimatériau.

Le **couple acier 1.4313/Stellite 6** est très différent des deux autres couples étudiés. L'objectif pour ce couple est de remplacer un procédé industriel existant par le frittage naturel, plus rapide et moins coûteux. L'étude de ce couple a été guidée par les connaissances acquises sur les deux couples précédents.

L'étude sur le frittage des monomatériaux de ce couple a été un peu plus complète que pour les deux autres couples de matériaux. En effet, il est très vite apparu que les deux matériaux posaient des problèmes de compatibilité au niveau de la température et du temps de frittage. De ce fait, nous avons étudié l'effet de nombreux paramètres (température de frittage, débit de gaz, vitesse de chauffe...) sur la microstructure, la densité et la dureté des monomatériaux obtenus. Peu d'études ont été menées sur le frittage de ce bimatériau. L'interface formée est cohésive, mais le fait que l'acier soit plus poreux que le Stellite 6 lors du frittage provoque une infiltration du Stellite dans l'acier. La zone interfaciale, qui fait alors 2 à 3 mm de large, ne répond pas au cahier des charges (<1 mm). Quelques pistes comme le changement de nuances pour l'acier, ou une étude systématique de l'effet temps/température de frittage ont été proposées. Nous remarquons que, bien que ce couple de matériaux soit très éloigné des deux autres couples étudiés, nous avons aussi affaire à des phénomènes d'infiltration et d'interdiffusion, même si les mécanismes sont très différents, ce qui souligne l'importance des phénomènes aux interfaces pour le cofrittage.

Dans notre cas, les phénomènes à l'interface (migration de liquide, interdiffusion et formation de phase) étaient à limiter pour éviter une fragilisation au niveau de l'interface ou la formation d'un gradient de composition sur une épaisseur trop importante. Dans d'autres, ces phénomènes pourront être bénéfiques. Par exemple, un liquide au voisinage de l'interface peut permettre de former une couche d'accommodation entre deux matériaux ayant des retraits différents. De plus, l'infiltration d'un liquide dans la porosité de l'autre matériau, ou la formation d'une phase à l'interface peuvent permettre une cohésion « mécanique » et « chimique » entre les deux couches.

Ce travail a montré que l'étude préalable des monomatériaux est nécessaire pour comprendre et caractériser l'évolution des cœurs de chaque matériau. Mais elle n'est pas suffisante pour réaliser le frittage de bimatériaux, qui met en jeu des phénomènes supplémentaires aux interfaces, aussi bien mécaniques que chimiques. La chimie des interfaces, étudiée dans ce travail de thèse, a été nécessaire à l'étude des phénomènes mécaniques, qui a été l'objet de deux thèses préparées dans le cadre de ce projet par Yann Le Guennec et Yannick Pouokam Kamdem [LEG'10, POU'10]. Inversement, sans leurs études respectives, il m'aurait été difficile d'interpréter certains phénomènes mécaniques tels que l'importance de la forme de l'interface ou la pression de compression de départ. Ce travail, mené en coordination avec d'autres équipes de recherche, nous a permis de comprendre l'implication de chaque domaine scientifique dans l'avancée d'un projet unique.

REFERENCES

- [AKS'81] **Aksas, H**, Etude du frittage des mélanges (Fe-VC) et (Fe-WC) contenant de 2 à 50% en poids de carbure (thèse), *Institut National Polytechnique de Grenoble*, 1981, 264 p.
- [ALL'04] **Allibert, C et Pascal, C**, Projet Exora : Réalisation et caractérisation de pièces multi-matériaux élaborées par métallurgie des poudres (rapport), 2004.
- [AME'73] **American Society for Metals**, Metal handbook v. 8: Metallography, structures and phase diagrams, 1973, American Society for Metals.
- [ANG'05] **Angseryd, J et Zwinkels, M**, Study of the chemical reactions during debinding of cemented carbide, *Proceedings of the 4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering (Grenoble, FRANCE)*, 2005, 327-330.
- [ANT'08] **Antoni-Zdziobek, A, Shen, JY et Durand-Charre, M**, About one stable and three metastable eutectic microconstituents in the Fe-W-C system, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2008, **26** (4), 372-382.
- [BEN'01] **Bendereva, E, Traykova, I, Simeonova, R, Kanev, G, Yakimov, DK, Dobrev, DR et Petcheniakov, I**, Investigation on effect of type of boron additive on structure formation during sintering of high manganese PM steel, *EuroPM2001 (Nice, France)*, 2001, 316-321.
- [BER'01] **Bergkvist, A et Andersson, O**, Ferritic stainless steel powders for high density applications, *EuroPM2001 (Nice, France)*, 2001, 232-237.
- [BOE'06] **Boettinger, WJ, Kattner, UR, Moon, KW et Perepezko, JH**, DTA and Heat Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing, *National Institute of Standards and Technology Special Publication*, 2006, **960** (15).
- [BÖH'09] **Böhler Uddeholm**, www.buau.com.au
- [BOI'82] **Bois, N, Dessieux, R, Bathelier, A et Cizeron, G**, Utilisation des dosages de carbone pour la détermination des processus se développant au cours du frittage des mélanges fer-graphite, *Métaux : Corrosion-Industrie*, 1982, **680**, 121-131.
- [BOO'06] **Boonyongmaneerat, Y et Schuh, CA**, Contributions to the interfacial adhesion in co-sintered bilayers, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, **37** (5), 1435-1442.
- [CES] **Cambridge Engineering Selector (logiciel CES)**, Granta Design Limited, *United Kingdom*.
- [CHO'96] **Cho, KH, Lee, JW et Chung, IS**, A study on the formation of anomalous large WC grain and the eta phase, *Materials Science and Engineering A(Switzerland)*, 1996, **209** (1), 298-301.
- [CHV'04] **Chvatalova, K, Houserova, J, Šob, M et Vrešt'ál, J**, First-principles calculations of energetics of sigma phase formation and thermodynamic modelling in Fe-Ni-Cr system, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **378** (1-2), 71-74.

- [DAN'01] **Danninger, H et Gierl, C**, Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering, *Materials chemistry and physics*, 2001, **67**, 49-55.
- [DAN'02] **Danninger, H, Gierl, C, Kremel, S, Leitner, G, Jaenicke-Roessler, K et Yu, Y**, Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels, *Powder Metallurgy Progress*, 2002, **2** (3), 125-140.
- [DAN'08] **Danninger, H et Gierl, C**, New alloying systems for ferrous powder metallurgy precision parts, *Science of Sintering*, 2008, **40** (1), 33-46.
- [DAU'77] **Dautzenberg, N et Hewing, J**, Reaction-kinetics during sintering of mixed alloyed steels of iron and graphite powders, *Powder Metallurgy International*, 1977, **9** (1), 16-19.
- [DEL'05] **Delannay, F, Pardoën, D et Colin, C**, Equilibrium distribution of liquid during liquid phase sintering of composition gradient materials, *Acta Materialia*, 2005, **53** (6), 1655-1664.
- [DEL'07] **Deloro Stellite**, www.stellite.com
- [DOR'70] **Dorofeev, YG, Zherditskii, NT et Kolesnikov, VA**, Sintered high-manganese steel, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1970, **9** (11), 892-894.
- [ESO'07] **Eso, O, Fang, ZZ et Griffo, A**, Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally graded WC-Co, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, **25** (4), 286-292.
- [EUD'72] **Eudier, M**, L'opération de frittage en métallurgie des poudres, *Bulletin de la Société Française de Céramique*, 1972, **97**, 21-28.
- [FEN'05] **Feng, H, Meng, Q, Zhou, Y et Jia, D**, Spark plasma sintering of functionally graded material in the Ti-TiB₂-B system, *Materials Science & Engineering A*, 2005, **397** (1-2), 92-97.
- [GAB'85] **Gabriel, A, Pastor, H, Deo, DM, Basu, S et Allibert, CH**, New experimental data in the C-Co-W, C-Fe-W, C-Ni-W systems and their applications to sintering conditions, *Proceedings of the 11th International Plansee Seminar (Reutte, AUSTRIA)*, 1985, **2**, 509-525.
- [GER'96] **German, RM**, Sintering Theory and Practice, 1996, 568.
- [GER'97] **German, RM**, Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, **28** (7), 1553-1567.
- [GER'05] **German, RM, Heaney, DF et Johnson, JL**, Bi-Material Components Using Powder Injection Molding: Densification, Shape Complexity, and Performance Attributes, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 2005, 41-52.
- [GIL'00] **Gille, G, Bredthauer, J, Gries, B, Mende, B et Heinrich, W**, Advanced and new grades of WC and binder powder - their properties and application, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2000, **18** (2-3), 87-102.

- [GRE'08] **Green, DJ, Guillon, O et Rödel, J**, Constrained sintering: A delicate balance of scales, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28** (7), 1451-1466.
- [GUS'87] **Gustafson, P**, A thermodynamic evaluation of the C-Fe-W system, *Metallurgical Transactions A*, 1987, **18A**, 175-188.
- [GUY'81a] **Guyard, C, Allibert, CH, Driole, J et Raison, G**, Liquid phase sintering of prealloyed powders of Co-base alloy, *Science of sintering*, 1981a, **13** (3), 149-163.
- [GUY'81b] **Guyard, C, Barbangelo, A, Allibert, CH et Driole, J**, Solidification path and phase equilibria in the liquid-solid range of cobalt-base alloy, *Journal of Materials Science*, 1981b, **16** (3), 604-612.
- [GUY'82] **Guyard, C, Hamarthibault, S et Allibert, CH**, Microstructural investigation of a Co-base alloy processed by liquid-phase sintering, *Journal of Materials Science*, 1982, **17** (3), 717-731.
- [HAM'82] **Hamar-Thibault, S, Durand-Charre, M et Andries, B**, Carbide transformations during aging of wear-resistant cobalt alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1982, **13** (4), 545-550.
- [HAM'87] **Hamiuddin, M**, Development of wear resistant strong and fully dense stellite by liquid-phase sintering, *Powder Metallurgy International*, 1987, **19** (2), 22-26.
- [HAN'01] **Hanyaloglu, C, Aksakal, B et Bolton, JD**, Production and indentation analysis of WC/Fe-Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals, *Materials Characterization*, 2001, **47** (3-4), 315-322.
- [HAU'05] **Hauer, I et Mars, O**, Compressible Stellite, *PM 2005*, 2005.
- [HE'03] **He, Z, Ma, J, Zhang, R et Li, T**, PZT-based materials with bilayered structure: preparation and ferroelectric properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23** (11), 1943-1947.
- [HWA'92] **Hwang, KS et Lin, KH**, Lubricant removal in metal-powder compacts, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1992, **28** (4), 353-360.
- [JIN'01] **Jingchuan, Z, Zhonghong, L et Zhongda, YIN**, Fabrication of ZrO₂-NiCr functionally graded material by powder metallurgy, *Mater Chem Phys*, 2001, **68** (1-3), 130-135.
- [KOR'08] **Korniienko, K**, Carbon - Iron - Tungsten, *Iron Systems, Part 2*, 2008, (Volume 11D2), 476-512.
- [KUB'09] **Kubota Metal Corporation**, www.kubotametal.com
- [KUZ'08] **Kuznetsov, V**, Carbon - Iron - Manganese, *Iron Systems, Part 2*, 2008, (Volume 11D2), 94-123.

- [LAV'02] **Lavergne, O, Robaut, F, Hodaj, F et Allibert, CH**, Mechanism of solid state dissolution of WC in Co based binders, *Acta Materialia*, 2002, **50**, 1683-1692.
- [LEG'10] **Le Guennec, Y**, Comparaison entre la compression à grande vitesse et la compression conventionnelle - Application aux multimatériaux (thèse), *Grenoble INP (3S-R)*, 2010.
- [LEI'92] **Leitner, G, Jaenicke-Rössler, K et Wagner, H**, Process during dewaxing and sintering of hardmetals, *International conference on advances in hard materials production (Bonn, GERMANY)*, 1992.
- [LEN'80] **Lenel, FV**, Powder Metallurgy: Principles and Applications, *Metal Powder Industries Federation*, 1980.
- [MAR'04] **Mars, O et Szabo, C**, Cobalt-based metal powder and method for producing components thereof, *World Intellectual Property Organization*, 2004, (PCT/SE2004/000379).
- [MAT'08] **MatWeb**, www.matweb.com
- [MCG'83] **McGinn, PJ et Miller, AE**, Mechanisms of liquid phase sintering in "Stellite" alloy N°6 PM, *Progress in Powder Metallurgy*, 1983, **38**, 449-462.
- [MCG'84] **McGinn, PJ, Kumar, P, Miller, AE et Hickl, AJ**, Carbide composition change during liquid phase sintering of a wear resistant alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1984, **15** (6), 1099-1102.
- [MEL'82] **Melilli, AS**, STP756 - Stainless Steel Castings, 1982.
- [METa'09] **Metal Ravne**, www.metalravne.com
- [METb'09] **Metallografie**, www.metallograf.de
- [MEY'71] **Meyer, R**, Procédé de fabrication de pièces frittées en alliages de type stellite, *INPI*, 1971, **2.159.746** (71.40354).
- [MIE'99] **Miettinen, J**, Thermodynamic reassessment of Fe-Cr-Ni system with emphasis on the iron-rich corner, *Calphad*, 1999, **23** (2), 231-248.
- [MUR'84] **Muramatsu, Y**, Production of high manganese steels by the powder metallurgy method, *Transactions of National Research Institute for Metals*, 1984, **26** (1), 37-45.
- [NIN'05] **Ning, Y, Patnaik, PC, Liu, R, Yao, MX et Wu, XJ**, Effects of fabrication process and coating of reinforcements on the microstructure and wear performance of Stellite alloy composites, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2005, **391** (1-2), 313-324.
- [OLE'07] **Olevsky, EA, Wang, X, Maximenko, A et Meyers, MA**, Fabrication of Net-Shape Functionally Graded Composites by Electrophoretic Deposition and Sintering: Modeling and Experimentation, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90** (10), 3047-3056.

- [OPR'07] **Opris, CD, Liu, R, Yao, MX et Wu, XJ**, Development of Stellite alloy composites with sintering/HIPing technique for wear-resistant applications, *Materials & Design*, 2007, **28** (2), 581-591.
- [OTU'08] **OTUA**, www.otua.org/v3/service.htm
- [PAS'09] **Pascal, C, Chaix, JM, Doré, F et Allibert, CH**, Design of multimaterial processed by powder metallurgy: Processing of a (steel/cemented carbides) bilayer material, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**, 1254-1261.
- [PEN'05] **Peng, LM, Wang, JH, Li, H, Zhao, JH et He, LH**, Synthesis and microstructural characterization of Ti–Al₃Ti metal–intermetallic laminate (MIL) composites, *Scripta materialia*, 2005, **52** (3), 243-248.
- [PET'98] **Peteves, SD, Paulasto, M, Cecccone, G et Stamos, V**, The reactive route to ceramic joining: fabrication, interfacial chemistry and joint properties, *Acta Materialia*, 1998, **46** (7), 2407-2414.
- [POL'70] **Pollock, CB et Stadelmaier, HH**, The Eta carbide in the Fe-W-C and Co-W-C Systems, *Metallurgical Transactions*, 1970, **1**, 767-770.
- [POU'10] **Pouokam Kamdem, Y**, Simulation numérique de la compression et du frittage de pièces multimatériaux élaborées par métallurgie des poudres (thèse), *Grenoble INP (SIMaP/3S-R)*, 2010.
- [PRO'09] **Produr**, www.produr.fr
- [RAG'03] **Raghavan, V**, Cr-Fe-Ni (Chromium-Iron-Nickel), *Journal of Phase Equilibria*, 2003, **24** (3), 261-264.
- [REM'09] **Remanit**, www.cryoking.co.in/site/Pdf/remanit_uk.pdf
- [RIV'85] **Rivlin, VG**, Critical review of constitution of carbon-iron-tungsten system, *International Metals Reviews*, 1985, **30** (6), 259-274.
- [ROD'09] **Rodelas, J, Hilmas, G et Mishra, RS**, Sinterbonding cobalt-cemented tungsten carbide to tungsten heavy alloys, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009.
- [ROU'96] **Roure, S**, Densification des mélanges de poudres WC-Co : de la compression au frittage (thèse), *Institut national polytechnique de Grenoble*, 1996, 291 p.
- [SAH'02] **Saha, D et Apelian, D**, Control strategy for de-lubrication of P/M compacts, *International Journal of Powder Metallurgy*, 2002, **38** (3), 71-79.
- [SAR'77] **Sarin, VK**, Morphology of Eta Phase in Cemented WC-Co Alloys, *Modern Developments in Powder Metallurgy.*, 1977, **10**.

- [SIM'06] **Simchi, A, Rota, A et Imgrund, P**, An investigation on the sintering behavior of 316L and 17-4PH stainless steel powders for graded composites, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2006, **424** (1-2), 282-289.
- [SMI'83] **Smithells, CJ et Brandes, EA**, Smithells Metals Reference Book, 1983, Butterworths London.
- [STA'97] **Stagno, E, Pinasco, MR, Palombarini, G, Ienco, MG et Bocchini, GF**, Behaviour of sintered 410 low carbon steels towards ion nitriding, *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **247** (1-2), 172-179.
- [SFS'09] **Steel Founders' Society of America**, www.sfsa.org
- [SUN'85] **Sundman, B, Jansson, B et Andersson, JO**, The Thermo-Calc Databank System, *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 1985, **9** (2), 153-190.
- [TAG'93] **Taguchi, G et Yokoyama, Y**, Taguchi Methods: Design of Experiments, *ASI Press*, 1993.
- [TCF'05] **TCFE**, TCS Steels/Fe-Alloys Database version 5.0, *Thermo-Calc Software AB*, 2005.
- [THY'09] **ThyssenKrupp Materials Schweiz**, www.thyssen.ch
- [TOE'92a] **Toennes, C et German, RM**, Density and microstructure control in a martensitic stainless steel through enhanced sintering, *PMI. Powder metallurgy international*, 1992a, **24** (3), 151-157.
- [TOE'92b] **Toennes, C, Ernst, P, Meyer, G et German, RM**, Full density sintering by boron addition in a martensitic stainless steel, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials--1992.*, 1992b, **3**, 371-381.
- [TOM'04] **Tomiska, J**, The system Fe–Ni–Cr: revision of the thermodynamic description, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **379** (1-2), 176-187.
- [TSU'90] **Tsuzaki, K, Ikegami, M, Tomota, Y et Maki, T**, Effect of Transformation Cycling on the Martensitic Transformation in Fe-Mn Alloys, *ISIJ International*, 1990, **30** (8), 666-673.
- [UHR'80] **Uhrenius, B**, Calculation of phase-equilibria in the Fe-W-C system, *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 1980, **4** (3), 173-191.
- [WAK'65] **Wakabayashi, S, Morioka, Y et Watanabe, T**, Sintered manganese steel, *Report of the Castings Research Laboratory, Waseda University*, 1965, **16**, 11-18.
- [WAN'02] **Wang, Y, Heusch, M, Lay, S et Allibert, CH**, Microstructure Evolution in the Cemented Carbides WC-Co I. Effect of the C/W Ratio on the Morphology and Defects of the WC Grains, *physica status solidi(a)*, 2002, **193** (2), 271-283.

[WAR'77] **Ward, M**, Decomposition characteristics of some lubricants in iron P-M compacts and as free compounds, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1977, **13** (3), 197-214.

[WIT'02] **Wittmann, B, Schubert, WD et Lux, B**, WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2002, **20** (1), 51-60.

[WU'02] **Wu, YX, Blaine, D, Marx, B, Schlaefer, C et German, RM**, Sintering densification and microstructural evolution of injection molding grade 17-4 PH stainless steel powder, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2002, **33** (7), 2185-2194.

[YON'03] **Yongming, L, Wei, P, Shuqin, L, Ruigang, W et Jianqiang, L**, A novel functionally graded material in the Ti-Si-C system, *Materials Science & Engineering A*, 2003, **345** (1-2), 99-105.

ANNEXES

TABLE DES ANNEXES

Annexe 1 : Préparation des comprimés.....	208
Annexe 2 : Utilisation de l'équipement ATG/ATD Setaram Setsys 16/18.....	209
Annexe 3 : Utilisation du dilatomètre vertical Setaram TMA92.16/18	210
Annexe 4 : Utilisation du four tubulaire Carbolite TZF 15/610	211
Annexe 5 : Détermination des températures d'apparition du premier liquide et de liquidus par analyse thermique différentielle	212
Annexe 6 : Détermination de la masse volumique d'un échantillon par la méthode d'Archimède.....	213
Annexe 7 : Préparation métallographique des échantillons avant observation microstructurale	214
Annexe 8 : Tableau récapitulatif des phases présentes dans le système C-Fe-W	215
Annexe 9 : Représentation schématique des réactions liquide-solide pour le système stable C-Fe-W	216
Annexe 10 : Caractéristiques des poudres utilisées pour le matériau bicouche modèle	217
Annexe 11 : Utilisation du four de frittage à résistor graphite Degussa	218
Annexe 12 : Frittage par induction.....	219
Annexe 13 : Frittage par SPS (Spark Plasma Sintering)	220

ANNEXE 1 : PREPARATION DES COMPRIMES

Pour la mise en forme des comprimés de diamètre 8 mm, nous utilisons une presse à main uniaxiale P/O/Weber PW et une matrice cylindrique « en trois parties » (figure 139). Le fait que cette matrice soit démontable permet d'éviter les effets néfastes de l'éjection. La pression appliquée à la poudre varie entre 200 et 800 MPa. Dans le cas des échantillons de diamètre 15 mm, la compression a été réalisée par le Cetim (centre technique des industries mécaniques) à des pressions plus élevées (jusqu'à 1189 MPa).



a) Presse à main



b) Pièces composant la matrice cylindrique « en trois parties »

Figure 139 : Photographies des éléments nécessaires à la compression uniaxiale par la presse à main

Du fait du frottement de la poudre le long de la matrice, la pression uniaxiale produit un gradient de densité à l'intérieur des échantillons. Ainsi, pour une compression uniaxiale par le poinçon supérieur, le haut des échantillons est toujours plus comprimé que le bas de l'échantillon (figure 140). Pour les composés bimatériaux, le frottement de la poudre le long de la matrice crée aussi une courbure à l'interface (figure 141).

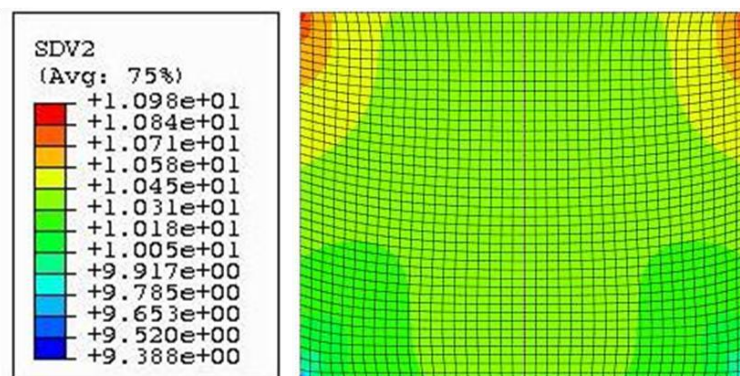


Figure 140 : Schéma représentant la formation d'un gradient de densité par compression uniaxiale d'un monomatériau [LEG'10]

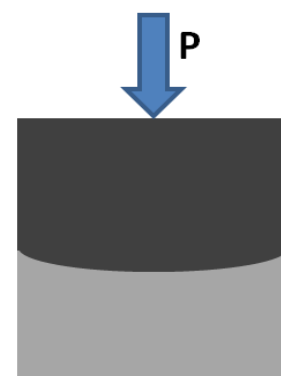


Figure 141 : Schéma représentant la formation d'une interface courbe par compression uniaxiale

ANNEXE 2 : UTILISATION DE L'EQUIPEMENT ATG/ATD SETARAM SETSYS 16/18

L'équipement ATG/ATD a été utilisé selon deux configurations : une configuration ATG seule et une configuration ATG/ATD. Dans les deux cas, l'équipement permet de réaliser des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée. Il est équipé d'une pompe primaire, de deux entrées de gaz (argon et hélium hydrogéné à 4 %vol.), d'un débitmètre à bille et d'un thermocouple de contrôle. Un ordinateur relié à l'appareil permet d'enregistrer le cycle thermique effectué ainsi que les données ATG ou ATD en fonction de la configuration. Le thermocouple a été étalonné en mode ATD/ATG à l'aide de métaux étalons (cuivre, fer, aluminium) dont nous avons mesuré la température de changement de phases. La température maximale de consigne est de 1600°C.

➤ Configuration ATG seule

Cette configuration est utilisée pour étudier l'effet de différents paramètres sur le déliantage de comprimés. L'échantillon (environ 2,5 g) est suspendu à la thermo-balance à l'aide de fil de platine. Les fils de suspension étant en platine, le traitement thermique sous hélium hydrogéné ne doit pas dépasser 1000°C sous peine de dégrader les suspensions en platine.

Aucun blanc n'a été effectué, car nous avons supposé que la faible masse de l'équipage devait peu varier.

➤ Configuration ATG/ATD

Cette configuration est utilisée pour déterminer les températures de changements de phases de nos mélanges de poudres. Entre 50 et 100 mg du mélange de poudres à étudier sont introduits dans un creuset en alumine. Le creuset de référence est rempli d'un matériau inerte (alumine). L'essai consiste en deux cycles successifs comportant : 1) une montée en température à 5°C/min, 2) un palier à une température supérieure à la température de liquidus du mélange et 3) un refroidissement à 5°C/min.

Les courbes enregistrées (courbes « brutes ») ont été corrigées par des blancs réalisés avec des matériaux inertes (poudre d'alumine). Le logiciel Setsoft permet alors de soustraire ce signal aux courbes « brutes ».

ANNEXE 3 : UTILISATION DU DILATOMETRE VERTICAL SETARAM TMA92.16/18

La configuration du dilatomètre vertical permet de réaliser des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée. Il est équipé d'une pompe primaire, de deux entrées de gaz (argon et argon hydrogéné à 5 %vol.), d'un débitmètre à bille et d'un thermocouple de contrôle (figure 142). Un ordinateur relié à l'appareil permet d'enregistrer le cycle thermique effectué ainsi que le déplacement linéaire suivant l'axe vertical. Les vitesses de chauffe peuvent aller jusqu'à 25°C/min, mais il a été étalonné par un échantillon de fer pur (transformations allotropiques) à 3, 5 et 10°C/min, seules vitesses utilisées au cours de cette étude. La température maximale d'utilisation est 1600°C.

Les courbes enregistrées (courbes « brutes ») doivent être corrigées pour prendre en compte la dilatation thermique du palpeur et de l'équipage. Pour cela, un cycle sans échantillon (« blanc ») est réalisé systématiquement pour chaque cycle thermique. Le logiciel Setsoft permet alors de soustraire ce signal aux courbes « brutes ». Le retrait axial final mesuré sur les courbes corrigées est systématiquement comparé à celui calculé à partir des mesures au pied-à-coulisse avant et après essai.

Ainsi, pour une série de plusieurs essais dans le dilatomètre, nous avons réalisé un étalonnage et autant de blancs qu'il y avait de cycles thermiques différents.

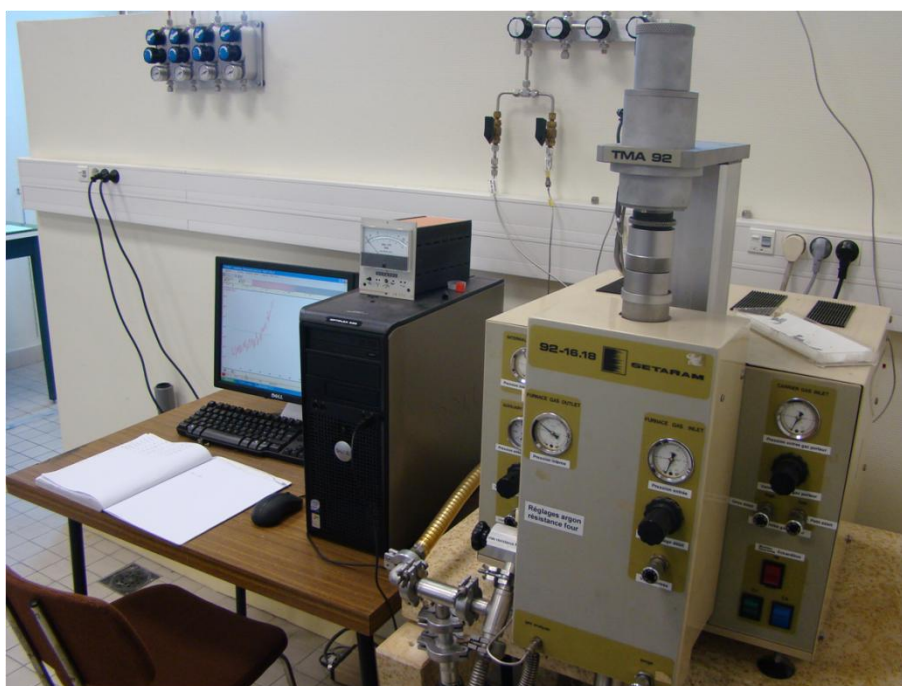


Figure 142 : Photographie du dilatomètre

ANNEXE 4 : UTILISATION DU FOUR TUBULAIRE CARBOLITE TZF 15/610

La configuration du four permet de réaliser des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée. Il est équipé d'une pompe primaire, de débitmètres électroniques distribuant différentes atmosphères, d'un programmeur de cycle thermique et d'un thermocouple de contrôle (figure 143). Ce four permet de réaliser le frittage de plusieurs pièces simultanément sous hélium hydrogéné à 4 %vol. à des débits contrôlés. Pour préserver le tube de travail en alumine des chocs thermiques, la vitesse de chauffe ne peut excéder 5°C/min au-delà de 1000°C (figure 144). La température maximale est de 1500°C.



Figure 143 : Photographie du four tubulaire

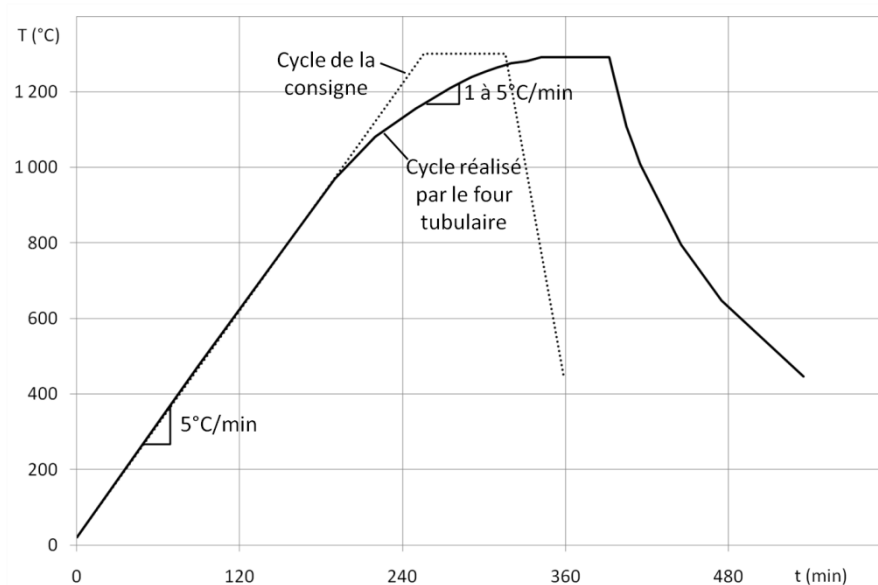


Figure 144 : Comparaison entre le cycle de la consigne (programmé) et le cycle réalisé par le four tubulaire

ANNEXE 5 : DETERMINATION DES TEMPERATURES D'APPARITION DU PREMIER LIQUIDE ET DE LIQUIDUS PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

D'après Boettinger *et al.* [BOE'06]

Les températures d'apparition du premier liquide et de liquidus peuvent être déterminées sur une courbe ATD d'un composé binaire. Les figure 145 et figure 146 illustrent les courbes ATD calculées respectivement dans le cas d'un système binaire eutectique ou péritectique. Les deux courbes correspondent à deux modèles de calcul différents. Les diagrammes montrent alors la correspondance qui peut être faite entre les points caractéristiques d'une courbe ATD et les températures correspondantes sur le diagramme binaire.

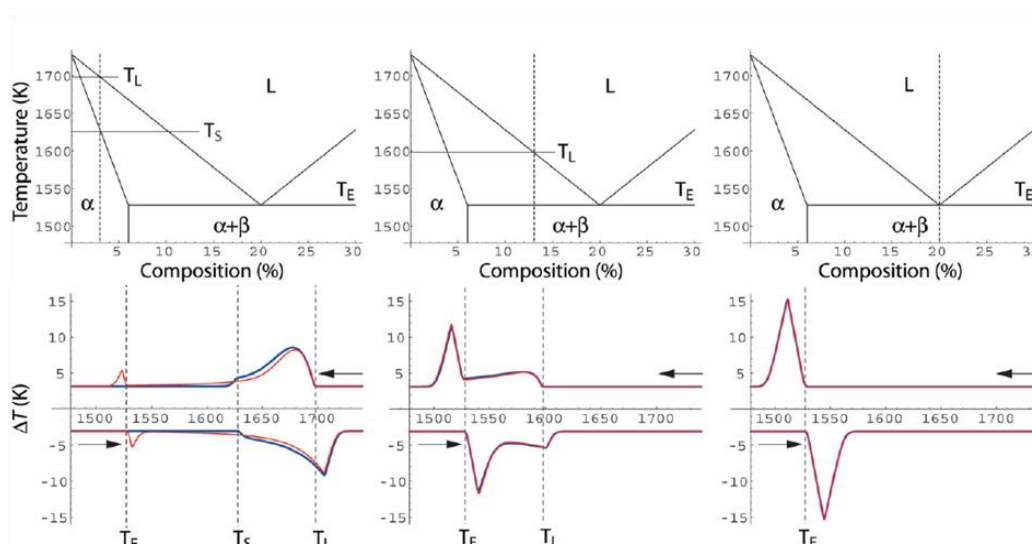


Figure 145 : Détermination des températures caractéristiques par ATD pour un système binaire de type eutectique

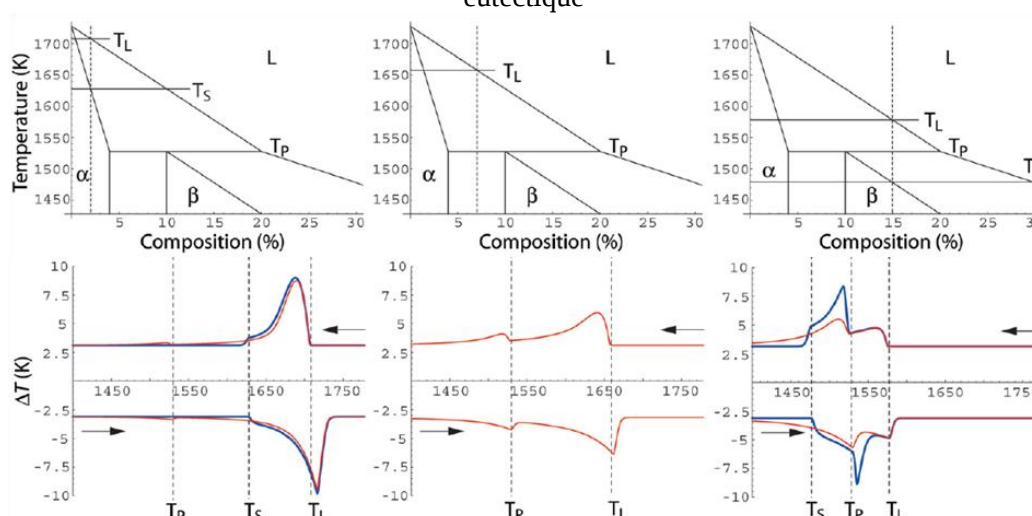


Figure 146 : Détermination des températures caractéristiques par ATD pour un système binaire de type péritectique

ANNEXE 6 : DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE D'UN ECHANTILLON PAR LA METHODE D'ARCHIMEDE

La masse volumique des échantillons a été évaluée par la méthode d'Archimède. Elle est évaluée à partir de deux mesures : le poids de l'échantillon dans l'air, et son poids immergé dans l'eau. Ces deux pesées s'effectuent à l'aide d'un appareillage spécifique (figure 147). L'équation reliant la masse volumique à ces deux pesées est la suivante :

$$\rho = \frac{A}{A - E} \times \rho_0(T) \quad (14)$$

avec : - A le poids de l'échantillon mesuré dans l'air ;
- E le poids de l'échantillon mesuré dans l'eau ;
- $\rho_0(T)$ la masse volumique de l'eau à la température T.

Cette méthode est reproductible et précise à $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ dans le cas où la densité est supérieure à 90 %.

Dans le cas d'échantillons présentant des porosités ouvertes (poids immergé E instable, apparition de bulles d'air), la masse volumique a été déterminée à partir des mesures géométriques.

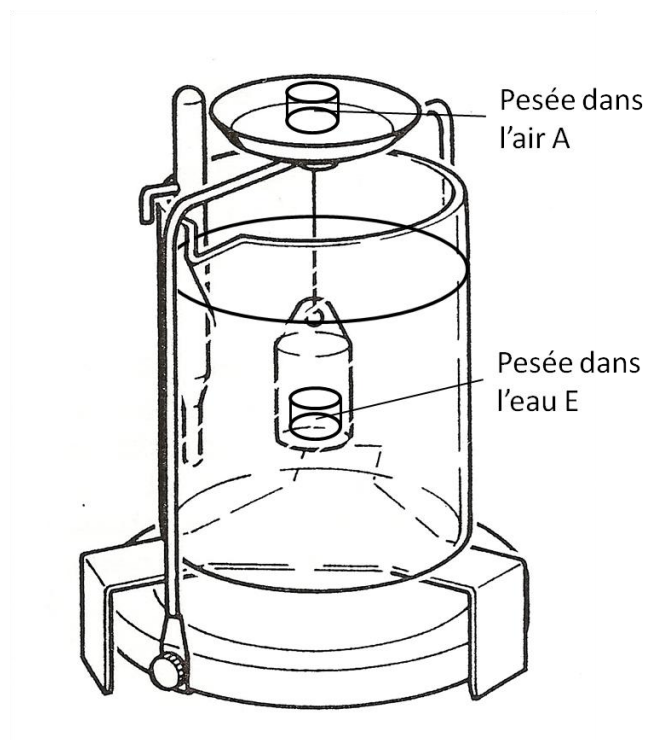


Figure 147 : Dispositif de pesée pour la détermination de la masse volumique d'un échantillon par le principe d'Archimède

ANNEXE 7 : PREPARATION METALLOGRAPHIQUE DES ECHANTILLONS AVANT OBSERVATION MICROSTRUCTURALE

Sauf indication contraire, les échantillons ont été tronçonnés par une scie diamantée suivant l'axe de compression. Ils ont ensuite été enrobés à chaud sous pression par une résine acrylique renforcée par de la bakélite. La bakélite permet d'obtenir une meilleure planéité après polissage pour des échantillons comportant deux couches avec des duretés très différentes. Les échantillons enrobés ont été polis avec des papiers de carbure de silicium (320/600/800/1200) puis à la pâte diamantée (6/3/1 μm).

Trois réactifs d'attaque ont été employés suivant les différentes phases à mettre en évidence. Leur composition et mode d'application sont résumés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Réactifs d'attaque et conditions d'application

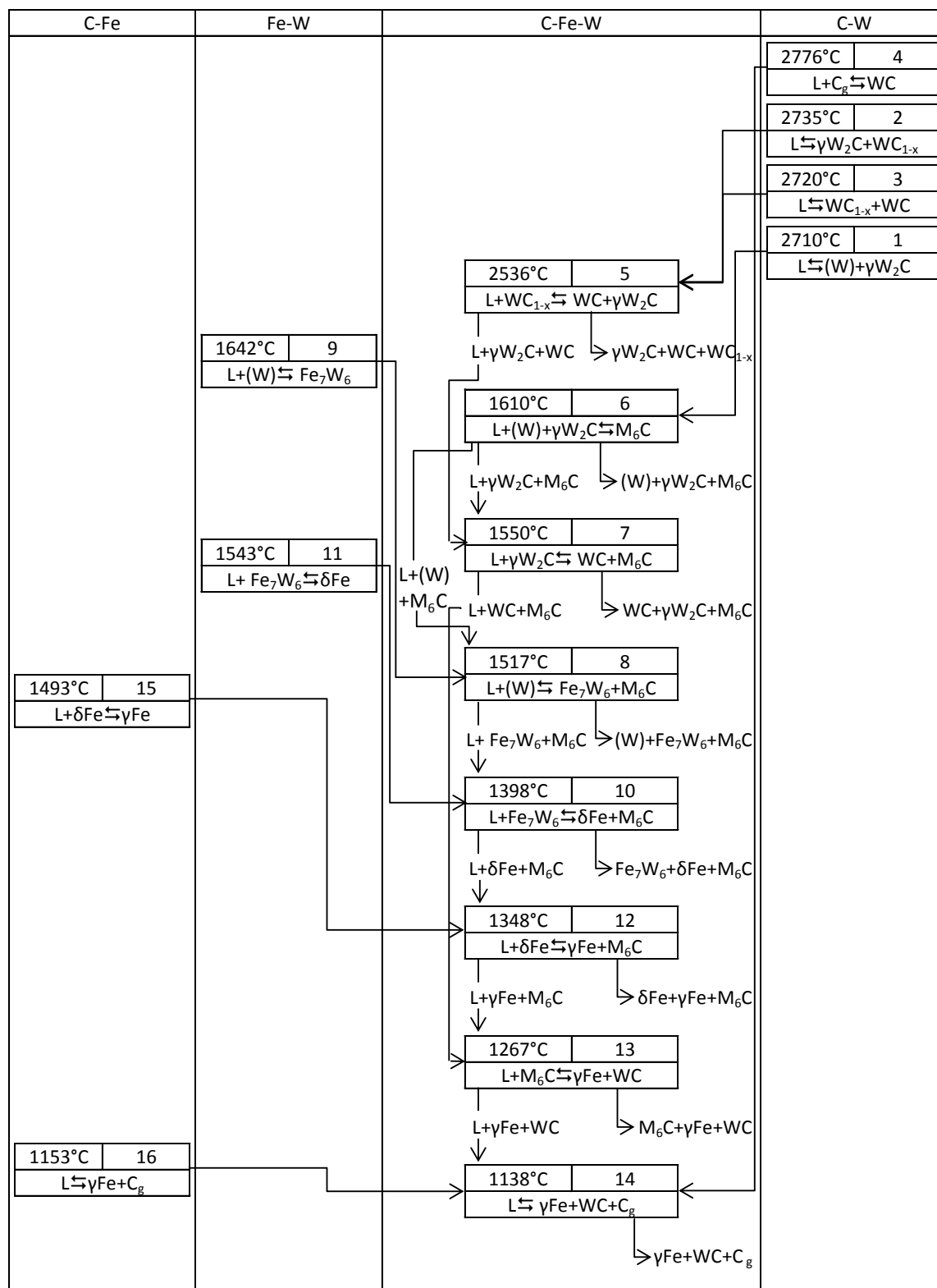
Réactif	Composition	Mode d'application	Structure mise en évidence
Murakami	10 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 g KOH 100 mL H_2O	Immersion pendant 7 à 10 s à température ambiante	Phase M_6C
Eau régale diluée	2 mL HNO_3^* 20 mL HCl^* 20 mL H_2O	Immersion pendant 1 min à 50°C	Structure martensitique d'un acier contenant du chrome
Eau régale glycérinée	10 mL HNO_3^* 20 mL HCl^* 2 gouttes de glycérine	Application au coton pendant ≤ 1 min à température ambiante	Joints de grains de superalliage base Co

** HNO_3 à 65 % - HCl à 37 %*

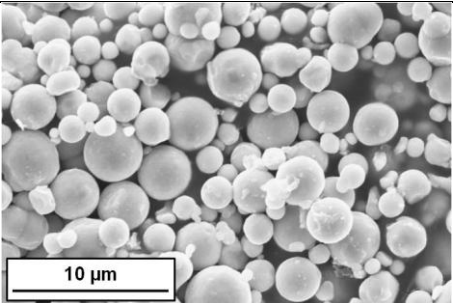
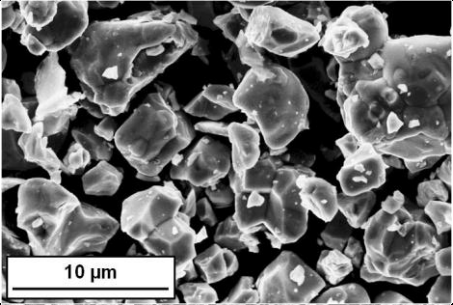
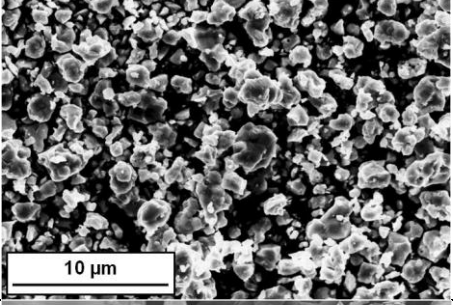
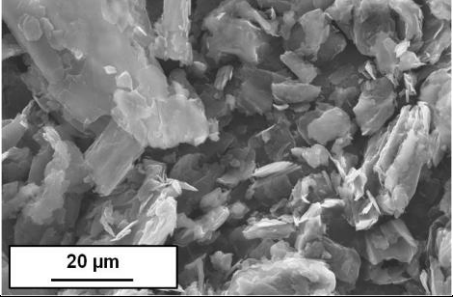
**ANNEXE 8 : TABLEAU RECAPITULATIF DES PHASES PRESENTES DANS LE
SYSTEME C-Fe-W**
D'après Korniyenko [KOR'08]

Symbole (nom)	Stœchiométrie	Gamme de température (°C)	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille (pm)
C _g (graphite)	C	<3825-3827	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	a=246,12 c=270,90
αFe (ferrite)	W _x Fe _{1-x-y} C _y	<912	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	a=286,65
δFe		1394-1538			a=293,15
γFe (austénite)	W _x Fe _{1-x-y} C _y	912-1394	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	a=363,38-364,67
(W)	W _{1-x-y} Fe _x C _y	<3422	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	a=316,52
γWC	WC	<2776	<i>hP2</i>	<i>P6m2</i>	a=290,3-290,63 c=283,2-283,67
αW ₂ C	W ₂ C	1250-2100	<i>hP3</i>	<i>P3m1</i>	-
βW ₂ C	W ₂ C	2100-2490	<i>oPl2</i>	<i>Pbcn</i>	a=472,0-472,8 b=600,9-601,6 c=518,0-519,3
γW ₂ C	W ₂ C	2490-2776	<i>hP3</i>	<i>P6₃/mmc</i>	a=298,5-300,0 c=471,6-473,0
κWC _{1-x}	WC _{1-x}	2530-2747	<i>cF8</i>	<i>Fm3m</i>	a=422,0-433,6
λWFe ₂	WFe ₂	<1060	<i>oP56</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	a=776 b=1248 c=710
μW ₆ Fe ₇	W ₆ Fe ₇	<1637	<i>hR39</i>	<i>R3m</i>	a=475,5-477,1 c=2583-2596
M ₆ C (phase η)	W ₂ Fe ₄ C à W ₄ Fe ₂ C	<1668	<i>cF112</i>	<i>Fd3m</i>	a=1100,2-1115,6
M ₁₂ C	W ₆ Fe ₆ C	<1400	<i>cF96</i>	<i>Fd3m</i>	a=1093-1109
M ₄ C	W ₃ FeC	<1600	<i>hP*</i>	<i>P6₃/mmc</i>	a=779,82-781,0 c=780,6-782,98

**ANNEXE 9 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES REACTIONS LIQUIDE-SOLIDE
POUR LE SYSTEME STABLE C-Fe-W**
D'après la base de données TCFE5 [TCF'05]



ANNEXE 10 : CARACTERISTIQUES DES POUDRES UTILISEES POUR LE MATERIAU BICOUCHE MODELE

Fe : FE2010 Eurotungstene Poudres	Granulométrie Laser : $D_{50} : 7 \mu\text{m}$	Analyses chimiques : $\%m(\text{C}) : 0,0850 \%$ $\%m(\text{O}) : 0,1900 \%$	
WC : CW5722 Eurotungstene Poudres	Granulométrie Laser : $D_{10} : 2,2 \mu\text{m}$ $D_{50} : 6,1 \mu\text{m}$ $D_{90} : 12,2 \mu\text{m}$ $\varnothing \text{ FISHER} : 5,2 \mu\text{m}$ Densité SCOTT : $5,1 \text{ g/cm}^3$	Analyses chimiques : $\%m(\text{C}) \text{ total} : 6,17 \%$ $\%m(\text{C}) \text{ libre} : 0,04 \%$ $\%m(\text{O}) : 0,0170 \%$	
WC : CW5200 Eurotungstene Poudres	Granulométrie Laser : $D_{10} : 0,8 \mu\text{m}$ $D_{50} : 1,6 \mu\text{m}$ $D_{90} : 2,9 \mu\text{m}$ $\varnothing \text{ FISHER} : 1,6 \mu\text{m}$ Densité SCOTT : $3,2 \text{ g/cm}^3$	Analyses chimiques : $\%m(\text{C}) \text{ total} : 6,11 \%$ $\%m(\text{C}) \text{ libre} : 0,04 \%$ $\%m(\text{O}) : 0,0780 \%$	
C (graphite) : KS44 Höganäs	Granulométrie Laser : $D_{50} : 18,6 \mu\text{m}$		

ANNEXE 11 : UTILISATION DU FOUR DE FRITTAGE A RESISTOR GRAPHITE DEGUSSA

La configuration du four permet de réaliser des traitements thermiques sous argon dans une enceinte en graphite. Ce four de frittage est utilisé pour des échantillons qui nécessitent d'avoir un équilibre entre la teneur en carbone de l'échantillon et celle de l'atmosphère, comme les carbures cimentés.

Il est équipé d'un groupe de pompage qui permet d'obtenir un vide primaire ou secondaire, de débitmètres à bille, d'un programmeur de cycle thermique et d'un thermocouple de contrôle Pt-Rh (figure 148). Ce four permet de réaliser simultanément le frittage de quatre échantillons cylindriques ($\varnothing=16$ mm) à des débits contrôlés. Les vitesses de chauffe et de refroidissement peuvent aller jusqu'à $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les échantillons, individuellement posés dans des creusets en alumine, sont introduits dans le résistor cylindrique en graphite. Le thermocouple de contrôle (Pt-Rh) est inséré dans une gaine en alumine centrée par rapport aux échantillons. Avant tout traitement, un vide secondaire est réalisé. Le frittage est réalisé sous flux d'argon jusqu'à environ 1000°C , puis sous argon statique jusqu'à la température de frittage pour éviter toute décarburation.



Figure 148 : Photographie du four de frittage à résistor graphite Degussa

ANNEXE 12 : FRITTAGE PAR INDUCTION

Le chauffage par induction offre *a priori* pour les matériaux conducteurs un certain nombre de possibilités :

- possibilité de chauffage ultrarapide (maintien de microstructures ultrafines) ;
- possibilité de chauffer l'« intérieur » des matériaux (en ajustant la fréquence) ;
- possibilités de chauffage sélectif de certaines parties d'un matériau ou d'une pièce, soit en utilisant la nature du constituant (propriétés électriques), soit en utilisant la géométrie de la pièce.

L'équipement préparé par la société EFD Induction (P. Rivat, P. Ferrari) est constitué (figure 149) :

- d'une bobine adaptée au diamètre de l'échantillon (8 ou 16 mm), comportant deux spires ;
- d'un tube de quartz balayé de bas en haut par un flux d'argon hydrogéné (4%), dans lequel l'échantillon est posé sur un support (tube d'alumine vertical)



Figure 149 : Dispositif utilisé pour le frittage des échantillons de diamètre 8 mm

Les essais réalisés ont mis en évidence un certain nombre de difficultés. Notamment, dès la formation de contacts entre les grains de poudre de l'échantillon, nous avons constaté une forte évolution du couplage avec le champ, pouvant devenir brutale lorsqu'un liquide se forme, générant une évolution rapide des contacts et un phénomène d'emballement. Il est donc nécessaire de réaliser un ajustement en continu de la puissance. Dans nos essais, ceci a été réalisé manuellement à partir du suivi de la température indiquée par le pyromètre.

ANNEXE 13 : FRITTAGE PAR SPS (SPARK PLASMA SINTERING)

Le frittage par SPS (Spark Plasma Sintering), aussi connu sous l'acronyme FAST (Field Assisted Sintering Technique), est une technique de frittage qui se développe. Le principe de cette technique est de, simultanément, comprimer la poudre du matériau à fritter dans une matrice en graphite et faire passer un courant électrique à travers de l'enceinte de frittage, voire à travers de l'échantillon dans le cas d'échantillons suffisamment conducteurs. Le frittage SPS est une solution séduisante pour l'obtention rapide de matériaux denses à microstructure fine. A ce jour, les mécanismes mis en jeu lors du frittage par SPS, qui semblent fonctionner aussi bien sur des matériaux conducteurs qu'isolants, ne sont pas encore totalement compris, et il n'y a que très peu d'éléments permettant de justifier l'apparition d'un plasma ou d'étincelles lors du frittage. En tout état de cause, de nombreux matériaux ont été frittés par cette méthode et dans la plupart des cas avec des temps de cycles bien plus brefs que pour les techniques conventionnelles de mise en forme.

Dans notre cas, les essais ont été réalisés à l'INSA de Lyon (G. Bonnefont, G. Fantozzi) sur une machine FCT HPD 25/1. La poudre est introduite dans une matrice en graphite (figure 150), puis comprimée à 40 MPa (figure 151). La vitesse de chauffe, contrôlée par un pyromètre, est de 100°C/min. Les essais sont réalisés sous vide primaire (≈ 10 hPa). Le courant appliqué à l'ensemble est automatiquement ajusté en fonction de la mesure du pyromètre par une consigne informatique. Le palier de frittage, compris entre 1150°C et 1200°C, dure 5 à 10 min. La température mesurée par le pyromètre est reproductible, mais elle ne reflète pas parfaitement la température interne de l'échantillon.

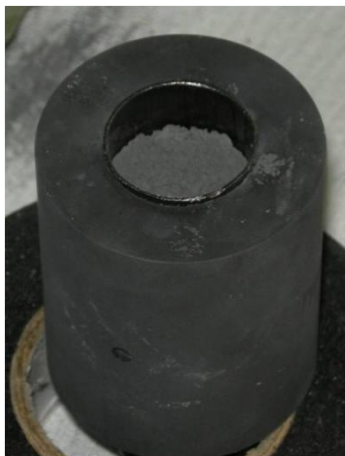


Figure 150 : Matrice en graphite contenant la poudre du matériau à fritter



Figure 151 : Appareillage utilisé pour le frittage SPS – La poudre est comprimée à 40 MPa

Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres – Mécanismes de frittage de bimatériaux

Aurélie THOMAZIC¹

Résumé : Le procédé d'élaboration de multimatériaux par métallurgie des poudres est employé pour combiner des propriétés complémentaires en minimisant le nombre d'étapes. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu et d'établir une méthodologie d'étude, un bimatériau modèle base Fe/base WC, comportant uniquement trois éléments, a été étudié. La méthodologie est basée sur une approche physicochimique, l'étude du frittage de chaque monomatériau puis du bimatériau. Ces résultats ont été appliqués au frittage du bimatériau acier X120Mn12/carbure, associant ténacité et dureté. La même méthodologie a été mise en œuvre pour réaliser le frittage d'un bimatériau acier 1.4313/Stellite 6, associant résistance mécanique et résistance à la corrosion. Ces études ont montré l'importance des interactions chimiques et mécaniques à l'interface des deux couches au cours du frittage de bimatériaux.

Mots-clés : métallurgie des poudres, multimatériaux, équilibres de phases, frittage, étude microstructurale, analyses thermique et dilatométrie

¹ : Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP)

Processing of multifunctional multimaterials by powder metallurgy Bimaterial sintering mechanisms

Aurélie THOMAZIC¹

Abstract: The processing of multifunctional multimaterials by powder metallurgy is useful to combine complementary properties and reduce the production cycle. A model Fe base/WC base bimaterial, with only three chemical elements, was studied to understand bimaterial sintering and develop a protocol to study the sintering of bimaterials. The protocol is based on physic-chemical approach, monomaterial sintering then bimaterial sintering. These results were applied to the sintering of X120Mn12 steel/carbide bimaterial with toughness and hardness properties. The same protocol was used to process the sintering of 1.4313 steel/Stellite 6 bimaterial, with mechanical and corrosion resistance properties. This work draws attention to the impact of chemical and mechanical interactions at the interface of a bimaterial during sintering.

Key-words: powder metallurgy, multimaterial, phase equilibria, sintering, microstructure, thermal and dilatometric analyses

¹: Materials and Processes Science and Engineering Laboratory (SIMaP)