



HAL
open science

Etude du frittage des mélanges (Fe-VC) et (Fe-WC) contenant de 2 à 50 pour cent en poids de carbure

H. Aksas

► **To cite this version:**

H. Aksas. Etude du frittage des mélanges (Fe-VC) et (Fe-WC) contenant de 2 à 50 pour cent en poids de carbure. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1981. Français. NNT: . tel-00861217

HAL Id: tel-00861217

<https://theses.hal.science/tel-00861217>

Submitted on 12 Sep 2013

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.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

par

Hans AKSAS

**ÉTUDE DU FRITTAGE DES MÉLANGES (Fe-VC) ET (Fe-WC)
CONTENANT DE 2 A 50 % EN POIDS DE CARBURE.**

Soutenue le 12 Février 1981 devant la Commission d'examen

JURY

M. G. CIZERON

Président

MM. E. BONNIER

J. DRIOLE

C. GOUX

A. KOBYLANSKI

R. MEYER

}
Examineurs

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

par

Hans AKSAS

**ÉTUDE DU FRITTAGE DES MÉLANGES (Fe-VC) ET (Fe-WC)
CONTENANT DE 2 A 50 % EN POIDS DE CARBURE.**

Soutenue le 12 Février 1981 devant la Commission d'examen

JURY

M. G. CIZERON

Président

MM. E. BONNIER

J. DRIOLE

C. GOUX

A. KOBYLANSKI

R. MEYER

} *Examineurs*



3 4200 00724919 2

Monsieur Gabriel CAU : Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. AMBLARD Pierre Clinique de dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre Parasitologie
ARNAUD Paul Chimie
ARVIEU Robert I.S.N.
AUBERT Guy Physique
AYANT Yves Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude Physique Expérimentale
BARBIER Reynold Géologie appliquée
BARJON Robert Physique nucléaire
BARNOUD Fernand Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René Statistiques
BARRIE Joseph Clinique chirurgicale A
BEAUDOING André Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BELORIZKY Elie Physique
BENZAKEN Claude Mathématiques appliquées
BERNARD Alain Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul Mathématiques Pures
BEZES Henri Clinique chirurgicale et Traumatologie
BILLET Jean Géographie
BLAMBERT Maurice Mathématiques Pures
BONNET Jean-Louis Clinique Ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph Clinique Hépato-gastro-antérologique
Mme BONNIER Jeanne-Marie Chimie générale
MM. BOUCHERLE André Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert Physique nucléaire
BOUTET DE MONVEL Louis Mathématiques Pures
BRAVARD Yves Géographie
CABANEL Guy Clinique rhumatologique et hydrologique

MM. CALAS François Anatomie
CARLIER Georges Biologie végétale
CARRAZ Gilbert Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel Médecine légale et toxicologie
CAUQUIS Georges Chimie organique
CHARACHON Robert Clinique Oto-rhino-laryngologique
CHATEAU Robert Clinique de neurologie
CHIBON Pierre Biologie animale
COEUR André Pharmacie chimique et chimie analytique
COUDERC Pierre Anatomie pathologique
CRABBÉ Pierre C.E.R.M.O.
DEBELMAS Jacques Géologie générale
DEGRANGE Charles Zoologie
DELORMAS Pierre Pneumophtisiologie
DEPORTES Charles Chimie minérale
DESRE Pierre Métallurgie
DODU Jacques Mécanique appliquée (IUT I)
DOLIQUE Jean-Michel Physique des plasmas
DREYFUS Bernard Thermodynamique
DUCROS Pierre Cristallographie
FONTAINE Jean-Harc Maths Pures
GAGNAIRE Didier Chimie Physique
GALVANI Octave Mathématiques pures
GASTINEL Noël Analyse numérique
GAVEND Michel Pharmacologie
GEINDRE Michel Electroradiologie
GERBER Robert Mathématiques pures
GERMAIN Jean-Pierre Mécanique
GIRAUD Pierre Géologie
JANIN Bernard Géographie
JOLY Jean-René Mathématiques pures
KAHANE André Physique générale
KLEIN Joseph Mathématiques pures
KOSZUL Jean-Louis Mathématiques pures
KRAVCHENKO Julien Mécanique
LACAZE Albert Thermodynamique
LACHARME Jean Biologie végétale
Mme LAJZEROWICZ Janine Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph Physique
LATREILLE René Chirurgie générale

MM. LATURAZE Jean Biochimie Pharmaceutique
LAURENT Pierre-Jean Mathématiques appliquées
LE ROY Philippe Mécanique (IUT I)
LLIBOUTRY Louis Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie Sciences nucléaires
LONGUEUEE Jean-Pierre Physique nucléaire - I.S.N.
LOUP Jean Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth Mathématiques pures
MM. MALINAS Yves Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre Clinique cardiologique
MAYNARD Roger Physique du solide
HAZARE Yves Clinique Médicale A
MICHEL Robert Minéralogie et Pétrographie
HICOUUD Max Clinique Maladies infectieuses
HOURIQUAND Claude Histologie
MOUSSA André Chimie nucléaire
NEGRE Robert Mécanique
NOZIERES Philippe Spectrométrie Physique
OZENDA Paul Botanique
PAYAN Jean-Jacques Mathématiques pures
PERAY-PEYROULA Jean-Claude Physique
PERRET Jean Séméiologie Médicale (Neurologie)
RACHAIL Michel Clinique Médicale B
RASSAT André Chimie systématique
RENARD Michel Thermodynamique
REVOL Michel Urologie
Mme RINAUDO Marguerite Chimie macromoléculaire
MM. DE ROUGEMONT Jacques Neuro-Chirurgie
SARRAZIN Roger Clinique chirurgicale B
SEIGNEURIN Raymond Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe Zoologie
SIBILLE Robert Construction mécanique (IUT I)
SOUTIF Michel Physique générale
TANCHE Maurice Physiologie
VAILLANT François Zoologie
VALENTIN Jacques Physique Nucléaire
VAN CUTSEM Bernard Mathématiques appliquées
VAUQUOIS Bernard Mathématiques appliquées
Mme VERAIN Alice Pharmacie galénique

MM. VERAIN André Biophysique
VEYRET Paul Géographie
VIGNAIS Pierre Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. GREENE Richard Basses Températures
ROTH Walter Cristallographie
SZYMANSKI Zdzislaw Institut des Sciences Nucléaires

PROFESSEURS SANS CHAINE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine Physique pharmaceutique
ALARY Josette Chimie analytique
MM. ARMAND Gilbert Géographie
BENZAKEN Claude Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre Mécanique
BILLET Jean Géographie
BOUCHET Yves Anatomie
BRUGEL Lucien Energétique (IUT I)
BUISSON Roger Physique (IUT I)
BUTEL Jean Orthopédie
CHARDON Michel Géographie
COHEN-ADDAD Jean-Pierre Spectrométrie physique
COLOMB Maurice Biochimie médicale
CONTE René Physique (IUT I)
DELOBEL Claude M.I.A.G.
DEPASSEL Roger Mécanique des fluides
GAUTRON René Chimie
GIDON Paul Géologie et Minéralogie
GLENAT René Chimie organique
GROULADE Joseph Biochimie médicale
HAQUES Gérard Calcul numérique
HOLLARD Daniel Hématologie
HUGONOT Robert Hygiène et Médecine préventive
IDELMAN Simon Physiologie animale
JALBERT Pierre Histologie
JULIEN Pierre Mathématiques appliquées

Mme KAHANE Josette	Physique	MM. PHELIP Xavier	Rhumatologie
MM. KRAKWIACK Sacha	Mathématiques appliquées	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
KUHN Gérard	Physique (IUT I)	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
LIU DUC Cuong	Chimie organique - Pharmacie	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
MACHE Régis	Physiologie végétale	Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
MARECHAL Jean	Mécanique (IUT)	MM. ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)	SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées
Mme MIERER Colette	Physique (IUT I)	SCHAERER René	Cancérologie
MM. PELMONT Jean	Biochimie	Mme SEIGLE-MURANDI Françoise	Cryptogamie
FERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie	MM. STOBNER Pierre	Anatomie Pathologie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide	STUTZ Pierre	Mécanique
Mie PIERY Yvette	Physiologie Animale	VROUSOS Constantin	Radiologie
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.		
REBECCO Jacques	Biologie (CUS)	<u>MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE</u>	
REYNAUD Jean-Charles	Chirurgie générale	M. SIDNEY Stuart	Mathématiques pures
RICHARD Lucien	Chirurgie végétale		
SARROT-REYNAUD Jean	Géologie	<u>MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE</u>	
SIROT Louis	Chirurgie générale	M. ROCHAT Jacques	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale		
MM. STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie		
VIALON Pierre	Géologie		

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique (IUT I)
BACHELOT Yvan	Endocrinologie
BARGE Michel	Neuro-chirurgie
BEGUIN Claude	Chimie organique
BENABID Alim-Louis	Médecine et chirurgie expérimentales
Mme BIEREL Hélène	Pharmacodynamie
MM. BOITET Christian	Mathématiques appliquées
BOST Michel	Pédiatrie
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BERNARD Pierre	Gynécologie
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse

MM. CHERADAME Hervé	Chimie papetière (EFP)
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquées (EFP)
COHEN Henri	Mathématiques pures
COLIN DE VERDIERE Yves	Maths pures
CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
CORDONNIER Daniel	Néphrologie
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
CYROT Michel	Physique du solide
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FAURE Gilbert	Prologie
FLOYRAC Roger	Biophysique
FOURNET Jacques	Hépatogastro-entérologie
GAUTIER Robert	Chirurgie générale
GIDON Maurice	Géologie
GROS Yves	Physique (IUT I)
GUIDICELLI Henri	Chirurgie générale
GUIGNIER Michel	Thérapeutique
GUITTON Jacques	Chimie
HICTER Pierre	Chimie
JALBERT Pierre	Histologie
JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
KOLODIE Lucien	Hématologie
LE NUC Pierre	Bactériologie-virologie
MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MASSOT Christian	Médecine interne
NEMOZ Alain	Thermodynamique
NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
OUDET Bruno	M.I.A.G.
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
PERRAUD Robert	Chimie (IUT I)
PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie

PERSONNALITES HABILITEES PAR LE CONSEIL SCIENTIFIQUE DE L'U.S.M.G. A ETRE

DIRECTEURS DE THESE :

MM. BELAKHOVSKY Michel	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
BIAREZ Jean-Pierre	Professeur Mécanique
BOEHLER Jean-Pierre	M.A. Mécanique
BOIS Philippe	Mécanique
BOLLIET Louis	Prof. USS IUT II Informatique
BOURRET Alain	CENG-DRF/Physique solide
BRODEAU François	Prof. USS Maths appliquées
CHAMBEROD André	CENG/DRF/Physique solide
CHAMBRON William	CENG/DRF/Physique solide
CHAPPERT Jacques	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
Mme CHATELIN Françoise	Prof. USS Maths appliquées
MM. COURT Jean	M.A. Chimie générale
DELAIVE Jean-Marc	CENG
MM. DESCLAUX Jean-Paul	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
DOMINGO Luna	Maths pures
DUC-JACQUET Marc	M.C. USS Maths appliquées
DUFRESNOY Alain	Maths pures
GIROUD Jean-Pierre	M.A. Mécanique
HERVE Alain	CENG/DRF/R.M.N.
HILLAIRET Jacques	CENG/DRF/Physique solide
JORRAND Philippe	M.R. CNRS Maths appliquées
KLEITZ Michel	Maitre rech. CNRS ENSEEG
Mme LEJEUNE-JALABERT Monique	Maths pures
MM. LEMOINE Marcel	Géologie Alpine LA 69
LETOURNEUR Jean	Prof. Hon. Ecole mines Saint Etienne
LIGEON Emile	CENG/DRF/Physique solide
MAISONNEUVE Bernard	M.C. USS Maths appliquées
MONDARON Paul	M.A. Zoologie
MOSER Pierre	CENG/DRF/Physique solide
PECCOUD François	M.C. USS Maths appliquées
PERETTO Pierre	CENG/DRF/Chimie physique nucléaire
PIERRE Jean-Louis	M.A. Chimie
PHAM DINH Tuan	Attaché rech. MATHS appliquées
POGGI André	Ingénieur CNRS Géophysique
RINAUDO Jean	M.A. Chimie générale
ROBERT Raoul	Maths appliquées
ROMIER Guy	Prof. USS Maths appliquées
ROSSAT-MIGNOD Jean	CENG/DRF/Diffraction neutronique
ROUAULT Jacques	M.C. USS Maths appliquées
SAXOD Raymond	M.A. Zoologie
SOUQUET Jean-Louis	M.A. Chimie ENSEEG
SUSCILLON Michel	CENG/DRF/Hématologie
TANE Michel	Chimie
TEOULE Robert	CENG/Radiobiologie
VALLON Michel	M.A. Géophysique
VILLAIN J.	CENG/DRF/Diffraction neutronique
VIVIAN Robert	M.A. Géographie
Mme ZOLL	Pharmacie DIJON (matière médicale)

Fait à Saint Martin d'Hères en novembre 1978

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Année Universitaire
1980-1981

Président : M. Philippe TRAYNARD
Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

MM ANCEAU François
BESSON Jean
BLIHAN Samuël
BLOCH Daniel
BOIS Philippe
BONNETAIN Lucien
BONNIER Etienne
BOUVARD Maurice
BRISSONNEAU Pierre
BUYLE-BODIN Maurice
CHARTIER Germain
CHENEVIER Pierre
CHERADAME Hervé
CHERUY Arlette
MM CHIAVERINA Jean
COHEN Joseph
COUNES André
DURAND François
DURAND Jean-Louis
FELICI Noël
FOULARD Claude
GUYOT Pierre
IVANES Marcel
JOURBERT Jean-Claude
Mme JOURDAIN Geneviève
MM LACOME Jean-Louis
LANCIA Roland
LESPIARD Marcel
LESPINARD Georges
LONGUEUE Jean-Pierre
MOREAU René
MORET Roger
PARIAUD Jean-Charles
PAIHENET René
PERRET René
PERRET Robert
PIAU Jean-Michel
POLOUJDOFF Michel
POUPOT Christian
RAMEAU Jean-Jacques
ROBERT André
SABONNADIÈRE Jean-Claude
Mme SAUCIER Gabrielle

Informatique fondamentale et appliquée
Chimie Minérale
Electronique
Physique du Solide - Cristallographie
Mécanique
Géologie
Génie Mécanique
Physique des Matériaux
Electronique
Electronique
Chimie Physique Macromoléculaire
Automatique
Biologie, biochimie, agronomie
Electronique
Electronique
Métallurgie
Physique Nucléaire et Corpusculaire
Electrotechnique
Automatique
Métallurgie Physique
Electrotechnique
Physique du Solide - Cristallographie
Traitement du Signal
Géophysique - Traitement du Signal
Electronique - Automatique
Mécanique
Physique Nucléaire Corpusculaire
Mécanique
Physique Nucléaire Corpusculaire
Chimie-Physique
Physique du Solide - Cristallographie
Automatique
Electrotechnique
Mécanique
Electrotechnique
Electronique - Automatique
Electrochimie - Corrosion
Chimie appliquée et des matériaux
Analyse numérique
Electrotechnique
Informatique fondamentale et appliquée

Mme SCHENKER Claire
MM SCILENKER Michel
SOIM Jean-Claude
TRAYNARD Philippe
VEILLON Gérard
ZADKORNY François

Physique du Solide - Cristallographie
Physique du Solide
Chimie Physique
Chimie - Physique
Informatique fondamentale et appliquée
Electronique

CHERCHIEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert

Directeur de Recherche

MM AISARA Ibrahim
CARRE René
DAVID René
DIRIOLE Jean
KAMARINOS Georges
KLEITZ Michel
LANDAU Ioan-Doré
MERRET Jean
MUNIER Jacques

Maître de Recherche
Maître de Recherche
Maître de Recherche
Maître de Recherche
Maître de Recherche
Maître de Recherche
Maître de Recherche
Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM ALLIBERT Michel
BERNARD Claude
CAILLET Marcel
Mme CHATILLON Catherine
MM COULON Michel
HAMKOU Abdelkader
JOURD Jean-Charles
RAVAINE Denis
SAINFORT
SARRAZIN Pierre
SOUQUET Jean-Louis
TOUZAIN Philippe
URBAIN Georges

C.E.N.G.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires
ODEILLO

E.N.S.M.S.E.

MM BISCARDI Michel
BOOS Jean-Yves
GUILLOT Bernard
KOBILARSKI André
LALAUZE René
LANCELOT François
LE COZE Jean
LESBAIS Pierre
SOUSTELLE Michel
THEVENOT François
THOMAS Gérard
TRAN MINH Canh
DRIVER Julian
RIEU Jean

E.N.S.I.E.G.

MM BORNARD Guy
DESCHIZEAUX Pierre
GLANGEAUD François
JAUSSEAUD Pierre
Mme JOURDAIN Geneviève
MM LE JEUNE Gérard
PERARD Jacques

E.N.S.II.G.

M DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques
LATOMBE Jean-Claude
LUCAS Michel
VERDILLON André

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph
CHEHIKIAN Alain



A ma femme,

REMERCIEMENTS

=+=+=+=+=+=

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Métallurgie de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE, sous la direction de Monsieur André KOBYLANSKI maître de recherche, que je tiens à remercier tout particulièrement pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Nous remercions vivement :

- Monsieur G. CIZERON, Professeur à l'Université de Paris-Sud, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et de présider le jury.

De plus Monsieur le Professeur G. CIZERON a eu l'amabilité de nous accorder de nombreux entretiens au cours desquels il nous a donné de nombreux conseils utiles pour l'interprétation de certains résultats.

- Monsieur E. BONNIER, Professeur à l'Institut National Polytechnique de GRENOBLE, Monsieur J. DRIOLE, Maître de Recherche à l'Institut National Polytechnique de GRENOBLE, ainsi que Monsieur C. GOUX, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de SAINT-ETIENNE, qui ont accepté de s'intéresser à ce travail et ont bien voulu faire partie du jury.

Nos remerciements s'adressent aussi tout particulièrement à Monsieur R. MEYER, Directeur Scientifique de P.U.K et Secrétaire de la Commission de Métallurgie des Poudres (S.F.M.), qui a accepté d'être rapporteur de cette étude.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur FILLIT, Ingénieur de Recherche à l'Ecole des Mines de SAINT-ETIENNE, pour la collaboration étroite et les discussions fructueuses en microscopie ionique.

Je remercie également Messieurs L. VIELLEDENT, G. ARNOUIL et M. MERMET, Directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de SAINT-ETIENNE, de nous avoir permis d'effectuer ce travail dans les Laboratoires de l'Ecole.

D'autre part nous exprimons notre gratitude à Monsieur R. LEVEQUE, Ingénieur au Centre de Recherches d'Unieux (C.L.), qui s'est beaucoup intéressé à notre travail et avec lequel nous avons eu une collaboration fructueuse.

Je tiens également à remercier, toutes les personnes du laboratoire qui m'ont aidé à mener à bien ce travail.

- Monsieur TRIBOULET pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et pour l'amitié qu'il m'a toujours témoignée.

- tous les membres des services techniques qui m'ont grandement aidé dans la réalisation de nos installations.

Madame F. AVONDO pour l'important travail photographique accompli.

Je suis heureux également de remercier Mademoiselle J. PEILLER ainsi que Messieurs LOUBET, DARLES, CHEMEL et VELAY pour leur participation à la réalisation pratique de cet ouvrage.

Enfin je tiens à remercier tous mes camarades de thèse pour les moments très agréables que nous avons eu la joie de passer ensemble.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	5
<u>Résumé du chapitre 1</u>	5
1.1 <u>ETUDE PRELIMINAIRE</u>	7
1.2 <u>REALISATION DES MELANGES, MISE EN FORME, OBSERVATIONS</u>	9
1.2.1 Réalisation des mélanges, généralités	9
1.2.2 La compression	10
1.2.3 Le frittage	10
1.2.4 Mesures de densité	14
1.2.4.1 Cas des échantillons massifs	14
1.2.4.2 Cas des poudres	14
1.3 <u>ETUDE DILATOMETRIQUE</u>	17
1.3.1 Généralités	17
1.3.2 Améliorations envisageables	17
<u>CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LES THEORIES DU FRITTAGE</u>	21
<u>Résumé du chapitre 2</u>	21
2.1 <u>GENERALITES</u>	23
2.1.1 Histoire du frittage, définition	23
2.1.2 Forces motrices du frittage	25
2.2 <u>LES DIFFERENTS STADES DU FRITTAGE</u>	27

2.3	<u>MECANISMES POSSIBLES DE TRANSPORT</u>	28
2.4	<u>AUTRES FACTEURS ENVISAGEABLES</u>	33
2.5	<u>ETUDE DES MECANISMES DE TRANSPORT</u>	34
2.5.1	Relation d'approximation pour la géométrie du pont ...	36
2.5.2	Diffusion volumique	38
2.5.3	Diffusion superficielle	40
2.5.4	Evaporation- recondensation.....	40
2.5.5	Contribution simultanée de plusieurs mécanismes	43
2.5.6	Deuxième stade du frittage	43
2.5.7	Troisième stade du frittage	45
2.5.8	Cas d'un ensemble de sphères	46
2.6	<u>CONCLUSION</u>	47
<u>CHAPITRE 3 : ETUDE D'UN ALLIAGE A BASE DE FER CONTENANT UNE PROPORTION</u>		
	<u> IMPORTANTE DE CARBURE DE VANADIUM ET DE CARBURE DE TUNGSTENE</u>	49
	<u>Résumé du chapitre 3</u>	49
3.1	<u>PROPRIETES DU CARBURE DE VANADIUM</u>	51
3.1.1	Propriétés physiques en général	51
3.1.2	Modes d'obtention	52
3.1.3	Structure	55
3.1.3.1	Généralités	55
3.1.3.2	Cas de TiC, VC, WC	55
3.1.4	Diagramme vanadium - carbone	57
3.2	<u>PROPRIETES DU CARBURE DE TUNGSTENE</u>	58
3.2.1	Propriétés physiques	58
3.2.2	Modes d'obtention	60
3.2.3	Structure	60
3.2.4	Diagramme tungstène - carbone	60
3.3	<u>MELANGES CONTENANT DU FER ET DU CARBURE DE VANADIUM</u>	61
3.3.1	Généralités	61

3.3.2	Préparation - compositions étudiées	65
3.3.3	Analyse de la poudre utilisée	65
3.3.4	La compression des alliages (Fe - VC)	67
3.3.4.1	Généralités	67
3.3.4.2	Relations entre porosités résiduelles et pressions de compactage	68
3.3.4.2.1	Utilisation de la relation de HECKEL ...	69
3.3.4.2.2	Utilisation de la relation de BRACKPOOL.	72
3.3.4.2.3	Utilisation de la relation de KAWAKITA .	72
3.3.5	Résultats expérimentaux sur le frittage des mélanges de type (Fe - VC)	77
3.3.6	Mesures de dureté des alliages (Fe - VC)	80
3.4	<u>MELANGES A BASE DE FER ET DE CARBURE DE TUNGSTENE</u>	85
3.4.1	Généralités	85
3.4.2	Compression des alliages (Fe - WC)	85
3.4.2.1	Utilisation de la relation de HECKEL	85
3.4.2.2	Utilisation de la relation de BRACKPOOL et de celle de KAWAKITA	89
3.4.3	Frittage et dureté des alliages (Fe - WC)	89
3.5	<u>OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES</u>	93
3.5.1	Généralités	93
3.5.2	Mélanges du type (Fe - WC)	93
3.5.3	Mélanges du type (Fe - VC)	96
3.6	<u>CONCLUSION SUR LA COMPRESSION ET LE FRITTAGE DES MELANGES (Fe - VC) ET (Fe - WC)</u>	96
3.7	<u>MELANGES A BASE DE FER CONTENANT DU VC ET DU WC</u>	104
3.7.1	Généralité	104
3.7.2	Mise au point d'une composition de base	104
3.7.3	Le frittage. Influence de la température et du temps de maintien. Importance de la densité initiale	106
3.7.4	Influence du rapport (% pds WC / % VC) sur l'aptitude au frittage	110
3.7.5	Les traitements thermiques	112
3.7.5.1	Trempe et revenus	112
3.7.5.2	Transformation mécanique à chaud	113

3.7.6 Observations micrographiques, RX	113
3.7.7 Conclusion sur le II-25-1 (composé à base de fer contenant du VC et du WG	116
<u>CHAPITRE 4 : ETUDE DILATOMETRIQUE DES MELANGES (Fe - VC) ET (Fe - WC).....</u>	117
<u>Résumé du chapitre 4</u>	117
4.1 <u>MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE, GENERALITES</u>	119
4.2 <u>LA DILATOMETRIE ISOTHERME</u>	121
4.3 <u>EQUATION EMPIRIQUE D'IVENSEN</u>	121
4.3.1 Généralités	121
4.3.2 Relation entre le volume de porosité et le temps de maintien isotherme	122
4.3.3 Comparaison des valeurs calculées et expérimentales de v/v_0	125
4.4 <u>AUTRES EQUATIONS DE FRITTAGE TESTEES</u>	125
4.4.1 Equation de FRENCKEL	125
4.4.2 Equation de BALSHIN	126
4.4.3 Equation de FEDORCHENKO	127
4.4.4 Equation de MÄKIPIRTTI et TIKKANEN	127
4.4.5 Equation de PINES	128
4.4.6 Paramètre de densification proposé par THÜMMLER et THOMMA	129
4.5 <u>EQUATIONS CINETIQUES DE LA FORME : $dp / dt = kp^n$ où p représente la porosité</u>	130
4.5.1 Remarques	130
4.5.2 Equations cinétiques	130
4.5.3 Transformation des équations cinétiques	131
4.5.3.1 Loi d'ordre 0	131
4.5.3.2 Loi d'ordre 2	132
4.5.3.3 Loi d'ordre n	133
4.6 <u>FRITTAGE ISOTHERME DU FER</u>	
4.6.1 Généralités	136
4.6.2 Conditions initiales	136

4.6.3	Résultats expérimentaux	137
4.6.4	Comparaison avec l'équation empirique d'IVENSEN	137
4.7	<u>DILATOMETRIE ISOTHERME DES ALLIAGES (Fe - VC) ET (Fe - WC)</u>	142
4.7.1	Généralités	142
4.7.2	Mélanges (Fe - 2VC) et (Fe - 2WC)	142
4.7.2.1	Comparaison avec les équations empiriques ..	143
4.7.2.2	Conclusion	145
4.7.3	Mélanges (Fe - 10VC) et (Fe - 10WC)	147
4.7.4	Résultats pour d'autres compositions	150
4.8	<u>EQUATION DE RETRAIT D'UN CORPS A DEUX CONSTITUANTS</u>	167
4.8.1	Généralités	167
4.8.2	Etablissement de l'équation de retrait d'un corps à deux constituants A et B	167
4.8.3	Modifications et remarques sur l'équation précédente	170
4.8.4	Application au cas des mélanges (Fe - VC)	171
4.9	<u>ENERGIES D'ACTIVATION</u>	176
4.9.1	Généralités	176
4.9.2	Détermination de Q et du facteur pré-exponentiel	176
4.9.3	Détermination de l'énergie d'activation dans le cas de VC et de Fe	178
4.9.3.1	Cas de VC	178
4.9.3.2	Cas de Fe	183
4.10	<u>CONCLUSION SUR LA DILATOMETRIE ISOTHERME</u>	186
4.11	<u>LA DILATOMETRIE ANISOTHERME</u>	188
4.11.1	Introduction	188
4.11.2	Méthodes expérimentales	188
4.11.3	Résultats expérimentaux dans le cas des mélanges (Fe - VC)	188
4.11.4	Cas des mélanges (Fe - WC)	193
4.12	<u>CONCLUSION SUR LA DILATOMETRIE ANISOTHERME</u>	195

CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE ENTRE LES DEUX CARBURES

<u>VC ET WC</u>	197
<u>Résumé du chapitre 5</u>	199
5.1 <u>ETUDE DILATOMETRIQUE DES MELANGES (VC - WC)</u>	199
5.1.1 Préparation des échantillons	199
5.1.2 Etude dilatométrique	199
5.1.2.1 Cas de WC et de VC	199
5.1.2.2 Compositions intermédiaires	201
5.2 <u>LE FRITTAGE SOUS CHARGE</u>	205
5.3 <u>OBSERVATIONS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES</u>	
<u>VC - WC</u>	207
5.3.1 Variation du paramètre cristallin de VC	207
5.4 <u>LA MICROSCOPIE A CHAMP IONIQUE</u>	211
5.4.1 Généralités	211
5.4.2 Préparation des pointes de carbure en vue de réaliser des émetteurs pour un microscope à champ ionique	213
5.4.2.1 Découpage mécanique	213
5.4.2.2 Polissage électrolytique	216
5.4.3 Premiers résultats obtenus par microscopie ionique ...	218
5.4.3.1 Description du système, mise en oeuvre expérimentale	218
5.4.3.2 Premières images de VC et de sa solution solide avec WC	220
5.5 <u>CONCLUSION DU CHAPITRE 5</u>	221
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	225
<u>ANNEXE I</u> Théorie d'Ivensen	233
<u>ANNEXE II</u> Démonstrations de quelques relations du chapitre 4	237
<u>ANNEXE III</u> Etude de la dilatométrie anisotherme	240

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres occupe une place de plus en plus importante dans la technologie actuelle. Elle s'est caractérisée récemment par l'apparition de nombreux produits nouveaux sur le marché. Son champ d'application recouvre l'ensemble des matériaux ne pouvant être élaborés que par elle et ceux pour lesquels elle présente plus d'avantages. Parallèlement à cet essor sont apparues de nombreuses études, mais la compréhension complète du frittage accuse encore un retard assez important vis-à-vis du niveau de développement technologique que cette technique connaît de nos jours.

Pour l'ensemble des produits qu'elle permet de réaliser, elle assure actuellement très souvent des propriétés identiques à celles des matériaux élaborés de façon classique. La métallurgie des poudres est un ensemble de techniques complexes où tous les stades (compression, frittage,...) ont une importance capitale pour les propriétés recherchées d'un matériau. La majorité des études de frittage existantes porte sur des corps purs, celles-ci interprètent le retrait par un ensemble de mécanismes élémentaires

Notre étude a porté plus particulièrement sur le frittage de composés pseudo-binaires de type fer-carbure. A l'origine, ces travaux ont été entrepris en vue de pallier certains inconvénients des aciers préparés par métallurgie classique. En effet, pour ces aciers, les demandes croissantes tant en utilisation de plus en plus diverse que le désir d'une qualité supérieure ont nécessité une amélioration constante de toutes les techniques et certaines difficultés qui ont surgi n'ont pu être surmontées que grâce à la métallurgie des poudres.

On a cherché en particulier à accroître la concentration en certains éléments, mais pour des éléments tels que le carbone, le cobalt et la vanadium, il n'a pas été

possible, sans entraîner de graves inconvénients de dépasser les limites suivantes :

$$C \sim 1,7\%$$

$$C_0 \sim 12\%$$

$$V \sim 5\%$$

Ces limitations résultent principalement des difficultés de transformation à chaud de ces produits. C'est une des raisons qui a conduit à utiliser la métallurgie des poudres dans le cas des aciers rapides. Cette technique a tout de suite fourni des résultats intéressants, particulièrement au point de vue de l'homogénéité, de la forme de la distribution et de la taille des carbures. Les procédés d'atomisation ont permis de dépasser deux des limites précédemment citées, on a pu ainsi obtenir :

$$C \sim 2,5\%$$

$$V \sim 10\%$$

A des teneurs plus élevées, les difficultés rencontrées furent identiques à celles de la métallurgie classique, en ce sens que les poudres préallliées obtenues par solidification rapide peuvent contenir des carbures de type MC de taille relativement importante. Il nous est alors apparu d'ajouter des proportions importantes de carbure en utilisant la voie du mélange de poudres. Cela nous a permis d'augmenter considérablement les limites précédentes sans en subir les inconvénients. De nombreuses études ont été faites sur les carbures frittés (% pds carbures > 80%); quelques travaux ont également porté sur les améliorations que peuvent apporter de faibles proportions de carbures (< 10% pds) à des métaux tels que le fer, le cobalt ou le nickel. Par contre, peu de travaux existent sur les composés contenant des proportions en carbures intermédiaires (de l'ordre de 15% à 60% pds). C'est dans ce cadre que se situe notre étude et nous avons porté un intérêt tout particulier au carbure de vanadium. Celui-ci, malgré ses propriétés physiques intéressantes, a cependant peu été utilisé en métallurgie des poudres. Nos travaux étudient donc l'influence du carbure de vanadium sur le frittage du fer. Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus avec le carbure de tungstène. Les proportions en poids de carbure varient de 2% à 50% pds.

Dans le premier chapitre, nous décrivons l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés et conçus pour effectuer cette étude. Nous présentons également brièvement les méthodes de mesures de densité et la dilatométrie. Seuls les dispositifs de compression à chaud et le microscope ionique seront décrits au chapitre 5.

Le second chapitre fait un bref résumé de la littérature concernant les théories du frittage. Cela nous permet de voir les limites de ces modèles dans le cas de poudres réelles.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la compression et du frittage de mélanges fer + carbure de vanadium et fer + carbure de tungstène ainsi qu'à celle d'un alliage à base de fer contenant les deux carbures précédents et du carbone libre. Les teneurs des deux carbures varient de 2% à 50% pds. Nous étudions l'aptitude à la compaction et nous nous occupons plus particulièrement du frittage en examinant l'influence de plusieurs paramètres sur la densité finale. En raison du comportement fort différent des deux carbures VC et WC, l'ensemble des résultats (compression, frittage, dureté) sera présenté séparément. Finalement, une étude micrographique complètera nos observations.

Le quatrième chapitre est consacré exclusivement à la compréhension des phénomènes de frittage de nos mélanges binaires (Fe + VC) et (Fe + WC). Dans ce but, les essais dilatométriques sont utilisés de façon systématique. Les essais de dilatométrie isotherme permettent d'examiner l'évolution de plusieurs paramètres de frittage et de tester la validité de différentes équations de frittage. Nous complétons la compréhension du frittage de nos constituants par une étude anisotherme.

Le cinquième chapitre étudie plus particulièrement le frittage des deux carbures VC et WC ainsi que celui de la solution solide qu'ils forment. A cet effet, nous réalisons des "pointes" en VC et WC et en compositions intermédiaires en vue de les observer par microscopie ionique. Ce chapitre se termine par un ensemble de perspectives que cette technique permet d'espérer dans ce type d'étude.

Résumé

Nous présentons dans cette première partie l'ensemble des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés ou fabriqués pour effectuer cette étude. Les méthodes de mesures de densités sont exposées très brièvement, en insistant plus particulièrement sur la mesure de la densité des poudres. Le seul dispositif non décrit dans cette partie concerne le microscope à champ ionique qui sera décrit plus en détail au chapitre 5 et fera l'objet d'une étude particulière débordant du cadre classique d'une étude de mécanismes de frittage.

CHAPITRE 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1.1 ETUDE PRELIMINAIRE

Notre apprentissage de la métallurgie des poudres a commencé par une étude de l'acier rapide M2, de composition:

W	M _O	Cr	V	C
6%	5%	4%	2%	0.85%

Ces travaux ont permis de comprendre l'influence de la température sur la taille et la répartition des carbures dans la matrice.

Les échantillons ont été préparés à partir d'une poudre préalliée fournie par Creusot-Loire. Dans une seconde étape, ces poudres ont été broyées sous vide à l'aide du dispositif de la figure 1.1 que nous avons réalisé. L'alimentation du broyeur (3) peut être modulée à l'aide du moteur (M) à vitesse variable. A l'aide d'une pompe à palettes et d'un piège à azote liquide, nous avons pu opérer sous un vide de 10^{-3} torr. Le but de cette opération étant de recueillir après tamisage les fractions granulométriques inférieures à 20μ , cela nous a permis de préparer des échantillons de composition M2 à partir des poudres préallières, broyées de faible granulométrie.

Afin d'éviter la décarburation que nous avons constatée sous vide, et à un moindre degré sous hydrogène "U", nous avons utilisé un mélange hydrogène "U" + méthane. La composition idéale en méthane est de l'ordre de 0.5 à 1%.

- 1 Alimentation
- 2 Pompe à palettes
- 3 Broyeur à anneaux
- 4 Poudre broyée

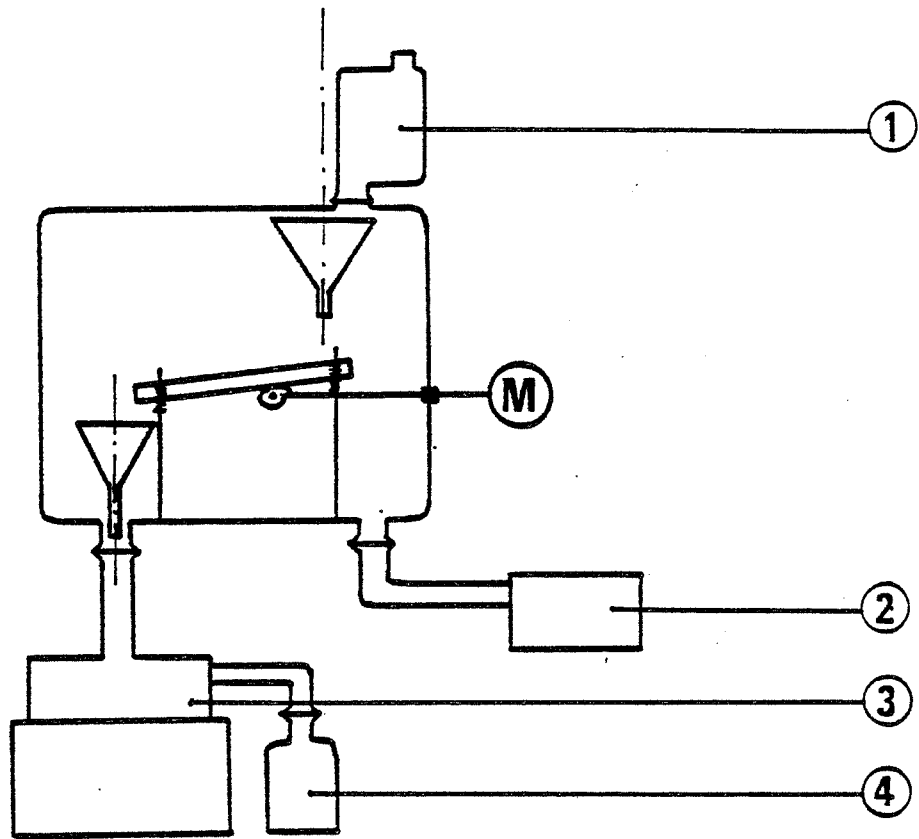


Fig. 1.1 : Broyeur sous vide

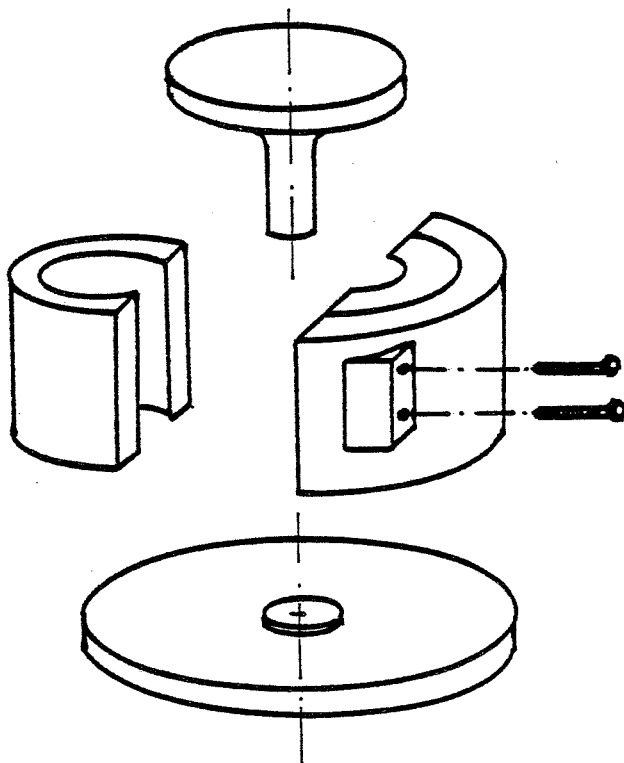


Fig. 1.5 : Matrice de compression à coquilles démontables

1.2 REALISATION DES MELANGES, MISE EN FORME, OBSERVATIONS.

1.2.1 Réalisation des mélanges, généralités -----

En métallurgie des poudres, divers procédés permettent de préparer l'alliage que l'on souhaite étudier. Une première possibilité consiste à utiliser des copeaux et de les broyer. Ce broyage peut s'effectuer sous diverses formes, en changeant le type de broyeur ou les conditions de broyage (atmosphère,...). Il permet après un tamisage ultérieur de recueillir les fractions granulométriques que l'on désire. La poursuite des opérations se fait alors par une compression puis par un frittage précédé éventuellement par un préfrittage des échantillons pressés. L'ensemble de ces opérations est représenté schématiquement sur la figure 1.2.

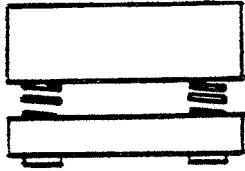
Une autre possibilité consiste à refaire l'alliage visé à partir des poudres des différents éléments qui le constituent. Il existe cependant quelques variantes, c'est ainsi que l'on peut utiliser la poudre d'un carbure au lieu de mettre le carbone et l'élément dans les proportions requises. Cependant, la suite des opérations reste la même ; on commence par mélanger ces poudres, puis l'on passe à la compression et au frittage fig. 1.3. Ce mélange peut s'effectuer dans différentes sortes de mélangeurs en présence d'un liant ce qui nécessite un étuvage de la poudre après mélange. Notons également tous les procédés d'atomisation qui permettent d'obtenir des granules d'un type voulu par pulvérisation d'un bain liquide.

En ce qui nous concerne, les poudres ont été malaxées pendant 24 heures dans un mélangeur à billes. Nous avons opéré en phase liquide en présence d'alcool éthylique "RP". Après mélange, les pots sont séchés dans une étuve sous vide. Les pots utilisés sont chromés, les billes sont en acier. Dans ces conditions, une pollution est possible en mélangeant des poudres abrasives telles que WC et VC, on peut cependant y remédier en nettoyant ces poudres à l'acide chlorhydrique qui dissout les particules métalliques. Ensuite, on rince à l'eau distillée et on sèche la poudre.

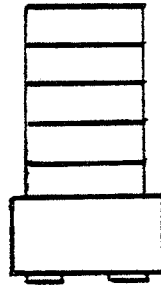
Fig. 1.2 :



copeaux



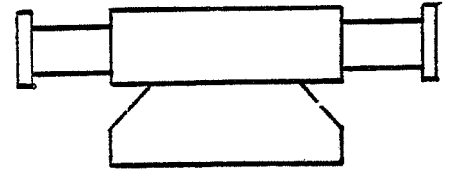
broyage



tamisage

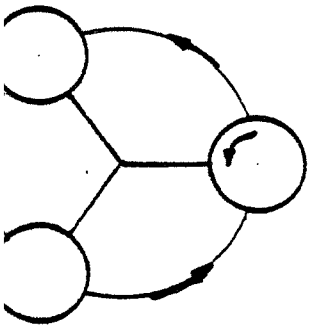


compression

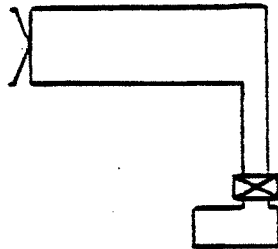


frittage

Fig. 1.3 :



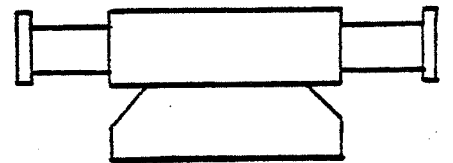
mélangeur



étuvage



compression



frittage

1.2.2 La compression

Le dispositif de compression uniaxial fig. 1.4 permet la réalisation d'échantillons cylindriques de 10 ou 15mm de diamètre et d'environ 8mm de hauteur. Ce montage nécessite l'éjection de la pastille après compression. Pour pallier cet inconvénient, nous avons utilisé la matrice à coquilles démontables (fig. 1.5) avec laquelle le diamètre des échantillons peut atteindre 30mm, ce qui offre la possibilité de réaliser de petites éprouvettes destinées à des essais mécaniques.

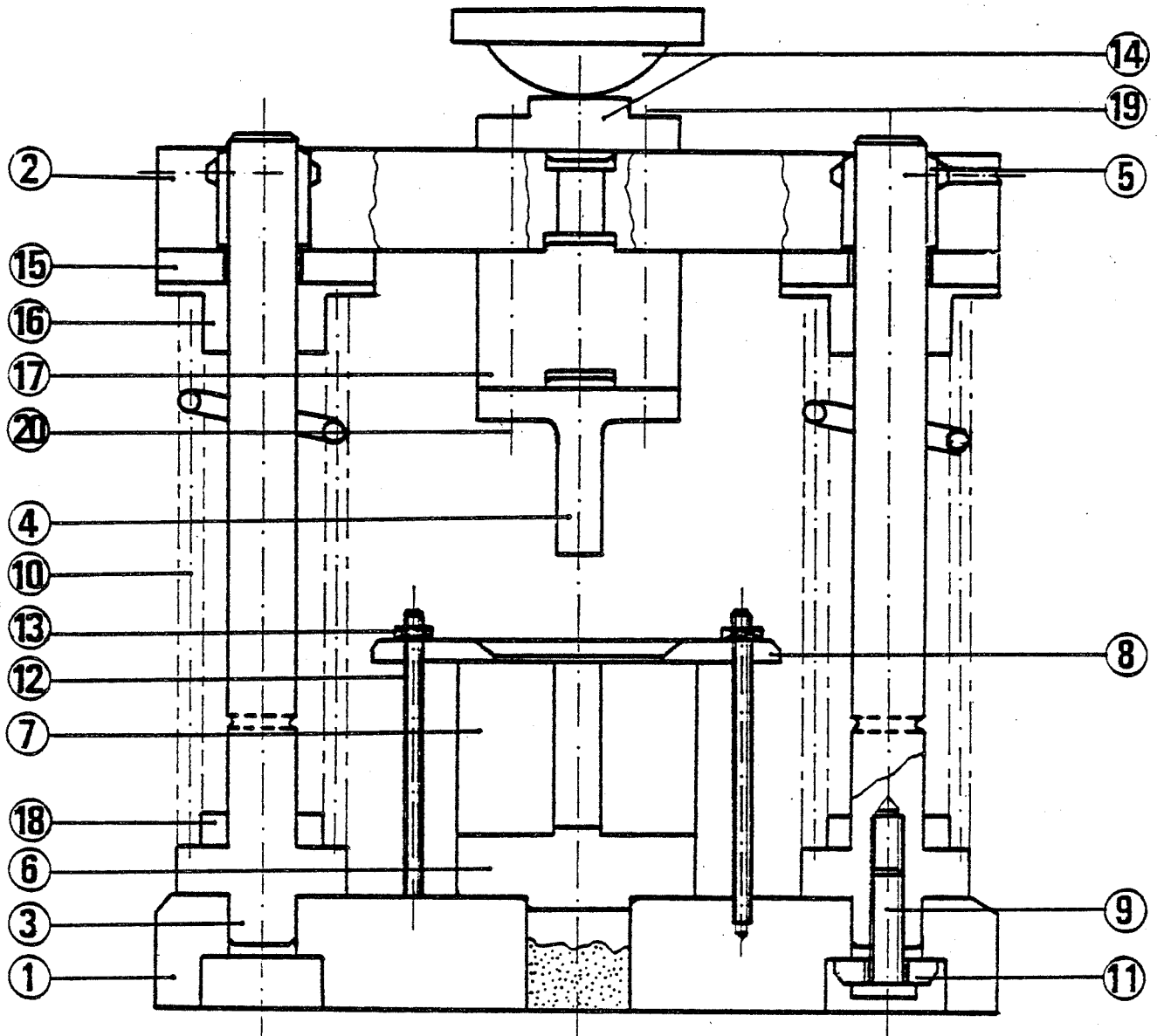
La compression est réalisée sur une machine de type Instron. Pour les échantillons destinés aux traitements thermiques (trempe, revenu), le taux de compaction a été fixé à $7,5T/cm^2$, pour les échantillons de dilatométrie, celui-ci a été fixé à $5T/cm^2$. L'influence de la porosité sur le frittage de compositions (Fe+WC) et (Fe+VC), nous a fait utiliser des pressions variant de 2 à $10T/cm^2$. Dans certains cas particuliers, nous avons utilisé des pressions de l'ordre de $15T/cm^2$.

1.2.3 Le frittage

Le frittage est l'opération thermique effectuée sur un échantillon comprimé afin d'obtenir un produit dépourvu de porosité. Cette opération est réalisée dans le four Adamel à atmosphère contrôlée fig. 1.6. L'atmosphère est soit de l'hydrogène "U", soit un mélange hydrogène + 1% méthane. Ce type de four permet des températures de frittage ne dépassant pas $1200^{\circ}C$, pour des températures supérieures, nous nous sommes servis d'un four à élément chauffant en carbure de silicium. Le four Adamel que nous avons n'étant pas programmable, la montée en température ainsi que le refroidissement n'ont pu être contrôlés. Par contre, le four à élément chauffant en SiC muni d'un programmateur, nous a permis de choisir différentes vitesses de chauffe et de refroidissement.

En fait, un frittage simple en phase solide ne permet pas toujours d'obtenir un produit dépourvu de porosité, c'est pourquoi, plusieurs de nos échan-

Fig. 1.4 : Dispositif de consolidation de poudres



- | | | | |
|----|----------------------------|----|-------------------|
| 1 | Socle | 11 | Rondelles |
| 2 | Traverse | 12 | Tiges filetées MS |
| 3 | Colonne de guidage | 13 | Ecrou Hh Ms |
| 4 | Poinçon | 14 | Rotule |
| 5 | Douilles à billes | 15 | Plaque |
| 6 | Support | 16 | Bague de guidage |
| 7 | Corps de matrice | 17 | Support poinçon |
| 8 | Plaque de serrage | 18 | Bague de guidage |
| 9 | Vis CHC M10 | 19 | Vis CHC M6 L15 |
| 10 | 2ressorts ϕ 7, pas 20 | 20 | Vis CHC M6 L60 |

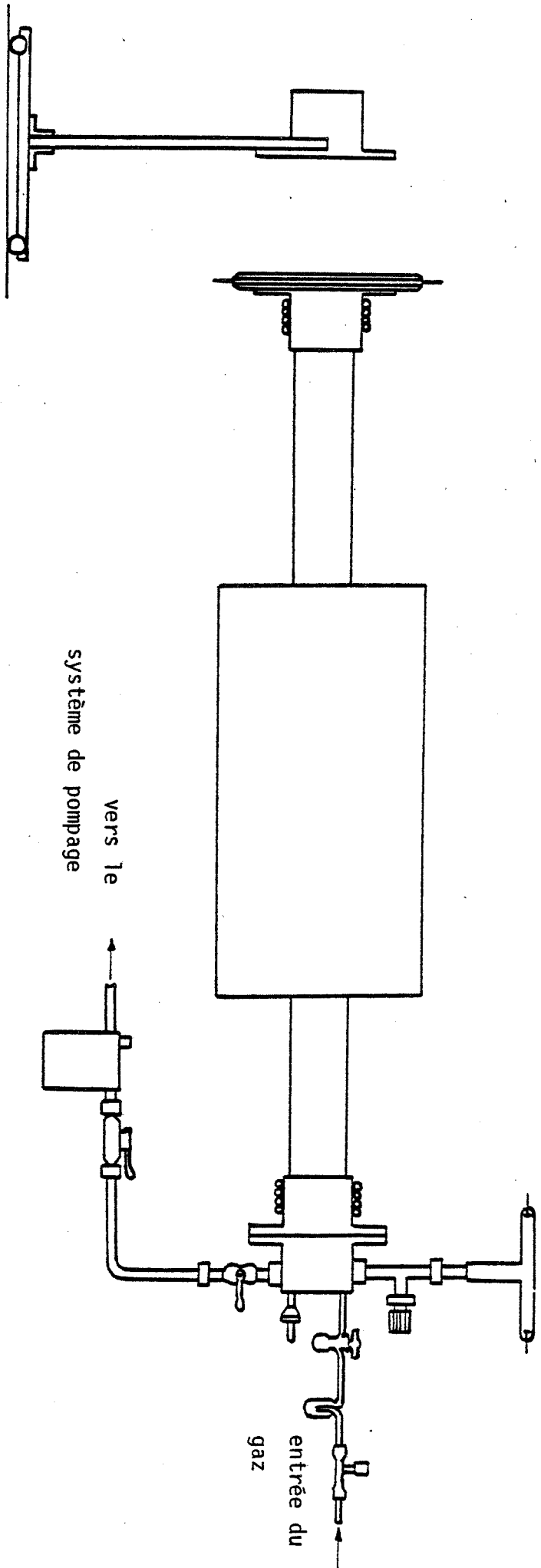


Fig. 1.6 : Four de frittage

tillons ont été forgés. Au chapitre 3, nous reviendrons plus en détail sur cette opération, mais signalons tout de même que l'échantillon est préalablement préchauffé dans un four maintenu à 1150°C sous un balayage (argon + hydrogène), puis placé dans une matrice avant de subir un "coup de pilon".

1.2.4 Mesures de densité

1.2.4.1 Cas des échantillons massifs

La détermination des densités se fait par pesée de l'échantillon, puis immersion de celui-ci afin de déterminer son volume. Le fil auquel on accroche l'échantillon au cours de son immersion est choisi aussi fin que possible dans le but de pouvoir négliger le volume du fil immergé par rapport à celui de l'échantillon.

Si l'échantillon est poreux ou si sa densité est inférieure à 95%, on le trempe dans de la paraffine, puis on le sèche avant la détermination de son volume. En raison du faible volume de nos échantillons, l'erreur absolue commise sur la densité peut aller jusqu'à 1%. Pour faire une mesure très précise, on peut tenir compte du volume du fil immergé et de la densité du liquide au moment de la pesée.

1.2.4.2 Cas des poudres

Lorsque l'on veut mesurer la densité d'une poudre, la méthode précédente ne s'applique plus. Une première méthode consiste à utiliser un picnomètre. Connaissant le volume du picnomètre jusqu'au repère, on y introduit la poudre dont on désire mesurer la densité. On ajoute de l'eau distillée et l'on fait bouillir doucement de façon à dégazer la poudre. Une fois cette opération terminée et l'ensemble refroidi, on remplit le picnomètre d'eau jusqu'au repère. Le volume du picnomètre moins le volume d'eau rajoutée détermine le volume de la poudre. Connaissant la masse introduite, on obtient immédiatement la densité, (fig.1.7).

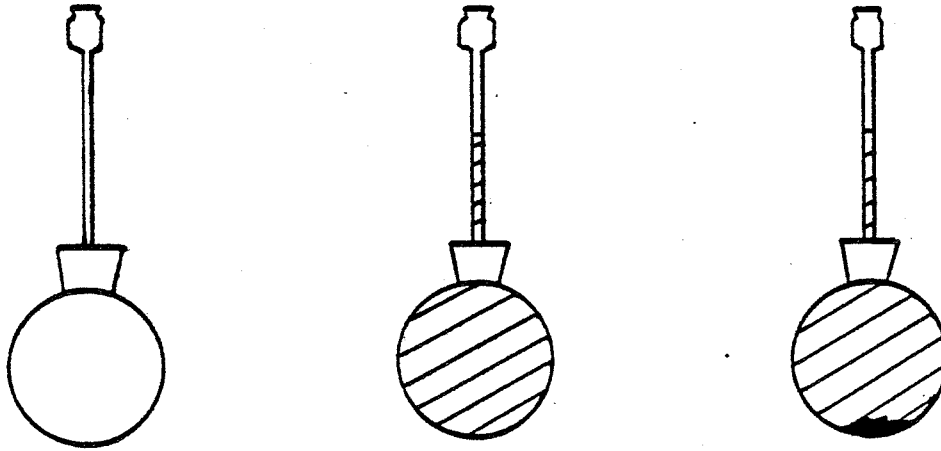
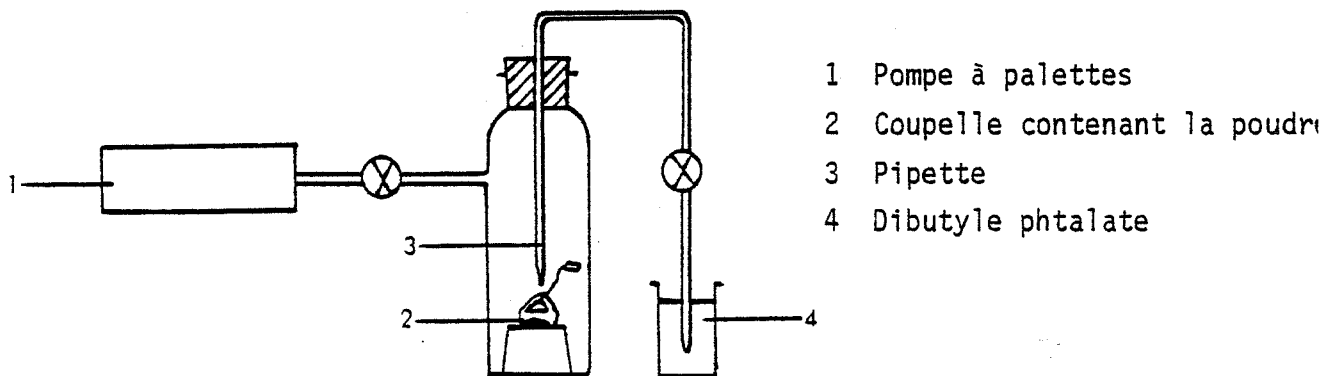


Fig. 1.7 : Mesure de densité d'une poudre par picnométrie.



- 1 Pompe à palettes
- 2 Coupelle contenant la poudre
- 3 Pipette
- 4 Dibutyle phtalate

Fig. 1.8 : Mesure de la densité d'une poudre par dégazage sous vide suivie d'une poussée dans le dibutyle phtalate.

Une seconde méthode consiste à dégazer la poudre sous vide pendant environ 15 minutes. On introduit alors dans la petite coupelle contenant la poudre, du dibutyle phtalate ($d_{20^{\circ}\text{C}} = 1,045$), par l'intermédiaire d'une fine pipette, goutte à goutte jusqu'à ce que la poudre soit complètement recouverte. On fait alors une simple poussée dans le dibutyle, puis connaissant le volume de la coupelle, on obtient le volume de poudre introduit (fig.1.8).

1.3 ETUDE DILATOMETRIQUE.

1.3.1 Généralités

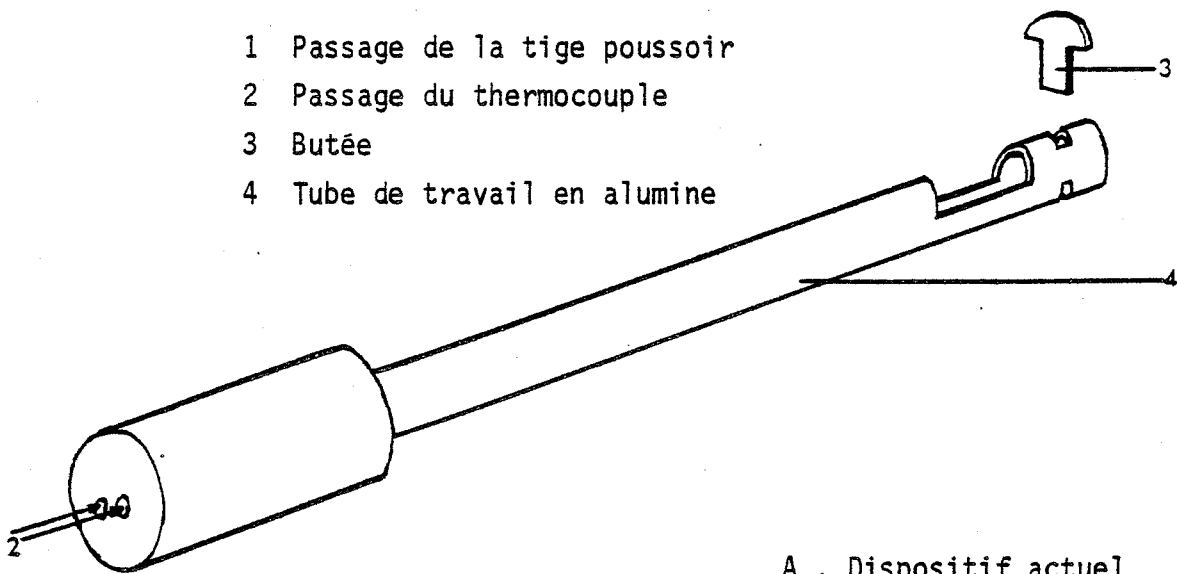
Afin de pouvoir suivre l'évolution des échantillons en cours de traitement, nous avons réalisé un dilatomètre à système poussoir-support en alumine pure ($Al > 99,5\%$). La figure 1.9 représente ce dispositif, l'ouverture est prévue afin de pouvoir retirer et positionner les échantillons ainsi que le thermocouple. Les variations dimensionnelles de l'échantillon sont transmises par une tige en alumine à un capteur inductif possédant une zone de travail de $\pm 5\text{mm}$ de part et d'autre de sa position d'équilibre. Le capteur n'exerce sur l'échantillon qu'une force très faible. L'ensemble précédant attelage et capteur se trouve dans une enceinte protégée. Nous avons effectué nos essais sous balayage d'hydrogène "U", le dispositif permettant également de travailler sous vide. En raison de l'atmosphère réductrice utilisée et du fait que nous n'avons pas voulu mettre le thermocouple sous gaine protectrice afin d'être plus rapidement à l'équilibre thermique, nous avons utilisé un thermocouple de type (W.Re 5% - W.Re 26%) dont l'emploi s'avère délicat en raison de sa très grande fragilité après plusieurs traitements.

Suivant la nature des essais effectués, nous pouvons modifier l'amplification: en pratique tous nos essais ont été effectués avec des amplifications comprises entre 500 et 5000. De manière générale, nous avons pris des amplifications de l'ordre de 500 à 1000 pour des essais de dilatométrie anisotherme et de 2000 pour des essais de dilatométrie isotherme. La dilatation propre au système poussoir-support a été déterminée à l'aide d'un échantillon de platine pour lequel, le coefficient de dilatation est connu en fonction de la température. Dans le chapitre 4, nous reviendrons en détail sur l'exploitation des courbes obtenues.

1.3.2 Améliorations envisageables

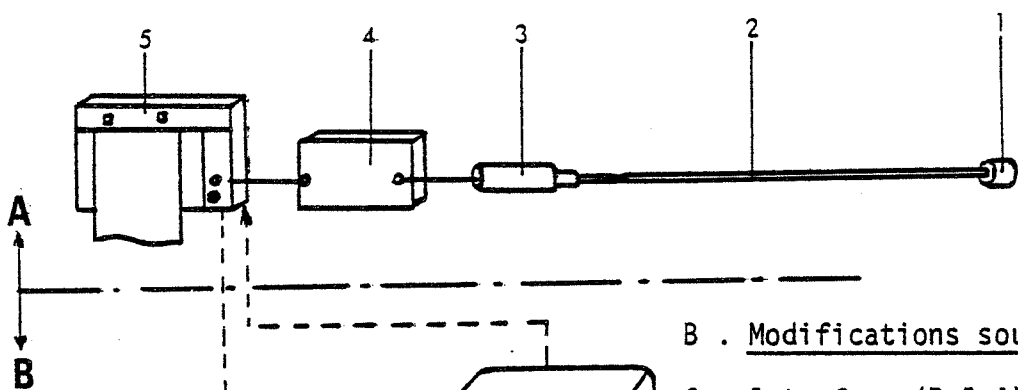
Signalons cependant qu'en raison du temps très long nécessaire au dépouillement des courbes puis à la transcription des données sur cartes perforées

- 1 Passage de la tige poussoir
- 2 Passage du thermocouple
- 3 Butée
- 4 Tube de travail en alumine



A . Dispositif actuel

- 1 Echantillon
- 2 Tige poussoir
- 3 Capteur inductif
- 4 Amplificateur
- 5 Enregistreur



B . Modifications souhaitables

- 6 Interface (P.I.A)
- 7 Convertisseur analogique digital D/A
- 8 Cassette ou disque
- 9 Système de traitement

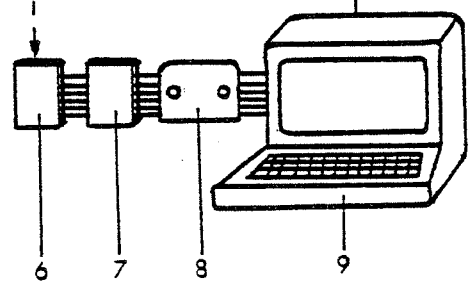


Fig. 1.9 : Schéma du support de l'échantillon ainsi que du principe de l'essai de dilatométrie absolue.

pour un traitement par ordinateur, une saisie de données automatique s'impose. Ceci est possible en envoyant les tensions délivrées par l'enregistreur par l'intermédiaire d'une interface (P.I.A) à un système d'acquisition tel que cassette ou disque. Le traitement peut d'ailleurs se faire simultanément, si l'on dispose d'un microcalculateur. Les courbes traitées peuvent alors être transcrites en temps réel sur une imprimante ou une table traçante. L'avantage d'un tel système est évident, car on accède aux résultats de l'essai au moment où il s'effectue. On peut alors envisager d'intervenir sur le déroulement de celui-ci en modifiant la programmation du four en fonction des données reçues par le micro-calculateur.

Résumé

Cette seconde partie a pour but de poser une définition du frittage et de dégager les forces motrices de ce phénomène. Nous énumérons alors de manière classique l'ensemble des mécanismes de transports envisagés et présentons à titre d'exemples les calculs permettant d'aboutir à la loi de variation du rayon de contact en fonction du temps dans le cas de la diffusion volumique, superficielle et de l'évaporation-recondensation. Ces mécanismes qui rendent compte du premier stade du frittage seront complétés par des lois proposées par Johnson et Aigeltinger pour les second et troisième stade du frittage. Nous signalons toutefois qu'un nombre de facteurs supplémentaires doivent souvent entrer en ligne de compte pour décrire le frittage de poudres réelles. Les difficultés qu'il y a à déterminer quantitativement l'influence de tous ces paramètres pour des poudres réelles, qui sont de plus dans notre cas composées de plusieurs constituants, nous ont conduits à utiliser des équations de frittage empiriques qui sont présentées au chapitre 4.

CHAPITRE 2

GENERALITES SUR LES THEORIES DU FRITTAGE

2.1 GENERALITES

2.1.1 Histoire du frittage, définition -----

Le frittage a une importance spéciale dans trois disciplines techniques

- la métallurgie des poudres
- les céramiques
- l'agglomération

On peut dire que la métallurgie des poudres s'est développée depuis 1900, bien qu'historiquement, elle soit apparue bien avant, mais c'est seulement depuis cette époque que les progrès les plus spectaculaires ont été réalisés. Le frittage n'a été étudié plus en détail qu'à partir de 1920 (1,2,3), et ce n'est qu'à partir de 1950 qu'apparurent de nombreux travaux théoriques sur le frittage (4) et ce après l'investigation qui en avait été faite par Frenkel (6).

Il n'existe malheureusement pas de définition rendant compte de tous les aspects pratiques et théoriques du frittage. Un nombre de facteurs essentiels entrent cependant en ligne de compte, ce sont:

(a) une phase liquide n'est présente que dans la mesure où elle laisse place à un squelette solide.

(b) une diminution de l'enthalpie libre du système.

Cette diminution résulte de:

(i) La diminution de la surface spécifique par initiation et/ou formation de contacts.

(ii) La réduction des volumes et/ou de la surface des pores.

(iii) L'élimination des conditions hors d'équilibre du réseau de particules.

A partir de ces principes de base, on peut formuler la définition suivante du frittage:

Par frittage, on entend le traitement thermique d'un système de particules individuelles ou d'un corps poreux, avec ou sans application d'une force extérieure, pendant lequel toutes ou quelques propriétés du système changent par diminution de l'enthalpie libre, dans le sens d'un corps dépourvu de porosités.

Dans la poudre comprimée, l'excès d'enthalpie libre existe sous forme d'énergie superficielle de toutes les interfaces, soit avec l'atmosphère, soit entre grains et un excès d'énergie structurale emmagasinée dans le réseau cristallin.

Cette énergie "structurale" est liée à l'existence de lacunes et de dislocations, ainsi qu'à l'existence de contraintes internes. Le rapport de l'énergie superficielle, due à des facteurs géométriques, à l'énergie structurale est toujours très faible. Alors que la première ne s'élève qu'à quelques centaines de calories par mole, la seconde peut aller jusqu'à quelques kilo-calories par mole (5).

L'existence de ces deux facteurs est d'ailleurs à l'origine d'une tentative d'explication phénoménologique du frittage due à Ivensen (7), que nous essaierons d'appliquer à l'exploitation de nos courbes de dilatométrie isotherme (chap. 4). Du point de vue thermodynamique, l'état stable serait un corps monocristallin avec ses défauts à l'état d'équilibre. Cependant, dans la pratique du frittage, on aboutit à un corps polycristallin, que l'on peut d'ailleurs obtenir dépourvu de porosité sans fritter en phase liquide (8). On obtient ainsi, un état d'équilibre métastable qui n'est pas susceptible de se modifier, hormis sous l'action de contraintes importantes. L'objectif final du frittage est donc simplement l'élimination de la porosité.

2.1.2 Forces motrices du frittage

Certaines considérations basées sur des modèles permettent d'exprimer les mécanismes élémentaires en termes de forces motrices. Dans une poudre comprimée ou non, il existe toujours des contacts entre particules. La force motrice du transport de matière au cours du frittage est fournie par l'énergie superficielle. Si l'on considère que cette énergie se répartit de façon isotrope, la configuration idéale sera celle d'une sphère. Prenons alors le cas de deux particules sphériques en contact, on pourra par transport de matière arriver à une configuration de plus faible énergie. Si la surface varie de dA , l'énergie libre ($U - TS$) varie de :

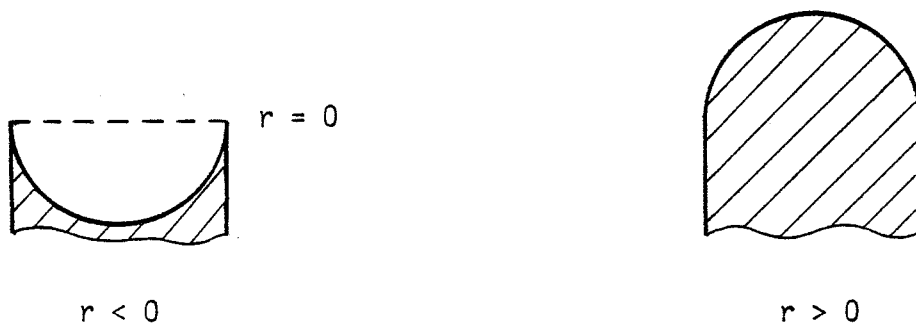
$$dE = \gamma dA \quad (2.1)$$

Si un élément de volume dV , de rayons de courbures principaux r_1 et r_2 , disparaît ($dV < 0$) ou se forme ($dV > 0$) alors, d'après une relation de géométrie différentielle, on obtient : (9)

$$\frac{dE}{dV} = \gamma \frac{dA}{dV} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.2)$$

Vue du matériau, une courbure concave est négative ($r < 0$), une surface convexe par contre possède une courbure positive ($r > 0$).

Fig. 2.1



Du point de vue dimensionnel dE/dV correspond à une tension, donc équivaut à la relation de Laplace:

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.3)$$

Sous une surface concave existent donc des contraintes de traction ($\sigma < 0$), sous une surface convexe, des contraintes de pression.

L'existence d'une surface courbe entraîne un gradient de potentiel chimique selon la relation:

$$\mu - \mu_0 = \sigma V_0 = \gamma V_0 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.4)$$

où V_0 représente le volume molaire.

Comme $\mu - \mu_0 = RT \ln(p/p_0) \approx RT \frac{p - p_0}{p_0}$

en combinant avec (2.4), on aboutit à la relation de Kelvin:

$$p - p_0 = \frac{\gamma p_0 V_0}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.5)$$

qui exprime la différence de pression partielle au-dessus d'une surface plane (p_0) et courbe (p).

D'autre part, avec $\mu - \mu_0 = -RT \ln(c/c_0) \approx -RT \frac{c - c_0}{c_0}$,

on obtient l'équation de Gibbs-Thomson-Freundlich:

$$c - c_0 = \frac{-\gamma c_0 V_0}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.6)$$

reliant la concentration de lacunes sous une surface plane (c_0) à celle sous une surface courbe (c).

Cela conduit à une diffusion de lacunes vers les régions déficitaires (convexes),

la relation (2.5) quant à elle, implique un transport par la phase gazeuse vers les régions fortement concaves.

La relation (2.3) qui implique un écoulement visqueux ou plastique, n'est plus considérée comme pouvant intervenir notablement pour le transport de matière dans des matériaux métalliques (10,11,12,13).

2.2 LES DIFFERENTS STADES DU FRITTAGE

On distingue généralement trois stades au cours du frittage d'un agglomérat de poudres, le passage de l'un à l'autre se faisant de manière continue :

a) Le premier stade ou le stade de la croissance des contacts.

En raison des contraintes, d'un excès de lacunes, les contacts croissent en suivant une loi puissance du temps. A ce stade, les particules de poudre restent individualisées. Les centres des particules s'approchent peu, mais il y a une diminution importante de l'activité superficielle.

b) Le stade de densification

Lorsque le rapport x/a excède une certaine valeur, (x - étant le rayon de contact, a - le diamètre des particules) les particules individuelles perdent leur identité. La plus importante part de la contraction a lieu à cette phase et il s'y forme un réseau de pores interconnectés. Lorsque l'on atteint environ 90% de la densité théorique, la proportion des pores isolés devient de plus en plus importante et cela nous conduit au stade final du frittage.

c) Stade final.

Les pores isolés tendent à devenir sphériques, la densification ultérieure ne se fait plus que très lentement. Si un gaz reste enfermé, la densification ultérieure deviendra impossible pour un pore intragranulaire, lorsque sa pression interne équilibrera sa tension superficielle (7). Il semble cependant y avoir poursuite de la densification par diffusion de lacunes quoiqu'à une vitesse bien plus faible. Très souvent aussi, de très petits pores coalescent au voisinage d'un pore plus important.

2.3 MECANISMES POSSIBLES DE TRANSPORT

Le tableau (2.1) ci-contre énumère les mécanismes concevables (14).

Le mécanisme d'adhésion se produit dans tout contact de particules; il ne semble cependant pas constituer le phénomène prépondérant excepté dans certains cas extrêmes comme par exemple le frittage sous impact (15). La recristallisation et la restauration ne peuvent à elles seules induire le frittage. Les phénomènes de relaxation jouent cependant un rôle très important dans des poudres très perturbées (grande surface spécifique, grand nombre de défauts) (7), et ils expliquent la différence d'aptitude au frittage des poudres du même métal obtenues par des voies différentes (Fig. 2.2). Les mécanismes de transport sont de deux types différents, ceux ayant trait à un mouvement de particules individuelles ou d'éléments simples du réseau et ceux concernant des régions entières du réseau. Dans ce dernier cas interviennent les coefficients de viscosité η qui sont reliés au coefficient d'autodiffusion par la relation :

$$\eta = \frac{kT}{D\delta} \quad \delta = 6 R\pi, R : \text{rayon atomique}$$

pour une substance amorphe (6), et

$$\eta = \frac{kTd^2}{\alpha AD} \quad \left. \begin{array}{l} d : \text{taille moyenne des grains, } A : \text{volume atomique,} \\ \alpha : \text{coefficient voisin de 2.} \end{array} \right\}$$

pour un corps cristallin (16).

Les théories du frittage où l'écoulement est prépondérant ne sont généralement plus prises en considération de nos jours, mais elles permettent la compréhension du frittage sous charge (16, 17, 18, 19, 20).

Parmi les mécanismes évoqués, la diffusion superficielle intervient certainement. Elle conduit à arrondir les irrégularités des pores et des particules. Son énergie d'activation étant la plus faible de tous les mécanismes diffusionnels, elle intervient dès le début du frittage. Bien qu'elle ne puisse entraîner une densification, certains auteurs la considèrent comme prédominante même dans le cas d'un

Tableau (2.1) : Mécanismes de transport élémentaires possibles pendant le frittage.

A	Sans transport de matière	Adhésion	
B	Avec transport (mouvement atomique sur de grandes distances)	Diffusion superficielle Diffusion volumique par lacunes Diffusion interstitielle Diffusion intergranulaire Evaporation, recondensation	Mouvement de particules élémentaires du réseau
C	Avec transport sur de courtes distances	Ecoulement plastique Glissement Restauration ou recristallisation	Mouvement de parties du réseau

retrait important.

" La diffusion intergranulaire est un mécanisme de transport souvent invoqué. Son rôle reste toutefois indéterminé dans la mesure où l'on ne tranche pas nettement pour savoir si le joint absorbe simplement les lacunes ou bien s'il sert de canal de diffusion vers la surface." La diffusion interstitielle a été peu étudiée en rapport avec le frittage, c'est un phénomène qui peut avoir une importance fondamentale dans le cas de formation de solutions solides, comme nous le verrons dans notre cas. Enfin, le processus le plus fréquemment invoqué pour expliquer la contraction est la diffusion volumique. L'évolution de tous ces flux diffusionnels est liée à la répartition et à la nature des "puits" et "sources" de lacunes. Nous résumons ci-dessous les "sources" et "puits" envisageables.

Sources

Pores (petits)

Surfaces concaves

Dislocations

Puits

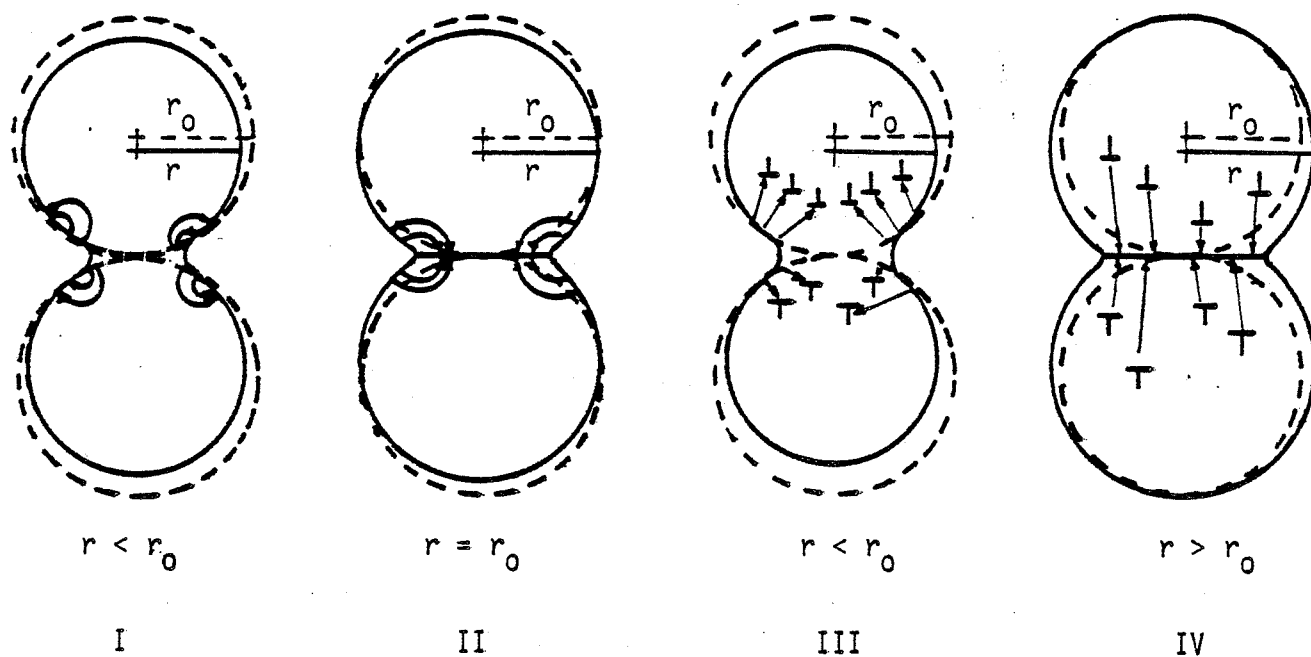
Joints de grains

Surfaces planes ou convexes

Pores (importants)

Dislocations

On peut alors définir cinq modes de transport lorsque l'on considère le frittage sur des modèles de particules sphériques. Ceux-ci sont représentés à la Fig. 2.3. Les cas III, IV et V sont improbables. La nécessité d'un rapprochement du centre des sphères est un argument puissant en faveur du mécanisme II. Certains résultats expérimentaux (21,22) indiquant que la loi de formation du contact était la même, avec ou sans joint de grain entre les particules, sembleraient indiquer que le mécanisme I est également probable. D'autres auteurs signalent cependant des lois de croissance différentes selon que la surface de contact est un joint de grain ou non. (97).



Sources		Puits	
I	Surface du pont	Surface de la particule	Les centres ne se rapprochent pas
II	" " "	Joint de grain	" " se rapprochent
III	" " "	Dislocations	" " ne se rapprochent pas
IV	Dislocations	Joint de grain	" " se rapprochent
V	" "	Surface de la particule	" " ne se rapprochent pas

Fig. 2.3 : Trajectoires de lacunes envisageables dans les expériences sur modèles (23).

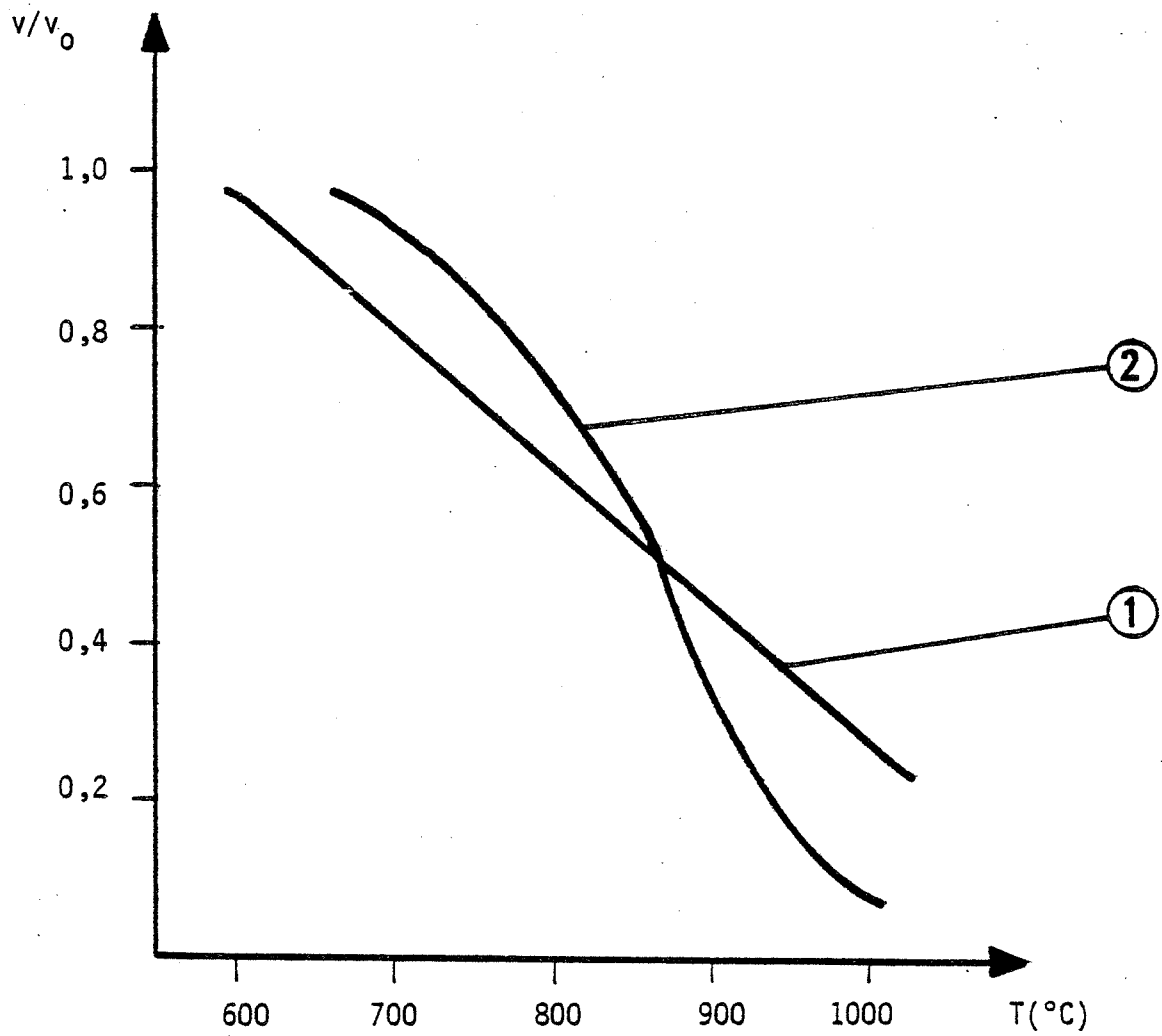


Fig. 2.2 : Rapport v/v_0 pour du nickel après 1 heure de frittage (d'après (7)).

1) Cas du nickel carbonyle

2) Nickel obtenu par réduction d'oxydes dans l'hydrogène

2.4 AUTRES FACTEURS ENVISAGEABLES :

Nous présenterons ici un tableau proposé par Thümmeler (14). Ce tableau comporte trois parties, la partie A rappelle essentiellement les facteurs présentés dans le tab. 2.1. précédent, la seconde partie fait intervenir la taille des particules, leur distribution granulométrique et les conditions de mise en forme (compression). Les facteurs énumérés dans la seconde et troisième partie du tableau sont, d'ailleurs dans la plupart des cas, d'une importance fondamentale dans la pratique du frittage. Lorsque l'on fait des études sur modèles, on essaie d'éliminer ces paramètres ou de les maintenir constants. Nous allons maintenant discuter de l'importance des mécanismes de transport énumérés dans le tableau 2.1

Tableau 2.2 : Autres facteurs influençant le frittage.

A	<p>Propriétés du matériau dépendant de la température</p> <ol style="list-style-type: none">1. Surfaces libres et énergie interfaciale.2. Coefficients de diffusion3. Viscosités (substances amorphes).4. Contrainte de cisaillement critique (écoulement plastique).5. Pression de vapeur et vitesse d'évaporation (évaporation, recondensation).6. Structure cristalline et nature de liaisons.
B	<p>Propriétés des poudres, pré-traitements et conditions de frittage.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Surface effective de contact globale.2. Activité superficielle.3. Activité du réseau (travail à froid, contraintes de traction et de compression, défauts du réseau liés à la fabrication, taille des cristallites).4. Orientation des faces en contact.

C	<p>Constituants étrangers</p> <ol style="list-style-type: none">1. Solubles (de manière homogène ou hétérogène).2. Insolubles3. Couches superficielles (films oxydés, solubles et insolubles...)4. Gaz (adsorbés, dissouts, et importance de l'atmosphère du frittage).
---	--

2.5 ETUDES DES MECANISMES DE TRANSPORT

Pour cela, on étudie soit la cinétique de formation du pont entre deux particules sphériques, soit le cas d'une particule sphérique et d'un plan, soit un bobinage de fils sur un cylindre. Les mesures sont alors faites sur des sections polies après frittage. Les travaux de Kuczynski (4.24) dans ce domaine sont essentiels et nous énumérerons ses résultats dans les tab. 2.3 et 2.4, ainsi que ceux d'autres auteurs. L'équation régissant la croissance du pont en fonction du temps, peut se mettre sous la forme:

$$\frac{x^n}{a^m} = F(T)t \quad \text{ou}$$

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = F(T)t a^{n-m}$$

Les coefficients K et K' dans le cas de la diffusion volumique dépendent de la géométrie du modèle adopté et de la nature des sources et des puits de lacunes envisagées, ainsi que le montre le tableau 2.4.

Tableau 2.3 : Lois régissant la croissance du contact.

Mécanisme	n	m	n-m	F(T)	Auteurs	Références
Ecoulement Plastique ou visqueux	2	1	1	$3\gamma / 2\eta$	Frenkel	6
Evaporation re-condensation	3 7	1 3	2 4	$\left(\frac{9\pi V_0 \gamma P_0}{2MRT}\right)^{1/2}$	Kuczynski Pines	24 16
Diffusion volumique	5 4	2 1	3 3	$K D_V V_0 / RT$ $K' D_V V_0 \gamma / RT$	Kuczynski Kingery and Berg Pines	24 27 16
Diffusion superficielle	7 - 5 3	3 - 2 1	4 - 3 2	$56 V_0 \gamma \delta D_s / RT$ $x^6 \ln x / 2a = t$	Kuczynski Rockland Pines Cabrera Schwed	24 28 16 29 30
Diffusion intergranulaire	6,2 6	4 2	2,2 4	$114 V_0 \gamma D_j \delta_j / RT$ $96 V_0 \gamma D_j \delta_j / RT$	Johnson Cizeron	25 26

Tableau 2.4 : Valeurs numériques des coefficients K et K' du tableau 2.3 .

Modèles	Auteurs			Puits de lacunes
	Pines	Kuczynski	Kingery and Berg	
Sphère-sphère	8	-	$5 \pi / 2$	Joint de grain Surface de la particule
	-	-	80	
	-	-	40	
Sphère-plan	16	40	320	Joint de grain
Barre-cylindre	-	$80 \pi / 3$	640	Joint de grain
Cylindre-cylindre	-	$8 \pi / 3$	-	Surface de la particule
	-	$\frac{16\pi\sqrt{2}}{3}$	-	Joint de grain

Herring (31) propose un coefficient p qui lie le mécanisme prépondérant au rapport t_1/t_2 du temps à deux instants déterminés afin que le rapport x/a soit le même pour des poudres de granulométries différentes. Il détermine ainsi la relation:

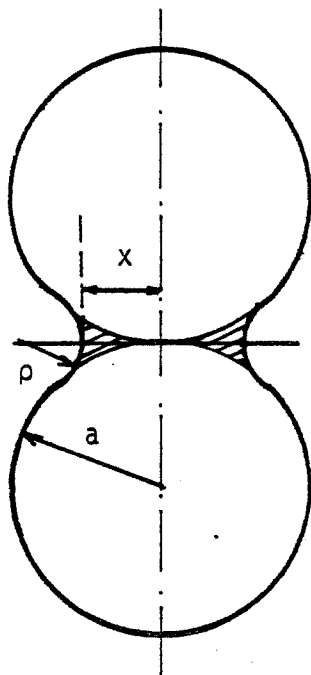
$$(t_2/t_1) = (a_2/a_1)^p$$

et indique que $p = 1$ correspond à l'écoulement; $p = 2$ à l'évaporation-recondensation; $p = 3$ à la diffusion volumique et $p = 4$ à la diffusion superficielle. On notera l'accord entre ces valeurs et les différences $p = n-m$ des formules de Kuczynski dans le tableau 2.3.

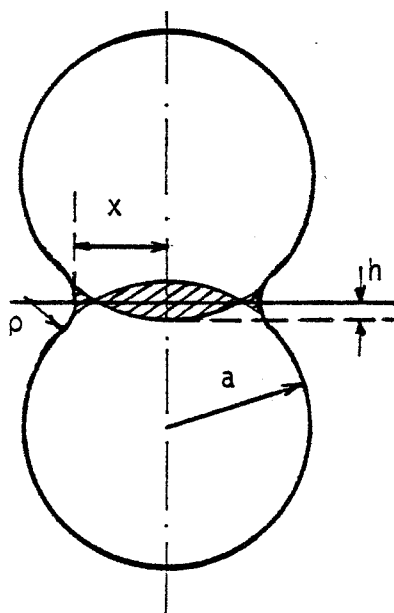
Nous allons dans ce qui suit étudier trois mécanismes à titre d'exemples, nous choisirons la diffusion volumique, la diffusion superficielle et le phénomène d'évaporation-recondensation. Les calculs s'inspirent des modèles développés par Kuczynski (24), Kingery (27) et Frenkel (6).

2.5.1 Relations d'approximation pour la géométrie du pont .

Pour les différents mécanismes envisagés, les approximations représentant le rayon de courbure ainsi que la surface et le volume de la zone de contact seront dans le cas des sphères tangentes :



(A)



(B)

$h : \frac{1}{2}$ rapprochement des centres

Fig. 2.4 : Modèles des sphères tangentes (A) et des sphères sécantes (B)

$$\rho \approx \frac{x^2}{2a} \quad (2.7)$$

$$S \approx \frac{\pi x^3}{a} \quad (2.8)$$

$$V \approx \frac{\pi x^4}{2a} \quad (2.9)$$

et dans le cas des sphères sécantes:

$$\rho \approx \frac{x^2}{4a} \quad (2.10)$$

$$S \approx \frac{\pi x^3}{2a} \quad (2.11)$$

$$V \approx \frac{\pi x^4}{8a} \quad (2.12)$$

Les significations pour x et a sont représentés sur la figure (2.4)

2.5.2 Diffusion volumique

La force motrice est le gradient de concentration de lacunes entre la surface concave du pont et la surface convexe des sphères avoisinantes. La vitesse de variation du volume du pont se trouve équilibrée par le flux inverse de lacunes qui en part, d'où:

$$dV/dt = J S \Omega \quad (2.13)$$

J désignant la nature du flux mis en jeu, dans notre cas des lacunes, et S la section traversée par ce flux. Si l'on assimile le processus à une diffusion radiale dans un cylindre creux de rayon intérieur et extérieur a (Fig.25), le flux de lacunes par unité de longueur et par unité de temps en provenance de l'interface sera:

$$J = \frac{2 \pi \Delta C \cdot D_1}{\Omega \ln (a/\rho)} \quad (2.14)$$

où D_1 représente le coefficient de diffusion volumique des lacunes. La relation (2.13), en utilisant (2.8) et (2.9) fournit:

$$dV/dt = dx/dt \cdot (2\pi x^3 / a) \quad (2.15)$$

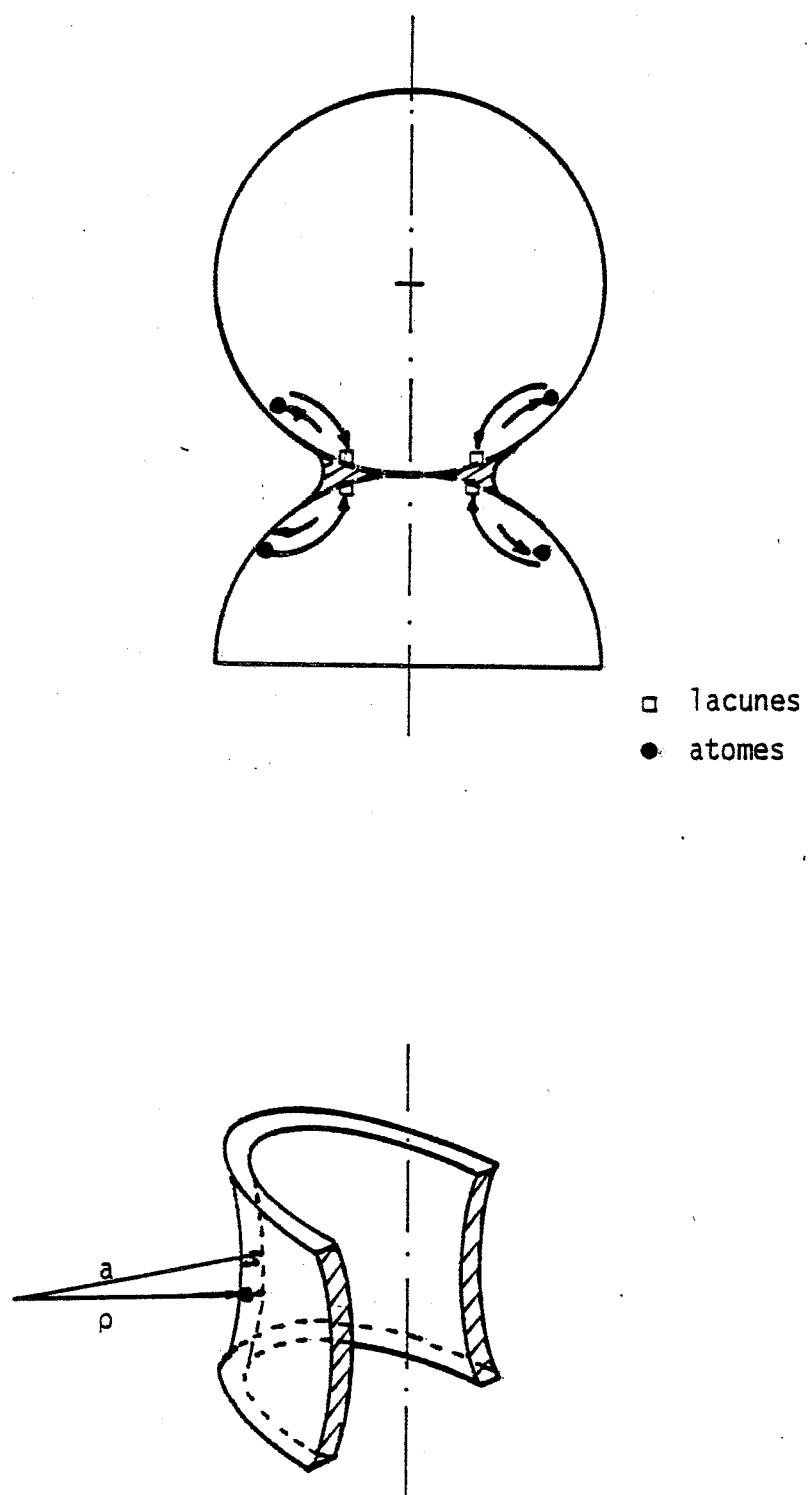


Fig. 2.5 : Diffusion volumique

en tenant compte que la variation de volume produite par unité de temps est $\Delta V = \pi x J \Omega$ (2.16). On obtient par intégration de (2.15) en remplaçant J et $\Delta c/c$ par leurs valeurs la relation cherchée :

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{10 \pi \gamma \Omega}{kT \log(a/\rho)} Dt \quad \text{où l'on a tenu compte du fait}$$

que le coefficient d'autodiffusion vaut $D = D_1 \cdot c_0$.

Si l'on suppose comme Kingery que $\log(a/\rho) \approx 4$, on obtient la relation :

$$\frac{x^5}{a^2} \approx \frac{2.5 \pi \gamma \Omega}{kT} Dt$$

Dans le cas où les lacunes s'éliminent dans le joint de grain séparant les deux sphères, on peut montrer que $J \approx 4 D_1 \Delta c/\Omega$, on aboutit alors à :

$$\frac{x^5}{a^2} \approx \frac{40 \gamma \Omega}{kT} D t$$

Avec la même hypothèse que précédemment, le modèle des sphères sécantes fournit la relation :

$$\frac{x^5}{a^2} \approx \frac{320 \gamma \Omega}{kT} D t$$

2.5.3 Diffusion superficielle.

Ce mécanisme implique la migration dans une couche superficielle des lacunes du pont vers les sphères (Fig. 2.6).

Comme $\partial c/\partial x \approx \Delta c/\rho$ ($\rho \ll a$) en reportant

$J = -D_s (\partial c/\partial x)$ dans $dV/dt = J S \Omega$, on obtient

$dV/dt = -2 D_s \Delta c/\rho \cdot 2\pi x e \Omega$ où D_s représente le coefficient de diffusion superficielle des lacunes. Pour les atomes transférés, on obtient, tenant compte de $D_{1s} = D_s/c_0 \Omega$; $dV/dt = 2 \cdot D_s/c_0 \Omega \cdot \Delta c/\rho \cdot 2\pi x e \Omega$, en tenant compte des relations (2.7) et (2.9) en intégrant on obtient :

$$\frac{x^7}{a^2} = \frac{56 \gamma \Omega D_s e}{kT} t$$

2.5.4 Evaporation . recondensation.

Partons de la relation de Gibbs-Thomson donnant la pression de vapeur au voisinage d'une surface courbe : $\ln p/p_0 = -\Omega \gamma/kT (1/\rho + 1/a)$

ici $p = p - p_0$ est petit et $\rho \ll a$ donc $\Delta \rho \approx \gamma \Omega \rho_0/\rho kT$

La vitesse de transport en $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ est donnée par l'équation de Langmuir :

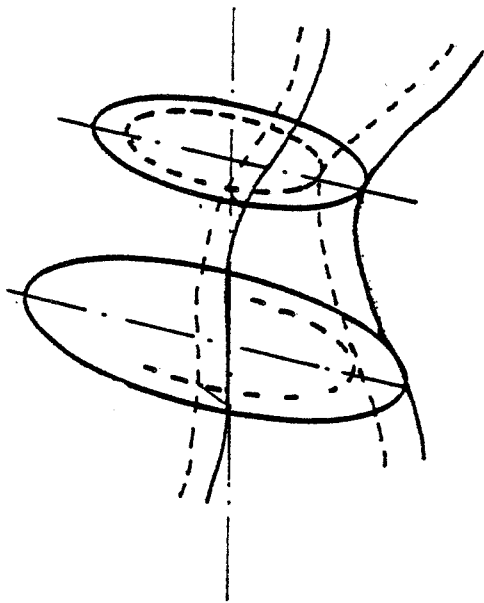
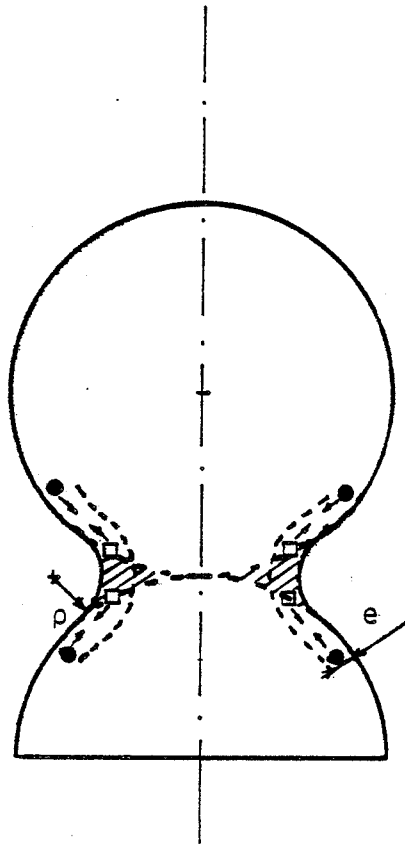


Fig. 2.6 : Diffusion superficielle

$v = \alpha \Delta p (M/2\pi RT)^{1/2}$ où α est un coefficient voisin de 1, M la masse moléculaire.

La vitesse de condensation est alors $dV_c/dt = S \cdot vV_0/M$, soit

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi^2 x \frac{V_0 \gamma p_0}{M RT} \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}$$

par intégration, en égalant :

$$\frac{dV_c}{dt} \bar{a} \frac{dV}{dt} = \frac{2\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt}$$

cela fournit la relation :

$$\frac{x^3}{a} = \frac{3\gamma V_0^2}{M RT} \cdot \pi \cdot \frac{M^{1/2}}{2\pi RT} \cdot p_0 t$$

2.5.5 Contribution simultanée de plusieurs mécanismes

Johnson a donné (25,32) un calcul théorique qui permet de tenir compte de l'écoulement plastique, de la diffusion volumique et de la diffusion intergranulaire

$$T h^{(1,24n-1)} \frac{dh}{dt} = K_1 h^{(1,24n-2,03)} + K_2 h^{(1,24n-3,06)} + K_3$$

avec $K_1 = \frac{2 \gamma \Omega D_V}{K \pi a^3}$, $K_2 = \frac{4 \gamma \Omega \delta_j D_j}{a^4 K}$, $K_3 = \frac{A}{G^{n-1}} \exp\left(-\frac{Q_F}{RT}\right)$

avec D_V : coefficient de diffusion en volume

D_j : coefficient de diffusion intergranulaire

δ_j : épaisseur du joint de grain

T : température

n : exposant du fluage

A : constante pour une poudre sphérique de rayon donné

G : module de cisaillement

Q_F : énergie d'activation du fluage

h : $\Delta l / l_0$ retrait linéaire d'un ensemble de sphères.

Ashby (33) tient compte de la contribution de six mécanismes en supposant que dans le premier stade du frittage, la vitesse de croissance du contact est égale à la somme des contributions élémentaires de chaque mécanisme, soit:

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dx_i}{dt}$$

Cette approche a permis de tracer des diagrammes de frittage qui montrent le rôle ou la prédominance d'un mécanisme élémentaire. (34,35)

2.5.6 Deuxième stade du frittage

Les mécanismes élémentaires ainsi que leurs combinaisons citées précédemment s'appliquent en fait au premier stade du frittage. A la fin du premier stade, la porosité se trouve sous forme de canaux cylindriques interconnectés, le

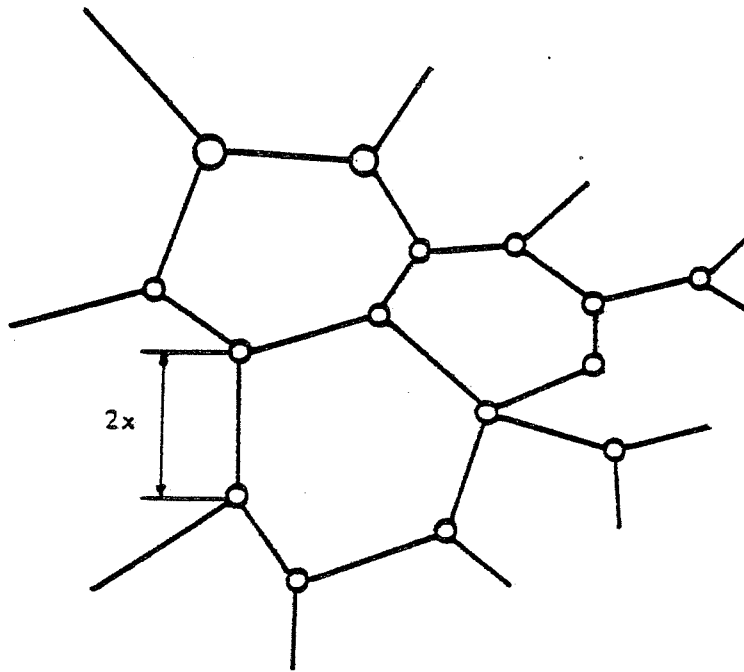


Fig. 2.7 : Représentation du 2^{ème} stade du frittage d'après Johnson (36).

second stade est caractérisé par la fermeture de ces canaux et l'apparition de porosité fermée .

Les calculs de Johnson (36) pour la géométrie représentée en figure 2.7 tiennent compte de la contribution simultanée de la diffusion intergranulaire et en volume , et aboutissent à l'équation:

$$\frac{\bar{x}}{H L_V} = \frac{dV}{V dt} = \frac{\delta \gamma \Omega D_V}{kT} \cdot \frac{S_V}{L_V} + \frac{8\gamma \Omega \delta_i D_i}{kT} \quad \text{avec } \bar{x} \approx \frac{\bar{G}}{4}$$

\bar{G} : taille du grain

\bar{x} : valeur moyenne de x

H : Courbure moyenne des pores

L_V : périmètre des intersections joint de grain - pore par unité de volume

S_V : surface des pores par unité de volume

dV/V : variation relative du volume de l'échantillon.

2.5.7 Troisième stade du frittage

A ce stade, la porosité est entièrement fermée. Les pores disparaissent par un mécanisme de diffusion des lacunes vers les joints de grains qui jouent le rôle de "puits".

La vitesse de densification à ce stade dépend de nombreux facteurs tels que:

- surface des pores
- espacement des pores
- taille des pores
- taille des grains
- emplacement des pores par rapport aux joints
- coefficient de diffusion des lacunes.

Citons ici un calcul théorique proposé par Aigeltinger (37) qui a donné pour la vitesse de variation de la porosité la relation suivante:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{144\gamma D_l \Omega}{KT} \frac{p^{2/3}}{\bar{\lambda} \bar{D}^2} \quad \text{avec } D_l = D_V C_0 \Omega$$

p : porosité volumique

C_0 : concentration de lacunes au voisinage d'une surface plane

$\bar{\lambda}$: longueur moyenne interceptée par un pore

\bar{D} : longueur moyenne interceptée par un grain.

2.5.8 Cas d'un ensemble de sphères

La contraction macroscopique implique le rapprochement du centre des sphères. Admettons que le rapprochement du centre des sphères soit de l'ordre de $h = x^2 / 4a$, et soit n le nombre de particules dans le sens de la longueur mesurée, alors :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = - \frac{nx^2/4a}{2na} = - \frac{x^2}{8a^2}$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = - \left(\frac{\gamma \Omega D}{3.2a^3 k} \right)^{2/5} \cdot t^{2/5}$$

Le tableau ci-dessous (2.5) extrait de (26) exprime la loi de retrait théorique pour deux mécanismes élémentaires:

Tableau 2.5:

Mécanismes	Loi de retrait théorique
Ecoulement visqueux	$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{4an} \cdot t$
Diffusion volumique	$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{2\gamma\Omega D_v}{kTa^3} \right)^{2/5} \cdot t^{2/5}$

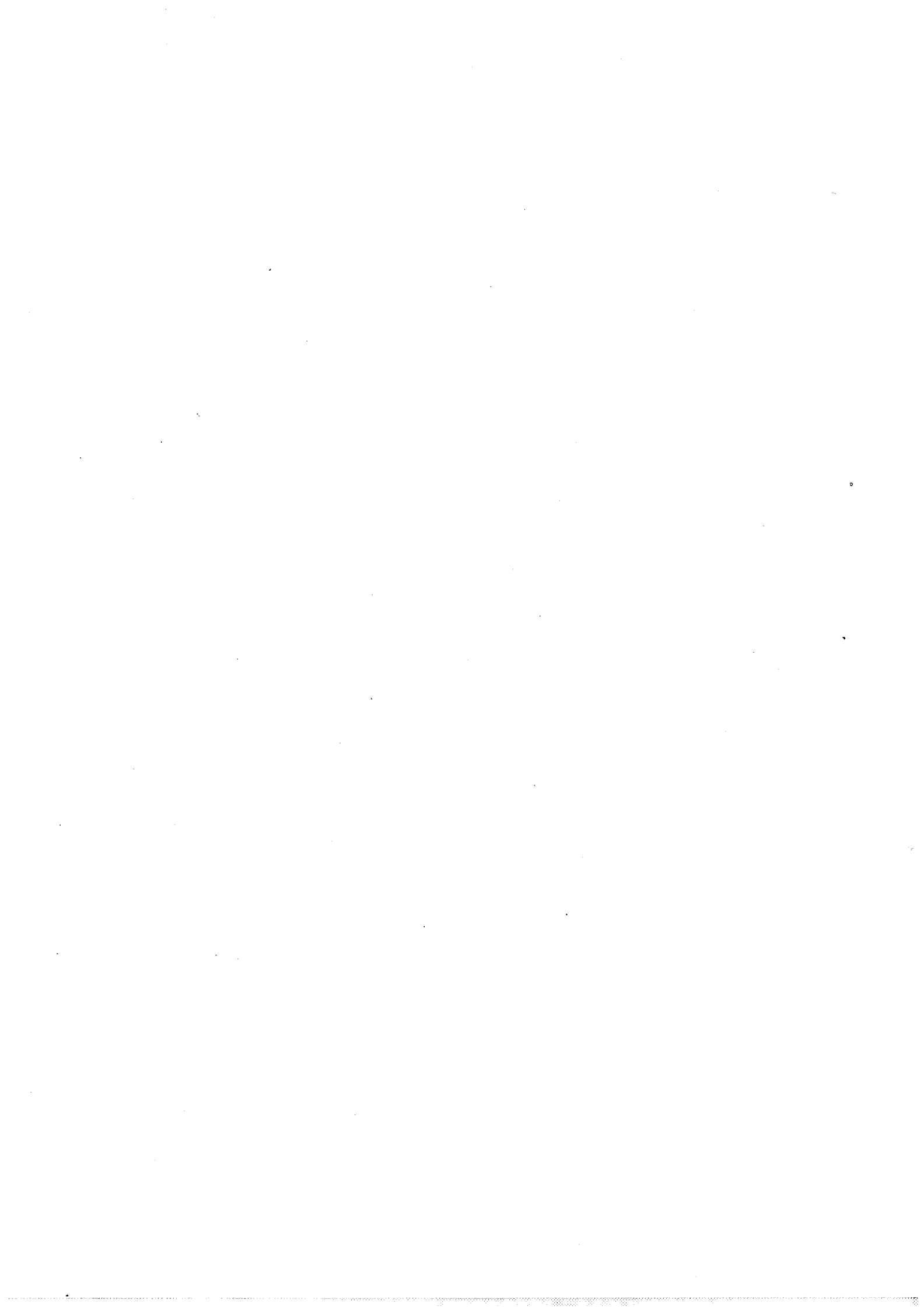
2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, en particulier pour les mécanismes du premier stade du frittage, nous n'avons envisagé que le cas de poudres sphériques et de même dimension. Certains auteurs (38,39) ont étudié l'influence de la géométrie des contacts sur la cinétique du frittage. Leurs travaux montrent que l'exposant n et la constante K (dans la relation $\frac{\Delta l}{l_0} = Kt^n$) varient sensiblement suivant le type de contact, toutefois ces modèles géométriques sont peu représentatifs des poudres réelles.

Coble étudie l'influence de la distribution en taille des poudres sur la diffusion volumique et intergranulaire, toutefois, cette étude est également inapplicable aux cas réels. Wellner (40,41) envisage l'influence de la pression de compactage dans le cas d'un arrangement hexagonal de sphères isodimensionnelles. Son modèle permet de prévoir une diminution de la vitesse de croissance des rayons de contact et du retrait lorsque la pression de compactage augmente. Cependant l'ensemble des paramètres supplémentaires pris en compte par ces modèles ne suffisent pas en général à rendre compte du comportement au frittage des poudres réelles. C'est pourquoi, nous nous efforcerons au chap.4 d'interpréter nos essais dilatométriques en fonction d'équations empiriques de retraits en essayant de dégager celle qui s'applique le mieux au cas de nos constituants.

Résumé

Ce chapitre étudie le comportement à la compaction et le frittage des composés (Fe - VC) et (Fe - WC) pour lesquels les proportions de carbure varient de 0 à 50% pds. Tout d'abord, nous présentons quelques propriétés générales de VC, WC ainsi que différents modes d'obtention. Les poudres dont nous nous sommes servies sont alors décrites en indiquant leurs compositions chimiques et leurs granulométries moyennes. Nous testons différentes équations de compaction dans le cas de nos composés. En ce qui concerne le frittage, nous étudions l'influence de VC ou de WC sur le frittage du fer carbonyle. Nous entreprenons alors l'étude d'un constituant contenant les deux carbures VC et WC + 1% de carbone libre qui pour une teneur en carbure totale égale à 37% pds peut être forgé à chaud et permet d'obtenir une dureté de l'ordre de 73 HRC après trempe. On peut envisager l'utilisation de tels composés pour certaines opérations nécessitant des produits ayant des propriétés intermédiaires entre celles des aciers rapides et des carbures.



CHAPITRE 3

ETUDE D'UN ALLIAGE A BASE DE FER CONTENANT UNE PROPORTION IMPORTANTE DE CARBURE DE VANADIUM ET DE CARBURE DE TUNGSTENE

3.1 PROPRIETES DU CARBURE DE VANADIUM

3.1.1 Propriétés physiques en général.

Une des propriétés intéressantes des carbures est leur dureté très importante. De nombreux carbures ont des microduretés comprises entre 2000 et 3000 kg/mm², valeurs comprises entre celles de l'alumine et du diamant.

Une autre de leurs caractéristiques est leur très haut point de fusion, c'est ainsi que le carbure de tantale possède le plus haut point de fusion connu d'un matériau: 3983°C. Le tableau ci-dessous donne le point de fusion du vanadium et de son carbure:

Elément		Carbure	
Groupe	V	Groupe	V
	V		VC
	1917		2648

Les défauts structuraux sont peut-être une des propriétés les plus importantes des carbures. Généralement, les écarts à la stoechiométrie idéale sont fréquentes. Les phases varient dans de larges domaines de compositions et des concentrations appréciables de lacunes peuvent exister dans le réseau non-métallique, par contre les concentrations en lacunes sont plus faibles

sur les sites métalliques.

Le tableau ci-dessous résume certaines propriétés du carbure de vanadium (VC):

Phase	Structure	Paramètre Å	Densité Rx g/cm ³	Microdureté kg/mm ²
VC _{0,87}	B1	4,166	5,65	2900
	Température de fusion °C	Conductibilité thermique cal/cm-sec, °C	Coeff. expan- sion thermique.10 ⁻⁶	Couleur
	2648	0.05	6,6	Gris

Les carbures sont chimiquement stables à température ambiante et ne sont attaqués que par des acides très concentrés. VC forme à cet égard une exception puisqu'il est légèrement attaqué par l'air à température ambiante. Leurs réactivités chimiques et propriétés thermodynamiques sont très sensibles au rapport non-métal/métal.

Très fragiles à température ambiante, ils subissent à haute température (vers 1000°C) une transition fragile-ductile, et se déforment plastiquement au-delà de cette température de façon analogue aux métaux C.F.C.

La résistance électrique des carbures ne dépend presque pas de la température.

3.1.2 Modes d'obtention.

Nous indiquons ci-dessous les procédés les plus usuels d'obtention des carbures polycristallins. La réaction directe entre le métal ou l'hydrure métallique en poudre avec le carbone est souvent le moyen le plus courant en laboratoire pour former la plupart d'entre eux.

Les températures de réactions indiquées ne sont pas les plus basses mais celles où la durée de réaction est relativement la plus courte. Ces températures

sont généralement trop faibles pour assurer un produit homogène.

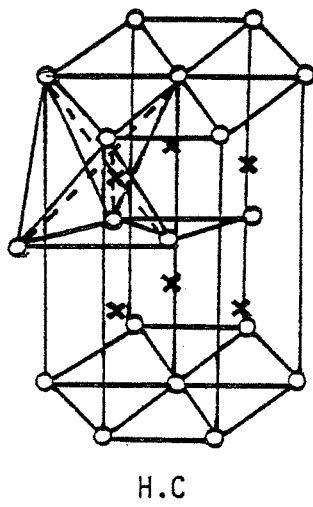
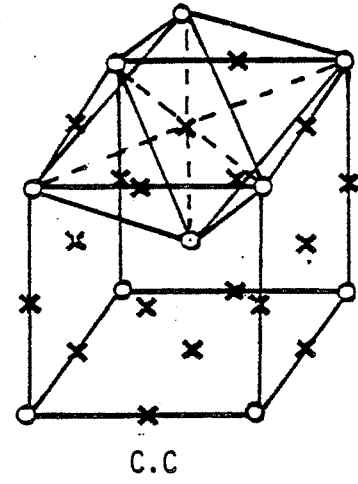
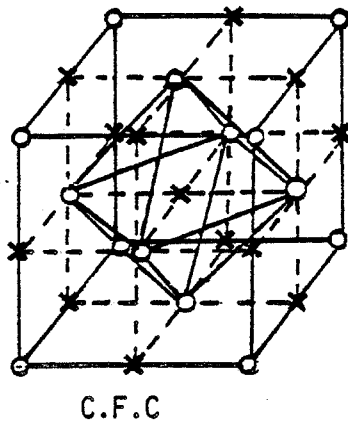
Préparation de carbures métalliques

Méthodes	Réactions
1) Réaction directe par fusion soit par frittage de ces éléments, soit de l'hydrure dans une atmosphère protectrice ou le vide.	$\text{Me} + \text{C} \rightarrow \text{MeC}$ $\text{MeH} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
2) Réaction directe de l'oxyde en présence d'un excès de carbone en atmosphère protectrice ou réductrice.	$\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}$
3) Réaction du métal en atmosphère Carburante:	$x\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow x\text{MeC} + \text{H}_2 \cdot \frac{y}{2}$ $\text{Me} + 2\text{CO} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}_2$
4) Précipitation à partir de la phase gazeuse par réaction de l'halogénure métallique dans l'hydrogène.	$\text{MeCl}_4 + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + \text{HCl} + (\text{CaHb})$ $\text{Me-Carbonyle} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$

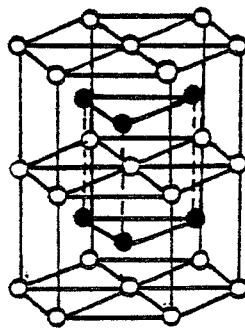
Températures de réaction

Réaction	Température °C
Ti(TiH ₂) + C → TiC	1700 - 2100
V + C → VC	1100- 1200
W + C → WC	1400 - 1600

Fig. 3.1 : Sites interstitiels octaédriques dans les réseaux C.F.C, C.C et H.C: (48).



{ ○ atomes
 { × sites interstitiels octaédriques



{ ○ W
 { ● C

Fig. 3.3 : Structure du carbure de tungstène .

3.1.3 Structure

3.1.3.1 Généralités

Une des caractéristiques importante des carbures est l'interaction métal-nonmétal et la géométrie du site interstitiel. La Fig.31 montre ce site interstitiel dans le cas des réseaux C.F.C., CC, HC et H. Le site interstitiel et les atomes métalliques les plus proches constituent une unité structurale à partir de laquelle, tout le réseau peut être reconstitué.

Les structures peuvent également s'exprimer à l'aide de l'empilement des plans atomiques par exemple:

-ABC ABC pour CFC dans le cas des métaux purs devient

-AXBX'CX", AXBX'CX" - ou B₁ où X, X', X" représentent des plans

d'interstitiels. On trouve également les séquences:

-AX BX, AX BX pour L'₃ et - AX, AX pour le type WC

La loi de Hägg (42) spécifie que la structure des carbures de transition est déterminée par le rapport:

$$r = \frac{r_x}{r_{Me}} \quad \left\{ \begin{array}{l} r_x \text{ rayon de l'atome interstitiel} \\ r_{Me} \text{ rayon de l'atome métallique} \end{array} \right.$$

- si $r < 0,59$ les atomes métalliques forment des structures très simples du type A₁, A₂, A₃ ou hexagonal simple.

- si $r > 0,59$ les atomes de transition et les interstitiels forment des structures complexes.

3.1.3.2 Cas de TiC, VC, WC.

Dans le cas du vanadium et du titane, on a :

	V	Ti
Rayon atomique Å	1,338	1,467
Rapport C/Me	0,576	0,526

Les rayons atomiques utilisés sont ceux de Pauling (43, 44)

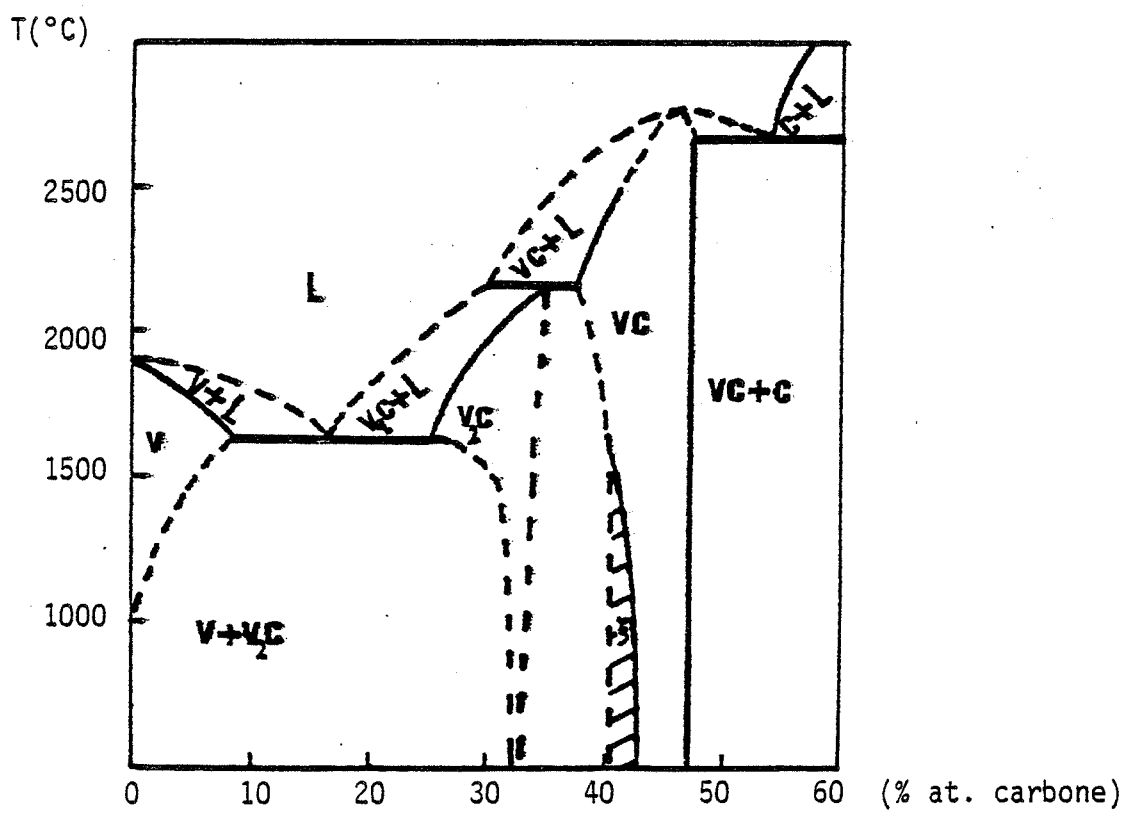


Fig. 3.2 : Diagramme d'équilibre Vanadium - Carbone. (49,50) .

L'occupation de tous les sites octaédriques d'un métal C.F.C. donne lieu à la structure $B_1(\text{NaCl})$.

Le tableau ci-dessous donne la structure des carbures utilisés (44)

Séquence	Désignation cristallographique	Composition idéale	Types
AX , AX	type WC	Me X	WC, (γ -MoC)
AXBX'CX", AXBX'CX"	B1(NaCl)	Me X	Tic, Tac, VC

Des études de RMN et de RX de VC_{1-x} pour la composition V_8C_7 indiquent un ordre dans l'occupation des sites carbone (45, 46).

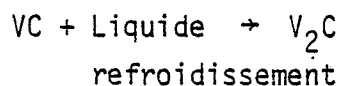
Contrairement à V_8C_7 , Venables (47) a montré que V_6C_5 possède la symétrie hexagonale.

3.1.4 Diagramme vanadium-carbone

La détermination de certains diagrammes de carbures est encore à l'heure actuelle fortement controversée. Cela, d'une part, en raison des hautes températures mises en jeu, mais surtout en raison de la pureté des produits utilisés. Certaines phases trouvées sont en fait, des phases du diagramme ternaire Me-C-O et non du diagramme binaire.

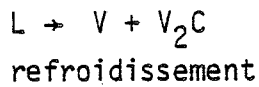
Le diagramme V-C qui fait partie des éléments du groupe V (V, Nb, Ta) est plus complexe que ceux des éléments du groupe IV (Ti, Zr, Hf), on y trouve le carbure Me_2C en plus du monocarbure.

Il y a au moins deux phases M_2C , ces phases se différencient par l'agencement de leur carbone. V_2C se décompose de façon péritectique en donnant un liquide et le monocarbure:



par contre le liquide faiblement allié en carbone donne lieu à une réaction

eutectique:



A haute température, il y a une seconde réaction eutectique entre le monocarbure et la phase graphite. Une phase instable existe pour une composition correspondant approximativement à la phase Me_3C_2 . Des expériences de résonance magnétique nucléaire ont montré que les atomes de carbone dans la phase VC_{1-x} sont ordonnés, pour V_8C_7 , on a une symétrie cubique, pour V_6C_5 , la symétrie est hexagonale.

3.2 PROPRIETES DU CARBURE DE TUNGSTENE

3.2.1 Propriétés physiques en général.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs des températures de fusion du tungstène et de son carbure:

Elément		Carbure	
Groupe	VI	Groupe	VI
	W		WC
	3380		2776

Indiquons également certaines propriétés physiques importantes du carbure de tungstène:

Phase	Structure	Paramètre Å	Densité RX.g/cm ³	Microdureté
WC	HeX	a :2,906 c :2,837	15,8	2100 (plan de base)

Température de fusion °C	Conductibilité thermique Cal/cm-sec, °C	Coeff.d'expansion thermique.10 ⁻⁶	Couleur
2776	0,07	5,0// a 4,2// c	gris

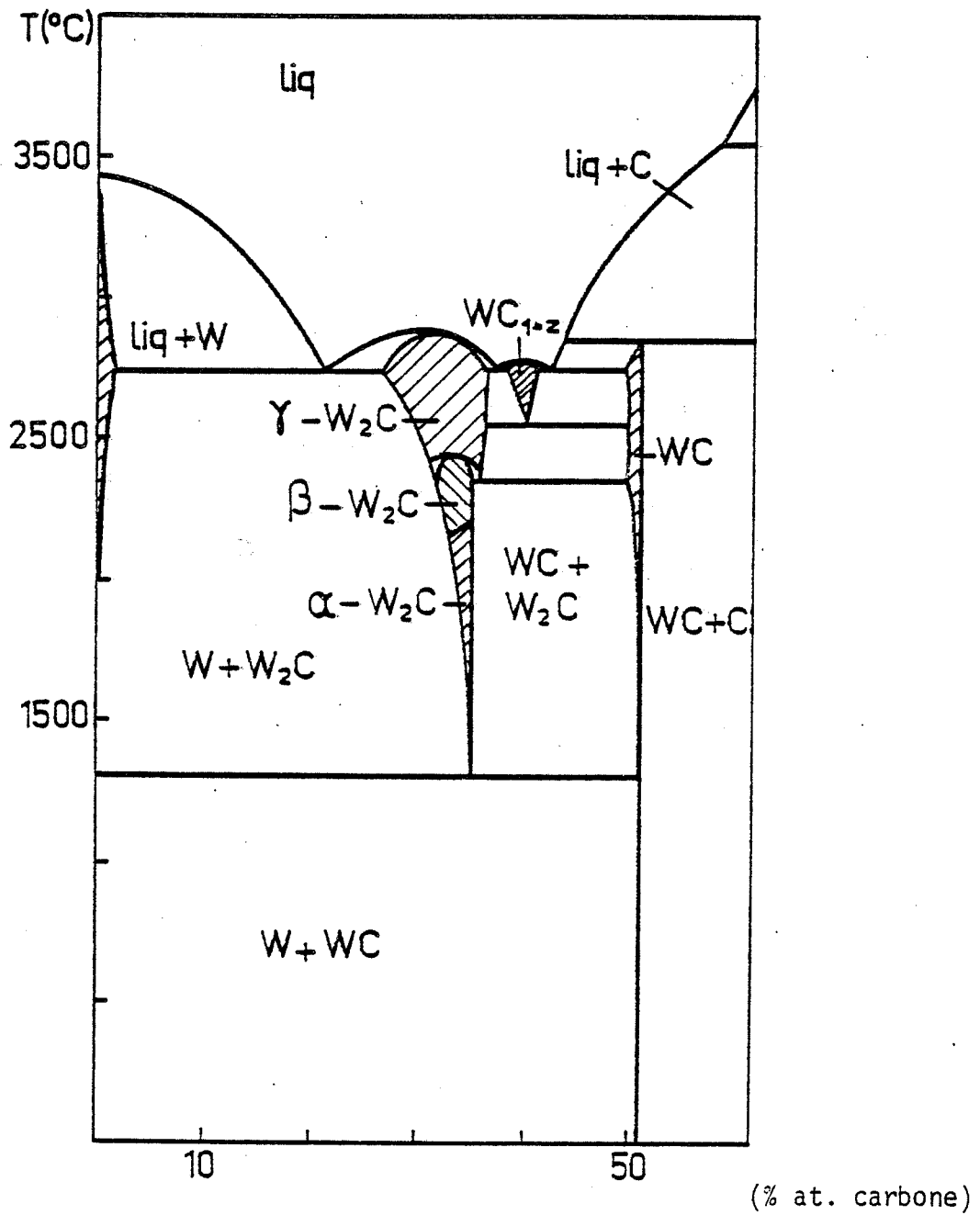
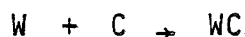


Fig. 3.4 : Diagramme d'équilibre W - C .(51).

3.2.2 Modes d'obtention

Le carbure de tungstène peut s'obtenir par la réaction simple suivante entre 1400 et 1600°C :



3.2.3 Structure

rayon atomique Å	1,394
rapport C/W	0,553

La séquence des plans atomiques dans le cas du carbure de tungstène est la suivante:

AX , AX,...

La Fig.(33) fournit une représentation du réseau de WC. Les atomes de W et de C se répartissent chacun suivant un réseau hexagonal simple.

3.2.4 Diagramme tungstène-carbone.

Les diagrammes du groupe VI (Cr,Mo,W) sont plus complexes que ceux des groupes IV et V. Le diagramme W-C est fort compliqué car certaines phases ne sont stables qu'à haute température. Ce diagramme comporte cinq phases intermédiaires: $\alpha - W_2C$, $\beta - W_2C$, $\gamma - W_2C$, $\beta - WC_{1-x}$ et $\alpha - WC$. Les trois phases W_2C diffèrent dans l'agencement des atomes de carbone.

3.3 MELANGES CONTENANT DU FER ET DU CARBURE DE VANADIUM

3.3.1 Généralités

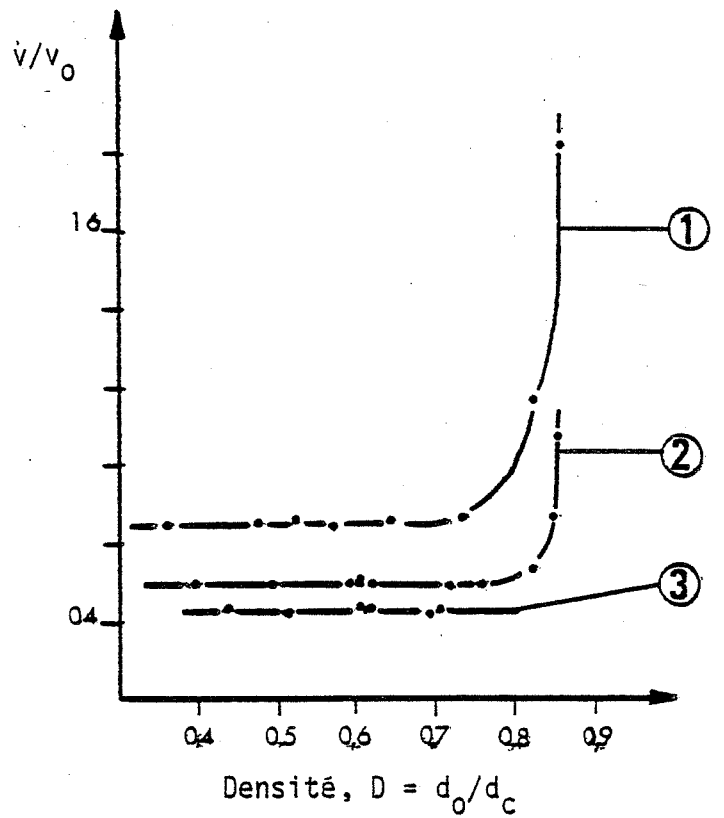
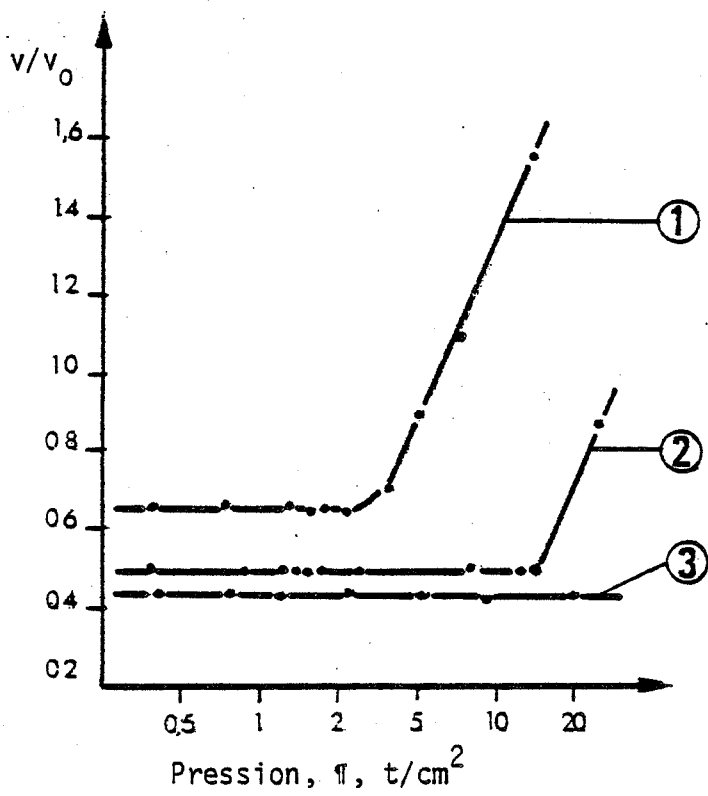
Les échantillons ont été comprimés à des taux de compression variant entre 2 et $10T/cm^2$. Pour certaines éprouvettes, nous avons utilisé un taux plus élevé: $15T/cm^2$. Ivensen (7) fait remarquer le rôle néfaste d'un taux de compression trop élevé, dans le cas du cuivre, du fer, du tungstène et d'autres matériaux. Ceci est illustré sur la Fig.(35), où v / v_0 représente le rapport du volume de porosité final au volume de porosité initial. On observe une constance du rapport v / v_0 jusqu'à un taux de compression "critique" au delà duquel, il augmente. Dans certains cas, on peut même obtenir un rapport $v / v_0 > 1$, ce qui est bien évidemment contraire à l'objectif du frittage. Ce phénomène peut s'interpréter si l'on considère que l'expansion est due dans le cas des poudres fortement comprimées, à la disparition des pores interconnectés, comme le montre la Fig.(36). La dilatation de l'échantillon est alors due à l'expansion des gaz résiduels dans les pores isolés.

Divers mélanges Fe + VC ont ainsi été étudiés tant pour leur aptitude à la compression qu'à celle qu'ils présentent au frittage. Dans tous les cas, l'atmosphère du frittage était soit de l'hydrogène, soit un mélange :hydrogène + 1% méthane, la durée du frittage isotherme était égale à quatre heures. Dans cette étude, ainsi que dans celle qui suit sur les mélanges Fe + WC, les échantillons ont tous été frittés à 1200 °C.

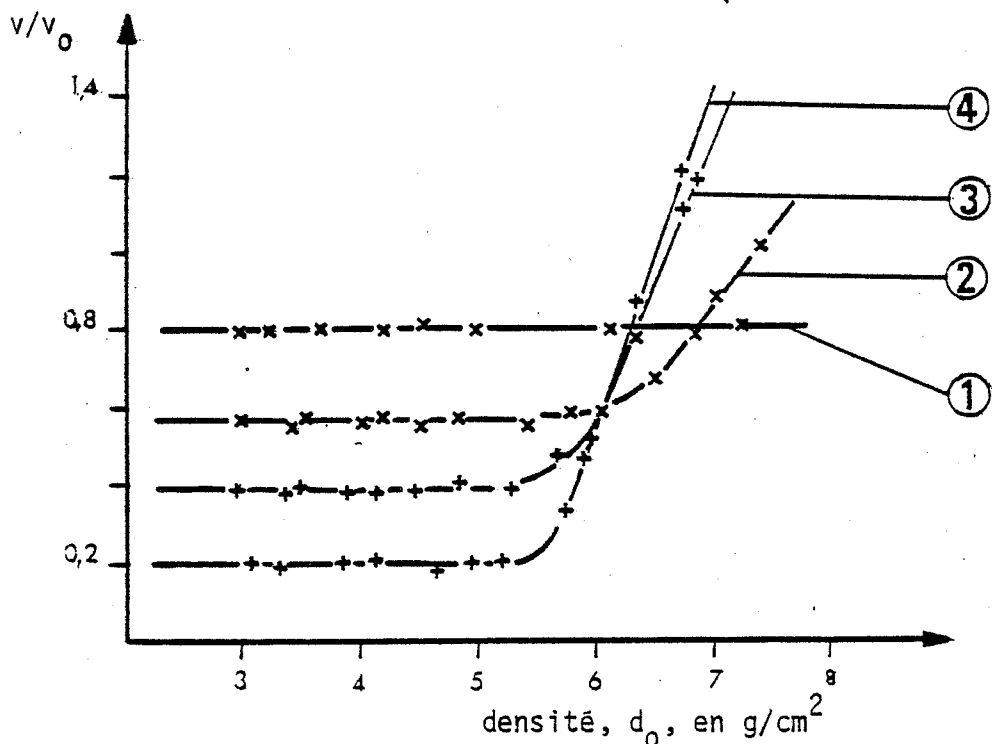
Nous avons terminé le chapitre 3.3 par une étude de dureté de ces échantillons afin de déterminer l'évolution de celle-ci en fonction de la teneur en carbure ajouté et de la porosité. A cette occasion, nous avons testé plusieurs équations permettant de calculer la dureté de mélanges de type carbure-matrice (52, 53, 54). Le tableau ci-dessous représente les densités théoriques des alliages que nous avons étudiés (calculées à partir des pourcentages pondéraux).



Photo 1 : Aspect de la poudre de carbure de vanadium utilisée.



1) Cuivre fritté à 800°C, 2) Fer fritté à 1200°C, 3) Carbure de tungstène fritté à 1500°C (7).



v/v_0 fonction de la température de frittage
 Cuivre fritté 1) 640°C, 2) 750°C, 3) 850°C, 4) 950°C pendant 30 minutes (7).

Fig. 3.5 : Volume relatif de porosité (v/v_0) en fonction de la pression de compactage de la densité initiale; influence de la température du frittage.

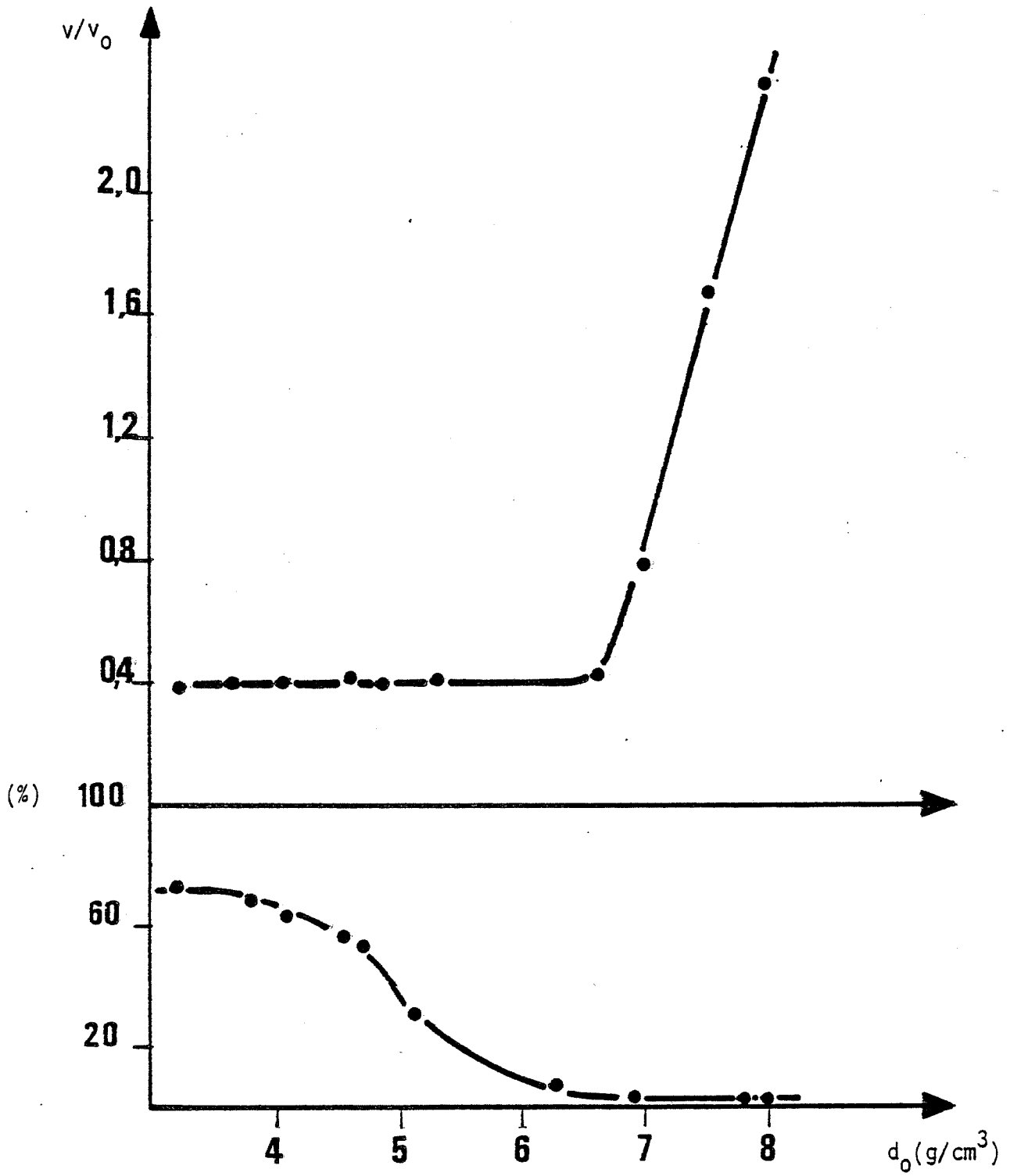


Fig. 3.6 : Comparaison de v/v_0 avec le pourcentage de pores interconnectés dans le cas du cuivre fritté à 875°C (7).

Tableau 3.1 : Densités théoriques des compositions étudiées

Composition	Fe + 2VC	Fe + 4VC	Fe + 5VC	Fe + 6VC	Fe + 8VC
$d_{\text{théorique}}$	7,8256	7,7812	7,759	7,7368	7,6924
Composition	Fe + 10VC	Fe + 12VC	Fe + 20VC	Fe + 30VC	Fe + 50VC
$d_{\text{théorique}}$	7,648	7,6036	7,426	7,204	6,76

3.3.2 Préparation, compositions étudiées

Comme pour toutes les autres compositions, la préparation a lieu par mélange de poudres de fer et de carbure de vanadium en proportions variables. La teneur varie de 2% à 50% en poids, nous présentons ci-dessous les résultats d'analyse chimique de certains mélanges.

Pourcentage visé en poids de VC	2	6	10
Analyse vanadium	1,6	4,8	9

3.3.3 Analyse de la poudre utilisée

Le carbure de vanadium fourni par la société Eurotungstène a la composition suivante:

V	=	80,5% pds			
C total	=	17,83			
C libre	=	1,47			
W	=	0,50			
Co	=	0,26			
Fe	=	0,03			
Ni	=	0,016			
Mn	=	0,004			
H	=	0,0105	N	=	0,147
			O	=	0,54

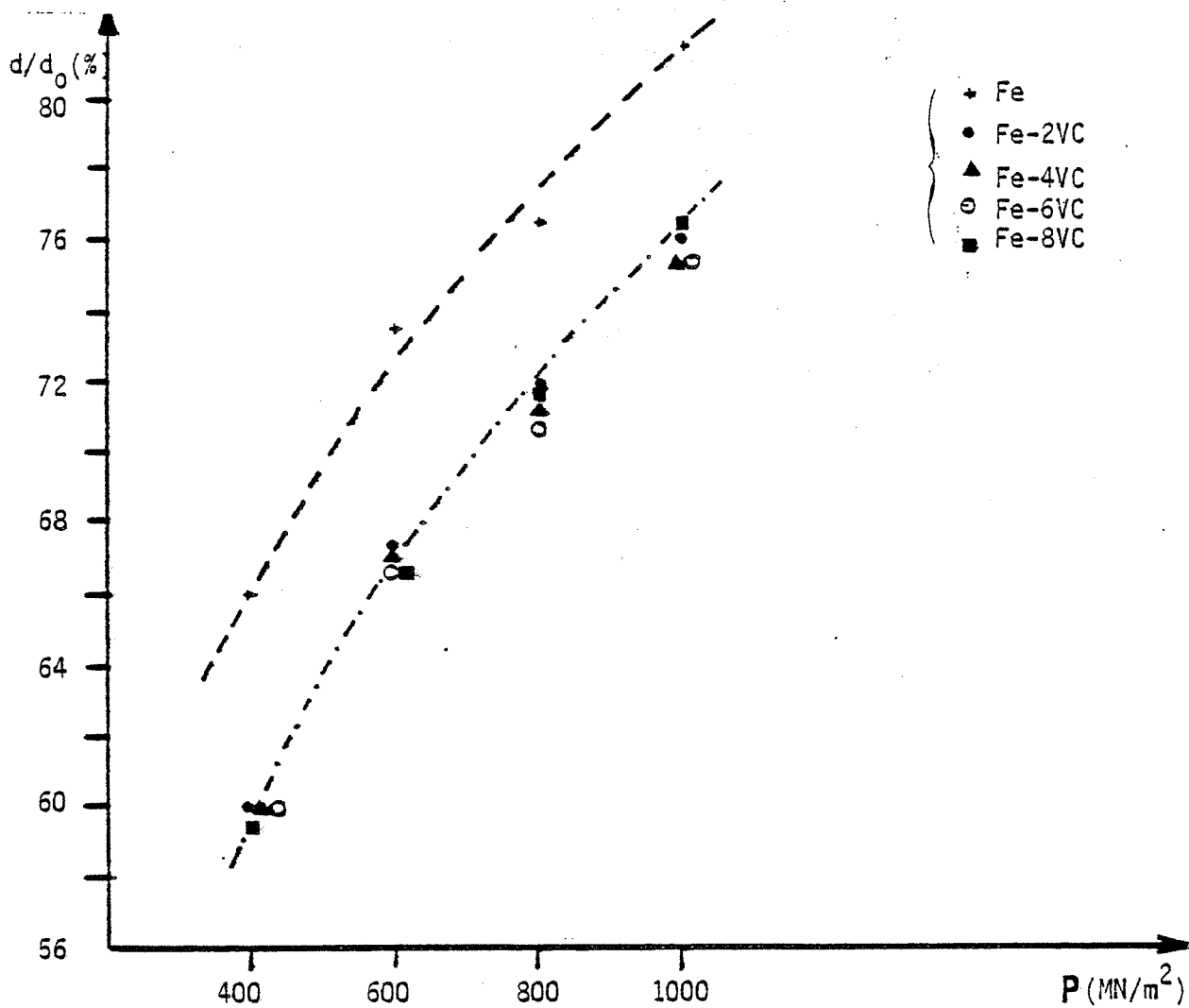


Fig. 3.7 : Densité après compaction en fonction du taux de compactage P et de la composition

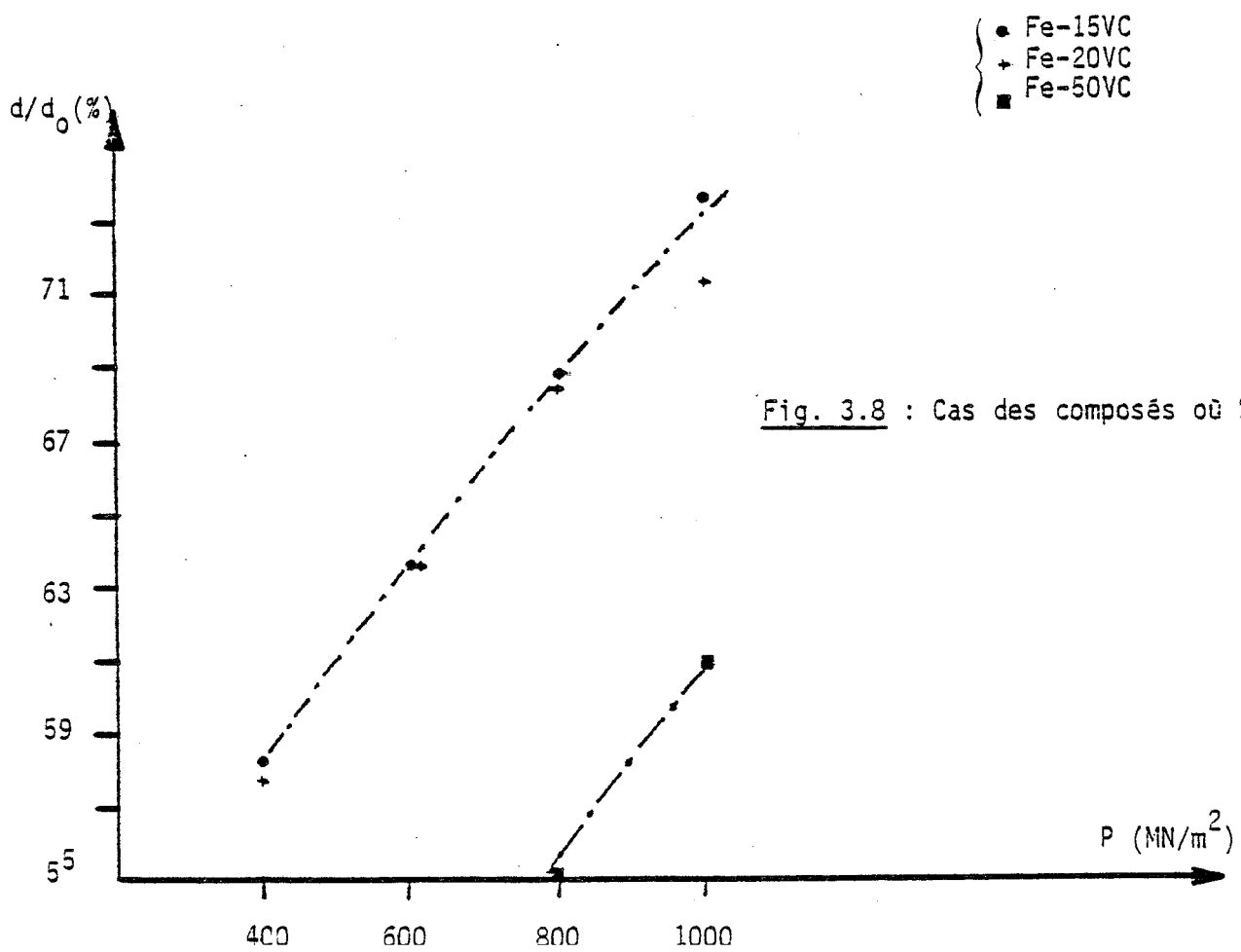


Fig. 3.8 : Cas des composés où % pds VC > 10%

La granulométrie Fisher moyenne est de $2,7 \mu\text{m}$.

3.3.4 La compression des alliages Fe + VC

3.3.4.1 Généralités

La figure (37) indique l'évolution de la densité en fonction du taux de compression. Nous y avons représenté le fer ainsi que différents mélanges Fe + VC à teneur en carbure inférieure à 10%. On remarque que pour tous les taux de compression utilisés, la densité après compaction du fer est supérieure à celle du mélange Fe + carbure.

D'autre part, il est intéressant de constater que pour des teneurs inférieures à 10% VC, la densité du comprimé ne dépend pratiquement pas de la teneur en carbure mais seulement du taux de compression. La relation entre densité et force appliquée est donnée en compression statique par la relation bien connue (55) :

$$d = d_0 + kP^m$$

où d_0 représente la densité apparente de la poudre, d la densité du comprimé, P la pression exercée et k et m constituent deux paramètres qui ne dépendent que de la poudre et du mode de compression.

Cette équation appliquée au cas du fer pour une densité apparente de $d_0 = 2,75\text{g/cm}^3$, fournit les valeurs suivantes des paramètres, lorsque l'on exprime d en g/cm^3 et P en T/cm^2 , $m = 0,15$ et $k = 2$.

La résolution peut se faire, soit par la méthode des moindres carrés, soit en prenant deux valeurs expérimentales, ce qui suffit à déterminer les deux paramètres inconnus. La valeur et la dimension de ces paramètres dépendent évidemment des unités de pression utilisées.

Pour des teneurs en VC supérieures à 12% pds, la densité initiale baisse d'environ 3% par rapport aux valeurs des composés où $\text{VC} \leq 10\%$ pds (Fig. 3.8)

3.3.4.2 Relations entre porosités résiduelles et pressions de compactage.

Il peut être important de connaître la relation liant la porosité résiduelle à la pression de compactage, si l'on veut par exemple fabriquer des pièces de porosité contrôlée.

La première relation formulée à ce sujet l'a été par Walker (56) en 1923. Par la suite, de nombreux auteurs en ont proposé d'autres, la validité des diverses expressions présentées a été étudiée par Bockstiegel (57) et James (58). Le tableau ci-dessous présente certaines de ces relations:

Auteurs	Formules	Matériaux	Année	Références
Shapiro	$p = p_0 e^{-KP}$	Ag Br	1947	59
Heckel	$\log \frac{1}{1-D} = KP + A$	Fe, Ni, Cu, W acier	1961	60
Nikolaev	$\frac{p}{1-p}^{1-p} = e^{-\left(\frac{C}{\sigma_0}\right)P}$	Fe, Cu, Al, Acier	1962	61
Kawakita	$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1+bP}$	Verre, Cu, Fe, composés organiques	1963	62
Shapiro	$p = a_1 e^{-k_1 P} + a_2 e^{-k_2 P} + \dots$	Th, Al	1963	63
Brackpool	$P = K\varepsilon^n$ avec $\varepsilon = \text{Log} \frac{V_T - V}{V_T - V_\infty} = \text{Log} \frac{D - D_T}{D(1 - D_T)}$	Fe, Cu, Ni, Ag, acier	1970	64

Signification des paramètres:

P : Pression appliquée

p : porosité à la pression P

$a_1, a_2, A, K, C, k_1, k_2, a, b$: constantes

σ_0 : limite élastique

V_0 : volume initial (à pression nulle)

V : volume à la pression P

V_T : volume de la poudre tapée

V_∞ : volume à densité théorique

D_T : densité tapée

D : densité relative à la pression P

3.3.4.2.1 Utilisation de la relation de Heckel

Dans le tableau ci-dessous , nous représentons les densités relatives des échantillons de Fer, et des mélanges Fer + VC .

% pds VC Pression en MN/m ²	0	2	4	6	8	12	15	20	50
400	65,8	59,7	60	59,4	59,1	58,5	58,1	57,7	42,24
500	71,8	66	63,7	64,1		62,8	61,9		
600	73,6	67,3	66,8	66,7	66,6	65,8	63,6	63,7	53,04
800	76,6	72,1	71,2	70,7	71,6	70,2	68,8	68,5	55,05
1000	81,6	76,5	75,5	75,3	76,5	74	73,5	71,2	61,00
1500			81						

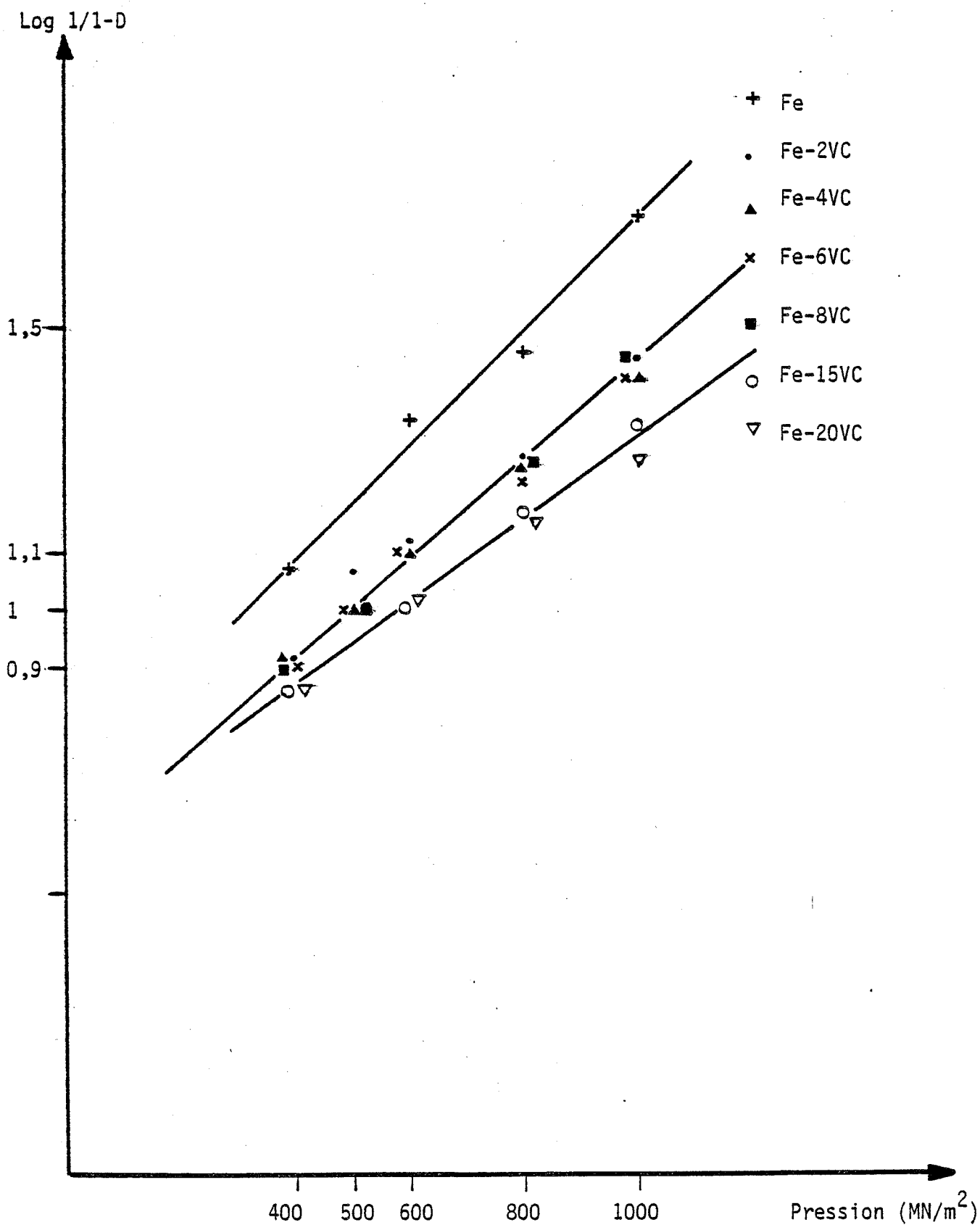


Fig. 3.9 : Utilisation de la relation Heckel $\text{Log } 1/1 - D = KP + A$

La figure (39) qui représente $\log (1/1-D)$ où D est la densité du produit en fonction de la pression exprimée en MN/m^2 , montre que la relation de Heckel fournit une description satisfaisante des résultats expérimentaux, ceci aussi bien pour le fer que pour les mélanges Fe + VC. En fait, une étude plus complète sur l'influence du taux de compression a montré un écart pour les faibles pressions (60,65,66) qui est généralement interprété comme un domaine de réarrangement des poudres.

La partie linéaire dans la représentation $\text{Log} \left(\frac{1}{1-D} \right)$ en fonction de la pression P, est attribuée au domaine de déformation plastique. Cette droite est caractérisée par la constante K qui est égale en première approximation à $\frac{1}{3\sigma_0}$ (60), σ_0 étant la limite élastique du matériau.

Tableau (32): utilisation de la formule de Heckel: $\text{Log} \frac{1}{1-D} = A + KP$

Poudres	$K \times 10^2$ $(\text{MN/m}^2)^{-1}$	A	Coefficient de corrélacion
Fe	0,0938	0,74	0,982
Fe + 4VC	$0,08 \pm 0,002$	0,607	0,998
+ 6VC	$0,079 \pm 0,005$	0,608	0,995
+12VC	$0,076 \pm 0,004$	0,5976	0,9961
+15VC	$0,075 \pm 0,003$	0,572	0,9976
+20VC	$0,065 \pm 0,006$	0,614	0,9936

Les coefficients A et K ont été déterminés à partir d'un programme de régression linéaire utilisant la méthode des moindres carrés.

3.3.4.2.2 Utilisation de la relation de Brackpool

L'utilisation de la formule de Brackpool conduit à distinguer deux stades :

- un stade de réarrangement des particules aux faibles pressions de compactage
- une période de déformation plastique des particules pour des pressions plus élevées.

Cette relation tient en outre compte de la densité de la poudre tassée.

Celle-ci peut être déterminée en vibrant la poudre dans un récipient gradué pendant une durée suffisamment longue, pour ne plus observer de variation de hauteur de la poudre.

Pour le fer, nous avons pris une densité tassée de l'ordre de $4,5 \text{ g/cm}^3$ soit 57%

Nous résumons ci-dessous les résultats obtenus pour Fe, Fe + 6VC et Fe + 15VC en utilisant la relation de Brackpool.

Sous forme linéaire, la relation donne $\text{Log } P = \text{Log } K + n \text{Log} |\epsilon|$, la régression linéaire appliquée aux résultats expérimentaux fournit donc la pente n , l'ordonnée à l'origine $\text{log } K$ et la corrélation.

Composés	K	n	Corrélations
Fe	1119	-1,17	0,993
Fe + 6VC	1602	-1,19	0,998
Fe +15VC	532	-1,05	0,996

L'ensemble de ces résultats est représenté sur la figure (3.10), qui montre $\text{Log} |\epsilon|$ en fonction de $\text{Log } P$, la signification de ϵ a été donnée en 3.3.4.2.

3.3.4.2.3 Formule de Kawakita

Cette relation ainsi que le montre le tableau (33) suivant donne des résultats très satisfaisants. La corrélation entre les valeurs calculées et

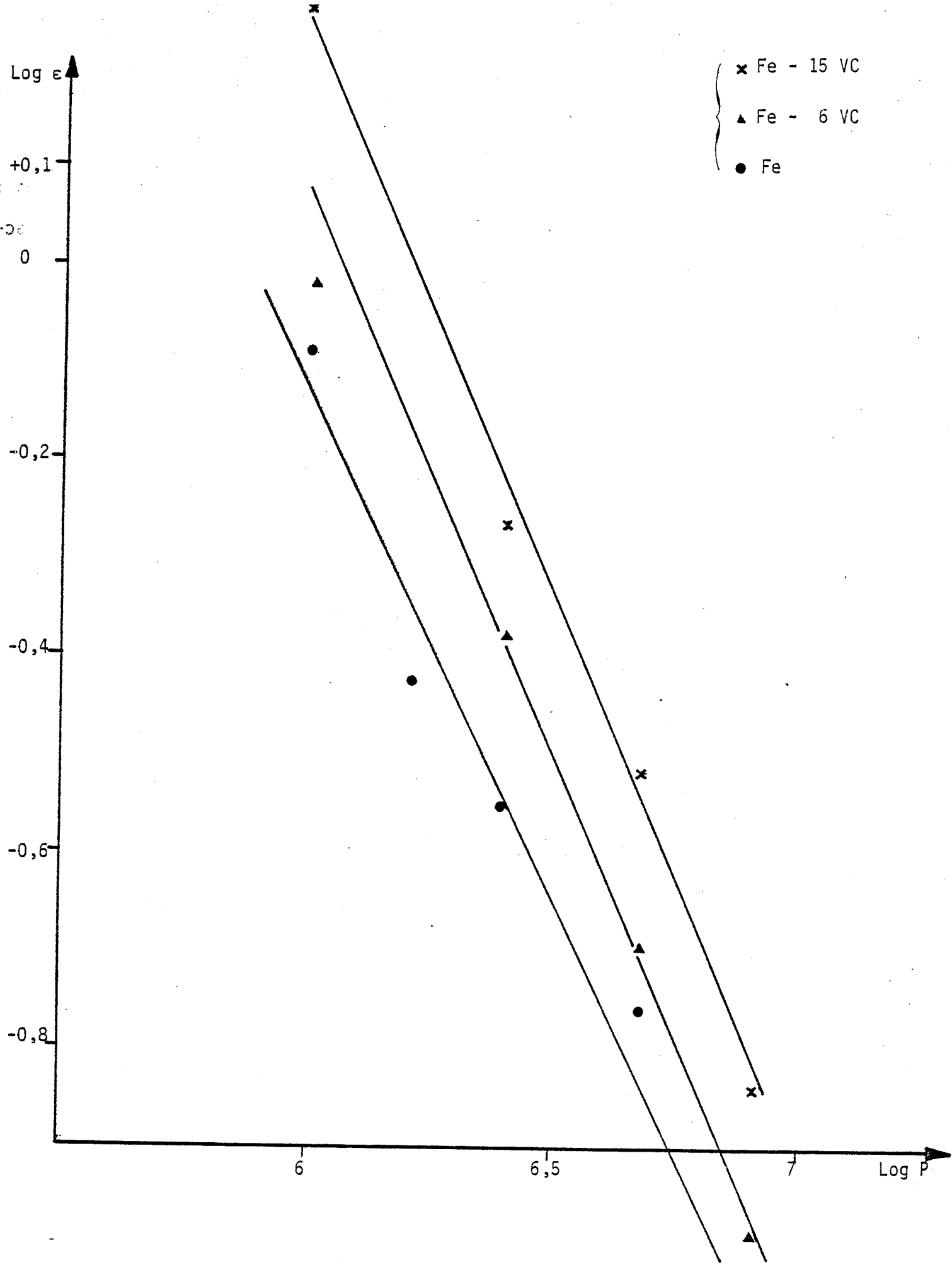
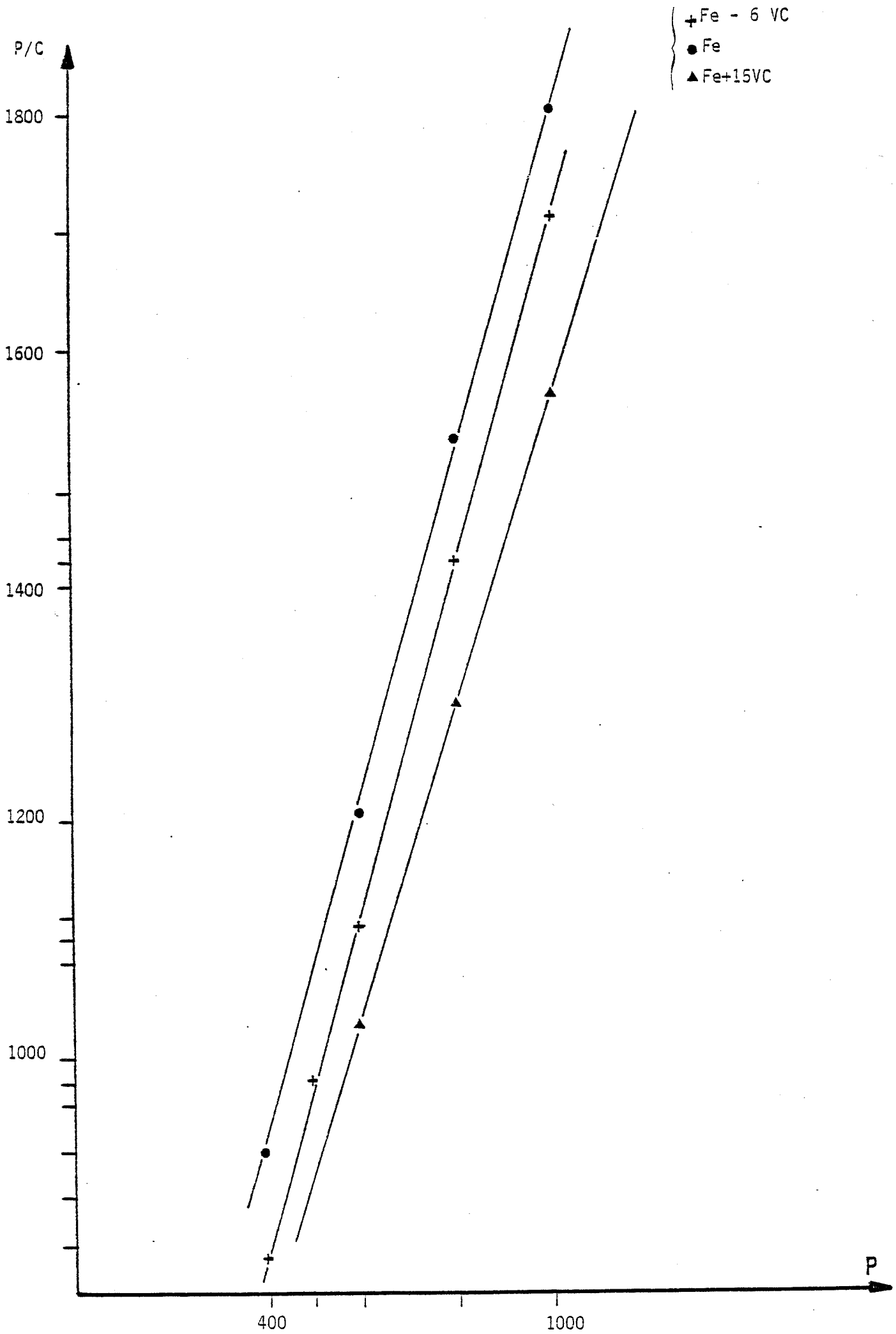


Fig. 3.10 : Utilisation de la relation de Brackpool.

Fig. 3.11 : Utilisation de la relation de Kawakita



expérimentales est excellente.

Tableau (33) : utilisation de la formule de Kawakita $\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1 + bP}$

Compositions	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{ab}$	a	b	r
Fe	1,477	234,75	0,677	0,0063	0,9999
Fe + 6VC	1,485	325,15	0,673	0,0045	0,9998
Fe +15VC	1,377	193,6	0,726	0,0071	0,9996

La constante a est sensiblement égale à la porosité initiale de la poudre comme le montre ce qui suit:

Pour le fer $d_o = 2,75\text{g/cm}^3$	et $p_o = 1 - \frac{d_o}{d_c} = 0,65$
fer + 6VC $d_o = 2,6\text{g/cm}^3$	$p_o = 1 - \frac{d_o}{d_c} = 0,664$
fer +15VC $d_o = 2\text{g/cm}^3$	$p_o = 1 - \frac{d_o}{d_c} = 0,735$

Dans la figure (3.11), la constante C est égale à $\frac{V_0 - V}{V_0}$, en coordonnées (P/C,P); $\frac{1}{a}$ représente la pente et $\frac{1}{ab}$ l'ordonnée à l'origine.

Les diverses relations testées rendent toutes compte de l'aptitude à la compression des mélanges (Fe + xVC), toutefois la relation de KAWAKITA donne les corrélations les meilleures pour le domaine de compression étudié s'étendant de 400 à 1000 MN/m².

Fig. 3.12 : Densités après frittage en fonction du taux de compaction .

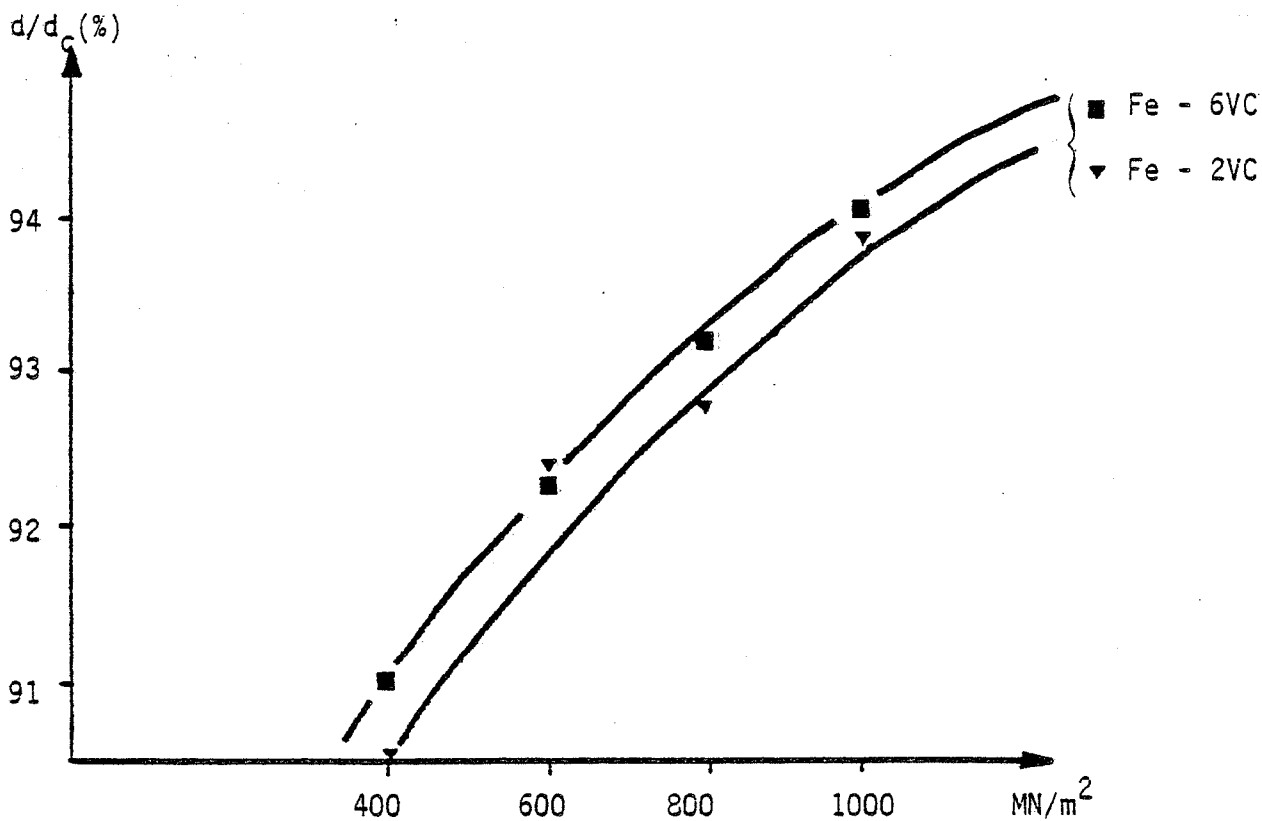
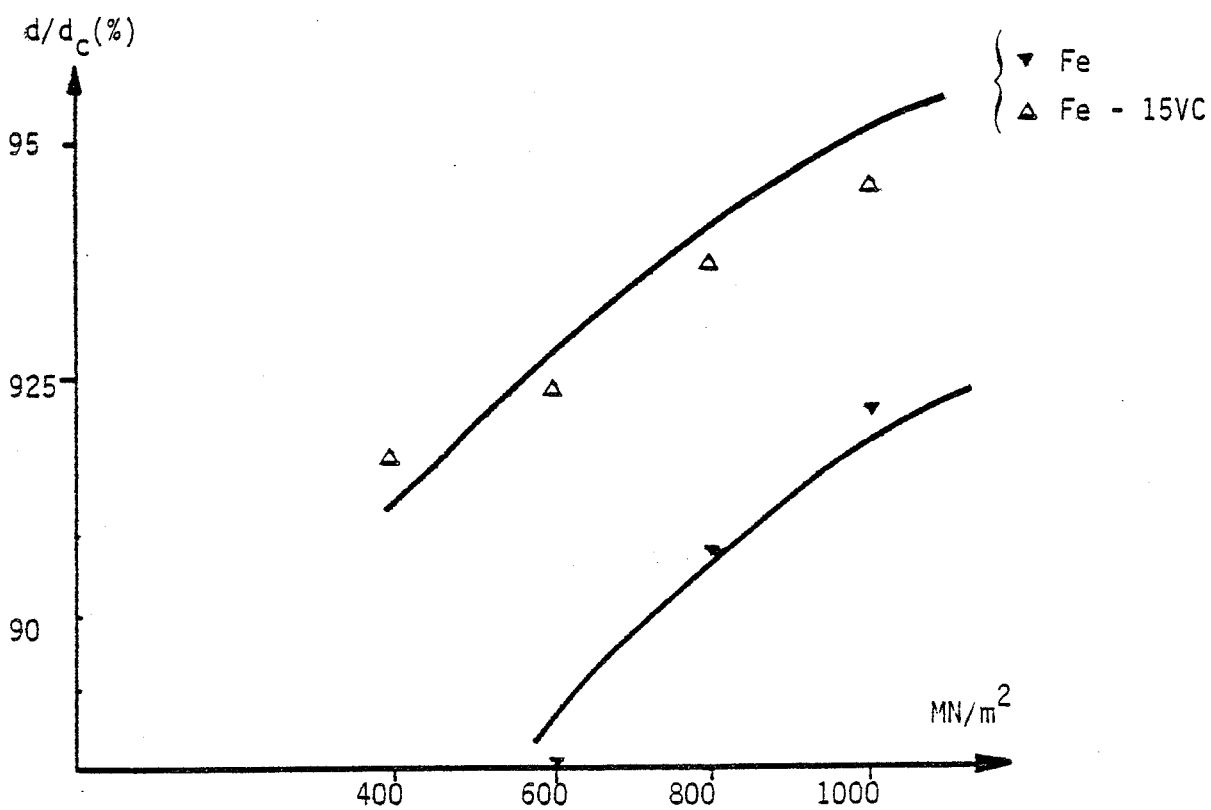


Fig. 3.13



3.3.5 Résultats expérimentaux sur le frittage des mélanges de type Fe + VC

Les conditions de frittage pour toutes les compositions envisagées dans ce paragraphe sont les suivantes:

{ durée : 4 heures
atmosphère : H₂ + 1%CH₄
Température: 1200 °C

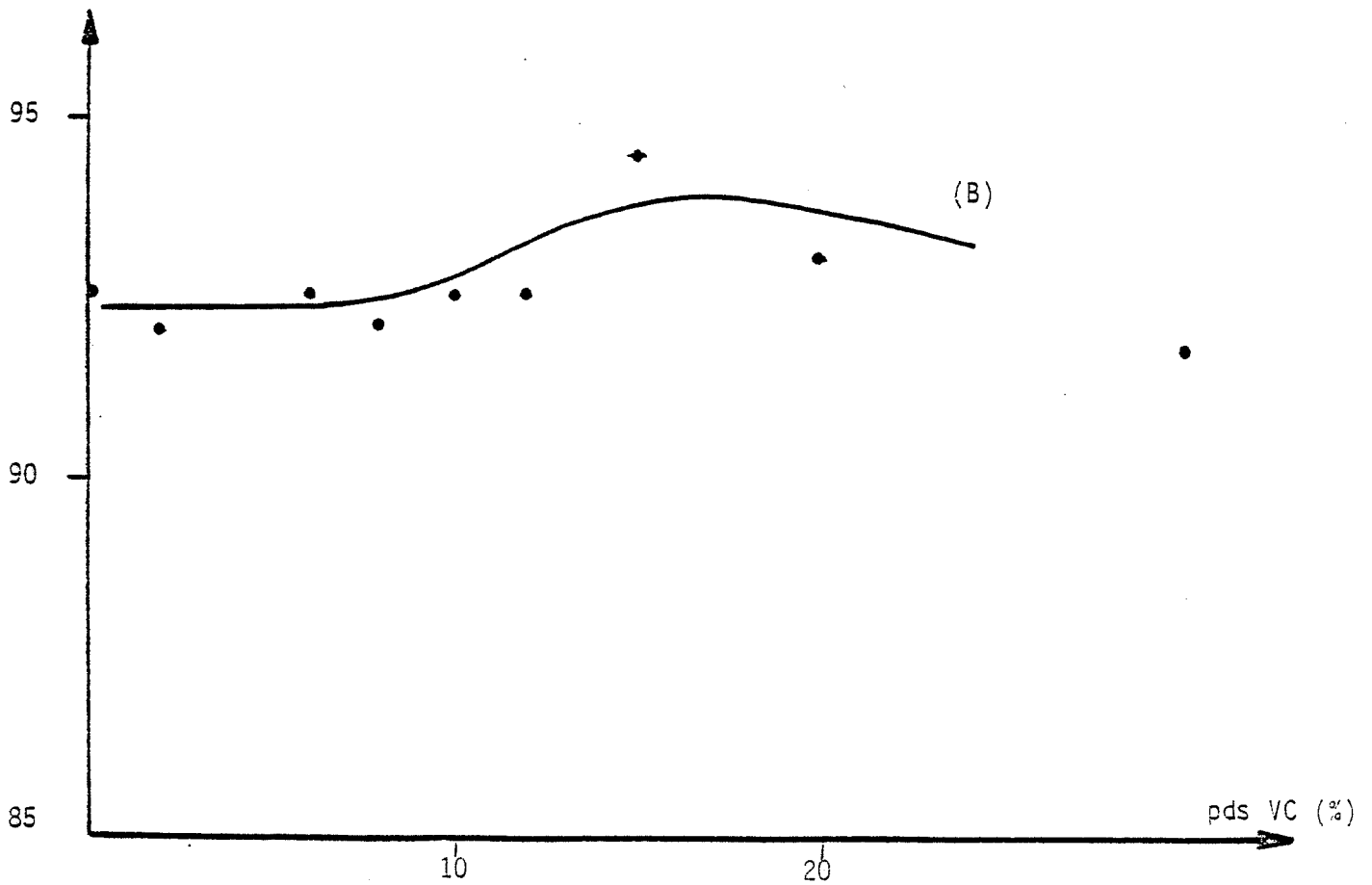
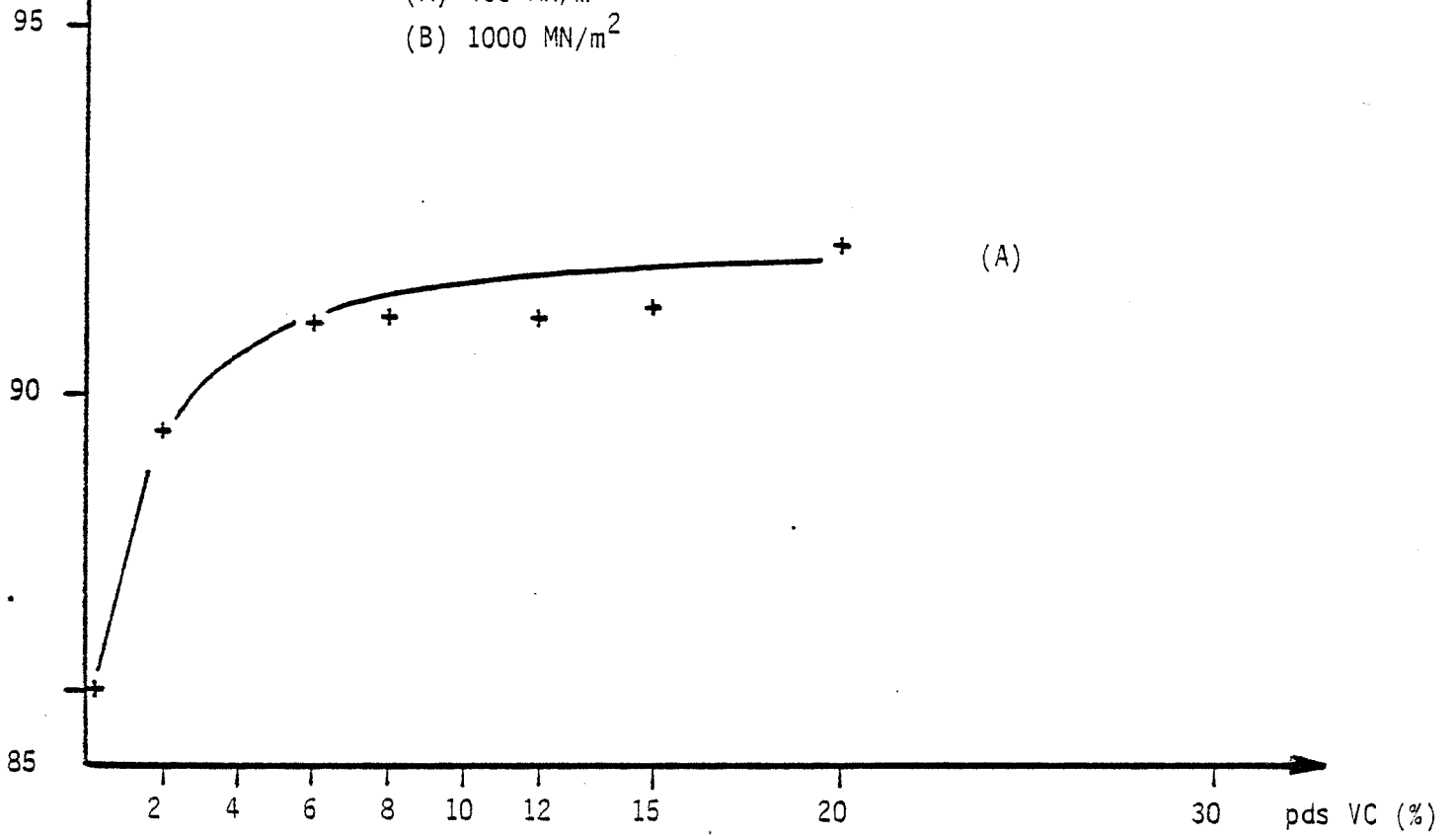
Les densités seront désignées par la lettre d, d_0 sera la densité du comprimé, d_c la densité théorique, d la densité après frittage. Nous avons indiqué sur les figures(3.12)et(3.13)l'évolution de la densité après frittage en fonction du taux de compaction. La densité relative finale évaluée à l'aide des valeurs du tableau (3.1)augmente évidemment avec le taux de compression de l'échantillon, toutefois, on observe l'existence de compositions plus propices au frittage. Malgré la faible température de traitement utilisée,l'aptitude au frittage est encore importante jusqu'à des teneurs de l'ordre de 50% en VC. Ce fait peut être relié ,ainsi que nous l'avons précisé au § 3.1.1. à la déviation importante de la stoechiométrie de VC et à l'existence de concentrations appréciables de lacunes sur le réseau non métallique. Les courbes(3.14)indiquent l'évolution de la densité après frittage en fonction de la teneur en pds de VC. L'évolution initiale de la courbe varie légèrement suivant le taux de compression, mais de manière générale, on observe une augmentation du rapport d/d_c , lorsque la teneur en carbure augmente. La courbe passe par un maximum de l'aptitude au frittage dont la composition, on le voit dépend du taux de compression. Ce plateau est toutefois assez élevé vers des teneurs en carbure de l'ordre de 12 à 15% en poids. D'ailleurs , si l'on tient compte du retrait effectif, on s'aperçoit que ce plateau se situe entre 15 à 20% pds VC. Par retrait effectif, nous entendons la grandeur $(d - d_0)/d_c$ qui permet de tenir compte du fait que tous les échantillons n'ont pas la même densité initiale. Dans cette représentation(3.15),l'amélioration du frittage vis-à-vis du fer pur est encore accentuée par le fait que c'est ce dernier qui possède les densités initiales les plus élevées.

d/d_c (%)

Fig. 3.14 : Densité après frittage en fonction de la teneur en carbure de vanadium.

(A) 400 MN/m²

(B) 1000 MN/m²



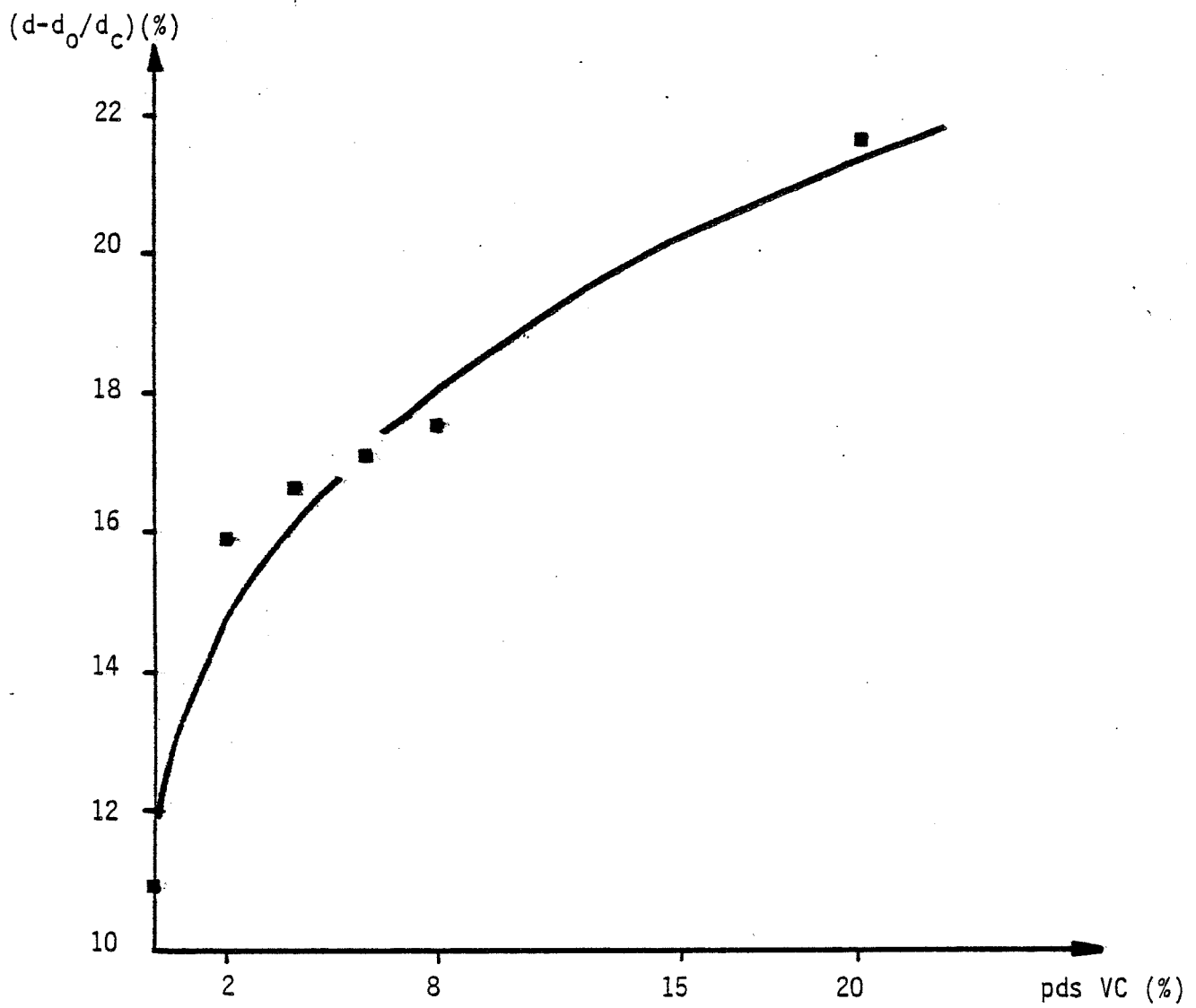


Fig. 3.15 : Retraits effectifs des composés (Fe + VC).

3.3.6 Mesures de dureté des alliages Fe + VC

Il nous a paru intéressant de mesurer la dureté Vickers d'échantillons à teneurs en carbure de vanadium croissantes et de la comparer à celle du fer pur fritté. Le choix de cet essai simple est également motivé par la forme des éprouvettes (cylindres de diamètre 10mm et de hauteur 6 à 10mm) qui ne permet pas des essais mécaniques tels que la traction ou la résilience.

Pour ces mesures, les échantillons frittés ont été enrobés, puis polis au papier et au diamant (3μ). Les essais ont été effectués sous une charge de 98 N. Chaque valeur est le résultat d'au moins cinq empreintes.

De nombreux auteurs (52) ont proposé des relations exprimant la dureté de matériaux durs (type Co-WC) en fonction de paramètres caractérisant la matrice et les carbures. Dans cette étude, nous utiliserons quelques unes de ces formules afin de les comparer à nos valeurs expérimentales.

Sur la figure(3.16), nous avons représenté plusieurs courbes, la droite ① a été calculée à partir de nos valeurs dans l'approximation linéaire.

$$H = \% \text{ pds VC} \cdot m + b \quad (3.1)$$

H représente la dureté, m et b sont deux paramètres à déterminer. La méthode des moindres carrés fournit les valeurs suivantes:

$$m = 8,77$$

$$b = 113$$

$$r = 0,98$$

r représente la corrélation. La courbe ③ représente la loi des mélanges.

$$H = V_{VC} H_{VC} + V_m H_m \quad (3.2)$$

où V_{VC} = fraction volumique de VC

H_{VC} = dureté Vickers de VC

V_m = fraction volumique de la matrice

H_m = dureté de la matrice

la droite est tracée avec les valeurs $H_{VC} = 2000 \text{ kg/mm}^2$ et $H_m = 80 \text{ kg/mm}^2$.

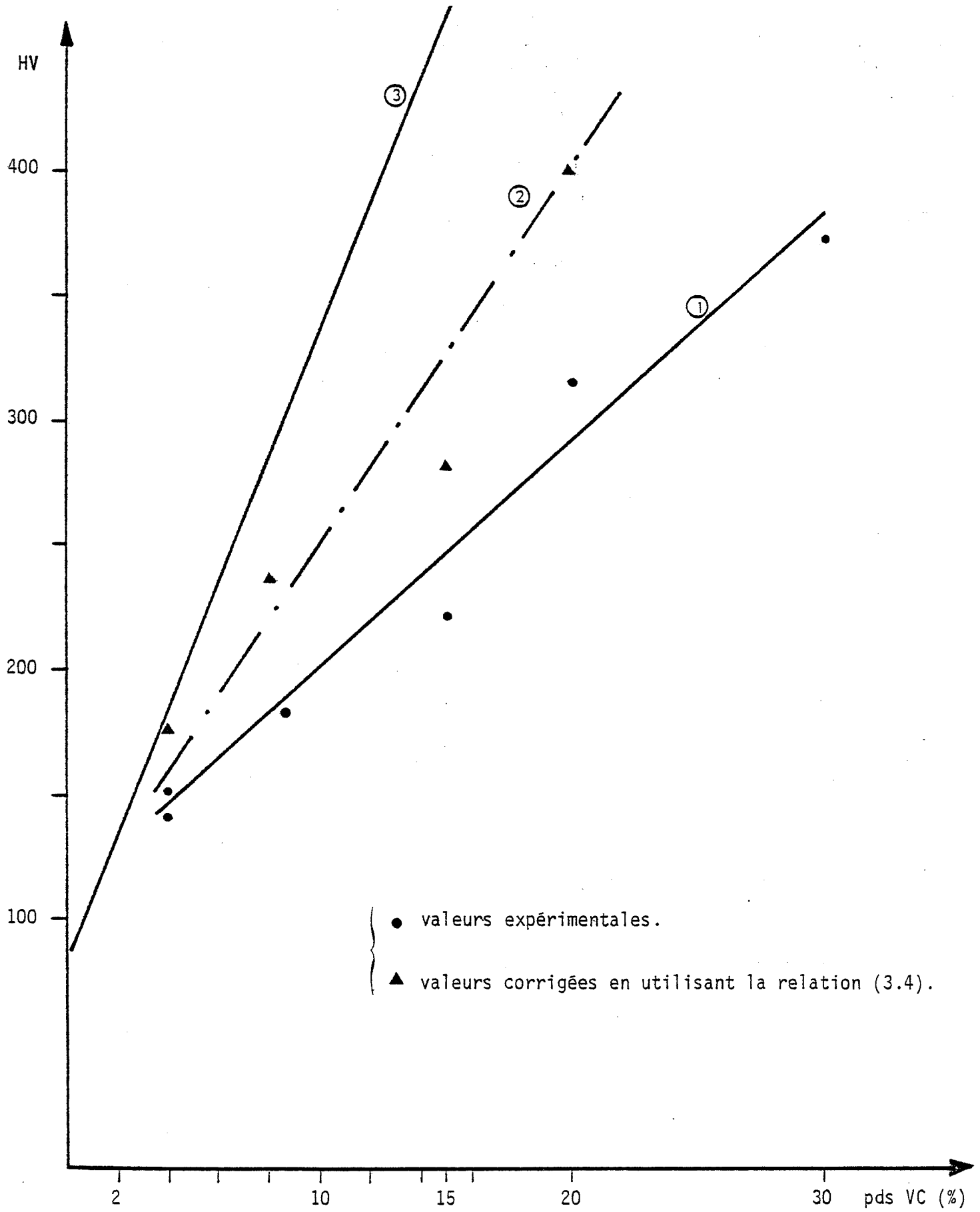


Fig. 3.16 : Duretés Vickers des alliages (Fe + VC).

La relation précédente existe également sous une forme plus complexe: (67)

$$H = H_{VC} V_{VC} C + H_m (1 - V_{VC} \cdot C) \quad (3.3)$$

dans laquelle C représente la contiguité de la phase carbure. Une méthode de détermination de la contiguité de la phase carbure se trouve en (63).

D'autre part, en (51) on propose une relation liant la porosité et la dureté:

$$H = H_0 (1 - k P^{2/3}) \quad (3.4)$$

dans cette relation:

k = constante

H₀ = dureté du corps non poreux

P = porosité

Pour le fer carbonyle, k est voisin de 1 (68)

La droite (2) est la représentation de la relation (3.4)

On constate que la dureté du corps dépourvu de porosités se trouve en dessous de la courbe 3 représentant la loi des mélanges.

Les duretés observées sont des fonctions croissantes de la teneur en carbure ajouté. Toutefois une relation telle que (3.2) applicable au cas des carbures durs frittés de type Co-WC ne donne pas de bons résultats dans le cas de nos composés.

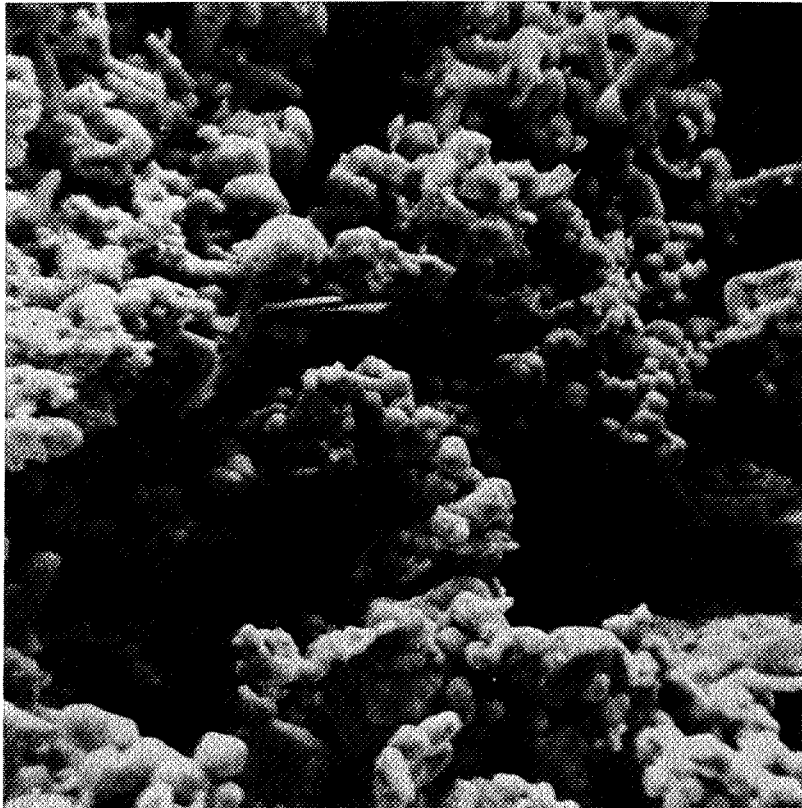


Photo 2 : Poudre de carbure de tungstène.

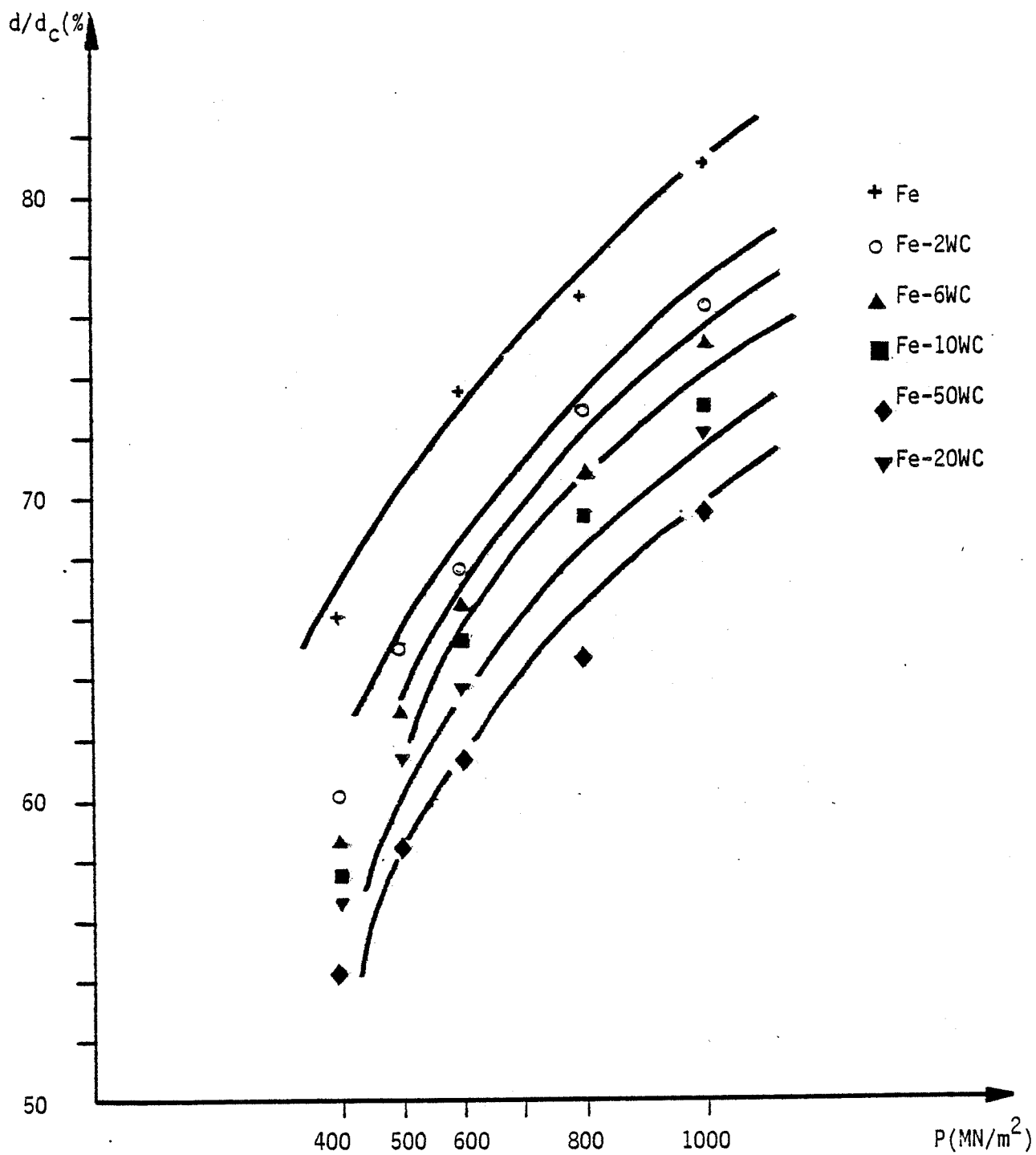


Fig. 3.17 : Aptitude à la compaction des composés (Fe + WC)

3.4 MELANGES A BASE DE FER ET DE CARBURE DE TUNGSTENE

3.4.1 Généralités

Nous avons étudié également des composés contenant du carbure de tungstène à la place du carbure de vanadium. Les compositions réalisées vont de 2 à 50% en poids.

Le tableau qui suit , donne quelques propriétés de la poudre de WC utilisée.

La photo prise au M.E.B (2) montre l'aspect de cette poudre.

Composition Carbone total = 6,13

 Carbone libre ≈ 0,01

Granulométrie : diamètre de grain moyen Fisher: 2,1 μ m

Le plan suivi pour cette étude , est identique à celui que nous avons utilisé dans l'étude des alliages Fe + VC, c'est pourquoi , dans les paragraphes suivants, nous indiquons immédiatement les résultats expérimentaux sans rappeler la signification des paramètres ni celles des figures s'y rapportant.

3.4.2 Compression des alliages Fe + WC

L'aptitude à la compression des alliages Fe + WC est inférieure à celle du fer. Contrairement à ce qui se passait pour VC, la densité décroît régulièrement après compaction au fur et à mesure que la proportion de WC augmente. La Fig.(317)présente les résultats expérimentaux.

3.4.2.1 Utilisation de la relation de Heckel

Les résultats des densités après compactage de certains alliages Fe + WC sont rassemblés dans le tableau ci-après:

P MN/m ² \ % pds WC	2	6	10	15	20	50
	400	60	58,5	57,3	56,6	54,1
500	65,3	63		61,4	58,2	53
600	67,7	66,5	65,3	63,6	61,3	
800	72,7	70,7	69,4		64,4	
1000	76	75	73	72,2	69,3	

La relation de Heckel donne encore ici une description satisfaisante des résultats expérimentaux. Toutefois, la corrélation est légèrement moins bonne que dans le cas des alliages Fe + VC.

Tableau (34): utilisation de la formule de Heckel

Poudres	K x 10 ² (MN/m ²)	A	Coefficient de corrélation
Fe + 2WC	0,083 ± 0,008	0,621	0,992
Fe + 6WC	0,082 ± 0,005	0,576	0,995
Fe+ 10WC	0,075 ± 0,008	0,575	0,992
Fe +15WC	0,071 + 0,005	0,573	0,995

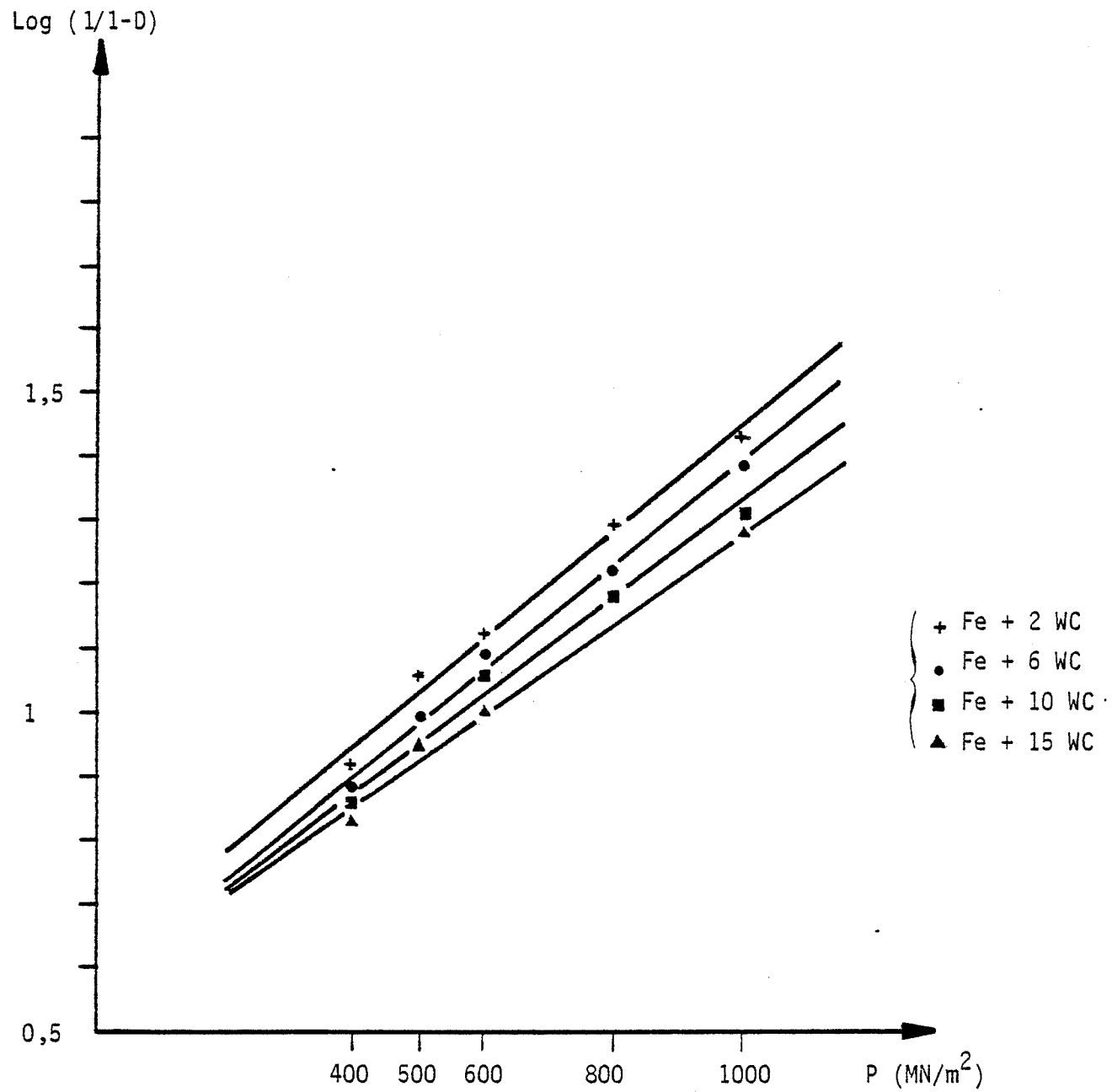
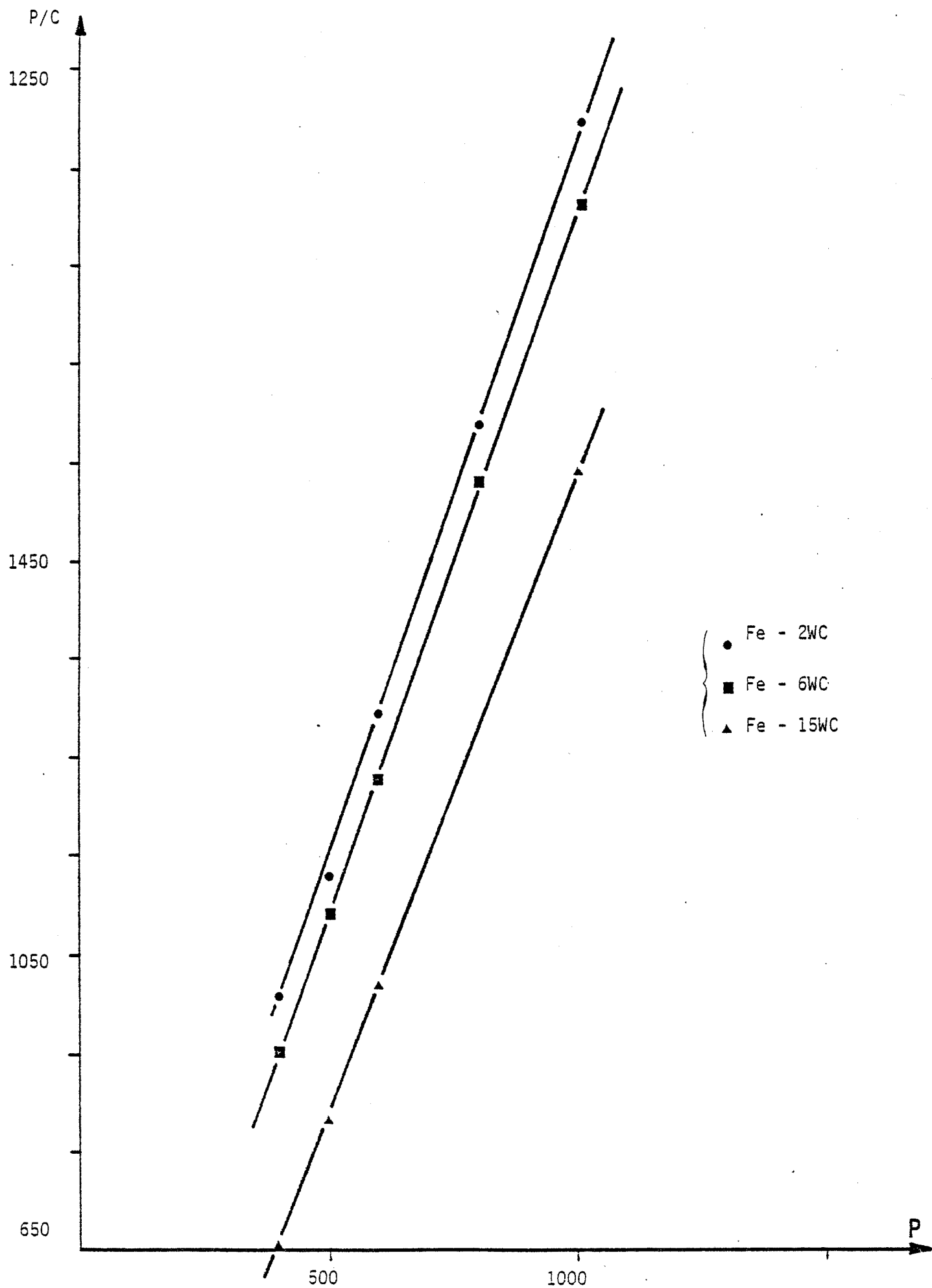


Fig. 3.18 : Représentation de la relation de Heckel.

Fig. 3.19 : Utilisation de la formule proposée par Kawakita.



3.4.2.2 Utilisation de la relation de Brackpool et de Kawakita.

Les résultats expérimentaux pour les relations de Brackpool et de Kawakita sont représentés pour trois compositions sur les tableaux ci-dessous. L'accord entre l'expérience et la relation de Kawakita est encore remarquable (Fig. 3.19).

a) Relation de Brackpool

Composés	K	n	Corrélation
Fe-2WC	782	-1,11	0,994
Fe-6WC	824	-1,12	0,995
Fe-15WC	162	-0,92	0,997

b) Relation de Kawakita

Composés	1/a	1/ab	a	b	Corrélation
Fe-2WC	1,49	301	0,67	0,0049	0,9996
Fe-6WC	1,44	274	0,69	0,0052	0,9998
Fe-15WC	1,31	129	0,76	0,010	0,9999

3.4.3 Frittage et dureté des alliages (Fe-WC)

Les conditions expérimentales sont identiques à celles des constituants (Fe-VC). Les densités maximum atteintes sont du même ordre de grandeur (94%) que pour les mélanges (Fe-VC).

On remarque cependant ici l'existence d'un maximum bien marqué vers 10% pds WC suivi d'une chute assez rapide des densités pour des teneurs plus élevées. Ce fait est d'ailleurs la différence la plus importante de l'aptitude au frittage entre les composés du type (Fe-VC) et (Fe-WC).

La figure (3.21) présente la dureté Vickers (charge 98N) en fonction de la teneur en poids de WC. L'écart figurant pour chaque composition correspond aux échantillons compactés à 400 et à 1000 MN/m², ainsi pour la composition Fe - 20 WC on va de 290 à 320 HV suivant que le taux de compression de l'échantillon s'élève à 400 ou à 1000 MN/m².

3.5 OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES.

3.5.1 Généralités

Avant observation, les échantillons sont polis jusqu'au papier "600" puis à la pâte diamantée 3μ et ensuite 1μ . Il apparaît après un certain temps de polissage au diamant de nouvelles rayures dues à de petits arrachements de carbures. Il n'a donc pas été possible d'obtenir dans tous les cas un état de surface très net. Nous avons également essayé le polissage électrolytique, mais il produit généralement une exagération de la porosité résiduelle, c'est la raison pour laquelle, nous ne l'avons pas utilisé. Dans certains cas, notamment pour les échantillons à forte teneur en carbure, nous avons effectué un léger polissage à l'alumine 8000 \AA . Les attaques chimiques ont été faites au nital 10% avec des durées variant de 5 à 30 secondes. Les constituants que nous avons observés se caractérisent par la présence de deux phases bien distinctes: la matrice et la phase carbure. Pour de tels constituants, il existe des représentations schématiques (Fig. 3.22) ainsi qu'un certain nombre de paramètres d'origine topologique (69,70) pouvant caractériser les structures observées. Désignons par A et B les deux constituants en présence et considérons les paramètres suivants: - f_A , f_B les fractions volumiques

$$- C_{ij} = \frac{\sum A_{ij}}{V} \text{ (m}^{-1}\text{) les concentrations en surface, } \sum A_{ij}$$

désignant la somme des surfaces d'un type donné dans le volume V. Cela conduit aux deux nouveaux paramètres :

$$- \Delta = \frac{C_{BB}}{C_{AA}} \text{ et}$$

$$- \delta = \frac{C_{AB}}{C_{AA}} \text{ qui fournit une indication sur l'état de dispersion}$$

d'une phase.

3.5.2 Mélanges du type (Fe - WC)

Les structures observées sont toujours du type III (Fig. 3.22) avec des possibilités intermédiaires lorsque la fraction volumique de la phase carbure f_C augmente. La photo (3) qui représente un échantillon de composition (Fe - 10WC)

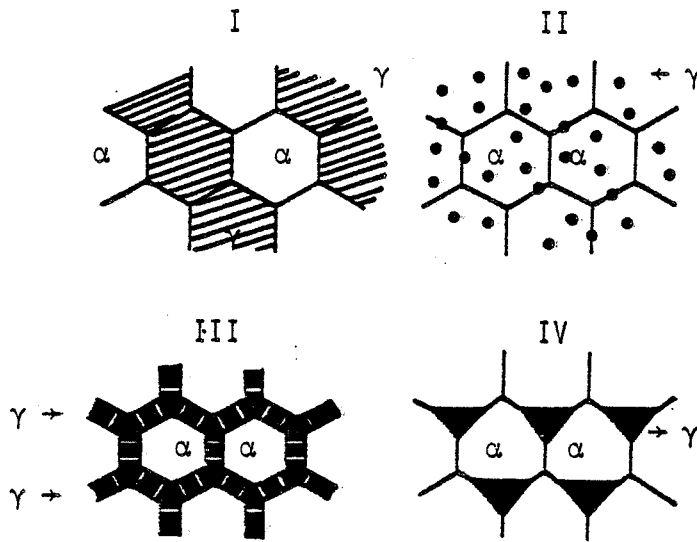


Fig. 3.22 : Représentations schématiques de microstructures biphasées (69)

montre très nettement la présence de carbures aux joints de grains; cette structure peut se caractériser par:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta = \infty \\ 0 < f_c < 1 \end{array} \right.$$

On remarque sur cette photo la présence de petits pores sphériques à l'intérieur de certains grains. Pour de tels pores intragranulaires, la disparition n'a pas eu le temps de se faire avant le début de la recristallisation. On peut alors envisager qu'ils s'éliminent sous l'effet d'un processus diffusif suivant une loi du type: (71)

$$R = R_0^3 - \frac{6 D \gamma \Omega}{kT} t$$

- où :
- R_0 : rayon initial du pore
 - D : coefficient d'autodiffusion volumique
 - γ : énergie superficielle
 - Ω : volume atomique.

Signalons à cet effet que si l'on désire obtenir un corps dépourvu de porosité, il faudrait réaliser le frittage de telle sorte que le phénomène de densification soit bien distinct de celui de la recristallisation (72,73). Ceux des pores se trouvant tout de même encore à l'intérieur de grains pourront être supprimés par une transformation mécanique intermédiaire, dont le but est de créer un réseau de dislocations au voisinage de ces pores. Lorsque la proportion de carbure de tungstène augmente jusqu'à 20% pds, on aboutit à la structure observée sur les photos (4). Elles se caractérisent par une très abondante présence de carbures aux joints ainsi qu'à l'existence de zones présentant des carbures aux formes un peu plus arrondies.

Les carbures présents au joint sont allongés et parallèles au plan du joint ou bien présentent des excroissances dans une direction approximativement perpendiculaire au joint. Lorsque la teneur en phase carbure augmente encore, la porosité devient très importante et la parenté des constituants (Fe-WC) avec une structure de type III (Fig. 3.22) devient moins évidente.

3.5.3 Mélanges du type (Fe - VC)

L'aspect de ces composés se distingue très nettement des précédents. On observe dans ce type d'échantillons une dispersion du type II (Fig. 3.22), avec de petits carbures aux formes très arrondies situés soit dans les grains, soit aux joints de grains, dans ce dernier cas, le carbure de vanadium n'épouse pas la forme du joint. A l'aide des paramètres introduits précédemment une telle structure se définit par :

$$\begin{cases} \Delta \approx 0 \\ 0 < f_c < 1 \end{cases}$$

3.6 CONCLUSIONS SUR LA COMPRESSION ET LE FRITTAGE DES MELANGES (Fe-VC) ET (Fe-WC).

L'étude de la compression et du frittage des composés binaires (Fe-VC), (Fe-WC) nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Pour la compression, nous avons testé trois équations reliant la porosité à la pression de compaction (400 à 1000 MN/m²). Celles-ci nous ont paru le mieux s'accorder avec nos composés (§ 3.3.4.2). L'ensemble de ces relations donnent des résultats satisfaisants. Toutefois, c'est la relation de KAWAKITA qui fournit la corrélation la meilleure. (Fig. 3.11, 3.19).

D'autre part, les courbes présentant le rapport d/d_c (d : densité après compaction, d_c : densité théorique) en fonction du taux de compaction et de la composition montrent que : (Fig. 3.7, 3.8 et 3.17)

a) Les densités des composés (Fe-VC) et (Fe-WC) sont toujours inférieures à

celles du fer pur.

b) pour des compositions comprises entre 2 et 10% pds VC, la densité après compaction ne dépend pas de la composition ; au-delà de ces teneurs, la densité diminue lorsque la proportion en VC augmente.

c) pour les composés (Fe-WC), la densité diminue régulièrement au fur et à mesure que la proportion de carbure de tungstène augmente. (Fig. 3.17)

- L'aptitude au frittage des composés (Fe-VC) et (Fe-WC) est très différente.

a) dans le cas (Fe-VC), l'aptitude augmente vis-à-vis du fer pur et présente un palier très large s'étendant entre 15 et 30% pds VC. L'étude dilatométrique du chapitre 4 qui suit montre d'ailleurs que cet effet persiste pour de plus fortes teneurs en carbure et que la décroissance de la courbe est lente pour rejoindre finalement le comportement du carbure de vanadium pur. (Fig. 3.14).

b) les composés (Fe-WC) révèlent un maximum net vers 10% pds WC suivi d'une chute rapide du rapport d/d_c . Pour des teneurs de l'ordre de 20% pds WC, on rejoint les mêmes valeurs du rapport d/d_c que dans le cas du fer pur. (Fig. 3.20).

L'ensemble de ces résultats de frittage montre donc un comportement fort différent des deux types de composés (Fe-VC) et (Fe-WC). Le maximum du rapport d/d_c se situe dans le cas des composés (Fe-VC) pour une teneur en poids environ double (20% pds) de celui des constituants (Fe-WC). Ces différences peuvent en partie être attribuées au fait que VC présente une concentration appréciable de lacunes dans le réseau métallique.

- Nous avons également procédé à des mesures de duretés Vickers (charge 98N) pour nos constituants et à cet effet, nous avons testé une relation reliant pour ce type de composé, la dureté de la matrice et la dureté des carbures par la formule :

$$H = H_{VC} V_{VC} + V_m H_m \quad (3.2)$$

$$\text{avec } \begin{cases} H_{VC} : \text{dureté du carbure} \\ V_{VC} : \text{fraction volumique de VC} \end{cases} \quad \begin{cases} V_m : \text{fraction volumique de matrice} \\ H_m : \text{dureté de la matrice} \end{cases}$$

cette courbe est représentée par la droite 3 sur la figure (3.16).

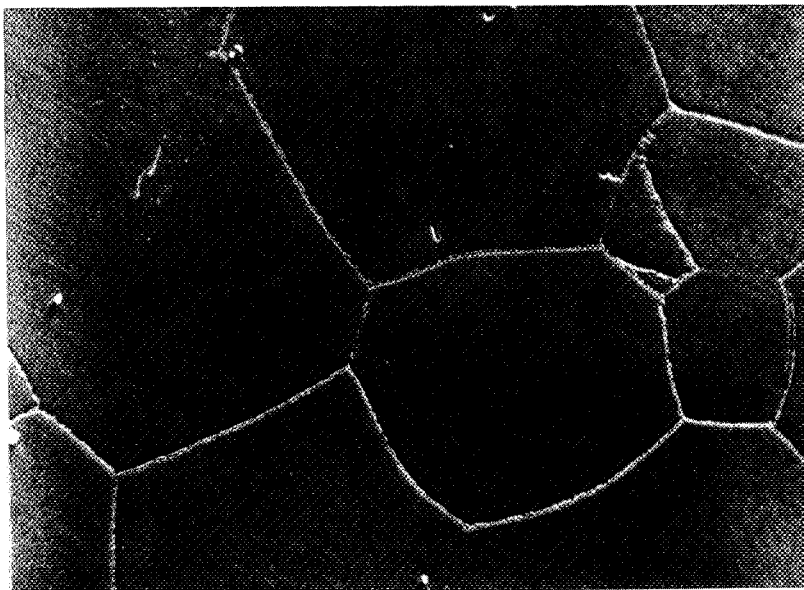
Les points expérimentaux reliés par la droite 1 sont situés en dessous des valeurs déduites de la relation précédente. Le fait d'imputer ce désaccord à la porosité résiduelle et de déterminer des valeurs corrigées de duretés par la relation :

$$H = H_0 (1 - k P^{2/3}) \quad (3.4)$$

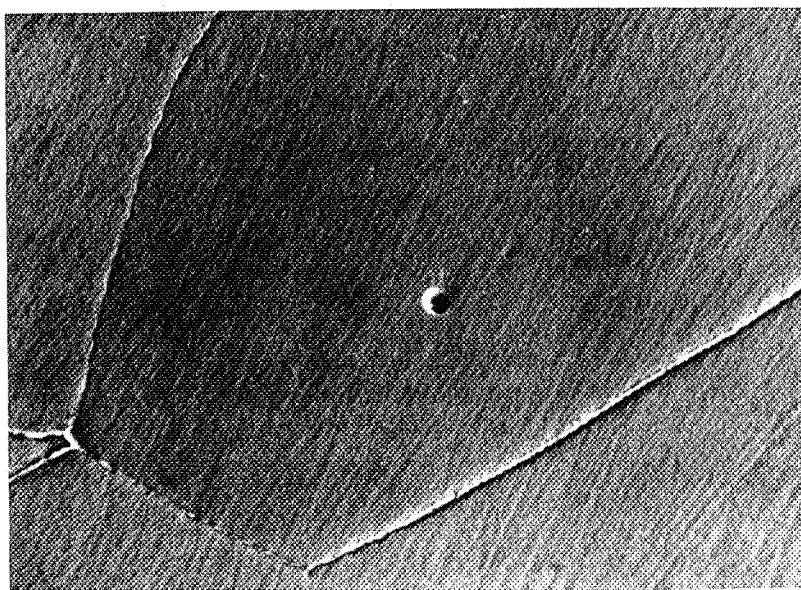
$$\text{avec } \begin{cases} H_0 : \text{dureté d'un corps sans porosité} \\ P : \text{porosité} \\ k : \text{constante} \end{cases}$$

permet d'augmenter les valeurs précédentes (droite 2) mais ne suffit pas à rétablir l'accord avec la relation (3.2) (p.81). La relation (3.2) ne rend pas compte de la dureté de nos constituants et l'utilisation de relations plus complexe de type (3.3) est sans doute nécessaire.

- L'aspect micrographique des deux composés (Fe-VC) et (Fe-WC) est également fort différent. Pour (Fe-VC), les carbures sont en grande partie dans les grains et de forme assez arrondie alors que pour (Fe-WC), ils sont situés principalement aux joints de grains et sont de forme très allongée. De plus, alors que pour (Fe-VC) subsiste le carbure VC, dans le cas des composés (Fe-WC), le carbure WC se transforme en un carbure de la forme M_6C . Cette transformation est complète en quelques heures pour des composés contenant moins de 20% pds WC. Pour des teneurs supérieures, des temps de maintien très longs sont nécessaires pour que la transformation soit complète.



(A) x 350

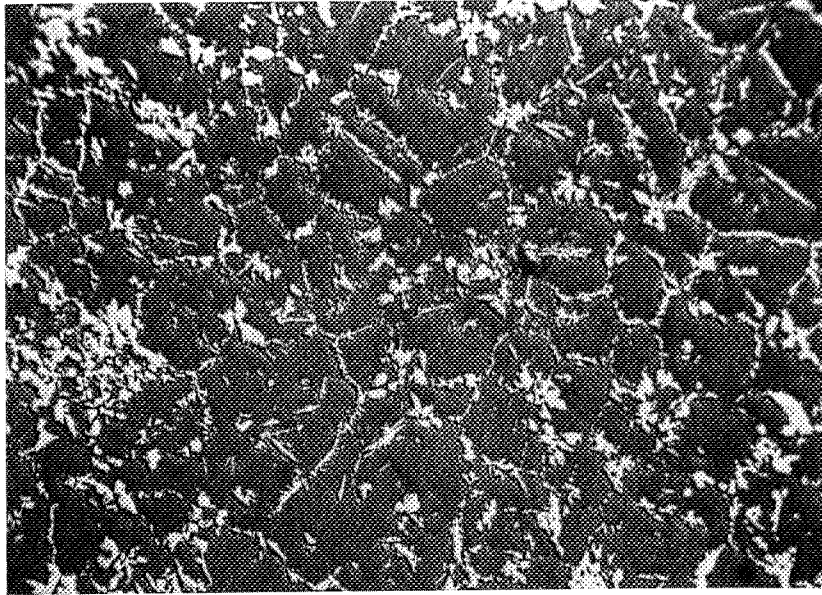


(B) x 900

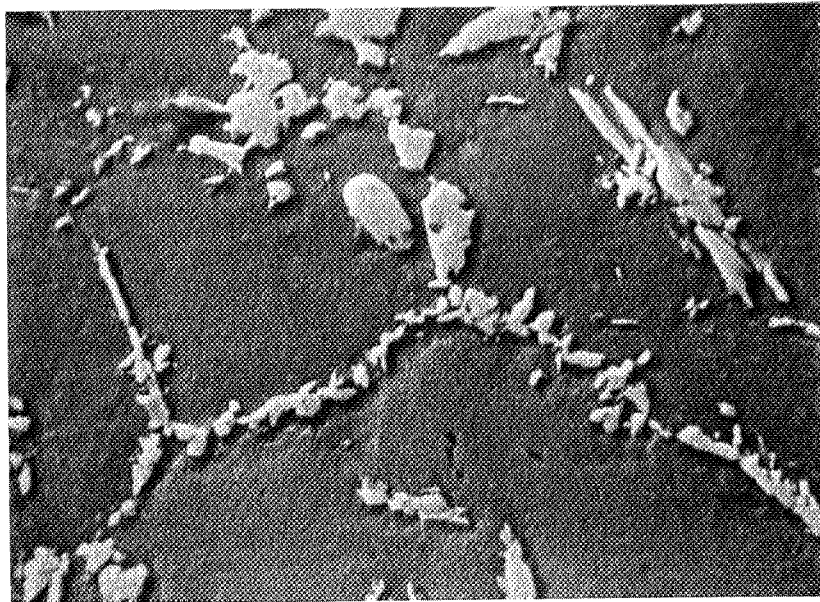
Photo 3 : (Fe - 10WC) fritté pendant 5 heures à 1200°C

(A) vue d'ensemble

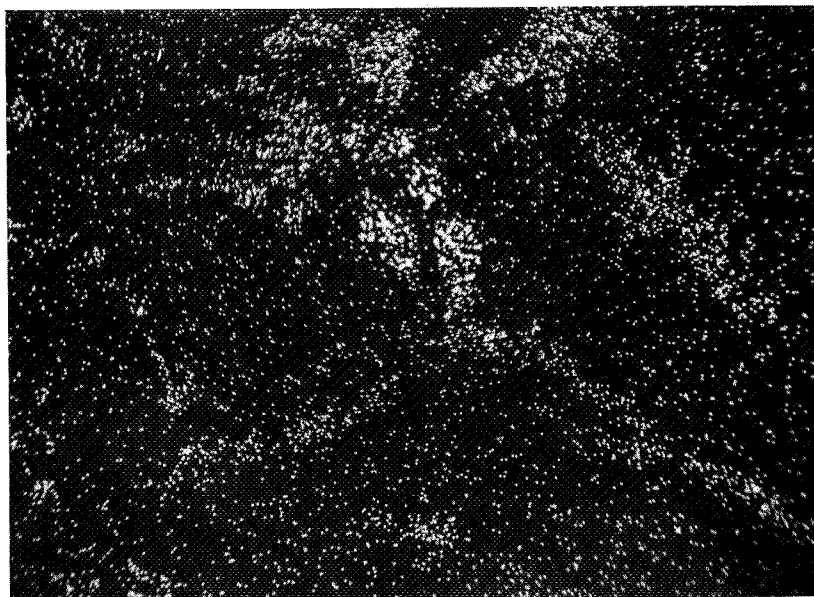
(B) détail d'un carbure aux joints.



(A) x 350

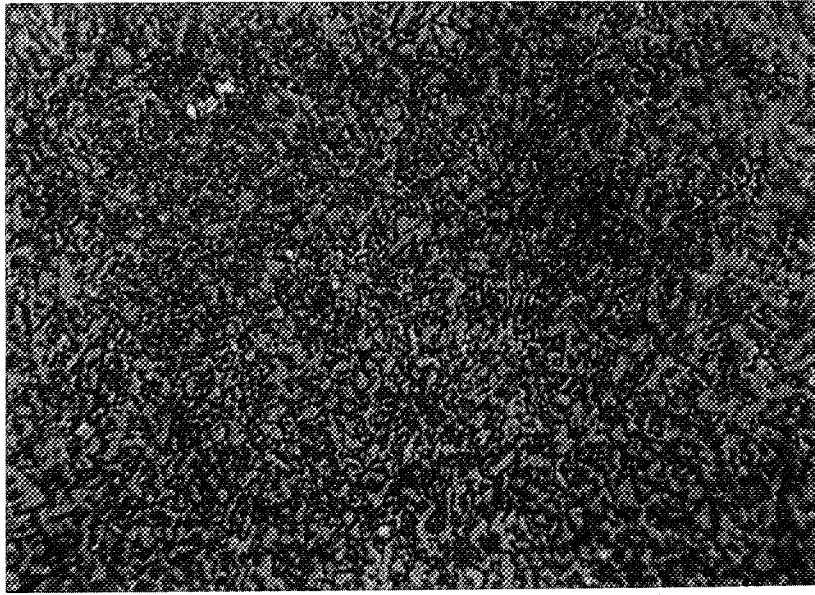


(B) x 1300

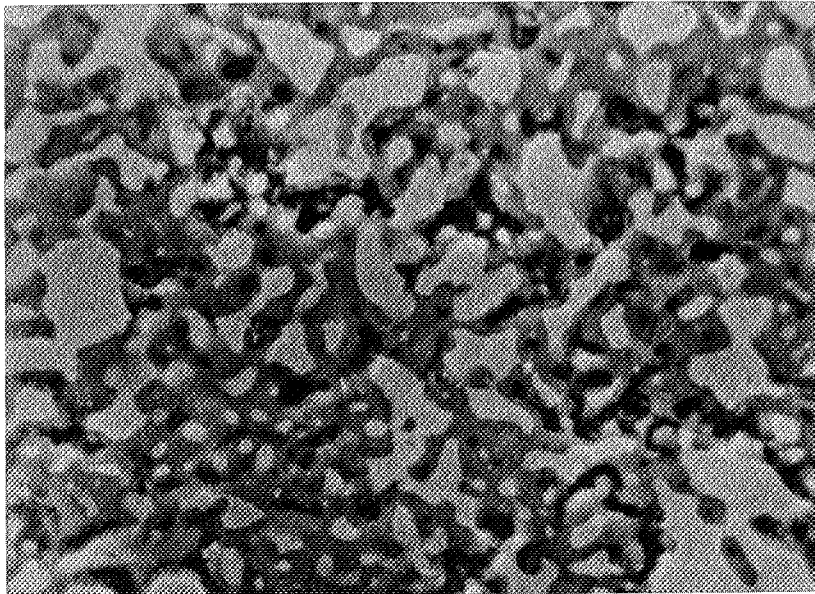


(C)

Photo 4 : (Fe - 20WC) fritté pendant 3 heures à 1200°C
(A) vue d'ensemble
(B) vue agrandie des carbures
(C) image X en tungstène.

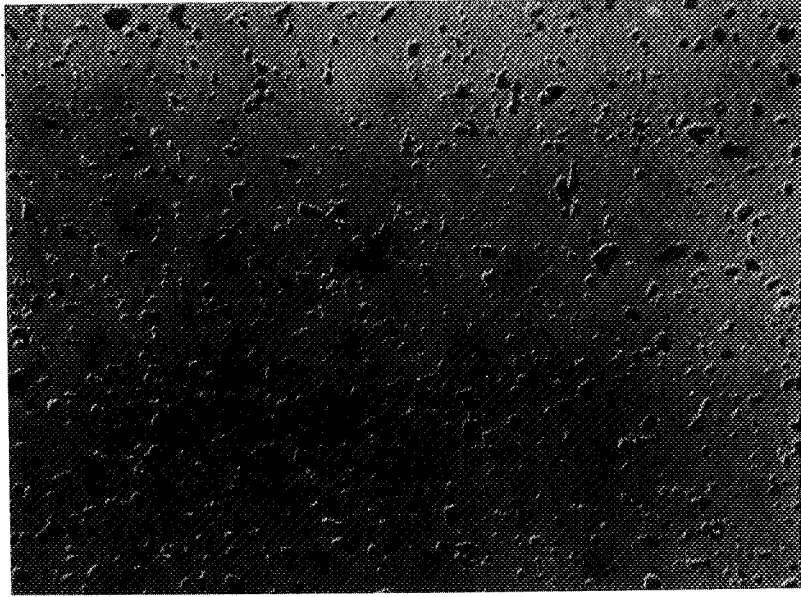


(A) x 350

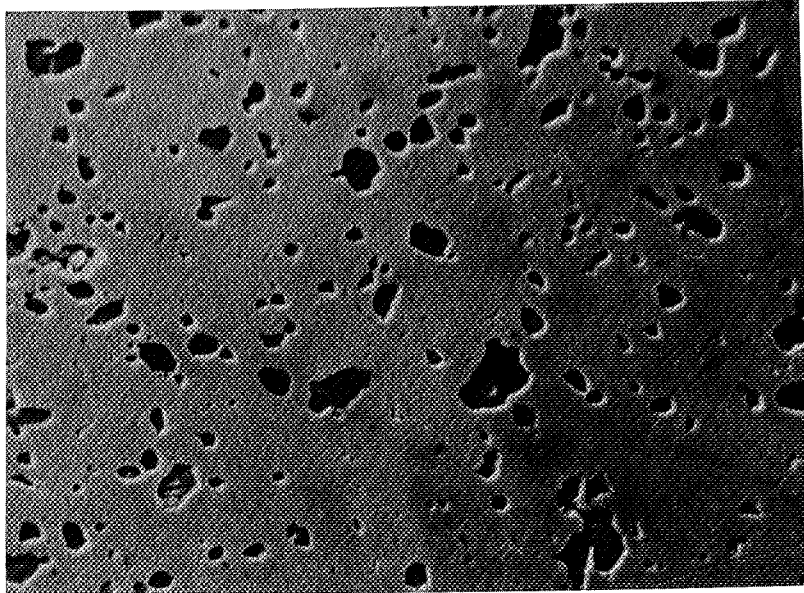


(B) x 1800

Photo 5 : (Fe - 50VC) fritté pendant 10 heures à 1200°C.

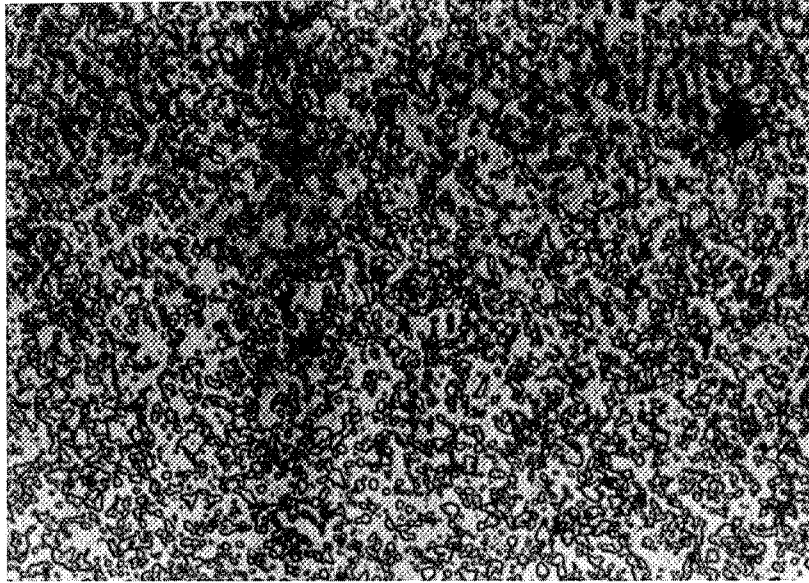


(A) x 350

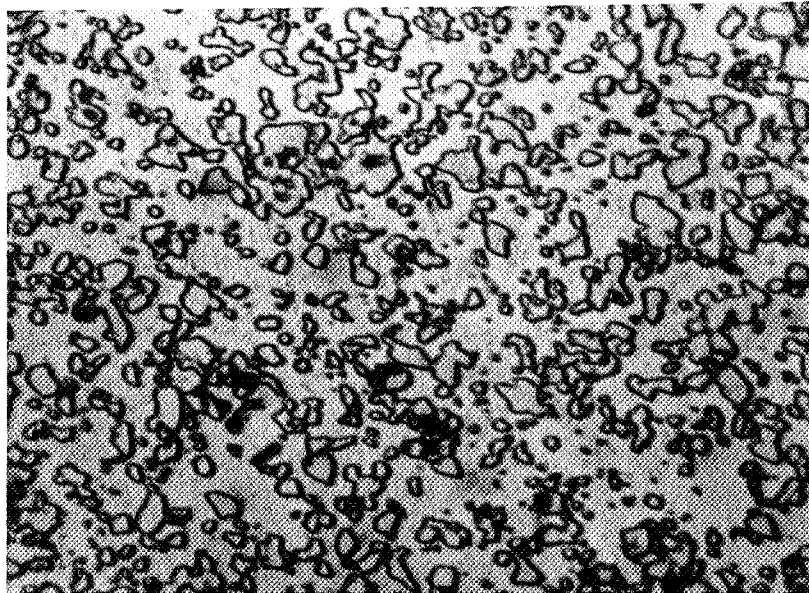


(B) x 900

Photo 6 : (Fe - 6VC) fritté pendant 5 heures à 1200°C.



(A) x 150



(B) x 400

Photo 7 : (Fe - 15VC) fritté pendant 5 heures à 1200°C.

3.7 MELANGES A BASE DE FER CONTENANT DU VC ET DU WC

3.7.1 Généralités, -----

Nous avons signalé dans l'introduction générale qu'il n'était possible d'augmenter la teneur en vanadium qu'en ajoutant celui-ci sous forme de carbure de vanadium. Il était alors logique d'ajouter d'autres éléments sous forme de carbures. L'étude consistait à étudier l'influence d'un, puis plusieurs carbures sur le frittage du fer. Nous allons dans ce qui suit étudier le frittage du fer en présence de VC et de WC.

L'emploi de carbures nous a ainsi permis de dépasser la limite de 8 à 10% de vanadium qui dans les poudres atomisées se caractérise par la formation de très gros carbures au refroidissement (74). D'autre part, le carbure de vanadium est intéressant en raison de ses propriétés spécifiques telles que dureté, stabilité ou résistance à l'usure (§ 3.1). Un autre facteur non négligeable entrant en jeu concerne le prix des matières premières utilisées: ainsi, pour fin 1979, le rapport des prix des éléments est indiqué ci-après: V/ Mo/ W = 1/ 1.7/ 1.6 (75). Cette remarque indique qu'il est souhaitable par exemple de remplacer une partie du carbure de tungstène par du carbure de vanadium, si cela ne nuit pas aux propriétés recherchées du produit. C'est une des raisons également qui nous a poussés à effectuer des mélanges à forte teneur en VC. Le frittage en phase solide se complique toutefois lorsque la proportion en phase carbure augmente et ce déjà pour des proportions supérieures à 10% pds dans le cas de WC (§ 3.4). Cependant, ainsi que nous le remarquons au § 3.5.6, une réactivité particulière entre VC et WC facilitera le frittage et ce pour des teneurs en carbures pouvant aller jusqu'à 40% pds.

3.7.2 Mise au point d'une composition de base -----

Des mélanges ont été effectués dans le dispositif décrit au § 1.2 . Leur durée est fonction de la composition et s'échelonne entre 20 et 48 heures.

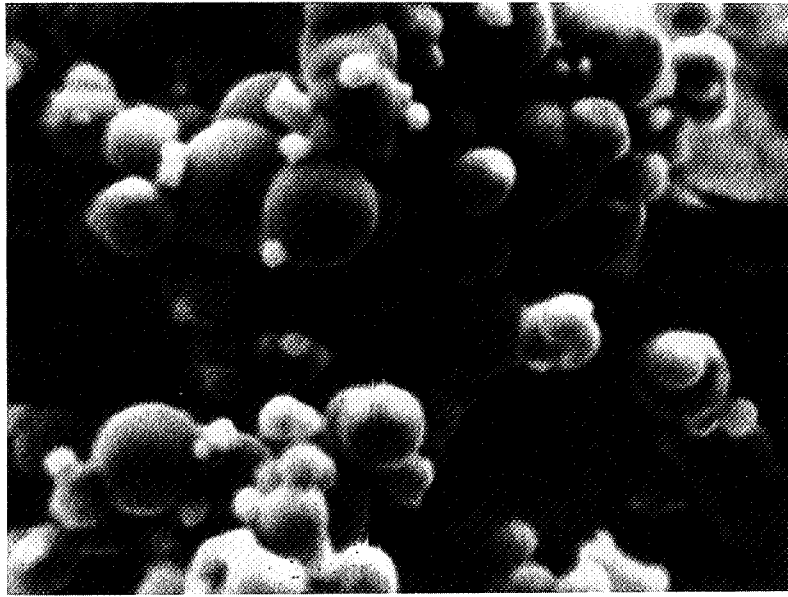


Photo 8 : Poudre de fer carbonyle

	Fe	C	H	O ₂
Analyse (%)	99,7	0,05/0,1	0,01/0,02	0,1/0,2
Granulométrie (ϕ moyen μ m)	5 - 10			

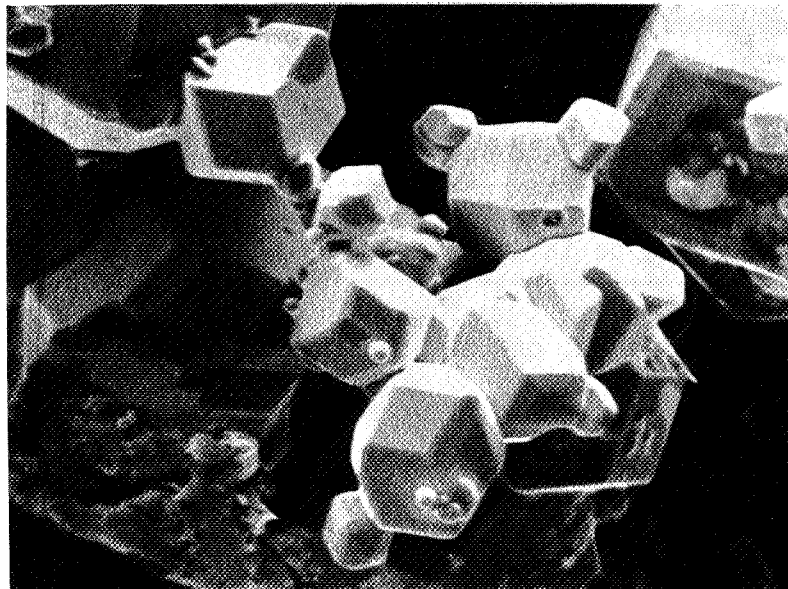


Photo 9 : Poudre de tungstène utilisée pour l'acier rapide de type M2

Les teneurs en carbures et en graphite ajoutés varient dans les gammes suivantes:

VC	WC	C	Fe
5 à 40% pds	6 à 12% pds	0.5 à 1.5% pds	Complément à 100%

Le carbone libre ajouté a une influence importante sur les duretés obtenues après trempe. De plus, il permet la réduction éventuelle de certains oxydes et donc de manière générale à supprimer l'oxygène résiduel.

La figure (3.23) montre l'évolution de la densité théorique en fonction de la teneur en VC ajoutée. La composition qui a finalement été retenue consistait en un mélange de 12% pds WC, 25% pds VC et 1% pds C. Les résultats pour 12% pds WC sont systématiquement supérieurs à ceux des mélanges à 6% pds WC. Pour VC, il est nécessaire d'ajouter de fortes teneurs; dans notre cas 25% pds, pour 30%, on n'observe pas d'amélioration ni au frittage ni sur la dureté; pour 40%, les deux propriétés précédentes se dégradent.

3.7.3 Le frittage. Influence de la température et du temps de maintien.

Importance de la densité initiale.

Les traitements ont été réalisés dans un four Adamel comportant un tube de travail en alumine pure, étanche à l'hydrogène jusqu'à 1300°C. Les meilleurs résultats ont été effectués dans une atmosphère constituée d'un mélange d'hydrogène et de méthane dans les proportions suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 : 99\% \\ \text{CH}_4 : 1\% \end{array} \right.$$

Les températures de frittage se sont échelonnées entre 1050°C et 1300°C. Les durées de frittage variant de 30mn à plusieurs heures et les taux de compaction allant de 200 MNm⁻² à 1000 MNm⁻².

Pour simplifier la dénomination de nos alliages, nous avons utilisé un code comportant 3 nombres . Le premier en caractère romain est un I ou un II selon la quantité 6 ou 12% pds WC que le composé contient. Le second et le troisième chiffre indiquent simplement les teneurs en poids de VC et de carbone libre. Les trois compositions dont nous présentons ci-après les résultats , se nomment respectivement dans ces conditions les :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{II} - 25 - 1 \\ \text{I} - 20 - 1 \\ \text{I} - 20 - 0.5 \end{array} \right.$$

Par exemple , le dernier composé contient 6% pds WC, 20% pds VC et 0.5% C.

L'aptitude au frittage a été mesurée à l'aide du paramètre $d(t, T, \tau)$

d , densité après traitement

t , durée du traitement isotherme

T , température de frittage

τ , taux de compaction

L'aptitude au frittage est bonne pour les trois compositions envisagées ainsi que pour toutes les combinaisons intermédiaires et ce pour des températures de frittage relativement basses ($< 1250^{\circ}\text{C}$), si l'on observe que l'on a mis jusqu'à 40% pds de carbures.

Commentons maintenant les figures (3.24), (3.25) et (3.26) qui représentent respectivement l'évolution de la densité en fonction de τ , T et t .

Le gain en densité est notable lorsque le taux de compaction passe de 200 à 400 MNm^{-2} (≈ 2 à 4 t/cm^2), ceci est d'ailleurs vrai pour toutes les compositions. Les teneurs en carbures les plus faibles fournissent évidemment les densités finales les plus élevées. Au-delà d'un certain taux de compression, on n'obtient plus de gain notable en densité. Il est à remarquer que les échantillons à bas carbone donnent de moins bons résultats que ceux contenant 1%, on observe d'ailleurs le même phénomène dans le cas des courbes $d = f(T)$. L'ordre des courbes est le même si l'on étudie l'évolution de la densité en fonction de la température de frittage.

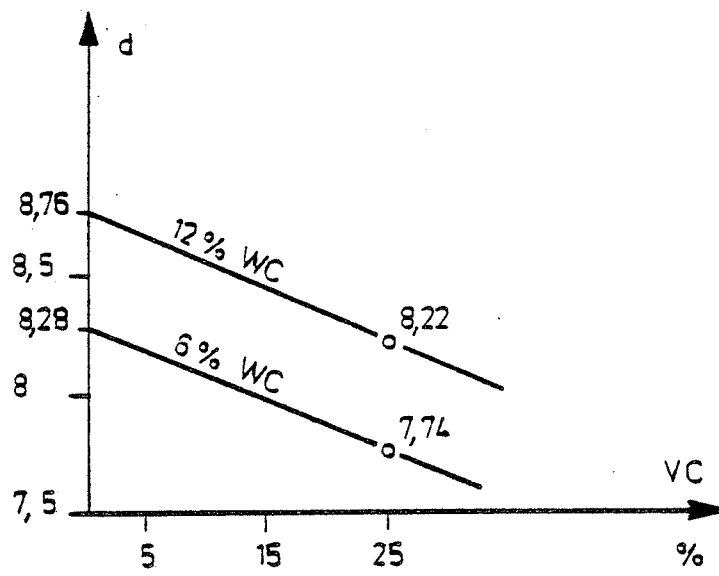


Fig. 3.23 : Evolution de la densité théorique en fonction de la teneur en VC .

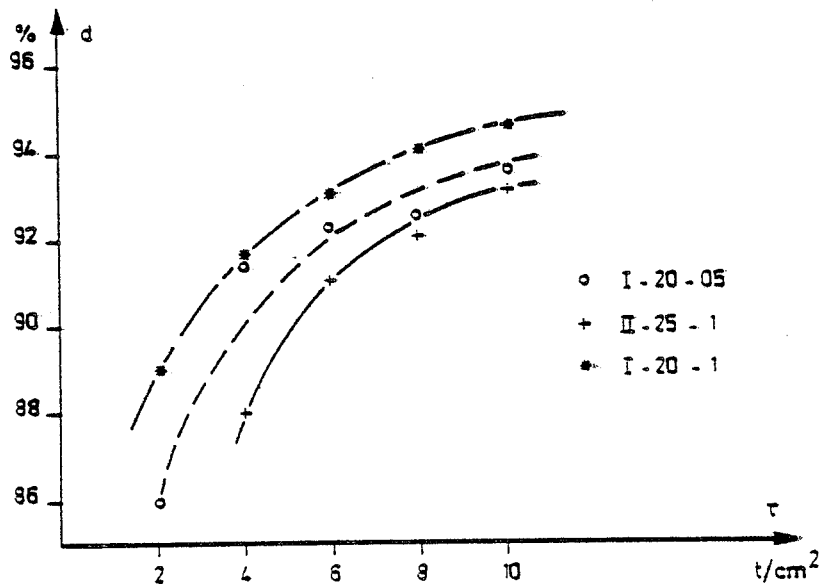


Fig. 3.24 : Effets du taux de compaction sur la densité après frittage (% dens. th.) .

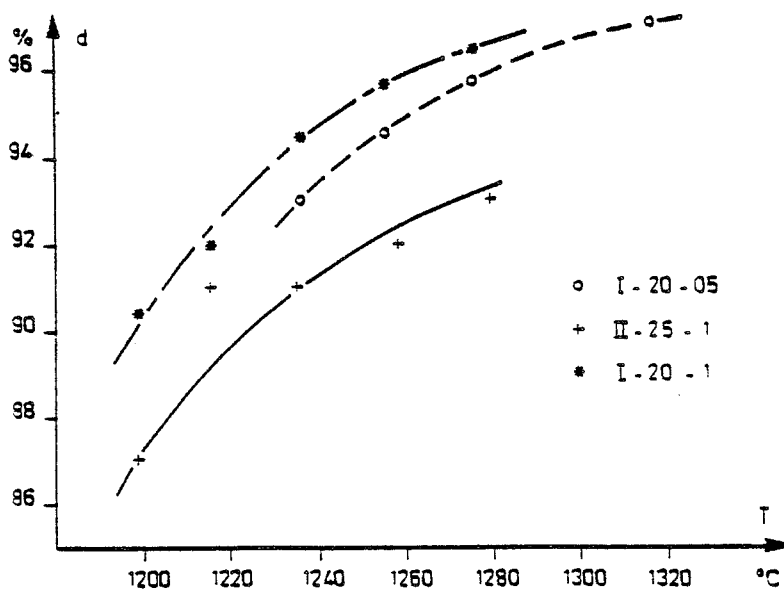


Fig. 3.25 : Influence de la température de frittage (3h) sur la densité .

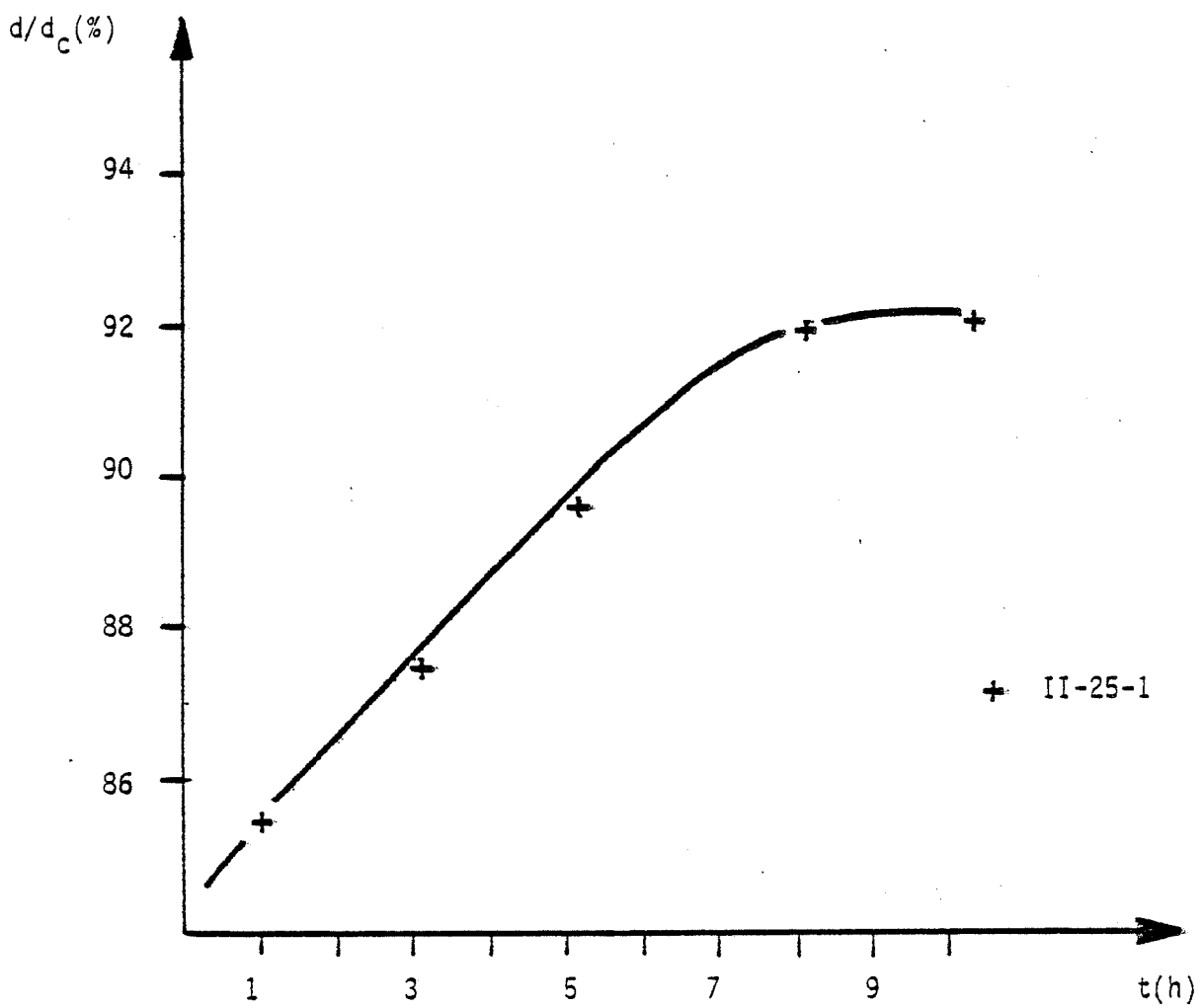


Fig. 3.26 : Densité relative en fonction du temps de maintien isotherme à 1200°C.

Pour les compositions I - 20 - 1 et I - 20 - 0.5, les densités sont de l'ordre de 96 à 97% après un frittage simple à 1280°C (la durée de ce traitement étant fixée à trois heures). Pour le II - 25 - 1, on n'obtient que 92 à 95% à 1280°C, une opération supplémentaire est nécessaire si l'on veut améliorer ce résultat . La durée de frittage agit de façon sensiblement linéaire sur le II - 25 - 1 jusqu'à 7 heures, ensuite , on atteint un palier et la densité ne varie plus alors que très lentement. La température envisagée ici est 1200°C et l'on peut remarquer que l'on aboutit à peu près à la même densité après 3 heures de traitement à 1280°C ou 8 heures à 1200°C.

3.7.4 Influence du rapport (%pds WC / %pds VC) sur l'aptitude au frittage

Afin d'obtenir des indications sur l'importance relative des deux carbures, nous avons étudié cinq mélanges en donnant au rapport WC / VC les valeurs suivantes:

9 , 2 , 1 , 1/2 et 1/9 .

Dans tous les cas, % pds WC + % pds VC = 30% pds, la teneur en carbone ajouté étant fixée à 0.7%.

La figure (3.27) qui présente la variation de d et de la dureté (HRC) en fonction du rapport WC / VC, indique une plus forte aptitude au frittage du côté des fortes teneurs en VC. La variation de d en fonction de WC / VC est croissante entre les valeurs 9 et 1/9. Les densités théoriques utilisées pour le calcul figurent ci-dessous:

WC / VC	9	2	1	1/2	1/9
densité g/cm ³	9.89	9.18	8.68	8.17	7.46

Les résultats précédents sont obtenus pour un traitement de 3 heures à 1245°C.

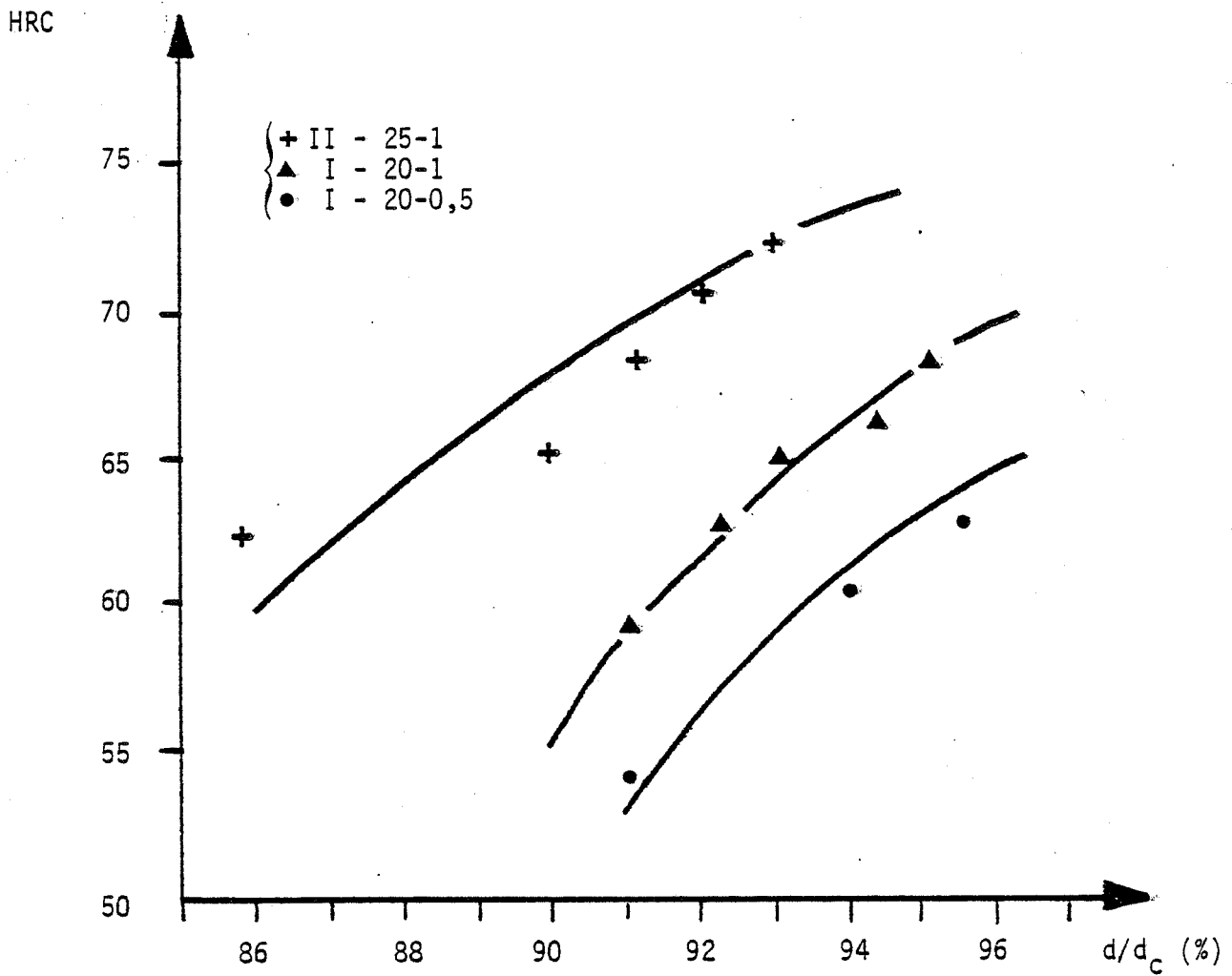


Fig. 3.28 : Influence de la densité et de la composition sur la dureté après trempe à l'huile depuis 1150°C.

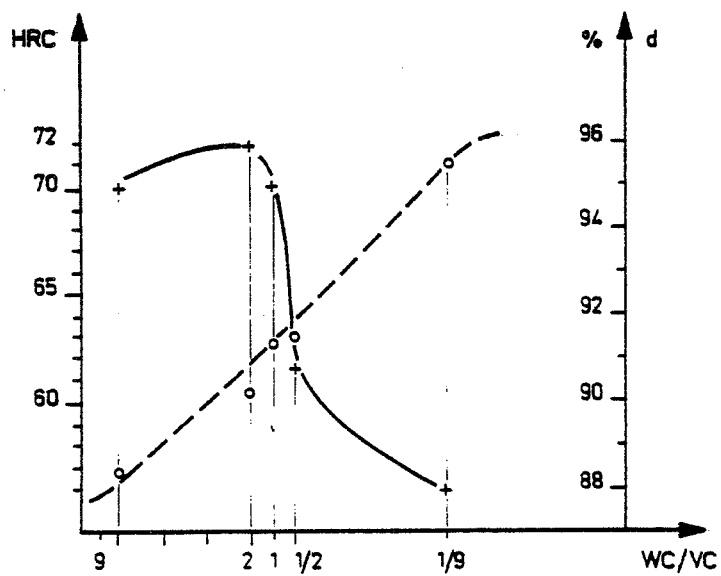


Fig. 3.27 : Densité et dureté fonction du rapport WC/VC

Nous avons ensuite trempé ces échantillons à l'huile à partir d'une température de 1150°C. Les résultats sont consignés sur la courbe en S qui indique une chute de dureté de 9 unités lorsque l'on passe de $\frac{WC}{VC} = 1$ à $\frac{WC}{VC} = 1/2$. Cette courbe indique clairement que les duretés les plus élevées mais également que les densités les plus faibles se situent pour les fortes teneurs en WC. Un compromis consiste alors à se situer au voisinage de l'intersection des deux courbes. Dans le cas du II - 25 - 1 ($WC / VC \approx 1/2$), on compense vis-à-vis des duretés plus élevées (cas $WC / VC > 1$) par une teneur en carbures totale plus notable (37% pds au lieu de 30% pds) ainsi que par une plus grande quantité de carbone libre (1% pds au lieu de 0.7% pds). Au terme du refroidissement après frittage la dureté des échantillons est relativement faible. Nous avons donc effectué un traitement d'austénitisation en vue d'obtenir une structure à martensite après refroidissement rapide.

3.7.5 Les traitements thermiques

3.7.5.1 Trempe et revenu

Pour les trois compositions principales § 3.5.3, nous avons procédé à une trempe à l'huile. La température de 1150°C a donné les résultats de la figure (3.28) où la dureté est étudiée en fonction de la densité. Les échantillons à 1% pds de carbone donnent systématiquement un résultat supérieur à ceux contenant 0.5% pds. D'autre part, la dureté augmente avec la teneur totale en carbures ajoutée. Ainsi dans le cas du II - 25 - 1 qui nous intéresse plus particulièrement, pour 94 à 95% de densité, on atteint des duretés de 72 HRC à 73 HRC.

Les échantillons précédents ont ensuite subi un traitement de revenu. Les températures étudiées vont de 400°C à 700°C. Pour de faibles températures (< 500°C) on observe une chute de dureté de l'ordre de 3 à 4 points, cependant pour des températures de l'ordre de 650°C, la dureté finale n'est plus en moyenne que de 62 HRC. C'est une dureté encore élevée mais nous avons cependant tenté quelques essais exploratoires en vue d'améliorer la dureté après revenu. A cet effet, plusieurs autres carbures ont été ajoutés en faible proportion (< 5% pds) soit séparément, soit simultanément. Le carbure de chrome Cr_3C_2 et de molybdène Mo_2C

ont fourni les résultats les plus prometteurs et ont permis de conserver après un revenu d'une heure à 600°C, une dureté moyenne de l'ordre de 66 HRC.

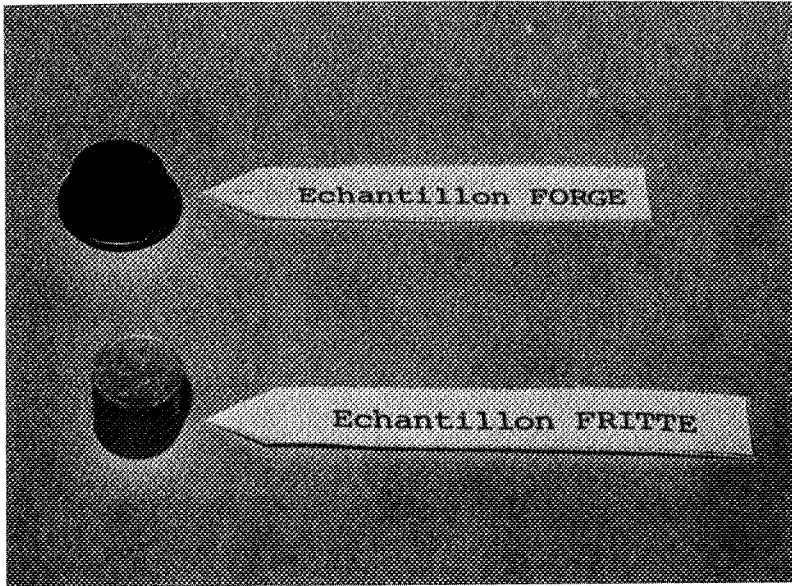
3.7.5.2 Transformation mécanique à chaud

Nous nous sommes intéressés à la possibilité de transformation mécanique à chaud du II - 25 - 1 et des autres composés étudiés. En effet, nous avons signalé que par frittage simple, nous n'avons pas pu complètement densifier les échantillons, dans ce cas un laminage ou un forgeage pouvait compléter le frittage. L'ensemble des compositions a révélé une remarquable aptitude vis-à-vis d'une telle transformation. La forme de nos échantillons nous a fait opter pour un matriçage, la photo (10) ci-contre illustre cette opération. Avant transformation, les éprouvettes sont placées dans un four maintenu à 1150°C pendant 5 minutes sous balayage de Noxa1 (20% H₂, 80% N₂), puis placées dans la matrice décrite au chapitre 1.2. Le comportement au matriçage a été étudié en fonction de la teneur en VC, et il est apparu qu'une composition en VC supérieure à 40% pds entraînait l'apparition de nombreuses petites fissures. Toutefois, dans le cas du II - 25 - 1 qui nous intéresse plus spécialement, l'aptitude au forgeage est très bonne et permet de densifier complètement des échantillons dont la densité après frittage est supérieure ou égale à 95%.

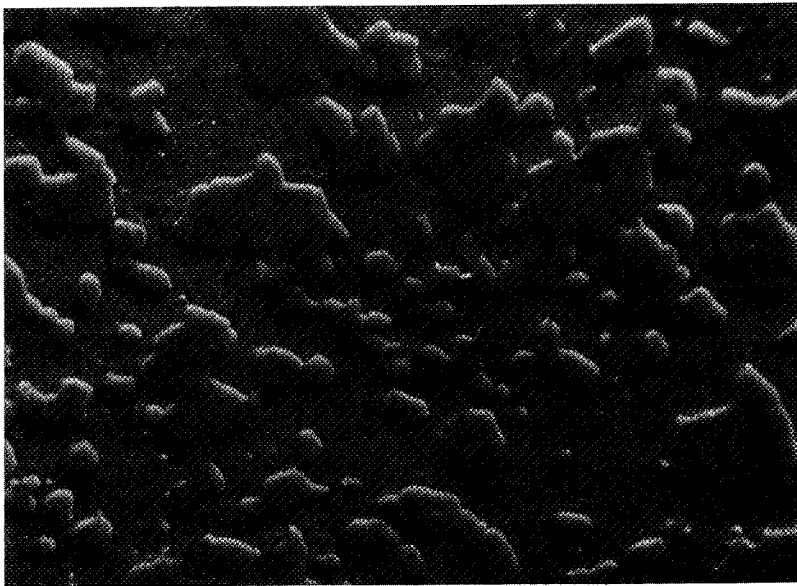
3.7.6 Observations micrographiques

Nos échantillons sont le siège de trois réactions principales, celles ayant lieu dans la matrice; celles se produisant dans les carbures et enfin l'interaction entre ces carbures et la matrice. Nous étudierons de façon plus précise au chapitre 4 l'interaction d'une matrice de fer avec du VC ou du WC, au chapitre 5 nous verrons plus en détail, la réaction mise en jeu par les deux carbures WC et VC en présence. (76,77,78).

Ainsi que le montre la photo (10) ci-après, la cohésion entre matrice et carbures est bonne et ce pour des températures de frittage aussi basses que 1150°C. La photo (11) inférieure montre l'exemple d'un alliage à base de cobalt



(A)



(B) x 1500

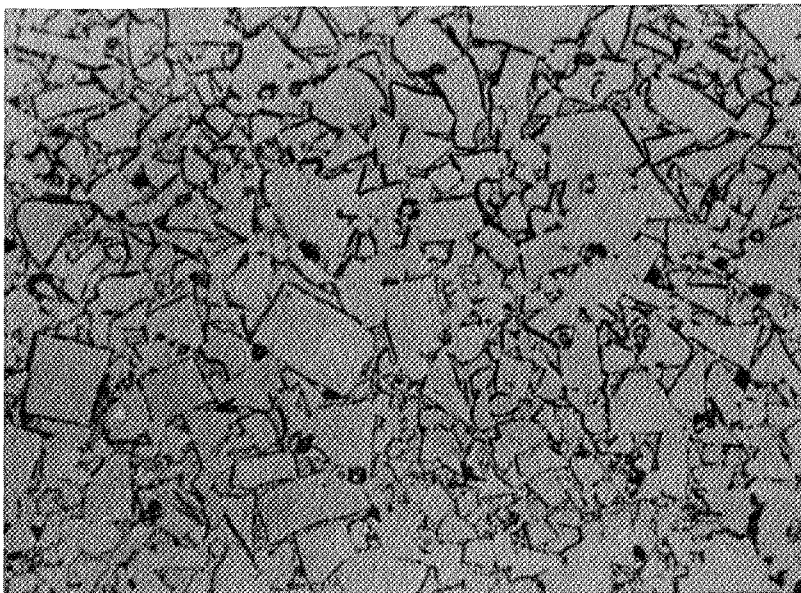


Photo 11 : Aspect d'un alliage
WC - Co
(x 500)

Photo 10 : (A) Echantillon de II-25-1 après frittage et après forgeage.
(B) Aspect micrographique du II-25-1 après trempe à l'huile depuis 1200°C.

contenant du WC .

Un accroissement de la température ou de la durée du maintien ne provoque pas de coalescence excessive ni de grossissement de grain et ce même à température élevée. La taille de grains déterminée par la méthode Snyder-Graff donne la valeur 17, les nuances d'aciers rapides donnant en général des valeurs de 12 à 15. La porosité résiduelle se limite généralement à de petits pores sphériques à l'intérieur des carbures et ne semble pas affecter les valeurs de duretés observées.

Le fait le plus intéressant à noter dans les structures micrographiques est la formation d'une solution solide entre les deux carbures en présence. Cette réaction semble de plus être accélérée par la présence du fer; dans le cas de poudres de carbures VC et WC mélangées seules, l'homogénéisation est plus longue à se faire que dans le cas du II-25-1. Suivant la durée du traitement et la composition, la solution solide peut être complète (79) ou (80) incomplète. Les photos (12) et (13) montrent un exemple de miscibilité complète et incomplète. Les paragraphes précédents ont montré que par l'addition d'un seul carbure au fer, il apparaissait une limite au-delà de laquelle l'aptitude au frittage et donc la résistance mécanique des échantillons diminuaient. L'existence de cette réactivité entre VC et WC a permis pour des températures de frittage identiques d'augmenter la teneur totale en carbures. La formation de cette solution solide facilite donc le frittage et d'autre part, permet par l'addition d'importantes quantités de carbures, tout en frittant en phase solide d'obtenir certaines propriétés mécaniques intéressantes. Les observations aux RX de la variation du paramètre cristallin de VC en fonction de la quantité de tungstène mise en solution ainsi que d'autres propriétés de cette solution solide seront présentées au chapitre 5.

3.7.7 Conclusion sur le II-25-1 (composé à base de fer contenant du VC et du WC)

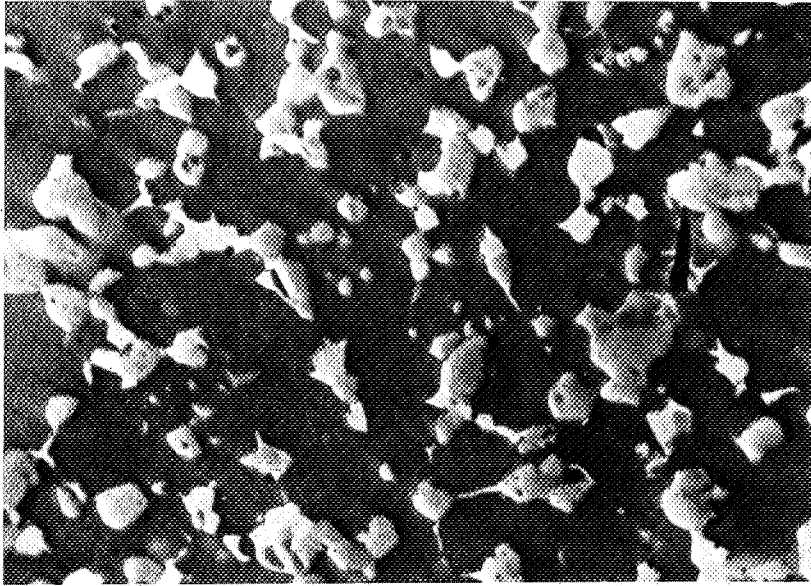
L'étude du frittage de mélanges à base de fer contenant du VC, WC et du carbone libre a montré que l'on peut obtenir des produits de bonnes densités, de duretés après trempe supérieures à celles des aciers rapides. (72 à 73 HRC).

Les composés intéressants contiennent entre 30 et 40% pds de carbures, leur répartition est homogène et l'on obtient un produit à grains fins.

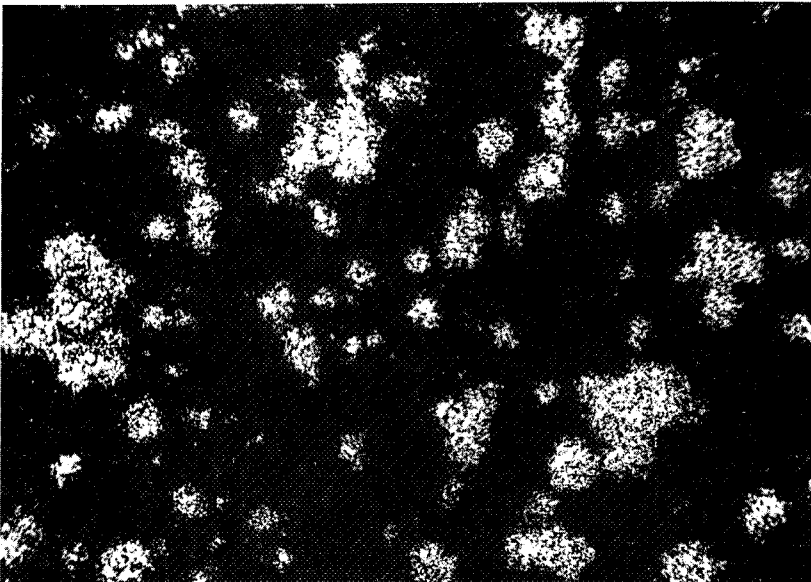
Le frittage de ces constituants se trouve facilité par la présence du carbure de vanadium pour lequel, on observe un maximum du retrait en présence de fer vers 20% pds (cas des alliages Fe - VC, § 3.3.5.) et par la formation d'une solution solide entre les deux carbures VC et WC qui se traduit par un retrait très important ainsi que nous le verrons au chapitre 5.

Un facteur important intervient également, le prix plus faible du vanadium par rapport au tungstène (rapport 1/ 1,6 fin 79), ce qui peut conduire à substituer WC par VC dans certains produits si l'on ne nuit pas aux propriétés recherchées.

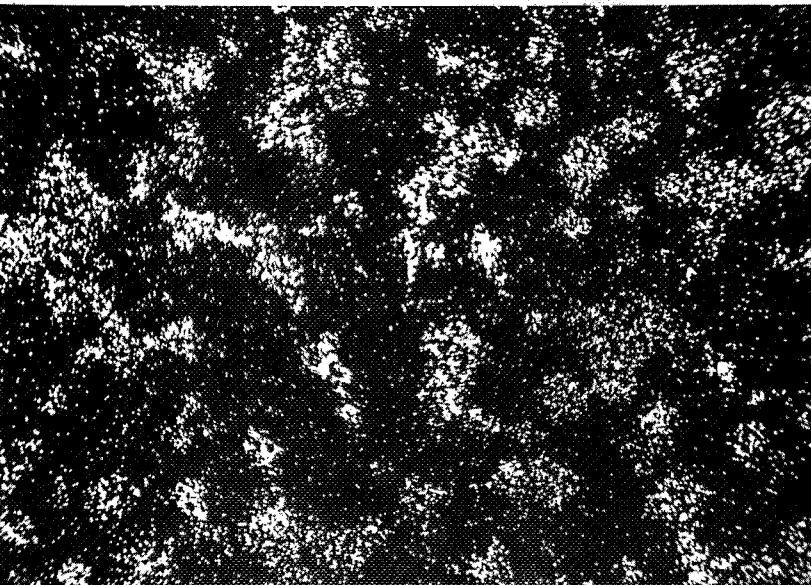
Si l'on procède à des modifications de cette composition de base (II-25-1), afin d'améliorer sa résistance à des revenus à température élevée, on peut envisager des utilisations pour ce produit dans le domaine de la coupe ou de l'usure.



a) (WC-VC) solution solide
et WC



b) Image du vanadium ($K\alpha$)



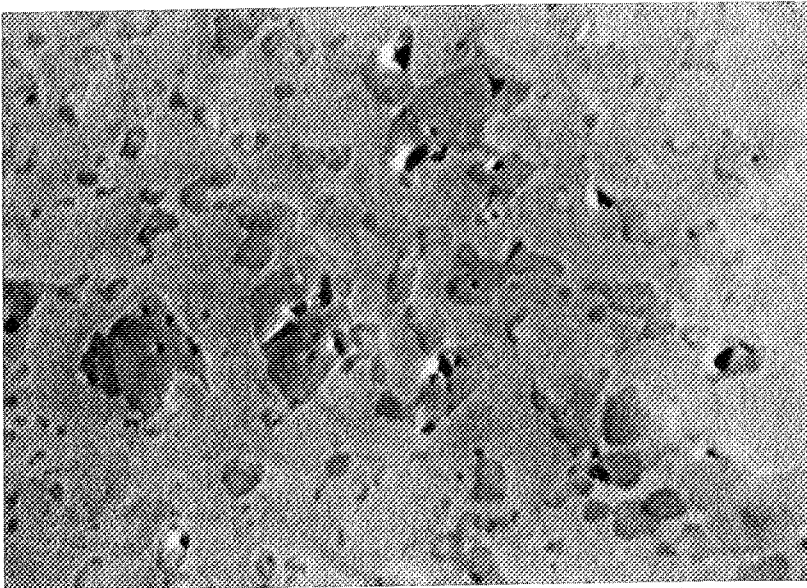
c) Image du tungstène ($L\alpha$)

Photo 12 : Solution solide incomplète entre VC et WC
X 1500

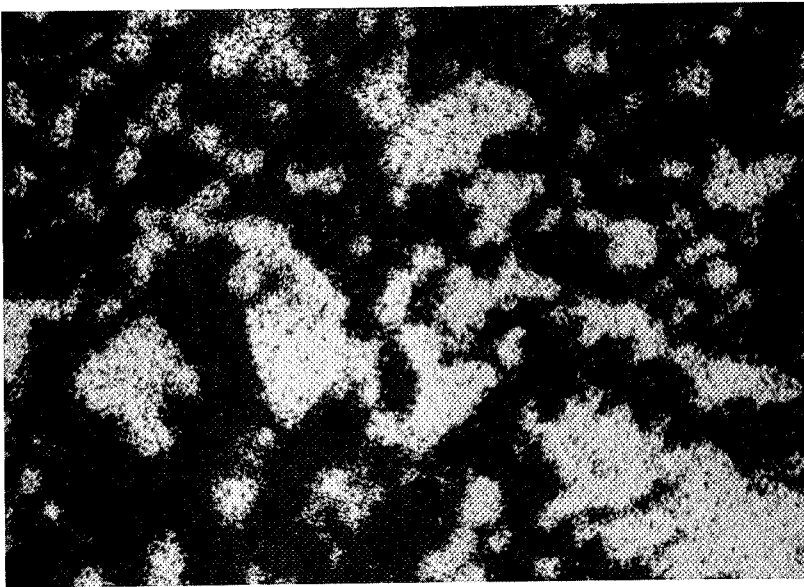
II - 25.- 1

1100°C

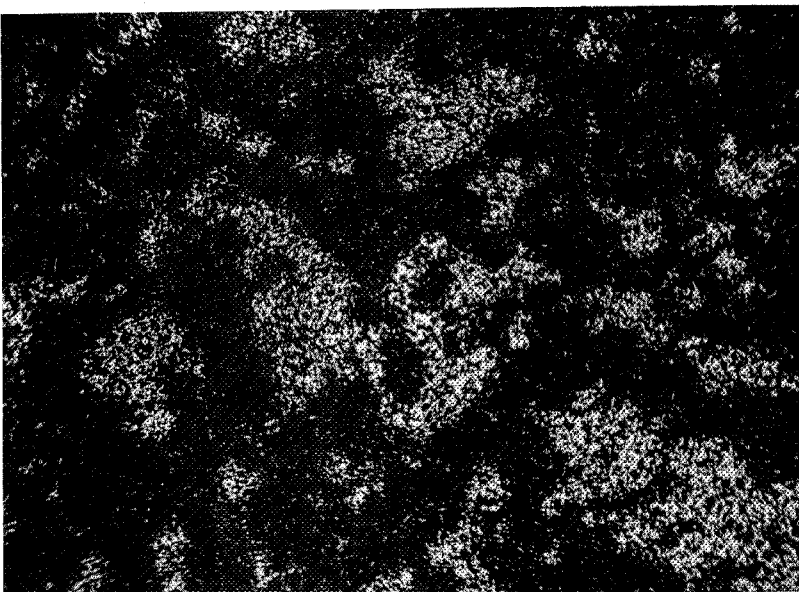
1h



a) Solution complète



b) Image du vanadium ($K\alpha$)



c) Image du tungstène ($L\alpha$)

Photo 13 : Solution solide complète entre VC et WC

X 1500

II - 25 - 1 1200°C 5h

Résumé

Ce chapitre est consacré à l'étude dilatométrique des composés (Fe-VC) et (Fe-WC). L'étude comporte deux parties, une étude de dilatométrie isotherme et une étude anisotherme. La dilatométrie isotherme a été pour nous l'occasion de tester un certain nombre d'équations de frittage. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une relation proposée par IVENSEN et s'exprimant en fonction du volume de porosité v ;

$$v = v_{in} (qmt + 1)^{-1/m}$$

}	v_{in} : volume de porosité au début d'un traitement à température T constante
	q, m : paramètres
	t : temps

Cette relation sera comparée à un certain nombre d'autres équations de frittage, la comparaison avec la courbe expérimentale se faisant par la méthode des points sélectionnés, qui consiste simplement à faire passer la courbe théorique par un nombre suffisant de points expérimentaux pour en déterminer les paramètres ajustables. Nous nous sommes servi des résultats précédents pour déterminer les énergies d'activation du frittage pour le VC et le Fe.

Enfin, une étude de dilatométrie anisotherme complète ce chapitre et met en évidence certaines différences importantes des composés (Fe-VC) et (Fe-WC).



CHAPITRE 4

ETUDE DILATOMETRIQUE DU FRITTAGE DES MELANGES : Fe + VC
Fe + WC

4.1 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE, GENERALITES :

Les essais sont effectués à l'aide du montage décrit dans le chapitre 1. Nous avons étudié du point de vue dilatométrique les éléments constitutifs du II-25-1 : le fer, le VC, le WC, ainsi que des mélanges en proportions variables de (Fe + VC) et (Fe + WC). Ceci nous a permis d'étudier séparément l'influence de ces deux éléments sur le frittage du fer pur. Nous avons effectué deux études distinctes du phénomène lié au retrait des échantillons; une étude dilatométrique isotherme (4.7) et une étude anisotherme (4.10).

L'étude dilatométrique a pour avantage de décrire en continu l'ensemble des phénomènes qui ont lieu dans un essai anisotherme ou bien de suivre la cinétique du retrait à température constante. Le frittage étudié au § 3 n'a en fait donné accès qu'aux paramètres initiaux et finaux des échantillons. Nous avons testé plusieurs équations de frittage dans le cas des traitements isothermes. L'inconvénient des équations empiriques de frittage est qu'elles comportent des paramètres ajustables dont la signification physique n'est pas claire ou pas définie du tout. On ne peut donc à priori, même pour une équation donnant satisfaction prévoir les retraits des échantillons traités à d'autres températures, car cela nécessiterait la connaissance des lois de variation des paramètres en fonction de la température. A cet égard, nous nous sommes intéressés en particulier à l'équation d'Ivensen (7) pour laquelle, l'auteur propose une signification physique des paramètres ainsi que leurs lois de variation en fonction de la température. Nous verrons dans les paragraphes 4.6 et 4.7 si la signification des paramètres garde son sens dans le cas des composés que

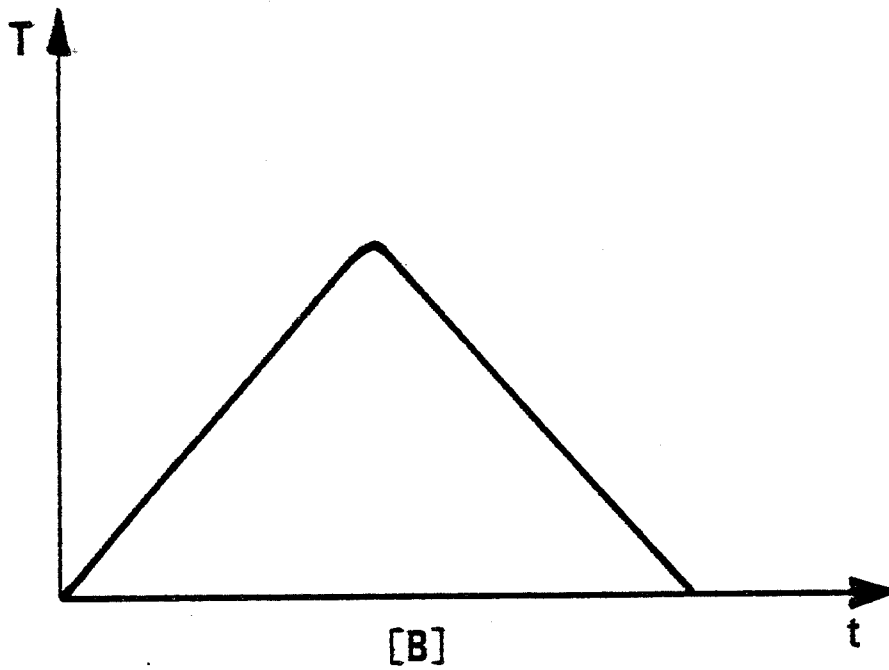
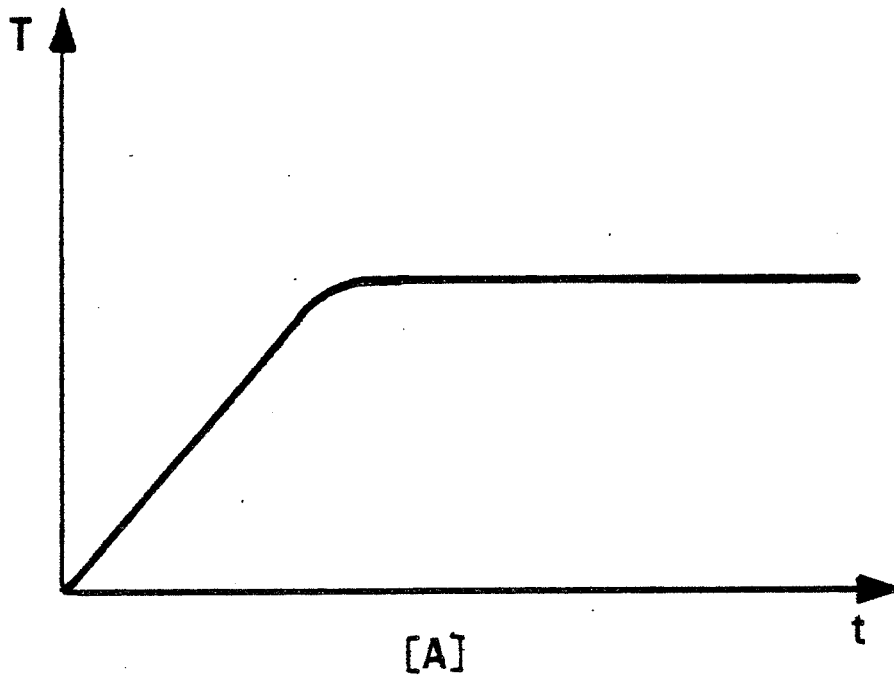


Fig. 4.1 : Evolution de la température dans le cas de la dilatométrie isotherme (A) et anisotherme (B), pour le traitement de nos échantillons.

nous avons étudiés.

Les différents cycles thermiques utilisés dans cette étude sont représentés en figure (4.1).

4.2 LA DILATOMETRIE ISOTHERME

L'expérience consiste à placer l'échantillon en température à un certain palier et à observer la loi du retrait, en fonction du temps. Les figures (4.2) et (4.3) montrent l'évolution au cours d'un palier à 1235°C de plusieurs paramètres d'un échantillon de fer. v/v_0 désigne le rapport des volumes respectifs de la porosité totale de l'échantillon à l'instant t du frittage et de celle du comprimé. Ce rapport s'exprime d'ailleurs en fonction de la densité à l'instant t : d , de la densité du comprimé : d_0 et de la densité théorique d_c , par la relation : (81)*

$$\frac{v}{v_0} = \frac{d_0(d_c - d)}{d(d_c - d_0)} \quad (4.1)$$

Pour monter en palier, dans les essais isothermes, nous avons généralement utilisé une vitesse de 20°C/ minute.

4.3 EQUATION EMPIRIQUE D'IVENSEN

4.3.1 Généralités -----

L'équation empirique d'Ivensen découle de l'observation expérimentale de la constance du rapport v/v_0 , des volumes de porosité v finale et initiale v_0 d'une même poudre compactée sous différentes pressions et frittée dans les mêmes conditions. Cette constance a été signalée pour la première fois par Ivensen. Le tableau ci-dessous (4.1) montre la variation du rapport précédent ainsi que celle de la porosité finale à la porosité initiale pour une poudre de nickel carbonyle frittée pendant une heure à 850°C (82). Nous présentons également les valeurs de v/v_0 pour deux des compositions que nous avons étudiées.

* on trouve en annexe II la démonstration de la relation (4.1.).

Tableau (4.1): Evolution du rapport v/v_0 en fonction de la densité initiale

d_0 (g/cm ³)	d (g/cm ³)	v/v_0	P/P_0		d_0 (g/cm ³)	v/v_0		d_0	v/v_0
3,43	6,04	0,291	0,514	Fe+8VC	4,63	0,870	Fe+12VC	4,74	0,880
3,66	6,30	0,283	0,486		5,19	0,872		5,24	0,893
3,95	6,52	0,285	0,470		5,55	0,881		5,52	0,887
4,12	6,65	0,285	0,459		6,03	0,895		5,88	0,895
4,39	6,84	0,284	0,444						
4,55	6,95	0,279	0,435						
4,79	7,09	0,287	0,426						
4,91	7,13	0,285	0,416						
5,20	7,36	0,283	0,400						
5,42	7,46	0,288	0,391						

Il est signalé que ce rapport est constant pour de nombreux corps tels que le fer, le cuivre, le nickel, l'argent, et que l'accord est excellent pour le nickel carbonylé. Ainsi que nous l'avons remarqué au chapitre III, au-delà d'un certain taux initial de compression, on constate une augmentation du rapport v/v_0 . Il se produit donc une expansion de la porosité, ceci peut s'interpréter par un gonflement des pores et la disparition d'une grande partie de la porosité interconnectée.

4.3.2 Relation entre le volume de porosité et le temps de maintien isotherme.

Duwez observa la déviation systématique à la linéarité de la relation $\log t = f(1/T)$ (83), ce qui indiquait la nature complexe de la densification. Il est à présent certain que le frittage requiert l'interaction de plusieurs mécanismes. Le problème est de tous les connaître et de déterminer leur importance relative sur le frittage à un instant donné. La relation cherchée s'exprimera par une relation liant le rapport v/v_0 au temps t . La constance du rapport v/v_0 assure des relations $v/v_0 = f(t)$ identiques pour des échantillons de densités initiales différentes.

Pour un échantillon parallélépipédique de dimension a, b, l on déterminera le rapport v/v_0 par la relation :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{d_c \frac{V}{V_0} - d_0}{d_c - d_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} V/V_0 : \text{volume de l'échantillon à l'instant} \\ \quad \quad \quad t / \text{volume du comprimé} \\ v/v_0 : \text{rapport des volumes de porosité.} \\ \text{où l'on déterminera } V/V_0 \text{ par :} \end{array} \right.$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{(1 - \Delta l) (a - \beta \Delta l) (b - \gamma \Delta l)}{V_0}$$

la grandeur Δl étant déterminée par dilatométrie et les paramètres β et γ par mesure de l'échantillon fritté. Cela fournit :

$$\beta = \frac{\Delta a}{\Delta l} \quad , \quad \gamma = \frac{\Delta b}{\Delta l}$$

Si v_1 désigne le volume de pores après un temps t_1 , et v_2 le volume de porosité au temps t_2 d'un maintien isotherme, Ivensen expérimentalement constate que le rapport $(v_1/v_2)^n$ est égal au rapport des vitesses d'élimination de la porosité aux instants t_1 et t_2 , soit :

$$\frac{\left(\frac{dv}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_2} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n$$

Soit v_{in} le volume initial et q la vitesse initiale, alors :

$$\frac{dv}{dt.v} = -q \left(\frac{v}{v_{in}}\right)^m \quad \text{avec } q = \frac{dv}{dt.v_{in}} \quad \text{et } m = n - 1$$

L'intégration de la relation précédente, constitue l'équation cherchée et représente l'équation empirique de frittage due à Ivensen :

$$v = v_{in} (qmt + 1)^{-1/m} \quad (4.2)$$

Dans cette relation v_{in} représente le volume de porosité initiale, t le temps de frittage, q exprime la vitesse de réduction de porosité par cm^3 de pores au début

Tableau 4.2 : Variation du rapport v/v_0 pour des frittages de longues durées (d'après (7)). Tous les échantillons ont été frittés à 800°C .

Temps (h)	v/v_0	cuivre		fer		nickel		cobalt	
		calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
10		0,531	0,538	0,404	0,374	0,618	0,622	0,374	0,360
20		0,504	0,512	0,370	0,352	0,601	0,600	0,353	0,340
30		0,490	0,486	0,351	0,345	0,591	0,588	0,341	0,328
40		0,479	0,477	0,338	0,341	0,584	0,580	0,333	0,320
50		0,472	0,466	0,329	0,338	0,579	0,572	0,327	0,312

du maintien isotherme et m est une constante sans dimension.

Les valeurs v et v_{in} s'expriment soit en unités absolues (cm^3 par ex.), soit en unités relatives v/v_0 , v_0 volume de porosité du comprimé par exemple. La détermination des deux paramètres q et m se fera par la méthode des points sélectionnés, nous utilisons pour cela les valeurs expérimentales de v/v_0 aux instants $t=0, 1/2$ et 2 heures. Après détermination de q et m , on pourra comparer les valeurs expérimentales de v/v_0 à celles obtenues par l'équation d'Ivensen (42). L'utilité et la validité d'un tel procédé ne sont évidemment concluantes que pour des durées de frittage longues. Ainsi, pour des durées de 4 heures, c'est-à-dire un doublement par rapport à la dernière valeur expérimentale utilisée, on observe déjà des écarts importants suivant l'équation de frittage utilisée.

4.3.3 Comparaison des valeurs calculées et expérimentales de v/v_0

Le tableau ci-contre est présenté par Ivensen (7). On peut y noter les arguments qu'il utilise en faveur de son équation. Comme on peut le constater, ce tableau comporte des durées de frittage importantes allant jusqu'à 50 heures, et à chaque fois, l'accord est remarquable et ceci pour les quatre éléments envisagés. D'après Ivensen, au bout de 50 heures, l'erreur relative commise est de 1,30% pour le cuivre et le nickel, de 2,6% pour le fer et de 4,8% pour le cobalt.

Remarque

Dans toutes les figures du chapitre les petits v , désigneront des volumes de porosité, et les grands V , des volumes d'échantillons.

4.4 AUTRES EQUATIONS DE FRITTAGE TESTEES *

4.4.1 Equation de Frenckel (84)

Frenckel propose une équation de densification d'un milieu visqueux. La géométrie des pores est supposée sphérique et leur rayon est supposé varier suivant une loi du type:

* L'annexe II fournit le détail des calculs permettant l'expression des relations présentées au § 4.4 en fonction du volume de porosité v .

$$\frac{dr}{dt} = -K$$

Cela fournit pour un corps comportant des pores sphériques, la loi:

$$v = v_{in}(1 - Kt)^3$$

Au bout du temps $t = 1/K$ la porosité disparaît, pour des valeurs raisonnables de vitesses initiales de réduction de porosité, cela conduit à des durées de densification complète beaucoup trop rapides, de l'ordre de 1/2 à 10 heures. L'amélioration de cette équation apportée par Shaler et Wulff (85) conduit à des durées de densification complète encore plus courtes.

4.4.2 Equation de Bal'shin (86)

A partir de considérations générales sur la proportionnalité entre la vitesse de décroissance du nombre d'atomes mobiles responsables du retrait et le nombre de ces atomes, l'auteur propose l'équation suivante de retrait:

$$\frac{dV}{V_{in} dt} = -a \exp(-Kt) \quad V_{in} : \text{volume de l'échantillon, au début du traitement isotherme}$$

en transformant cette expression, pour faire apparaître le volume de porosité, on obtient:

$$v = v_{in} - B(1 - \exp(-Kt)) \quad (4.3)$$

La détermination dans cette équation de deux paramètres B et K est effectuée en utilisant la méthode des points sélectionnés aux instants $t=0$, 1/2 et 2 heures. Pour l'équation (4.3) au bout d'un temps relativement court, la densification s'arrête pratiquement, en réalité, l'expérience montre que le processus se poursuit très longtemps.

4.4.3 Equation de Fedorchenko et Andrievskii (87)

Ces auteurs représentent le retrait par l'équation :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta V_{in}}{V_0} + Kt^n$$

ΔV représente le retrait volumique, ΔV_{in} cette même valeur au début du frittage isotherme et V_0 le volume avant frittage de l'échantillon. t représente le temps durant lequel le retrait passe de ΔV_{in} à ΔV . En transformant cette expression comme précédemment, on aboutit à :

$$v = v_{in} (1 - Kt^n) \quad (4.4)$$

Les constantes K et n se déterminent par le même procédé que pour l'équation (4.1).

4.4.4 Equation de Mäkipirtti et Tikkanen (88, 89)

On fait usage d'un "paramètre de densification".

$$a = \frac{V_{in} - V_s}{V_{in} - V_c}$$

où V_{in} est le volume de l'échantillon à l'instant $t=0$ d'un traitement isotherme, V_s le volume après frittage et V_c le volume de l'échantillon non poreux.

Ce paramètre est relié au temps de frittage par l'équation suivante :

$$\frac{a}{1-a} = (Kt)^n$$

Tikkanen confirme la validité de cette équation en frittant différentes poudres de nickel carbonyle. A l'aide de la relation :

$$\frac{V_{in} - V_s}{V_{in} - V_c} = 1 - \frac{v_s}{v_{in}}, \text{ après substitution, on arrive à :}$$

$$v = v_{in} (1 + Kt^n)^{-1} \quad (4.5)$$

Kothari (90) utilisa l'équation :

$$\frac{V_{in} - V_s}{V_s - V_c} = Kt^n \quad \text{qui en fait , après transformation}$$

se réduit à une expression du type (4.5) .

Signalons également l'équation de Vasilos et Smith (91) qui prévoit une dépendance linéaire de la densité avec le logarithme du temps de frittage:

$$D = A + B \ln t \quad , \text{ ici } D = \frac{d}{d_c}$$

Les inconvénients de cette équation sont que D devient négatif pour des durées faibles ($t \ll 1$) et que la densification est complète ($D = 1$), après une certaine durée de frittage.

4.4.5 Equations de Pines (92,93)

Pour de longues durées de frittage, Pines trouve que la quantité $\Delta V/V_{in}$ varie en fonction de la racine carrée du temps. La relation peut s'écrire :

$$v = v_{in} (1 - kt^{1/2}) \quad (46) \quad , \text{ de manière plus générale, on}$$

peut tester des relations du type:

$$v = v_{in} (1 - kt^n) \quad (47) \quad , \text{ où } n \text{ est à priori inconnu. On}$$

constate , en réalité, qu'en déterminant n par la relation:

$$n = \frac{\log \frac{v_{in} - v_2}{v_{in} - v_1}}{\log t_2/t_1} \quad \text{on n'obtient pas une constante, mais on}$$

observe que ce paramètre varie au cours de la courbe de retrait

Remarquons que la différence essentielle entre (47) et la relation d'Ivensen est que la relation (47) permet la densification au bout d'un temps fini égal à $(\frac{1}{k})^{1/n}$

alors que dans la relation d'Ivensen , cela n'est possible qu'au bout d'un temps infini.

4.4.6 Paramètre de densification proposé par Thummler et Thomma (94).

Les auteurs précités ont fait usage d'un paramètre de frittage dont nous testerons également la validité dans le cas de nos composés. Contrairement aux auteurs précédents, Thummler a appliqué son paramètre à l'étude de fer préallié avec des additions de cobalt, de nickel ou de chrome jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10% pds. Ce paramètre s'exprime par la relation:

$$P^{\bullet} = \frac{d - d_0}{d_c - d_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} d_0, \text{ densité du comprimé} \\ d_c, \text{ densité théorique} \end{array} \right.$$

L'équation de frittage proposée s'écrit alors:

$$P^{\bullet} - P^{\bullet}(t_0) = P^{\bullet}(T, t) = kt^n$$

dans laquelle $P(t_0)$ correspond à la contribution due à la mise en température de l'échantillon, c'est-à-dire à $\frac{d_{in} - d_0}{d_c - d_0}$, où d_{in} représente la densité initiale sur le palier isotherme.

4.5 EQUATIONS CINÉTIQUES DE LA FORME : $dp/dt = -kp^n$ où p représente la porosité.

4.5.1 Remarques

Les équations testées précédemment étaient celles qu'avait choisies Ivensen pour les comparer à la sienne . Un dépouillement manuel de courbes étant très long et ce d'autant plus que le nombre d'équations est plus grand, nous avons décidé de faire ce travail à l'aide d'un programme ordinateur. L'avantage d'un tel procédé est qu'il nous a permis par l'adjonction de quelques cartes de tester d'autres équations. Tout comme Torkar (95), pour le frittage du carbure de vanadium, nous avons utilisé les équations de la cinétique chimique.

4.5.2 Equations cinétiques

Si l'on considère que la porosité est "une substance qui disparaît" au cours du frittage, on peut lui appliquer les lois de la cinétique chimique:

$$-\frac{dp}{dt} = k p^n \quad (4.8)$$

Dans cette équation, p représente la porosité, t le temps et n l'ordre de la réaction qui peut être entier ou fractionnaire.

Par exemple, les équations d'ordre 0, 1, 3 et n s'intègrent respectivement:

ordre 0: $kt = p_{in} - p \quad (4.9)$

ordre 1: $kt = \ln p_{in} - \ln p \quad (4.10)$

ordre 3: $kt = 1/2 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{p_{in}^2} \right) \quad (4.11)$

ordre n: $kt = 1/n-1 \left(\frac{1}{p^{n-1}} - \frac{1}{p_{in}^{n-1}} \right) \quad (4.12)$

} p_{in} : porosité au début
d'un traitement iso-
therme.

Pour obtenir l'ordre de la réaction, il suffit de chercher une relation linéaire entre kt et une fonction de p. La pente de cette droite représente la constante de vitesse. Par exemple , dans le cas du carbure de vanadium, les auteurs cités

ont constaté qu'une loi du troisième ordre représentait bien le frittage (95,96).

4.5.3 Transformation des équations cinétiques*

Afin de comparer les résultats obtenus avec les équations cinétiques, et les équations testées précédemment, nous les écrivons tous en fonction de la variable v/v_0 .

Les deux formules suivantes permettent d'exprimer les équations cinétiques en fonction de x :

$$d = \frac{d_0 d_c}{\frac{v}{v_0} (d_c - d_0) + d_0} \quad (4.13)$$

$$\text{et, } p = \frac{\frac{v}{v_0} (d_c - d_0)}{\frac{v}{v_0} (d_c - d_0) + d_0}$$

Dans ces expressions, d représente la densité à un instant quelconque, d_0 celle du comprimé, et d_c la densité théorique. p représente la porosité, c'est-à-dire, $p = 1 - d/d_c = v/V$.

4.5.3.1 Loi d'ordre 0:

Pour déterminer k , on se fixera le point $t=2$ heures sur la courbe expérimentale.

On obtient dans ces conditions:

$$k = 0,5 (d_2 - d_{in})/d_c$$

d_2 étant la densité après deux heures de maintien isotherme.

Puisque $kt = p_{in} - p = \frac{d - d_{in}}{d_c}$, l'expression (413) permet d'aboutir à la relation cherchée.

* Voir Annexe II.

$$\frac{v}{v_0} = \frac{d_0 d_c (yR - (d_0 + yR) kt)}{y d_c k t (d_0 + yR) + d_0 d_c y}$$

où $y = d_c - d_0$ et $R = \frac{v_{in}}{v_0}$ valeur de $\frac{v}{v_0}$ au début du maintien isotherme.

4.5.3.2 Loi d'ordre 1

k se détermine comme précédemment à partir des valeurs expérimentales des paramètres (densité, v/v_0 , ...) pour $t = 2$ heures.

La relation (4.13) permet alors d'exprimer (4.10) en fonction de $\frac{v}{v_0}$.

On obtient ainsi :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1 - P_0}{\frac{1}{R} u (1 - P_0 (1 - R)) - P_0}$$

avec $R = \frac{v_{in}}{v_0}$ et $u = e^{kt}$, P_0 volume de porosité du comprimé.

4.5.3.3 Loi d'ordre 2

Le calcul dans ce cas est un peu plus long, ainsi, nous n'écrivons pas les formules ici car elles sont assez lourdes. v/v_0 est alors racine d'une équation du second degré, et on peut déterminer la bonne solution en disant que pour $t = 0$, $\frac{v}{v_0} = R$.

4.5.3.4 Loi d'ordre $s = n + 2$

Pour une loi d'ordre s , on obtient une équation d'ordre s , dans ce cas une résolution numérique à l'ordinateur s'impose.

Nous indiquerons ci-dessous le procédé utilisé pour la détermination de n et k , de même que l'expression de cette loi en fonction de $\frac{v}{v_0}$.

$$\text{Posons: } \beta = \frac{1}{n+1}, \quad X_2 = \frac{1}{p_2^{n+1}} = x_2^{n+1}, \quad X_1 = \frac{1}{p_1^{n+1}} = x_1^{n+1}, \quad X_2 = \frac{1}{p_2},$$

$$X_1 = \frac{1}{p_1}, \quad A = \frac{1}{p_{in}^{n+1}} = a^{n+1}, \quad a = \frac{1}{p_{in}}, \quad d_c - d_0 = AA$$

où p_2 , p_1 , p_{in} sont respectivement les porosités aux instants $t = 2$, $1/2$ et 0 , heures du palier isotherme, d_0 , la densité du comprimé et d_c , la densité théorique

$$\text{On obtient alors : } 4 = \frac{X_2 - A}{X_1 - A}. \text{ La résolution numérique se faisant sous la}$$

forme $u = f(u)$. Nous l'écrivons:

$$\frac{\text{Log}(4X_1 - 3A)}{\text{Log}(X_2)} = n+1. \text{ Par résolution numérique on obtient}$$

n , puis k . Soit $k = 0.5 (X_2 - A) \cdot / n+1$.

$$\text{D'autre part, puisque } kt = \beta \left(\frac{1}{p^{n+1}} - \frac{1}{p_{in}^{n+1}} \right), \text{ et } p = \frac{v/v_0 AA}{v/v_0 AA + d_0},$$

on aboutit à la relation cherchée:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{pd_0}{AA(1-p)} = \frac{p_{in}(p_{in}^{n+1}kt(n+1) + 1)^{-1/n+1}}{(d_c - d_0)(1 - p_{in}(p_{in}^{n+1}kt(n+1) + 1)^{-1/n+1})}$$

La condition suffisante de convergence d'équations mises sous la forme : $u = f(u)$, $f'(u) < 1$, permet de choisir une valeur initiale afin d'assurer la convergence du calcul numérique; des difficultés peuvent cependant surgir, si l'on ne travaille pas en double précision dans certains cas limites.

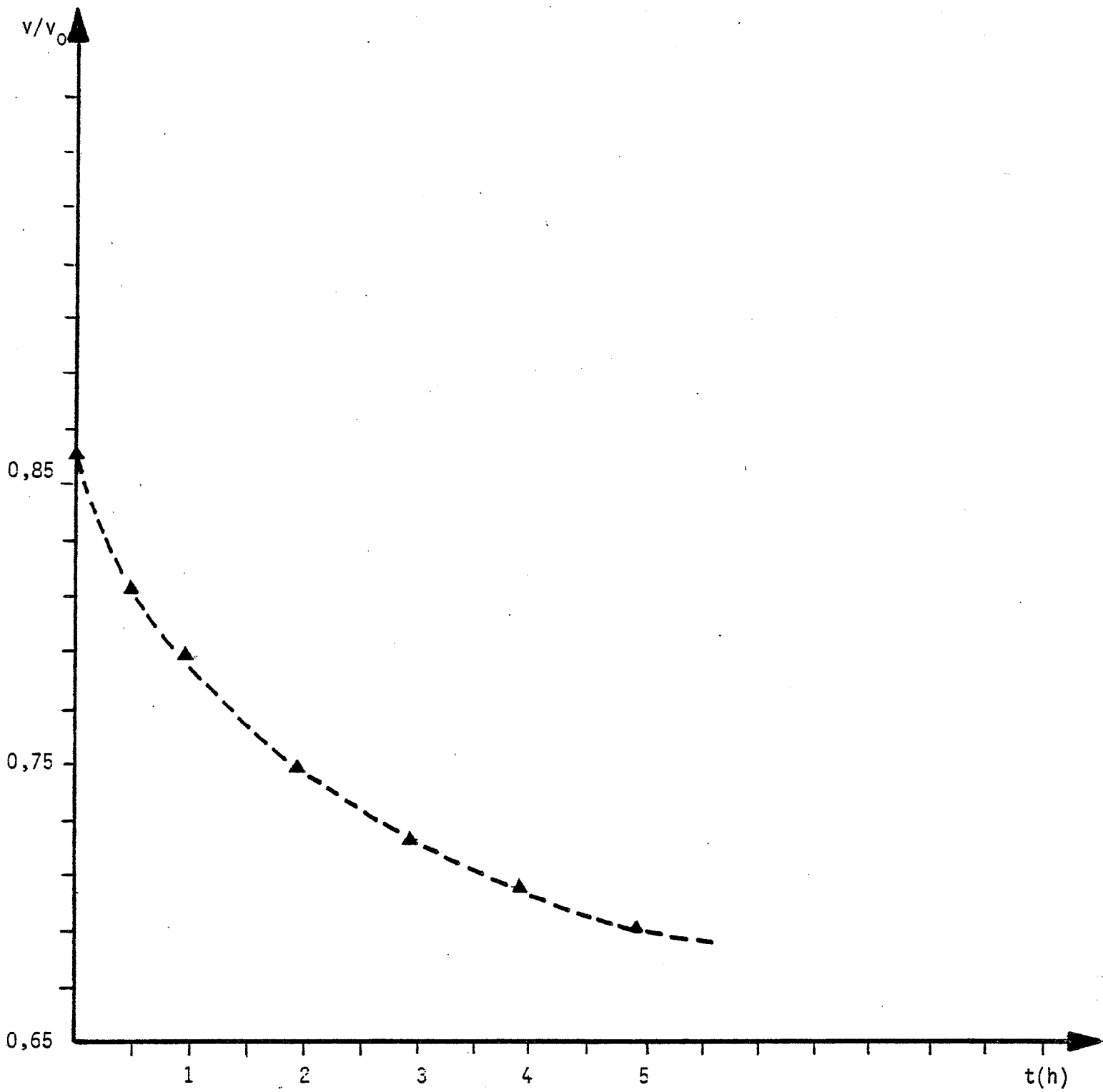


Fig. 4.2 : Variation au cours du temps du rapport v/v_0 d'un échantillon de fer

v : volume de porosité à l'instant t .

v_0 : volume de porosité dans le comprimé.

Température de frittage : 1235°C .

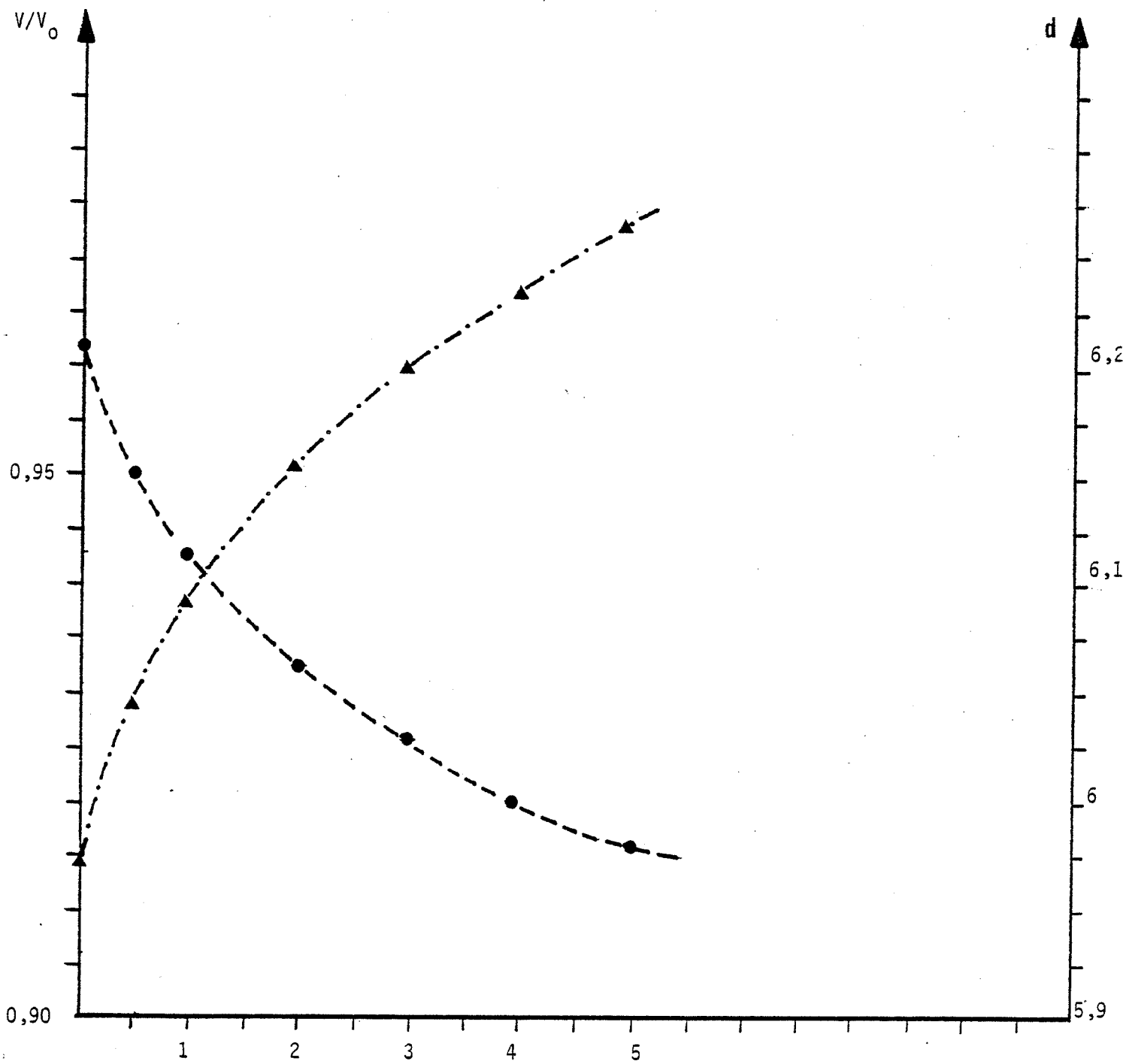


Fig. 4.3 : Evolution du volume V et de la densité d'un échantillon de fer traité sous hydrogène à 1235°C.

V : volume de l'échantillon à l'instant t

V_0 : volume du comprimé

d : densité en g/cm^3 .

4.6 FRITTAGE ISOTHERME DU FER

4.6.1 Généralités

Nous allons présenter de manière détaillée le mode de dépouillement des courbes dilatométriques, ainsi que les expressions permettant la détermination des paramètres m et q dans l'équation d'Ivensen. Dans le cas du fer, nous indiquerons à titre d'exemple l'ensemble des mesures nécessaires au dépouillement; dans le § 4.7 nous présenterons les résultats pour les compositions (Fe + VC) et (Fe + WC).

Le tableau ci-contre représente la variation de plusieurs grandeurs d'un échantillon de fer carbonyle, au cours d'un traitement isotherme à 1235°C pendant cinq heures, suivi d'un second palier à 1268°C pendant onze heures. Le passage d'un palier à l'autre ainsi que la montée jusqu'à 1235°C sont effectués à 20°C / minute, l'atmosphère utilisée étant de l'hydrogène "U".

4.6.2 Conditions initiales

Les paramètres initiaux nécessaires au dépouillement de la courbe de retrait sont : la longueur initiale l_0 (cm), le diamètre initial ϕ_0 (cm), la masse m (g) ainsi que la densité théorique d_c (g/cm³). Ces conditions ainsi que nous l'avons déjà mentionné, ne sont toutefois suffisantes que dans le cas d'un retrait supposé homogène. Dans ce cas, le retrait volumique $V - V_0 = \Delta V$, V_0 représentant le volume initial de l'échantillon et V le volume à un instant quelconque du palier isotherme, se lie de façon évidente au retrait linéaire mesuré par la relation:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta l}{l_0}$$

En réalité, une mesure supplémentaire est nécessaire afin de corriger des effets d'anisotropie de contraction, suivant les directions axiale et radiale. On exprime alors le retrait sous la forme:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta l}{l_0} + 2\beta \frac{\Delta l}{\phi_0}$$

Le coefficient β se détermine à partir d'une mesure sur l'échantillon traité, de la longueur finale l_f et du diamètre final ϕ_f . Mais une mesure directe du volume final V_f par la méthode simple décrite au chapitre 1, accroît la précision de la mesure.

Dans le cas de l'échantillon de fer considéré, les conditions initiales et les conditions supplémentaires sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} l_0 = 0.7375 \text{ cm} \\ \phi_0 = 1.032 \text{ cm} \\ m = 3.5438 \text{ g} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} V_f = 0.4977 \text{ cm}^3 \\ L_f = 997 \text{ mm} \end{array} \right.$$

d'où:

$$V_0 = 0.6169$$

$$d_c = 7.87 \text{ gcm}^{-3}$$

La longueur L_f en mm est la longueur totale mesurée du retrait en fin de traitement. La longueur finale réelle s'obtient en divisant par l'amplification, ici 2050.

4.6.3 Résultats expérimentaux

Nous représentons dans le tableau ci-contre l'évolution en fonction du temps de cinq paramètres de l'échantillon qui sont : la longueur l (mm), le volume V (cm^3), le rapport V/V_0 , la densité d (g/cm^3), et enfin le rapport v/v_0 du volume des porosités à l'instant t à la porosité initiale.

4.6.4 Comparaison avec l'équation empirique d'Ivensen:

L'utilisation de la formule d'Ivensen (4.3.2) nécessite la connaissance de deux paramètres m et q . Nous les déterminons en nous servant des valeurs expérimentales du rapport v/v_0 aux instants $t = 0, 1/2$ et 2 heures, m est alors

Tableau (4.2):

Evolution en fonction du temps de cinq paramètres d'un échantillon de fer

T (°C)	t(h)	l (mm)	V (cm ³)	d (g/cm ³)	V/V ₀	v/v ₀
1235°C	0	7.279	0.593	5.971	0.9620	0.859
	1/2	7.249	0.586	6.047	0.950	0.814
	1	7.231	0.582	6.093	0.943	0.788
	1 1/2	7.217	0.578	6.128	0.937	0.768
	2	7.206	0.575	6.157	0.933	0.752
	3	7.189	0.571	6.203	0.926	0.726
	4	7.175	0.568	6.240	0.920	0.706
	5	7.163	0.565	6.271	0.916	0.689
1268°C	2	7.141	0.559	6.332	0.907	0.656
	3	7.131	0.557	6.360	0.903	0.642
	4	7.122	0.555	6.387	0.899	0.627
	5	7.113	0.553	6.410	0.896	0.615
	7	7.099	0.549	6.453	0.890	0.593
	9	7.086	0.546	6.489	0.885	0.575
	11	7.074	0.543	6.523	0.880	0.558

solution de l'égalité:

$$\frac{\left(\frac{v_{in}^m}{v_2}\right) - 1}{\left(\frac{v_{in}^m}{v_1}\right) - 1} = 4 \quad (4.14)$$

v_{in} , volume de porosité à l'instant $t = 0$
 v_1 , volume de porosité à l'instant $t = 1/2$
 v_2 , volume de porosité à l'instant $t = 2$

Après résolution numérique de cette égalité, la valeur de q est donnée par l'une ou l'autre des deux équations suivantes:

$$q = \frac{(v_{in}/v_1)^m - 1}{0.5m} \quad \text{ou} \quad q = \frac{(v_{in}/v_2)^m - 1}{2m} \quad (4.15)$$

Dans le cas du fer, pour le premier palier à 1508° K, ces paramètres valent respectivement: $m = 10.16$ et $q = 0.142 \text{ h}^{-1}$

Le tableau ci-dessous (4.3) compare les valeurs expérimentales de v/v_0 aux valeurs calculées à partir de l'équation d'Ivensen.

T °C	Durée du frittage h	valeur du rapport v/v_0	
		expérience	calcul
1235°C	0	0.859	0.859
	2	0.752	0.752
	3	0.726	0.729
	4	0.706	0.712
	5	0.689	0.698
	ε	1.3%	
1268°C	2	0.656	0.656
	3	0.627	0.641
	5	0.615	0.617
	7	0.593	0.598
	9	0.575	0.582
	11	0.558	0.569
	ε	1.97%	

Tableau (4.3): Comparaison entre l'expérience et les valeurs calculées à l'aide de (4.2) (ϵ est l'erreur relative : $((v/v_0)_{calc.} - (v/v_0)_{exp}) / (v/v_0)_{exp}$).

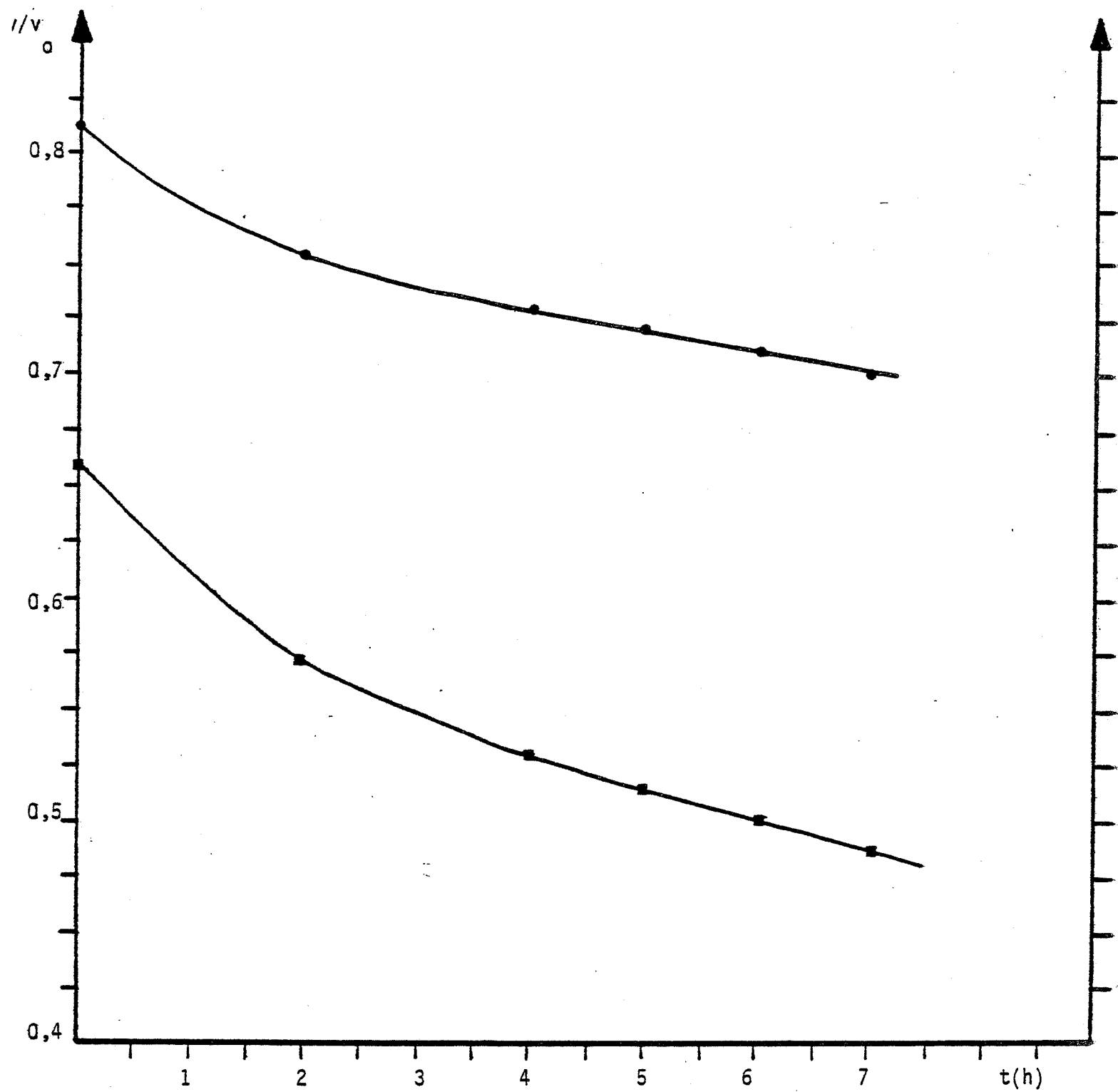


Fig. 4.4 : Evolution en fonction du temps du rapport v/v_0 pour les compositions

(Fe - 2VC) → ■ T = 1140°C

(Fe - 2WC) → ● T = 1130°C.

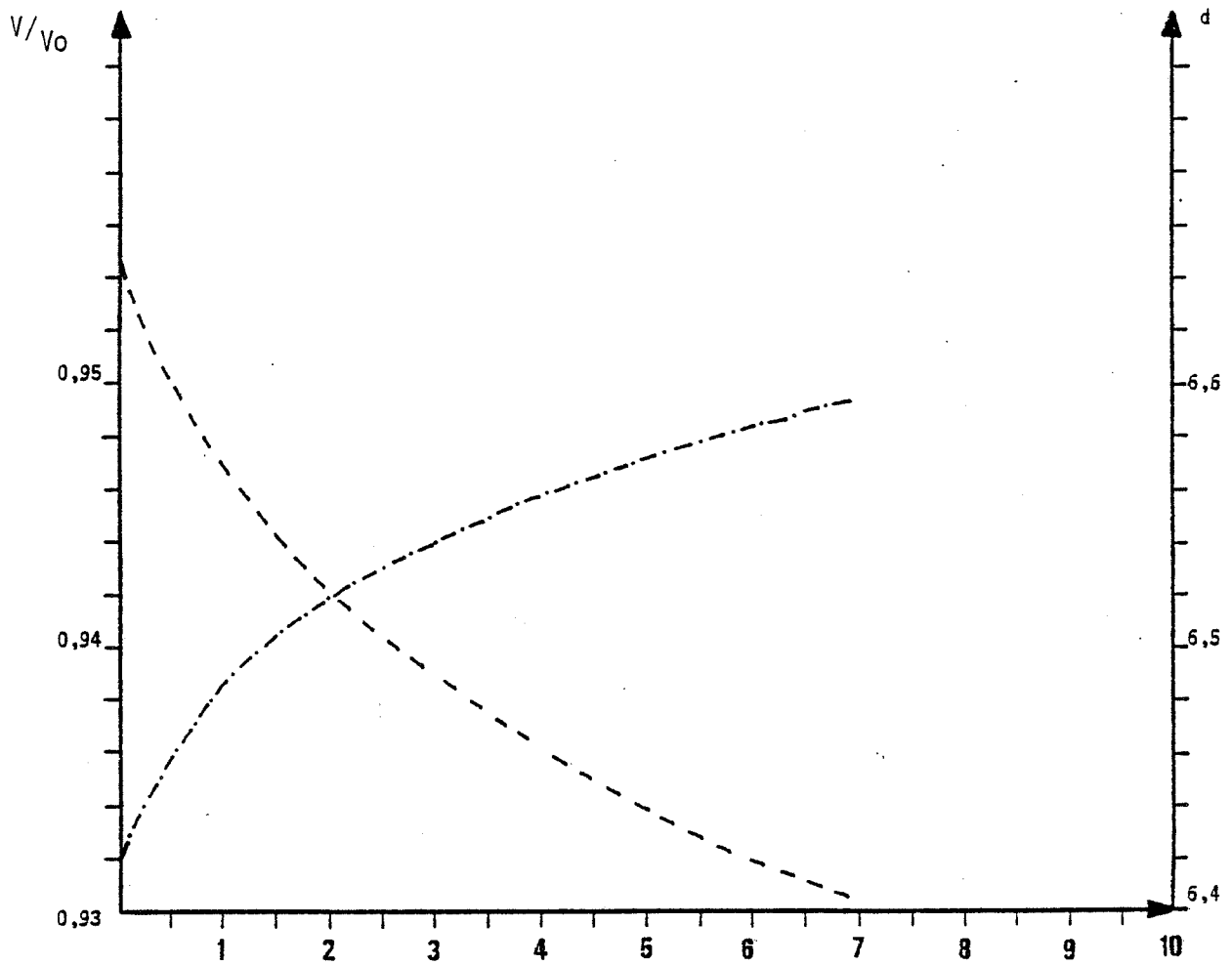


Fig. 4.5 : Evolution de V/V_0 et d en fonction du temps , cas (Fe - 2WC) .

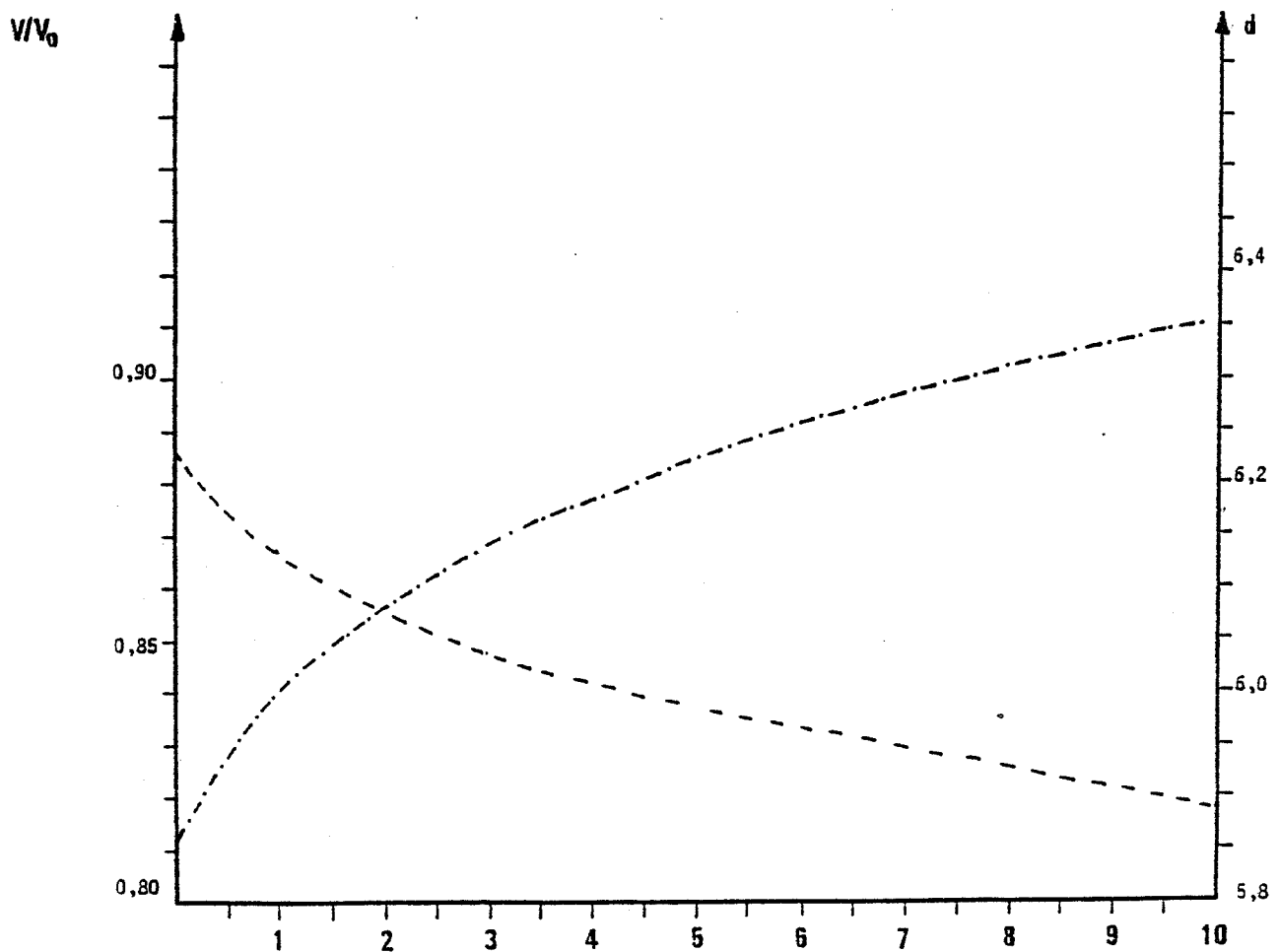


Fig. 4.6 : Cas (Fe - 2VC) .

La concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est correcte. L'erreur commise après cinq heures sur le premier palier est de 1.3% et de 2% après onze heures de maintien isotherme durant le second palier.

4.7 DILATOMETRIE ISOTHERME DES ALLIAGES Fe + VC ET Fe + WC

4.7.1 Généralités

Pour les deux couples de compositions (Fe + 2VC, Fe + 2WC), (Fe + 10VC, Fe + 10WC), les résultats figurent séparément. Pour l'ensemble des autres compositions, nous avons fait un seul tableau que nous commenterons largement. A la vue des résultats expérimentaux, nous discuterons de la validité des différentes équations testées.

4.7.2 Mélanges Fe + 2VC et Fe + 2WC

Ainsi que nous l'avons précisé ci-dessus, nous présenterons pour les deux couples (Fe + 2VC, Fe + 2WC) et (Fe + 10VC, Fe + 10WC) des résultats de manière plus détaillée afin de faire ressortir l'esprit dans lequel seront discutés les résultats consignés dans les différents tableaux du § 4.7.4. Dans le cas du fer, nous avons donné les paramètres des échantillons, tels que longueur, masse, etc... Dans ce qui suit, nous n'indiquerons que les résultats des calculs. Présentons tout d'abord, les résultats expérimentaux:

Tableau (4.4): Variation du rapport v/v_0 et l/l_0 pour les compositions Fe + 2VC et Fe + 2WC.

T	t(h)	Fe + 2VC		T	Fe + 2WC	
		v/v_0	l/l_0		v/v_0	l/l_0
1140°C	0	0.662	0.956	1130°C	0.810	0.949
	2	0.572	0.944		0.755	0.934
	4	0.530	0.939		0.729	0.927
	5	0.514	0.937		0.719	0.925
	6	0.500	0.935		0.710	0.923
	7	0.487	0.933		0.703	0.921
	10	0.455	0.929			

4.7.2.1 Comparaison avec les équations empiriques

Nous présenterons ces résultats dans un tableau dans lequel chaque colonne indiquera les résultats obtenus avec les équations suivantes. L'ordre sera toujours respecté et dans la suite, nous n'indiquerons plus que ce numéro.

Auteurs	Equations	Numéros
Ivensen	$v = v_{in}(qmt+1)^{-1/m}$	I
Pines	$v = v_{in}(1-kt^{1/2})$	II
Tikkanen	$v = v_{in}(1+kt^n)^{-1}$	III
Fedorchenko	$v = v_{in}(1-kt^n)$	IV
Bal'shin	$v = v_{in}^{-B}(1-\exp(-kt))$	V

La valeur ϵ dans la dernière ligne du tableau suivant représente l'écart relatif entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

Tableau (4.4): Rapport v/v_0 calculé à partir des équations empiriques.

	T(h)	I	II	III	IV	V
Fe + 2 VC	5	0.521	0.519	0.504	0.493	0.545
	7					
	10	0.451	0.460	0.433	0,390	0.541
	ϵ	0.88%	1.1%	4.83%	14.28%	18.90%
Fe + 2WC	5	0.723	0.722	0.710	0.707	0.739
	6	0.717	0.714	0.698	0.693	0.737
	7	0.711	0.706	0.687	0.680	0.737
	ϵ	1.14%	0.43%	2.27%	3.27%	4.83%

Les valeurs des paramètres de l'équation I sont consignées ci-dessous:

$$\text{Fe} + 2\text{VC} \quad m = 7.57 \quad q = 0.135$$

$$\text{Fe} + 2\text{WC} \quad m = 17.06 \quad q = 0.069$$

L'erreur commise est de l'ordre de 1% avec l'équation d'Ivensen dans les deux cas. La seconde équation donne un résultat excellent pour Fe + 2WC, mais ainsi qu'on le verra ultérieurement, pour des durées plus longues, les concordances observées pour les équations II ou III s'estompent rapidement.

Pour les lois cinétiques, les écarts enregistrés apparaissent ci-dessous:*

$p_0 - p = kt$		$kt = \ln p/p_0$	$kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{p_0^2} \right)$	$kt = \frac{1}{n+1} \left(\frac{1}{p^{n+1}} - \frac{1}{p_0^{n+1}} \right)$
Fe+2WC	11.5%	9.8%	7.25%	1.15%
Fe+2VC	4.2%	29.7%	13%	6%

Pour le facteur de densification $P^* = d - d_{in} / d_c - d_0 = kt^n$

l'écart pour Fe + 2VC vaut 28.6% de plus $n = 0.698$ et $k = 0.049$

Fe + 2WC 20.7% et $n = 0.682$ et $k = 0.029$

Une autre loi souvent envisagée pour exprimer la cinétique du frittage s'énonce

$$\log \frac{\Delta l}{l_0} = \log K + n \log t \quad (4.16)$$

Dans cette expression, la valeur de n déterminée expérimentalement dépend du matériau et varie généralement entre + 0.5 et - 0.3 (94).

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à l'aide de (4.16) à ceux obtenus précédemment, nous avons utilisé la méthode des points sélectionnés pour la détermination de n et de k.

* Dans les relations suivantes k est calculé comme indiqué au 4.5.3. Les écarts sont déterminés par le rapport $(kt)_{cal.} - (kt)_{exp.} / (kt)_{exp.}$.

Nous obtenons respectivement pour:

$$\begin{array}{l} \text{Fe} + 2\text{VC} \quad n = 0.100 \quad \text{et} \quad \epsilon = 7.6\% \\ \quad \quad \quad \quad k = 0.052 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Fe} + 2\text{WC} \quad n = 0.247 \quad \text{et} \quad \epsilon = 12.7\% \\ \quad \quad \quad \quad k = 0.055 \end{array}$$

4.7.2.2 Conclusion

Nous remarquons que pour les deux composés envisagés, l'équation d'Ivensen donne les résultats les plus satisfaisants. La concordance des lois cinétiques d'ordre inférieur à 3 est mauvaise. En ce qui concerne les deux dernières équations envisagées $P(T,t) = kt^n$ et (4.16), les écarts observés sont également importants. Toutefois de manière générale pour déterminer si la loi (4.16) s'applique, on se sert d'une régression linéaire suivant la méthode des moindres carrés. Nous avons effectué ce calcul, les résultats obtenus sont les suivants:

$$\text{pour Fe} + 2\text{WC} \quad \log \frac{\Delta l}{l_0} = -1.22 + 0.13 \log t \quad \text{avec} \quad r^2 = 0.99 \quad (r \text{ étant la corrélation})$$

$$\text{pour Fe} + 2\text{VC} \quad \log \frac{\Delta l}{l_0} = -1.28 + 0.13 \log t \quad \text{et} \quad r^2 = 0.99$$

Dans ces conditions, les écarts entre valeurs expérimentales et calculées sont pour:

$$\text{Fe} + 2\text{VC} \quad \epsilon_{10} = 2.26\% \quad ; \quad \text{Fe} + 2\text{WC} \quad \epsilon_7 = 2\%$$

On constate que l'équation I fournit encore la représentation la plus satisfaisante du frittage isotherme. On peut alors considérer qu'aux températures de frittage envisagées, les lois de retrait des constituants sont respectivement de la forme:

$$\begin{array}{l} v = v_{in} (1.022t + 1)^{-0.132} \quad \text{pour Fe} + 2\text{VC} \text{ et,} \\ v = v_{in} (1.18t + 1)^{-0.058} \quad \text{pour Fe} + 2\text{WC} . \end{array}$$

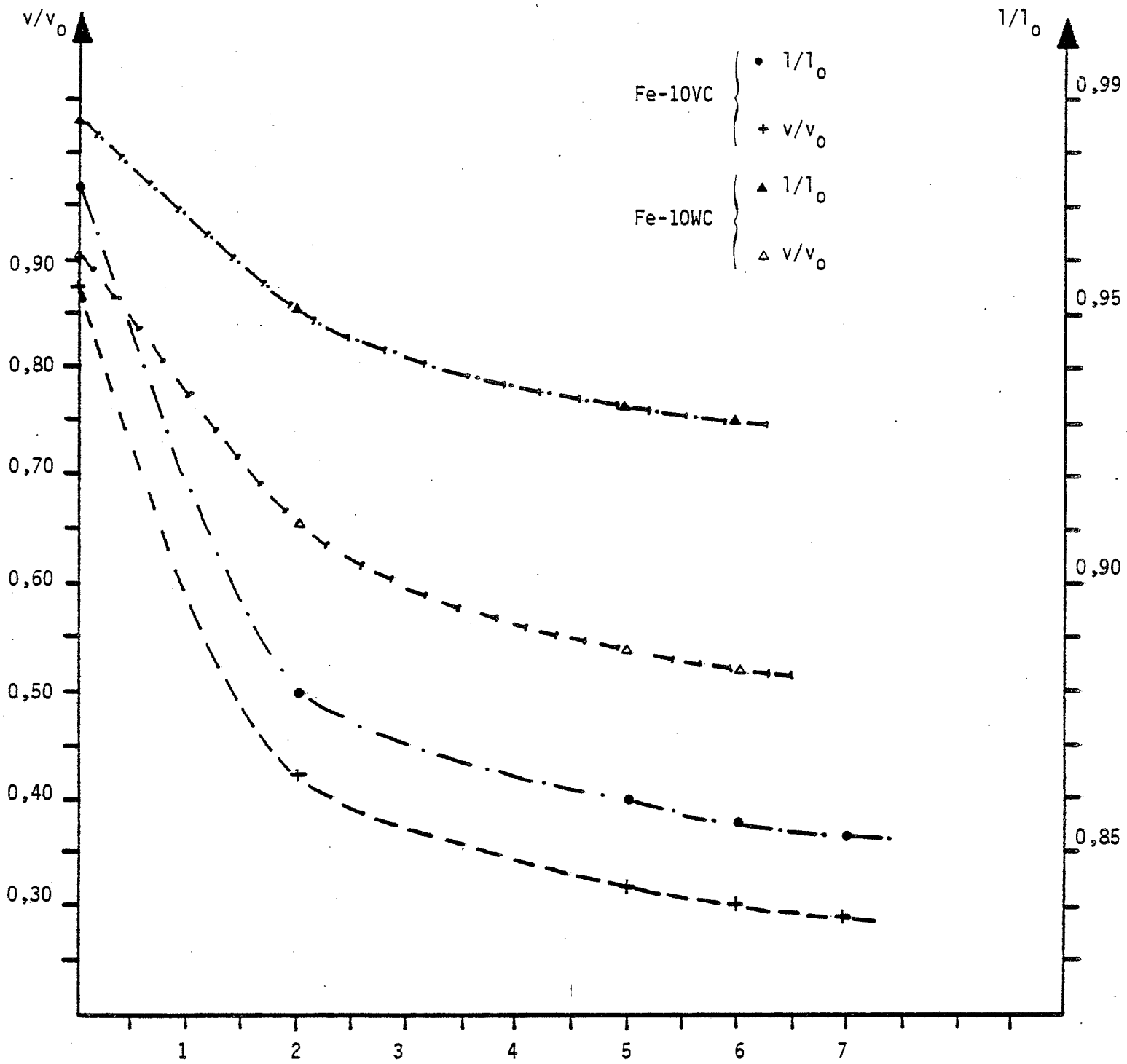


Fig. 4.7 : Valeurs de v/v_0 et $1/l_0$ pour les compositions (Fe-10VC) et (Fe-10WC) en fonction du temps de maintien isotherme à 1230°C .

4.7.3 Mélanges Fe + 10VC et Fe + 10WC.

Les températures de frittage sont respectivement 1230°C pour la composition Fe + 10 VC et 1228°C pour Fe + 10WC.

Après cinq heures de maintien à cette température, on enregistre un retrait de 14% pour le premier échantillon et de 6.5% pour le second.

Les valeurs expérimentales et les comparaisons avec les équations empiriques figurent dans les deux tableaux qui suivent .

Tableau (4.5): Valeurs expérimentales

T	t(h)	Fe + 10 VC		Fe + 10WC	
		v/v ₀	l/l ₀	v/v ₀	l/l ₀
1230°C	0	0.875	0.974	0.900	0.986
	2	0.421	0.880	0.665	0.952
	5	0.322	0.860	0.544	0.935
	6	0.307	0.856	0.518	0.931
	7	0.290	0.853		

Tableau (4.6): valeurs calculées du rapport v/v₀

	t(h)	I	II	III	IV	V
Fe + 10 VC	5	0.322	0.157	0.301	0.242	0.407
	6	0.304	0.088	0.280	0.199	0.407
	7	0.290	0.025	0.262	0.160	0.407
	ε	0%	91.38%	9.65%	44.28%	40.34%
Fe + 10WC	5	0.557	0.529	0.527	0.484	0.615
	6	0.535	0.493	0.496	0.433	0.613
	ε	3.3%	4.8%	4.25%	16.4%	18.3%

valeurs des paramètres de l'équation d'Ivensen:

Fe + 10 VC m = 1.46 q = 3.19 d'où v = v_{in}(4.66T + 1)^{-0.685}
 Fe + 10WC m = 4.06 q = 0.297 d'où v = v_{in}(1.20t + 1)^{-0.246}

Dans les deux cas, l'équation d'Ivensen donne les meilleurs résultats.

Pour ne pas rendre trop dense le tableau précédent, nous n'avons pas reporté les valeurs calculées à partir des équations cinétiques. C'est pourquoi, pour celles-ci, nous représentons ci-dessous uniquement les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, les durées étant les mêmes que pour le tableau (4.6).

	$p_0 - p = kt$ (ordre 0)	$kt = \ln p/p_0$ (ordre 1)	$kt = 1/2(1/p^2 - 1/p_0^2)$ (ordre 3)	$kt = \frac{1}{n+1} \left(\frac{1}{p^{n+1}} - \frac{1}{p_0^{n+1}} \right)$ (ordre n+2)
Fe + 10 VC	complet	66.9%	19%	1.72%
Fe + 10WC	40.9%	25.1%	9.1%	3.86%

Avec le facteur de densification $P(T,t) = \frac{d - d_{in}}{d_c - d_0}$ proposé par Thümmeler, l'écart est de 19.4% après six heures de traitement pour Fe + 10WC. Cet écart se détermine par la valeur expérimentale de P(T,t) et sa valeur calculée à partir de la relation $P(T,t) = kt^n$. Par la méthode des points sélectionnés, on trouve n = 0.66 et k = 0.11.

Pour Fe + 10 VC, l'écart est de 3.9% et les valeurs de k et n sont respectivement: k = 0.26 et n = 0.52.

Ici encore, l'équation d'Ivensen donne les meilleurs résultats. Les écarts observés sont en moyenne inférieurs à 5%. De plus, on peut noter les retraits beaucoup plus importants enregistrés pour la composition Fe + 10 VC par rapport aux échantillons Fe + 10WC. Dans le cas des échantillons contenant VC le retrait est environ le double de celui enregistré pour les composés contenant du WC.

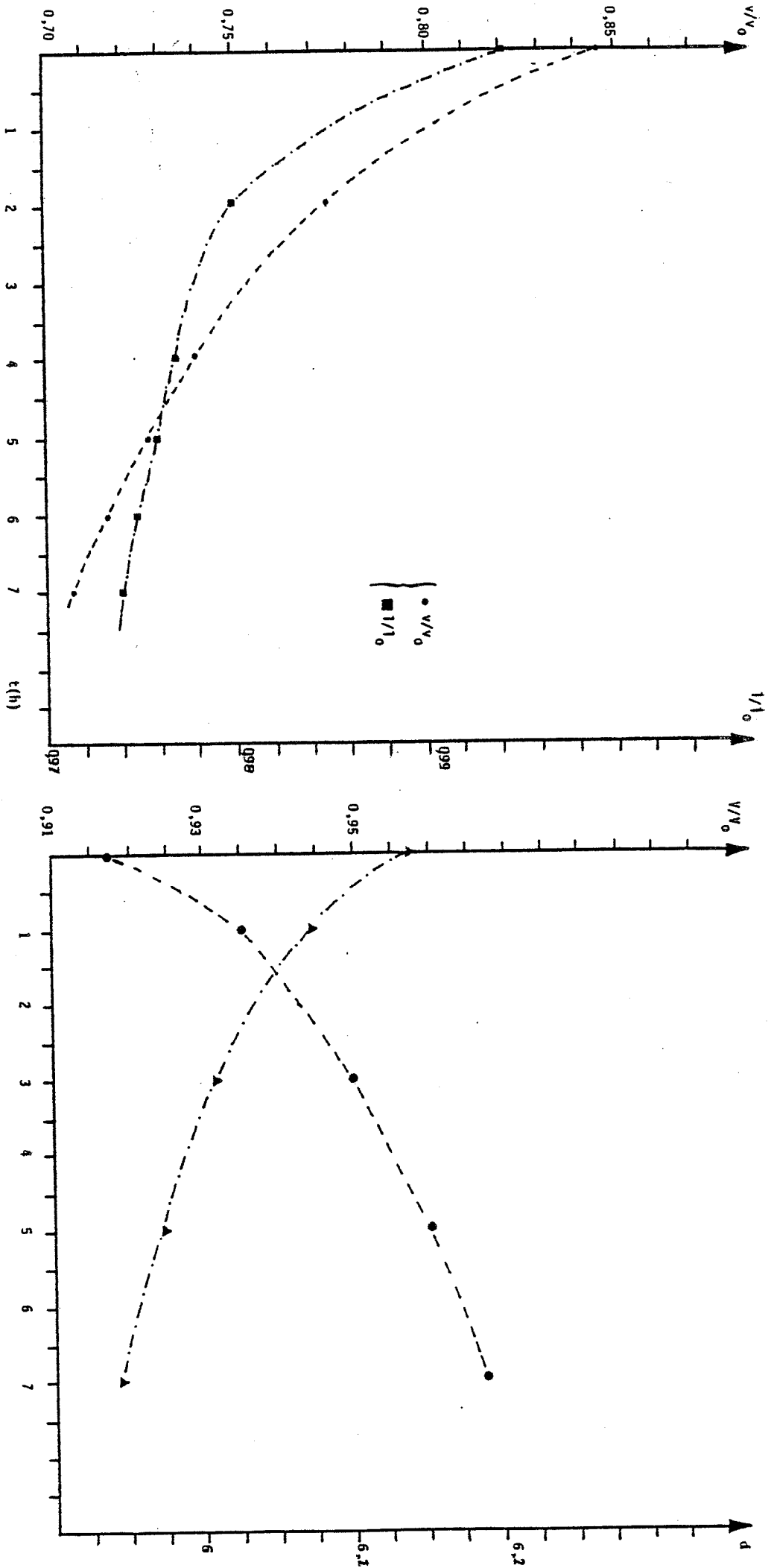


Fig. 4.8 : Evolution des paramètres V/V_0 et $1/I_0$ pour un échantillon de fer carbonylé.

$T = 1250^\circ\text{C}$.

Cas des paramètres V/V_0 et d en figure 4.9.

Fig. 4.9.

4.7.4 Résultats pour d'autres compositions

Nous présentons ci-contre sous forme de tableau les résultats obtenus pour des compositions : Fe, Fe + 8 VC, Fe + 15 VC, Fe + 20 VC, Fe + 50 VC et Fe + 15 WC, Fe + 20 WC, Fe + 50 WC.

Nous indiquons pour ces compositions les valeurs expérimentales des rapports v/v_0 et l/l_0 , en fonction du temps, la durée la plus longue envisagée étant de 17 heures : l , longueur de l'échantillon à l'instant t .

l_0 : longueur de l'échantillon après compaction.

Le tableau (4.8) fournit les valeurs du rapport v/v_0 calculées à partir des équations empiriques I à V. Dans la dernière ligne, nous indiquons l'écart relatif entre la valeur expérimentale et théorique du rapport v/v_0 . Ainsi que nous l'avons déjà remarqué, le comportement au frittage des composés à base VC ou WC est fort différent. Par exemple, après cinq heures de traitement à 1215°C, le retrait observé d'un échantillon (Fe + 50 VC) est de 13.4%, alors qu'il n'atteint que 1.2% pour un composé (Fe + 50 WC). (Fig.4.20)

Tableau (4.7): résultats expérimentaux pour les rapports v/v_o et $1/1_o$ des compositions indiquées.

t(h)	Fe		Fe + 8VC		Fe + 15VC		Fe + 15WC		Fe + 20WC		Fe + 20VC		Fe + 50VC		Fe + 50WC	
	v/v_o	$1/1_o$	v/v_o	$1/1_o$	v/v_o	$1/1_o$	v/v_o	$1/1_o$	v/v_o	$1/1_o$	v/v_o	$1/1_o$	v/v_o	$1/1_o$	v/v_o	$1/1_o$
	1220°C		1227°C		1250°C		1215°C		1215°C		1250°C		1215°C		1215°C	
0	0.847	0.996	0.799	0.963	0.828	0.969	1.01	1.00	0.956	0.993	0.930	0.986	0.821	0.965	0.997	0.999
2	0.775	0.980	0.371	0.884	0.299	0.874	0.899	0.987	0.884	0.981	0.559	0.915	0.427	0.890	0.948	0.991
4	0.740	0.977	0.278	0.867	0.221	0.857	0.870	0.983	0.867	0.978	0.419	0.888	0.303	0.866	0.934	0.989
5	0.728	0.976	0.255	0.863	0.202	0.855	0.860	0.981	0.860	0.977	0.380	0.880	0.303	0.866	0.929	0.988
6	0.717	0.975	0.239	0.860	0.188	0.853	0.852	0.980	0.854	0.976	0.354	0.875	0.264	0.860	0.924	0.987
7	0.707	0.974					0.844	0.979	0.848	0.975	0.331	0.871			0.920	0.987
10							0.824	0.977							0.911	0.985
16.5							0.786	0.972							0.892	0.982
17															0.891	0.982

Tableau (4.8): valeurs de v/v_0 obtenues à l'aide des équations I à V.

Compositions	T°C	t(h)	I	II	III	IV	V
Fe	1220°C	6	0.340	0.288	0.925	0.136	0.432
		7	0.312	0.236	0.295	0.046	0.427
		ε	5.74%	28.7%	10.9%	86.10%	29%
Fe + 8VC	1227°C	5	0.254	0.122	0.237	0.141	0.339
		6	0.234	0.058	0.214	0.082	0.339
		ε	2.1%	75.7%	10.4%	65.7%	41.8%
Fe + 15VC	1250°C	5	0.190	complet	0.178	0.071	0.279
		6	0.173	en 5 h.	0.159	0.016	0.279
		ε	7.98%		15.42%	91.49%	48.4%
Fe + 15WC	1215°C	5	0.860	0.833	0.843	0.838	0.890
		10	0.830	0.760	0.787	0.772	0.890
		16.5	0.809	0.687	0.739	0.708	0.890
		ε	2.93%	12.59%	5.98%	9.92%	13.23%

Fe + 20WC	1215°C	6	0.857	0.831	0.844	0.842	0.881
		7	0.853	0.821	0.837	0.835	0.881
		ε	0.6%	3.2%	1.3%	1.5%	3.9%
Fe + 20VC	1250°C	6	0.728	0.722	0.705	0.698	0.755
		7	0.721	0.712	0.692	0.682	0.754
		ε	1.98%	0.7%	2.12%	3.5%	6.65%
Fe + 50VC	1215°C	5	0.316	0.199	0.295	0.220	0.400
		7.5	0.274	0.059	0.242	0.095	0.399
		ε	3.79%	77.65%	8.33%	64.01%	51.13%
Fe + 50WC	1215°C	5	0.928	0.920	0.918	0.917	0.942
		10	0.912	0.888	0.885	0.881	0.942
		17	0.900	0.855	0.852	0.843	0.942
		ε	1.01%	4%	4.38%	5.39%	5.72%



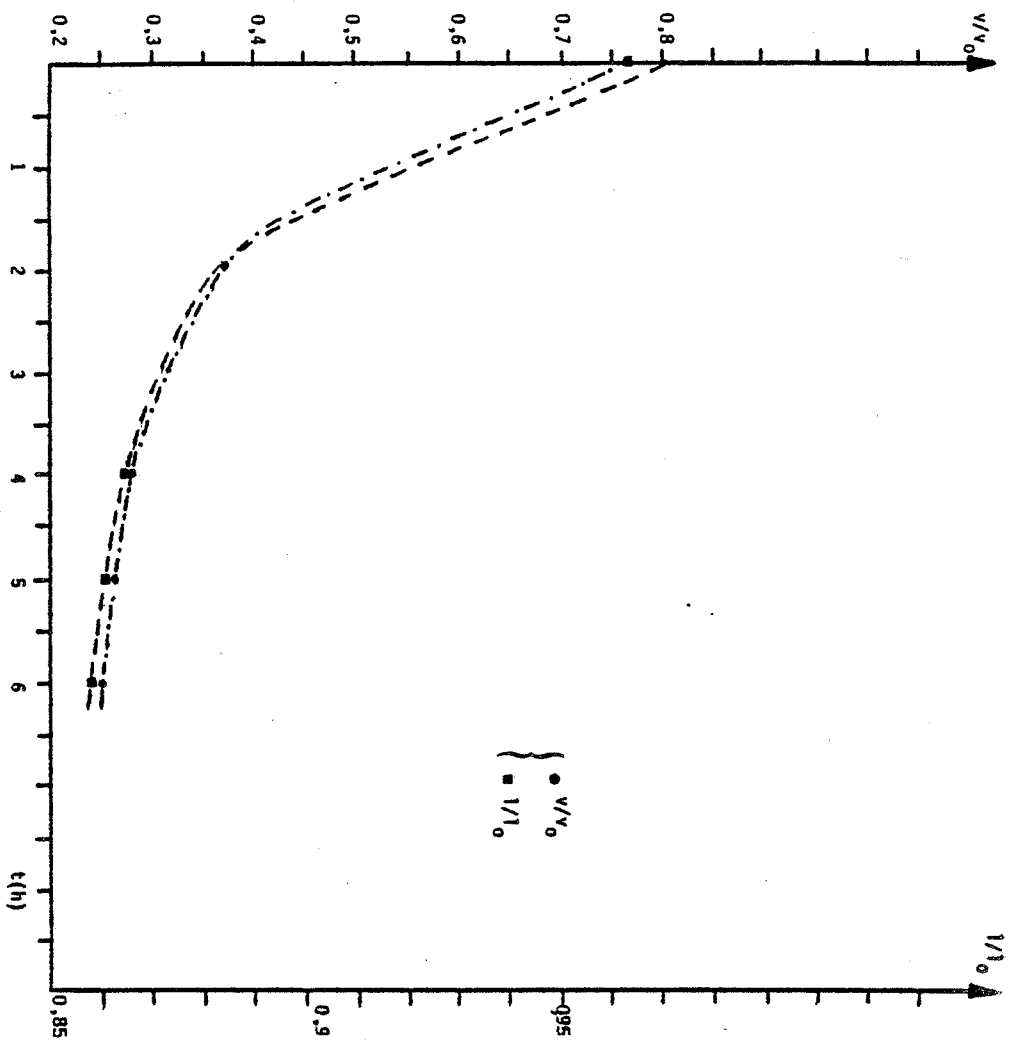


Fig. 4.10 : Evolution en fonction du temps des grandeurs V/V_0 et $1/l_0$ pour la

composition (Fe - 8VC) . $T = 1230^\circ\text{C}$.

V/V_0 et d en 4.11 .

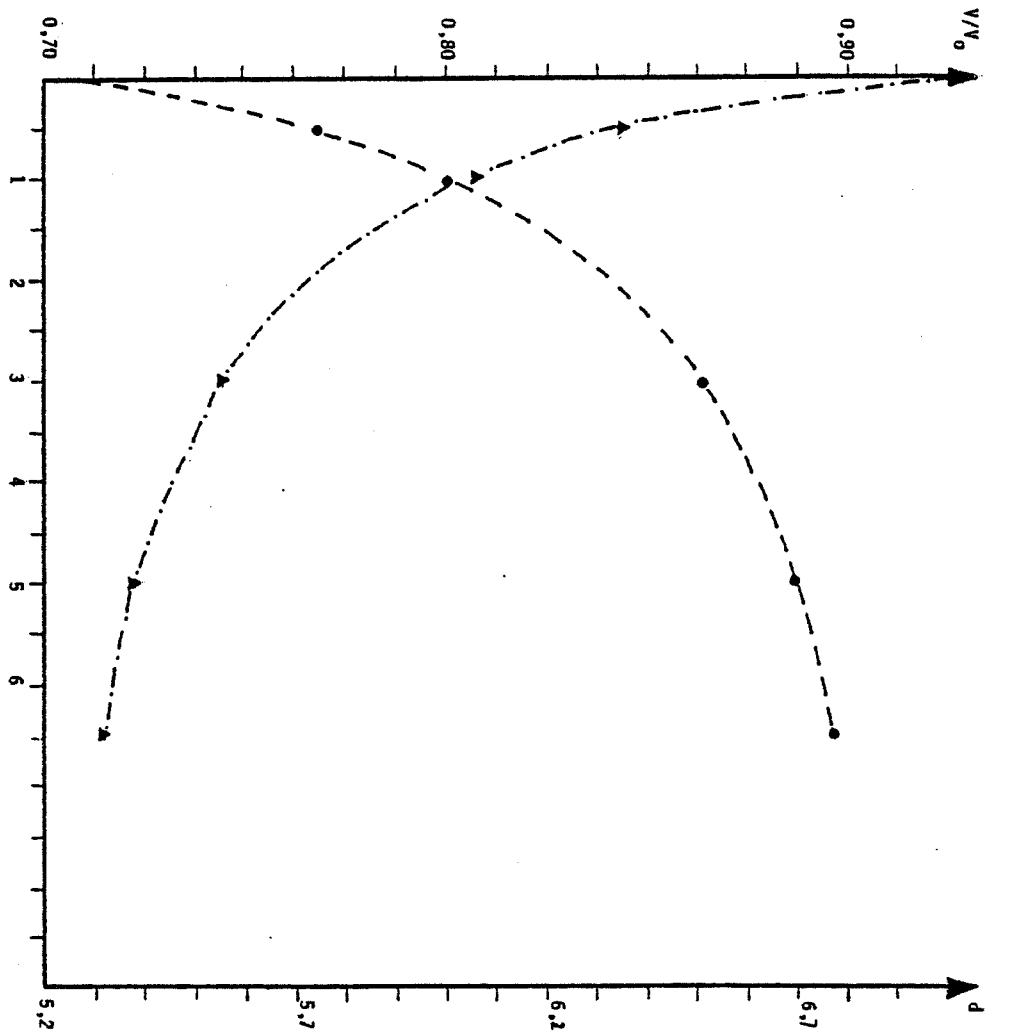


Fig. 4.11 .

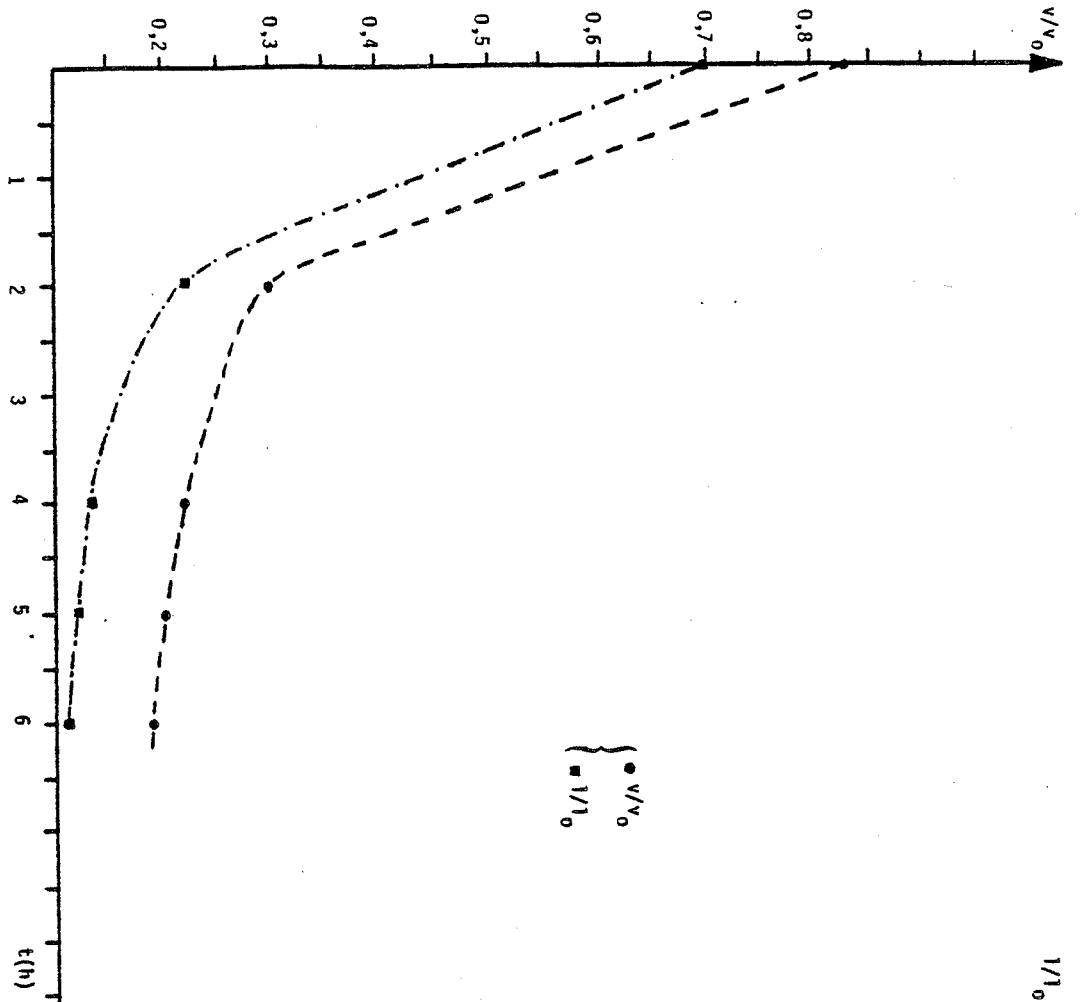


Fig. 4.12 : Evolution en fonction du temps des grandeurs V/V_0 et $1/I_0$ pour la composition (Fe - 15VC) . $T = 1250^\circ\text{C}$.

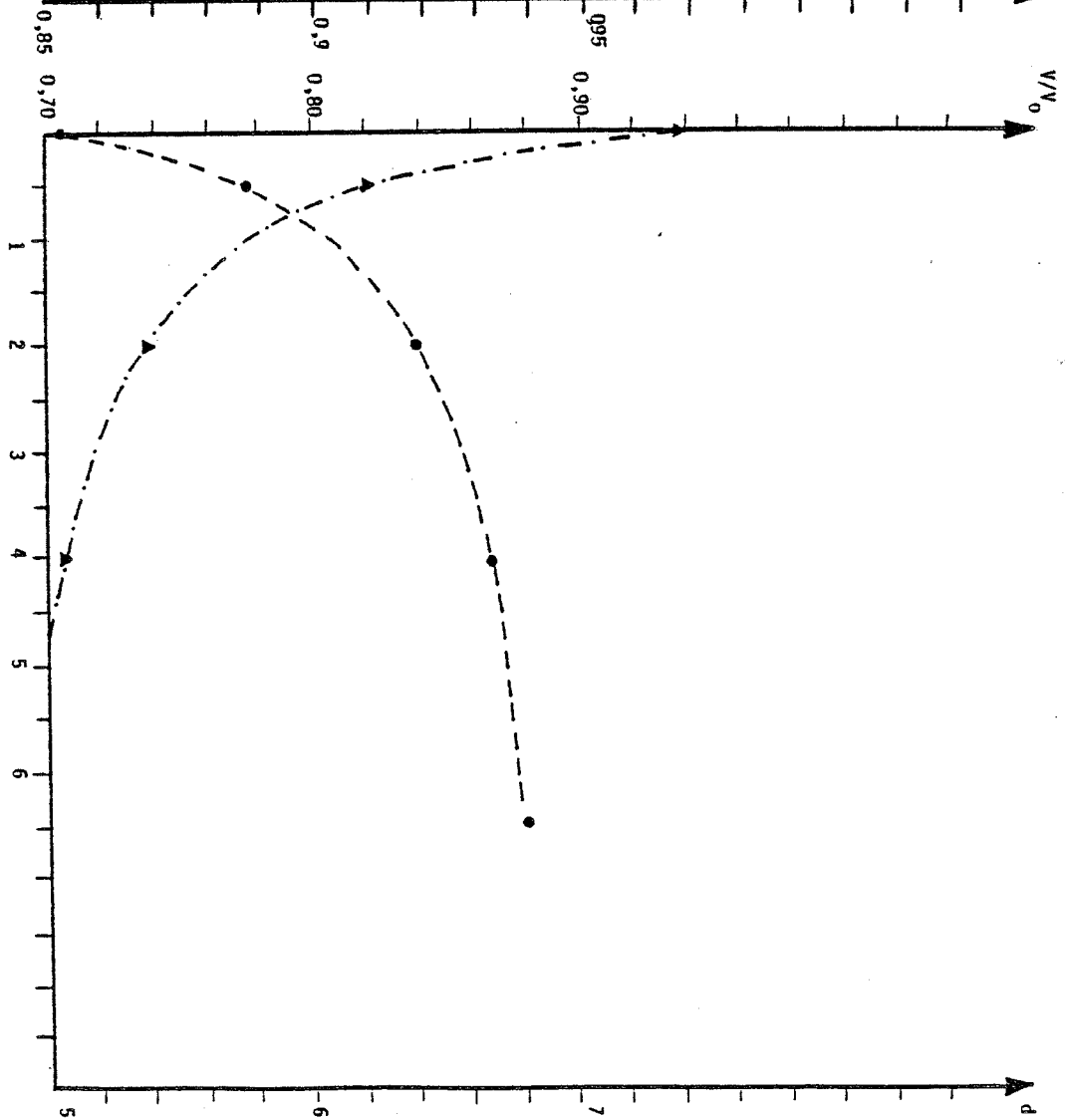


Fig. 4.13 : Cas des paramètres V/V_0 et d .

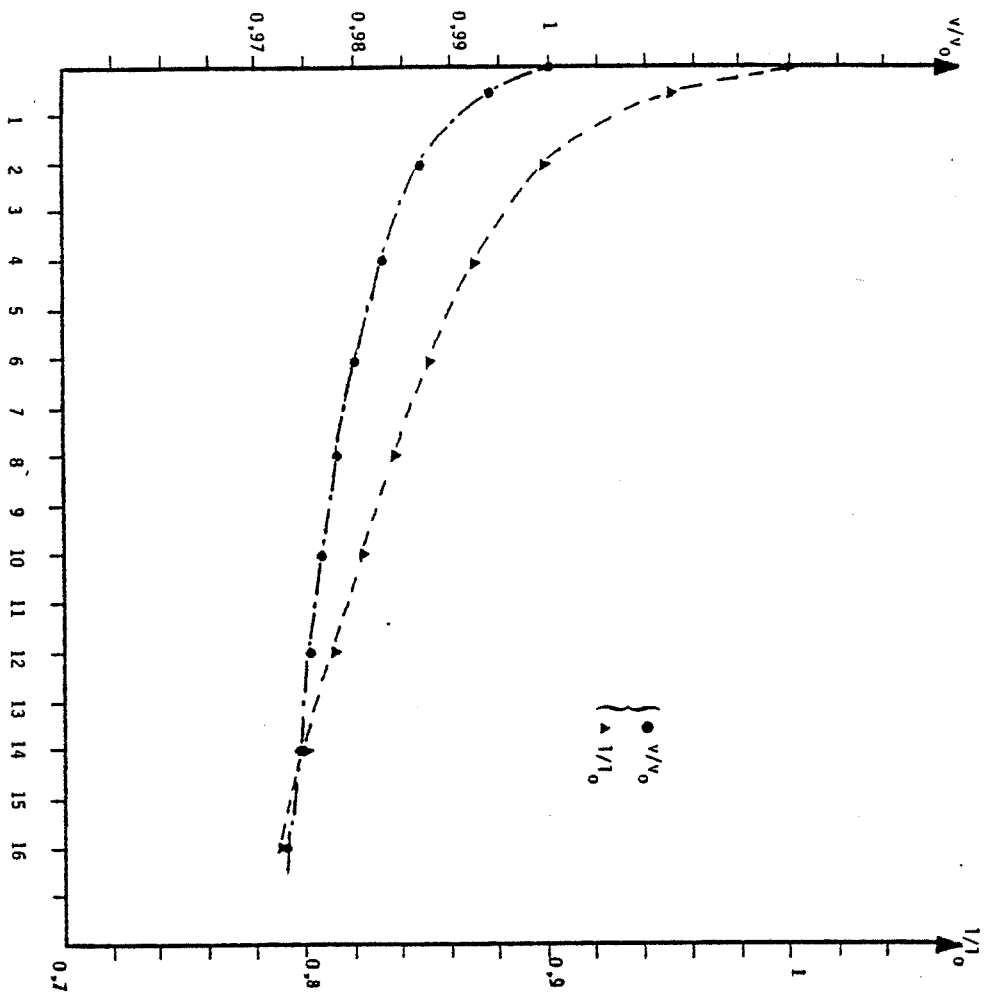


Fig. 4.14 : Evolution en fonction du temps des grandeurs V/V_0 et $1/1_0$ pour la composition (Fe-15MC). $T = 1215^\circ\text{C}$.

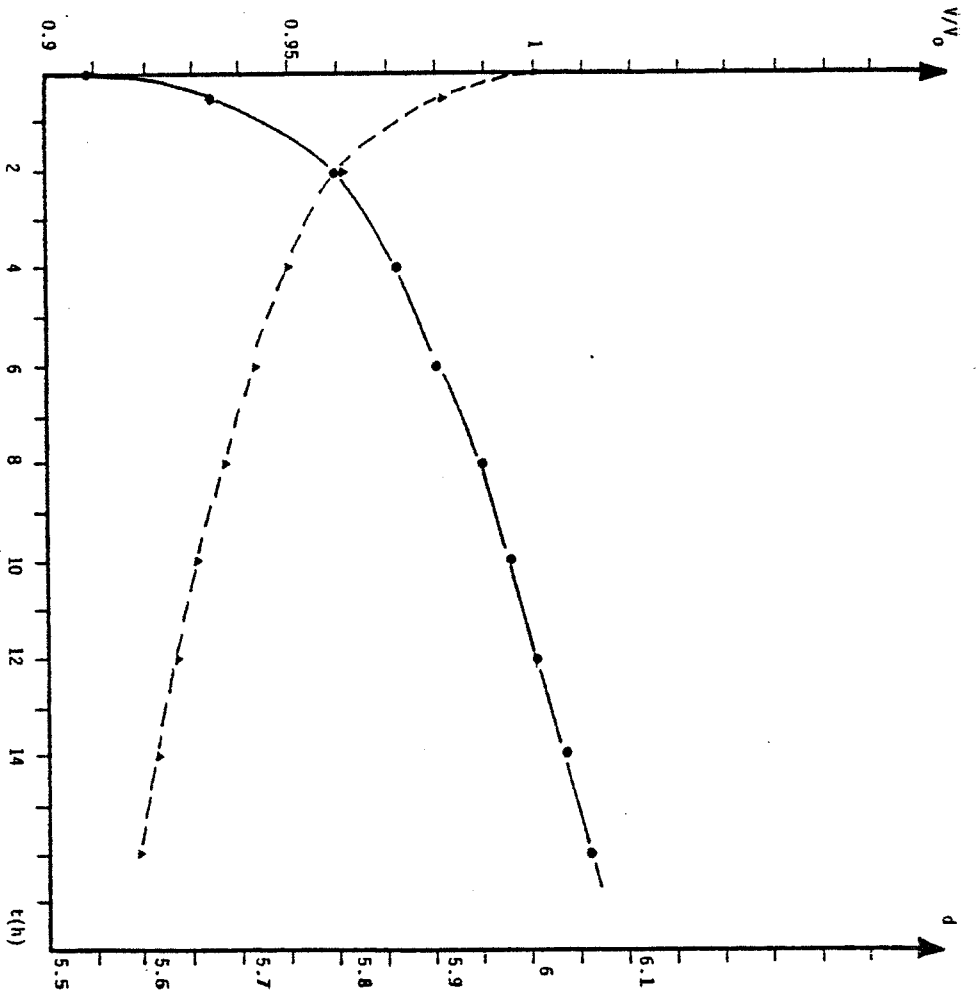


Fig. 4.15 : Variation du volume relatif V/V_0 (\blacktriangle) et de la densité (\bullet) au cours d'un traitement isotherme à 1215°C d'un échantillon de composition (Fe - 15MC).

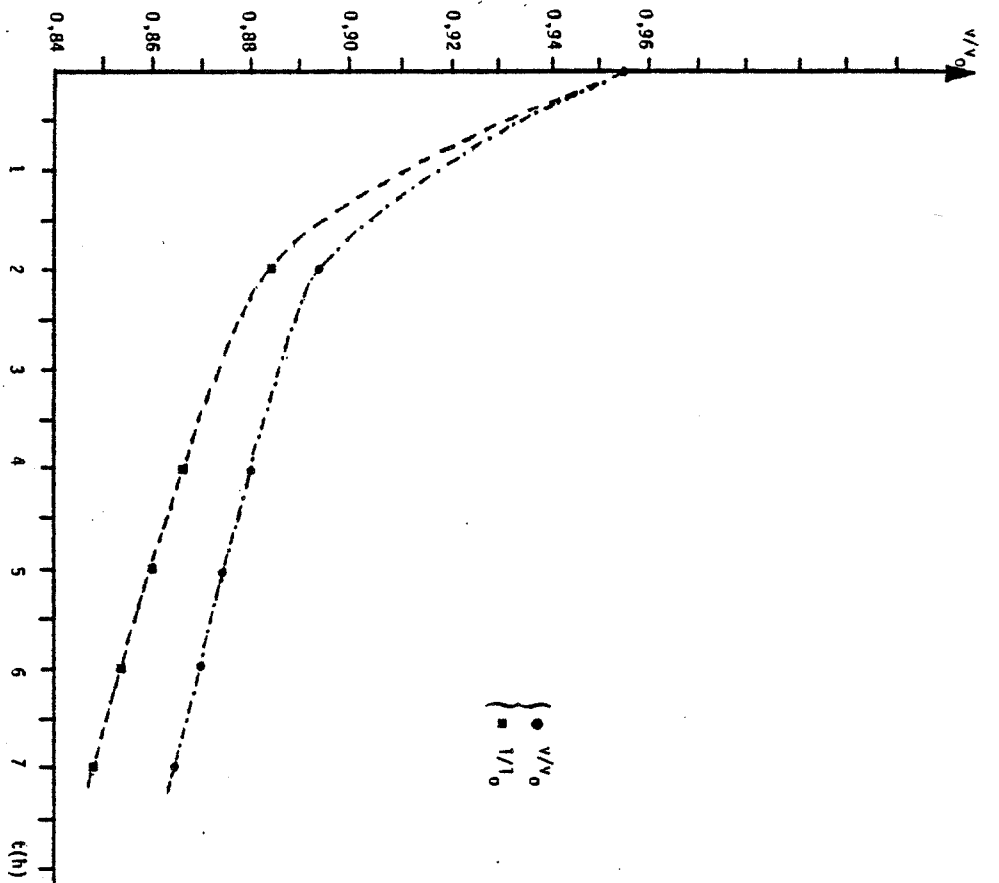


Fig. 4.16 : Evolution en fonction du temps des grandeurs V/V_0 et $1/I_0$ pour la composition (Fe-20WC) . $T = 1215^\circ\text{C}$.

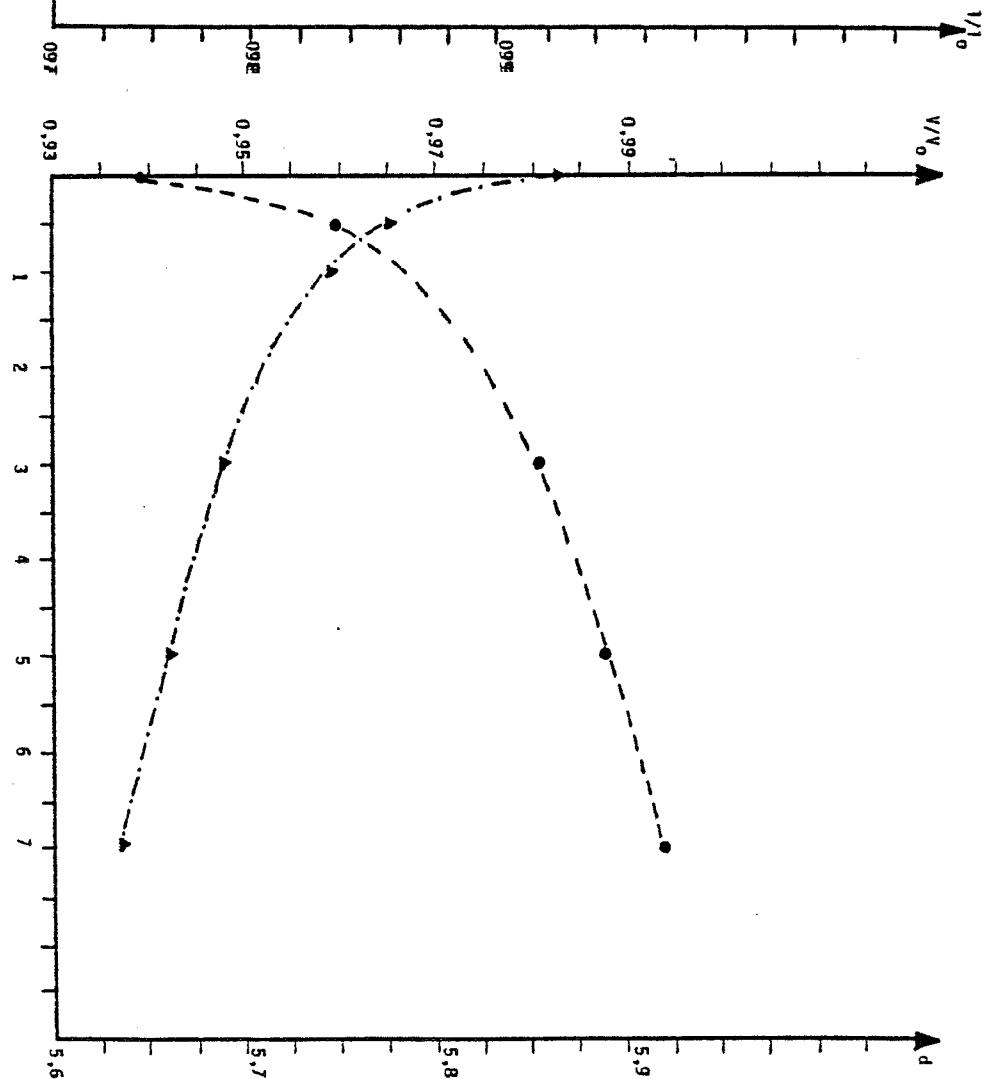


Fig. 4.17 : Cas des paramètres V/V_0 (▲) et d (●)

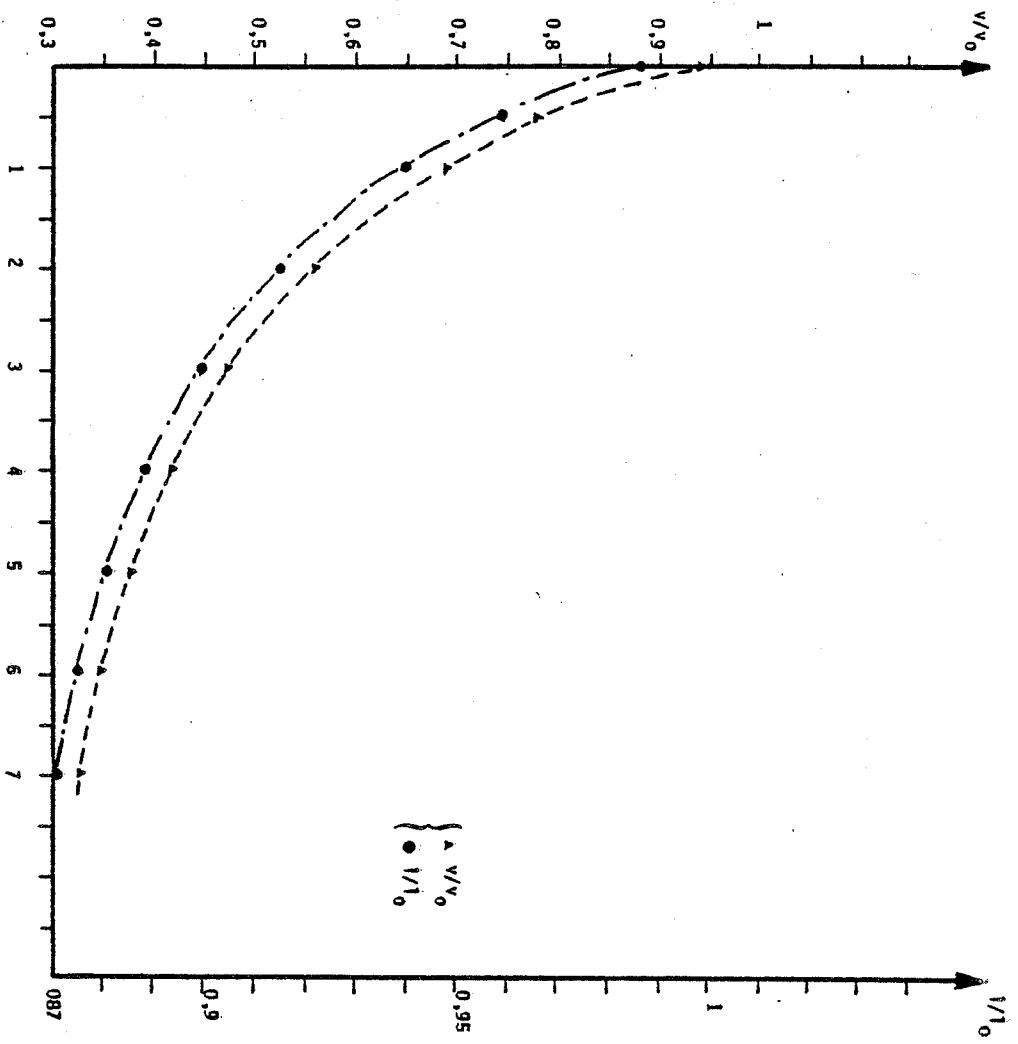


Fig. 4.18 : Evolution en fonction du temps des grandeurs v/v_0 et $1/l_0$ pour la composition (Fe-20VC) . $T = 1220^\circ\text{C}$.

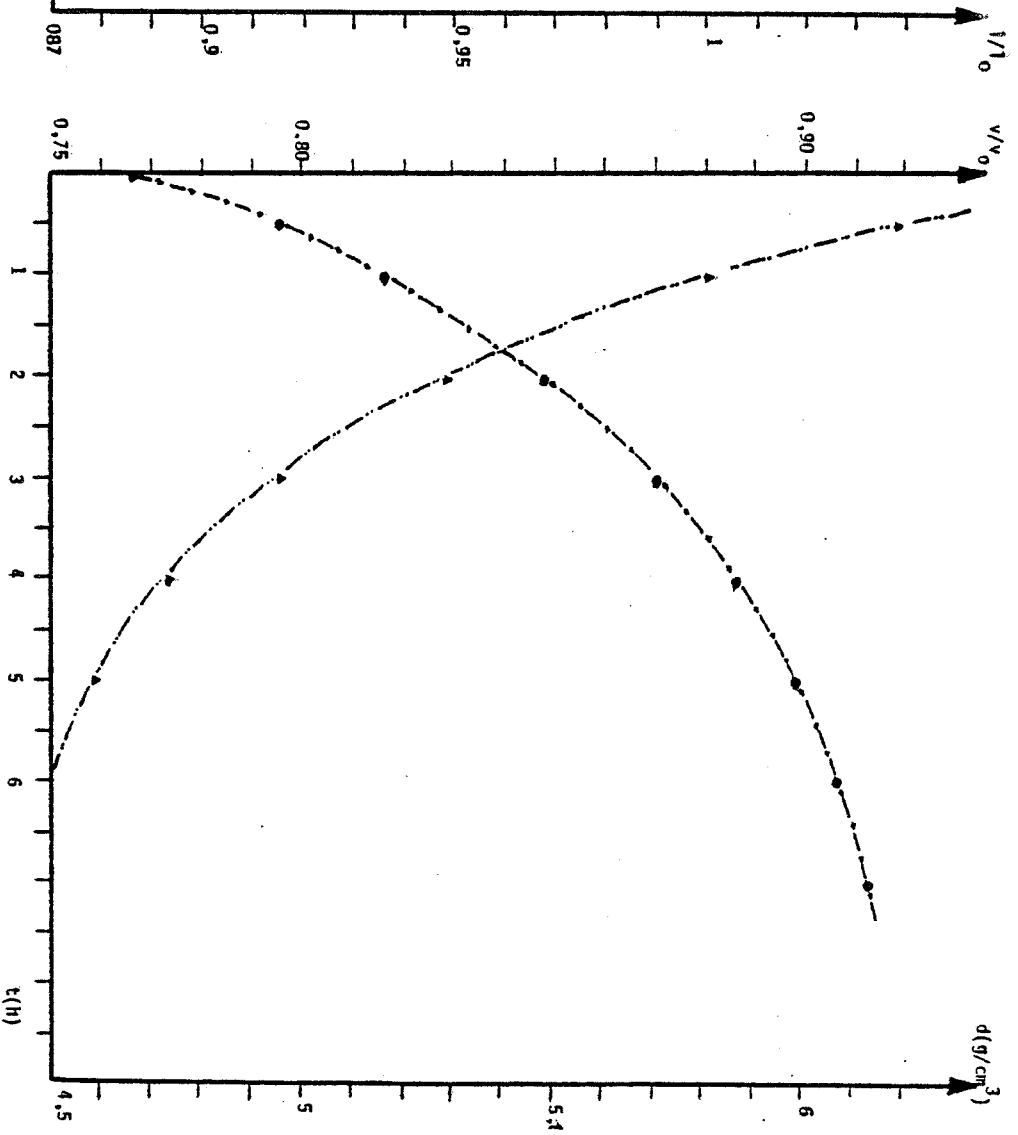


Fig. 4.19 : Variation du volume relatif v/v_0 (▲) et de la densité (●) au cours d'un traitement isotherme à 1220°C d'un échantillon de composition (Fe - 20VC).

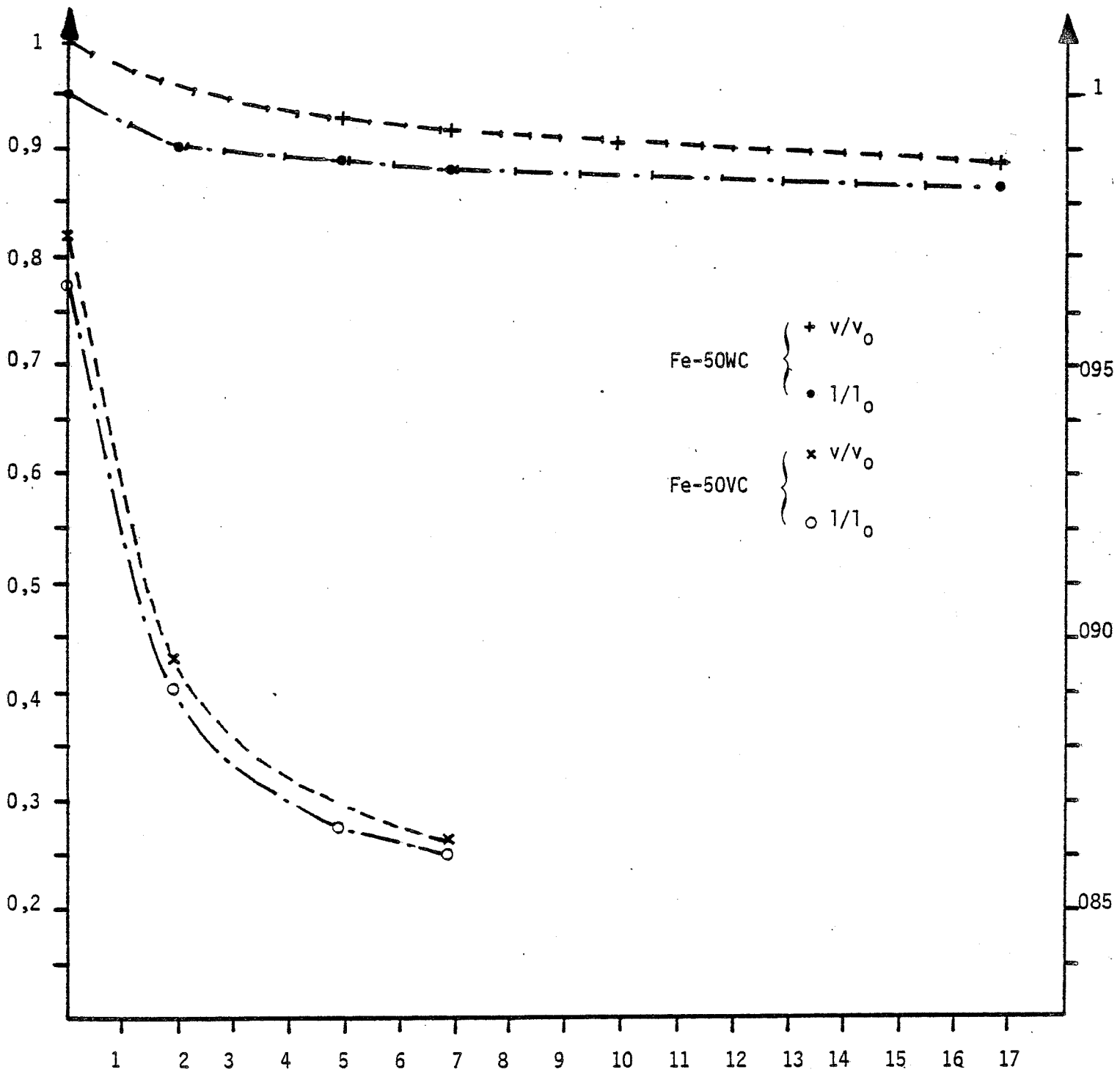


Fig. 4.20 : Valeurs de v/v_0 et $1/l_0$ en fonction du temps pour les compositions (Fe-50WC) et (Fe-50VC). $T = 1215^\circ\text{C}$.

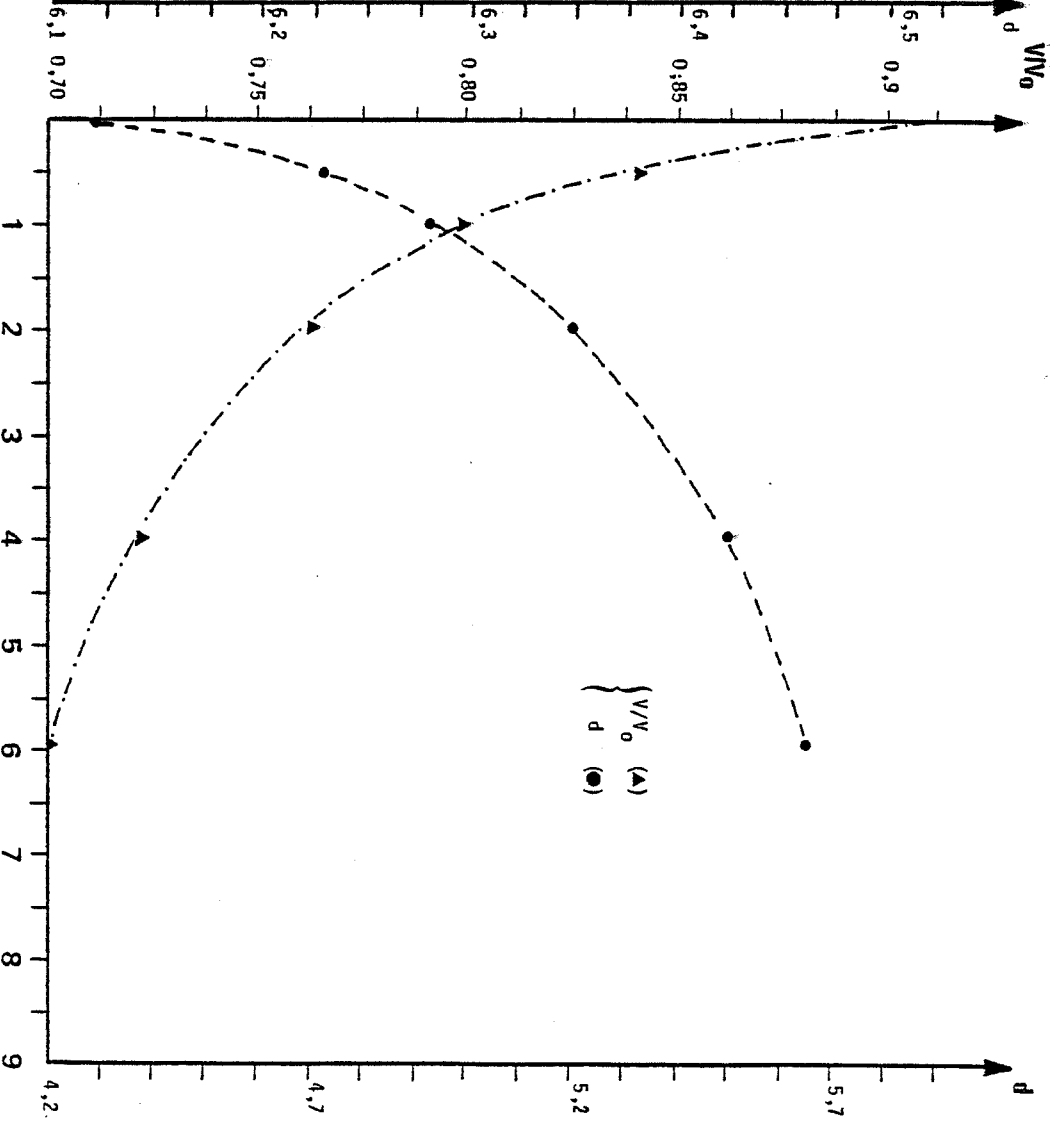
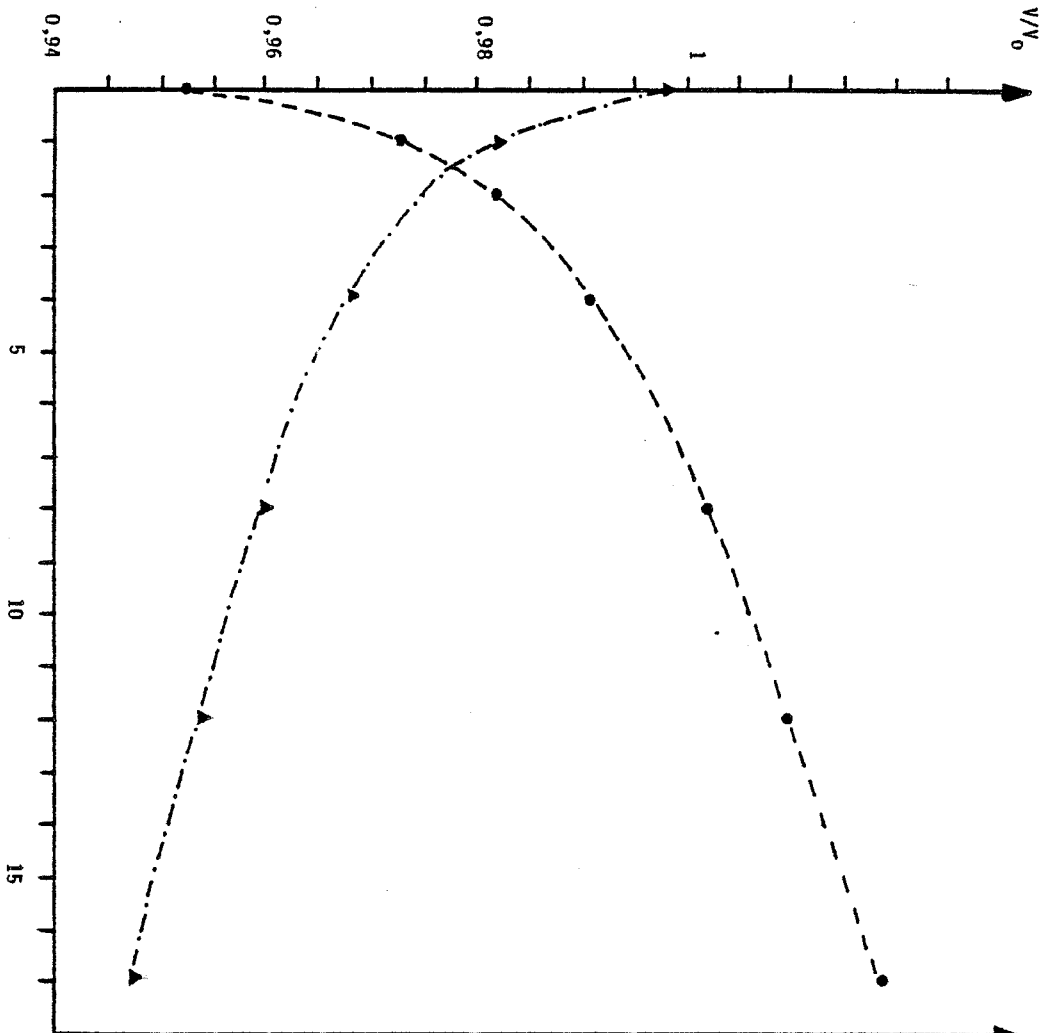


Fig. 4.21 : Evolution en fonction du temps des grandeurs V/V_0 et d pour les compositions (Fe - 50VC) (A) et (Fe - 50WC) (B)

(B)

(A)

$\left\{ \begin{array}{l} V/V_0 \text{ (}\blacktriangle\text{)} \\ d \text{ (}\bullet\text{)} \end{array} \right.$

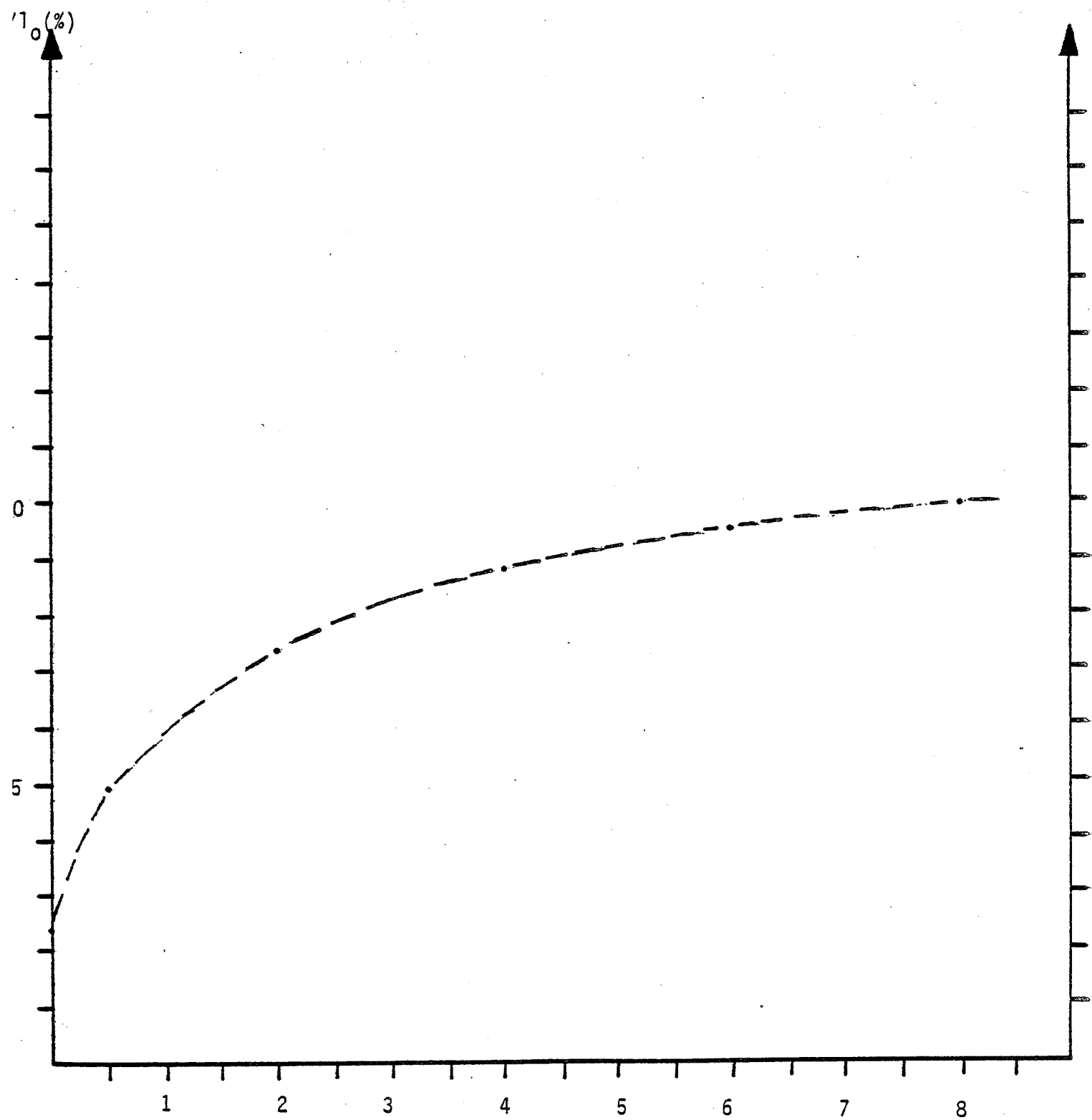


Fig. 4.22 : Variation du rapport $\Delta l/l_0$ d'un échantillon de composition II-25-1 traité sous hydrogène à 1210°C .

Par souci de clarté, nous faisons figurer non pas les valeurs calculées mais seulement les écarts dans le cas des lois cinétiques. Ces résultats figurent dans le tableau (4.9) ci-après. Celui-ci rassemble les résultats pour l'ensemble des huit compositions envisagées.

Tableau (4.9): écarts relatifs entre valeurs expérimentales et calculées du rapport v/v_0 , cas des lois cinétiques.

Composition	$kt = p_0 - p$ (ordre 0)	$kt = \ln p_0/p$ (ordre 1)	$kt = \frac{1}{2}(1/p^2 - 1/p_0^2)$ (ordre 3)	$kt = \frac{1}{n+1} \left(\frac{1}{p^{n+1}} - \frac{1}{p_0^{n+1}} \right)$ (ordre $n+2 = s$)
Fe	$\epsilon_7 = 14.2\%$	13.5%	8.1%	2.07%
Fe + 8VC	$\epsilon_6 = \text{complet}^*$	57.6%	6.3%	0.85%
Fe + 15VC	$\epsilon_6 = \text{complet}^*$	76.1%	7.4%	6.9%
Fe + 15WC	$\epsilon_{16} = 61.5\%$	46%	30%	3.3%
Fe + 20VC	$\epsilon_7 = \text{complet}^*$	41.4%	0.6%	4.8%
Fe + 20WC	$\epsilon_7 = 15\%$	13.5%	11.3%	9.8%
Fe + 50VC	$\epsilon_7 = 62.5\%$	complet	7.9%	7.9%
Fe + 50WC	$\epsilon_{17} = 27.5\%$	24.5%	20.2%	1.01%

L'écart figure dans le tableau sous la forme ϵ_n , n étant le nombre d'heures considéré pour faire ce calcul. On observe que les différences entre les valeurs expérimentales et calculées sont dans la grande majorité très importantes pour les trois premières lois envisagées. Dans la dernière colonne (loi d'ordre $s = n + 2$), k et s s'obtenant par la méthode des points sélectionnés, la concordance est satisfaisante, mais de façon générale moins systématiquement que pour l'équation I. D'autre part, l'ordre s de la réaction est souvent un nombre très élevé ce qui rend difficile l'interprétation physique.

* signifie que l'on a atteint la densité théorique d_c .

Afin de terminer cette étude , nous présentons ci-après les résultats obtenus pour $P(T,t)$ et la loi $\log \frac{\Delta l}{l_0} = \log K + n \log t$ (Tableau (4.10)) .

Tableau (4.10):

composition	Fe	Fe + 8VC	Fe + 15VC	Fe + 15WC
Loi				
$P(T,t)$	$\epsilon_7 = 16.7\%$	$\epsilon_6 = 29\%$	$\epsilon_6 = 29.2\%$	$\epsilon_{16} = 32.9\%$
$\log \frac{\Delta l}{l_0}$	$\epsilon_7 = 6.8\%$	$\epsilon_6 = 12.9\%$	$\epsilon_6 = 16.6\%$	$\epsilon_{16} = 81.3\%$
	Fe + 20VC	Fe + 20WC	Fe + 50VC	Fe + 50WC
$P(T,t)$	$\epsilon_7 = 44.6\%$	$\epsilon_7 = 11.8\%$	$\epsilon_7 = 26.9\%$	$\epsilon_{17} = 43.7\%$
$\log \frac{\Delta l}{l_0}$	$\epsilon_7 = 27.8\%$	$\epsilon_7 = 1.7\%$	$\epsilon_7 = 11.7\%$	$\epsilon_{17} = 36.5\%$

L'étude des résultats présentés dans le tableau (4.8) montre l'avantage de l'équation d'IVENSEN dans le cas de nos alliages. Nous avons donc accordé la préférence à cette équation pour représenter la cinétique du retrait de nos composés. La connaissance des paramètres m et q de cette équation permet alors d'établir les équations de retraits isothermes suivantes : (tableau 4.11).

Tableau (4.11): valeurs des paramètres m et q et équation d'Ivensen associée

Equation	q	Fe	Fe + 8VC
	m	0.052	0.934
		25	2.06
		$v = v_{in}(1.296t+1)^{-0.04}$	$v = v_{in}(1.926t+1)^{-0.485}$
Equation	q	Fe + 15VC	Fe + 15WC
	m	1.45	0.224
		1.79	19.13
		$v = v_{in}(2.59t+1)^{-0.558}$	$v = v_{in}(4.28t+1)^{-0.052}$
Equation	q	Fe + 20VC	Fe + 20WC
	m	0.372	0.198
		1.42	34.48
		$v = v_{in}(0.53t+1)^{-0.703}$	$v = v_{in}(6.82t+1)^{-0.029}$
Equation	q	Fe + 50VC	Fe + 50WC
	m	0.876	0.075
		2.66	38.24
		$v = v_{in}(2.33t+1)^{-0.376}$	$v = v_{in}(2.87t+1)^{-0.026}$

4.8 EQUATION DE RETRAIT D'UN CORPS A DEUX CONSTITUANTS

4.8.1 Généralités

Les équations que nous avons testées précédemment avaient été conçues en vue d'interpréter le frittage des corps simples, soit des métaux, soit des carbures ou des oxydes...

Il existe cependant des relations qui ont été établies en vue d'expliquer le frittage d'un corps à deux ou plusieurs constituants. Dans ce cas, l'équation proposée comporte une contribution linéaire et une contribution diffusionnelle. Si nous admettons que l'effet dilatométrique mesuré est la conséquence du rapprochement des centres des particules des poudres, la mesure dilatométrique résulte de la somme des contributions des retraits de particules situées sur une droite confondue avec la direction de la mesure. On obtient donc: (97)

$$\Delta l = \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_{i,i+1}$$

$\lambda_{i,i+1}$ représente le retrait entre la $i^{\text{ème}}$ et la $(i+1)^{\text{ème}}$ particule, n étant le nombre de particules suivant la direction de la mesure.

4.8.2 Etablissement de l'équation de retrait d'un corps à 2 constituants A et B

Nous nous servons ici du nombre de granules par unité de masse du mélange, cette quantité s'obtient à l'aide des concentrations massiques C_A pour A et $C_B = 1 - C_A$ pour B par les relations suivantes:

$$C_A^+ = \frac{C_A}{C_A + \gamma(1-C_A)} \quad \text{et} \quad C_B^+ = \frac{\gamma C_B}{\gamma C_B + (1-C_B)} = 1 - C_A^+$$

Dans ces relations γ est le rapport des masses des particules de type A et B.

$$\gamma = \frac{V_A d_A}{V_B d_B}$$

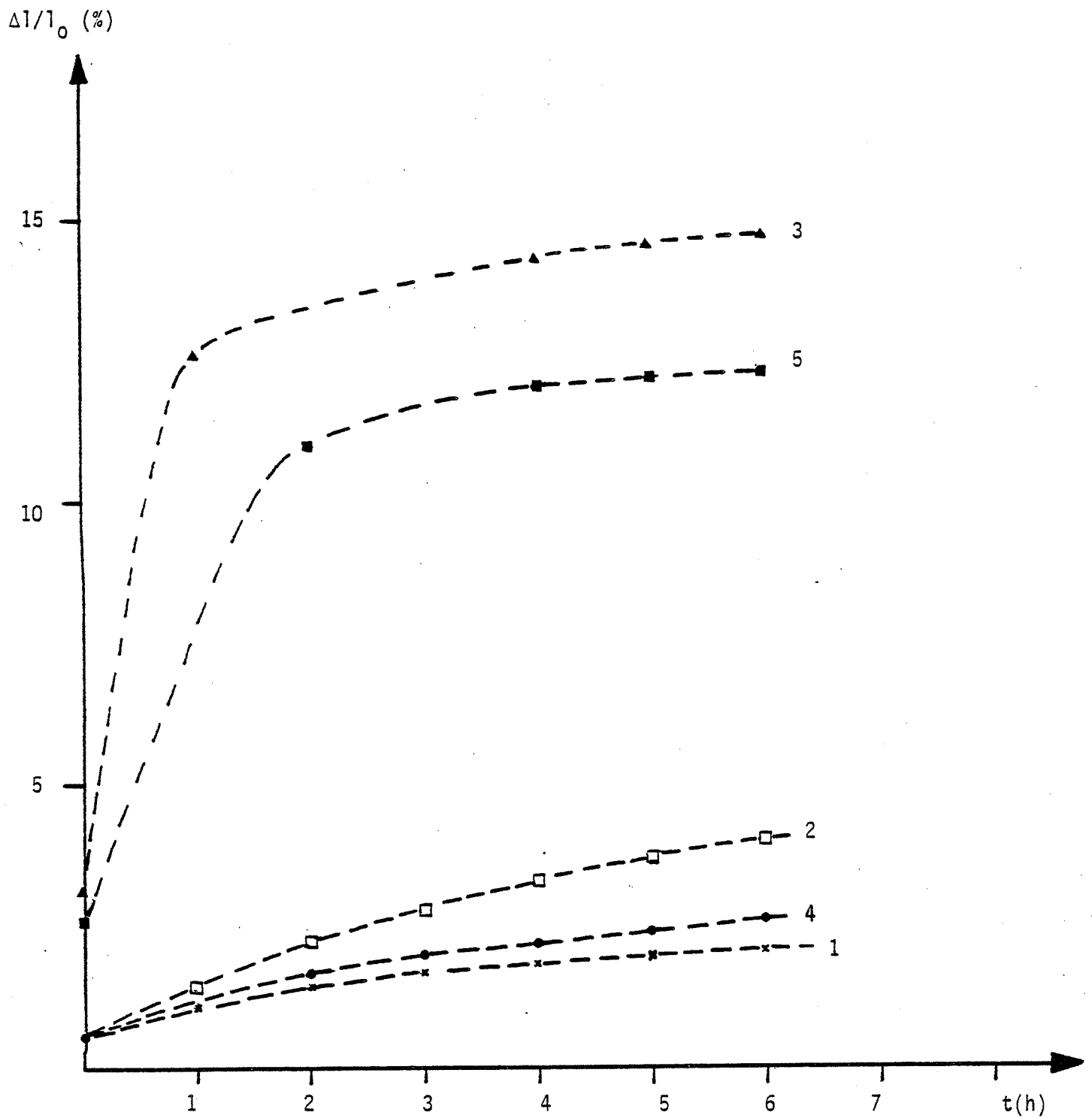


Fig. 4.23 : Courbes caractérisant le frittage d'un échantillon de composition (Fe-15VC) au cours d'un traitement à 1250°C.

- | | |
|-----------------------|---|
| 1 . Cas du fer | 4 . Courbe ne tenant pas compte de la contribution diffusionnelle |
| 2 . Cas de VC | 5 . Contribution diffusionnelle . |
| 3 . Composé (Fe-15VC) | |

$\Delta l/l_0$ (%)

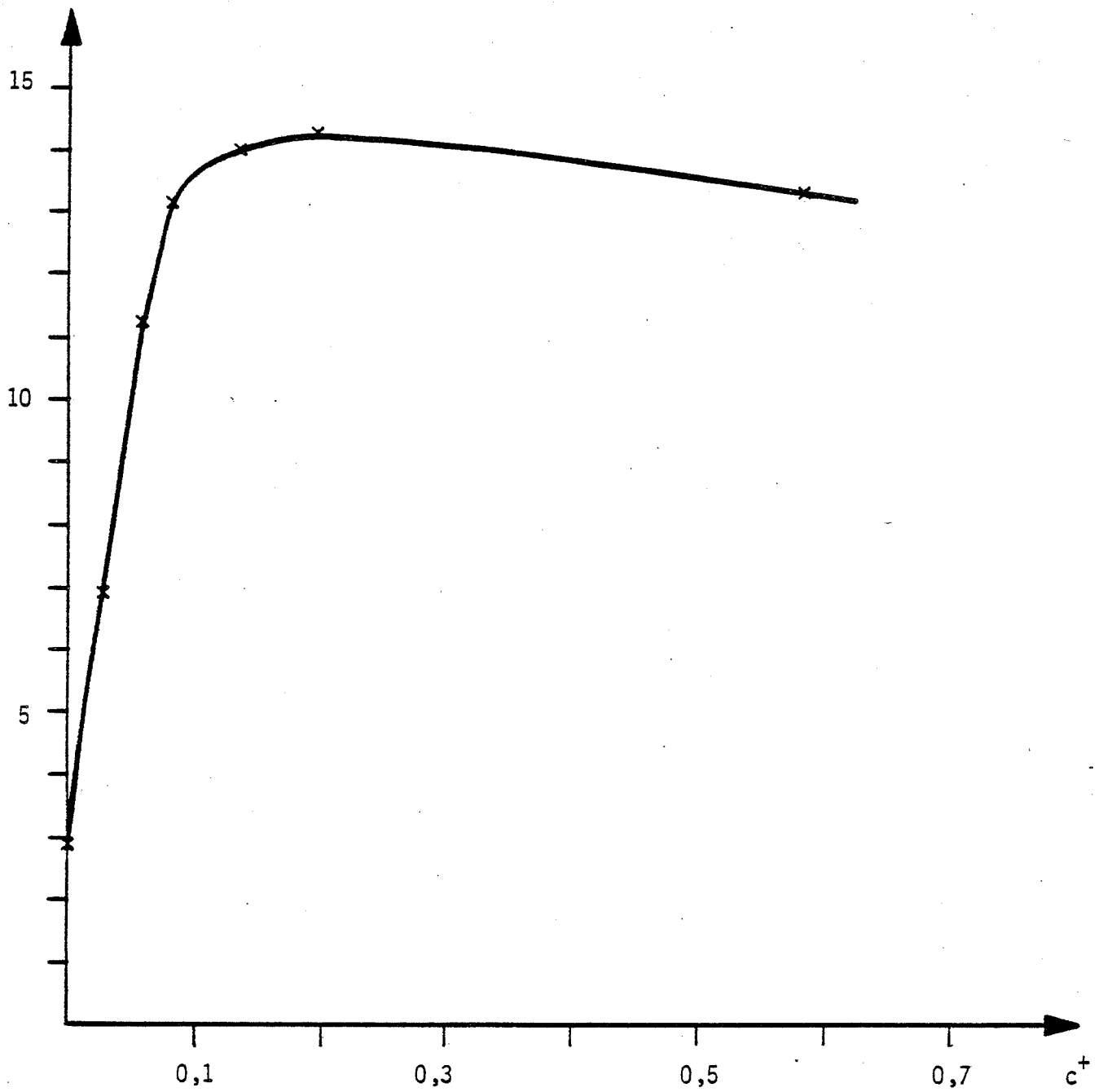


Fig. 4.24 : Variation du retrait en fonction de la concentration pour des mélanges (Fe - VC) .

{ Pour $c = 15\%$ pds c^+ vaut 19,7%.
{ Pour $c = 20\%$ pds c^+ vaut 25,8%.

Si l'on admet alors une répartition statistique des deux sortes de particules, les probabilités de formation de contacts de type A-A, B-B et A-B sont respectivement:

$$C_A^{*2}, (1 - C_A^*)^2, 2C_A^*(1 - C_A^*)$$

Alors si n est le nombre des particules suivant la longueur l_0 de l'échantillon, la relation cherchée s'écrit:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{n}{l_0} (\lambda_{AA} C_A^{*2} + \lambda_{BB} (1 - C_A^*)^2 + 2\lambda_{AB} C_A^* (1 - C_A^*))$$

si l'on introduit la grandeur : $\lambda_0 = \lambda_{AB} - \frac{\lambda_{AA} + \lambda_{BB}}{2}$

La relation précédente se transforme et permet d'exprimer $\frac{\Delta l}{l_0}$ sous la forme:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{n}{l_0} [\lambda_{AA} C^* + \lambda_{BB} (1 - C^*) + 2\lambda_0 C^* (1 - C^*)] \quad (4.17)$$

4.8.3 Modifications et remarques sur l'équation précédente.

Pour faciliter la comparaison de la relation précédente avec l'expérience, introduisons les quantités $L_{AA} = n\lambda_{AA}$, $L_{BB} = n\lambda_{BB}$ et $L_{AB} = n\lambda_{AB}$ qui sont respectivement les variations de longueur d'un échantillon A pur, d'un échantillon B pur et d'un échantillon 50% A - 50% B, où tous les contacts sont du type A-B. Alors, avec $L_0 = n\lambda_0 = L_{AB} - \frac{L_{AA} + L_{BB}}{2}$, on aboutit à:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{l_0} [L_{AA} C^* + L_{BB} (1 - C^*) + 2L_0 C^* (1 - C^*)]$$

Dans cette représentation phénoménologique du retrait, on s'aperçoit que l'écart à la linéarité est représenté par λ_0 . Cette contribution peut être positive ou négative. Le signe de λ_0 dépend des phénomènes se produisant au contact de deux particules différentes. Pour des constituants insolubles $\lambda_{AB} = 0$, l'écart à la linéarité sera négatif. Il est opportun de distinguer deux termes dans le retrait total, un premier que nous appellerons le terme de "configuration" constitué des deux premiers termes de (4.17) et un second que nous nommerons terme "diffusionnel". Dans une représentation en coordonnées $\left[\frac{\Delta l}{l_0}, C^* \right]$, on peut aisément distinguer les

deux contributions précédentes. Il est important de remarquer qu'il est intéressant de connaître non pas les valeurs absolues de λ_{AA} , λ_{BB} et λ_{AB} mais leurs variations en fonction de la température et du temps. La figure (4.23) montre dans le cas d'un composé Fe + 15VC la décomposition de la courbe de retrait isotherme suivant les contributions linéaire et diffusionnelle.

4.8.4 Application aux cas des mélanges Fe - xVC

Essayons de déterminer si une expression du type (4.17) peut s'appliquer sous certaines conditions aux mélanges Fe + Carbures. Appliquons cette méthode aux composés Fe + VC. A cet effet, nous avons mis (4.17) sous la forme :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{n}{l_0} (aC^{+2} + bC^+ + c)$$

C^+ : concentration en grains de VC avec :

$$\left. \begin{aligned} a + b + c &= \lambda_{VC} - VC \\ c &= \lambda_{Fe} - Fe \\ c + \frac{b}{2} &= \lambda_{Fe} - VC \end{aligned} \right\} (4.17')$$

Le tableau (4.12) qui suit rapporte les résultats expérimentaux ainsi que les valeurs calculées avec (4.17) de la grandeur $\frac{\Delta l}{l_0} \times 10^2$ déterminée pour des mélanges Fe + VC dont la composition varie de 0 à 50% en poids.

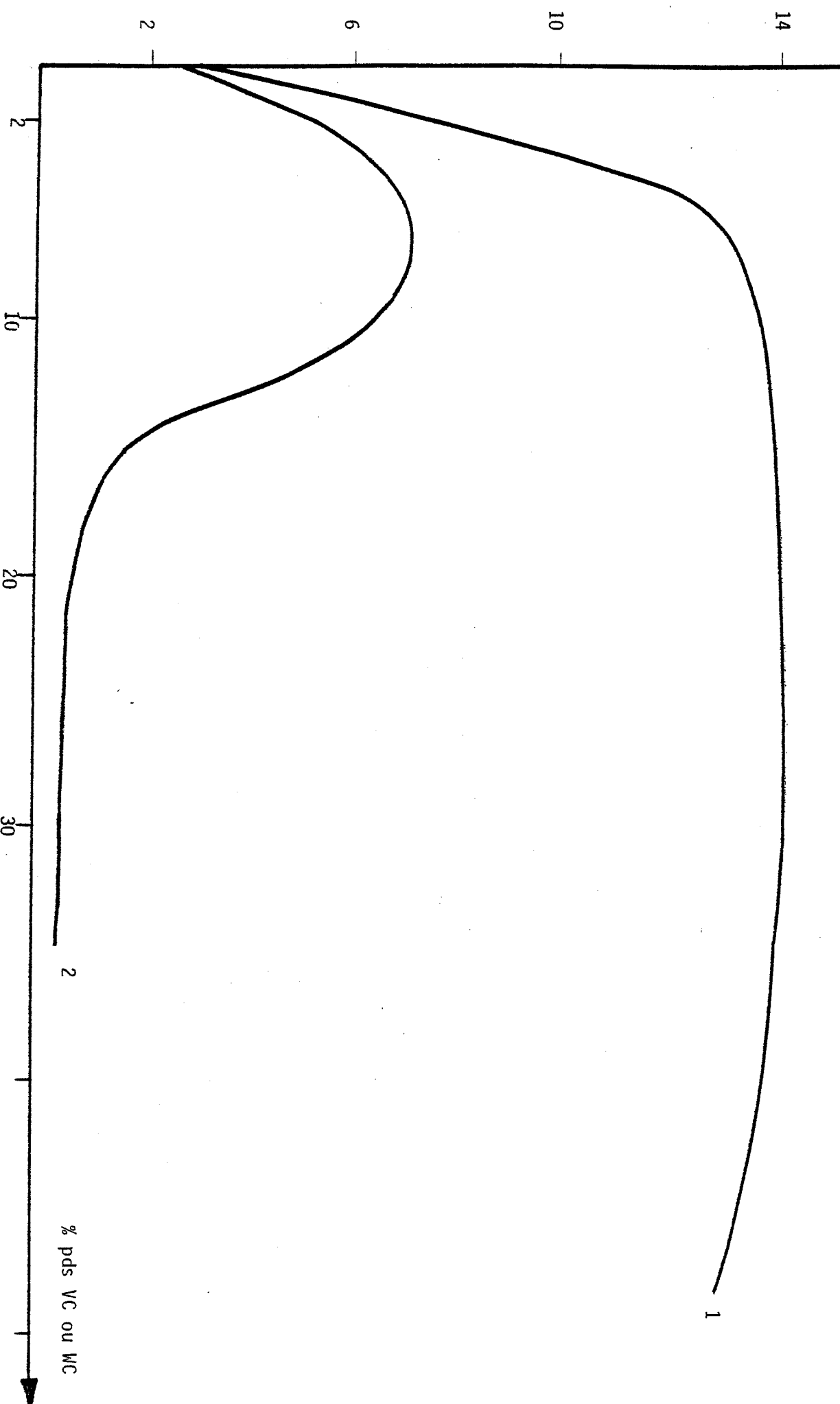
La détermination des coefficients a, b, c est réalisée à l'aide d'un programme d'interpolation parabolique. Les différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées sont importantes et ce quelle que soit la durée du frittage. L'écart est particulièrement important pour $C^+ = 0$, c'est-à-dire dans le cas du fer. Ces résultats découlent en partie des hypothèses simplificatrices présidant à l'établissement de l'équation (4.17). Son auteur fait d'ailleurs état d'une bonne concordance pour des mélanges Cr - Mo et Cu - Ni. (97, 98, 99).

Tableau (4.12) : $\frac{\Delta l}{l_0}$ pour les composés Fe + VC (valeurs expérimentales et calculées)

C ⁺	Temps (h)	1		2		3		4		5	
		exp.	Calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
0	Fe	1.91	4.98	2.29	6.03	2.52	6.59	2.71	7.00	2.87	7.30
0.027	Fe + 2VC	5.1	5.77	5.8	6.96	6.2	7.59	6.6	8.04	6.9	8.35
0.055	Fe + 4VC	7.14	6.53	9.14	7.87	10.15	8.59	10.83	9.04	11.28	9.37
0.081	Fe + 6VC	9.03	7.20	11.11	8.65	12.20	9.41	12.84	9.91	13.21	10.29
0.134	Fe + 10VC	10.17	8.41	11.95	10.09	12.91	10.96	13.54	11.57	13.99	11.89
0.197	Fe + 15VC	10.64	9.61	12.53	11.51	13.44	12.50	13.92	13.11	14.27	13.51
0.581	Fe + 50VC	8.99	11.11	10.97	13.42	12.14	14.72	12.86	15.48	13.35	16.00
1	VC	2.07	1.41	2.97	2.24	3.84	3.06	4.49	3.70	4.99	4.19

$\Delta l/l_0$ (%)

- 1 . Cas (Fe - VC)
- 2 . Cas (Fe - WC)



% pds VC ou WC

Fig. 4.25 : Retraits en fonction du pourcentage en poids de carbure ajouté

$\lambda_{\text{Fe-Fe}} (\mu\text{m} \cdot 10^2)$

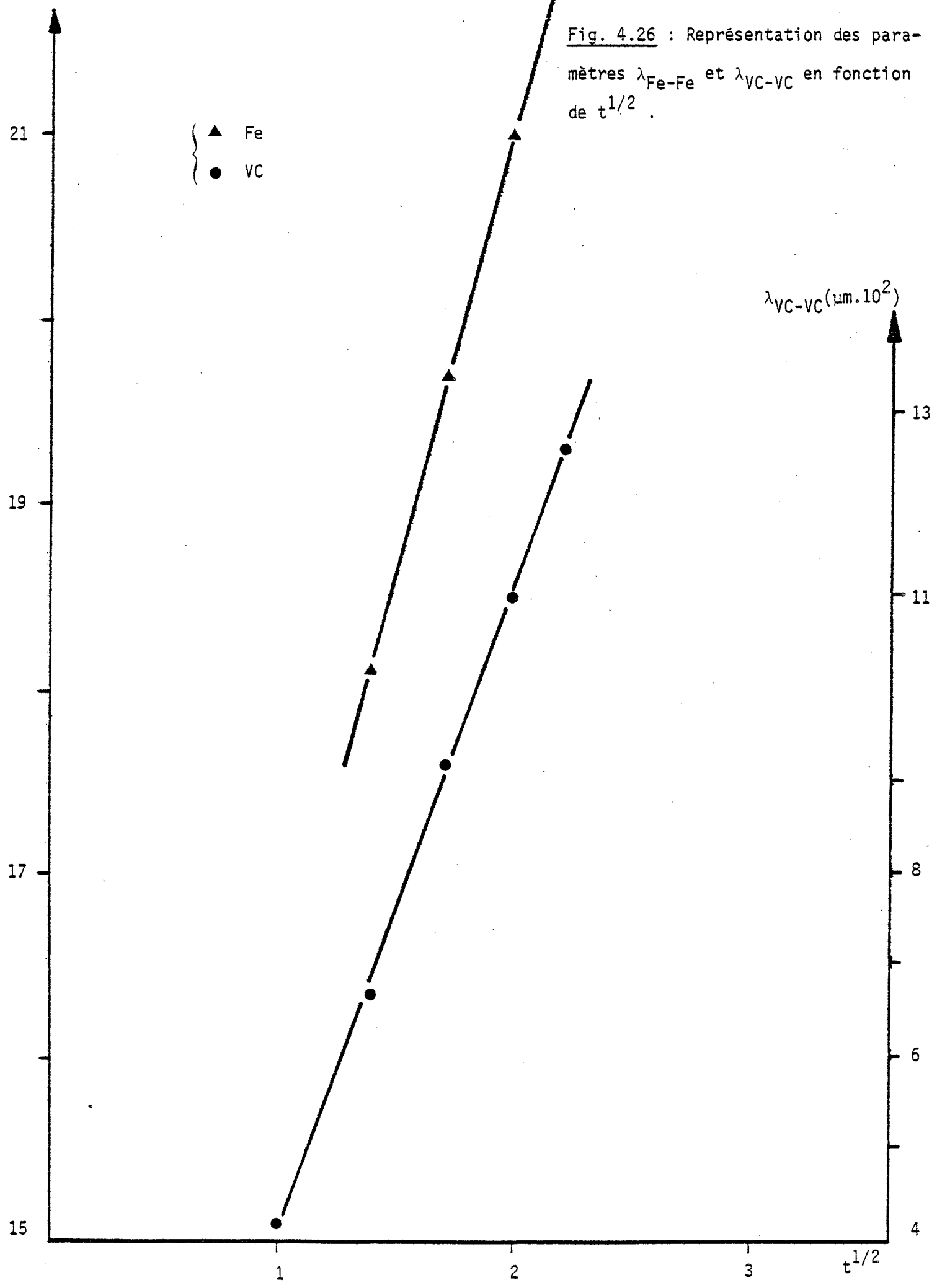


Fig. 4.26 : Représentation des paramètres $\lambda_{\text{Fe-Fe}}$ et $\lambda_{\text{VC-VC}}$ en fonction de $t^{1/2}$.

Remarquons ici que les courbes de retrait présentées en (100) pour les mélanges Fe - Cr et Fe - Co révèlent plusieurs maxima et minima relatifs. Toutefois, dans notre cas on observe un seul maximum situé vers 15% pds VC; suivi d'une décroissance lente aux concentrations plus élevées (figure 424). C'est en fait la forme simple de la courbe expérimentale qui suggère l'utilisation de l'équation (4.18). Malgré les différences observées entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, nous nous sommes servi des relations (4.17), ce qui a permis de déterminer les grandeurs $\lambda_{Fe - Fe}$, $\lambda_{VC - VC}$ et $\lambda_{Fe - VC}$ en fonction du temps. Le résultat de ces calculs est consigné dans le tableau suivant:

Tableau (4.13): Retraits entre particules en fonction du temps

t(h)	$\lambda_{Fe - Fe}$ (μm)	$\lambda_{VC - VC}$ (μm)	$\lambda_{Fe - VC}$ (μm)
1	0.15	0.04	0.60
2	0.18	0.07	0.73
3	0.20	0.09	0.77
4	0.21	0.11	0.80
5	0.22	0.126	0.82

* ceci correspond à une concentration en granules C^+ de 20% environ.

4.9 ENERGIES D'ACTIVATION

4.9.1 Généralités

Thummler et Thomma (94) ont exprimé l'équation du frittage sous l'une des deux formes:

$$P(T,t) = A(e^{-Q/RT}t)^n$$

$$P(T,t) = B\left(\frac{e^{-Q/RT}t}{T}\right)^n$$

Ils ont accordé la préférence à la seconde expression en raison du terme $\gamma\delta^3 D/kT$ (γ étant l'énergie superficielle, δ^3 le volume atomique, D le coefficient de diffusion) qui intervient dans toutes les théories diffusionnelles du frittage. De nombreux auteurs (101,102,103,104) ont utilisé l'expression:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = (A e^{-Q/RT}t)^n$$

pour déterminer l'énergie d'activation, d'autres auteurs (105,106,107) se sont servis de paramètres qui selon eux représentent mieux les cinétiques de frittage qu'ils ont étudiées.

De façon générale, on peut donc écrire une équation de frittage pour un processus diffusionnel sous la forme suivante:(108)

$$z^r = \frac{R}{T} t \exp(-Q/RT)$$

où z est un paramètre de frittage (comme le retrait, la variation de rhéositévité), r est un exposant dépendant du mécanisme de transport prépondérant, R une combinaison de facteurs géométriques et dépendant du matériau.

4.9.2 Détermination de Q et du facteur préexponentiel

D'après la forme générale d'une équation cinétique:

$\frac{dz}{dt} = kf(z)$ où z représente la fraction transformée, la constante de vitesse k est définie par $k = A e^{-Q/RT}$, A étant une constante et Q l'énergie d'activation.

En prenant le logarithme décimal de cette expression, on obtient:

$$\log k = \frac{\log A}{2.3} - \frac{Q}{2.3R} \frac{1}{T}$$

a) Méthode de la constante de vitesse:

On trace la courbe $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$. La pente fournit $(-Q/2.3k)$, l'ordonnée à l'origine ($\log A/2.3$). Les valeurs de Q et A dépendent de la forme de la fonction f dans la relation $\frac{dz}{dt} = k f(z)$. Il est important de définir clairement la fonction f car elle détermine déjà en partie les valeurs de Q et A . L'avantage de ce procédé est qu'il permet de déterminer simultanément Q et A . La valeur de Q trouvée est une valeur moyenne, la constante de vitesse k est en effet en général, la résultante de plusieurs mécanismes élémentaires. Lorsque k change au cours de la réaction, cela se traduit par une variation de Q et / ou de A . Pour un domaine de température étroit, il est cependant raisonnable de prendre une valeur moyenne pour l'énergie d'activation.

b) Méthode de la fraction transformée

Si la valeur de Q doit posséder une signification physique, il faut qu'elle soit indépendante de la fonction f . Comme z et t sont liés, on peut prendre t pour variable, alors:

$dt = k^{-1} f^{-1}(z) dz$, le temps nécessaire pour avoir la fraction transformée égale à $z = Z$ est:

$$t_Z = k^{-1} \int_0^Z f^{-1}(z) dz .$$

On étudie la réaction à différentes températures, et l'on détermine le temps t_Z pour obtenir $z = Z$. Alors si f ne dépend pas de T :

$$t_Z \sim k^{-1}, \quad t_Z \sim A^{-1} e^{Q/RT}$$

$$\text{Soit : } \ln t_Z = \text{cste} - \ln A + Q/R \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.18)$$

Un graphe $(\ln(t_Z), \frac{1}{T})$ sera linéaire si Q et A sont indépendants de T .

Sinon Q est une valeur moyenne de la réaction depuis $z = 0$ jusqu'à $z = Z$. On peut répéter ce procédé pour différentes valeurs de Z. Cette méthode ne permet cependant pas d'obtenir A , car dans l'expression (418) apparaît une constante arbitraire.

c) Autres méthodes

Il existe d'autres procédés pour la détermination de l'énergie d'activation, nous ne les exposerons pas ici car nous nous servirons principalement des procédés a) et b) pour la détermination de l'énergie d'activation dans notre étude.

4.9.3 Détermination de l'énergie d'activation dans le cas de VC et de Fe .

Grâce aux résultats obtenus en dilatométrie isotherme, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation dans le cas de VC et de Fe. Ces compositions sont en effet les seules pour lesquelles plusieurs températures de frittage ont été utilisées. Nous nous servirons de ces deux exemples pour développer plus particulièrement la méthode de la fraction transformée (§4.9.2) qui nous a semblé préférable à la méthode de la constante de vitesse. L'étude permettra en particulier de comparer les valeurs des énergies d'activation obtenues par ces deux procédés.

4.9.3.1 Cas du VC

Nous avons utilisé pour la détermination de l'énergie d'activation plusieurs paramètres de frittage: η , $P(T,t)$ et $\frac{\Delta l}{l_0}$,

Avec $\eta = \frac{V_0 - V}{V - V_c}$

V_0 : volume du comprimé
 V : volume à l'instant t
 V_c : volume de l'échantillon densifié à 100%,

et $P(T,t)$ facteur de densification proposé par W. Thomma et Thümmel. Le facteur η a été proposé par plusieurs auteurs (105,109) et il résulte de considérations thermodynamiques sur le frittage (110). η vérifie alors une expression générale de la forme:

$$\eta = (kt)^n \quad (4.19)$$

avec t : durée du frittage
 k : constante de la réaction
 n : exposant de la réaction.

k y est homogène à t^{-1} et représente ainsi une vitesse de réaction (ce ne serait pas le cas pour une expression de type $\eta = kt^n$). Celle-ci s'exprime de façon générale sous la forme :

$$k = A e^{(-Q/RT)}$$

Après transformation, on obtient :

$$\log t = \log(\eta^{1/n}A) + Q/2.3R(1/T) \quad (4.20)$$

Cette relation permet alors de déterminer l'énergie d'activation en se servant du procédé du § 4.9.2.b .

La figure (4.27) montre les courbes $\log \eta$ en fonction de $\log t$. Les droites obtenues indiquent que le frittage obéit dans le domaine envisagé à une loi de type (419). Les pentes permettent d'accéder aux exposants n . La connaissance de n et η pour toutes les valeurs de t permet la détermination des constantes de réaction k . Ces résultats sont rapportés dans le tableau (4.14) ci-dessous.

Tableau (4.14): Valeurs de constantes et des exposants de réaction.

Températures	$(1/T) \cdot 10^4$	n	k^n	k
°C	K^{-1}		mn^{-n}	mn^{-1}
1215	6.72	0.79	0.00191	3.61×10^{-4}
1278	6.117	0.74	0.00723	12.81×10^{-4}
1330	6.238	0.66	0.0199	26.52×10^{-4}

L'étape suivante consiste à calculer les énergies d'activation à différents stades d'avancement du frittage à l'aide de la relation (4.20).

Les durées correspondantes pour chaque température à une valeur donnée de $\eta^{1/n}$ se trouvent dans le tableau (4.15). Le procédé est répété pour quatre stades successifs du frittage : $\eta^{1/n} = 0.011; 0.028; 0.098$ et 0.295 . La figure (428) est une représentation graphique de l'équation (420). Les valeurs des énergies d'activation calculées figurent dans le tableau (4.16).

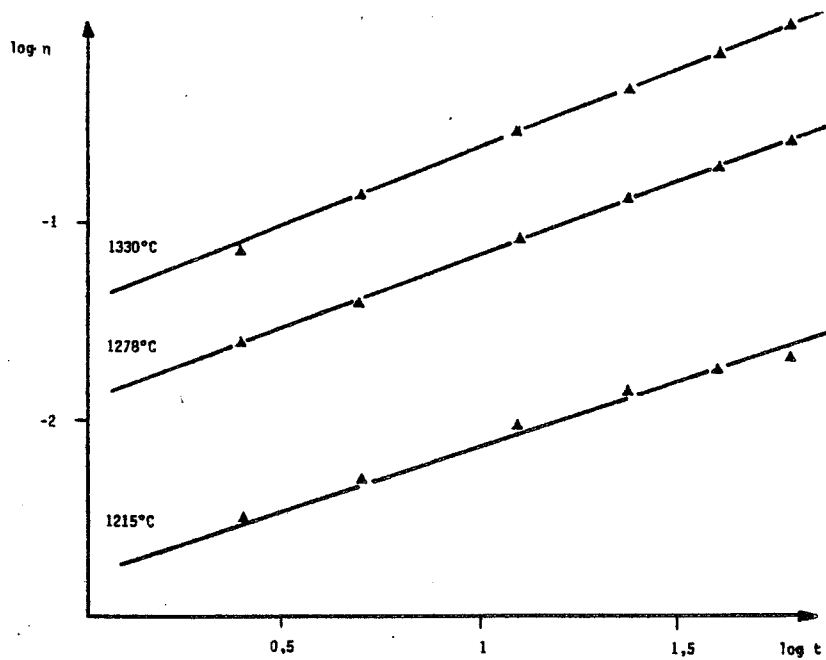


Fig. 4.27 : Paramètre volumique n , fonction de la durée de frittage .

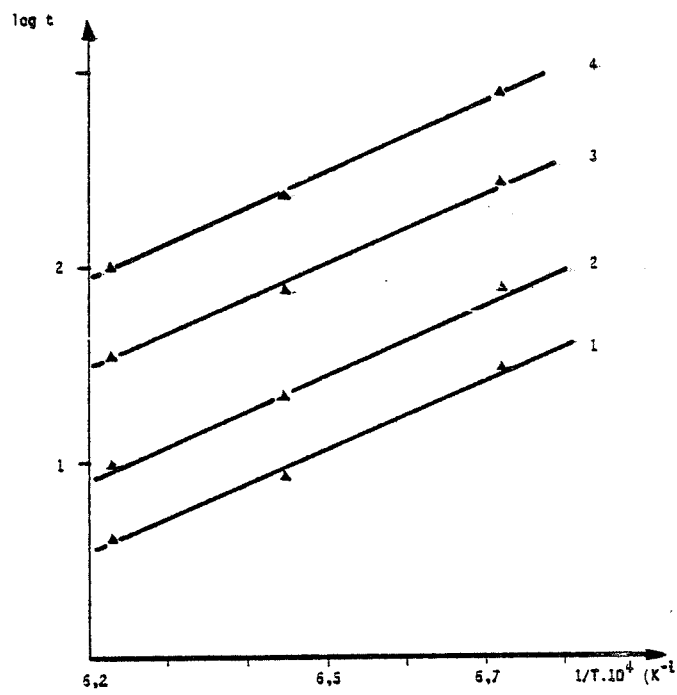


Fig. 4.28 : $\log t$ fonction de $1/T$ pour différents stades du frittage.

- 1 . $\eta = 0,011$
- 2 . $\eta = 0,028$
- 3 . $\eta = 0,098$
- 4 . $\eta = 0,295$

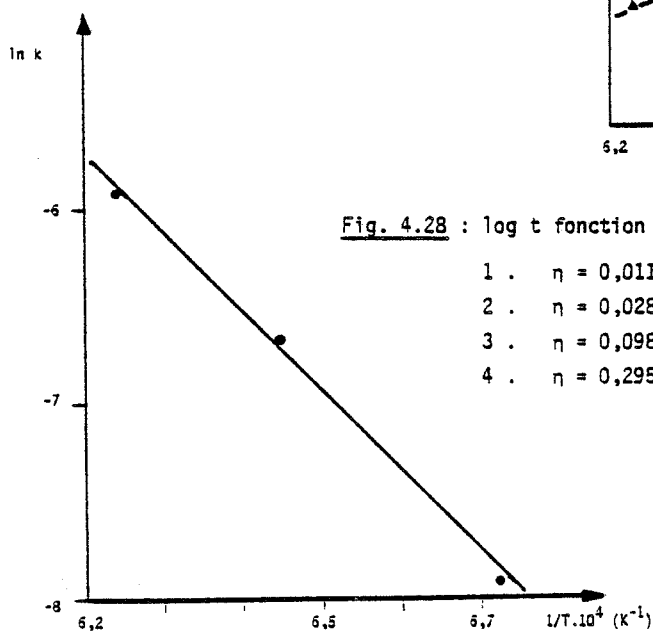


Fig. 4.29 : Représentation de $\ln k$ en fonction de $1/T$.

Tableau (4.15): Durées nécessaires pour obtenir une valeur de η fixée en fonction de la température du traitement:

Température °C	$\eta^{1/n} = 0.011$		$\eta^{1/n} = 0.028$	
	η	t mn	η	t mn
1215	0,028	30	0,059	77.6
1278	0,035	8.6	0,071	21.86
1330	0,051	4.15	0,094	10.56

Température °C	$\eta^{1/n} = 0.098$		$\eta^{1/n} = 0.295$	
	η	t mn	η	t mn
1215	0,259	271.47	0,381	817
1278	0,179	76.5	0,405	230.3
1330	0,216	36.95	0,447	111.23

Tableau (4.16): Energies d'activation pour différents stades du frittage.

$\eta^{1/n}$	Q (cal/mole)
0.011	80500
0.028	81800
0.098	81800
0.295	83600

La faible dispersion des valeurs des énergies d'activation pour les différents stades du frittage indique qu'un même processus agit pendant toute la durée du traitement. Ce fait rend raisonnable la détermination d'une énergie d'activation dans le domaine de températures envisagé.

Lorsque l'on prend pour paramètre de densification la grandeur $\Delta l/l_0$, les tableaux suivants résument les résultats obtenus par la relation $\Delta l/l_0 = (kt)^n$ (ou $\log \Delta l/l_0 = \log k + n \log t$)

Tableau 4.14' : Valeurs des constantes et des exposants de réactions.

température (°C)	n	k(mn ⁻¹)
1215	0,55	4,18.10 ⁻⁶
1278	0,58	1,91.10 ⁻⁵
1330	0,59	3,31.10 ⁻⁵

Les valeurs choisies pour $(\Delta l/l_0)^{1/n}$ sont respectivement 0,0005 ; 0,001 ; 0,005 et 0,01. A chaque température les durées nécessaires pour atteindre un stade de densification fixé apparaissent ci-dessous :

Tableau 4.15' : Durée nécessaire pour atteindre une valeur de $(\Delta l/l_0)^{1/n}$ fixée.

T(°C)	$(\Delta l/l_0)^{1/n}=0,0005$	$(\Delta l/l_0)^{1/n}=0,001$	$(\Delta l/l_0)^{1/n}=0,005$	$(\Delta l/l_0)^{1/n}=0,01$
	t(mn)	t(mn)	t(mn)	t(mn)
1215°C	119	239	1196	2392
1278°C	26	52	262	523
1330°C	15	30	151	302

Les valeurs des énergies d'activation ainsi déterminées sont respectivement :

$n^{1/n}$	Q (cal/mole)
0,0005	87038
0,001	87032
0,005	87041
0,01	87032

D'autre part, une régression linéaire sur le couple de variables aléatoires ($\log k$, $1/T$), avec pour valeurs des constantes de réaction telles que celles présentées au tableau (4.14), conduit à une énergie d'activation de :

$$Q = 86640 \text{ cal/mole .}$$

Les deux méthodes conduisent à un résultat équivalent. La dispersion des résultats est faible (< 1%), toutefois la valeur obtenue avec $\Delta l/l_0$ est en moyenne de 5 kcal plus élevée que celle déduite du paramètre η .

La détermination de l'énergie d'activation en utilisant le paramètre de densification $P(T,t)$ fournit une énergie d'activation du même ordre de grandeur ($\approx 86 \text{ kcal}$)

4.9.3.2 Cas du fer

Nous nous servons du paramètre de densification η pour la détermination des énergies d'activation. La représentation de $\log \eta$ fct. $\log t$ est linéaire et fournit les exposants n et les valeurs des constantes k du tableau 4.17.

Tableau 4.17 : Valeurs de k et n dans la relation $\eta = (kt)^n$

Températures	$(1/T) \cdot 10^4$	n	k
°C	K^{-1}		mn^{-1}
1130	7,128	0,24	$5,90 \cdot 10^{-5}$
1215	6,72	0,32	$1,17 \cdot 10^{-4}$
1235	6,63	0,29	$2,70 \cdot 10^{-4}$
1288	6,406	0,38	$4,35 \cdot 10^{-4}$

Le tableau ci-contre qui fournit la valeur du paramètre de densification η pour différents stades du frittage, permet de calculer grâce à la relation

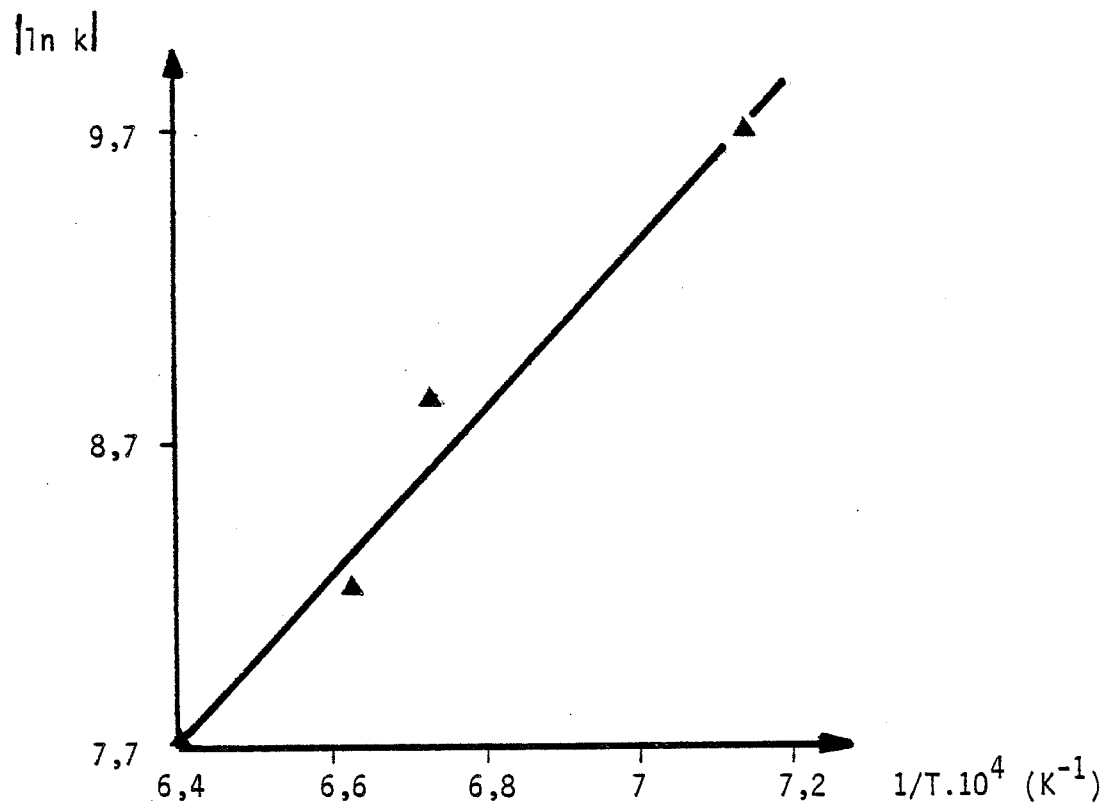
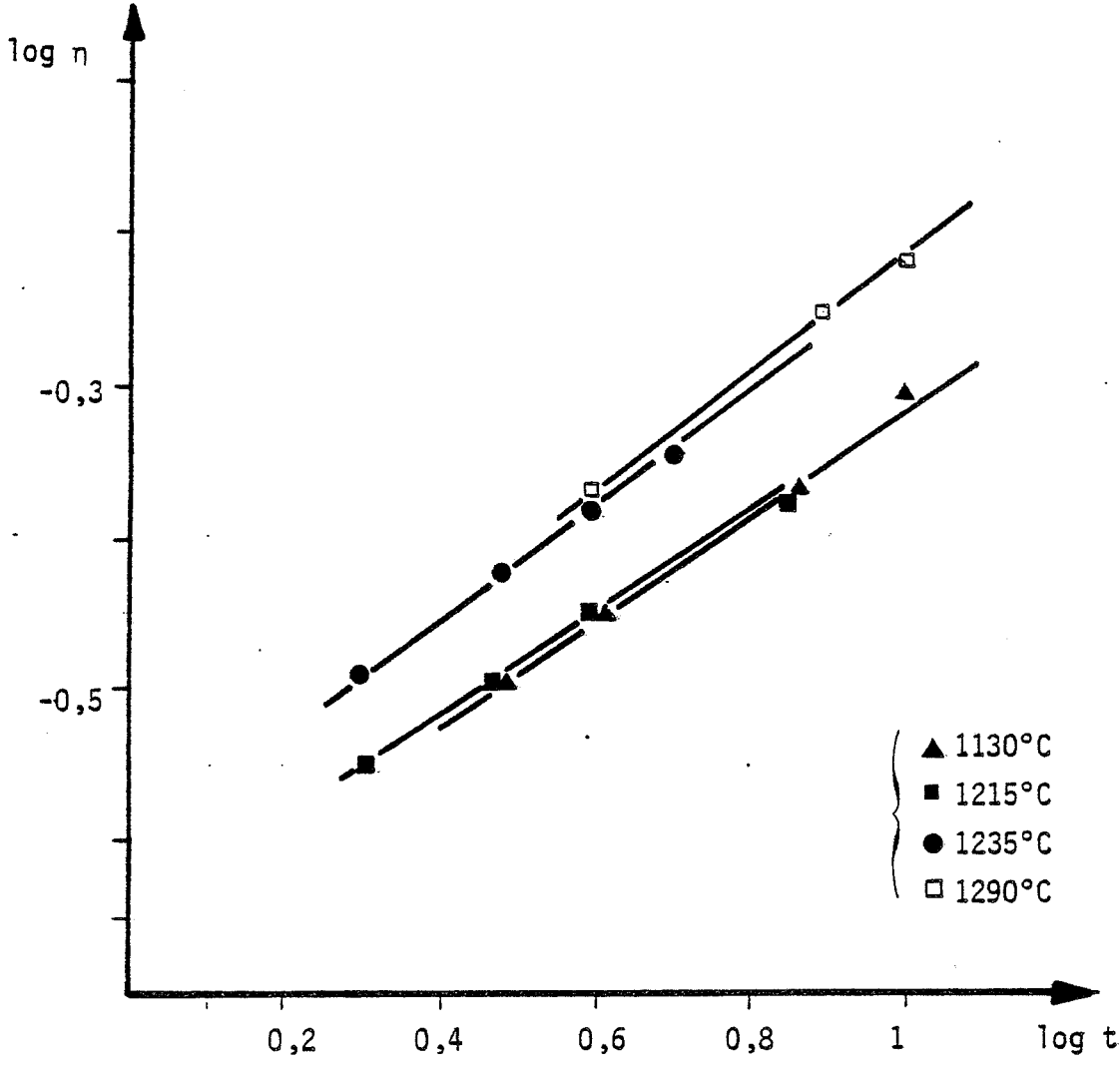


Fig. 4.30 : Courbes ($\log n, \log t$) et ($\ln k, 1/T$) dans le cas du fer .

$$\log \text{ cste} = \log t - \frac{Q}{2,3RT}$$

les énergies d'activation.

Tableau 4.18 : Paramètre de densification η à différents stades du frittage.

températures	$\eta^{1/n}=0,004$		$\eta^{1/n}=0,008$		$\eta^{1/n}=0,015$		$\eta^{1/n}=0,03$	
(°C)	η	t(mn)	η	t	η	t	η	t
1130	0,2657	68	0,3138	135,6	0,3650	254,2	0,4310	508,5
1215	0,1708	34,2	0,2133	68,4	0,2608	128,2	0,3256	256,4
1235	0,2016	14,8	0,2465	29,6	0,2958	55,5	0,3617	111,1
1288	0,1227	9,2	0,1596	18,4	0,2027	34,5	0,2638	68,9

Tableau 4.19 : Energies d'activation pour différents stades d'avancement du frittage.

$\eta^{1/n}$	Q (kcal/mole)
0,0040	55,8
0,0080	55,7
0,0150	55,7
0,0300	55,7

Pour le fer , une régression linéaire sur les variables ($\log k, 1/T$) permet d'obtenir $Q = 55,7$ kcal/mole. Ce résultat est comparable à celui obtenu par la méthode précédente. Les références suivantes (101,111,112) permettent de comparer notre résultat à d'autres déterminations et nous constatons que notre valeur est comparable à celle fournie par ces auteurs. Remarquons ici que les énergies d'activation ainsi

déterminées sont généralement inférieures à l'énergie d'autodiffusion volumique du fer qui est de l'ordre de 64,8 kcal/mole (113,114).

4.10 CONCLUSION SUR LA DILATOMETRIE ISOTHERME

Cette étude a été pour nous l'occasion de tester plusieurs équations proposées par différents auteurs en vue d'interpréter leurs courbes de retraits. Nous avons formé deux groupes d'équations; les premières s'expriment toutes en fonction du rapport v/v_0 (v : volume de porosité à un instant quelconque, v_0 : volume de porosité après compaction), les secondes font intervenir d'autres paramètres tels que la porosité pour les équations cinétiques :

$$\frac{dp}{dt} = -kp^n$$

le retrait linéaire dans le cas de la loi logarithmique;

$$\log \frac{\Delta l}{l_0} = \log K + n \log t$$

et un paramètre de frittage plus complexe;

$$P(T,t) = \frac{d - d_0}{d_c - d_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} d_0 : \text{densité du comprimé} \\ d_c : \text{densité théorique} \end{array} \right.$$

proposé par THÜMMLER et lié par l'équation $P = Kt^N$.

Nous avons également étudié la validité de l'équation :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{n}{T_0} \left[\lambda_{AA} C^+ + \lambda_{BB} (1-C^+) + 2\lambda_0 C^+(1-C^+) \right] \quad (\text{voir } \S 4.8.2)$$

fourni par GEGUZIN pour rendre compte du frittage d'un mélange à deux constituants.

Pour toutes ces équations, sauf la dernière, l'accord éventuel entre l'expérience et le calcul est vérifié à l'aide de la méthode des points sélectionnés (§ 4.6.4). Pour la dernière équation, nous avons fait usage d'un programme d'interpolation parabolique.

Les résultats nous ont amenés à constater que l'équation d'IVENSEN :

$$v = v_{in} (qmt + 1)^{-1/m}$$

q, m paramètres
t, temps en heures
 v_{in} , volume de porosité en début de traitement isotherme
v, volume de porosité à l'instant t

donne dans la grande majorité des cas les résultats les meilleurs. (§ 4.6 et § 4.7). Cette équation est d'autant plus intéressante que l'auteur tente de donner un sens physique à q et à m . En annexe, nous présentons une discussion plus détaillée de la théorie d'IVENSEN, et en particulier de la variation de m et q en fonction de la température. A ce propos, nous présentons la variation de m avec la température dans le cas d'un de nos constituants.

La loi de GEGUZIN, ainsi que le montre le § 4.8, ne s'applique pas à nos constituants (Fe-VC) et (Fe-WC), en ce sens que les valeurs expérimentales et obtenues par interpolation sont assez différentes. Remarquons ici toutefois qu'une comparaison avec les équations précédentes est difficile car :

- a) la méthode utilisée n'est pas la même (points sélectionnés et interpolation parabolique)
- b) dans le premier cas, on observe l'évolution d'un paramètre en fonction du temps, dans le second cas, on étudie le retrait en fonction de la concentration d'un second constituant (ici le carbure que l'on ajoute au fer).

4.11 LA DILATOMETRIE ANISOTHERME

4.11.1 Introduction

Si l'on observe une courbe de dilatométrie isotherme, on constate que lorsque la température augmente pour atteindre le palier qu'on s'est fixé, le retrait enregistré ne croît pas uniformément. On remarque en effet, des gonflements et des retraits successifs de l'échantillon d'amplitude plus ou moins faible. C'est seulement à partir d'une certaine température, d'autant plus élevée que la teneur en carbure est plus forte, que l'on observe seulement un retrait. La dilatométrie anisotherme a pour but d'enregistrer plus précisément tous ces changements dans la longueur de l'échantillon et de les associer dans la mesure du possible à des mécanismes tels que des changements de phase par exemple, au sein du constituant. Nous avons donc choisi d'étudier par cette technique les alliages (Fe - VC) et (Fe - WC) dont il a été question au § 4.7.

4.11.2 Methodes expérimentales

Les poudres de fer et de carbures utilisées sont celles décrites au chapitre 3. La granulométrie moyenne de toutes ces poudres est de 3μ . Les essais sont effectués dans le dilatomètre décrit au chapitre 1 sous courant d'hydrogène "U". Les amplifications utilisées ont été $A_1 = 500$ et $A_2 = 1025$. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ ($300^\circ\text{C}/\text{h}$) pour tous nos essais. Cette étude a été menée en parallèle avec des observations micrographiques et des enregistrements radiocristallographiques, ces derniers ont été effectués avec un diffractomètre en utilisant le rayonnement K_{α_1, α_2} du cobalt.

4.11.3 Résultats expérimentaux dans le cas des mélanges (Fe - VC).

Sur les figures (4.31), on remarque que la température apparente du seuil du frittage augmente lorsque la teneur en carbure total augmente. C'est ainsi que pour un échantillon (Fe - 30VC), le seuil apparent de frittage mesuré par la

méthode des tangentes à la courbe dilatométrique se situe vers 1000°C, ce qui est relativement élevé. Le retrait en phase α diminue régulièrement en fonction de la teneur en VC ajoutée. De l'ordre de 4% pour le fer pur, il passe à 0,4% pour un composé (Fe - 8VC), entre 15 et 20% pds de carbure, le retrait en phase α devient négatif.

Dans le cas du fer le passage $\alpha \rightarrow \gamma$ est suivi d'une légère expansion thermique. Le phénomène est moins important lorsque la teneur en carbure augmente et pour un échantillon (Fe - 8VC), il disparaît. Pour tous les échantillons contenant du carbure, le retrait s'accélère fortement entre 1100 et 1150°C, de plus le retrait en phase γ se trouve très augmenté par rapport au fer. Pour un échantillon (Fe - 2VC) le retrait en phase γ est environ cinq fois supérieur au retrait observé en phase α , ce qui est très important. Donc le seul fait d'ajouter 2% VC au fer pur accroît très notablement son aptitude au frittage en phase γ .

Pour toutes les compositions envisagées, on observe encore bien la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ au refroidissement marquée par une légère expansion. Comme tous les échantillons n'ont pas été chauffés jusqu'à la même température maximum, nous ne pouvons comparer les retraits observés en fin de traitement.

Dans le tableau ci-dessous, nous présentons toutefois les retraits mesurés au point A_3 et à différentes températures pour l'ensemble des compositions.

Tableau 4.20 : Retraits enregistrés au passage du point A_3 et à différentes températures pour les compositions Fe à Fe + 30VC

composition	Fe	Fe+2VC	+4VC	+6VC	+8VC	+15VC	+20VC	+30VC
retrait (%)	%mol.VC	1,8	3,6	5,4	7,2	13,5	18,2	27,6
A_3	4,50	1,95	1,74	0,65	0,40	0,12	-0,5	-0,7
1200°C	4,40	3,25	2,20	3	2	2,5	2,5	0,1
1250°C	4,45	4,5	3,5	5,5	3,25			
1300°C	4,55	6,35	5,75	8,5	6,40			

Une fois le point A_3 franchi, on observe un arrêt du retrait auquel succède une légère expansion thermique pour des échantillons titrant jusqu'à 6% pds VC. Au-delà de cette teneur et jusque vers 20% pds VC, l'arrêt du retrait au passage du point A_3 est nettement moins marqué et la dilatation thermique du fer se trouve masquée.

Dans le cas du fer le passage du point A_3 se caractérise par un grossissement important des grains. Les granules α initiaux se trouvent emprisonnés dans des grains plus larges (99, 115) et la poursuite du frittage se fait par diffusion volumique, pour celle-ci les coefficients de diffusion sont cependant faibles et le retrait observé est pratiquement inexistant. La reprise notable du frittage n'a lieu qu'à température beaucoup plus élevée (> 1250°C). (Nous présentons dans l'annexe III un modèle rendant compte du frittage anisotherme et nous retrouvons l'ensemble des particularités du frittage du fer).

Si l'on ajoute du carbure de vanadium on a une interdiffusion partielle en α . Ce phénomène se caractérise par l'anomalie de la courbe de retrait des compositions (Fe + xVC) située environ vers 700 - 800°C. C'est un effet de type Kirkendall qui s'accompagne d'une formation importante de porosité secondaire. Cette interdiffusion modifie les coefficients de diffusion entrant en

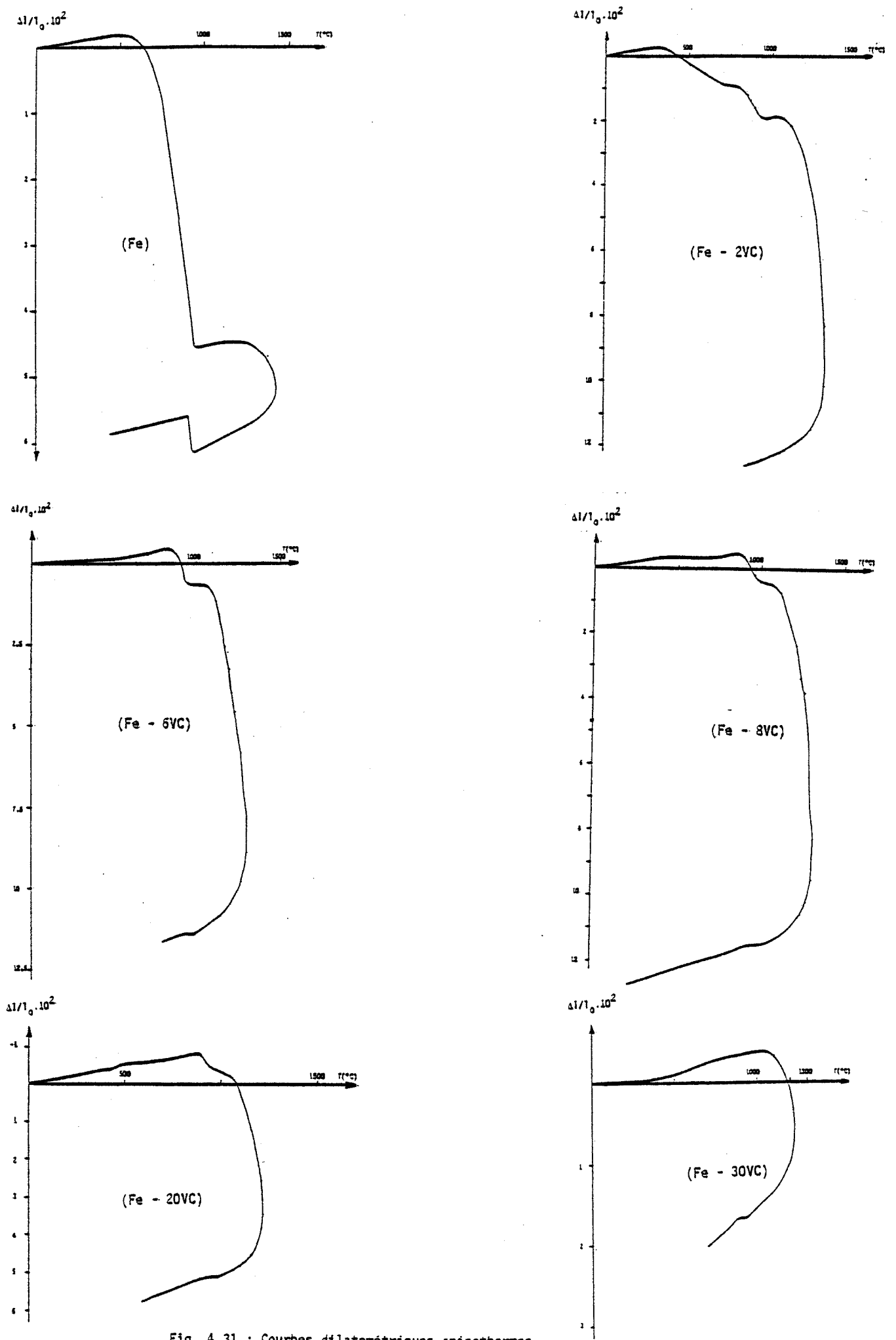


Fig. 4.31 : Courbes dilatométriques anisothermes enregistrées au cours d'un traitement sous H_2 pour les composés (Fe - VC)

jeu, mais surtout provoque des ségrégations intergranulaires limitant ultérieurement le grossissement du grain.

Le retrait important observé pour des températures supérieures à celles du point A_3 du fer implique l'intervention d'au moins deux processus inhibant le grossissement de grain important qui se produit pour le fer pur lors de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$.

- c'est l'existence d'une phase carbure dispersée, mais dont l'effet ne devient appréciable que pour des fractions volumiques importantes (voir annexe III).
- cela suppose une mise en solution partielle du carbure, suivie d'une ségrégation vers les joints et freinant un grossissement de grain excessif.

Pour des teneurs en carbure supérieures à 20% le retrait anisotherme devient faible par rapport à celui du fer pur.

Les observations radiocristallographiques de nos échantillons n'ont pas mis en évidence la formation de nouveaux composés, seules existent les raies de VC et du fer, avec cependant une certaine mise en solution du carbure mise en évidence par un déplacement des raies du fer. Le tableau ci-dessous indique les solubilités dans le fer à 1250°C des deux carbures qui nous intéressent plus particulièrement.

Tableau 4.21 : Solubilités en % pds à 1250°C dans le fer et le cobalt (116)

liant	WC	VC
Fe	22	3
Co	7	6

4.11.4 Cas des composés (Fe - WC)

Comme précédemment, la température de seuil apparente du frittage augmente avec les teneurs en WC. Nous rassemblons ci-après les retraits observés à diverses températures dans le cas des constituants (Fe - WC), la teneur en carbure variant de 2 à 50% pds.

Tableau 4.22 : Retraits enregistrés au passage du point A_3 et à différentes températures pour les compositions Fe à Fe + 50WC

composition		Fe+2WC	+6WC	+10WC	+20WC	+50WC
retrait (%)	%mol.WC	0,6%	1,8%	3,1%	6,7%	22,2%
A_3		5,45%	3,95%	2,60%	1,35%	0,08%
1200°C		5,4	4,15	2,5	1,05	-0,18
1300°C		5,70	5,25	3,25	1,55	0,38
1400°C		6,30	8	6		

Plusieurs différences notables existent cependant entre les composés (Fe - WC) et (Fe - VC). Le retrait en phase α diminue de manière beaucoup moins sensible pour WC que pour VC. De plus le retrait en phase α et γ est équilibré pour des composés à faible teneur en WC ; dans le cas de VC, cela ne se produit jamais (le retrait en α est toujours négligeable). Lorsque le point A_3 est franchi, la contraction reprend à température d'autant plus élevée que la proportion de carbure est plus importante. Cette température passe d'environ 1100°C pour (Fe - 2WC) à 1200°C pour (Fe - 20WC). Le VC comme le WC favorisent le frittage du fer au dessus de 910°C, mais les influences exercées par les deux carbures se caractérisent par une différence fondamentale : les mélanges (Fe + yWC) sont le siège d'un gonflement d'autant plus important que la teneur en WC est plus notable. Dans ces mélanges, nous avons mis en évidence la formation de la phase M_6C qui est un carbure η dont le paramètre vaut 11,08Å. D'après Goldschmidt (117), il existe une continuité entre les deux compositions extrêmes Fe_4W_2C et Fe_3W_3C , le composé Fe_2W_4C étant considéré par lui comme une autre phase (η_2). Lorsque l'on soumet un échantillon (Fe - WC) à un recuit de longue durée à une température supérieure à celle du point A_3 , les raies de WC disparaissent progressivement au profit de celles de M_6C ; en dessous de A_3 , nous n'avons pas observé cette transformation. Les photos du chapitre 3 illustrent la présence de cette phase η aux joints de grains du fer et sa forme caractéristique en aiguille ; le WC non transformé apparaît avec des formes plus arrondies. Le gonflement important observé dans le cas des mélanges (Fe - WC) peut donc s'expliquer par la formation de ce composé M_6C . En dehors des raies de Fe et de

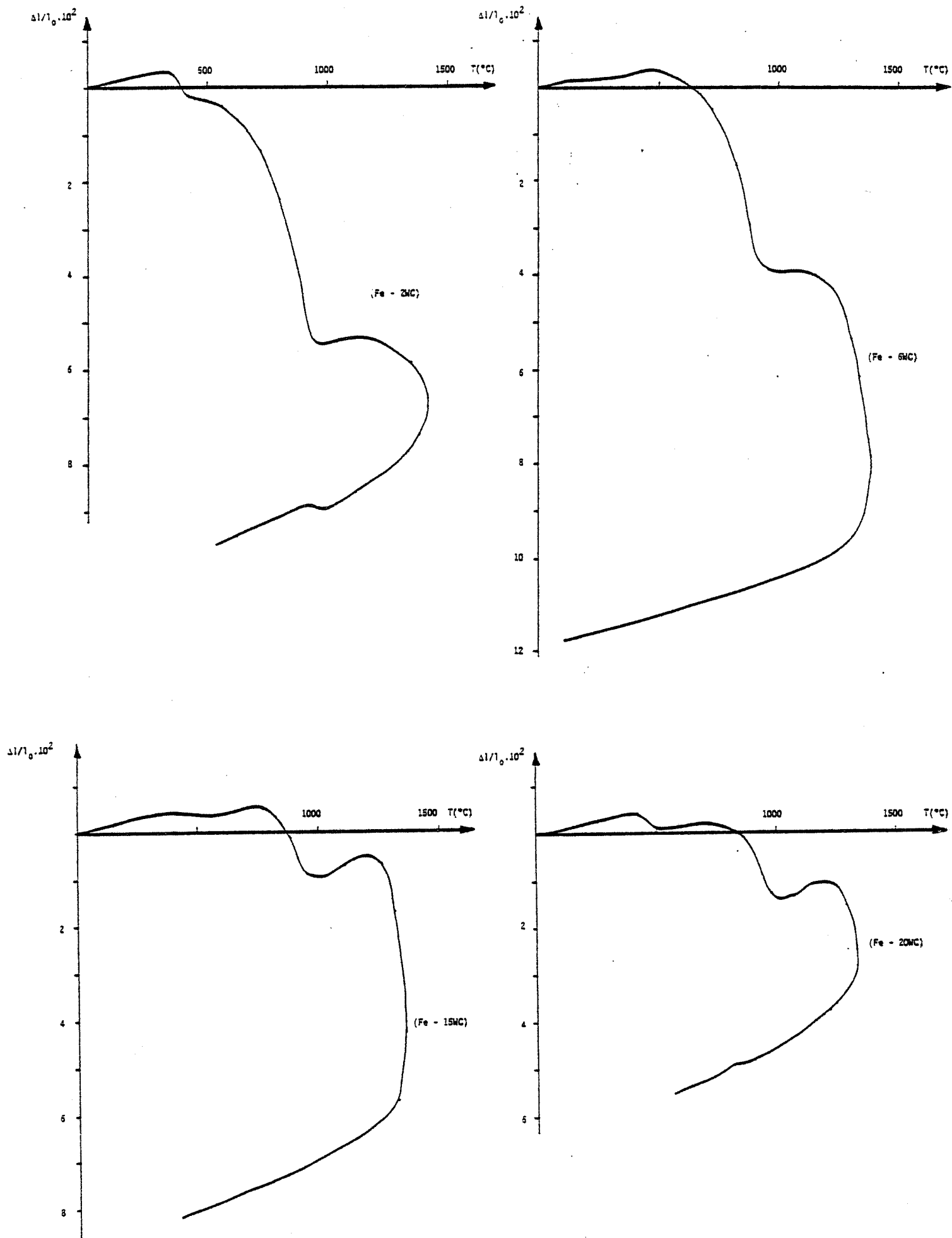


Fig. 4.32 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues dans le cas des composés (Fe - WC) (%pds).

WC, s'il en reste, les raies de M_6C ont toujours été les seules raies supplémentaires observées en radiocristallographie contrairement au cas des composés fer + tungstène où fut notée la formation de composés Fe_2W (ϵ) et Fe_7W_6 (ζ) également responsables d'un gonflement (115).

4.12 CONCLUSION SUR LA DILATOMETRIE ANISOTHERME

Cette étude a mis en évidence les principaux points suivants :

- Les agglomérés Fe - xVC subissent un retrait très important en phase γ . En dessous du point de transformation A_3 , le retrait devient très vite négligeable dès que la teneur en carbure dépasse 6% pds.

- Au contraire, pour les mélanges Fe - yWC, on observe aussi bien un frittage en phase α qu'en phase γ et ce jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10% pds WC.

Dans le cas des mélanges (Fe - xVC) et (Fe - yWC) l'anomalie de la courbe en dessous de $910^\circ C$ est certainement due à un effet Kirkendall résultant d'un début de mise en solution des deux carbures et entraînant une ségrégation vers les joints empêchant un grossissement excessif des grains à la température de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$.

L'expansion due à la dilatation thermique du fer en phase γ n'est plus observée dès que l'on a plus de 6% pds VC.

Dans le cas des composés (Fe - yWC), le gonflement très important observé est probablement dû à la formation d'une phase η de formule M_6C . Ce gonflement s'oppose au retrait, celui-ci est très important pour des mélanges titrant plus de 10% pds WC.

De manière générale, l'introduction de ces deux carbures permet d'éviter l'arrêt de la densification du fer au dessus du point A_3 . Le carbure de vanadium le fait mieux que le carbure de tungstène, en ce sens qu'il ne donne pas lieu à la formation d'un composé produisant un gonflement. De plus, ainsi que nous l'avons déjà observé, l'aptitude au frittage intrinsèque de VC est supérieure à celle de WC.

Résumé

Ainsi que nous l'avons remarqué au chapitre 3 dans l'étude de l'alliage II-25-1 (12% pds WC, 25% pds VC, 1% pds C, Fe. complément à 100%), il se forme une solution solide entre les deux carbures VC et WC en présence. Nous étudions par dilatométrie cette solution solide avant de faire une détermination précise de la variation du paramètre cristallin de VC, nous comparons nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs. Nous entreprenons ensuite une étude par microscopie à champ ionique en vue de préciser la nature de la solution solide entre VC et WC et présentons les premiers résultats obtenus par cette technique.

CHAPITRE 5

ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE ENTRE LES DEUX CARBURES VC ET WC

5.1 ETUDE DILATOMETRIQUE DES MELANGES (VC + WC).

5.1.1 Préparation des échantillons

Contrairement à toutes les compositions étudiées au chapitre 4, nous avons ici procédé à une addition de liant (paraffine) ce qui facilite la manipulation de ces échantillons très fragiles.

Après avoir préparé la composition désirée par mélange pendant 24 heures, nous ajoutons 2,5% pds de paraffine en solution dans du trichloréthylène, puis nous mélangeons de nouveau pendant 20 heures. La poudre est ensuite étuvée. Après compaction les échantillons subissent un traitement pendant 10 heures entre 350 et 400°C sous hydrogène afin de procéder au déparaffinage. Ensuite les spécimens sont prêts en vue de l'étude dilatométrique.

5.1.2 Etude dilatométrique

5.1.2.1 Cas de WC et de VC

Présentons les résultats du retrait d'un échantillon de carbure de tungstène fritté sous hydrogène à 1238°C. Son retrait exprimé en volume de porosité est très bien représenté par l'équation :

$$v = v_{in} (1,89t+1)^{-0,063} \quad (m = 15,83 ; q = 0,119)$$

En effet après 10 heures , l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées vaut

$\epsilon_{10} = 0,23\%$ et seulement 0,12% après 18 heures.

Tableau 5.1 : Variation du rapport v/v_0 calculé et expérimental d'un échantillon de composition WC fritté à 1238°C.

t (h)	v/v_0		ϵ (%)
	exp.	calc.	
2	0,965		0
10	0,884	0,882	0,23
15	0,863	0,861	0,23
18	0,852	0,851	0,12

Constatons pour cette température de frittage le retrait relativement faible (1,4%) du carbure de tungstène après 15 heures de traitement.

Le tableau suivant (5.2) résume les retraits enregistrés pour des échantillons de VC frittés dans les mêmes conditions à trois températures différentes.

Tableau 5.2 : Retraits d'échantillons de composition VC frittés à plusieurs températures.

T(°C)	t(h)	2	3	4	5	6
1330°C		4	5	5,7	6,27	6,77
1278°C		2,97	3,84	4,49	4,99	5,39
1116°C		1,21	1,31	1,38	1,41	1,47

Il est à remarquer que pour le carbure de vanadium, les variations relatives de longueurs sont bien plus importantes que dans le cas du carbure de tungstène. En effet, un échantillon de composition WC fritté à 1275°C accuse un retrait de 2,50% après 6 heures de traitement, ce qui est environ 2 fois plus faible que pour VC.

C'est une différence du même ordre que nous avons constatée au chapitre précédent entre le comportement des composés (Fe - WC) et (Fe - VC).

5.1.2.2 Compositions intermédiaires

Les compositions intermédiaires étudiées ici ont été les suivantes

$$VC + \left\{ \begin{array}{l} 10\% \text{ pds WC} \\ 20\% \text{ pds WC} \\ 30\% \text{ pds WC} \\ 50\% \text{ pds WC} \end{array} \right.$$

Tous ces échantillons ont été frittés sous hydrogène à 1115°C. Le tableau ci-dessous présente les retraits obtenus pour plusieurs durées de traitement isotherme.

TEMPS (h)	2	4	6	8	10
compositions					
VC - 10WC	2,61	2,86	2,99	3,08	3,16
VC - 20WC	2,33	3,31	3,73	3,87	4,09
VC - 30WC	3,25	3,72	3,97	4,13	4,30
VC - 50WC	2,3	2,86	3,38	3,94	4,10

L'application de l'équation d'Ivensen aux compositions précédentes fournit les valeurs suivantes des paramètres:

	m	q
90VC - 10WC	31	0,18
80VC - 20WC	7,61	0,13
70VC - 30WC	13,45	0,27
50VC - 50WC	19,35	0,17

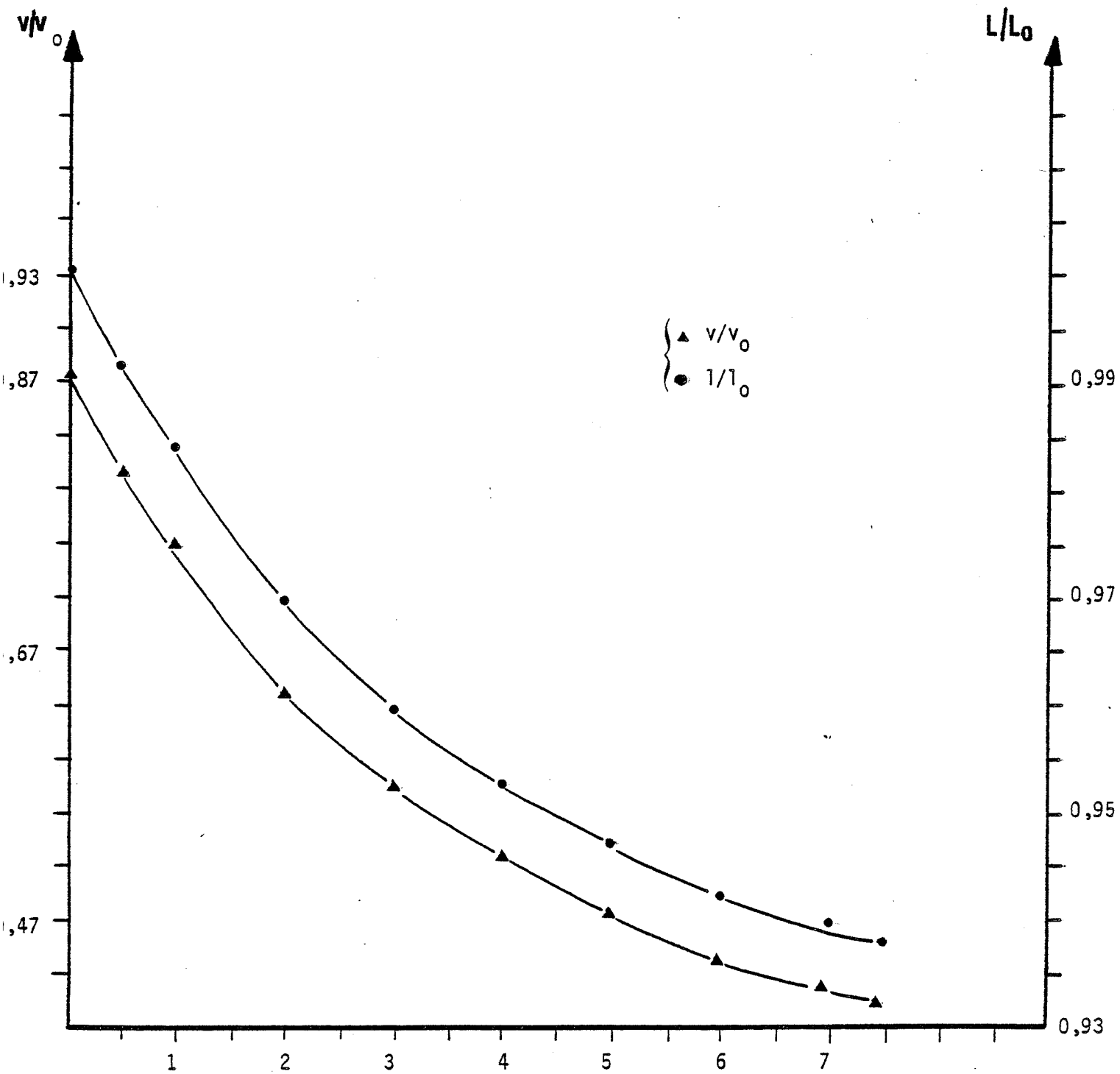


Fig. 5.1 : Variation de plusieurs paramètres d'un échantillon de VC
 T = 1278°C .

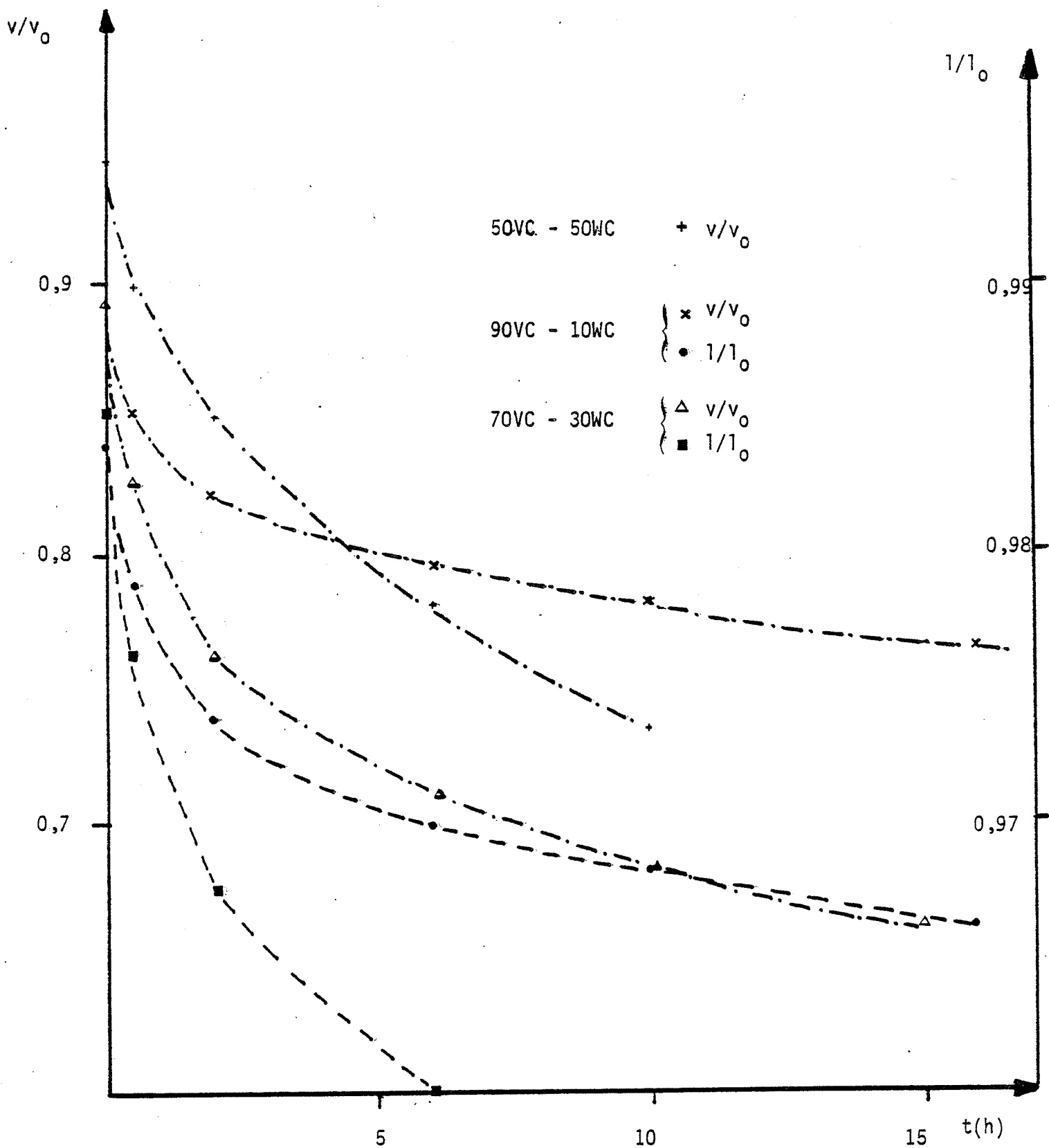


Fig. 5.2 : Evolution des rapports v/v_0 et l/l_0 pour différentes compositions de la solution solide entre les deux carbures VC et WC .

$T = 1115^\circ\text{C}$.

Fig. 5.3 : Exemples d'enregistrements de dilatométrie anisotherme pour les compositions VC et VC + 20% pds WC.

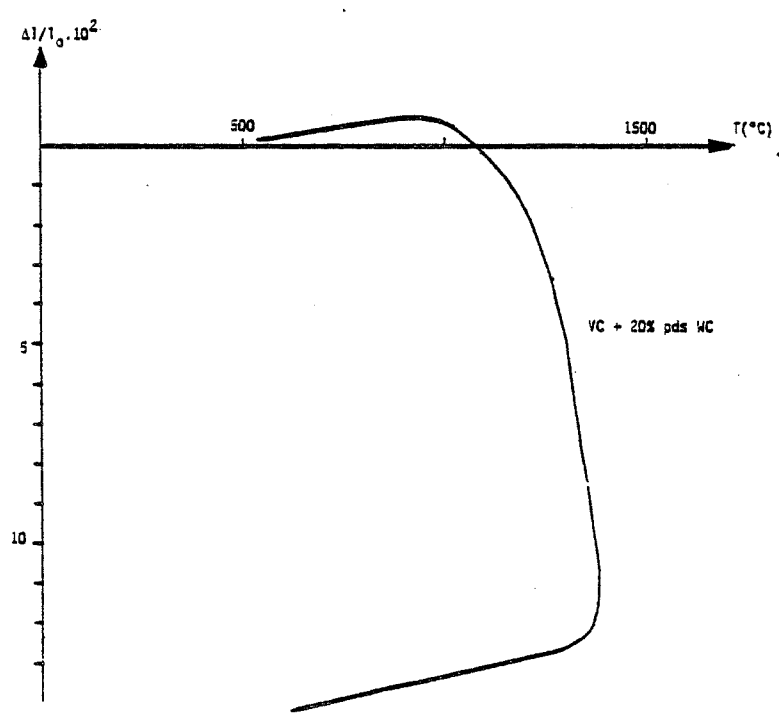
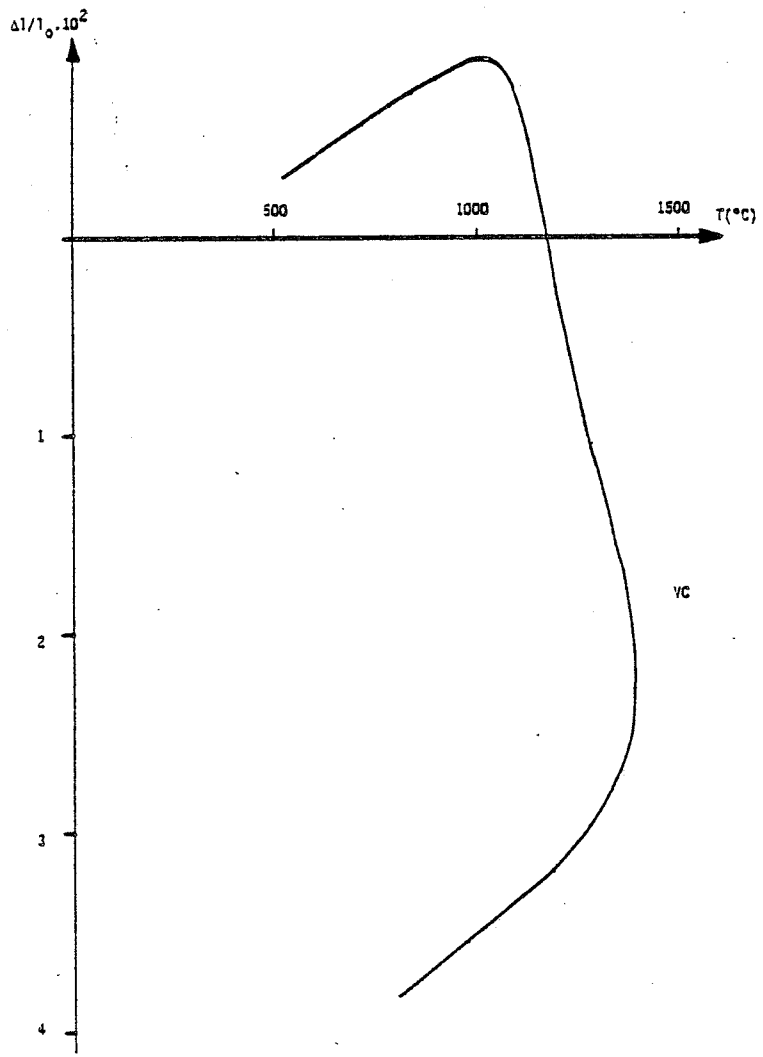


Tableau 5.3 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées du rapport v/v_0

Composition		90VC-10WC		80VC-20WC		70VC-30WC		50VC-50WC	
v/v_0		exp.	calc.	exp.	Calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
t(h)	10	0,784	0,781	0,682	0,691	0,687	0,682	0,736	0,788
	15					0,661	0,662		
	20	0,762	0,764						
	ϵ_{10}	0,38%		1,3%		0,73%		7%	
	ϵ_{15}					0,15%			
	ϵ_{20}	0,26%							

On constate que l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est très bon. De plus, l'écart ϵ diminue lorsque la durée de frittage passe de 10 à 20 heures pour 90VC - 10WC .

5.2 LE FRITTAGE SOUS CHARGE

Dans le cas des deux carbures VC, WC ainsi que des solutions solides de WC dans VC, nous avons dû recourir au frittage sous charge afin d'obtenir des spécimens de densités élevées ($> 97\%$). A cet effet , la poudre de composition désirée (Fig. 5.5) est placée dans une matrice en graphite. Deux pistons, en graphite également, servent à appliquer la charge. L'un d'eux est percé et sert d'orifice pour la visée pyrométrique supérieure. Un second hublot latéral permet une visée sur le corps de la matrice. Afin de faciliter l'éjection de la pastille après traitement, nous avons inséré du

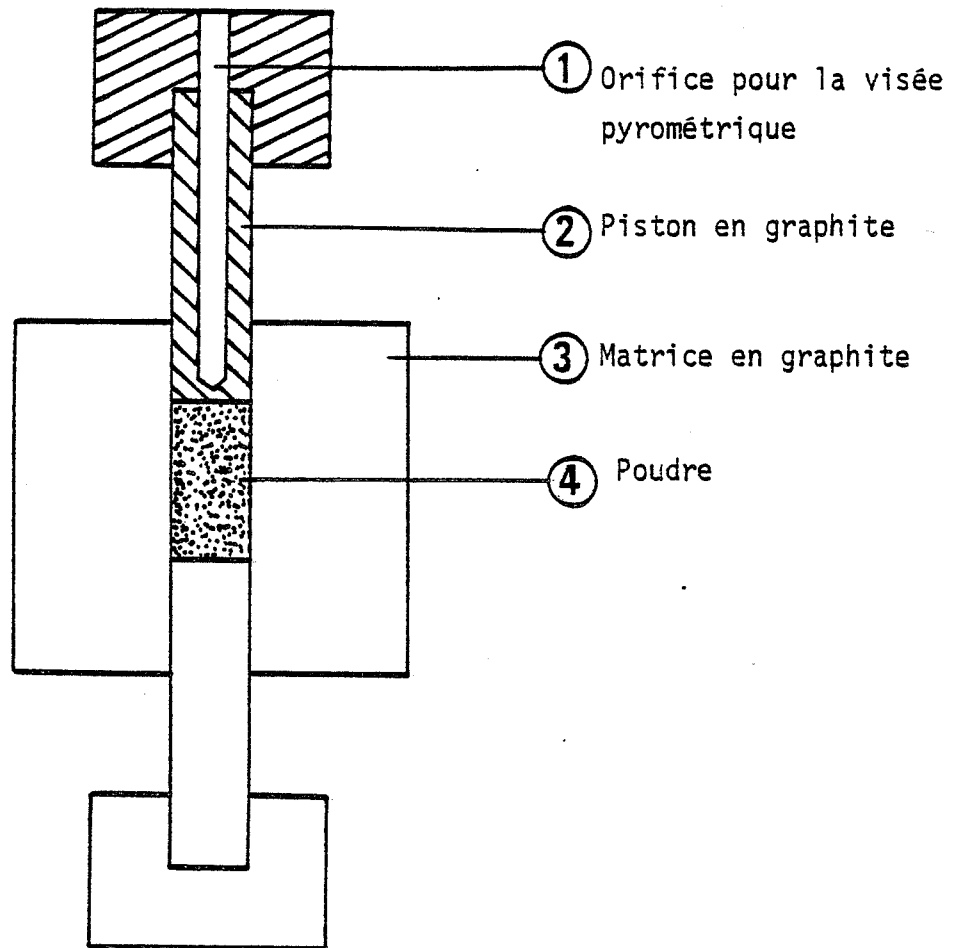


Fig. 5.4 : Description du dispositif de frittage sous charge.

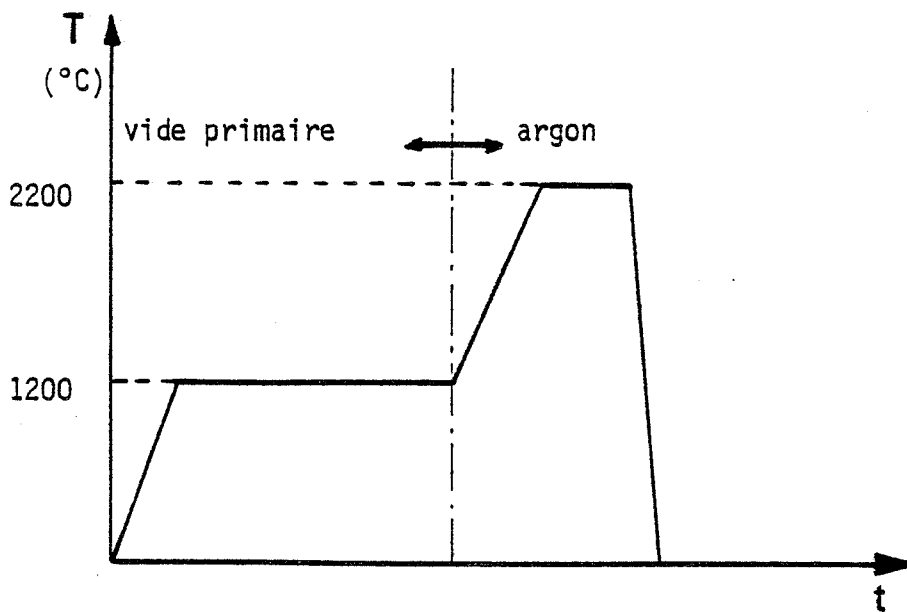


Fig. 5.5 : Schéma du cycle thermique utilisé .

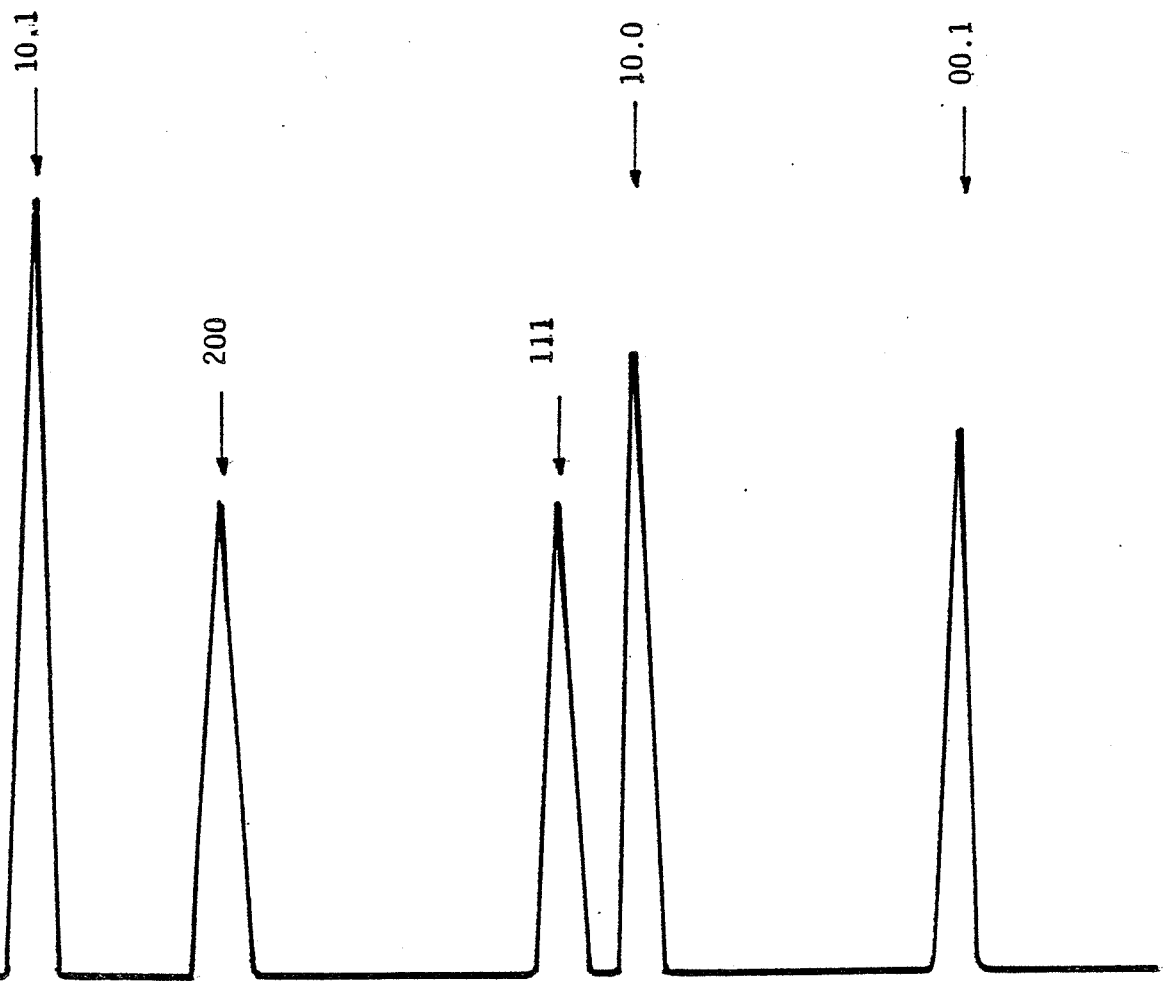
papier graphite (5/10) entre la poudre et la matrice, ainsi que deux rondelles de ce même papier entre chaque piston et la poudre.

Le traitement s'effectue alors en deux étapes, tout d'abord, un préchauffage à 1200°C sous vide primaire. Cette partie de l'opération dure environ 1 heure et la poudre est soumise à une précharge de 100 kg/cm². Dans la seconde partie de l'opération, on effectue un balayage d'argon tandis que la température est élevée à la valeur désirée. La température finale du traitement varie entre 2100 et 2350°C suivant la composition à fritter. Lorsque l'on atteint la température voulue, l'ensemble est soumis à une charge variant de 350 à 400 kg/cm² pendant une durée de 30 minutes. Les échantillons obtenus sont de forme cylindrique, leur diamètre vaut 12,5 mm, leur hauteur est variable et de l'ordre de 10 mm.

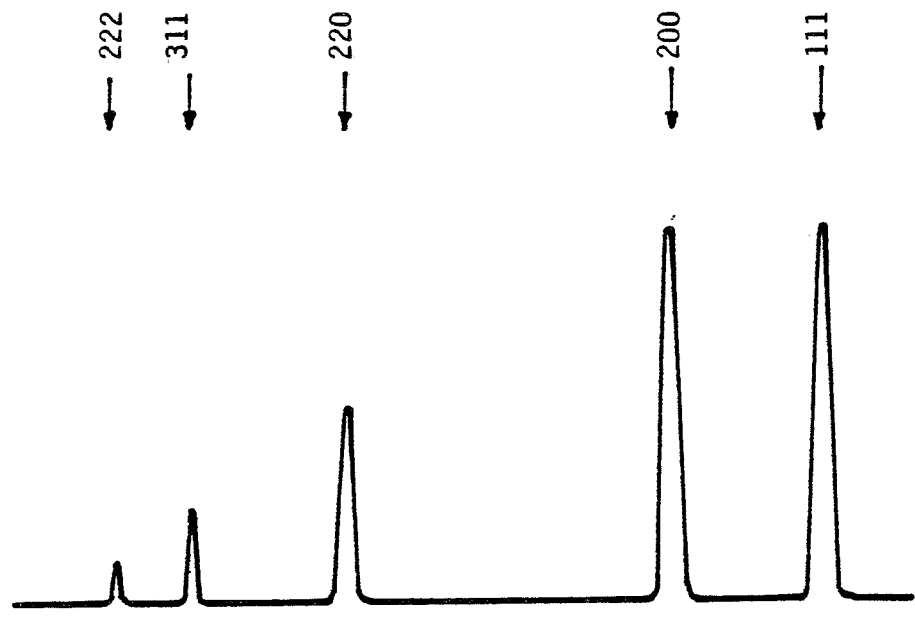
5.3 OBSERVATIONS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

5.3.1 Variation du paramètre cristallin de VC

Les échantillons obtenus par compression à chaud sont polis sur un disque en laiton avec une pâte diamantée de 14 μ pour les observations radiocristallographiques. Cette façon d'opérer est beaucoup plus rapide qu'un polissage normal au papier en raison de la dureté élevée de ces produits. La composition varie entre 0 et 65% pds (= 37% molaire) de carbure de tungstène. Nous avons effectué une détermination précise de la variation du paramètre cristallin de VC en fonction de la fraction molaire de WC en solution. Les mesures sont faites à l'aide d'un diffractomètre utilisant les raies K_{α} du cobalt. Dans les limites de composition décrites précédemment, seules subsistent après un traitement de 30 minutes à 2200°C les raies du carbure de vanadium. La Fig. 5.6 ci-contre schématise l'évolution des raies d'un échantillon de composition (VC + 55% pds WC) entre l'état brut de compression et l'état final après traitement. Les valeurs des paramètres cristallins figurent dans le tableau 5.4 ci-dessous.



(A)



(B)

Fig. 5.6 : Aspect des raies d'un échantillon de composition (VC + 55% pds WC) après compaction (A) et après un traitement de 30 mn à 2200°C (B).

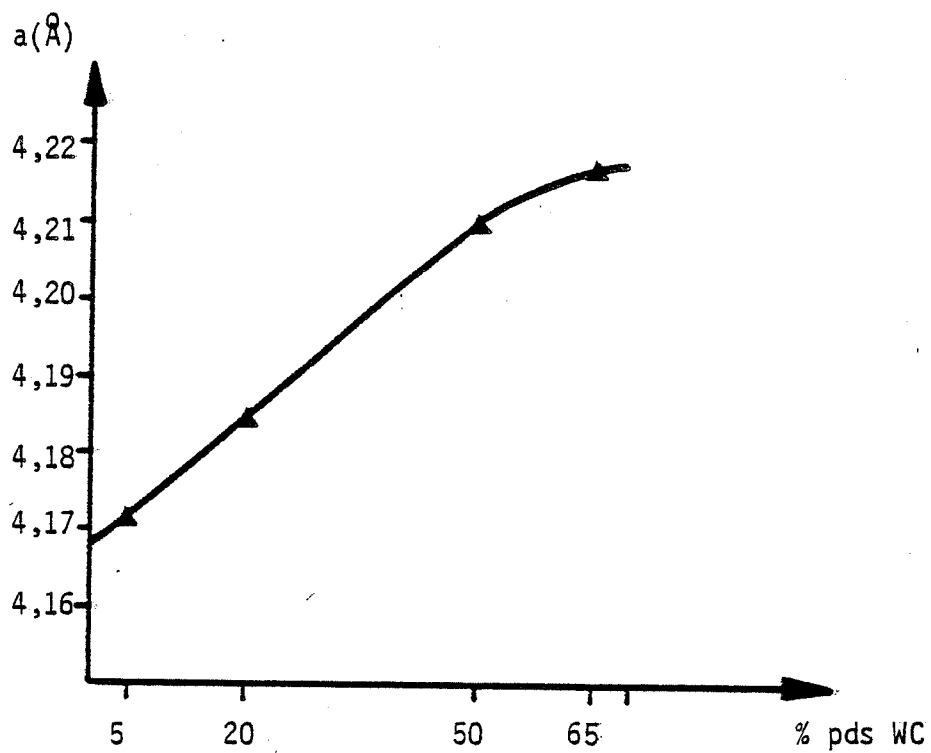


Fig. 5.7: Variation du paramètre cristallin de VC en fonction de la proportion de WC en solution .

Tableau 5.4 : Paramètre cristallin de VC en fonction de la quantité de WC mise en solution.

Teneur en WC	% pds	0	5	20	50	65
	% molaire	0	1,7	7,4	24,3	37,4
a(Å)		4,1672	4,1718	4,1849	4,2093	4,2168
erreur (Å)		±0,0007	±0,0003	±0,0007	±0,0003	±0,0003

Graphiquement, cela se traduit par une variation quasiment linéaire du paramètre cristallin en fonction de la teneur en WC ajoutée (Fig. 5.7). Les mesures précédentes ont été effectuées en corrigeant des erreurs de planéité, de divergence axiale (fentes Soller) ainsi que du rendement du compteur (longueur d'onde, type du compteur).

D'après (118) le paramètre cristallin de VC varie de 4,173 à 4,199 Å lorsque la fraction molaire de WC en solution augmente jusqu'à 13%. Ces chiffres sont légèrement supérieurs à nos résultats, mais il faut remarquer que le paramètre de VC varie en fonction de la stoechiométrie (119). D'autre part, la solubilité limite de WC dans VC n'est pas bien connue (120,121), dans notre cas nous avons vu qu'elle était supérieure à 37% molaire à 2300°C.

5.4 LA MICROSCOPIE A CHAMP IONIQUE

5.4.1 Généralités

L'émission de champ de particules chargées se produit lorsqu'un champ électrique est appliqué à la surface d'un conducteur. L'émission d'électrons d'une surface métallique à température ambiante requiert des champs électriques de l'ordre de $3 \cdot 10^7$ volts/cm, qui peuvent être obtenus en appliquant des tensions de plusieurs milliers de volts à une cathode de faible rayon de courbure. Les premières observations de ce phénomène furent réalisées à la fin du 19^è et au début du 20^ès., mais leur succès fut limité en raison de techniques du vide inadéquates. La théorie quantique de l'émission de champ fut donnée par R.H.Fowler et L.W.Nordheim en 1928, elle était en accord avec les relations tension-intensité mesurées par R.A.Millikan. Mais c'est E.W.Müller qui mit au point la réalisation de pointes quasiment parfaites permettant par là une étude plus complète de l'émission de champ. Elle permit alors l'étude de mécanismes de surface en relation avec l'adsorption. En opérant avec une pointe reliée à un potentiel positif en présence d'un gaz, Müller fit la découverte de l'ionisation de champ (1951) et permet ainsi le développement du microscope à champ ionique qui surpasse tous les autres microscopes en ce sens qu'il permet la visualisation d'atomes individuels et leur agencement dans le réseau métallique. La théorie de Fowler-Nordheim lie la densité du courant $J(\text{A/cm}^2)$ au champ appliqué E (volt/cm), de même qu'à la fonction travail ϕ (eV) par la relation:

$$J \approx 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} e^{-\frac{6,85 \cdot 10^7 \phi^{3/2}}{E}}$$

L'émission de champ d'ions positifs se produit lorsqu'une couche adsorbée quitte la pointe positive sous l'action du champ électrique (Fig. 5.8), mais c'est un phénomène rapide; pour qu'il soit permanent, on opère en présence d'un gaz sous faible pression. Les molécules de gaz sont attirées par la polarisation sur la pointe et s'ionisent lorsque leurs électrons de valence entrent dans le métal par effet

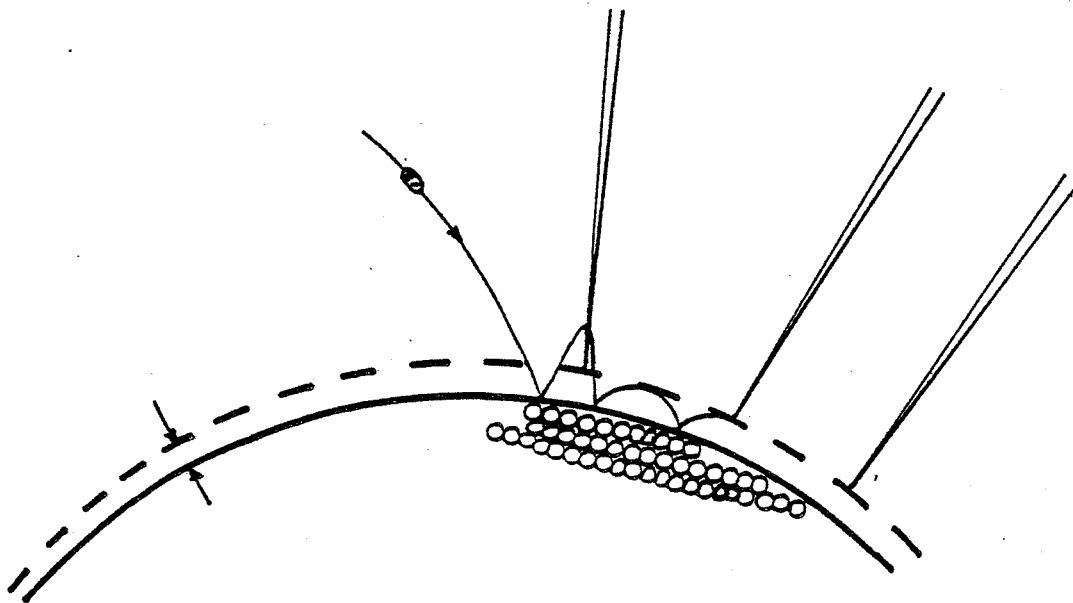


Fig. 5.8 : Mécanisme de formation des images : ionisation du gaz vecteur sous l'effet du champ intense au voisinage d'une pointe .

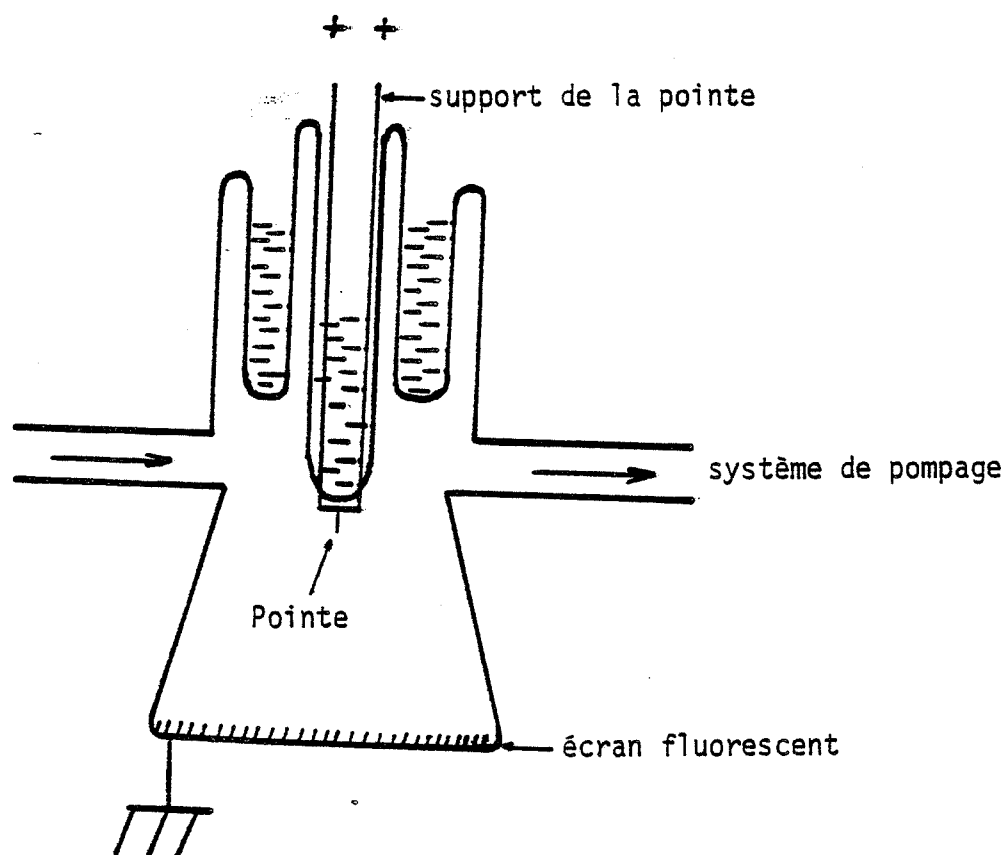


Fig. 5.9 : Principe du microscope ionique.

tunnel lorsque la molécule se trouve à quelques angströms au-dessus de la surface. Les courants ioniques sont faibles (inférieurs à 10^{-8} A) et les champs nécessaires pour l'ionisation sont très importants de l'ordre de $2,5 \cdot 10^8$ volts/cm pour l'hydrogène et $4,5 \cdot 10^8$ volts/cm pour l'hélium (122,123).

Le microscope à champ ionique a été réalisé en vue d'améliorer la résolution du microscope à émission de champ qui est de l'ordre de 25 \AA . Avec pour gaz de l'hélium et une pointe refroidie à l'azote liquide, on a pu atteindre une résolution de $2,5 \text{ \AA}$. Si l'on utilise des gaz pour lesquels le potentiel d'ionisation est plus faible comme le néon, l'argon ou l'hydrogène, on perd un peu en résolution mais cela permet d'observer des métaux de transition alors que sous champ intense seuls les métaux réfractaires sont accessibles. Pour avoir une image stable, il est en effet nécessaire que le potentiel d'évaporation de la pointe soit supérieur au potentiel d'ionisation du gaz vecteur. Si l'on procède alors à des évaporations de la surface de la pointe, couche atomique par couche atomique, on peut étudier l'arrangement des atomes dans le réseau ainsi que l'existence de lacunes ou d'interstitiels.

Dans notre cas, le problème expérimental le plus complexe consiste donc en la réalisation de pointes extrêmement fines en carbure de vanadium ainsi que de diverses compositions intermédiaires de sa solution solide avec le carbure de tungstène. Nous en arrivons donc à la réalisation des pointes.

5.4.2 Préparation des pointes de carbures en vue de réaliser des émetteurs

pour un microscope à champ ionique

5.4.2.1 Découpage mécanique

La réalisation des pointes nécessite deux opérations distinctes. Une première consiste à préparer des bâtonnets parallélépipédiques de dimensions approximatives ($0,8 \times 0,8 \times 10$) suivie d'un polissage électrolytique.

La figure 5.9 ci-contre illustre les opérations de découpage nécessaires à

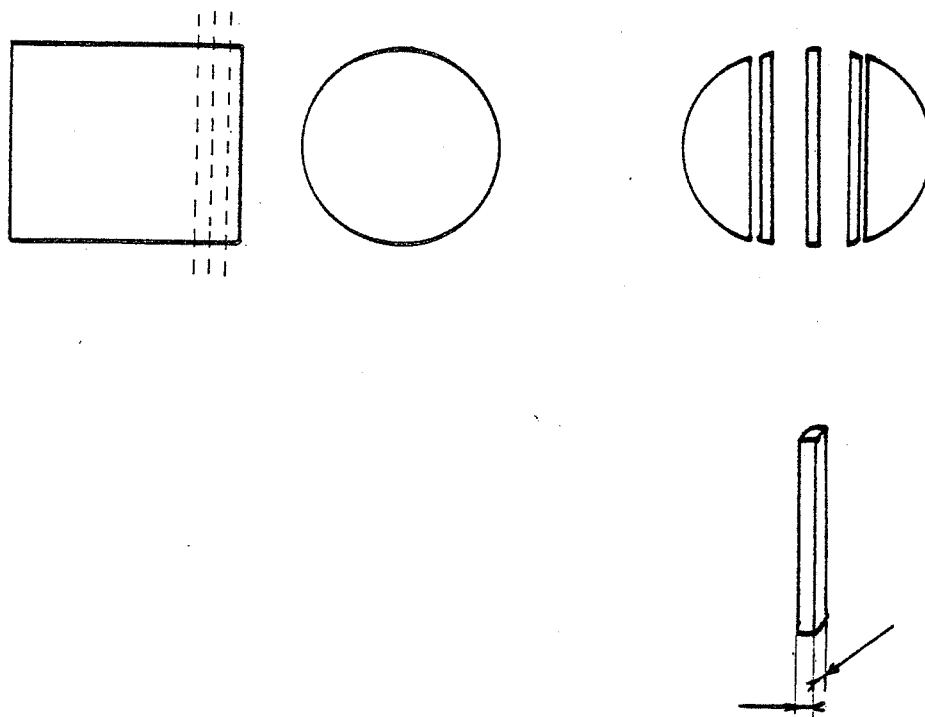


Fig. 5.9 : Principe du découpage des échantillons par électroérosion .

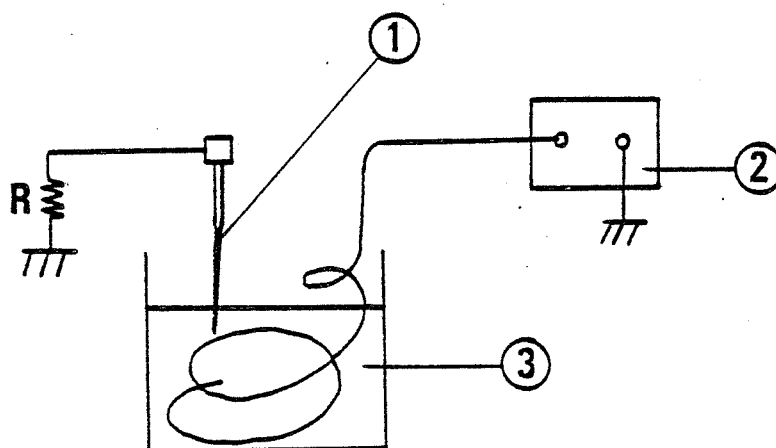


Fig. 5.10 : Dispositif de polissage électrolytique

- 1) Pointe à polir
- 2) Générateur de fréquence
- 3) Electrolyte (soude + glycérine) .

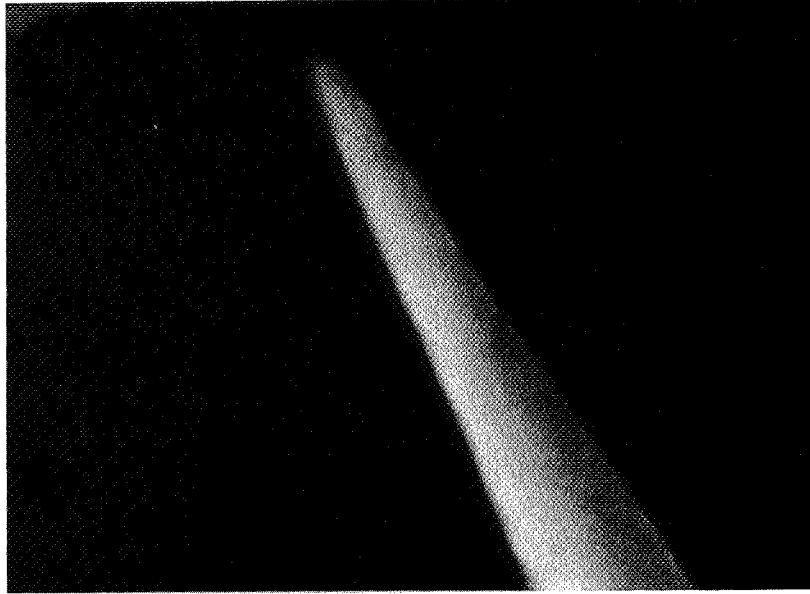


Photo 14 : Image d'un échantillon de composition VC après polissage
X 10000

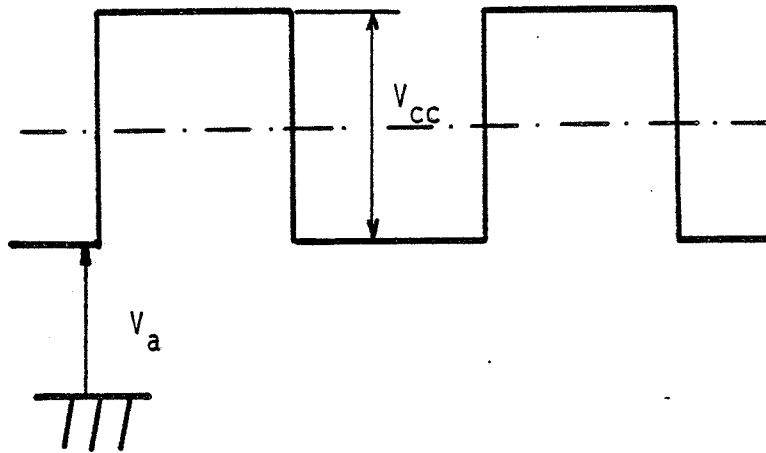
l'élaboration de bâtonnets. L'échantillon cylindrique initial obtenu par compression à chaud est découpé par électroérosion en lamelles cylindriques d'épaisseur 0,8mm. Celles-ci sont alors placées verticalement dans un étau et le découpage de ces lamelles aboutit aux bâtonnets désirés. Dans une première approche du problème, nous préparions ces bâtonnets par découpage à l'aide d'une scie diamantée, car nous pensions alors que l'électroérosion était une des causes de la mauvaise qualité des pointes obtenues par polissage électrolytique. Toutefois, après mise au point du polissage, nous sommes revenus au découpage par électroérosion qui est beaucoup plus simple et rapide à mettre en oeuvre.

5.4.2.2 Polissage électrolytique (Mis au point à l'école par M. Fillit).

Cette opération consiste dans notre cas à obtenir une pointe aussi fine que possible ($R \leq 1500 \text{ \AA}$) et possédant le meilleur état de surface possible. Nous avons tout d'abord utilisé des méthodes classiques de polissages s'appliquant au tungstène et à ses alliages (124,125). L'opération consiste à appliquer une tension alternative d'environ 4V que l'on diminue progressivement au moment de la finition. Le réactif d'attaque utilisé se compose de :

$$+ \begin{cases} \text{Na OH} & \text{2fois normale} & 50\text{cc} \\ \text{Glycérine} & & 50\text{cc} \end{cases}$$

Cette méthode ainsi que l'utilisation d'une tension continue n'ont pas permis d'obtenir les résultats souhaités: la pointe était trop grossière et son état de surface très accidenté. L'utilisation d'une source de tension très stabilisée n'a pas permis de pallier ces inconvénients. Après plusieurs autres tentatives, nous avons fini par adopter un mode opératoire donnant d'excellents résultats. L'originalité du système consiste à travailler avec un générateur basse fréquence, le signal utilisé est alors de la forme ci-dessous :



Donnons ici un exemple; dans le cas d'une pointe en carbure de vanadium les tensions utilisées sont les suivantes:

$$\begin{cases} V_a = 1,9 \text{ V} \\ V_{CC} = 2,5 \text{ V} \end{cases}$$

Lorsque la pointe devient très fine, on diminue V_a qui agit sur la vitesse du polissage. L'échantillon prêt à être introduit dans le microscope figure sur la photo (14). On remarque que ces pointes présentent un état de surface très bon, et on arrive ainsi à polir des échantillons contenant encore une légère porosité résiduelle comme on a pu le remarquer sur certaines pointes. Par ce procédé, nous avons préparé plusieurs pointes de composition VC, WC et certaines autres compositions intermédiaires; le paragraphe suivant montrera les premiers résultats que nous avons obtenus pour ces échantillons.

5.4.3 Premiers résultats obtenus par microscopie ionique:

5.4.3.1 Description du système, mise en oeuvre expérimentale

Le microscope ionique se compose d'une enceinte à ultra-vide dans laquelle le vide est réalisé à l'aide d'un système de deux pompes à diffusion en cascade et d'un piège à azote liquide. Ce système peut permettre d'atteindre des pressions de l'ordre de 1 à $1,2 \cdot 10^{-11}$ torr en pression totale.

Pour l'ensemble des échantillons observés, la pression partielle de tous gaz résiduels a été maintenue inférieure à $5 \cdot 10^{-11}$ torr, celle-ci est vérifiée à l'aide d'un spectromètre de masse. En cours d'opération, on introduit une pression partielle de 10^{-5} torr du gaz qui servira à imager la pointe (Néon, Hélium, hydrogène,...). Ces gaz sont introduits à l'aide de récipients en verre directement raccordés à l'enceinte par une bride ultra-vide et contenant un gaz de très haute pureté. Ce procédé évite l'utilisation d'une bouteille avec un détendeur et surtout supprime les canalisations d'arrivée de gaz. Le petit tableau suivant donne la composition des trois gaz que nous avons utilisés.

Tableau 5.5 : Composition des gaz vecteurs utilisés

Hydrogène : 99,9998%	Hélium : 99,9997%	Néon : 99,9995%
N ₂ < 1 ppm	Ne < 1 ppm	He < 2 ppm
O ₂ < 1 ppm	N ₂ < 1 ppm	N ₂ < 1 ppm
C ₀ < 0,5 ppm	O ₂ < 1 ppm	O ₂ < 1 ppm
H ₂ O ~ 1 ppm	H ₂ ~ 0,5 ppm	H ₂ ~ 0,5 ppm
hydrocarbures < 1 ppm	H ₂ O ~ 1 ppm	H ₂ O < 1 ppm
	hydrocarbures < 1ppm	hydrocarbures ~ 1 ppm

En introduisant les gaz à 10^{-11} torr, on peut d'ailleurs facilement vérifier leur pureté en suivant l'évolution des pics de gaz résiduels au spectromètre de masse. Une microvanne de fuite permet de réguler avec une grande précision la pression partielle de gaz introduite. Du point de vue électronique, plusieurs paramètres concernant les gaz vecteurs figurent ci-après.

Tableau 5.6 : Paramètres nécessaires à l'utilisation de certains gaz en microscopie ionique (126).

Gaz	Potentiel d'ionisation (eV)	Champ (V/Å)	Résolution possible pour une pointe de rayon 500 Å
H _e	24,6	4,50	1,2 (20°K)
N _e	21,6	3,70	1,3 (20°K)
H ₂	15,6	2,28	1,6 (20°K)

Il est souhaitable d'utiliser le microscope en maintenant l'échantillon à la température la plus basse possible. La résolution théorique est alors fournie par la relation (127):

$$\rho = \frac{6 \cdot 10^{-4} T r}{F} \text{ (Å)}$$

avec T , température de la pointe

r , son rayon en Å

F , l'intensité du champ en volts/ Å .

En pratique , la résolution est plus faible , mais la dépendance vis-à-vis de la température est respectée. Dans notre cas , pour refroidir la pointe, nous avons utilisé de l'azote liquide (77,4°K) et dans certains cas de l'hélium liquide (4,2°K), dont l'utilisation est cependant bien plus délicate. L'avantage supplémentaire de

travailler à basse température est que le champ nécessaire pour créer l'ionisation diminue plus l'on refroidit (128).

Plusieurs procédés ont été utilisés afin d'augmenter la luminosité de l'image et ainsi de réduire les temps de pose nécessaires pour prendre des photos (129), pour notre part, nous nous sommes servis d'un channel-plate. Les ions émis par la pointe sont recueillis sur la galette microcanaux (channel-plate) suivie d'un écran fluorescent.

5.4.3.2 Premières observations au microscope à champ ionique

Peu de travaux ont été effectués sur les carbures en M.I. . Les raisons invoquées peuvent être diverses; d'une part, ce sont des matériaux très fragiles pour lesquels la réalisation des pointes s'avère délicate; d'autre part, en raison du manque de pôles discernables sur les clichés, l'interprétation est difficile. Rappelons ici brièvement les travaux sur des carbures que nous avons pu trouver. Le carbure le plus couramment imagé a été WC, on le trouve dans les travaux de MEAKIN (130) ainsi que ceux de RICHMAN et SPROUL (131). Les carbures de titane et de tantale de même structure que le carbure de vanadium ont été étudiés par SMITH (132) et MEAKIN (130). Certains travaux concernent également le carbure de molybdène (133) ou la cémentite (134) mais dans ces cas les auteurs n'ont pu préciser la nature de l'atome imagé (métal ou carbone). En ce qui concerne le carbure de vanadium, nous n'avons trouvé qu'une seule publication, mais dans celle-ci, il ne s'agit pas de VC pur mais de pointes d'un acier contenant 2% pds V où certaines plages sont imputées à de petits précipités de carbure, la nature des atomes imagés n'est pas non plus précisée. (135).

Pour notre part, nous avons imagé des pointes de composition VC, VC + 20% pds WC, VC + 50% pds WC. A notre connaissance, c'est la première image obtenue en microscopie ionique de la solution solide entre les deux carbures VC et WC. Les photos (15) montrent 4 clichés successifs du carbure de vanadium, les photos (16) représentent la même chose dans le cas du composé VC + 50% pds WC. Remarquons que tous ces clichés ont été pris à la même tension de polarisation, avec le même gaz vecteur

(He à 2.10^{-5} torr) et avec le même système de refroidissement (He liquide); ceci implique que les rayons de courbure des deux échantillons soient très voisins. Nous pouvons constater que l'on n'observe presque jamais de pôles (sauf TaC (130)), ce qui rend délicat l'indiçage des plans cristallographiques. On remarque cependant sur ces clichés des points brillants et gros et d'autres plus petits et moins brillants, l'origine de ce phénomène est à relier soit à l'existence de gaz adsorbés soit à l'existence de liaisons donnant préférentiellement lieu à l'ionisation du gaz vecteur. Compte tenu des rayons de courbure identiques des échantillons VC et (VC + 50% pds WC) il est possible de faire des comptages de densité des atomes imagés, les premières mesures indiquent une densité d'atomes imagés toujours plus importante dans le second cas. Cela conduit à l'hypothèse que dans ce cas deux types d'atomes sont imagés ou bien que la présence d'atomes de tungstène dans le réseau de VC favorise l'ionisation du gaz vecteur sur un nombre plus grand de sites de vanadium superficiels.

Au moment de la rédaction, l'ensemble de ces travaux est encore en cours, et nous espérons que cette étude sera bientôt achevée.

5.5 CONCLUSION

L'ensemble des travaux de ce chapitre a permis de constater que l'équation d'IVENSEN rendait bien compte du frittage des deux carbures VC, WC ainsi que des composés (VC + WC) en conditions isothermes. De plus, la formation de la solution solide de VC dans WC s'accompagne d'un retrait dilatométrique très important (Fig. 5.3) ce qui contribue au frittage à basse température de ce type de composé. Pour autant il n'est pas exclu qu'il se produise un effet Kirkendall par suite de la différence des coefficients de diffusion. Remarquons toutefois que cet effet est limité et n'a pas eu d'influence sur les propriétés étudiées du composé II - 25 - 1 au §3.7. (12% WC - 25% VC - 1% C, complément Fe).

Par frittage sous charge, nous avons élaboré des échantillons de composition VC et de sa solution solide avec WC, la densité obtenue est dans tous les cas supérieure

à 96%. Le traitement consistait principalement en un maintien de 15 à 20 mn à 2200°C. Nous avons trouvé que le paramètre cristallin de VC (cubique type Na Cl) passe de 4,1672 Å ($\pm 7 \cdot 10^{-4}$ Å) à 4,2168 Å ($\pm 3 \cdot 10^{-4}$ Å) lorsque la fraction de soluté va de 0 à 37 molaire.

Enfin ces échantillons nous ont permis par découpage puis polissage électrolytique de préparer des "pointes" en VC et (VC + WC) pour un microscope à champ ionique. Nous avons ainsi pu imager le carbure de vanadium et sa solution solide avec le carbure de tungstène. Le parachèvement de cette étude est une des perspectives que nous nous sommes fixés.

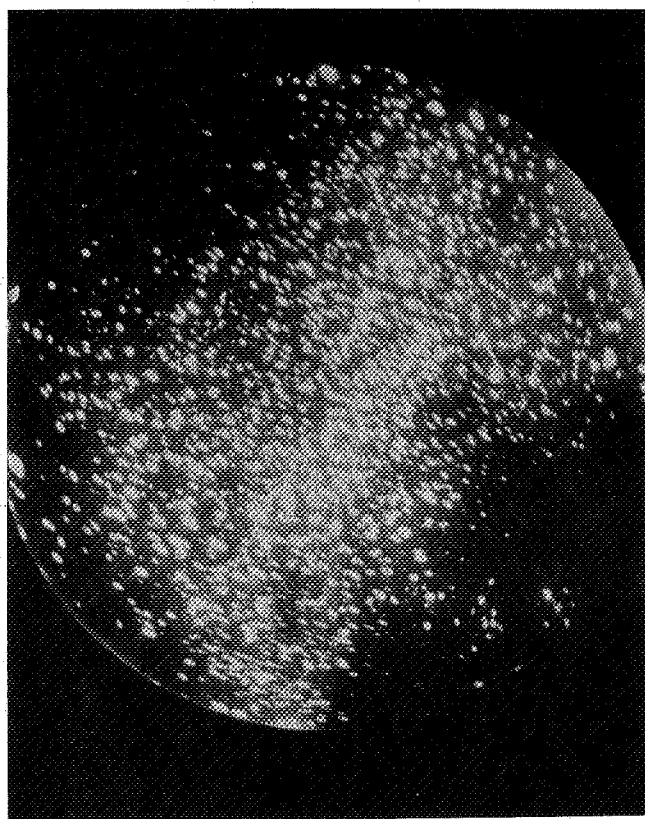
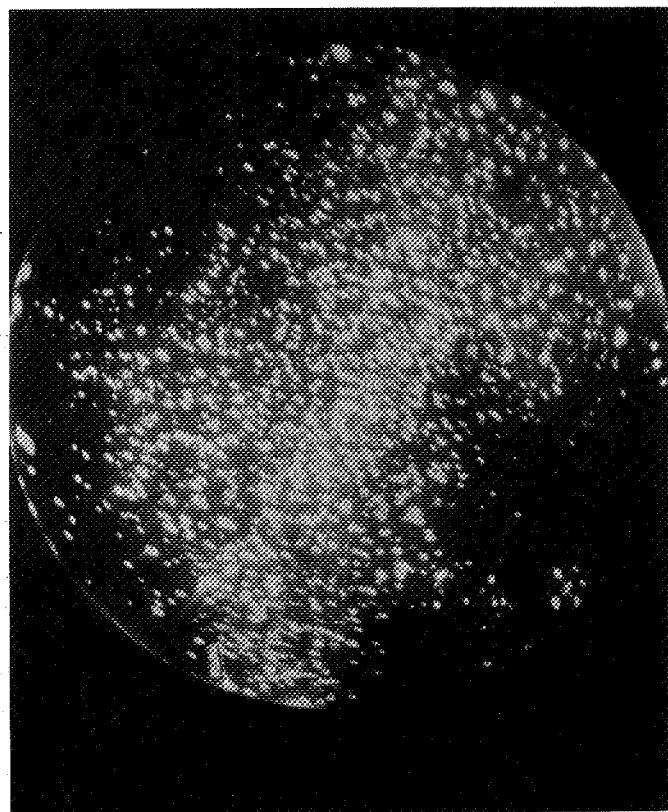
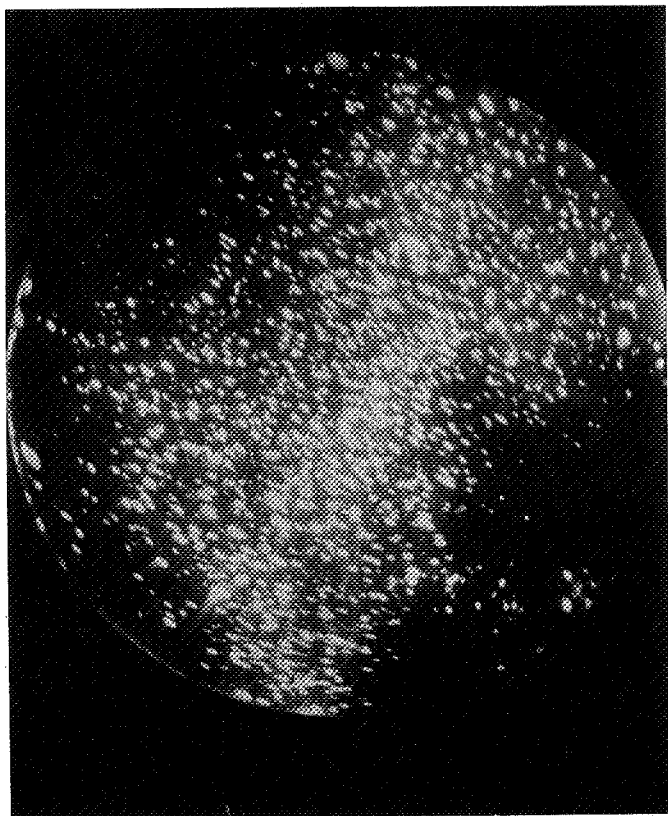


Photo 15 : Carbure de vanadium imagé à l'hélium liquide.

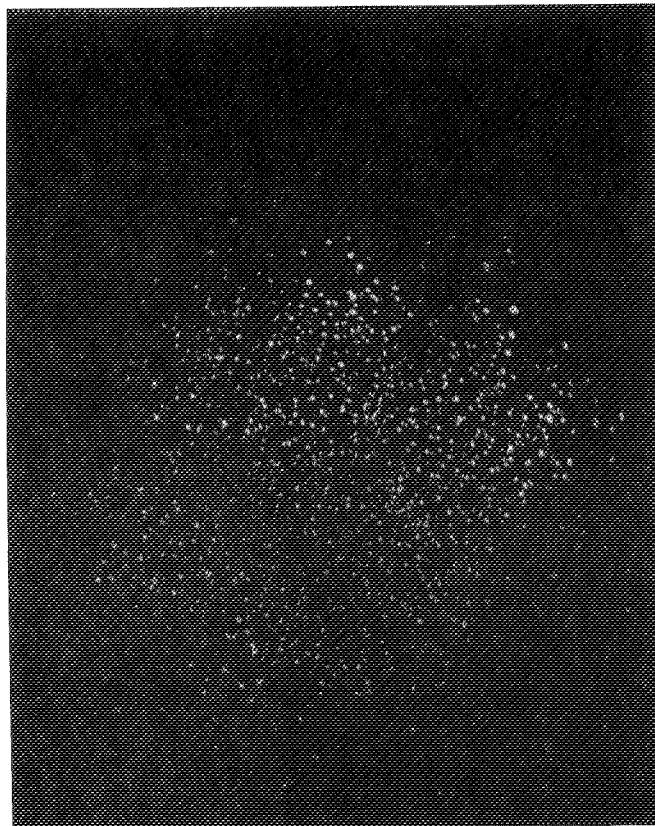
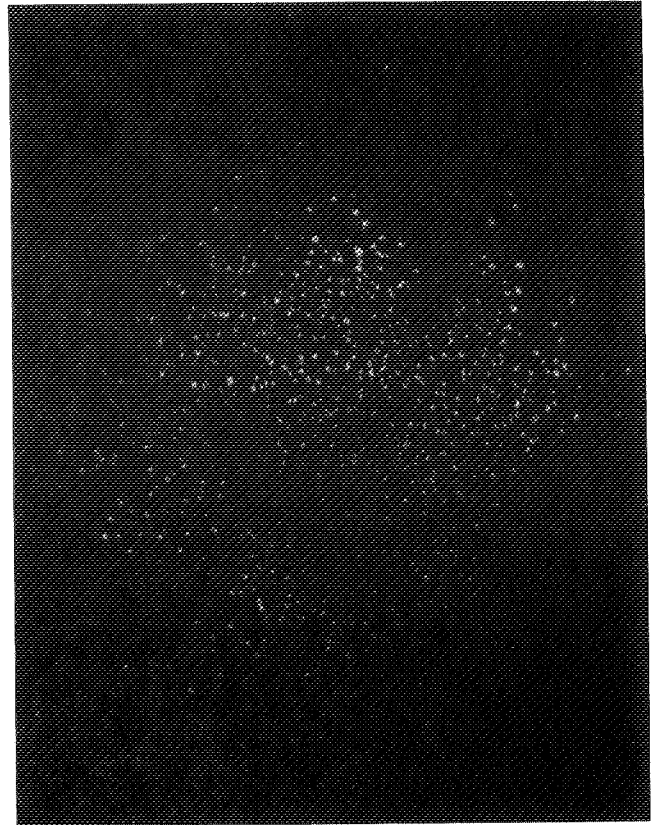
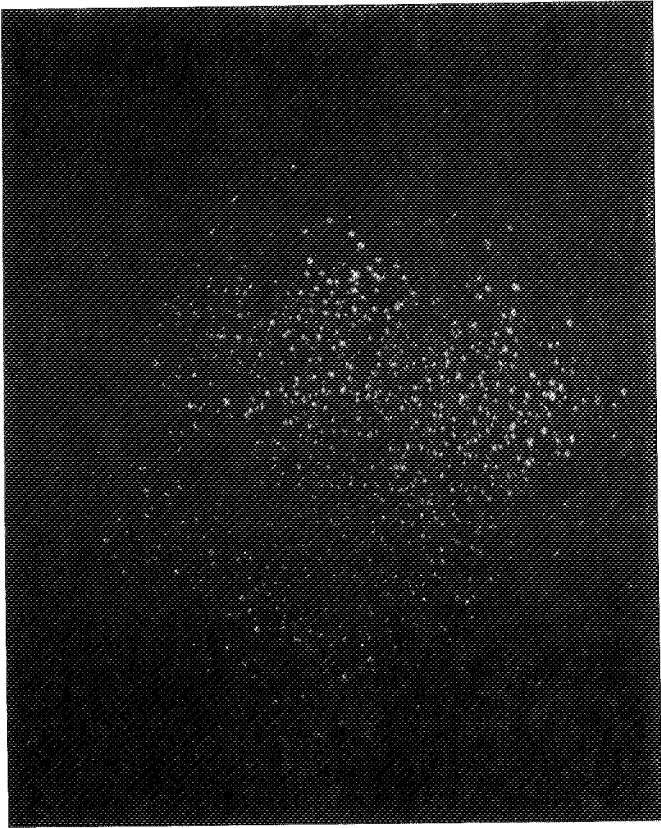


Photo 16 : (VC + 50% pds WC) imagé à l'hélium liquide.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre étude était l'examen approfondi du frittage des mélanges (Fe-VC) et (Fe-WC). L'ensemble des poudres utilisées avait une granulométrie Fisher moyenne proche de 3μ et les proportions en poids ajoutées se situaient entre 2 et 50% en poids de carbure.

Cette étude a été conduite en précisant tout d'abord le comportement vis-à-vis de la compaction et du frittage, ce qui nous a permis de rendre compte de nos essais à l'aide de paramètres caractérisant l'état initial puis final de nos constituants. A cela, nous avons joint une étude dilatométrique qui a permis de suivre le comportement de nos alliages tout au long du traitement. De plus, l'utilisation d'un alliage contenant entre autres les deux carbures VC et WC, nous a amenés à étudier séparément des composés de type (VC-WC) en faisant varier la proportion des deux carbures en présence. Nous allons maintenant présenter l'ensemble des résultats que nous avons pu dégager.

Plusieurs relations ont été testées en vue de relier un paramètre de la poudre (densité, porosité,...) à la pression de compaction. Pour trois de ces relations établies par BRACKPOOL, HECKEL et KAWAKITA, nous avons constaté qu'elles rendent très bien compte de l'aptitude à la compression de l'ensemble de nos composés (Fe-VC) et (Fe-WC) lorsque les proportions en carbure varient. Toutefois, c'est la formule proposée par KAWAKITA qui fournit la meilleure corrélation.

Pour les composés (Fe-VC), la densité relative après compaction d/d_c (d : densité après compaction, d_c : densité théorique) ne dépend pas de la teneur en carbure tant

que le pourcentage en poids reste $\leq 10\%$. Pour des concentrations plus élevées, ce rapport diminue au fur et à mesure que la proportion en carbure augmente. Au contraire, pour les alliages (Fe-WC), la densité relative pour un taux de compaction fixé est une fonction décroissante de la teneur en carbure ajoutée.

Dans une représentation (d/d_c ; % pds carbure), on obtient une courbe fort différente après frittage pour les deux composés (Fe-VC) et (Fe-WC). Par rapport au fer carbonyle, l'aptitude au frittage augmente dans les deux cas, mais alors que pour les alliages (Fe-VC), la courbe révèle un palier étendu entre 15 et 30% pds carbure avec un maximum peu marqué entre 20 et 25% pds carbure, les composés (Fe-WC) se caractérisent par une courbe en cloche avec un maximum très marqué situé vers 10% pds carbure suivi d'une chute très rapide d/d_c . En résumé, le maximum de l'aptitude au frittage caractérisé par le rapport d/d_c se situe vers 20% pds dans le cas de VC et 10% pds dans le cas de WC. La densité dans les deux cas est de l'ordre de 95% pour un traitement d'une durée de 5 heures à 1200°C sous courant d'hydrogène. Cette différence de comportement des deux carbures peut être attribuée en partie au fait que VC présente sur son réseau non métallique une concentration appréciable de lacunes. Il en résulte en particulier une aptitude au frittage plus élevée du carbure de vanadium par rapport au carbure de tungstène. D'autre part, les deux carbures VC et WC ainsi que le montrent les observations micrographiques réagissent fort différemment en présence du fer. Pour (Fe-VC), les carbures se présentent sous forme d'une dispersion dans les grains et aux joints, leur forme est généralement très arrondie. Dans le cas de WC, les carbures sont très allongés et présents principalement aux joints de grains. Les observations radiocristallographiques ont montré que WC se transforme en M_6C de paramètre $a = 11,08 \text{ \AA}$. Cette transformation est complète pour des composés (Fe-20WC) traités pendant 5 heures à 1200°C . Pour des teneurs en carbure plus importantes, des durées de transformation plus longues sont nécessaires. Le carbure de vanadium n'a pas donné lieu à la formation d'un nouveau composé en présence du fer, dans ce cas, il y a une simple mise en solution du carbure. Rappelons à ce sujet les solubilités de

VC et WC dans le fer à 1250°C qui sont respectivement de 3% et 22% pds. (116)

Nous avons également mis au point un alliage contenant les deux carbures VC, WC ainsi que du carbone libre. Il a été ainsi possible de valoriser l'utilisation du carbure de vanadium généralement peu employé en métallurgie des poudres. L'aptitude au frittage augmente lorsque la teneur en carbone libre passe de 0,5 à 1% pds, de plus des difficultés de transformation par matriçage apparaissent pour des teneurs supérieures à 1,2% pds C. Nous avons donc fixé la teneur en carbone libre à 1% pds. En ce qui concerne la teneur en carbure, nous avons constaté qu'un alliage contenant 12% pds WC et 25% pds VC permettait d'obtenir un alliage de dureté élevée après trempe à 1150°C. Cette valeur se situe entre 72 et 73 HRC, dans certains cas, nous avons obtenu 75 HRC. Ces produits n'étant pas denses après frittage, nous avons dû les transformer mécaniquement. Nous avons vu que le matriçage était possible mais soulevait des problèmes si l'on désire augmenter le pourcentage en poids VC au delà de 40%. Toutes ces raisons ainsi que le souci de ne pas augmenter la teneur en WC supérieure à 12% nous ont conduits à penser que la composition II-25-1 (12% pds WC, 25% pds VC, 1% C libre) était une composition intéressante à partir de laquelle, on pouvait envisager des améliorations. Cette étude n'a été abordée qu'en partie, mais nous avons vu qu'une amélioration au niveau de la composition était nécessaire si l'on veut éviter une chute importante de dureté pour des revenus à température supérieure à 500°C. Nous avons pu en partie éviter cet inconvénient par l'addition de Cr_3C_2 et Mo_2C en teneur globale inférieure ou égale à 5%. Ce composé a également eu le mérite de mettre en évidence la formation d'une solution solide entre les deux carbures VC et WC. Les résultats concernant celle-ci vont être présentés après avoir décrit l'ensemble des conclusions auxquelles la dilatométrie nous a conduit.

Les expériences précédentes (Compression, frittage) ne donnent en fait accès qu'aux paramètres initiaux et finaux des échantillons. Le souci de suivre l'évolution d'un paramètre, tel que la longueur par exemple, d'un échantillon tout au long d'un traitement nous a conduit à utiliser la dilatométrie. Deux études distinctes sont alors possibles, ou bien, l'on s'intéresse à l'évolution de la longueur à température

constante en fonction du temps, et l'on fait de la dilatométrie isotherme, ou alors on suit les variations de la longueur en fonction de la température et l'on fait de la dilatométrie anisotherme.

Nous avons profité de l'étude dilatométrique isotherme pour tester plusieurs équations de frittage. Certaines des équations que nous avons utilisées sont exprimées en fonction du volume de porosité v , d'autres utilisent des paramètres plus classiques comme le retrait Δl ou la porosité p . Rappelons ici certaines d'entre elles:

$$\text{IVENSEN : } v = v_{in}(qmt + 1)^{-1/m}$$

v_{in} : porosité au début du traitement
à température constante

q, m : paramètres en fonction de T et de la mise en température.

Et deux relations de la forme $\phi = kt^n$, une première avec $\phi = \frac{\Delta l}{l_0}$ (loi logarithmique de retrait) et une seconde $P = kt^n$ proposée par THÜMLER et THOMMA où

$$P = \frac{d - d_0}{d_c - d_0}$$

d_0 : densité du comprimé

d : densité à l'instant t d'un traitement à température T .

Dans ces deux dernières relations k dépend de la température et de la géométrie de la poudre et des pores. Toutes ces relations ont été en fait utilisées pour rendre compte du frittage de corps simples tels que des métaux, des carbures et des oxydes ou à la rigueur pour des alliages réalisés à partir de poudres préallliées. Nous avons tenu également à utiliser une équation rendant compte de la contribution de plusieurs éléments sur le frittage d'un composé et se traduisant par un terme linéaire et une partie diffusionnelle destinée à représenter l'interaction :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{l_0} \left[L_{AA} C^+ + L_{BB} (1 - C)^+ + 2L_{AB} C^+ (1 - C^+) \right]$$

C^+ : concentration en grains

où $\left. \begin{array}{l} L_{AA} : \\ L_{EB} : \end{array} \right\}$ retraits linéaires d'échantillons présentant la même géométrie et la même porosité que l'échantillon de type A-B

L_{AB} : retrait d'un échantillon 50% A- 50% B, où tous les contacts sont du type A-B.

La validité comparée de l'ensemble de ces relations (hormis la dernière) a été étudiée par la méthode des points sélectionnés et montre que dans la grande majorité des cas, l'équation d'IVENSEN fournit la correspondance la meilleure. Cela se manifeste par des écarts très faibles entre les valeurs calculées et expérimentales pour des durées de frittage suffisamment longues (sup. à 7 heures, parfois, sup. à 15 heures). La concordance est vérifiée aussi bien pour le fer que pour les carbures VC et WC ainsi que pour les mélanges binaires (Fe-VC), (Fe-WC) et (VC-WC). Quant à la relation qui tient compte de la contribution des deux constituants en présence, elle ne donne pas pour nos composés des résultats satisfaisants, dans ce cas, la comparaison entre le calcul et l'expérience se fait à l'aide d'une interpolation parabolique. L'ensemble des résultats de dilatométrie précédent, nous a permis de déterminer les énergies d'activation du frittage pour Fe et VC en utilisant la méthode de la fraction transformée. La dilatométrie anisotherme fait ressortir certaines différences importantes des composés (Fe-VC) et (Fe-WC). Dans le cas des composés (Fe-VC), le retrait dans le domaine α devient négligeable (inférieur à 0,7%) dès que le pourcentage en carbure atteint 6% pds. Pour (Fe-WC), le retrait en phase α vaut encore 1,35% pour 20% pds WC. Cette diminution du retrait en phase α peut s'interpréter par la création de solutions de continuité entre granules de fer au fur et à mesure que la proportion en carbure augmente. Pour le fer pur, le passage du point A_3 est suivi d'un léger gonflement dû à la dilatation thermique normale du fer en phase γ . Ce phénomène disparaît lorsque l'on ajoute du carbure de vanadium et pour 6% pds VC, le gonflement disparaît complètement.

Dans le cas du carbure de tungstène, ce phénomène persiste et est amplifié par la formation du composé M_6C en présence du fer dans le domaine γ .

Des échantillons préparés par frittage sous charge nous ont permis d'étudier la solution solide entre les deux carbures VC et WC. A 2200°C, la limite de solubilité du WC dans VC est supérieure à 37% molaire, ce qui est important si l'on remarque que l'un est de structure hexagonale et l'autre cubique. Nous avons également fait une détermination précise de la variation du paramètre cristallin de VC en fonction

de la proportion de WC en solution et nous avons établi qu'elle passe de 4,1672 à 4,2168 Å lorsque la fraction en solution passe de 0 à 37% molaire.

Afin de préciser la nature de la solution solide, nous avons entrepris une étude par microscopie ionique. Dans ce cadre, nous avons mis au point une méthode originale de polissage fournissant de bons résultats pour nos produits frittés. Nous avons ainsi pu imager le VC ainsi que diverses compositions intermédiaires de sa solution solide avec WC. Ce sont à notre connaissance les premières images par microscopie ionique de cette solution solide. Pour achever cette étude, les difficultés ont deux origines, d'une part, de manière générale, les images obtenues avec des carbures sont irrégulières et de qualité toujours inférieure à celles obtenues avec des métaux, d'autre part, lorsque la fraction de soluté augmentedans une solution solide, la régularité des images obtenues diminue. Ces deux raisons rendent l'interprétation des clichés particulièrement difficile dans notre cas et le parachèvement de cette étude est une des perspectives que nous proposons pour compléter nos travaux.

En ce qui concerne les alliages à base de fer contenant du VC, nous pensons que des améliorations du II-25-1 pourraient fournir des matériaux intéressants soit pour l'usure, soit pour la coupe. Cette possibilité passe par une amélioration de composition nécessaire afin d'améliorer le comportement au revenu à haute température de cet alliage.

Pour une meilleure compréhension de l'équation d'IVENSEN (équation que l'on retrouve par une approche de thermodynamique des processus irréversibles (136)). l'interprétation physique des paramètres m et q s'impose. Cela nécessite de préciser la nature des défauts dont l'auteur fait état (Annexe) . Dans cette optique, nous avons choisi une étude par microscopie électronique sur lames minces afin de suivre l'évolution au cours d'un recuit à température constante des dislocations en fonction de la durée du frittage. Cette étude peut être abordée sur un métal comme le nickel qui ne poserait pas les problèmes d'oxydation du fer.

ANNEXE

THEORIE PHENOMENOLOGIQUE D'IVENSEN

1. Importance des paramètres q et m.

Les deux paramètres dont il est question sont ceux de l'équation:

$$v = v_{in} (q m t + 1)^{-1/m} ,$$

(remarquons qu'une équation du même type a été trouvée par une approche de thermodynamique des processus irréversibles (136)), exprimant l'évolution de la porosité en fonction du temps à température constante. On observe expérimentalement que la vitesse de densification q est une fonction très complexe de la température et qu'elle met en jeu des phénomènes se produisant pendant la montée en température. Si l'on reporte sur un graphe log q en fonction de 1/T, on obtient une droite, ce qui permet de définir une énergie d'activation E_a . Sa valeur augmente néanmoins lorsque la vitesse de chauffe augmente, de plus le choix de l'origine de la courbe a une influence sur la valeur de q.

Pour la détermination correcte de q, il faut donc opérer une mise en température quasi instantanée et se fixer un choix correct de l'origine.

En ce qui concerne le paramètre m, l'auteur note dans tous les cas, qu'il suit une loi décroissante en fonction de la température et dans une représentation

(log m, 1/T), on obtient une droite, ce qui permet d'exprimer m sous la forme:

$$m = \beta \exp \frac{U}{RT} .$$

2. Facteur géométrique et facteur structural

IVENSEN note les différences entre le frittage des corps amorphes et des corps cristallins. Du point de vue expérimental, on note l'équivalence entre un maintien de longue durée à basse température et un maintien court à température plus élevée pour un corps amorphe. Pour un corps cristallin ce n'est pas le cas et un maintien à une certaine température de préfrittage peut avoir un effet néfaste sur le frittage comme l'indique le tableau suivant :

Poudre	Frittage	Température (°C)		v/v ₀
		préfrittage	frittage	
Ni	simple	—	800	0,466
	double	700	800	0,553
Co	simple	—	845	0,221
	double	710	845	0,305
WC	simple	—	1600	0,385
	double	1400	1600	0,411

L'auteur établit alors pour les corps amorphes l'équation:

$$\frac{dv}{dt} = - \xi v \quad (1)$$

où ξ est un coefficient dépendant des caractéristiques géométriques de la poudre. Expérimentalement, on obtient une droite dans la représentation (log v_{in}, v).

D'après IVENSEN, des études de frittage sur des matériaux cristallins soumis à une irradiation ont permis de mettre en évidence la validité de l'équation (1).

En passant à un corps cristallin, de manière générale, l'auteur scinde ξ en une contribution purement géométrique β et une contribution structurale γ liée à la présence de concentrations en défauts et qui varie en fonction du temps. Sa formulation d'une loi de retrait pour un corps cristallin s'exprime alors sous la forme:

$$\frac{dv}{dt} = -\beta\gamma v \quad (2) \quad \text{où } \gamma = \frac{1}{\eta} \quad \eta, \text{ viscosité}$$

L'auteur détermine expérimentalement que γ suit une loi cinétique du second ordre c'est-à-dire :

$$\gamma = \gamma_{in} (1 + \delta\gamma_{in}t)^{-1},$$

ce qui donne pour la viscosité une variation linéaire $\eta = \eta_{in} + \delta t$.

On admet alors par analogie avec certaines théories phénoménologiques du fluage que γ est proportionnel à la concentration en défauts N , où l'on ne précise pas plus ni la signification physique ni la dimension de ce terme. Si l'on admet alors que γ pour une concentration N inchangée est un processus activé thermiquement, on peut écrire

$\gamma = \chi \exp\left(-\frac{Eb}{RT}\right)$ avec $\chi = \theta N$ où θ est un coefficient de proportionnalité qui tient compte de la dimension de N . De plus γ donc N varie en fonction du temps suivant une équation cinétique du second ordre

$$\frac{dN}{dt} = -a \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) N^2,$$

par intégration, cela fournit :

$$N = \frac{N_{in}}{aN_{in} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)t + 1}$$

En reportant dans (2) et en posant $\theta\beta = b$, on obtient :

$$\frac{dv}{v} = -\frac{bN_{in} \exp\left(-\frac{Eb}{RT}\right)}{aN_{in} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)t + 1} dt$$

cela fournit :

$$\frac{v}{v_{in}} = \left[aN_{in} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)t + 1 \right]^{-\frac{a}{b} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} \quad \text{où } \Delta E = Eb - Ea.$$

Ce qui, par comparaison avec l'équation empirique $v = v_{in} (qmt + 1)^{-1/m}$, fournit

$$q = bN_{in} \exp\left(-\frac{Eb}{RT}\right) \quad \text{et} \quad m = \frac{a}{b} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right).$$

Cette dernière relation permet de retrouver la dépendance expérimentale de m avec la température trouvée par l'auteur.

Pour une poudre donnée, il faut alors déterminer les paramètres E_a , E_b , $\frac{a}{b}$ et N_{in} . Les trois premiers sont des constantes de la poudre, le dernier paramètre N_{in} dépend de la manière dont s'effectue la montée en température. Les paramètres E_a , E_b et $\frac{a}{b}$ se déterminent par un traitement consistant en deux paliers successifs à des températures T_1 et T_2 , on obtient alors :

$$\Delta E = R \frac{\ln(m_1) - \ln(m_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

de plus, si l'on pose $\dot{v} = \frac{dv}{dt} \frac{1}{v}$ et si \dot{v}_1 est cette grandeur à la fin du premier palier, \dot{v}_2 cette grandeur en début du second palier et si le passage de l'un à l'autre est assez rapide pour ne pas changer substantiellement la quantité aN_{in} , on aboutit à :

$$E_b = R \frac{\ln(\dot{v}_2) - \ln(\dot{v}_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

Quant à $\frac{a}{b}$, on l'obtient ainsi : $\frac{a}{b} = m_{1(2)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{1(2)}}\right)$.

L'obtention de aN_{in} n'est pas possible de cette façon et nécessite la connaissance du rapport v/v_0 à un instant donné d'un traitement isotherme.

Donnons ici à titre d'exemple la valeur du paramètre m à trois températures différentes pour la composition Fe - 15WC

T(°C)	1194	1238	1274
m	21	10	7,8

On remarque que m décroît lorsque la température augmente.

ANNEXE II

Démonstration de la relation : $\frac{v}{v_0} = \frac{d_0 (d_c - d)}{d (d_c - d_0)}$

On part de l'hypothèse de la conservation de la masse et on l'écrit pour l'échantillon comprimé et fritté sous deux formes différentes soit :

comprimé $V_0 d_0 = (V_0 - v_0) d_c = m$ (1)

échantillon fritté $Vd = (V - v) d_c = m$

dans ces relations

V, v_0, d_0 : volume du comprimé, volume de porosité " ", densité " ".

V, v, d : volume de l'échantillon fritté, volume de porosité " ", densité " ".

d_c : densité de l'échantillon de même masse ne contenant pas de porosité.

de (1) on obtient (2) $\frac{d}{d_c} = 1 - \frac{v}{V}$ soit $\frac{v}{V} = 1 - d/d_c$ ou $\frac{v}{v_0} \frac{V_0}{V} = \frac{d_c - d}{d_c - d_0}$

$\frac{d_0}{d_c} = 1 - \frac{v_0}{V_0}$ $\frac{v_0}{V_0} = 1 - d_0/d_c$

ou $\frac{v}{v_0} = \frac{d_0 (d_c - d)}{d (d_c - d_0)}$

Remarque : $p = 1 - \frac{d}{d_c}$ représente la porosité, on constate donc qu'elle peut aussi s'exprimer par $\frac{v}{V}$ soit : $p = 1 - \frac{d}{d_c} = \frac{v}{V}$

Expression des relations du 4.4 en fonction du volume de porosité.

- Equation de Balshin :

$\frac{dV}{V_{in} dt} = -ae^{-kt}$ on part du fait que $dm = d_c (dV - dv) = 0$

d'où $dV = dv$ soit $dv = V_{in} ae^{-kt}$ après intégration cela fournit

$v = v_{in} - B(1 - e^{-kt})$ avec $B = \frac{V_0 a}{k}$

- Equation de Fedorchenko :

$$\frac{\Delta V}{V_{in}} = \frac{\Delta V_o}{V_{in}} + kt^n \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta V = V_o - V \\ \Delta V_o = V_o - V_{in} \end{cases}$$

or $V_o - V = v_o - v$
 $V_o - V_{in} = v_o - v_{in}$ d'où $v = v_{in} (1 - K' t^n)$ avec $K' = \frac{K v_{in}}{v_{in}}$

- Equation de Tikkanen :

$$\frac{V_{in} - V}{V_{in} - V_c} = a = \frac{v_{in} - v}{v_{in}} \quad \text{d'où} \quad \frac{a}{1-a} = \frac{1 - v/v_{in}}{v/v_{in}} = kt^n$$

et $v = v_{in} (1 + kt^n)^{-1}$

Transformation des équations cinétiques de la forme $\frac{dp}{dt} = -kp^n$.

Loi d'ordre 0

posons $\begin{cases} x = v/v_o \\ y = d_c - d_o \\ R = v_{in}/v_o \end{cases}$

les relations (4.13) (p. 131) permettent alors d'écrire :

$$kt = p_{in} - p = \frac{Ry}{Ry + d_o} - \frac{xy}{xy + d_o} \quad \text{ce qui donne}$$

$$x = \frac{d_o [yR - (yR + d_o) kt]}{y kt (Ry + d_o) + yd_o}$$

Loi d'ordre 1

avec les mêmes notations que précédemment en plus $e^{kt} = u$

on obtient

$$e^{kt} = \frac{p_{in}}{p} = u = \frac{Ry (xy + d_o)}{(Ry + d_o) xy} \quad \text{soit} \quad x = \frac{Rd_o}{u (Ry + d_o) - Ry} \quad \text{si l'on remarque}$$

qu $p_o = 1 - \frac{d_o}{d_c}$ on aboutit à la relation de la page 132 : $x = \frac{(1 - P_o)}{\frac{u}{R} [1 - P_o (1 - R)] P_o}$

Loi d'ordre 2 $kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{p_{in}^2} \right)$ on remarque que

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{p_{in}} = \frac{2Rxy + d_0 R + d_0 x}{Rxy} \quad \text{et} \quad \frac{1}{p} - \frac{1}{p_{in}} = \frac{d_0(R - x)}{Rxy}$$

on obtient alors une équation du second degré en x

ayant pour racines

$$x = \frac{R^2 y d_0 \pm (R^4 y^2 d_0^2 + d_0^2 R^2 (2d_0 R y + d_0))^{1/2}}{2 R y d_0 + d_0^2}$$

l'une vaut $x = R$ (signe +), l'autre n'a pas de sens physique (signe -).

ANNEXE III

Etude de la dilatométrie anisotherme.

I - 1 Etablissement de l'équation de retrait.

Une courbe dilatométrique anisotherme résulte de l'existence de deux mécanismes : la dilatation thermique de l'échantillon et les mécanismes de frittage entraînant un changement de longueur. Si l'on veut exprimer les changements dimensionnels en fonction de la température, il est nécessaire de relier le temps et la température dans les lois de retrait. Dans le cas d'un ensemble de sphères (§2.5.8, p. 46), ces lois sont de la forme

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_F = (Kt)^n, \quad n \text{ étant fonction du mécanisme envisagé.}$$

Nous admettrons pour effectuer les calculs que la température varie de façon linéaire avec le temps :

$$T = \xi t + T_0, \quad \text{dans cette expression } \xi \text{ représente la vitesse de chauffe en } ^\circ\text{Cs}^{-1}.$$

Dans ces conditions les lois de retrait se transforment de la manière suivante :

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_F = K^n \left(\frac{T - T_0}{\xi}\right)^n = f(T)$$

Lorsque la température varie de T à $T + dT$, la fonction $f(T)$ varie de la quantité :

$$df = nK^{n-1} K' \left(\frac{T - T_0}{\xi}\right)^{n-1} dT + \frac{n}{\xi^n} K^n (T - T_0)^{n-1} dT$$

Si l'on remarque que K est de la forme $\frac{K_0 e^{-Q/RT}}{T}$, où K_0 ne dépend pas de la température, on peut calculer $K' = \frac{K}{T} \left(\frac{Q}{RT} - 1\right)$.

Appelons α_i le coefficient de dilatation thermique du matériau pendant l'intervalle de température ΔT_i ; le changement dimensionnel mesuré par un essai de dilatométrie anisotherme, en admettant que les contributions dues à la dilatation et aux mécanismes de frittage s'ajoutent linéairement, sera alors de la

forme :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \sum_i \alpha_i \Delta T_i - \frac{n}{\xi n} \left\{ \int_{T_0}^T \left(\frac{K_0 e^{-Q/RT}}{T} \right)^n (T-T_0)^{n-1} \left\{ \frac{T-T_0}{T} \left(\frac{Q}{RT} - 1 \right) + 1 \right\} dT \right\} \quad (1)$$

Précisons maintenant l'expression de K_0 . Nous prendrons la valeur

$$K_0 = \frac{3\gamma V_0 D_0 S_j}{R a^4} \quad \text{pour la diffusion intergranulaire (26)}$$

et
$$K_0 = \frac{\pi\gamma V_0 D_0}{3\sqrt{2} R a^3} \quad \text{pour la diffusion volumique (14)}$$

Dans ces expressions :

γ : énergie superficielle en $J.cm^{-2}$.

V_0 : volume molaire en cm^3 .

a : rayon de la particule en cm.

S_j : épaisseur du joint de grain.

$D_0 e^{-Q/RT}$: coefficient de diffusion.

I - 2 Application au frittage du fer dans le domaine α . $T_0 \leq T \leq 910^\circ C$

Dans ce domaine de températures le fer fritte par diffusion intergranulaire ; nous prendrons dans nos calculs la valeur $n = \frac{1}{3}$. Nous indiquons ci après les valeurs prises pour les autres constantes que nous avons tirées de la littérature :

$$\gamma = 1,5 \cdot 10^{-4} Jcm^{-2}$$

$$V_0 = 7,096 cm^3$$

$$D_0 = 13 cm^2 s^{-1}$$

$$Q = 44\ 000 cal$$

$$S_j = 5 \text{ \AA} (5 \cdot 10^{-8} cm)$$

Il reste à fixer la valeur du rayon des particules, dont on sait, qu'il est compris entre 2 et 5 μm (§3.7, p. 105).

La valeur de a (rayon de la particule) influant grandement sur le résultat, nous n'avons d'autre choix que de nous fixer un retrait mesuré de l'ordre de 4% à 900°C (p. 190) et d'en déduire a . Ce procédé s'avèrera raisonnable si la valeur ainsi déterminée appartient à l'intervalle [2,5] μm .

Posons $u(T) = K(T)^n (T - T_0)^{n-1} \left\{ \frac{T - T_0}{T} \left(\frac{Q}{RT} - 1 \right) + 1 \right\}$

Pour déterminer l'intégrale $\int_{T_0}^T u(T) dT$ on peut utiliser des méthodes

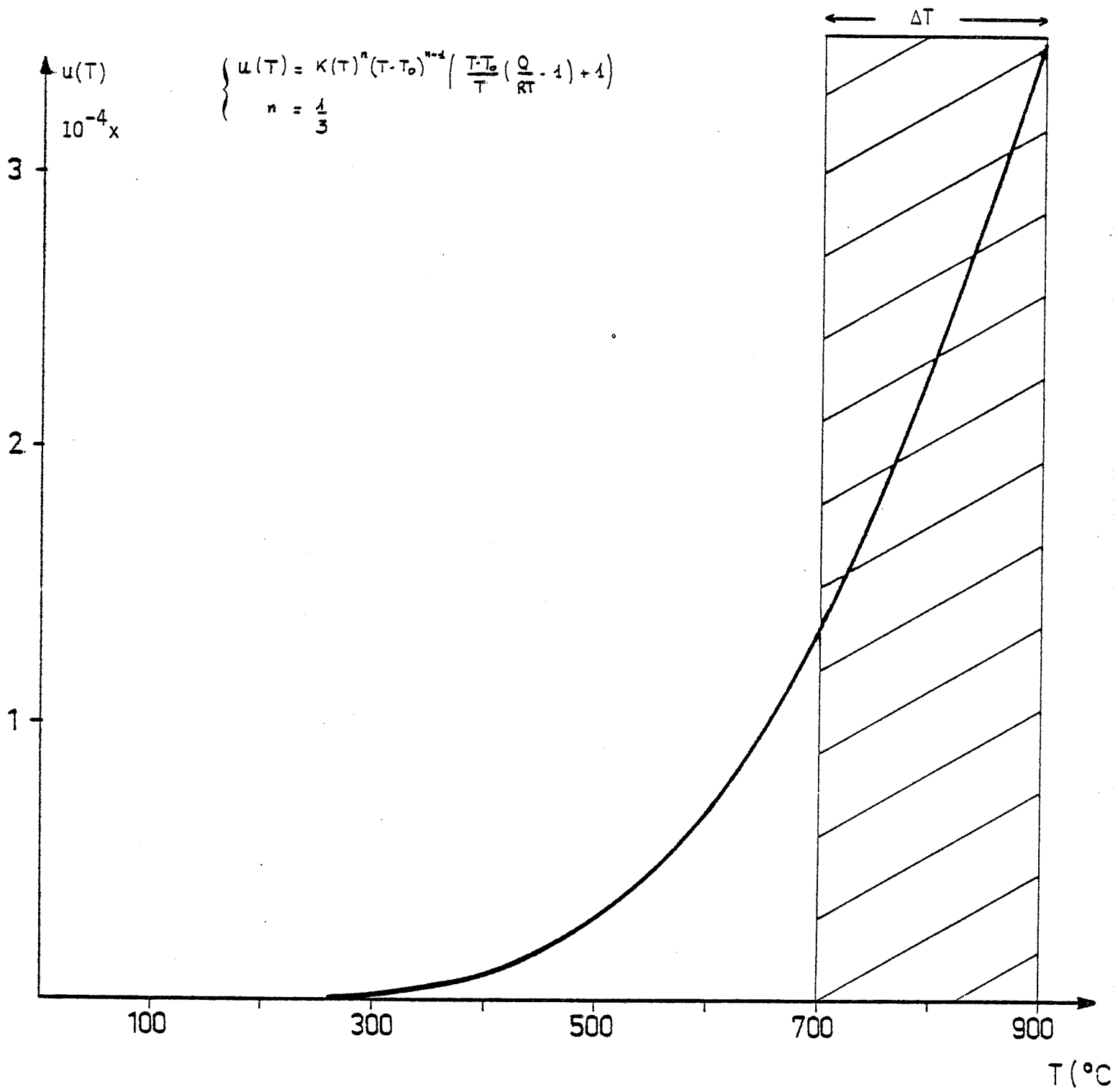
d'intégrations numériques ou encore utiliser une méthode approchée en assimilant l'aire sous-tendue par la fonction $u(T)$ et l'axe des T à celle du rectangle de largeur $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ et de hauteur $u(T)$ (voir fig. 1). De fait un calcul rigoureux de $\int_{T_0}^T u(T) dT$ n'entraîne que des modifications

de détails, largement contrebalancées par les incertitudes sur certaines grandeurs physiques, notamment les énergies d'activation des processus diffusionnels.

En posant $C(T) = \frac{n}{\xi^n} u(T) \Delta T$; $\Delta T = 200^\circ\text{C}$, le tableau ci-dessous présente l'ensemble des grandeurs calculées en prenant $a = 5 \mu\text{m}$ et $\xi = 300^\circ\text{C}/\text{heure}$.

T(°C)	u (T)	C (T)	$\alpha_i \Delta T_i$	$\frac{\Delta l}{l_0}$
900°C	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$5,37 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$4,11 \cdot 10^{-2}$
800°C	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$
700°C	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$
600°C	$7,07 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-2}$
500°C	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$4,53 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$-0,246 \cdot 10^{-2}$
400°C	$9,25 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$-0,418 \cdot 10^{-2}$
300°C	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$-0,36 \cdot 10^{-2}$
200°C	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$-0,25 \cdot 10^{-2}$
100°C	$3,54 \cdot 10^{-9}$	$5,40 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$-0,12 \cdot 10^{-2}$

Fig. 1: Représentation de la fonction $u(T)$



La figure 2 fournit une représentation graphique de la grandeur $\frac{\Delta l}{T_0}(T)$. On obtient une courbe analogue à celle obtenue expérimentalement dans le cas du fer (Fig. 4.31, p. 191), de plus le calcul montre que les quantités $C(T)$ et $\sum \alpha_i \Delta T_i$ se compensent pour une température voisine de 550°C ; ce qui est en accord raisonnable avec l'expérience.

I - 3 Frittage du fer dans le domaine γ $910^\circ\text{C} < T < 1390^\circ\text{C}$

Dans ce domaine le fer fritté par diffusion volumique, donc nous prendrons $n = \frac{2}{5}$. Les valeurs des autres constantes utilisées pour effectuer le calcul et tirées de la littérature sont indiquées ci-après :

$$\gamma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Jcm}^{-2}$$

$$D_0 = 0,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

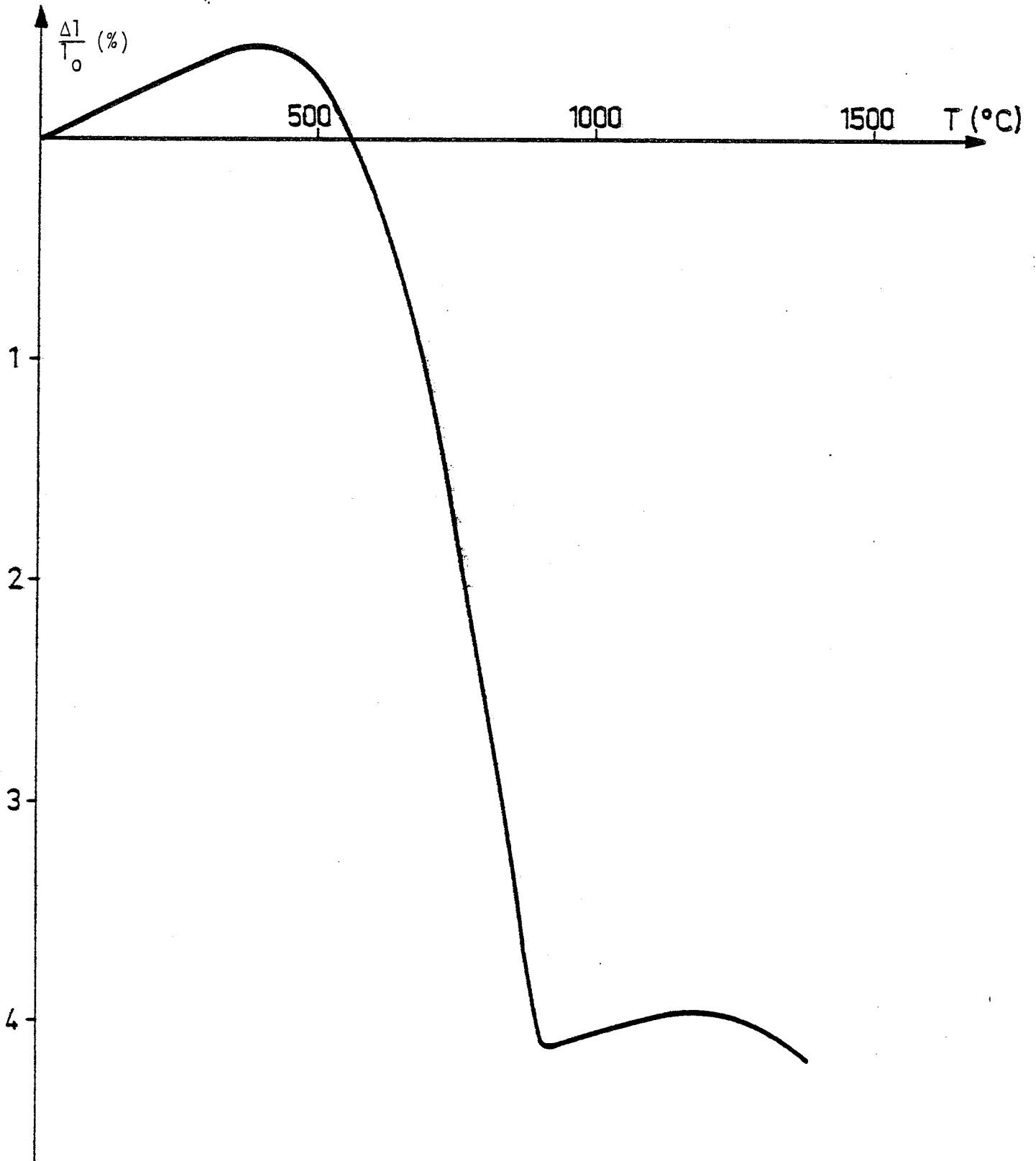
$$Q = 68 \text{ 000 cal}$$

$$\alpha = 22 \cdot 10^{-6} \text{ degré}^{-1}$$

A partir de ces valeurs nous trouvons qu'une taille fictive de $a = 38 \mu$ pour les grains γ (taille supposée constante dans le domaine d'existence de la phase γ) donne des résultats en accord avec l'expérience. Le tableau ci-dessous rassemble l'ensemble des résultats qui ont encore une fois été calculés avec une vitesse de chauffe ξ fixée à 300°C/heure.

T(°C)	u(T)	C(T)	$\alpha(T-910)$	$\frac{\Delta l}{T_0}$
1000°C	$6,83 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$-5 \cdot 10^{-4}$
1100°C	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$-1,4 \cdot 10^{-3}$
1200°C	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$
1300°C	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$7,57 \cdot 10^{-3}$	$8,58 \cdot 10^{-3}$	$-1 \cdot 10^{-3}$
1390°C	$5,03 \cdot 10^{-5}$	$1,086 \cdot 10^{-2}$	$1,056 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Fig. 2 : Courbe de retrait calculée dans le cas du FER



I - 4 Influence de la taille des granules a et de la vitesse de chauffe ξ

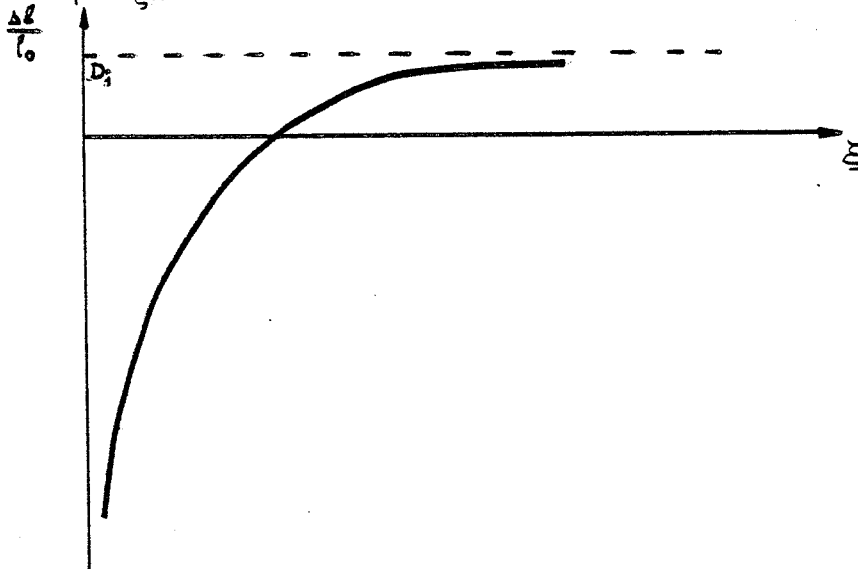
I - 4.1 Importance de a

Montrons sur un calcul simple l'importance de la valeur de a (rayon des granules) : pour $a = 2 \mu\text{m}$ et $a = 4 \mu\text{m}$ les valeurs de $\frac{\Delta l}{l_0}$ calculées à 900°C valent respectivement 17% et 6%. L'influence est considérable et explique la nécessité d'ajuster la valeur de a de façon à obtenir un retrait de l'ordre de 4% à 900°C dans le cas du fer.

I - 4.2 Influence de ξ

L'observation de la relation (1) montre que le retrait mesuré est d'autant plus faible que la vitesse de chauffe est plus importante. Lorsque la température est constante la fonction $\frac{\Delta l}{l_0}$ est uniquement fonction de ξ et peut s'exprimer sous la forme :

$\frac{\Delta l}{l_0}(\xi) = D_i - \frac{n}{\xi^n} C$. La figure ci-dessous représente l'allure de cette courbe.



Mathématiquement, on constate que pour une vitesse de chauffe très rapide, seule subsiste la dilatation thermique de l'échantillon. Au contraire, si ξ devient infiniment faible le retrait mesuré $\frac{\Delta l}{l_0}$ devient infini, en principe $\frac{\Delta l}{l_0}$ atteint une valeur limite lorsque l'on atteint la densité théorique.

I - 5 Cas des mélanges (Fe - xVC).

Pour ces mélanges nous ferons un calcul très simplifié. En effet dans le domaine d'existence de la phase α du fer se produit un effet Kirkendall dont nous ne pouvons tenir compte quantitativement. Nous déterminerons une énergie d'activation apparente entraînant un retrait égal à celui observé expérimentalement (à 910°C). L'ensemble des autres constantes physiques sera le même que celui utilisé dans le cas du fer.

Pour le domaine d'existence de la phase γ du fer nous utiliserons une taille de grains de 10 μm pour effectuer les calculs (cette taille est observée approximativement sur les micrographies des mélanges Fe - xVC). Le calcul très simplifié qui suit montre que pour les faibles fractions volumiques de carbure la dimension d'équilibre des grains est supérieure à la valeur d'environ 10 μm observée effectivement. D'autres mécanismes (ségrégation, ...) sont donc nécessaires pour s'opposer au grossissement excessif des grains dans le domaine d'existence de la phase γ du fer.

Si l'on assimile les grains à des cubes d'arête Δ , la force motrice du grossissement de grain sera de la forme $f_1 = \frac{3\gamma}{\Delta}$ γ : énergie superficielle

Des particules de rayon r , de fraction volumique f opposent une force :

$$f_2 = \frac{-2\gamma f}{r}$$

à l'avance d'un joint. La taille d'équilibre s'obtient en égalant f_1 et f_2 .

Le tableau ci-après rassemble les résultats en faisant varier f et r .

% poids	r(μm) f(%)	r(μm)				
		1	2	3	4	5
2	2,76	54	108	162	216	270
6	8,16	18	37	55	72	82
8	10,8	14	28	42	56	70
10	13,4	11	22	33	44	55
15	19,7	7,6	15	23	30	38
20	25,8	6	12	17	24	29

Tableau 1 : Valeurs de Δ tirées de l'égalité $|f_1| = |f_2|$ en μm .

Pour les mélanges Fe + 2VC une énergie d'activation de 49 kcal fournit un retrait de 1,8% à 910°C proche de celui observé expérimentalement (p. 190). Dans le domaine d'existence de la phase γ du fer, le calcul avec $a = 10 \mu\text{m}$, toutes les autres constantes restant inchangées par rapport à celles du fer pur, fournit un retrait de 1,7% entre 910°C et 1 200°C.

Le tableau qui suit présente les valeurs calculées et expérimentales pour les mélanges Fe - 2VC, Fe - 6VC et Fe - 15VC. Pour ces deux dernières compositions les retraits s'obtiennent, en pondérant le retrait du mélange Fe - 2VC à 1 200°C par la fraction volumique de carbure de ces mélanges.

	Expérience	calcul
Fe - 2VC	3,25	3,50
Fe - 6VC	3	3,20
Fe - 15VC	2,5	2,80

Tableau 2 : retraits à 1 200°C de certains mélanges Fe + xVC.

I - 6 Conclusions.

L'utilisation de l'équation de retrait (1) fournit avec les hypo-

thèses suivantes : $\gamma = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$

$D_0 = 13 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$Q = 44\ 000 \text{ cal/mole}$

$S_j = 5 \text{ \AA}$

$a = 5 \mu\text{m}$

$n = 1/3$

un retrait de 4,1% à 900°C. La dilatation thermique et les mécanismes entraînant une contraction se compensent pour une température voisine de 550°C.

Dans le domaine d'existence de la phase γ du fer, le fait d'assimiler les grains à des cubes "d'arêtes fictives" égales à environ 75μ donne des résultats en accord avec l'expérience. La dilatation thermique maximale est observée pour une température proche de 1200°C , à 1390°C la contraction masque de nouveau la dilatation.

Dans le cas des mélanges (Fe - xVC) l'existence d'un effet Kirkendall vers $700 - 800^\circ\text{C}$ nous conduit à introduire une énergie d'activation fictive, supérieure à celle de la diffusion intergranulaire du fer en α , afin d'obtenir par le calcul des valeurs du retrait à 910°C compatibles avec celles observées expérimentalement. De plus, pour les faibles fractions volumiques en carbure, un calcul simple indique que la taille des grains observée expérimentalement ne peut être obtenue par la seule présence d'une dispersion de particules de carbure mais nécessite d'autres mécanismes, tels que des ségrégations, pouvant s'opposer au grossissement de grain excessif du fer dans le domaine d'existence de la phase γ .

BIBLIOGRAPHIE

1. G.F. HUTTIG
Kolloid Z., (1941), 97, 281 : (1942), 98 , 263 .

2. M.Yu BALCHIN
Vestnik Metall. Prom., (1936), 16 , 87.

3. W. DAWIHL
Stahl v. Eisen, (1941), 61, 909 .

4. G.C. KUCZYNSKI
Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., (1949), 185, 169 .

5. F. THUMMLER
"Die neure Entwicklung der P.M." (edited by F. Einsenkolb), (1955) p.108
(VEB Verlag Technik).

6. J. FRENKEL
J. Physics (U.S.S.R.), (1945), 9, 385 .

7. V.A. IVENSEN
Densification of metal powders during sintering, consultants bureau
New-York - London, (1973), 135 .

8. G. CIZERON , P. LACOMBE
Compt. Rend.,(1955), 240 , 427 .
9. G. HERRING
in : The Physics of P.M., Herausg. : W.E. Kingston : Mc. Graw Hill Book
Comp., New-York, Toronto, London (1951), 143 .
10. B.Ya. PINES
ZTF, (1956), 9 , 2086 .
11. A.D. SMIGELSKAS, E.O. KIRKENDALL
Trans. AIME ; 171 (1947), 130 .
12. Ja.E. GEGUZIN, V. SOLUNSKIJ
FMM, 33 (1972), 1 , 121.
13. J.V. NAJDIC, V.I.A. LAVRINENKO
Poroskaja Metallurgija, (1967), 9 , 32 .
14. THUMMLER, THOMMA
Met. Rev.,(1967), 12 , (115), 69 .
15. F. SAUERWALD
Z. Physikal Chem., (1958), 209 .
16. B.Ya. PINES
Uspekhirfiz. Nauk., (1954), 52, 501 .

17. H.E. EXNER
Jernkont. Ann., (1970), 154, 159 .
18. M.H. TIKKANEN , S. YLÄSAARI
Physical Sintering, N° 1/3 (1969) .
19. K.E. EASTERLING , A.R. THÖLEN
Metal.Sci., (1970), 4, 130 .
20. J.J. NUNES , F.V. LENEL , G.S. ANSELL
Acta Met., (1971), 19 , 101 .
21. L. SEIGLE
Kinetics of high-temperature Processes (edited by W.D. Kingery), (1959),
172, New-York and London (John Wiley) .
22. A.L. PRANATIS , L. SEIGLE
"Powder Metallurgy" (edited by W. Leszynski), (1961), 53 . New-York
and London . (Interscience Publishers) .
23. H. FISCHMEISTER, E. EXNER
Metal, (1964), 18 , 932 ; (1965), 19 , 113 .
24. G.C. KUCZYNSKI
"Powder Metallurgy" (edited by W. Leszynski), (1961), New-York and
London (Interscience Publishers).

25. D.L. JOHNSON
J.Appl. Phys., (1969), 40 , 1 .

26. G. CIZERON, R. DESSIEUX, G. BARREAU
Séminaire de chimie de l'état solide, t.8 , Ed. J.P. Suchet , (1974) .

27. W.D. KINGERY , M. BERG
J.Appl Phys., (1955), 26 , 1205 .

28. J.G.R. ROCKLAND
Private communication; Acta Met., (1966), 14 , 1273 .

29. N. CABRERA
Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. , (1950), 188 , 667 .

30. P. SCHWED
Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.,(1951), 191 , 245 .

31. C. HERRING
J. Appl. Phys., (1950), 21 , 301 .

32. A. DOI, B.R. SEIDEL , D.L. JOHNSON
"Sintering and related phenomena" , Materials science research, Vol. 6,
Ed. by G.C. Kuczynski, Plenum Press, New-York-London, (1973) .

33. M.F. ASHBY
Acta Met., (1974), 22 , 275 .

34. D.S. WILKINSON , M.F. ASHBY
"Sintering and related phenomena"
Ed. by G.C. KUCZYNSKI, Plenum Press, New-York-London (1976).
35. M.F. ASHBY
Acta Met., (1974), 22 , 275 .
36. D.L. JOHNSON
Journal of the american Ceramic Society ,Vol. 53, N° 10, 574, Octobre
(1970).
37. E. AIGELTINGER ,J.P.DROLET
Modern developments in P.M.
Proceedings of the 1973 international P.M. Conference.
Ed. by H.H. HAUSNER , Vol. 6, (1973).
38. Y.E. GEGUZIN
Porosh. Metal., (1967), 3 , 31 .
39. M.J. BANNISTER
J. of the american Ceramic Society , Vol. 56, N° 9 , 461, Septembre (1973).
40. P. WELLNER, H.E. EXNER
J. Phys. Sintering, (1973), 5, 25 .
41. P. WELLNER, G.H. GESSINGER, H.E. EXNER
Z. Metallkde.,(1974), 65 , 602 .

42. G. HÄGG
Z. Phys. Chem., Abt. B12, 33 (1931) .
43. W.B. PEARSON
"A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys",
Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, (1958) .
44. E. PARTHE
Z. Kristallogr., Kristallgeometric, Kristallphys., Kristallchem.,(1961),
115 , 52 .
45. C. FROIDEVAUX, D. ROSSIER
J. Phys. Chem. Solids, (1967), 28 , 1197 .
46. D. ROSSIER
Ph. D. Thesis, Orsay, (1966).
47. J.D. VENABLES, D. KAHN, R.G. LYE
Phil. Mag., (1968), 18 , 177.
48. H.J. BEATTIE ,
"Intermetallic Coumpounds" (J.H. Westbrook, ed.) P.144, Wiley, New-York,
(1967).
49. E.K. STORMS
"The refractory carbides" , Acãademic Press, New-York, (1967).
50. L.M. ADELSBERG, L.H. CADOFF
J. Amer. Ceram. Soc., (1968), 51 , 213 .

51. R.V. SARA
J. Am. Ceram. Soc., (1965), 48 , 251 .

52. T.J. GRIFFITHS, R. DAVIES , M.B. BASSETT
Powder Metall., (1979), 3 , 119 .

53. J.R. PICKENS , J. GURLAND
Mat. Sc. Eng., (1978), 33 , 135 .

54. H.C. LEE , J. GURLAND
Mat. Sc. Eng., (1978), 33 , 125 .

55. A. CYUNCZYK
Powder Metall. Int., (1979), 4 , 162 .

56. E.E. WALKER
Trans. Faraday Soc., (1923), 19 , 83 .

57. G. BOCKSTIEGEL
Modern Developments in P.M., Vol. 1, 155, (1966) .

58. P. JAMES
Powder Metall. Int., (1972), 4 .

59. J. SHAPIRO, M. KOLTHOFF
J. Phys. Colloid. Chem., (1947), 51 , 483 .

60. R.W. HECKEL
Progress in Powder Metallurgy, (1961), 17 , 66 .

61. A.N. NIKOLAEV
Poroshk. Metal.,(1962), 9 , 3 .
62. K.J. KAWAKITA
J. Japan, Soc. Powder Met.,(1963), 10, 236 .
63. I. SHAPIRO
Tech. Doc. Rept. No. ASDTDR - 63 - 147, V.S. Department of Commerce,(1963).
64. J.L. BRACKPOOL
University of technology, Loughborough, M. Tech. Thesis, (1970) .
65. M.J.Jr. DONACHIE, M.F. BURR
J. Metals, (1963), 15 , 845 .
66. R.L. HEWITT, W. WALLACE, M.C. MALHERBE
Powder Met., (1974), 17 .
67. H.C. LEE, J. GURLAND
Mat. Sc. Eng.,(1978), 33 , 125 .
68. Y. ISHIMARU , Y. SAITO , Y. NISHINO
"Modern Developments in P.M." (ed. H.H. HAUSNER), Vol.4, p.441,
New-York (Plenum Press) (1971) .
69. J. BECKER, E. HORNBOKEN, P. STRATMANN
Z. Metallkde.,(1980), 71, 27 .

70. W.R. CRIBB
Scripta Met., (1978), 12 , 893 .
71. B.Ja. PINES
ZTF, (1946), 16 , 737 .
72. E.V. DECHTJAREVA
DANS-SSSR, (1965), 2 , 372 .
73. E.V. DECHTJAREVA
Neorg. Materialy, (1965), 1 , 821 .
74. R. LEVEQUE, P. JOLLY, H. HOCQNAUX
Colloque des aciers de coupe rapide, C.E.M. Saint-Etienne, décembre 1975 .
75. S.R. KEOWN
Met. Technol. (1980), 50 .
76. E. RUDY
Z. Metallkde, (1963), 54 , 112 .
77. E. RUDY
ibid ; (1963), 54 , 213 .
78. J.L. MEIJERING
Acta Met., (1956), 4 , 249 .
79. J.A.E. GEGUZIN, V. SOLUNSKIJ
VI. FMM, (1972), 1 , 121 .

80. Ju. NAJDIC, LAVRINENKO
Poroskaja Met., (1967), 9 , 32 .
81. V.A. IVENSEN
Zh. Tekh. Fiz., (1950), 20(12), 1490 .
82. V.A. IVENSEN
Ibid, (1947), 17(11), 1301 .
83. P. DUWEZ
Atom Movements, ASM, New-York, (1951), 192 .
84. Ya.J. FRENKEL
Zh. Eksperim Tekh. Fiz., (1946), 16 , 29 .
85. A.J. SHALER, J. WULFF
Phys. Rev., (1948), 73(8), 926 .
86. M.Yu. BALSHIN
Powder Met., Metallurgizdat (1948).
87. R.A. ANDRIEVSKII, I.M. FEDORCHENKO
Problems of Powder Metallurgy and strength of metals
Izd. AN Uk SSR, (1958), 6 , 19 .
88. S. MÄKIPIRTTI
Acta Polytechnica Scand., (1959), 1 , 265 .

89. M. TIKKANEN
Planseeber. Pulvermetallurgie, (1963), 11(2) .
90. N.C. KOTHARI
Powder Met., (1964), 7 , 251 .
91. T. VASILOS, J.T. SMITH
J. Appl. Phys., (1964), 35 , 215 .
92. B. Ya. PINES
Usp. Fiz. Nauk, (1954), 52 , 501 .
93. B.Ya. PINES
Zh. Tekh. Fiz., (1953), 23 , 2077 .
94. F. THÜMLER, W. THOMMA
Z. Metallkunde, (1969), 60 , 546 .
95. K. TORKAR , H.J. OEL , A. ILLIGEN
Ber. Dtsch. Keram. Ges., (1966), 43 , 162 .
96. A. ILLIGEN
Diss., TH Graz (1965).
97. Ja. E. GEGUZIN
FMM, (1956), 3 , 406 .
98. B. Ja. PINES
ZTF , (1956), 9 , 2100 .

99. J.P. GIRET, A.M. HUNTZ, G. CIZERON, P. LACOMBE
Mém. Sci. Rev. Met., (1971), 6 , 339 .
100. A.M. HUNTZ, F. POZARNIK, R. DESSIEUX, Y.P. GIRET, G. CIZERON
Ann. Chim., (1974), 9 , 323 .
101. M. OXLEY, G. CIZERON
Internat. J. Powder Met., (1965), 1 , 15 .
102. W. BORCHERT, E. RIEGER
Metall., (1964), 18 , 446 .
103. E. HAMPE
Kernenergie, (1966), 9 , 100 .
104. H. IWASAKI
Japanese J. Appl. Phys., (1965), 4 , 190 .
105. M.H. TIKKANEN
Planseeber Pulvermet., (1963), 11 , 70 .
106. N.C. KOTHARI
Powder Met., (1964), 7 (14), 251 .
107. D.L. JOHNSON, I.B. CUTLER
J. Amer. Ceram. Soc., (1963), 46 , 541 .

108. R.M. GERMAN
Powder Met., (1979), 22 , (1), 29 .
109. L. LEVIN, S.F. DIRNFELD, D. SHWAM
Powder Met. International, (1980), 12 , 26 .
110. V.V. OGORODNIKOV
"Sintering Theory and Practice" edited by Ristic, Herceg-Novi,
Beograd, Yougoslavia (1973) .
111. G. CIZERON, P. LACOMBE
Compt. Rend., (1955), 240 , 427 .
112. G. CIZERON
Ibid , (1957), 244 , 2047 .
113. F.S. BUFFINGTON, K. HIRANO, M. COHEN
Acta Met., (1961) , 9 , 434 .
114. D. GRAHAM, D.H. TOMLIN
Phil. Mag., (1963), 8 , 1581 .
115. C. SERVANT, G. CIZERON
Mem. Sci. Rev. Met., (1967), 10 , 865 .
116. H.E. EXNER
International Metals Reviews, (1979), 4 , 149 .
117. H.J. GOLDSCHMIDT
Interstitial alloys, London and Plenum Press, New-York, (1967) .

118. H. NOWOTNY et R. KIEFFER
Z. Metallk., (1947), 38 , 257 .
119. S.I. ALJANOVSKIJ, P.V. GEL'D, I.I. MATVENKO
Z. Strukt. Khim, (1961), 2 , 445 .
120. E. RUDY, F. BENESOVSKY , et E. RUDY
Mh. Chem., (1962), 93, 693 .
121. H.J. GOLDSMIDT et J.A. BRAND
J. Less. Common Metals , (1963), 5 , 181 .
122. L.W. SWANSON, A.E. BELL
Adv. Electron. Electron Physics, (1973), 32 , 193 .
123. E.W. MÜLLER, T.T. TSONG
Progr. Surface Sci. , (1973), 4 , partie 1 .
124. E.W. MÜLLER
Z. Physik.,(1951), 131 , 136 .
125. E.W. MÜLLER
Z. Electrochem., (1957), 61, 43 .
126. E.W. MÜLLER
Science, (1965), 149, 591 .
127. E.W. MÜLLER
Surface Science, (1964), 2 , 484 .

128. M.J. SOUTHON , D.G. BRANDON
Phil. Mag., (1963), 8 , 579 .
129. D.G. BRANDON , S. RANGANATHAN , D.S. WHITMELL
Brit. J. Appl. Phys. , (1964), 15, 55 .
130. J.D. MEAKIN
Phil. Mag., (1968), 17, 865 .
131. M.H. RICHMAN et W.D. SPROUL
Metallography,(1969), 2 , 149 .
132. D.A. SMITH, B. RALPH et W.S. WILLIAMS
Phil. Mag., (1967) , 16, 415.
133. D.M. DAVIES et B. RALPH
J. Iron steel Inst.,(1972), 210, 262.
134. R. MORGAN et B. RALPH
J. Iron steel Inst., (1968), 206, 1138 .
135. D.M. SCHWARTZ , A.T. DAVENPORT et B. RALPH
Phil. Mag., (1968), 18, 431 .
136. M.M. RISTIC , M. ZIVKOVIC et S.M. JOVANOVIC
Modern Devel. of P/M , Ed. H. HAUSNER , (1976), 9 , 203 .

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de Messieurs :

- G. CIZERON, Professeur à l'Université de
PARIS-SUD - ORSAY -
- A. KOBYLANSKI, Maître de Recherche au C.N.R.S.
- SAINT-ETIENNE -
- R. MEYER, Uguine - PARIS -

Monsieur Hans A K S A S

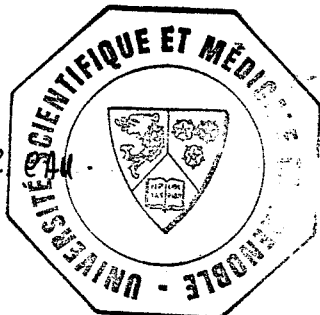
est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du
grade de DOCTEUR D'ETAT, discipline SCIENCES.

Grenoble, le 26 Janvier 1981

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

Stéphane Cau



Ph. TRAYNARD
Président
de l'Institut National Polytechnique

