



**HAL**  
open science

# Evolutions microstructurales lors d'un cycle de frittage sous compression isostatique à chaud (CIC) d'un acier chrome-carbone ; de la poudre au produit final et influence sur les propriétés d'usages.

Arnold Tellier

## ► To cite this version:

Arnold Tellier. Evolutions microstructurales lors d'un cycle de frittage sous compression isostatique à chaud (CIC) d'un acier chrome-carbone ; de la poudre au produit final et influence sur les propriétés d'usages.. Cristallographie. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCK007 . tel-03548967

**HAL Id: tel-03548967**

**<https://theses.hal.science/tel-03548967v1>**

Submitted on 31 Jan 2022

**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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE  
FRANCHE-COMTE

Préparée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne  
Ecole doctorale n°553  
Carnot – Pasteur

Doctorat de Physique / Chimie  
Par  
Arnold TELLIER

---

**Evolutions microstructurales lors de la Compression Isostatique  
à Chaud (CIC) d'un acier à haute teneur en carbone et influence  
sur les propriétés d'usage : de la poudre au produit fritté**

---

Thèse soutenue le 29 Janvier 2020 à 10:00  
dans la salle 112 de l'Institut Marey  
devant le jury composé de :

M.	DESCHAMPS	Alexis	Professeur, Grenoble INP, Saint Martin d'Herès	Examineur
M.	VILASI	Michel	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy	Rapporteur
M.	ALLAIN	Sébastien	Professeur, Ecole des Mines ARTEM, Nancy	Rapporteur
M.	GENEVES	Thomas	Docteur-Ingénieur, FRAMATOME	Examineur
M.	CHATEAU-CORNU	Jean-Philippe	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Mme.	ARDIGO-BESNARD	Maria-Rosa	Maître de conférences, Université de Bourgogne	Co-directrice de thèse

## Remerciement

Je souhaite commencer par remercier mes encadrants de thèse, d'abord mon directeur de thèse Jean-Philippe Château-Cornu pour m'avoir offert en 2017 cette opportunité. Mes remerciements chaleureux vont aussi à ma co-directrice de thèse Maria-Rosa Ardigo-Besnard qui a passé un temps incommensurable à relire et corriger et relire encore l'intégralité de tout ce que j'ai pu écrire durant cette thèse, ainsi que pour son important appui scientifique.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de prendre part à ma soutenance Thomas Geneves (Framatome), Alexis Deschamps (SIMaP de Grenoble), et en particulier Michel Vilasi (IJL de Nancy) et Sébastien Allain (Ecole des Mines de Nancy) qui ont accepté d'évaluer mon manuscrit et la charge de travail que représente cette tâche durant les fêtes de fin d'année.

Durant ces trois années j'ai pu compter sur l'aide des personnels techniques que je tiens à remercier. Paul Mathieu et Alice Martin (spécialiste des déménagements des dispositifs expérimentaux) comme assistants ingénieurs ; des personnes en charge des ateliers, Stéphane Maître pour ses essais de découpe, Emmanuel Couquebert pour le soudage et Claude Febvre pour les essais d'étanchéité (qui se sont transformés certaines fois en séance arrosage).

Je remercie aussi les ingénieurs d'étude ou de recherche qui m'ont permis de réaliser les caractérisations durant cette thèse : Frédéric Herbst (MEB), Rémi Chassagnon (MET), Nicolas Geoffroy (DRX) et Olivier Heintz (XPS). Merci également aux personnes extérieures ayant contribué par leur collaboration à mes travaux : Roland Salut (Université de Besançon – lame FIB), François Jomard (Université de Versailles – SIMS), Albert Tidu et Julien Guyon (LE3M de Metz – MEB) et Aurélien Besnard (ENSAM Cluny – Tribologie et essais mécaniques).

Je souhaite prendre le temps de remercier Virginie Bourg, Karine Bernaud, Emeline Iltis et Coralie Fèvre, qui se sont occupées des parties administratives liées aux missions (réservation de l'hébergement, des titres de transports, inscriptions aux différents congrès, remboursements de frais, etc ...) et ont contribué aux rayonnements extérieurs de la ta thèse (à titre personnel, cette partie à une tendance forte à provoquer de l'hypertension).

Merci à mes collègues de l'équipe M40Xe du 1<sup>ère</sup> étage de l'aile C du Laboratoire ICB dont j'ai eu la chance de côtoyer quotidiennement et à rendre cette thèse agréable d'un point de vue relationnel : Olivier Politano, Lionel Combemale, Gilles Caboche, Tony Montesin, Luc Lavisce, Virgil Optasanu, Ioana Popa et Sébastien Chevalier.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnels de l'équipe MaNaPI de l'I3M, pour leur accueil chaleureux à chacune de mes visites dans leurs locaux : Mustapha Arianne, Florian Buisnière, Frédéric Bernard, Arnaud Bolsonella, Ludivine Minier et Yacine Kchaoui.

Des remerciements pour mes camarades de thèse que j'ai côtoyé durant ces 3 années aussi bien au travail qu'à l'extérieur du laboratoire, à tous ceux qui était en thèse lors de mon arrivée dans l'équipe ; Jocelin, Michal, Apolline, Rémi, Armand, Sandrine et Maxime. En plus de les remercier, je tiens aussi à encourager mes camarades de thèse encore présent et qui seront les prochains à soutenir dans les années à venir : Adrien, Celia, Laura, Quentin, Mathias, Wissal, Benoit, Edwige, Lachance et Benjamin. Une pensée particulière pour mes camarades de bureau, Corentin et Mélanie, avec qui des liens se sont créés après avoir passé 2 années à leurs côtés.

## Table des matières

Chapitre I : revue bibliographique .....	10
I.1. Revêtements durs.....	10
I.1.1. Généralités et problématique.....	10
I.1.2. Procédés d'élaboration.....	11
I.2. Le Norem02 .....	13
I.2.1. Composition et microstructure de l'alliage déposé par PTAW .....	13
I.2.2. Les éléments d'alliage .....	15
I.2.2.1. Carbone.....	15
I.2.2.2. Chrome .....	16
I.2.2.3. Nickel .....	16
I.2.2.4. Molybdène .....	16
I.2.2.5. Silicium .....	17
I.2.2.6. Manganèse .....	17
I.2.3. Les précipités .....	17
I.2.3.2. Phases $\chi$ et $\sigma$ .....	18
I.2.3.3. Carbures de type $M_7C_3$ .....	22
I.2.3.4. Carbures de type $M_{23}C_6$ .....	23
I.2.4. Propriétés de durabilité .....	24
I.2.4.1. Performances tribologiques.....	24
I.2.4.2. Tenue à la corrosion .....	25
I.3. Métallurgie des poudres .....	25
I.3.1. Principe du frittage.....	26
I.3.2. Etapes du frittage .....	27
I.3.2.1. Etape initiale .....	27
I.3.2.2. Etape intermédiaire .....	28
I.3.2.3. Etape finale .....	30
I.3.3. Aspect thermodynamique .....	31
I.3.4. Aspect cinétique .....	32
I.4. La compaction isostatique à chaud .....	34
I.4.1. Principe de fonctionnement.....	34
I.4.2. Développement de la CIC.....	36
I.4.3. Impact économique de la CIC .....	36
I.4.4. Emploi de la CIC.....	37
I.4.4.1. En fabrication additive .....	37
I.4.4.2. En métallurgie des poudres .....	38
I.4.5. Rôle de la pression durant la CIC .....	38
I.4.6. Les mécanismes prépondérants en CIC.....	40
I.4.6.1. Déformation plastique.....	40
I.4.6.2. Fluage.....	40
I.4.6.3. Fluage par loi puissance .....	41
I.4.6.4. Fluage diffusion.....	41
I.4.6.4.1. Modèle de Nabarro-Herring .....	42
I.4.6.4.2. Modèle de Coble.....	42
I.4.6.5. Mise en relation avec la densification .....	43
I.5. Conclusion .....	44
I.6. Références bibliographiques .....	45
Chapitre II : techniques expérimentales .....	52
II.1 La compaction isostatique à chaud (CIC).....	52
II.1.1 Dimensions et remplissage des conteneurs.....	52
II.1.2. Description de la machine de CIC .....	54
II.1.3. Essais de frittage .....	55
II.1.2.3. Cycle de frittage complet.....	56

II.1.2.4. Cycles de frittage interrompus .....	57
II.1.2.5. Cycle de frittage sous vide .....	57
II.2 Outils de caractérisation .....	57
II.2.1. <i>Caractérisations structurales, morphologiques et élémentaires</i> .....	57
II.2.1.1. Préparation métallographique.....	57
II.2.1.2. Diffraction des rayons X.....	57
II.2.1.3. Microscopie électronique à balayage .....	58
II.1.2.3.1. Observations microstructurales et analyses élémentaires.....	58
II.1.2.3.2. Répartitions des phases et cartographies d'orientations .....	58
II.1.2.4. Microscopie électronique en transmission.....	59
II.1.2.5. Spectroscopie de photoélectrons X .....	59
II.1.2.6. Spectroscopie de masse d'ions secondaires .....	60
II.2.2. <i>Caractérisations mécaniques</i> .....	60
II.2.2.1. Mesures de dureté.....	60
II.2.2.2. Essais tribologiques.....	60
II.2.2.3. Essais de traction .....	62
II.2.2.4. Essais de résilience.....	63
II.3. Référence bibliographique .....	64
Chapitre III : Caractérisation de la poudre et du matériau fritté .....	66
III.1. Poudre .....	66
III.1.1. <i>Composition chimique et granulométrie</i> .....	66
III.1.2. <i>Morphologie</i> .....	67
III.1.3. <i>Microstructure et phases présentes</i> .....	69
III.1.4. <i>Analyse élémentaire</i> .....	73
III.1.4.1. A la surface des particules .....	73
III.1.4.2. A cœur des particules .....	74
III.2 Echantillon élaboré par CIC .....	76
III.2.1. <i>Caractérisations microstructurales et chimiques</i> .....	76
III.2.1.1. Phases en présence et microstructure .....	76
III.2.1.2. Répartition des phases .....	78
III.2.1.3. Comparaison microstructurale entre CIC et PTAW/GTAW.....	79
III.2.2. <i>Propriétés mécaniques</i> .....	81
III.2.2.1. Essais de dureté .....	81
III.2.2.2. Essais de traction .....	82
III.2.2.3. Essais de résilience.....	84
III.2.3. <i>Propriétés tribologiques</i> .....	86
III.2.3.1. Analyse profilométrique des pistes d'usure .....	86
III.2.3.2. Estimation du taux d'usure .....	90
III.2.3.3 Observations MEB des pistes d'usure.....	92
III.2.3.3.1. Coupe transversale de l'échantillon élaboré par PTAW .....	92
III.2.3.3.2. Coupe transversale de l'échantillon élaboré par CIC.....	95
III.2.3.3.3. Surface des pistes d'usure de l'échantillon élaboré par CIC.....	96
III.3. Conclusion de ce chapitre .....	99
III.4. Références Bibliographiques .....	101
Chapitre IV : Caractérisation de l'interface Norem02/conteneur.....	104
IV.1. Interface Norem02/304L.....	104
IV.1.1 <i>Diffusion du carbone</i> .....	104
IV.1.1.1. Mesure de la concentration en carbone .....	104
IV.1.1.2. Calcul du coefficient de diffusion du carbone dans le 304L .....	107
IV.1.2 <i>Caractérisations métallurgiques et mécaniques</i> .....	109
IV.1.2.1. Analyses MEB-EDX et EBSD .....	109
IV.1.2.2. Analyses MET-EDX .....	113
IV.1.2.3. Profil de dureté.....	117
IV.2. Essais de frittage avec diminution du temps de palier .....	118
IV.2.1. <i>Microstructures à cœur du Norem02</i> .....	118

IV.2.2. Microstructures à l'interface Norem02/304L .....	119
IV.2.3. Coalescence des carbures de chrome à l'interface norem02/304L .....	120
IV.2.4. Influence du temps de maintiens sur la variation de dureté à l'interface Norem02/304L .....	122
IV.2.5. Formation de nouveaux précipités .....	123
IV.3. Conclusion de ce chapitre .....	124
IV.4. Références bibliographiques .....	126
Chapitre V : Etude des mécanismes de densification de la poudre de Norem02 .....	128
V.1. Essais interrompus et sous vide .....	128
V.1.1. Principe des essais interrompus .....	128
V.1.2. Description de l'essai sous vide .....	131
V.1.2.1. Caractérisation de la microstructure et phases présentes .....	131
V.1.2.2. Origine de la perte de carbone .....	135
V.2. Caractérisations des échantillons issus des essais interrompus .....	137
V.2.1. Essai interrompu à 800°C .....	137
V.2.1.1. Microstructure et phases présentes .....	137
V.2.1.2. Analyses élémentaires .....	139
V.2.1.3. Comportement mécanique des microstructures .....	142
V.2.2. Essai interrompu à 900°C .....	143
V.2.2.1. Microstructure et phases présentes .....	143
V.2.2.2. Analyses élémentaires .....	145
V.2.2.2.1. Composition chimique de la microstructure dendritique .....	146
V.2.2.2.2. Composition chimique de la microstructure cellulaire .....	148
V.2.2.3. Relations d'orientation entre les phases .....	149
V.2.3. Essai interrompu à 1000°C .....	151
V.2.3.1. Microstructure et phases présentes .....	151
V.2.3.2. Analyses élémentaires .....	153
V.2.3.3. Conséquences cristallographiques du fluage .....	154
V.2.4. Essai interrompu à 1100°C .....	156
V.2.4.1. Microstructure et phases en présence .....	156
V.2.4.2. Analyses élémentaires .....	158
V.2.4.3. Localisation des phases .....	160
V.2.5. Interfaces Norem02/304L .....	161
V.3. Conclusion de ce chapitre .....	165
V.4. Référence bibliographique .....	167
Conclusions de ce manuscrit .....	168
Perspectives .....	169
ANNEXES .....	172



## Introduction

Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP ou PWR en anglais pour *Pressurized Water Reactor*) constituent l'intégralité du parc des réacteurs nucléaires français (58 réacteurs) ainsi que la majeure partie des réacteurs nucléaires mondiaux (301 sur 454 en 2018, soit 71,4%) [1,2]. Les réacteurs sont constitués de trois circuits, appelés primaire, secondaire et tertiaire (ou de refroidissement) [3]. Le circuit primaire, où a lieu la production de la chaleur par fission d'atomes, utilise l'eau comme fluide caloporteur. L'eau est acheminée jusqu'au générateurs de vapeurs dans lesquelles l'eau du circuit secondaire est vaporisée. Par ailleurs, cette eau sert également à refroidir le réacteur et à atténuer, en cas de besoin, les réactions de fissions grâce au bore introduit sous forme d'acide borique (le bore étant un absorbeur neutronique, il permet de ralentir la réaction en chaîne) [4].

L'arrivée de l'eau dans les générateurs de vapeur est contrôlée par des robinets à soupape, dans lesquels un obturateur sert à réguler le passage du fluide. Dans le circuit primaire, l'eau peut atteindre, en conditions normales, une température de 330°C et une pression de 155 bars. Les obturateurs des robinets à soupape, qui sont constitués d'acier inoxydable 304L, 316L et 316LN [5,6], doivent donc être dans la mesure de résister à des contraintes mécaniques et thermiques élevées et à des efforts de fermeture et de friction élevés, dans un milieu corrosif correspondant aux conditions normales d'utilisation. L'application d'un revêtement dur au niveau des portées d'étanchéité (siège et opercule) avec un matériau offrant des résistances mécaniques, à l'usure et à la corrosion élevées s'avère nécessaire. Ces revêtements protecteurs étaient traditionnellement constitués d'alliages à base de cobalt, les Stellites (Stellite6 et Stellite21) [7], qui présentent de très bonnes propriétés mécaniques, anticorrosion et une résistance à l'usure élevée. Toutefois, l'usure engendrée par les cycles d'ouverture/fermeture des robinets, ainsi que le passage de l'eau sous pression, provoquent une libération de  $^{59}\text{Co}$  dans l'eau du circuit primaire. Le  $^{59}\text{Co}$  transmute ensuite en  $^{60}\text{Co}$ , isotope à forte émissivité de rayons  $\gamma$  et longue demi-vie ( $\approx 5.3$  ans), responsable de la majeure partie des doses radioactives reçues par le personnel de maintenance lors des interventions [8,9].

Afin de limiter les risques sanitaires liés à la radioactivité du  $^{60}\text{Co}$ , il a donc été décidé de remplacer progressivement les Stellites par d'autres alliages dépourvus de cobalt. Différents alliages à base nickel ou à base fer ont été testés. Parmi ces derniers, le Norem02, un acier austéno-ferritique hypereutectoïde ayant des propriétés mécaniques et anticorrosion équivalentes aux Stellites, semble être le candidat le plus prometteur [10,11]. Le Norem02 est principalement déposé par PTAW (*Plasma Transferred Arc Welding*) [12], un procédé assimilé au soudage, plus précisément au soudage par plasma à arc transféré [13]. Ce procédé est souvent employé pour obtenir des revêtements durs permettant de protéger des surfaces de l'usure [12,14-16]. Les revêtements déposés par PTAW présentent une microstructure grossière, associée, dans le cas spécifique du Norem02, à des propriétés tribologiques insatisfaisante à des températures supérieures à 180°C [17].

Il est bien connu que les propriétés d'usages d'un matériau sont liées à sa composition chimique et à sa microstructure ; cette dernière dépend du procédé d'élaboration [18-21]. Afin d'améliorer les propriétés d'usages du Norem02, en particulier la résistance à l'usure, les procédés de frittage sous charge représentent une voie à explorer. Dans le cadre de cette étude, la Compaction Isostatique à Chaud (CIC, ou HIP en anglais pour *Hot Isostatic Pressing*) a été choisie comme procédé d'élaboration du Norem02. Par rapport aux procédés classiques de mise en forme, tels que le forgeage et le laminage par exemple, la technique CIC permet



l'élaboration de matériaux denses à microstructure fine, isotrope et contrôlée [18,22], avec des propriétés d'usage améliorées [19,21,23]. La CIC représente également une alternative intéressante au procédé de soudage pour des matériaux ne présentant pas des bonnes propriétés de soudabilité (cas des aciers à haute teneur en carbone comme le Norem02). Enfin, le procédé CIC permet l'obtention de formes complexes proches de la forme finale souhaitée (approche « *Near Net Shape* »), limitant ainsi les étapes d'usinage ultérieures [24-26].

Le chapitre I de ce manuscrit permet d'introduire le contexte de la présente étude et également de faire une présentation du matériau, des phases et précipités pouvant être présents, ainsi qu'un état de l'art sur ses propriétés mécaniques, de tenue à la corrosion et sa résistance à l'usure.

Le chapitre II présentera les différentes techniques expérimentales ayant permis la production des produits frittés, leur caractérisation microstructurale et l'évaluation des propriétés mécaniques et tribologiques.

Dans ce travail de thèse, l'influence de la CIC sur la microstructure finale du Norem02 et ses propriétés d'usage (mécaniques et tribologiques) sera présentée. Les évolutions métallurgiques et microstructurales en cours de frittage seront étudiées, ainsi que l'influence des différents paramètres (temps, température et pression) sur les étapes conduisant au produit final.

Le chapitre III présentera les caractérisations chimiques et microstructurales de la poudre de départ avant frittage ainsi que du matériau fritté et présentera également les résultats des différentes caractérisation mécaniques et tribologiques.

Le chapitre IV sera focalisé sur les caractérisations de l'interface entre le matériau et le conteneur et mettra en avant les différents phénomènes se déroulant à l'interface durant un cycle de CIC. Il permettra aussi de mettre en avant les effets de la durée de frittage sur le matériau final.

Le V<sup>ème</sup> chapitre et dernier chapitre présentera l'ensemble des essais de CIC interrompus permettant d'approfondir la compréhension du comportement de la poudre en cours de densification et l'influence de la pression sur les transformations microstructurales pendant la CIC.

# Chapitre I : revue bibliographique

I.1.	Revêtements durs.....	10
I.1.1.	Généralités et problématique.....	10
I.1.2.	Procédés d'élaboration.....	11
I.2.	Le Norem02 .....	13
I.2.1.	Composition et microstructure de l'alliage déposé par PTAW .....	13
I.2.2.	Les éléments d'alliage .....	15
I.2.2.1.	Carbone.....	15
I.2.2.2.	Chrome .....	16
I.2.2.3.	Nickel .....	16
I.2.2.4.	Molybdène .....	16
I.2.2.5.	Silicium .....	17
I.2.2.6.	Manganèse .....	17
I.2.3.	Les précipités .....	17
I.2.3.2.	Phases $\chi$ et $\sigma$ .....	18
I.2.3.3.	Carbures de type $M_7C_3$ .....	22
I.2.3.4.	Carbures de type $M_{23}C_6$ .....	23
I.2.4.	Propriétés de durabilité .....	24
I.2.4.1.	Performances tribologiques.....	24
I.2.4.2.	Tenue à la corrosion .....	25
I.3.	Métallurgie des poudres .....	25
I.3.1.	Principe du frittage.....	26
I.3.2.	Etapas du frittage .....	27
I.3.2.1.	Etape initiale .....	27
I.3.2.2.	Etape intermédiaire .....	28
I.3.2.3.	Etape finale .....	30
I.3.3.	Aspect thermodynamique .....	31
I.3.4.	Aspect cinétique .....	32
I.4.	La compaction isostatique à chaud .....	34
I.4.1.	Principe de fonctionnement.....	34
I.4.2.	Développement de la CIC.....	36
I.4.3.	Impact économique de la CIC .....	36
I.4.4.	Emploi de la CIC.....	37
I.4.4.1.	En fabrication additive .....	37
I.4.4.2.	En métallurgie des poudres .....	38
I.4.5.	Rôle de la pression durant la CIC .....	38
I.4.6.	Les mécanismes prépondérants en CIC.....	40
I.4.6.1.	Déformation plastique .....	40
I.4.6.2.	Fluage.....	40
I.4.6.3.	Fluage par loi puissance .....	41
I.4.6.4.	Fluage diffusion.....	41
I.4.6.4.1.	Modèle de Nabarro-Herring .....	42
I.4.6.4.2.	Modèle de Coble.....	42
I.4.6.5.	Mise en relation avec la densification .....	43
I.5.	Conclusion .....	44
I.6.	Références bibliographiques .....	45

## Chapitre I : revue bibliographique

### I.1. Revêtements durs

#### I.1.1. Généralités et problématique

Un revêtement dur peut-être défini comme un traitement de surface ayant pour but la protection du matériau revêtu des différentes sollicitations extérieures auxquelles il est confronté (mécaniques, chimiques, frottement...). Ces revêtements doivent présenter des performances satisfaisantes dans les différentes conditions d'utilisations afin de résister aux sollicitations extérieures [27]. En outre, pour pouvoir assurer une protection efficace, en plus de ces propriétés intrinsèques, le revêtement devra rester adhérent au matériau à protéger en toute circonstance [28]. Le Norem02 est utilisé en tant que revêtement des portées d'étanchéité des robinets à soupape des circuits primaires des centrales REP, qui sont soumises à des phénomènes de frottement et d'usure. La Figure 1.1 présente un exemple de ce type de robinet à soupape.



Figure 1.1 : Robinet à soupape employé dans les centrales nucléaires permettant la régulation de l'eau du circuit de refroidissement (circuit primaire) [40].

Pour faire face aux conditions normales d'utilisations des systèmes de refroidissement des circuits primaires ( $T = 330^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 155$  bars en présence de bore), le revêtement devra présenter une résistance à l'usure satisfaisante afin d'assurer l'étanchéité des robinets. Cette caractéristique s'accompagne, en général, d'une dureté importante [29,30]. De plus, le matériau constituant le revêtement doit posséder une bonne résistance à la corrosion à cause de la présence d'eau et d'acide borique à des températures élevées. Toutefois, il est difficile d'élaborer un matériau capable de résister simultanément à l'usure et à la corrosion car les caractéristiques microstructurales permettant de maximiser ces deux propriétés sont en général antagonistes. A titre d'exemple, dans les aciers inoxydables, la présence de précipités riches en chrome et en molybdène peut, d'une part, améliorer les propriétés de résistance à l'usure (essentiellement face aux mécanismes d'usures adhésives) mais sont susceptibles,

d'autre part, de diminuer la résistance générale à la corrosion par déplétion locale de l'alliage en ces éléments protecteurs [31,32].

Parallèlement, une microstructure fine ayant des tailles de grains et de précipités faibles permet d'améliorer la résistance à l'usure adhésive par rapport à une microstructure grossière avec des précipités qui auraient coalescé [33,34].

Il est donc important de trouver un compromis entre la composition chimique et la microstructure finale du revêtement. La formation de précipités est nécessaire pour obtenir une résistance à l'usure satisfaisante ; néanmoins, leur présence ne devra pas réduire de manière critique la résistance à la corrosion de l'alliage. Les revêtements durs en Stellite présentaient un excellent compromis entre résistance à l'usure et tenue à la corrosion. Cependant, l'usure des revêtements entraîne un relâchement de cobalt dans l'eau de refroidissement du circuit primaire. La transmutation par capture neutronique du  $^{59}\text{Co}$  en  $^{60}\text{Co}$ , isotope radioactif avec une demi-vie supérieure à cinq ans [35], représente un problème majeur pour le personnel de maintenance [8]. Au cours des années, des mesures de sécurité visant à limiter le temps d'intervention du personnel sur les différentes pièces constitutives des centrales nucléaires ont été prises [6,36]. Les procédés de soudage permettant de limiter le temps d'intervention des opérateurs sont donc privilégiés en tant que méthodes d'élaboration et d'entretien des revêtements durs [35]. Le matériau choisi devra, en plus d'être compatible avec ce type de procédés, ne pas présenter d'éléments pouvant transmuter. Pour cette raison, les Stellites ont été remplacés par les Norem, des alliages à base fer, présentant des propriétés tribologiques et de tenue à la corrosion comparables aux Stellites à température ambiante [10,11,37,38].

### I.1.2. Procédés d'élaboration

De nombreux procédés d'élaboration de revêtements de surface ont été développés au fil des années. Ces procédés peuvent être regroupés en différentes catégories illustrées par la Figure 1.2 [28].

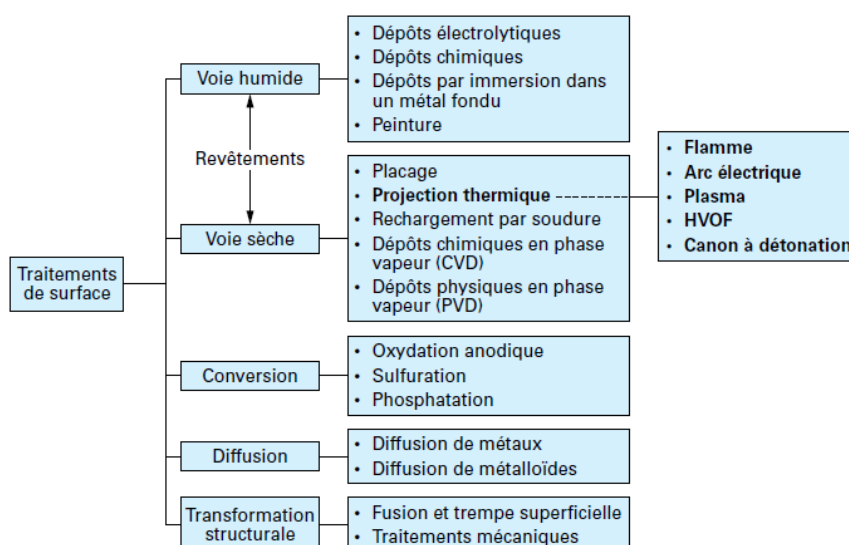


Figure 1.2 : Les différentes catégories des traitements de surface [28].

Nous allons nous concentrer sur les « procédés par voie sèche » car c’est ainsi que sont élaborés les revêtements employés pour la protection des obturateurs dans les centrales nucléaires. La catégorie « procédé par voie sèche » peut être subdivisée en plusieurs sous-catégories comprenant notamment les procédés de projection thermique et de rechargement par soudure, qui sont les procédés les plus utilisés pour l’élaboration des revêtements durs dans l’industrie nucléaire [39]. Les procédés de projection thermique et de soudage sont assez similaires car, dans les deux cas, le revêtement est fondu lors de son dépôt sur le substrat à protéger. Le soudage se distingue par une fusion partielle du substrat lors du dépôt du revêtement. Dans les procédés de projection, en revanche, seul le matériau à déposer est en fusion lors de l’opération et le métal de base reste en phase solide [12].

Le procédé PTAW (*Plasma Transferred Arc Welding*) représente la technique de dépôt de revêtement dur traditionnellement utilisée pour le Norem02 et pour ses prédécesseurs, les Stellites. Le schéma d’une torche plasma est présenté Figure 1.3 [40]. Au cours du procédé, la poudre ainsi qu’une partie du substrat sont fondus ; pour cette raison, ce procédé est classé comme procédé de soudage (et plus précisément soudage plasma). Comme la composition chimique du Norem02 est différente de celle du substrat sur lequel il est déposé, on parle de soudage hétérogène. La création d’un arc électrique, dit transféré, entre l’électrode en tungstène et le substrat et le confinement du gaz par la torche plasma permettent à la température d’atteindre environ 18 000 K [12]. Le gaz porteur (Ar + 5% H<sub>2</sub>) est ainsi ionisé et transformé en plasma (l’hydrogène qui nécessite une tension d’arc supérieure à l’argon permet d’augmenter l’énergie de l’arc). Le plasma assure le transport de la poudre à déposer de la torche vers le substrat. La poudre qui traverse le plasma à très haute température est fondue puis déposée sur le substrat. Un gaz protecteur, équivalent au gaz porteur mais dénué d’hydrogène, est projeté autour de la zone de soudage pour éviter tout contact avec l’air ambiant et ainsi prévenir la formation d’oxydes, que ce soit dans la poudre en fusion ou sur le substrat. Par ailleurs, grâce à la technique PTAW, il est possible de déposer des aciers à haute teneur en carbone, difficilement soudables en raison de la formation de carbures lors du refroidissement, qui auront tendance à fragiliser le matériau. De plus, ce procédé présente l’avantage de pouvoir être automatisé, ce qui permet de limiter la présence du personnel lors des opérations d’entretien. Les dépôts obtenus par PTAW sont denses et présentent un taux très faible de porosité résiduelle. Ils possèdent une épaisseur allant de 0,1 à 3 mm et assurent, en général, de bonnes propriétés mécaniques et de tenue à la corrosion [13].

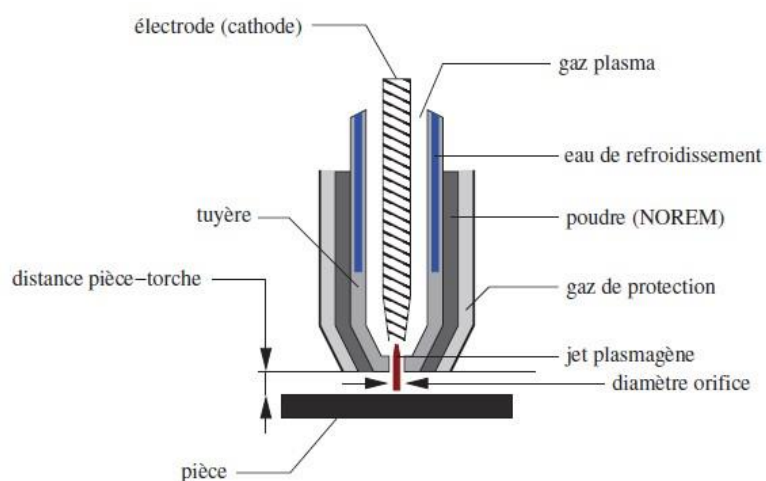


Figure 1.3 : Schéma simplifié d’une torche plasma à rechargement PTAW (*Plasma Transferred Arc Welding*) [40].

Le PTAW est une variante du GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*) plus classique en soudage, indiqué le plus souvent sous l'appellation TIG (*Tungsten inert Gas*). Dans le procédé GTAW la température du plasma formé est d'environ 3900 K. De plus, le métal d'apport n'est pas sous forme de poudre mais sous forme de fil solide. Il n'y a donc pas utilisation de gaz porteur, mais seulement de gaz protecteur, le plus souvent l'argon (l'utilisation de l'hélium est également possible, même s'il nécessite de tensions plus élevées pour être ionisé, ou de mélanges argon-hélium). Généralement, les couches déposées présentent une épaisseur comprise entre 0,8 et 4 mm [17]. Le procédé GTAW ne peut pas être automatisé et nécessite un opérateur expérimenté, capable d'assurer le maintien de l'arc électrique durant tout le procédé, augmentant le temps d'exposition du personnel. Pour ces raisons, ce procédé n'est pas privilégié.

## I.2. Le Norem02

### I.2.1. Composition et microstructure de l'alliage déposé par PTAW

Le tableau 1 ci-dessous donne la composition chimique du Norem02 en pourcentages massique.

Eléments	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	C	Fe
%massique	<b>22,5-26</b>	1,8-2,2	3,7-4,2	3-3,5	4-5	<b>1,1-1,35</b>	Bal

Tableau 1 : Composition chimique du Norem02 [17].

Le Norem02 est un acier duplex hypereutectoïde. Par définition, les aciers duplex sont les aciers qui stabilisent simultanément la ferrite et l'austénite à température ambiante. L'austénite (notée  $\gamma$ ) est une solution solide de carbone dans le fer. La solubilité maximale du carbone est de 2,11 % massique à une température de 1148 °C. L'austénite possède une structure cubique à faces centrées (CFC), où les atomes de fer se situent à tous les sommets du cube et aux centres de chaque face (Figure 1.4). La compacité, c'est-à-dire le rapport entre le volume occupé par les atomes dans la maille et le volume de cette dernière est de 0,74. L'austénite est stabilisée par addition de carbone (qui occupe les sites octaédriques au centre des mailles CFC), d'azote (interstitiels), de nickel, de manganèse et de cuivre (substitutionnels). Ces éléments sont donc appelés gammagènes.

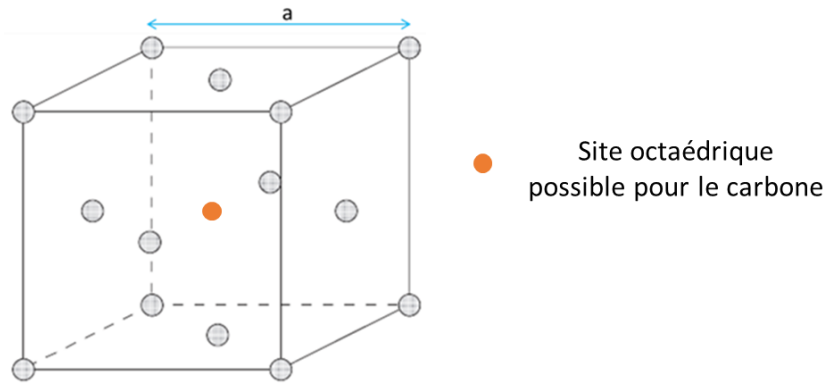


Figure 1.4 : schéma de la maille austénitique, 'a' étant le paramètre de maille [41]

La ferrite est la phase stable du fer pur à température ambiante. Cette phase est notée  $\alpha$  en dessous de  $912^{\circ}\text{C}$  et  $\delta$  pour des températures comprises entre  $1394^{\circ}\text{C}$  et  $1538^{\circ}\text{C}$  [42]. La solubilité maximale du carbone dans la ferrite est de 0,022 % massique à température ambiante. La ferrite possède une structure cubique centrée (CC) (Figure 1.5), avec une compacité de 0,68. Elle est donc de densité inférieure à celle de l'austénite. Par ailleurs, les sites interstitiels de la maille ferritique (essentiellement octaédriques aux centres des faces de la maille) possèdent un volume inférieur à ceux de la maille austénitique, ce qui explique la plus faible solubilité du carbone dans la ferrite puisque les atomes sont retenus plus difficilement par cet maille [43]. La ferrite est stabilisée par la présence de chrome, molybdène, silicium, tantale, titane, aluminium et vanadium en substitution. Ces éléments sont appelés alphas.

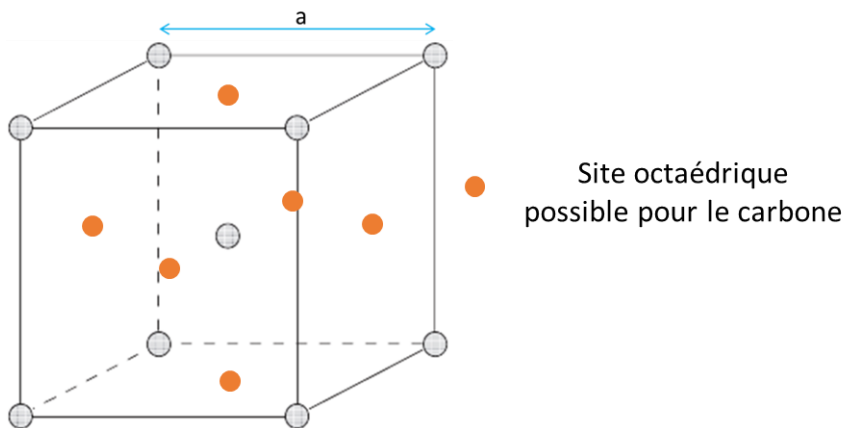


Figure 1.5 : Schéma de la maille ferritique avec 'a' le paramètre de maille [44].

La présence en proportions plus ou moins égales des phases ferritique et austénitique dans un acier duplex lui confère des propriétés mécaniques et de tenue à la corrosion comparables, voire supérieures, en milieu soufré par exemple, à celles des aciers ferritiques et austénitiques [45]. Concernant les propriétés mécaniques, les aciers duplex possèdent, en général, une limite d'élasticité et une résistance maximale à la traction supérieures aux aciers austénitiques [46], sans pour autant diminuer la ténacité du matériau. De plus, leur résistance à l'impact est supérieure à celle des aciers ferritiques [47]. Par ailleurs, la présence de ferrite permet de limiter les risques de fissuration à chaud (c'est-à-dire au cours de la solidification d'un cordon de soudure), critère fondamentale dans le choix d'un acier à souder [48]. Cependant, la

présence de ferrite peut provoquer une transition ductile-fragile plus nette et demande donc une attention particulière selon la température d'utilisation de l'acier.

La Figure 1.6 présente un exemple de microstructure de solidification du Norem02 déposé par PTAW. Les caractérisations micrographiques révèlent la présence de dendrites austénitiques avec des îlots de ferrites à l'intérieures de ces dendrites. En position interdendritique, on retrouve un réseau de carbures de type  $M_7C_3$  ( $M = Cr, Fe$ ) [31], ainsi que des phases enrichies en molybdène et silicium [12,49]. La présence de ces carbures explique la dureté élevée du Norem02 par rapport aux aciers inoxydables duplex et austénitiques (environ 350-400 HV pour le Norem02 contre environ 150 HV pour la plupart des aciers inoxydables) [11,12].

Bien que cet acier présente une teneur massique en chrome supérieur à 10,5 %, selon les normes en vigueur (NF – 10088), il ne peut être classé en tant qu'acier inoxydable à cause de sa teneur en carbone dépassant 1,2 % massique.

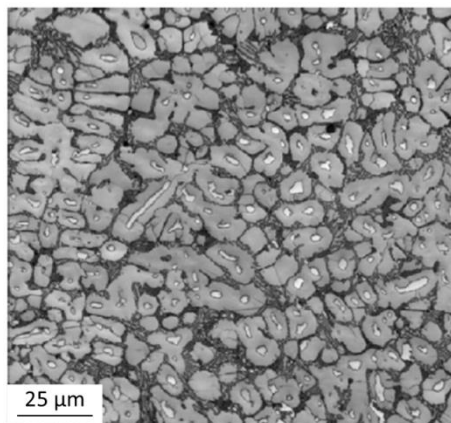


Figure 1.6 : Micrographie du Norem02 déposé par PTAW [12] ; gris clair : dendrites d'austénites, blanc : ferrite, gris foncé : zones interdendritiques.

## 1.2.2. Les éléments d'alliage

Comme présenté dans le Tableau 1, le Norem02 est stabilisé par la présence de plusieurs éléments d'alliage qui influencent de manières différentes la proportion des phases majoritaires en présence et la formation des précipités, ce qui joue un rôle sur les propriétés de durabilité (mécaniques, de résistance à la corrosion et à l'usure).

### *1.2.2.1. Carbone*

Le carbone, avec le fer, est l'un des éléments constitutifs de l'acier. Il favorise la formation de la phase austénitique et des carbures, augmentant ainsi la résistance mécanique (traction, compression et usure) et la dureté de l'alliage [42]. Le carbone permet aussi de diminuer la température de fusion d'un acier, ce qui a pour conséquence la limitation des températures de travail et des traitements thermiques. Toutefois le carbone, à cause de sa tendance à former des phases fragilisantes lors du refroidissement comme les carbures de chromes par exemple [46], contribue à réduire la soudabilité ainsi que la ductilité et l'usinabilité des aciers. De plus, la formation de carbures peut provoquer une déplétion en certains éléments, tels que le chrome et le molybdène, au sein de la matrice métallique, pouvant accroître localement le risque de corrosion. En revanche, la présence des carbures contribue à améliorer la résistance à l'usure des aciers, ainsi que la dureté.



L'ajout de quelques ppm de carbone à un alliage peut affecter négativement certaines propriétés d'usage, telles que la résistance à la corrosion et la ductilité, par exemple. Pour cette raison, la teneur en carbone d'un acier doit être strictement maîtrisée [43].

#### *1.2.2.2. Chrome*

Le chrome est un élément alphagène, c'est-à-dire qu'il favorise la formation de la ferrite et étend son domaine d'existence. Cet élément présente également une grande affinité avec le carbone, engendrant ainsi la formation de carbures de type  $M_{23}C_6$ , où  $M = Cr, Fe, Mn$  ou  $Mo$ , très stables à température ambiante, mais également de carbures de type  $M_7C_3$ , stables à haute température. De plus, la présence de chrome dans les aciers permet, en cas de formation de carbures, de retarder le grossissement des grains pendant les traitements thermiques à haute température [50]. Ce phénomène est connu sous le nom d'« épinglage Zener » : la formation de phases secondaires principalement en correspondance des joints des grains induit une force de freinage qui s'oppose à la migration de ces mêmes joints, provoquant le ralentissement, voire l'arrêt de la croissance des grains [51]. Le chrome est l'élément d'alliage principal que l'on retrouve dans la composition des aciers inoxydables chromino-formeurs (> 10,5 % massique selon la Norme NF EN 10088-1), qui sont protégés contre la corrosion par la formation d'une couche uniforme, couvrante et adhérente d'oxyde de chrome de type  $Cr_2O_3$  qui limite la diffusion d'espèces corrosives (comme l'oxygène) au sein du matériau.

#### *1.2.2.3. Nickel*

Grâce à ses propriétés gammagènes, lors de la solidification d'un acier fondu, le nickel permet de limiter la formation de ferrite cassante au niveau de la zone affectée thermiquement (ZAT) [41]. Cet élément améliore également la résistance envers la corrosion aqueuse et l'oxydation à haute température des aciers [43]. Le nickel peut cependant avoir un effet néfaste sur la résistance à l'usure. En effet, la présence de nickel limite le durcissement par écrouissage [52], mais également la formation de martensite d'écrouissage, une phase très dure pouvant se former par déformation plastique [53] et dont la présence améliore la résistance à l'usure des aciers [53]. Dans les aciers duplex conventionnels la teneur de nickel est d'environ 5 % massique.

#### *1.2.2.4. Molybdène*

Comme le chrome, le molybdène est un élément alphagène et carburigène qui présente une tendance à favoriser la formation de carbures de type  $M_{23}C_6$  plutôt que de type  $M_7C_3$  [54,55]. La présence de molybdène améliore la résistance à la corrosion des aciers, notamment la corrosion intergranulaire en milieux aqueux [56]. Un appauvrissement en molybdène dans la matrice peut provoquer une diminution de la résistance à la corrosion électrochimique [41,57]. Le taux de molybdène, en général plus important dans les aciers duplex que dans les aciers austénitiques, confère aux aciers duplex une résistance à la corrosion par piqûre et par crevasse supérieure à celle des aciers austénitiques.

### 1.2.2.5. Silicium

Il s'agit d'un élément alphagène. Pour des teneurs comprises entre 1 et 3 % massique, le silicium permet d'améliorer la résistance à l'oxydation à haute température des aciers. Cependant, le silicium a pour effet d'augmenter l'activité du carbone, ce qui facilite la formation de carbures [41]. Par ailleurs, la présence de silicium favorise également la formation d'intermétalliques de fer et de chrome, tels que les phases  $\chi$  et  $\sigma$ , en diminuant la teneur en chrome nécessaire à la formation de ces deux phases ainsi que leur température de nucléation [64].

### 1.2.2.6. Manganèse

Le manganèse est un élément gammagène. Son effet stabilisateur de l'austénite est remarquable pour des teneurs en carbone inférieures à 0,77 % massique, comme illustré par la Figure 1.7. C'est aussi un élément carburigène [43], favorisant la formation de carbures de type  $M_{23}C_6$  [58]. La présence de manganèse dans les aciers diminue l'énergie de défaut d'empilement, favorise la formation de martensite d'écrouissage et améliore la résistance à l'usure [59,60]. Le manganèse peut se substituer au fer dans les carbures, notamment de type  $M_3C$  [43] et  $M_{23}C_6$  [61].

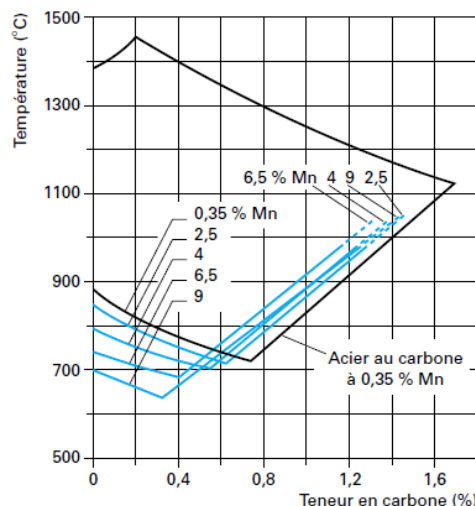


Figure 1.7 : influence du manganèse sur la stabilité du domaine austénitique [43].

### 1.2.3. Les précipités

Les précipités sont composés essentiellement d'éléments d'alliage alphagènes, comme le chrome et le molybdène et, dans des proportions inférieures, d'éléments gammagènes, comme le manganèse [62,63]. La nucléation des précipités est possible si les conditions cristallographiques sont réunies : présence de défauts cristallins et existence d'une relation d'orientation entre le précipité en formation et la phase mère. De plus, la diffusion des éléments principaux constituant ces précipités (chrome et molybdène notamment) est plus importante dans la ferrite que dans l'austénite [64,65]. Pour cette raison, les sites de nucléation des différents types de précipités susceptibles de se former dans les aciers, plus particulièrement dans les aciers inoxydables duplex, sont les interfaces ferrite/ferrite et ferrite/austénite [66].

### 1.2.3.2. Phases $\chi$ et $\sigma$

Ces deux types de précipités sont des phases intermétalliques composées principalement de fer et de chrome [67] et contenant également du molybdène [68] et du silicium [69,70]. Les phases  $\chi$  et  $\sigma$  sont généralement observées après un vieillissement de longue durée à des températures comprises généralement entre 600 et 1000°C [62,67,71]. Elles sont caractérisées par des valeurs de dureté élevées, de l'ordre de 900 HV [81, 82]. Leur formation engendre une réduction de la résilience de l'acier, car elles constituent des sites d'amorçage des fissures et favorisent leur propagation, provoquant une fragilisation du matériau [64,74]. Les phases  $\chi$  et  $\sigma$  présentent généralement des teneurs massiques en chrome et en molybdène comprises, respectivement, entre 25 et 30 % et entre 5 et 11 % (jusqu'à 20 % pour les alliages riches en molybdène) [62,63,75,76]. La présence de ces phases peut donc réduire la résistance envers la corrosion des aciers inoxydables [77–79].

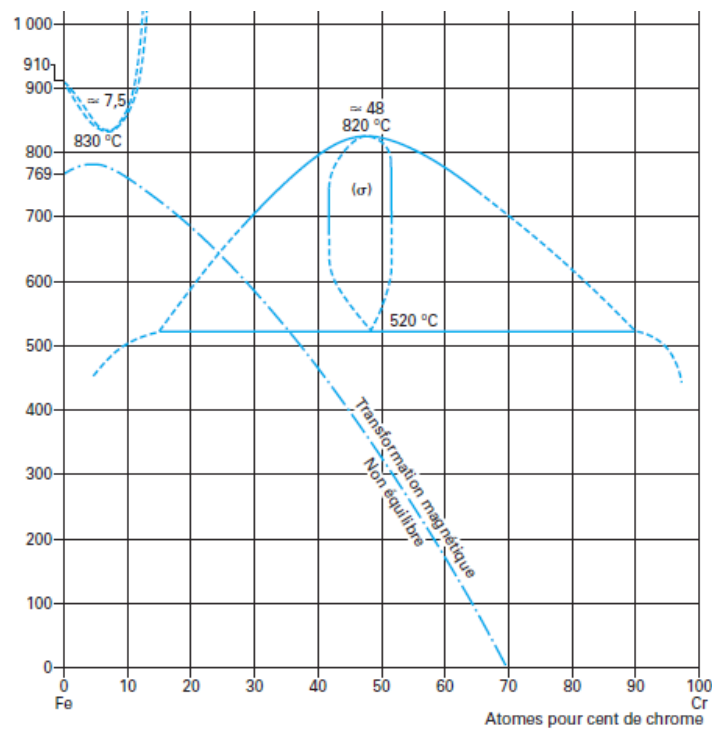


Figure 1.8 : Diagramme fer-chrome [80].

Pour les alliages fer-chrome, la phase  $\sigma$  peut se former pour des teneurs en chrome comprises entre 15 et 90 % atomique et pour des températures entre 520 °C et 820 °C (Figure 1.8). Ces valeurs peuvent être modifiées par la présence d'éléments d'alliage : les éléments alphas favoriseront la précipitation de la phase  $\sigma$ , en étendant son domaine d'existence sur une plage de température plus importante. Par exemple, pour un acier inoxydable contenant 0,03 % massique de carbone et 25 % massique de chrome, suite à l'addition de 5 % massique de molybdène, la précipitation de la phase  $\sigma$  pourra être observée pour des températures comprises entre 420 °C et 1080 °C [55].

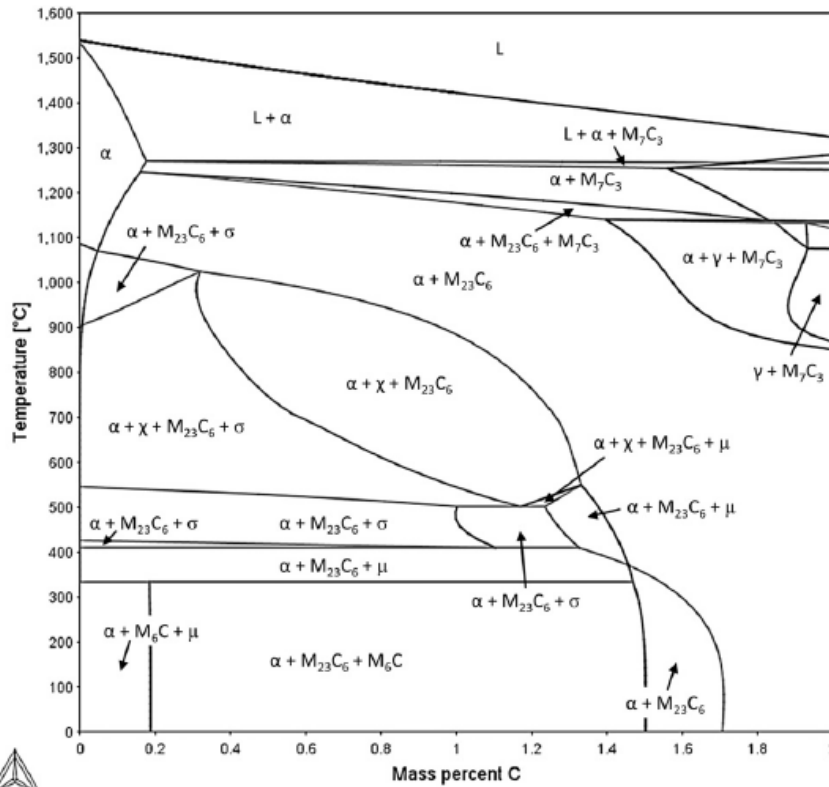


Figure 1.9 : diagramme de phase pseudo-binaire M-C pour un acier Fe-25Cr-5Mo [55].

La Figure 1.9 montre que l'augmentation de la teneur massique en carbone, élément gammagène, influence la précipitation de la phase  $\sigma$ , en particulier à haute température. Il est possible de remarquer que, pour une teneur massique en carbone supérieure à 1,45 %, la phase  $\sigma$  n'apparaît plus, même dans le domaine de température d'existence habituelle. Les éléments d'alliages ont une influence similaire sur la stabilité et la cinétique de nucléation et de croissance de la phase  $\sigma$ . Sur la Figure 1.10 ci-dessous, on observe que pour des teneurs en chrome similaires (24 et 25 % massique), plus la teneur en nickel est élevée, plus la précipitation de la phase  $\sigma$  est retardée, à température équivalente. En effet, pour des teneurs en nickel de 13 et 22 % massique, la précipitation de la phase  $\sigma$  est observée respectivement après environ une minute et dix heures de traitement thermique à 850°C [41].

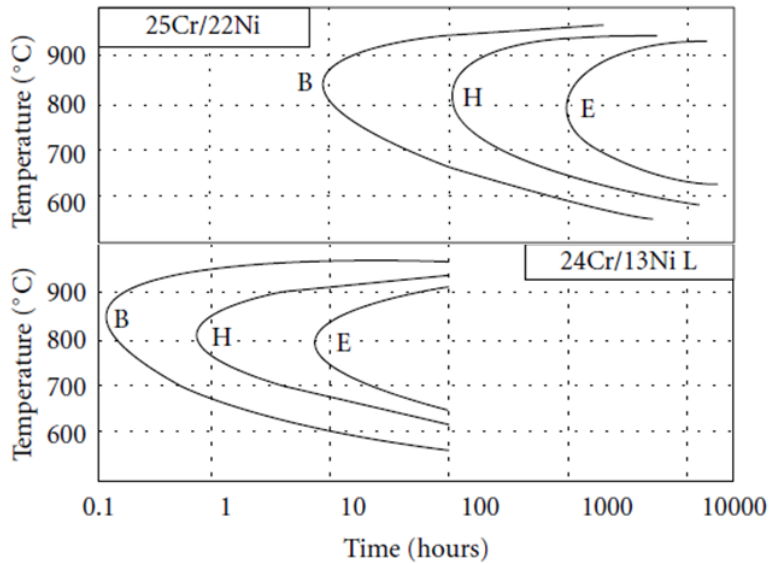


Figure 1.10 : Diagramme TTT de la phase  $\sigma$  pour différents aciers au chrome et au nickel (B : début de nucléation, H : Croissance, E : Fin de transformation) [41].

De nombreuses études ont été menées sur la caractérisation et la formation de la phase  $\sigma$ . Bien que dans la littérature il existe un accord concernant l'influence des différents éléments d'alliage sur sa stabilité, les mécanismes de nucléation et de précipitation de cette phase sont controversés, notamment dans le cas des aciers austénitiques. Il est admis que la croissance de la phase  $\sigma$  est contrôlée par la disponibilité et la diffusion des éléments alphasgènes au sein du matériau [81,82]. La vitesse de diffusion des éléments alphasgènes est plus élevée dans la ferrite que dans l'austénite ; en conséquence, le taux de précipitation de la phase  $\sigma$  dans la ferrite peut être cent fois supérieur à celui dans l'austénite. La nucléation de la phase  $\sigma$  débute dès que la concentration des éléments alphasgènes devient localement suffisante. De manière générale, les sites préférentiels de nucléation de la phase  $\sigma$  sont les joints de grains, les macles et les dislocations [83].

Dans un acier duplex, lorsque la phase  $\sigma$  se forme à partir de la ferrite  $\delta$  durant un vieillissement à haute température, la transformation eutectoïde suivante a lieu :



La ferrite  $\delta$  se décompose pour former la phase  $\sigma$  et de l'austénite secondaire. La formation de cette austénite est causée par l'appauvrissement en éléments alpha/sigma-gènes et, par conséquent, l'enrichissement en élément gammagènes comme le nickel [84].

Escriba et Sato [62,85] ont observé que dans les aciers duplex la phase  $\sigma$  se forme préférentiellement aux interfaces ferrite/austénite, pour ensuite croître dans la ferrite où la vitesse de diffusion des éléments alphasgènes est supérieure. Ceci peut engendrer une accumulation de chrome et de molybdène dans la ferrite à proximité de l'interface ferrite/austénite. Sato propose comme explication supplémentaire, que la formation de la phase  $\sigma$  est favorisée par des angles de désorientation plus importants entre la ferrite et l'austénite, ce qui signifie des énergies interfaciales et des potentiels chimiques plus importants. Les angles de désorientation, à leur tour, sont favorisés par des différences de composition chimique, donc de paramètres de maille, entre les deux phases.

La cinétique de nucléation de la phase  $\sigma$  est plus faible dans les aciers ferritiques que dans les aciers duplex, bien que les aciers ferritiques soient essentiellement constitués d'éléments

alphagènes. Si on compare les résultats de Park [79] (acier ferritique avec 29 % massique de chrome et 4 % massique de molybdène) et d'Escriva [62] (acier duplex avec 22,5 % massique de chrome, 3 % de molybdène et 5,5 % de nickel), la phase  $\sigma$  apparaît au bout de 10 heures à 850 °C pour l'acier ferritique, tandis que pour l'acier duplex, elle est déjà observée lors de la première heure de traitement thermique à 750 °C. De plus, le diagramme TTT de la phase  $\sigma$  élaboré par Escriva pour l'acier duplex étudié, révèle que son temps de nucléation à 850 °C est compris entre 10 et 20 minutes.

La littérature montre que la phase  $\sigma$  se forme préférentiellement aux niveaux des joints de grains ferritiques, avec une cinétique de nucléation plus importante aux interfaces ferrite/austénite [63,64,84]. Cependant, différents auteurs ont pu observer une formation de la phase  $\sigma$  dans des aciers 100% austénitiques [67,82], généralement pour des temps de vieillissement plus long que ceux observés dans les aciers duplex [78]. A titre d'exemple, Lewis [67] a observé la formation de la phase  $\sigma$  dans un acier austénitique (21 % massique de chrome et 27 % massique de nickel) pour des traitements thermiques réalisés à 750 °C pendant 1400 heures. Il a par ailleurs mis en évidence des relations d'orientations entre l'austénite et la phase  $\sigma$  :  $(111)_\gamma // (001)_\sigma$  et  $(0\bar{1}1)_\gamma // (140)_\sigma$ . Il a également observé que la formation de la phase  $\sigma$  dans l'austénite est favorisée par la présence de dislocations, engendrées dans le cas de cette étude par la formation de carbures de titane. La présence d'inclusions peut aussi jouer le rôle de sites d'incubation pour les phases intermétalliques. Barcik [83] a observé dans des aciers austénitiques susceptibles de former des précipités, que l'apparition de la phase  $\sigma$  était précédée par la formation de carbures de chrome ; la formation de ces derniers entraînant l'apparition de défauts dans la maille austénitique [86].

La formation de la phase  $\sigma$  est parfois précédée par la phase  $\chi$  [62,75], un composé intermétallique métastable avec une composition proche de la phase  $\sigma$ , mais plus riche en molybdène [62]. La phase  $\chi$  n'est toutefois pas rencontrée systématiquement lors de la formation de la phase  $\sigma$  [62,75,78,81,87]. Le mécanisme de formation de la phase  $\chi$  a été moins étudié que celui de la phase  $\sigma$ , notamment à cause de sa métastabilité. Toutefois, différentes études ont montré que la phase  $\chi$  se forme avant la phase  $\sigma$  et disparaît progressivement au cours du vieillissement à haute température [62,88], conduisant à la formation de phase  $\sigma$  et d'austénite secondaire. La formation de la phase  $\chi$  a lieu essentiellement en correspondance des joints de grains ferritiques (même dans les aciers austénitiques présentant de la ferrite résiduelle [87]), ce qui correspond aux interfaces ferrite/ferrite et ferrite/austénite (Figure 1.11). Par la suite, la phase  $\sigma$  apparaît au détriment de la phase  $\chi$ , générant de l'austénite secondaire.

Chun [87] a observé que la formation de la phase  $\chi$  dans un acier 316FR soudé et vieilli entre 600 et 800 °C, pour des durées allant jusqu'à 1000 heures, avait lieu à l'intérieur des grains de ferrite résiduelle formés lors du refroidissement de l'alliage après soudage. Il explique ce phénomène par la cohérence cristallographique entre la ferrite et la phase  $\chi$ , toutes deux étant des structures CC. De plus, il constate qu'une augmentation de la température de traitement thermique accélère, d'une part, la cinétique de formation des phases  $\chi$  et  $\sigma$  et, d'autre part, la consommation de la phase  $\chi$  au profit de la phase  $\sigma$ . Escriva [62] a montré que dans un acier duplex, la phase  $\chi$  précipite préférentiellement aux joints de grains ferrite/ferrite et est consommée progressivement aux mêmes interfaces au profit de la phase  $\sigma$ . A 700 °C, la nucléation de la phase  $\chi$  est observée au bout de 2 heures, tandis qu'à 750 °C elle apparaît après 1 heure de traitement thermique. Pour des durées de maintien supérieures, seulement la phase  $\sigma$  est détectée dans les deux cas.

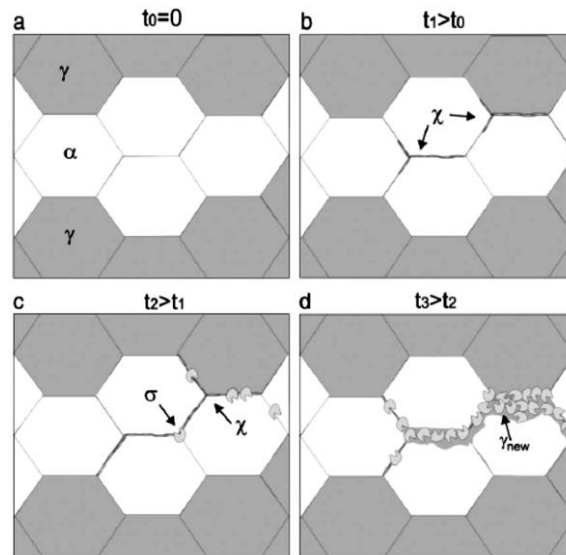


Figure 1.11 : Séquence de formation de la phase  $\chi$  et de la phase  $\sigma$  pour un acier duplex S31803 [62].

La nucléation de la phase  $\chi$  est favorisée par la présence d'inclusions, comme reporté par Jeon [76] et Llorca [75] dans le cas des aciers duplex. Llorca a montré que la présence d'inclusions de nitrure de chrome accélère la cinétique de nucléation de la phase  $\chi$  dans la ferrite. Des résultats similaires ont été obtenus par Jeon [76] ; la présence d'oxydes et de nitrures de chrome au sein des grains ferritiques conduit à une cinétique de nucléation de la phase  $\chi$  similaire à celle observée en correspondance des joints de grains austénite/ferrite et ferrite/ferrite. La présence de ce type d'inclusions permettrait d'augmenter la concentration en éléments alphas, tels que le chrome, aux interfaces ferrite/inclusions, favorisant ainsi la nucléation et la précipitation de de la phase  $\chi$ .

### 1.2.3.3. Carbures de type $M_7C_3$

Les carbures de type  $M_7C_3$  ( $M = Cr$  et  $Fe$ ) se forment en général lors de la solidification de la fonte blanche et des aciers avec des fortes teneurs en carbone (supérieure à 2 % massique) et en chrome (supérieure à 20 % massique) [89], suivant une réaction eutectique de type [90]:



Dans le cas d'un acier contenant 25 % massique de chrome, la précipitation de ces carbures lors de la solidification est possible pour des teneurs en carbone approchant 2 % massiques [55,90].

Toutefois, dans les aciers duplex, les carbures de type  $M_7C_3$  sont rarement observés, à cause de la teneur en carbone trop faible pour permettre leur précipitation [66]. La formation de ces carbures ne peut avoir lieu qu'à partir des carbures de type  $M_{23}C_6$ . Ceci est possible lors de traitements thermiques à des températures proche de 1200 °C [55,90].

Parmi tous les types de carbures, les  $M_7C_3$  possèdent les meilleures propriétés mécaniques et les duretés les plus élevées. Leur formation est souvent recherchée dans les fontes car ils possèdent une résistance à l'abrasion importante. Les propriétés des carbures  $M_7C_3$  sont reliées à leur structure cristalline hexagonale compacte [31] qui présente une forte cohérence avec l'austénite de structure CFC. Ceci permet, dans le cas des fontes, d'améliorer l'adhésion

des carbures  $M_7C_3$  aux mailles austénitiques et donc de limiter leur arrachement en cas de sollicitations mécaniques trop importantes.

#### 1.2.3.4. Carbures de type $M_{23}C_6$

Dans les aciers inoxydables, les carbures les plus fréquemment rencontrés sont les carbures de type  $M_{23}C_6$  ( $M = Fe, Cr, Mn$  et  $Mo$ ) [54,91]. En effet, par rapport aux carbures de type  $M_7C_3$ , leur formation est favorisée pour des teneurs en carbone plus basses et en chrome plus élevées [90].

Les carbures  $M_{23}C_6$  sont généralement observés lors des traitements thermiques à des températures comprises entre 500 °C et 1000 °C environ. Leur formation peut avoir lieu soit à partir des carbures  $M_7C_3$  [54,89,92] qui ne sont pas stables à ces températures, soit à partir de la matrice métallique [68,86,93,94]. Dans le premier cas, la transformation des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  a lieu à l'interface entre les  $M_7C_3$  et la matrice métallique, sans relation d'orientation particulière entre les différents types de carbures. Les atomes diffusent des carbures  $M_7C_3$  vers les  $M_{23}C_6$ , entraînant la formation de nombreux défauts cristallins dans les plans (110) et (111) des nucléus de  $M_{23}C_6$  formés : on parle de transformation *in situ*. Ce mécanisme a été illustré par Inoue [95] : après un traitement thermique à 700 °C sur une fonte blanche contenant 3,6 % massique de carbone et 18,6 % massique de chrome, il a observé que la transformation des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  débutait après 1 heure et que les carbures  $M_7C_3$  disparaissaient complètement après 120 heures de maintien isotherme. Durant la transformation des  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$ , la teneur en carbone des carbures diminue, entraînant un relâchement du carbone dans la matrice métallique et favorisant la formation d'austénite secondaire. Roussel [89], qui a étudié la transformation des carbures  $M_7C_3$  en carbures  $M_{23}C_6$  dans des aciers austénitiques (avec 0,5 % massique de carbone, > 24 % massique de chrome et > 33 % massique de nickel), reporte que les  $M_7C_3$  agissent comme une réserve de carbone pour la formation des carbures  $M_{23}C_6$ . Il a par ailleurs observé que les carbures  $M_{23}C_6$  se formaient dans la matrice métallique et non directement à partir des carbures  $M_7C_3$ , contrairement aux observations d'Inoue. Les différents mécanismes reportés dans ces deux études peuvent être liés à la nature du substrat différente, ferritique pour Inoue, austénitique pour Roussel. La formation de carbures  $M_{23}C_6$  est favorisée dans une matrice austénitique : ces deux phases possèdent la même structure cristalline CFC, ce qui favorise l'établissement de relations d'orientations (orientation cube-cube) entre les carbures en croissance et la matrice métallique. La précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  au sein de la matrice austénitique a lieu préférentiellement dans cet ordre : aux joints de grains, aux macles incohérentes puis cohérentes et en position intragranulaire [93]. La précipitation intragranulaire des  $M_{23}C_6$  peut-être accélérée par la présence d'inclusions, comme observé par Weiss et Stickler dans le cas d'aciers de type 316 (316L et 316 FR) durant des traitements thermiques à différentes températures (entre 400°C et 900°C) et à différents temps de maintiens (entre 1 min et 3000 heures) [68]. Par ailleurs, la présence de dislocations favorise également la formation de carbures  $M_{23}C_6$  [86,94], permettant d'atteindre des cinétiques de nucléation similaires à celles qui caractérisent la formation des carbures aux macles incohérentes et aux niveaux des joints de grains [86]. La croissance des  $M_{23}C_6$  est contrôlée par la diffusion des éléments métalliques composant ces carbures (majoritairement chrome, manganèse, fer et molybdène) vers les sites de nucléation. Les joints de grains et les dislocations représentent des courts-circuits de diffusion, expliquant ainsi l'ordre des sites préférentiels de précipitation des carbures observé expérimentalement et reporté dans la littérature.



## I.2.4. Propriétés de durabilité

### *I.2.4.1. Performances tribologiques*

Différentes études ont permis de mettre en évidence que le mécanisme d'usure prédominant lors du fonctionnement des systèmes de fermeture des circuits primaires est l'usure adhésive [10-12]. Dans ce type d'endommagement, le glissement des surfaces engendre, dans un premier temps, la formation de jonctions entre les deux corps en contact (la pression appliquée est concentrée sur la rugosité résiduelle), suivie d'une rupture de ces jonctions. L'arrachement de matière en provenance de deux surfaces peut s'accumuler entre elles, formant ce que l'on définit comme « le troisième corps ». Ce phénomène s'accompagne, généralement d'une augmentation de la dureté des surfaces. Le grippage constitue une forme sévère de l'usure adhésive [96].

La plupart des auteurs concordent sur le fait que les performances tribologiques des Norem02 [11,97,98], 01 et 04 [10,11,37] élaborés par PTAW sont comparables à celles des Stellites 6 et 21 à température ambiante [10,11,17,37,97-99]. Seul Cockeram [38] estime, après examen visuel suite à essais tribologiques, que le Stellite6 semble être le matériau le plus résistant au frottement sec à température ambiante.

Les bonnes propriétés tribologiques du Norem02 ont été expliquées par la faible énergie de défaut d'empilement qui favorise le durcissement par écrouissage. L'énergie de défaut d'empilement est liée à la composition du matériau, à la température d'utilisation mais aussi aux différents traitements thermiques qui ont été opérés [100]. Une énergie de défaut d'empilement élevée limite la dissociation des dislocations et favorise leur mouvement dans le matériau par glissement dévié, tandis qu'une faible énergie de défaut d'empilement favorise un glissement plan des dislocations. A son tour, l'augmentation de la dureté d'un matériau par écrouissage améliore sa résistance au grippage. Ce phénomène a été observé dans le cas du Norem02, dont la dureté augmente après une série d'essais d'usure [10,97]. Une dégradation brutale des propriétés tribologiques du Norem02 déposé par GTAW a cependant été observée au-delà de 180 °C dans un environnement sec [17,99]. Ce changement de comportement ne peut pas être expliqué par un effet direct de l'augmentation de l'énergie de défaut d'empilement sur le glissement des dislocations, celle-ci augmentant linéairement avec la température [17]. En revanche, la valeur de l'énergie de défaut d'empilement intervient également dans la formation de martensite hexagonale (martensite  $\epsilon$ ), qui elle présente un effet de seuil. Il a été constaté qu'en dessous de 180 °C de la martensite  $\epsilon$  d'écrouissage se formait lors d'essais d'usure. Cette martensite n'est plus observée une fois cette température dépassée [17,99]. Pour rappel, cette température « critique » est largement inférieure à la température (330 °C) pouvant être atteinte en conditions normales d'utilisation dans les REP. Les meilleures propriétés tribologiques des Stellites à haute température pourraient donc être expliquées par la formation d'une phase martensitique hexagonale compacte de déformation, qui persisterait pour des températures supérieures à 180 °C [97].

Très peu d'études ont été menées dans des conditions proches de celles rencontrées dans le milieu primaire des REP. Inglis [36] a réalisé des séries d'essais sur les Norem01 et 04 ainsi que sur le Stellite6, consistant en des cycles répétés d'ouverture/fermeture (environ 2 000 cycles sur une période d'un an) avec examen intermédiaire au bout de 500 et 1000 cycles. Aucune fuite n'a été révélée sur les échantillons de Norem01 et 04, montrant que, à l'échelle

industrielle, les Norem semblent présenter des propriétés tribologiques intéressantes, même à haute température. Toutefois, ces résultats sont en contradiction avec les observations de Lee [99] qui, opérant en autoclave (donc en présence d'eau) avec application d'une pression de contact de 103 MPa, a montré que les performances tribologiques du Norem02 chutaient rapidement lorsque la température du milieu dépassait 180°C. Cependant, pour des températures inférieures, le taux d'usure du Norem02 est environ 10 fois moins important que celui mesuré dans un environnement sec [40], suggérant ainsi que l'humidité du milieu peut avoir un rôle bénéfique en agissant comme lubrifiant.

#### 1.2.4.2. Tenue à la corrosion

Il existe peu d'études concernant la résistance à la corrosion du Norem02, ni en général, ni plus particulièrement dans un milieu similaire à l'environnement chimique des REP.

Liu [101] reporte une comparaison entre Norem02, Stellite6 et un troisième revêtement à base nickel déposés par *laser-cladding* après exposition à un mélange de sels ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  avec un ratio molaire de 7:3) à 350 °C pendant 140 heures. Il observe que le Norem02 est le matériau ayant subi la perte de masse la plus importante, laissant penser à un écaillage. Les oxydes de fer et de chrome ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) qui se sont formés à la surface ont réagi avec le mélange de sels fondus, ne permettant pas de protéger efficacement le substrat.

Cockeram [102] analyse la tenue à la corrosion de revêtements de Norem02 déposés par PTAW. Plusieurs échantillons sont testés et comparés : un dépôt brut et deux dépôts ayant subi un traitement thermique de relaxation (621°C pendant 6 heures et 885°C pendant 4 heures). Tous les échantillons sont exposés à deux environnements successivement. Le premier environnement qualifié d'humide et simulant les conditions de stockage et de maintenance dans les circuits primaires des REP [125], présente une humidité relative comprise entre 90 % et 100 % et une température de 65,5°C. Les échantillons ont été exposés à cette atmosphère pendant 4 semaines. Dans le deuxième environnement, qualifié « d'eau hautement oxygénée » et représentant une situation d'incident avec perte d'étanchéité, les dépôts ont été plongés dans l'eau distillée saturée d'air de laboratoire avec un pH contrôlé compris entre 4,5 et 5,0 à 279,5°C pendant 24 heures. Le revêtement brut et celui ayant subi le traitement de relaxation à 885 °C pendant 4 heures ne présentaient pas de signes visibles de corrosion. En revanche, l'échantillon ayant subi le traitement de relaxation à 621 °C pendant 6 heures présentait une couche d'oxyde visible à l'œil nu en surface. La microstructure de départ semblerait être à l'origine des différents comportements observés. Tous les revêtements présentaient au départ une matrice austénitique et des carbures interdendritiques qui avaient coalescés dans le cas de l'échantillon traité à 621°C pendant 6 heures. De plus, une précipitation intradendritique importante avait été observée pour le revêtement traité à 885 °C pendant 4 heures. Selon l'auteur, la coalescence des carbures interdendritiques a engendré une déplétion en chrome plus importante que la précipitation des carbures intradendritiques, expliquant ainsi la sensibilisation à la corrosion observée pour le dépôt ayant subi le traitement de relaxation à 621°C.

### 1.3. Métallurgie des poudres

Comme reporté dans la littérature, les performances tribologiques du Norem02 élaboré par PTAW se détériorent dès que la température dépasse 180 °C. La distribution interdendritique des carbures n'offre aucune protection à la matrice métallique qui se retrouve exposée aux

frottements. Une microstructure plus fine, avec une meilleure répartition des carbures, permettrait de pallier ce problème. Les procédés de frittage sous charge représentent une voie intéressante à explorer comme alternative aux procédés de mise en forme conventionnels, car ils permettent l'élaboration de matériaux avec des microstructures plus fines et homogènes, notamment en ce qui concerne la taille et la répartition des carbures [22,91,103,104]. Une microstructure affinée garantit une meilleure protection de la matrice métallique, améliorant la résistance du matériau à l'usure [20,33,105] et plus généralement ses propriétés d'usage.

### 1.3.1. Principe du frittage

On parle de frittage lorsqu'un matériau pulvérulent, se transforme en matériau massif sous l'action de la chaleur [106]. Cette définition correspond au frittage conventionnel. Le frittage peut aussi être assisté par la pression, la température ou les deux, comme dans le cas de la compaction isostatique à chaud (CIC) et du frittage flash (SPS pour *Spark Plasma Sintering* en anglais).

Les procédés de frittage sont adaptés à l'élaboration de matériaux céramiques et de certains matériaux métalliques dont la mise en forme et l'assemblage par les voies d'élaborations classiques (laminage, forgeage, soudage, etc...) est difficile. Plus particulièrement, le frittage peut être utilisé dans le cas où la microstructure du matériau présente des fragilités trop importantes lors du refroidissement et de la solidification ou bien lorsque le matériau est placé à haute température [107]. Les températures appliquées pendant le procédé de frittage sont inférieures à la température de fusion du matériau ; en général, la température de frittage est proche de  $0,75 T_f$ . Le frittage présente donc certains avantages, dont une réduction de la température de travail et une limitation de la consommation d'énergie, ce qui permet de réduire les problèmes techniques liés à l'utilisation des fours (température maximale, durée de vie...). Un autre intérêt des procédés de frittage est la possibilité d'obtenir, en fin de processus, un massif proche des dimensions souhaitées, limitant ainsi les étapes de parachèvement *post*-traitement.

Les procédés de frittage peuvent avoir lieu soit en milieu monophasé, soit polyphasé : le matériau fritté restera à l'état solide dans le premier cas, tandis qu'une phase vitreuse ou liquide peut apparaître dans le deuxième cas en cours de frittage. L'apparition d'une phase liquide durant le frittage est le plus souvent due à la formation d'une phase eutectique possédant un point de fusion plus bas que le matériau fritté mais aussi inférieure à la température de frittage appliquée. Les procédés de frittage les plus courants se déroulent en milieu monophasé [106]. Par ailleurs, on parle de frittage réactif lorsque la composition du matériau fritté change pendant le frittage et de frittage non-réactif quand la composition ne subit pas de variations [106]. Le procédé utilisé dans le cadre de ce travail de thèse, la compaction isostatique à chaud, rentre dans la catégorie du frittage non réactif en milieu monophasé. Lors de ce type de frittage, deux phénomènes interviennent : la densification de la poudre et la croissance des grains métallurgiques à l'intérieur des particules de poudre. Généralement, ces phénomènes ont lieu simultanément et les étapes de frittage sont le plus souvent décrites selon l'état d'avancement du procédé. On distingue trois étapes : initiale, intermédiaire et finale, déterminées par la densité relative du matériau à un instant donné. La densité relative est définie comme le rapport entre la masse volumique à un instant donné et la masse volumique maximale théorique du matériau (donc du massif).

### 1.3.2. Etapes du frittage

Les descriptions qui vont suivre découlent de différents modèles, tous basés sur deux particules de poudres sphériques de taille identique [108,109]. Bien que dans la réalité une particule de poudre interagisse avec plusieurs particules de tailles différentes qui se trouvent dans son voisinage direct, ces modèles permettent de mieux appréhender les différents phénomènes qui ont lieu pendant le frittage et qui sont responsables de la densification de la poudre. Avant d'appliquer la température au matériau sous forme de poudre, il faut dans un premier temps lui donner une forme. Dans le cas des frittages conventionnels on effectue un pré-compactage pour mettre en forme la poudre (on parle de cru) [110], dans certains cas en présence d'un liant. Dans le cas du frittage sous charge par CIC, la poudre est placée dans un conteneur creux scellé hermétiquement. Cette étape confère à la poudre une densité relative initiale comprise entre 0,55 et 0,7.

Une courbe typique de frittage est présentée Figure 1.12. Lors des premiers instants de montée en température, la poudre se dilate thermiquement avant que la température de début de frittage ne soit atteinte. Le frittage proprement dit commence dès que la température devient suffisamment importante pour permettre à la matière de diffuser et de créer les premiers ponts entre les particules, ce qui entraîne un retrait au niveau des particules de poudre.

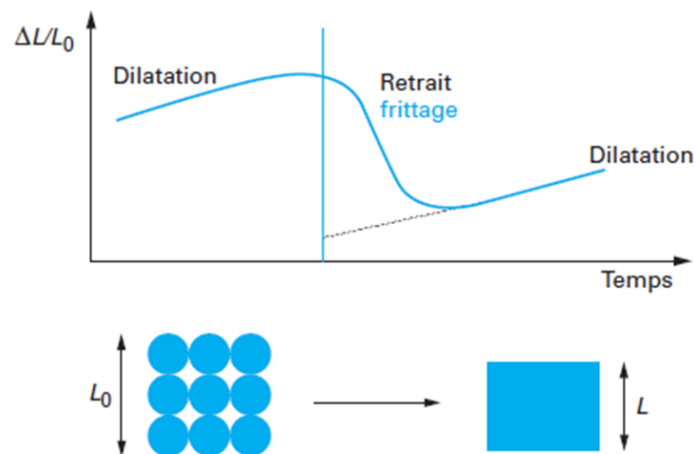


Figure 1.12 : Evolution schématique des dimensions d'un échantillon de poudre sous l'effet de la chaleur au cours d'un essai de frittage [106].

Les descriptions qui suivent concernent le cas de frittage sans charge.

#### *1.3.2.1. Etape initiale*

L'étape initiale correspond à la formation de ponts entre les particules de poudre qui se relient entre elles, conduisant à la formation de joints inter-particules. L'apparition des ponts s'accompagne le plus souvent d'un retrait dû au rapprochement des particules ou, plus précisément, à la diminution de la distance entre leurs centres respectifs. La Figure 1.13 illustre la formation de ponts entre deux particules de poudres [108]. Dans ce schéma,  $r$  représente le rayon de la particule de poudre,  $a$  le rayon de courbure du pont,  $x$  le rayon du pont,  $O$  et  $O'$  les centres des particules de poudres.

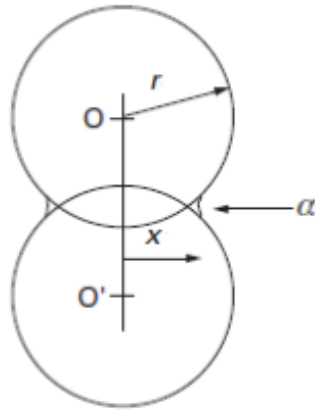


Figure 1.13 : Schéma de la formation d'un pont entre deux particules en début de frittage [111].

La taille des ponts augmente proportionnellement avec le temps de frittage. Dans le cas où aucun retrait n'est observé, la croissance des ponts n'est possible que par diffusion de matière en provenance de la surface des particules de poudre en direction du pont. Les différents phénomènes de diffusion qui ont lieu sont une diffusion des atomes en direction du pont, soit via le réseau cristallin, soit via la surface des particules, ou par évaporation/condensation [106].

Si, comme sur la Figure 1.13 qui représente le cas le plus fréquent, un retrait est observé, les phénomènes de diffusion surfaciques sont accompagnés de phénomènes de diffusion en volume. La diffusion volumique ayant pour origine le joint interparticulaire transporte la matière jusqu'au pont. Deux chemins de diffusion peuvent être identifiés : interparticulaire et transparticulaire [111]. Il existe un autre mécanisme de diffusion volumique faisant intervenir la déformation plastique. Si la température est suffisamment élevée, les particules de poudre peuvent subir un phénomène de fluage à cause des contraintes engendrées par leur propre poids [111]. Ce phénomène provoque un déplacement de matière qui diffuse à partir des dislocations contenues dans la particule de poudre jusqu'à la surface de la particule [106].

Durant l'étape initiale, la taille des ponts croît jusqu'à atteindre environ 0,2 fois le diamètre des particules. Le gain de densité relative reste faible, avec une augmentation d'environ 3 % [108]. On estime que l'étape initiale se termine lorsque toutes les particules de poudre sont reliées entre elles par des ponts ; la porosité forme donc un réseau de vides interconnectés entre eux.

### 1.3.2.2. Etape intermédiaire

Selon la définition donnée par Coble [108], l'étape intermédiaire est l'étape où les particules de poudre commencent à croître. La croissance engendre le retrait puis l'isolation des vides conduisant à une porosité fermée constituée de pores séparés les uns des autres. Ces pores, formés à l'intersections de plusieurs particules de poudre reliées par des ponts, constituent un réseau cylindrique interconnecté mais de dimension inférieure au réseau de la porosité de l'étape initiale. La forme de ces pores peut être décrite par les angles diédraux, c'est à dire les angles formés lors de la mise en contact de deux particules de poudre. La Figure 1.14 montre des vues en deux dimensions des différentes formes qu'un pore peut adopter en fonction de l'angle diédral ( $\theta$ ). La valeur de cet angle est liée aux tensions interfaciales à la jonction, i.e. entre la porosité et les particules ( $\gamma_{\alpha\beta}$ ), mais aussi au niveau du joint interparticulaire ( $\gamma_b$ ), selon la relation suivante [111] :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_b}{2\gamma_{\alpha\beta}} \quad (3)$$

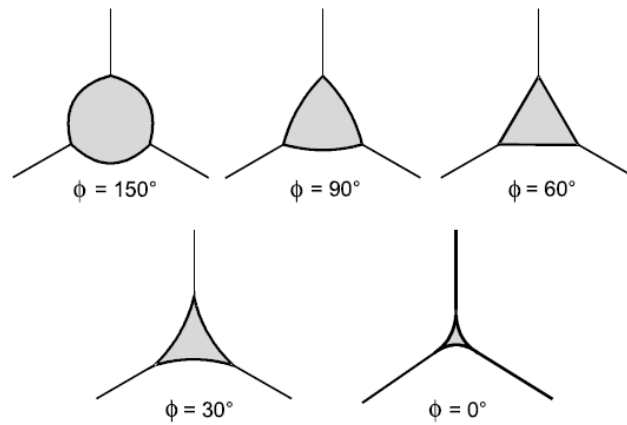


Figure 1.14 : Structure des pores en fonction des angles diédraux formés par la mise en contact de plusieurs particules [108].

Il est admis que la valeur des angles diédraux au début de l'étape intermédiaire est supérieure à 60° [111]. En fin de processus, une fois les pores isolés suite à la mise en contact de plusieurs particules de poudre, cet angle diminue [111,112]. Il en découle la formation d'un réseau constitué de pores fermés situés aux arêtes des particules, là où les particules ne sont pas en contact, et des joints interparticulaires. Le modèle de Coble simplifie la géométrie de ce réseau en l'assimilant à un réseau cylindrique. La géométrie de ce réseau dépend de plusieurs paramètres comme la géométrie initiale des particules, l'énergie interfaciale et la pression résiduelle qui influencent la valeur de l'angle diédral. La Figure 1.15 illustre la géométrie du réseau formé par les pores et les joints interparticulaires selon le modèle de Coble [108] :

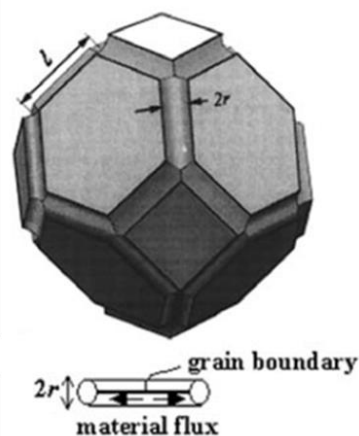


Figure 1.15 : Particule de poudre pendant l'étape intermédiaire (à gauche) avec formation du réseau cylindrique [116].

Ce modèle, bien qu'inapproprié pour décrire précisément le frittage durant l'étape intermédiaire, permet néanmoins d'apprécier l'influence de chacun des paramètres sur la cinétique de frittage et de s'affranchir des problèmes liés à la complexité géométrique entraînant une anisotropie de retrait de la porosité. Dans ce modèle, on considère que le

retrait de la porosité est uniforme dans l'ensemble du réseau. Par ailleurs, les particules sont assimilées à des tetrakaidécahèdres [113], des polyèdres comportant ici six faces carrées et huit faces hexagonales et où les pores sont positionnés aux arrêtes (Figure 1.16).

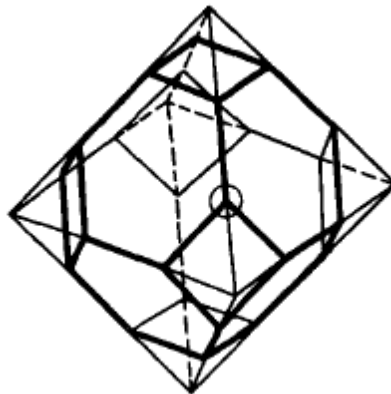


Figure 1.16 : Schéma d'un tetrakaidécahèdre représentant une particule de poudre selon le modèle de Coble [114].

Les phénomènes de diffusion à l'origine de la croissance des particules de poudre et de la réduction de la porosité peuvent être inter ou transparticulaire. Lors de l'étape intermédiaire on observe une forte augmentation de la densité qui atteint généralement 95 % [108,111,115]. A la fin de cette étape, les pores restants sont isolés ; leur élimination, le plus souvent incomplète, s'effectue durant l'étape finale du frittage.

### 1.3.2.3. Etape finale

A la fin de l'étape intermédiaire, les pores sont isolés les uns des autres. Pendant l'étape finale, les particules de poudre continuent de croître, entraînant un rétrécissement des pores jusqu'à leur complète disparition éventuelle.

Le modèle de Coble [108] est très souvent utilisé pour décrire l'étape finale du frittage. Selon ce modèle durant cette étape, le système est considéré comme étant dans un état quasi stationnaire car l'essentiel de la densification a eu lieu lors de l'étape précédente. Les pores restants, de formes sphériques, sont situés aux coins des tetrakaidécahèdres (Figure 1.17), mentionnés lors de l'étape précédente.

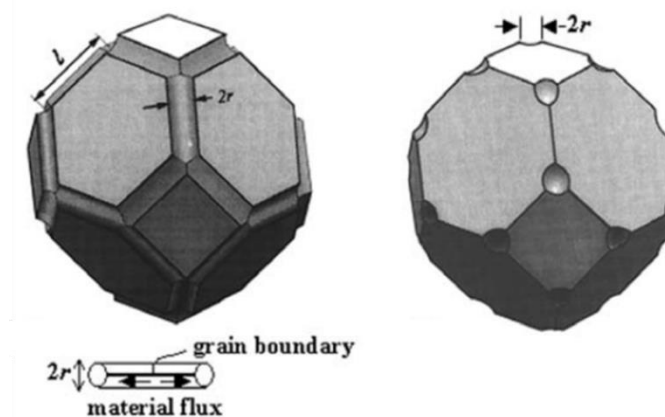


Figure 1.17 : Particule de poudre pendant l'étape intermédiaire (à gauche) et pendant l'étape finale (à droite) selon le modèle de Coble ; ( $r$  = rayon du pore au début de l'étape finale ;  $l$  = longueur d'un joint interparticulaire reliant 2 pores) [116].

Ce modèle présente deux limites importantes. Tout d'abord, la diffusion des atomes est considérée comme constante alors que le rayon des pores diminue. Logiquement, la diminution du rayon des pores doit entraîner une diminution du flux atomique ayant lieu à leur surface, qui à leur tour diminuent également durant cette étape [111]. Deuxièmement, les joints interparticulaires, qui représentent des court-circuits de diffusion, ne sont pas pris en compte dans le flux de matière bien que les pores y soient reliés. En partant du modèle de Coble, Kang & Jun [116] ont intégré les lois d'Herring afin de prendre en compte l'influence des joints entre les particules dans la diffusion de matière. Il en découle que, d'une part, la surface des pores va également influencer la diffusion aux joints et d'autre part, un gradient de contraintes apparaît entre la surface du pore et le centre du joint, ('sur la Figure 1.16). Les mécanismes de diffusion à la surface des pores et aux joints interparticulaires jouent un rôle majeur sur le retrait, voire la résorption des pores et sur la croissance des particules de poudre qui, en général, commence au début de l'étape finale [108]. La croissance des parties, qui est d'autant plus importante que la température de frittage est élevée, réduit la vitesse de densification par diminution du rapport surface / volume. En conséquence, dans les derniers instants de la montée en température du processus de frittage, la vitesse de densification diminue à cause de la croissance des particules de poudres et surtout à cause du piégeage de gaz résiduel dans les pores, qui s'oppose à la densification en fin de frittage [106]. La Figure 1.18 résume l'évolution de la densité et de la structure des pores en fonction des différentes étapes du frittage et de la température [109].

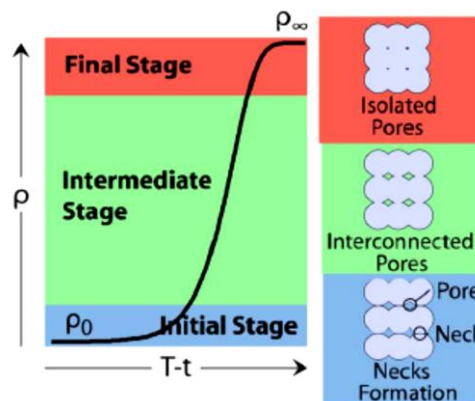


Figure 1.18 : Evolution de la densité et de la structure des pores en fonction de l'étape de frittage et de la température T et du temps t [109].

### 1.3.3. Aspect thermodynamique

Toute modification d'un système physico-chimique n'est possible que s'il y a réduction de l'énergie du système. Dans le cas du frittage d'une poudre, le passage de la forme pulvérulente à la forme massive entraîne une réduction de la surface du système. Dans un système pulvérulent, comme dans le cas d'une poudre, les surfaces sont constituées d'interfaces solide/gaz qui sont plus énergétiques que les interfaces solide/solide. Une réduction de la surface du système engendre une diminution des interfaces solide/gaz au profit des interfaces solide/solide.

L'énergie de surface d'un système est définie par le produit entre l'aire ( $A$  en  $m^2$ ) et la tension de surface ( $\gamma$  en  $J.m^{-2}$ ).



La formule suivante donne la variation de l'énergie de surface dans le cas du frittage d'une poudre [111] :

$$\Delta(\gamma A) = \gamma \Delta(A) + A \Delta(\gamma) \quad (4)$$

Dans cette équation,  $\Delta(\gamma A)$  est la variation de l'énergie de surface du système en joule (J) ; pour que ce terme soit négatif dans l'équation (4), il faut que la somme des deux autres termes soit également négative. Le terme  $\gamma \Delta(A)$ , avec  $\Delta(A) < 0$ , est associé à la croissance des particules (coalescence des plus petites particules vers les plus grosses par murissement d'Ostwald [106]) entraînant une diminution de la surface spécifique. La quantité de poudre ne variant pas, la diminution de la surface spécifique entraîne par conséquent une réduction de l'aire totale de la poudre.  $A \Delta(\gamma)$  est le terme qui illustre l'accroissement des interfaces solide/solide et la réduction des interfaces solide/gaz (porosité) [111]. L'énergie stockée dans les surfaces du système à température ambiante ne dépasse pas  $0,5 \text{ kJ.mole}^{-1}$  ; cette valeur n'est pas suffisante pour amorcer le phénomène de frittage. Par conséquent, aucun mouvement d'atomes n'aura lieu si la seule source d'énergie du système est représentée par l'énergie stockée au sein des surfaces. L'apport d'énergie supplémentaire, le plus souvent sous forme d'énergie thermique et/ou mécanique, est donc nécessaire afin de déclencher le phénomène de frittage et de lui permette de se poursuivre selon une cinétique qui est propre à chaque système [106].

#### 1.3.4. Aspect cinétique

La manière la plus simple d'apporter de l'énergie supplémentaire à un système est sous forme d'énergie thermique en élevant la température. L'augmentation de la température permet d'activer le transport de matière qui a lieu par diffusion d'atomes en provenance du volume et de la surface des particules de poudre vers les ponts en cours de formation. La différence des concentrations atomiques entraîne un flux de diffusion vers les zones en défaut de matière (les ponts). Le flux atomique peut être exprimé comme suit [106,111] :

$$J_{\text{atome}} = -\frac{D_a}{RT} \text{grad } \sigma \quad (5)$$

Dans cette équation  $D_a$  représente le coefficient de diffusion atomique en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  ; R est la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) ; T la température absolue (en K) ; grad  $\sigma$  est le gradient de contrainte (ou de pression gazeuse) entre les particules et les pores en MPa. Par ailleurs, le coefficient de diffusion  $D_a$  est relié à la température T par la relation suivante (relation de type Arrhenius) :

$$D_a = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (6)$$

$D_0$  est le coefficient de diffusion en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  pour T infinie et Q l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion en  $\text{J.mol}^{-1}$ . Réciproquement, il existe un flux de lacunes, similaire au flux atomique mais de direction opposée, allant du pont jusqu'aux particules [111].

Le transport de matière est influencé par la géométrie des particules en contact. En effet, à la suite de la formation des ponts, des gradients de courbure se créent entre les particules de forme convexe et les ponts de forme concave. Ce phénomène engendre l'apparition d'un

terme traduisant le gradient de contraintes qui prend également en compte les différences de pressions gazeuses [111] :

$$grad \sigma = \Delta P \times \frac{1}{L} \quad (7)$$

Avec L la longueur de diffusion en m et  $\Delta P$  la différence de pression en Pa.  
En combinant (5) et (7) on obtient :

$$J_{atome} = -\frac{D_a}{RT} (\Delta P) \times \frac{1}{L} \quad (8)$$

Considérons l'équation de Young-Laplace dans le cas général [117].

$$P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

Avec  $P_i$  et  $r_i$  respectivement la pression en Pa et le rayon de courbure du milieu  $i = 1$  ou  $2$  ;  $\gamma$  la tension superficielle en  $J.m^{-2}$  séparant les deux milieux. Les rayons de courbure peuvent avoir un signe positif (concave) ou négatif (convexe) en fonction de leur orientation.

Cette loi permet de définir la différence de pression existant à l'interface courbe séparant deux milieux, c'est-à-dire la particule de poudre et un pore dans le cas du frittage. Cette différence de pression est équivalente à la pression interne de la particule (le procédé de frittage s'effectuant sous vide, on considère la pression extérieure comme nulle).

Dans le cas d'une particule de poudre sphérique de pression interne  $P_{int}$  ( $= P_1$ ), entourée par un environnement de pression  $P_{ext}$  ( $= P_2$ ), sachant que  $r_2 = -r_1$ , l'équation (9) devient [106] :

$$P_{int} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{r} \quad (10)$$

Avec  $r$  le rayon de la particule en m. Pour  $\gamma = 1 J.m^{-2}$ ,  $r = 10\mu m$  et  $P_{ext} = 0$  (vide absolu), la pression interne de la particule  $P_i = 0,2 MPa$  (très inférieur à la gamme de pression appliquée par CIC).

Selon l'expression de la pression de Laplace, la pression interne de la particule est toujours supérieure à la pression externe, d'où l'état de mise en compression permanente de la particule. De plus, la pression interne est d'autant plus élevée que le rayon de la particule est petit.

Parallèlement, l'équation de Laplace permet également d'exprimer la pression s'exerçant au niveau des ponts. La courbure du pont étant concave, la pression interne sera toujours inférieure à la pression extérieure, induisant des contraintes de tensions dans les ponts.

La pression extérieure, notée  $P_{ext}$ , correspond à la pression d'équilibre qui existe entre les particules et les pores. Cette pression résulte de la somme de deux termes : la pression de gaz résiduel et la pression de vapeur saturante. Cette dernière est générée par le passage en phase gazeuse d'une partie des atomes situés à l'extrême surface des particules et se trouvant dans un état d'instabilité.

Pour résumer, les principaux moteurs cinétiques du processus de frittage naturel sont : les flux atomiques, les différences de pression existantes au niveau des particules, des ponts et des pores et la pression de vapeur saturante.

Ces phénomènes sont à l'origine de différents mécanismes de transport de matière, permettant le frittage de la poudre et contribuent tous à la croissance des ponts. Le

phénomène de diffusion volumique à l'intérieur des particules de poudre entraîne quant à lui le retrait.

La Figure 1.19 liste et illustre les différents mécanismes qui interviennent dans le transport de matière entre deux particules.

Mécanisme	Nature du déplacement	Source de matière	Puits de matière
1	Transport gazeux	Surface des grains	Pont
2	Diffusion superficielle	Surface des grains	Pont
3	Diffusion en volume	Surface des grains	Pont
4	Diffusion en volume	Joints de grains	Pont
5	Diffusion aux joints de grains	Joints de grains	Pont
6	Déformation plastique	Volume	Pont

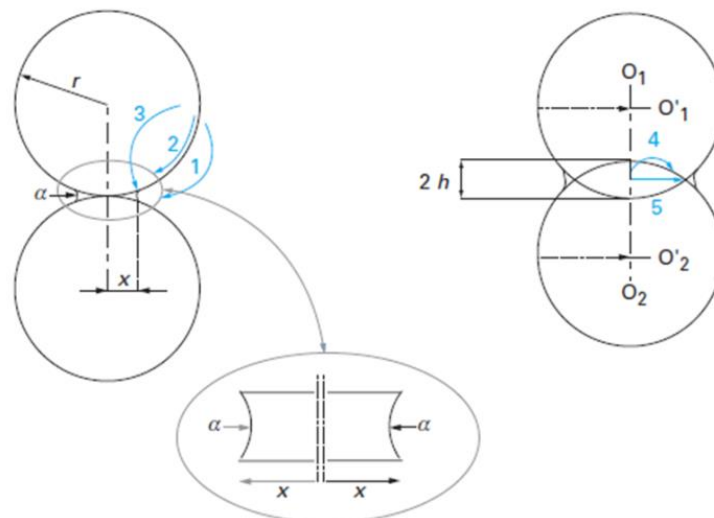


Figure 1.19: Mécanisme de transport de matière lors du frittage naturel de deux particules de poudre [106].

Le mécanisme n°6 a une cinétique différente des autres mécanismes et sera détaillé par la suite. En effet, la déformation plastique n'apparaît pas systématiquement lors du frittage conventionnel mais devient prépondérant lorsque le frittage est réalisé sous charge, ce qui provoque le fluage des particules.

## I.4. La compaction isostatique à chaud

### I.4.1. Principe de fonctionnement

La Compression Isostatique à Chaud (CIC) est un procédé où une pression et une température élevée (inférieure à la température de fusion du matériau) sont appliquées simultanément afin de combler tout manque de matière (porosités ouvertes ou fermées, fissures, craquelures, matériaux disjoints). La CIC ne représente pas uniquement une technique de frittage, elle est également utilisée en tant que procédé de *post-traitement* pour la fabrication additive, la

fonderie ou encore comme procédé de soudage diffusion de matériaux hétérogènes ne pouvant être soudés par des voies conventionnelles [118].

L'application d'une pression simultanément à la température permet de réduire de 10 à 20 % la température de frittage par rapport au frittage naturel [119]. Par rapport aux autres procédés de frittage assistés par la pression, comme le frittage sous charge uniaxiale (HP pour *Hot Pressing* en anglais) la particularité de la CIC réside dans l'application d'une pression isostatique, c'est-à-dire égale dans toutes les directions, à l'aide d'un fluide, le plus souvent un gaz inerte comme l'argon. L'application d'une pression uniaxiale présente le risque de création de gradients de contrainte et de densification conséquents.

Un cycle typique de CIC est composé de plusieurs étapes, illustrées par la Figure 1.20 :

- (1) application d'une précharge et phase de préchauffage ;
- (2) phase de montée en température et en pression ;
- (3) palier de maintien ;
- (4) refroidissement.

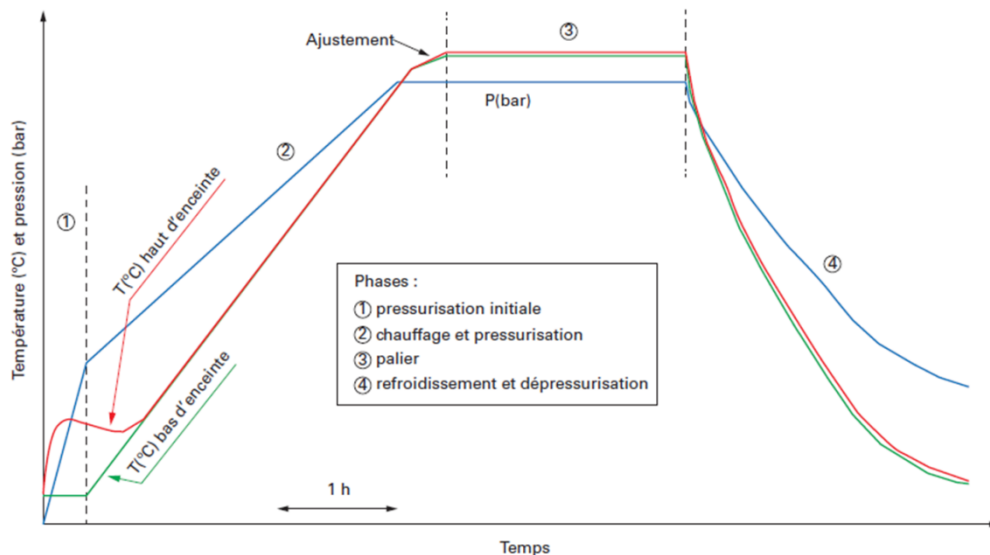


Figure 1.20 : Exemple d'un cycle de CIC [118]

Pour les aciers, les paramètres de frittage habituellement utilisés sont une température comprise entre 1000 et 1200 °C, une pression d'environ 1000 bar et un palier de 3 à 4 heures [26,118].

Le rôle du palier de frittage est essentiellement de refermer les derniers pores isolés. Afin de réduire les coûts associés au procédé et limiter la croissance des grains métallurgiques, la durée du palier de maintien isotherme doit être la plus courte possible.

Une fois le palier terminé, le chauffage de l'enceinte est arrêté, permettant le refroidissement plus ou moins rapide de l'ensemble du système. La plupart des machines de CIC permettent de contrôler la vitesse de refroidissement afin qu'il soit le plus homogène possible dans l'ensemble de l'échantillon. Les machines de CIC conventionnelles permettent en théorie d'atteindre des vitesses de refroidissement de l'ordre de 300°C.min<sup>-1</sup>. Ils existent des dispositifs permettant de procéder à des refroidissements ultra rapides (URQ pour *Ultra Rapid Quenching* en anglais), où la vitesse de refroidissement peut s'élever jusqu'à 3 000°C.min<sup>-1</sup> [120,121].

La diminution de la température lors du refroidissement s'accompagne d'une diminution de la pression. Une fois le refroidissement terminé, l'enceinte est encore sous pression ; le gaz restant est le plus souvent récupéré pour être recyclé et ainsi pouvoir être réutilisé lors des cycles suivants.

#### I.4.2. Développement de la CIC

La technologie CIC a vu le jour vers la moitié des années 50 (1955), principalement pour des applications dans le domaine nucléaire. Initialement, elle a été développée en tant que *post-traitement* du procédé de soudage-diffusion de gaines pour le combustible nucléaire, afin d'assurer une meilleure cohésion entre le combustible et la gaine [26,118]. Le développement de la CIC s'est poursuivi entre 1960 et 1980 avec le compactage des premières poudres de béryllium [118]. La technologie s'est améliorée au fil des années, notamment en ce qui concerne la sécurité, permettant d'augmenter les températures et les pressions pouvant être atteintes dans les enceintes des machines de CIC, ainsi que leur volume [107]. Comme tout équipement sous pressions, les premiers équipements de CIC représentaient un danger non négligeable. Les améliorations des capacités de production (en quantité et en qualité) ont été rendues possibles grâce à l'amélioration de la tenue à la pression à haute température des enceintes, ainsi qu'à une meilleure maîtrise de leur refroidissement [122].

Aujourd'hui, les axes de développement technologique de la technologie CIC sont orientés vers la maîtrise des traitements thermiques pouvant être opérés durant un cycle, tel que des refroidissements contrôlés et des trempes de plus en plus efficaces [121]

Les améliorations technologiques ont permis, avec le temps, d'étendre les champs d'application de la CIC. Cette technologie est aujourd'hui employée essentiellement pour la production de pièces à partir de poudres (*HIP-sintering*) ; elle est utilisée aussi en tant que *post-traitement* des pièces produites par fabrication additive (telle que le SLM pour *Selective Laser Melting*, par exemple) afin de fermer les porosités résiduelles qui peuvent subsister en fin de procédé. Enfin, la CIC peut également être employée pour le traitement de pièces en fin de vie, telle que les aubes de turbine, afin de les restaurer [118,123].

#### I.4.3. Impact économique de la CIC

En termes de production, la CIC permet le traitement et la mise en forme de pièces (métalliques et céramiques) de dimensions variées, pesant de quelques grammes à plusieurs dizaines de tonnes, les seules limites étant les dimensions utiles de l'enceinte. Les pièces peuvent être produites à l'unité ou en série (Figure 1.21).

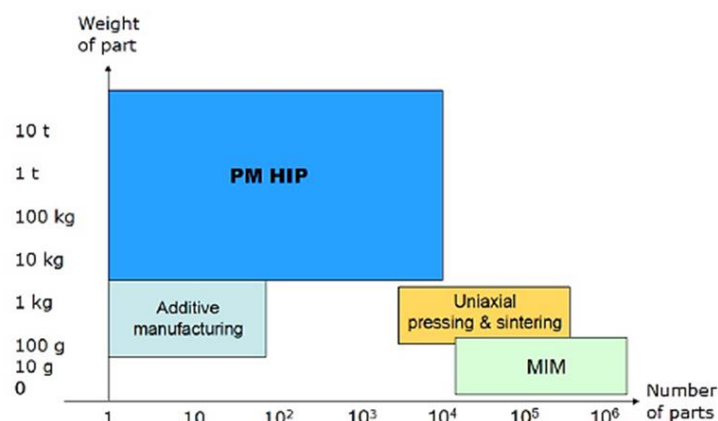


Figure 1.21 : Comparaison entre CIC (PM HIP) et autres technologies de métallurgie des poudres (fabrication additive, frittage sous charge uniaxiale, *metal injection molding*), en termes de capacité de production en série et de dimension des pièces [124].

Par rapport aux procédés de mise en forme classiques, tel que le laminage et le forgeage, la CIC présente plusieurs avantages. Tout d'abord, des temps de production raccourcis, grâce à la limitation des étapes de *post*-traitement (usinage, soudage, etc...), rendue possible par la fabrication de pièces aux cotes proches des dimensions finales souhaitées (« *near-net shape* » ou NNS). Deuxièmement, puisque le matériau reste en phase solide pendant tout le procédé, la technologie CIC permet la mise en forme de pièces de géométrie complexe en utilisant des matériaux dont la mise en forme par les voies d'élaborations classiques est délicate (céramiques, alliages à base nickel, cobalt, aciers duplex, etc...). [26,107]

Ces avantages font de la CIC une méthode d'élaboration de pièces présentant des propriétés (mécaniques, durabilité, corrosion, etc...) élevées, ne pouvant pas être atteintes par d'autres méthodes d'élaborations classiques. Les domaines d'application de la CIC sont très variés. Voici quelques exemples [124] :

- Aéronautique : aubes de turbine ;
- Automobile : pièces de Formule 1 (blocs, culasses et carter de moteur) ;
- Énergie : éléments de tuyauterie dans l'industrie nucléaire ;
- Médical : prothèses de hanche ;
- Outillage : élaboration d'aciers de découpe

L'emploi de la CIC ne se limite pas uniquement au frittage de poudres, qui en 2017 ne représentait que 43 % du marché [125]. Le *post*-traitement de pièces obtenues par d'autres procédés, afin de refermer différents défauts de matière éventuels (criques de fonderie, porosité résiduelle) et d'en améliorer les propriétés mécaniques et leur durabilité représente 54 % du marché de la CIC.

#### 1.4.4. Emploi de la CIC

##### *1.4.4.1. En fabrication additive*

Le terme « fabrication additive » regroupe tous les procédés de fabrication par ajout de matière qui s'opposent aux procédés conventionnels soustractifs (retrait de matière durant le procédé) [126]. En métallurgie de poudres, les procédés de fabrication additive les plus couramment utilisés sont le *Selective Laser Melting* (SLM), le *Selective Laser Sintering* (SLS) et l'impression 3D. En fin de processus, les pièces élaborées présentent une porosité résiduelle,

voire des craquelures. La CIC peut être employée afin de réduire voire éliminer la porosité et refermer les craquelures, ce qui aura pour effet d'améliorer les propriétés du matériau [118,127,128].

A titre d'exemple, Montero-Sistiaga [129] a comparé l'effet d'un *post*-traitement par CIC sur du 316L élaboré par SLM à basse puissance (SLM-LP) et à haute puissance (SLM-HP). Les performances mécaniques requises ont été atteintes par les échantillons élaborés par SLM-LP sans *post*-traitement et par SLM-HP suivi d'un *post* traitement par CIC. Bien que le *post*-traitement par CIC permette en général de résorber la porosité restante et les craquelures dans le cas des échantillons élaborés par SLM, ce *post*-traitement a augmenté la taille des grains métallurgiques. Les échantillons élaborés par SLM présentaient des grains avec une sous-structure dendritique avec une longueur caractéristique d'environ 1  $\mu\text{m}$  ; cette microstructure a été modifiée par le *post*-traitement par CIC. L'échantillon élaboré par SLM-LP présentait une faible porosité, tandis que l'échantillon obtenu par SLM-HP présentait une porosité plus importante, ainsi que des craquelures. Il faut donc toujours tenir compte de la microstructure et du type de défauts présents dans le matériau afin d'adapter convenablement les paramètres du procédé CIC de *post*-traitement et obtenir une amélioration des propriétés mécaniques.

#### *1.4.4.2. En métallurgie des poudres*

En métallurgie des poudres, la CIC est employée pour la fabrication de pièces de forme plus ou moins complexe. La poudre est placée dans un conteneur déformable plastiquement. Ce conteneur doit être dimensionné de manière à permettre l'obtention d'une pièce aux formes et dimensions souhaitées. Les aciers élaborés par CIC sont principalement les aciers inoxydables et les aciers à outils, plus précisément les aciers à haute vitesse employés pour la fabrication d'outil de découpe [130]. En effet, ces derniers présentent une dureté importante à cause de leur teneur en carbone et éléments carburigènes (molybdène, tungstène, vanadium, chrome, etc...) et leur mise en forme par les méthodes classiques s'avère difficile. L'avantage principal de l'élaboration de pièces par CIC est l'obtention de microstructures isotropes à grains fins présentant généralement des meilleures propriétés mécaniques [123,127]. La taille des phases secondaires, tels que les carbures, est également réduite [131].

#### 1.4.5. Rôle de la pression durant la CIC

Lors du frittage d'une poudre par CIC, il est possible de retrouver les principaux mécanismes évoqués auparavant (cf. paragraphe 1.3.4.), qui vont cependant être modifiés par l'application de la pression. La pression permet, en premier lieu, de réduire la température et le temps de frittage, ce qui a pour conséquence de réduire voir d'éviter une croissance des grains métallurgiques [132]. Bien que ce phénomène soit une partie intégrante du processus de frittage, car il entraîne un abaissement de l'énergie de surface de la poudre en cours de densification, le grossissement des grains métallurgiques provoque une diminution de la vitesse de densification, pouvant même la stopper [106,133].

Pendant les premiers instants du procédé CIC, l'application de la pression provoque un réarrangement des particules de poudre par glissement les unes sur les autres [134,135] qui entraîne leur rapprochement et augmente la coordination, i.e. le nombre de particules voisines avec lesquelles une particule est en contact direct. L'augmentation de la coordination signifie une augmentation du nombre de ponts se formant sur une même particule, ce qui

augmente la vitesse de diffusion de la matière et la conductivité thermique entre les particules de poudre. Toutefois, l'effet de ce réarrangement, bien que bénéfique, n'est pas déterminant pour la densification d'une poudre dont les particules sont de forme sphérique.

L'effet le plus important de la pression durant l'étape initiale du frittage est l'ajout d'une force supplémentaire agissant sur les particules de poudres. Il a été expliqué précédemment (cf. paragraphe 1.3.4.) qu'une force de compression s'exerce à l'intérieur des particules de poudre (force de Laplace). A cette force il faut rajouter la force exercée par la pression appliquée durant le procédé CIC. La pression effective qui s'applique sur la poudre en cours de compactage s'exprime alors comme suit [111] :

$$P_{eff1} = \frac{f}{s} + P_s - P_i \quad (11)$$

Avec  $P_{eff1}$  la pression effective appliquée sur une particule de poudre lors de l'étape initiale ;  $P_s$  la pression appliquée sur la surface de la particule ;  $P_i$  la pression du gaz contenu dans la porosité, en Pa ; « s » désigne l'aire de la particule en contact avec des particules voisines (en  $m^2$ ) et « f » la force de contact appliquée par la pression (en N).

A leur tour, f et  $P_s$  peuvent être exprimées selon les relations suivantes :

$$f = \frac{4\pi r^2 P}{ZD} ; P_s = \gamma \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{x} \right) ; \quad (12)$$

Avec r le rayon de la particule en m ; P la pression appliquée en Pa ; Z la coordination de la particule (sans unité) ; D la densité relative (sans unité) ;  $\gamma$  la tension superficielle au niveau des particules de poudre en  $J.m^{-2}$  ; a le rayon de courbure du pont en m et x le rayon du pont en m.

Dans le cas d'un frittage par CIC, au cours de l'étape initiale, on peut considérer, d'une part, que la pression  $P_i$  est nulle grâce au dégazage effectué à l'intérieur du conteneur et, d'autre part, que  $x \gg a$ . Il s'en suit que [111] :

$$P_{eff1} = \frac{4\pi r^2 P}{sZD} + \frac{\gamma}{a} \quad (13)$$

Bien que la pression augmente au fur et à mesure de l'avancement du frittage, l'effet de la pression sur les particules de poudre diminue compte tenue de l'augmentation de la coordination et de l'aire de contact entre les particules de poudres durant l'étape intermédiaire. Ce phénomène entraîne une variation de la pression effective.

Lors de l'étape finale (pour  $D > 0.90$ ), la pression effective s'exprime de la manière suivante [134] :

$$P_{eff2} = P + \frac{2\gamma}{r_{por}} - P_i \quad (14)$$

Avec  $P_{eff2}$  la pression effective lors de l'étape finale ; P la pression appliquée ;  $P_i$  la pression interne des pores résiduels ;  $r_{por}$  leur rayon en m et  $\gamma$  la tension superficielle au niveau d'une particule de poudre en  $J.m^{-2}$  [113]. La pression interne d'un pore, causé par la présence de gaz résiduel, crée une force qui s'oppose au frittage. Cette force devra être dépassée afin de refermer la porosité. Lors d'un frittage conventionnel, les pores se rétractent jusqu'à atteindre une taille minimale pour laquelle  $P_{eff2} = 0$  (avec  $P = 0$ ), il en résulte une porosité résiduelle en fin de frittage.

Lors d'un frittage par CIC, deux effets vont contribuer à l'élimination de la porosité résiduelle en fin de procédé. Dans un premier temps, le dégazage du conteneur rempli de poudre permet de diminuer la pression interne. Ensuite, la pression appliquée P augmente  $P_{eff2}$ , contribuant à la disparition des pores.



L'application d'une pression importante sur les particules de poudre influence les mécanismes prédominant durant la densification. Les différents phénomènes de diffusion en volume et aux joints interparticulaires détaillés précédemment (cf. paragraphe 1.3.4.) ont toujours lieu. Toutefois, les phénomènes de fluage et de déformation plastique, généralement négligeable lors du frittage conventionnel d'une poudre métallique, deviennent prédominants dans le cas du frittage assisté par la pression [111,134]

#### 1.4.6. Les mécanismes prépondérants en CIC

##### *1.4.6.1. Déformation plastique*

Pendant les premiers instants de l'étape de montée en température, les particules de poudre sont simplement en contact les unes avec les autres. L'application d'une pression concentre les contraintes aux niveaux des zones de contact entre les particules qui deviendront les futurs ponts. La déformation plastique apparaît si la condition suivante est vérifiée [134,136] :

$$\sigma_i \approx 3\sigma_y \quad (15)$$

Avec  $\sigma_i$  la contrainte effective appliquée sur l'ensemble de la poudre et  $\sigma_y$  la limite d'élasticité du matériau constituant la poudre en MPa.

La densification provoquée par la déformation plastique se produit instantanément, avec une faible augmentation de la densité. L'augmentation des surfaces de contact due à la déformation des particules entraîne une diminution de  $\sigma_i$  et un arrêt de la déformation plastique. Bien que la pression appliquée augmente progressivement avec le temps, la surface de contact croît plus rapidement que la pression, ce qui diminue la contrainte qui s'exerce au niveau des ponts.

Ensuite l'augmentation de la température et de la pression appliquées permettent l'apparition du phénomène de fluage.

##### *1.4.6.2. Fluage*

Le fluage peut être défini comme la déformation plastique d'un matériau dans le temps à température et contrainte constante [137]. Ce phénomène est observé pour les matériaux viscoplastiques, c'est-à-dire les matériaux solides qui présentent le comportement mécanique d'un matériau visqueux (la déformation augmente linéairement avec le temps) avec un comportement plastique (Le matériau ne revient pas à son état d'origine une fois la contrainte retirée) [42]. Lorsqu'un métal est porté à haute température, il peut adopter ce type de comportement. Toutefois, le fluage d'un matériau dépend de la température, des contraintes appliquées et de ses propriétés mécaniques intrinsèques [138]. En conséquence, de nombreuses lois de comportement existent pour décrire le fluage d'un matériau.

Le fluage peut être décomposé en trois stades : le fluage primaire, secondaire et tertiaire [137]. Le fluage primaire, qui a lieu en début de déformation, correspond à une diminution de la vitesse de déformation au cours du temps due à l'écrouissage du matériau qui va s'opposer à la contrainte qui lui est appliquée. Le fluage secondaire correspond à un régime stationnaire où l'écrouissage est compensé par des phénomènes de restauration dynamique ; la vitesse de déformation est minimale sur toute la durée de ce stade, qui a lieu pour des contraintes faibles à modérées et des températures élevées. Cette étape est la plus longue. Enfin, pendant le

fluage tertiaire ou fluage accéléré, observé pour des hautes températures et des contraintes élevées ou des temps de sollicitation plus long, une striction et un endommagement ductile conduisant à la rupture finale apparaissent. Pendant cette étape il est également possible d'observer le grossissement des grains et la formation de précipités qui vont fragiliser le matériau [46,139].

Une des conséquences du phénomène de fluage est l'augmentation des phénomènes de diffusion, sous l'effet simultané de la température et de l'application d'une sollicitation mécanique. Cet aspect permet d'expliquer la grande différence de vitesse de densification entre un frittage conventionnel et un frittage assisté par la pression comme la CIC. Les mécanismes de densification par fluage deviennent prépondérants par rapport aux autres mécanismes de densifications mentionnés jusqu'à présent [140]. Le phénomène de fluage joue donc un rôle majeur dans l'augmentation de la vitesse de densification lors du frittage par CIC [136,143]. Des nombreux modèles ont été développés pour expliquer le comportement d'un matériau lors d'un frittage par CIC ; les différents comportements dépendent des propriétés intrinsèques du matériau, mais également des paramètres de frittage utilisés.

#### 1.4.6.3. Fluage par loi puissance

Tous les modèles développés pour expliquer le fluage d'un matériau lors de son élaboration par CIC suivent une loi puissance de type [134] :

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_0 \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (18)$$

Avec  $\dot{\epsilon}_s$  la vitesse de déformation en régime permanent (étape secondaire du fluage) ;  $\dot{\epsilon}_0$  la vitesse de déformation de référence du matériau ( $\dot{\epsilon}_s$  et  $\dot{\epsilon}_0$  en  $s^{-1}$ ) ;  $\sigma$  la contrainte appliquée (en MPa) ;  $\sigma_0$  la limite d'élasticité du matériau (en MPa) ;  $n$  l'indice de sensibilité à la contrainte du matériau et  $Q$  l'énergie d'activation du mécanisme (en  $J.mol^{-1}$ ) [144]. Durant la majeure partie de la densification (étape intermédiaire), le fluage est contrôlé par la montée des dislocations, avec un indice  $n$  supérieur à 1, généralement de l'ordre de 3 à 5.

En fin de densification, la porosité est faible et l'état de contrainte dans la poudre, qui est de plus en plus proche d'un matériau massif, tend vers une sollicitation purement isostatique. Le fluage ne peut alors plus être assuré par les dislocations et la fermeture finale des pores est alors contrôlée par diffusion directe de matière. L'indice  $n$  est alors égal à 1.

#### 1.4.6.4. Fluage diffusion

Le fluage diffusion intervient à haute température et à faible niveau de contrainte. La Figure 1.22 illustre, à l'échelle d'un grain soumis à une contrainte de traction verticale, la diffusion par fluage des lacunes et des atomes (le sens de diffusion de l'un s'oppose à l'autre). L'allongement dans la direction de traction s'effectue par échange de matière entre les faces latérales et horizontales, directement par diffusion. De forts gradients de lacunes se créent entre les différentes faces, en particulier aux intersections de plusieurs grains. Les lois les plus souvent rencontrées sont celles décrites par les modèles de Nabarro-Herring et de Coble, qui permettent d'expliquer l'influence combinée de la température et de la pression, que ce soit directement ou en tant que base pour d'autres modèles de densification [134,136].

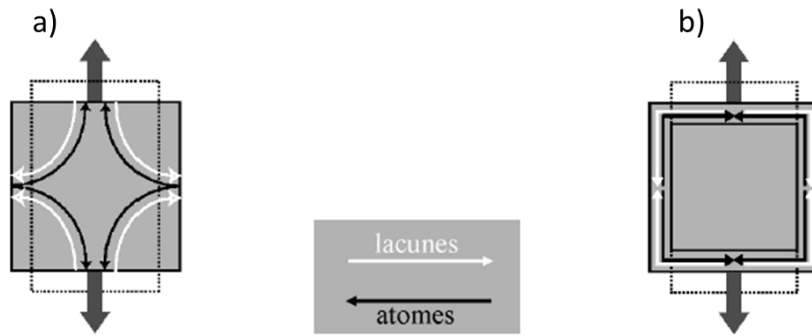


Figure 1.22 : Fluage diffusion selon Nabarro-Herring (a) et selon Coble (b) [142]

#### I.4.6.4.1. Modèle de Nabarro-Herring

Le modèle de Nabarro-Herring [141] décrit le phénomène de fluage qui a lieu pour des faibles valeurs de contrainte et à des températures telles que le coefficient de diffusion des lacunes soit suffisamment élevé. La diffusion des lacunes s'effectue alors en volume (Figure 1.22a). Ce modèle a initialement été développé pour les matériaux polycristallins ; la distance significative de diffusion des lacunes est de l'ordre de la taille de grains. La vitesse de déformation s'exprime par :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{A_{NH}\sigma D_l \Omega}{d^2 kT} \quad (17)$$

Avec  $A_{NH}$  une constante géométrique ;  $\sigma$  la contrainte en MPa ;  $D_l$  le coefficient d'autodiffusion en volume du matériau en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  (coefficient de diffusion des lacunes) ;  $\Omega$  le volume atomique en  $\text{m}^3$  ;  $d$  la taille de grains en m ;  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue en K.

#### I.4.6.4.2. Modèle de Coble

Le modèle de Coble [114], décrit le phénomène de fluage qui à haute température, mais à des niveaux de températures plus faibles que pour le modèle de Nabarro-Herring [142], où la diffusion en volume est faible. La diffusion de matière s'effectue alors via les joints de grains qui jouent le rôle de court-circuit de diffusion (Figure 1.22b). La vitesse de déformation s'exprime par :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{A_c \sigma (D_b W) \Omega}{d^3 kT} \quad (16)$$

Avec  $A_c$  une constante géométrique ;  $D_b$  le coefficient de diffusion aux joints de grains en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  et  $W$  la largeur des joints de grains en m (à noter que les mesures expérimentales donnent directement une estimation de la grandeur  $D_b W$ , homogène à un coefficient de diffusion en volume).

D'après ces deux modèles, plus les grains sont petits, plus la vitesse de déformation est élevée. Cet aspect est bien mis en évidence par le modèle de Coble où la vitesse de déformation est inversement proportionnelle au cube de la taille des grains.

#### 1.4.6.5. Mise en relation avec la densification

Chacun des mécanismes abordés dans les sections précédentes contribue de manière différente à la densification d'un matériau pendant le frittage. Toutefois, la contribution de chaque mécanisme est variable et dépend du matériau, de la température, de la pression, du temps de frittage et de la taille des particules de poudres. En fonction des paramètres utilisés, certains mécanismes deviennent prépondérants par rapport à d'autres. Différents auteurs [134,136,145,146] ont établi des « diagrammes » de frittage pour le procédé CIC, où la contribution de chaque mécanisme est reliée à la vitesse de densification par la relation générique suivante [102, 107] :

$$\frac{dD}{dt} = K_D f(D) \quad (19)$$

Avec  $K_D$  la vitesse de déformation imposé par le mécanisme (en  $s^{-1}$ ) et  $f(D)$  une fonction de la densité relative (sans unité) [136,145].

A titre d'exemple, les équations de frittage établies par Helle [136] (Figure 1.23) mettent en relation la contribution des différents mécanismes durant la densification d'un matériau : diffusion en volume et aux joints de grains selon les modèles de Nabarro-Herring et Coble et fluage dislocations aux différentes étapes de densification.

$K_D$	$f(D)$	Conditions
$\frac{5.6 \delta D_v \Omega P}{kT R^3}$	$\frac{1}{(D - D_0)^2}$	Grain boundary diffusion ( $D < 0.9$ )
$\frac{270 \delta D_v \Omega P}{kT R^3}$	$(1 - D)^{1/2}$	Grain boundary diffusion ( $D \geq 0.9$ )
$\frac{5.6 D_v \Omega P}{kT R^2}$	$\frac{1}{D - D_0}$	Lattice diffusion ( $D < 0.9$ )
$\frac{270 D_v \Omega P}{kT R^2}$	$\left(\frac{1 - D}{6}\right)^{1/3} (1 - D)^{1/2}$	Lattice diffusion ( $D \geq 0.9$ )
$5.3 \frac{\epsilon_0}{\sigma^n} P$	$\frac{(D^2 D_0)^{1/3} (D - D_0)^{1/2}}{[9 D^2 (D - D_0)]^n}$	Power-law creep ( $D < 0.9$ )
$\frac{3}{2} \left(\frac{\epsilon_0}{\sigma_0^n}\right) \left(\frac{3}{2n} P\right)^n$	$\frac{D (1 - D)}{(1 - (1 - D)^{1/n})^n}$	Power-law creep ( $D \geq 0.9$ )

Figure 1.23 : Equations de frittage pour chaque mécanisme intervenant lors d'un frittage CIC, d'après [145]

Les équations données dans la Figure 1.23 permettent de déterminer les mécanismes prépondérants durant le frittage d'une poudre par CIC. L'importance de ces mécanismes dépend de la composition chimique de la poudre, de la distribution granulométrique, de la température et pression appliquées et de la densité relative. La détermination de la « cartographie de frittage » par CIC d'une poudre permet la prévision et l'optimisation de l'ensemble des paramètres de frittage afin d'obtenir une densification finale proche de 100 % [134,136].

## I.5. Conclusion

Une revue bibliographique des phases pouvant être retrouvées à la vue de la composition chimique du Norem02, de ses performances tribologiques et mécaniques ainsi qu'une description des différentes étapes du frittage par CIC a été faite. Les connaissances dont nous disposons sur le Norem02 concernent pour l'essentiel sa microstructure ainsi que ses propriétés mécaniques et tribologiques lorsqu'il est produit par voie fondue (PTAW pour l'essentiel). Il n'existe aucune étude à notre connaissance traitant de l'élaboration du Norem02 par CIC, que ce soit concernant sa microstructure finale ou son comportement lors du frittage. De ce fait, ses performances tribologiques et mécaniques après frittage CIC sont inconnues. Afin d'être en mesure d'améliorer ses performances, il sera important de maîtriser la microstructure finale de l'acier, qui passera d'abord par une maîtrise de son comportement lors d'un cycle de frittage CIC.

## I.6. Références bibliographiques

- [1] Radioactivite - Réacteur à eau pressurisée, <http://www.laradioactivite.com/site/pages/reacteursaeaupressurisee.htm>
- [2] CEA, Les centrales nucléaires dans le monde, Elecnucl. (2019) 76.
- [3] CEA, Le réacteur à eau pressurisée, CEA/Médiathèque. (2016). <http://www.cea.fr/multimedia/Pages/animations/radioactivite/reacteur-a-eau-pressurisee.aspx>
- [4] DOE, DOE Fundamentals handbook nuclear physics and reactor theory, U.S. Department of Energy, Washington, 1993.
- [5] H. Ocken, Reducing the Cobalt Inventory in Light Water Reactors, Nuclear Technology. 68 (1985) 18–28.
- [6] C.B. Bahnet, *et al.* Wear performance and activity reduction effect of Co-free valves in PWR environment, Nuclear Engineering and Design. 231 (2004) 51–65.
- [7] H.H. Heath, Paper 28: Bearings for Nuclear Engineering, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Conference Proceedings. 182 (1967) 449–459.
- [8] K.F. Dufrane, *et al.* Measurements of wear in nuclear components, Wear. 101 (1985) 13–31.
- [9] M.-S. Yim, *et al.* Radiation dose management in nuclear power plants, Progress in Nuclear Energy. 39 (2001)
- [10] J. Vikstroem, Galling resistance of hardfacing alloys replacing Stellite, Wear. 179 (1994) 143–146.
- [11] H. Ocken, The galling wear resistance of new iron-base hardfacing alloys: a comparison with established cobalt-and nickel-base alloys, Surface and Coatings Technology. 76 (1995) 456–461.
- [12] G. Beaurin, *et al.* Microstructural and mechanical properties evolutions of plasma transferred arc deposited Norem02 hardfacing alloy at high temperature, Materials Science and Engineering: A. 528 (2011) 5096–5105.
- [13] P. Fauchais, Plasmas thermiques aux puissances inférieures à 400 kW : applications, Editions Techniques de l'Ingénieur. D2825 (2008) 17.
- [14] D.J. Branagan, *et al.* High toughness high hardness iron based PTAW weld materials, Materials Science and Engineering: A. 428 (2006) 116–123.
- [15] A. Gatto, *et al.* Plasma Transferred Arc deposition of powdered high performances alloys: process parameters optimisation as a function of alloy and geometrical configuration, Surface and Coatings Technology. 187 (2004) 265–271.
- [16] V. Vergara, *et al.* Hardfacing by Plasma Transferred Arc Process, in: W. Sudnik (Ed.), Arc Welding, InTech,
- [17] J.-K. Kim, *et al.* The temperature dependence of the wear resistance of iron-base NOREM 02 hardfacing alloy, Wear. 237 (2000) 217–222.
- [18] P. Acosta, *et al.* Microstructural characterization of an ultrahigh carbon and boron tool steel processed by different routes, Materials Science and Engineering: A. 206 (1996) 194–200.
- [19] G. Lauvstad, *et al.* Resistance Toward Hydrogen-Induced Stress Cracking of Hot Isostatically Pressed Duplex Stainless Steels Under Cathodic Protection, CORROSION. 66 (2010) 115004-115004–13.
- [20] P. Karlsson, *et al.* Influence of work material proof stress and tool steel microstructure on galling initiation and critical contact pressure, Tribology International. 60 (2013) 104–110.
- [21] S.-H. Chang, *et al.* Effects of mechanical properties on precipitation hardening stainless steel by selective laser melting, hot isostatic pressing, solid-solution and aging treatments, Powder Metallurgy. (2019) 1–8.
- [22] V.L. Ratia, *et al.* The effect of temperature on sliding wear of self-mated HIPed Stellite 6 in a simulated PWR water environment, Wear. 420–421 (2019) 215–225..
- [23] U. Malayoglu, *et al.* Comparing the performance of HIPed and Cast Stellite 6 alloy in liquid–solid slurries, Wear. 255 (2003) 181–194.
- [24] S.V. Ageev, *et al.* Hot Isostatic Pressing of Metal Powders, Metallurgist. 59 (2015) 647–652.
- [25] G. Vadolia, *et al.* SURVEY ON HOT ISOSTATIC PRESSING TECHNIQUE FOR DEVELOPMENT OF TOKAMAK COMPONENTS, (n.d.) 12.
- [26] H.V. Atkinson, *et al.* Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview, Metallurgical and Materials Transactions A. 31 (2000) 2981–3000.
- [27] J. Lu, Traitements de surface mécaniques - Effets sur les matériaux, Editions Techniques de l'Ingénieur (2006) 21.
- [28] A. Proner, Revêtements par projection thermique, Editions Techniques de l'Ingénieur (1999) 25.

- [29] J.-P. MATHIEU, Revêtements durs en Norem02 : Simulation appliquée aux appareils de robinetterie des centrales nucléaires, (2013).
- [30] A. Naka, *et al.* Effect of microstructure of low-carbon steels on frictional and wear behaviour, *Tribology International*. 93 (2016) 696–701.
- [31] S. Turenne, *et al.* Matrix microstructure effect on the abrasion wear resistance of high-chromium white cast iron, *Journal of Materials Science*. 24 (1989) 3021–3028.
- [32] C.-M. Lin, *et al.* Hardness, toughness and cracking systems of primary (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides in high-carbon Cr-based alloys by indentation, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 5038–5043.
- [33] E. Hegelmann, *et al.* Improvement of Wear and Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel by Combined Treatment Using Electron Beam Cladding and Subsequent Gas Nitrocarburizing, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 1900365.
- [34] L. Bourithis, *et al.* Comparison of wear properties of tool steels AISI D2 and O1 with the same hardness, *Tribology International*. 39 (2006) 479–489.
- [35] R.S. Roy, *et al.* Improved sliding wear-resistance of alumina with sub-micron grain size: A comparison with coarser grained material, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 4737–4743.
- [36] Cobalt Institute, Cobalt Institute, (2019). <https://www.cobaltinstitute.org/> (accessed February 19, 2020).
- [37] E. Baumann, *et al.* The EPR: A clear step forward in dose reduction and radiation protection, *Nuclear Engineering and Design*. 236 (2006) 1720–1727.
- [38] I. Inglis, *et al.* Performance of wear-resistant iron base hardfacing alloys in valves operating under prototypical pressurized water reactor conditions, *Surface and Coatings Technology*. 53 (1992) 101–106.
- [39] B.V. Cockeram, *et al.* Laboratory galling tests of several commercial cobalt-free weld hardfacing alloys, *Surface and Coatings Technology*. (1997) 495–500.
- [40] L. Cachon, *et al.* Tribological qualification of cobalt-free coatings for pressurized water reactor primary-circuit gate valve applications, *Surface and Coatings Technology*. 85 (1996) 163–169.
- [41] G. Beaurin, Simulation et étude expérimentale des contraintes résiduelles dans les dépôts durs en Norem des matériels de robinetterie, INSA Lyon, 2012.
- [42] E. Folkhard, *Welding metallurgy of stainless steels.*, Springer, 2013.
- [43] G. Murry, *Aciers. Généralités*, Editions Techniques de l'Ingénieur. M300 (1993) 34.
- [44] G. Murry, *Transformations dans les aciers*, Editions Techniques de l'Ingénieur. M1115 (1998) 62.
- [45] W.F. Hosford, *Iron and steel*, Cambridge University Press, New York, 2012.
- [46] N.R. Baddoo, *Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities*, *Journal of Constructional Steel Research*. 64 (2008) 1199–1206.
- [47] J.-Y. Maetz, *Évolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement*, INSA Lyon, 2014.
- [48] M. Knyazeva, *et al.* Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2 (2013) 113–121.
- [49] T. Sourmail, *Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels*, *Materials Science and Technology*. 17 (2001) 1–14.
- [50] B.V. Cockeram, *Some observations of the influence of  $\delta$ -ferrite content on the hardness, galling resistance, and fracture toughness of selected commercially available iron-based hardfacing alloys*, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 33 (2002) 3403–3419.
- [51] R. Lévêque, *Aciers à outils - Composition chimique et structure*, Editions Techniques de l'Ingénieur. M4585 (2013) 19.
- [52] P.A. Manohar, *et al.* Five Decades of the Zener Equation, *ISIJ International*. 38 (1998) 913–924.
- [53] S. Xu, *et al.* Nickel in Structural Alloys, *CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY*. 41 (2002) 219–230.
- [54] J.H. Kim *et al.* The effects of nickel and carbon concentrations on the wear resistance of Fe–Ni–C austenitic alloys, *Wear*. 266 (2009) 1137–1140.
- [55] S. Imurai, *et al.* Effects of Mo on microstructure of as-cast 28wt.% Cr–2.6wt.% C–(0–10) wt.% Mo irons, *Materials Characterization*. 90 (2014) 99–112.
- [56] K. Wiczerzak, *et al.* Formation of eutectic carbides in Fe–Cr–Mo–C alloy during non-equilibrium crystallization, *Materials & Design*. 94 (2016) 61–68.
- [57] C.-O.A. Olsson, *et al.* Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1093–1104.

- [58] A. Dalmau, *et al.* Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal, *Tribology International*. 121 (2018) 167–179.
- [59] N.I. Medvedeva, *et al.* Stability of binary and ternary M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides from first principles, *Computational Materials Science*. 96 (2015) 159–164.
- [60] J.H. Kim, *et al.* The effects of Mn and B on the cavitation erosion resistance of austenitic Fe-base hardfacing alloys, *Materials Science and Engineering: A*. 477 (2008) 204–207.
- [61] J. Kim, *et al.* The effect of manganese on the strain-induced martensitic transformation and high temperature wear resistance of Fe±20Cr±1C±1Si hardfacing alloy, *Journal of Nuclear Materials*. (2001) 7.
- [62] M. Godec, *et al.* Coarsening behaviour of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides in creep-resistant steel exposed to high temperatures, *Sci Rep*. 6 (2016) 29734.
- [63] D.M. Escriba, *et al.* Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel, *Materials Characterization*. 60 (2009) 1214–1219.
- [64] J. Michalska, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel, *Materials Characterization*. 56 (2006) 355–362.
- [65] C.-C. Hsieh, *et al.* Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels, *ISRN Metallurgy*. 2012 (2012) 1–16.
- [66] J.-O. Nilsson, Super duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*. 8 (1992) 685–700.
- [67] M. Knyazeva, *et al.* Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides, *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2 (2013) 343–351.
- [68] M.H. Lewis, Precipitation of (Fe, Cr) sigma phase from austenite, *Acta Metallurgica*. 14 (1966) 1421–1428.
- [69] B. Weiss, *et al.* Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *MT*. 3 (1972) 851–866.
- [70] C. Lee, *et al.* Influence of Si on sigma phase precipitation and pitting corrosion in superaustenitic stainless steel weld metal, *Materials Chemistry and Physics*. 207 (2018) 91–97.
- [71] A.A. Guimarães, *et al.* Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions, *Journal of Materials Processing Technology*. 155–156 (2004) 1681–1689.
- [72] H. Sahlaoui, *et al.* Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results, *Materials Science and Engineering: A*. 372 (2004) 98–108.
- [73] P. Paulraj, *et al.* Effect of intermetallic phases on corrosion behavior and mechanical properties of duplex stainless steel and super-duplex stainless steel, *Adv. Sci. Technol. Res. J*. 9 (2015) 87–105.
- [74] N. Llorca-Isern, *et al.* Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels, *Materials Characterization*. 112 (2016) 20–29.
- [75] S.-H. Jeon, *et al.* Effects of inclusions on the precipitation of chi phases and intergranular corrosion resistance of hyper duplex stainless steel, *Corrosion Science*. 87 (2014) 1–5.
- [76] V.S. Moura, *et al.* Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803, *Materials Characterization*. 59 (2008) 1127–1132.
- [77] D.M.E. Villanueva, *et al.* Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex, *Materials Science and Technology*. 22 (2006) 1098–1104.
- [78] C.-J. Park, *et al.* Influences of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized corrosion and embrittlement in 29% Cr ferritic stainless steels, *Materials Science and Engineering: A*. 418 (2006) 211–217.
- [79] P. Poupeau, *Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires*, Editions Techniques de l'Ingénieur. M70 (1987) 114.
- [80] J. Wan, *et al.* The Kinetic diagram of sigma phase and its precipitation hardening effect on 15Cr-2Ni duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 711 (2018) 571–578.
- [81] J. Barcik, The Kinetics of Sigma-Phase Precipitation in AISI 310 and AISI 316 Steels, *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*. 14 (1983) 635–641.
- [82] J. Barcik, Mechanism of sigma-phase precipitation in Cr-N i austenitic steels, *Materials Science and Technology*. 4 (1988) 5–15.
- [83] M. Pohl, *et al.* Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel, *Materials Characterization*. 58 (2007) 65–71.
- [84] Y.S. Sato, *et al.* Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal, *Scripta Materialia*. 40 (1999) 659–663.
- [85] M.H. Lewis, *et al.* Precipitation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in austenitic steels, *Acta Metallurgica*. 13 (1965) 1159–1168.



- [86] E.J. Chun, *et al.* Precipitation of sigma and chi phases in  $\delta$ -ferrite of Type 316FR weld metals, *Materials Characterization*. 86 (2013) 152–166.
- [87] S.-M. Yang, *et al.* Microstructural characterization of  $\delta/\gamma/\sigma/\gamma_2/\chi$  phases in silver-doped 2205 duplex stainless steel under 800°C aging, *Journal of Alloys and Compounds*. 633 (2015) 48–53.
- [88] M. Roussel, *et al.* Influence of solidification induced composition gradients on carbide precipitation in FeNiCr heat resistant steels, *Materialia*. (2018).
- [89] K. Wang, *et al.* Formation of core (M7C3)-shell (M23C6) structured carbides in white cast irons: A thermo-kinetic analysis, *Computational Materials Science*. 154 (2018) 111–121.
- [90] M. Godec, *et al.* Surface and Bulk Carbide Transformations in High-Speed Steel, *Scientific Reports*. 5 (2015).
- [91] P. Tao, *et al.* Evolution and Coarsening of Carbides in 2. 25Cr-1Mo Steel Weld Metal During High Temperature Tempering, *Journal of Iron and Steel Research, International*. 17 (2010) 74–78.
- [92] F.R. Beckitt, *et al.* THE SHAPE AND MECHANISM OF FORMATION OF M23C6 CARBIDE IN AUSTENITE, *Acta Metallurgica*. 15 (1967) 113–129.
- [93] H.U. Hong, *et al.* Correlation of the M23C6 precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 318 (2001) 285–292.
- [94] A. Inoue, *et al.* Carbide Reactions (M3C $\rightarrow$ M7O3 $\rightarrow$ M23O6 $\rightarrow$ M6C) During Tempering of Rapidly Solidified High Carbon Cr-W and Cr-Mo Steels, *Metallurgical Transactions A*. 11A (1980) 9.
- [95] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*, Elsevier, 1987.
- [96] D.H.E. Persson, *et al.* Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem 02 and Stellite 21, *Wear*. 255 (2003) 498–503.
- [97] N.-R. Park, *et al.* Wear characteristics of Stellite6 and NOREM02 hardfaced SKD61 hot working tool steel at the elevated temperature, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 15 (2014) 2549–2558.
- [98] K.-Y. Lee, *et al.* Sliding wear behavior of hardfacing alloys in a pressurized water environment, *Wear*. 262 (2007) 845–849.
- [99] T. Yonezawa, *et al.* The Effect of Chemical Composition and Heat Treatment Conditions on Stacking Fault Energy for Fe-Cr-Ni Austenitic Stainless Steel, *Metall and Mat Trans A*. 44 (2013) 5884–5896.
- [100] X.-B. Liu, *et al.* High temperature wear and corrosion resistance of Co-free Ni-based alloy coatings on nuclear valve sealing surfaces, *Nuclear Engineering and Design*. 241 (2011) 4924–4928.
- [101] B.V. Cockeram, Corrosion Resistance and Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Testing of Some Iron-Based Hardfacing Alloys, *CORROSION*. 56 (2000) 849–859.
- [102] O.O. de Araújo Filho, *et al.* Secondary Hardening of an AISI M3:2 High Speed Steel Sinter 23 Hot Isostatic Pressed, *MSF*. 899 (2017) 361–365.
- [103] M.A. Ashworth, *et al.* Microstructure and property relationships in hiped Stellite powders, *Powder Metallurgy*. 42 (1999) 243–249.
- [104] G.A. Fontalvo, *et al.* Microstructural aspects determining the adhesive wear of tool steels, *Wear*. 260 (2006) 1028–1034.
- [105] D. Bernache-Assollant, *et al.* Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide, Editions Techniques de l'Ingénieur. AF6620 (2005) 25.
- [106] M.H. Bocanegra-Bernal, Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, *Journal of Materials Science*. 39 (2004) 6399–6420.
- [107] R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models, *Journal of Applied Physics*. 32 (1961) 787–792.
- [108] S.Y. Gomez, *et al.* Predicting powder densification during sintering, *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 1736–1741.
- [109] R.G. Frey, *et al.* Compaction Behavior of Spray-Dried Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*. 67 (1984) 199–203.
- [110] S.-J.L. Kang, *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [111] R.L. Coble, Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces, *Journal of Applied Physics*. 41 (1970) 4798–4807.
- [112] E. Arzt, The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders, *Acta Metallurgica*. 30 (1982) 1883–1890
- [113] R.L. Coble, A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials, *Journal of Applied Physics*. 34 (1963) 1679–1682.
- [114] H. Djohari, *et al.* Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion, *Chemical Engineering Science*. 64 (2009) 3799–3809.

- [115] S.-J.L. Kang, *et al.* Sintering kinetics at final stage sintering: model calculation and map construction, *Acta Materialia*. 52 (2004) 4573–4578.
- [116] B. Lautrup, *Physics of Continuous Matter : Exotic and Everyday Phenomena in the Macroscopic World*, CRC Press, 2011.
- [117] E. Rigal, *Compression isostatique à chaud*, Editions Techniques de l'Ingénieur. M3310 (2017) 21.
- [118] A.G. Padalko, *et al.* Transformation in metal materials during hot isostatic pressing, *Inorg Mater.* 48 (2012) 1226–1242.
- [119] A. Eklund, *et al.* Heat treatment of PM parts by Hot Isostatic Pressing, *Metal Powder Report*. (2018).
- [120] A. Angré, *et al.* Phase transformation under isostatic pressure in HIP, *Powder Metallurgy*. 60 (2017) 167–174.
- [121] A. Zouaghi, *Étude de la compaction isostatique à chaud de l'acier inox 316L: Modélisation numérique à l'échelle mésoscopique et caractérisation expérimentale*, École nationale supérieure des mines de Paris Mécanique Numérique, 2013.
- [122] A.G. Beresnev, Effect of hot isostatic pressing on the structure and properties of cast polycrystalline gas-turbine blades made of nickel superalloys, *Russ. Metall.* 2012 (2012) 396–403.
- [123] European Powder Metallurgy Association (EPMA) - European Hot Isostatic Pressing Group (EuroHIP), (n.d.). <https://www.epma.com/european-hot-isostatic-pressing-group>
- [124] A. Weddeling, *et al.* Energy and time saving processing: A combination of hot isostatic pressing and heat treatment, *Metal Powder Report*. 72 (2017) 345–348.
- [125] I. Gibson, *et al.* *Additive Manufacturing Technologies*, Springer US, Boston, MA, 2010.
- [126] E. Bassini, *et al.* Influence of solutioning on microstructure and hardness of hot isostatically pressed Astroloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 723 (2017) 1082–1090.
- [127] W. Tillmann, *et al.* Hot isostatic pressing of IN718 components manufactured by selective laser melting, *Additive Manufacturing*. 13 (2017) 93–102.
- [128] M.L. Montero-Sistiaga, *et al.* Microstructure evolution of 316L produced by HP-SLM (high power selective laser melting), *Additive Manufacturing*. 23 (2018) 402–410.
- [129] C. Tornberg, *et al.* NEW OPTIMISED MANUFACTURING ROUTE FOR PM TOOL STEELS AND HIGH SPEED STEELS, 6TH INTERNATIONAL TOOLING CONFERENCE. (2009) 14.
- [130] K.S. Kumar, *et al.* Powder metallurgy T15 tool steel: Part I. Characterization of powder and hot isostatically pressed material, *MTA*. 22 (1991) 2733–2745.
- [131] H. Hahn, *et al.* The effect of pressure on grain growth and boundary mobility, *Scripta Metallurgica*. 13 (1979) 3–6.
- [132] J.I. San Martin, *et al.* Avoiding Grain Growth during the Supersolidus Sintering of High Speed Steels, *MSF*. 113–115 (1993) 269–274.
- [133] E. Arzt, *et al.* Practical applications of hot isostatic Pressing diagrams: Four case studies, *MTA*. 14 (1983) 211–221.
- [134] H.F. Fischmeister, *et al.* Particle Deformation and Sliding During Compaction of Spherical Powders: A Study by Quantitative Metallography, *Powder Metallurgy*. 21 (1978) 179–187.
- [135] A.S. Helle, *et al.* Hot-isostatic pressing diagrams: new developments, *Acta Metallurgica*. 33 (1985) 2163–2174.
- [136] G. Murry, *Aciers résistant au fluage*, (1999) 24.
- [137] G. Saada, *État métallique - Déformation plastique*, (2017) 28.
- [138] H.M. Chung, *et al.* KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL AGING EMBRITTLEMENT OF DUPLEX STAINLESS STEELS, 32.
- [139] H.S. Kim, Densification mechanisms during hot isostatic pressing of stainless steel powder compacts, *Journal of Materials Processing Technology*. (2002) 4.
- [140] C. Herring, Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid, *Journal of Applied Physics*. 21 (1950) 437–445.
- [141] E. Tsitsiris, *et al.* Modélisation du fluage par diffusion dans une céramique poreuse, (2011) 6.
- [142] M. Koizumi, *Japan Research Association of Isostatic Pressing and Processing*, eds., *Hot isostatic pressing: theory and applications: proceedings of the third international conference*, Osaka, Japan, 10-14 June 1991, Elsevier Applied Science, London ; New York, 1992.
- [143] H.C. Yang, *et al.* Creep densification behavior of micro and nano metal powder: Grain size-dependent model, *Acta Materialia*. 54 (2006) 3779–3790.
- [144] W.-B. Li *et al.* On densification and shape change during hot isostatic pressing, *Acta Metallurgica*. 35 (1987) 2831–2842.
- [145] S.V. Nair, *et al.* Densification mechanism maps for hot isostatic pressing (HIP) of unequal sized particles, *Metallurgical Transactions A*. 18 (1987) 97–107.



## Chapitre II : techniques expérimentales

II.1 La compaction isostatique à chaud (CIC).....	52
II.1.1 Dimensions et remplissage des conteneurs.....	52
II.1.2. Description de la machine de CIC .....	54
II.1.3. Essais de frittage .....	55
II.1.2.3. Cycle de frittage complet.....	56
II.1.2.4. Cycles de frittage interrompus .....	57
II.1.2.5. Cycle de frittage sous vide .....	57
II.2 Outils de caractérisation .....	57
II.2.1. Caractérisations structurales, morphologiques et élémentaires.....	57
II.2.1.1. Préparation métallographique.....	57
II.2.1.2. Diffraction des rayons X.....	57
II.1.2.3. Microscopie électronique à balayage .....	58
II.1.2.3.1. Observations microstructurales et analyses élémentaires.....	58
II.1.2.3.2. Répartitions des phases et cartographies d'orientations .....	58
II.1.2.4. Microscopie électronique en transmission.....	59
II.1.2.5. Spectroscopie de photoélectrons X .....	59
II.1.2.6. Spectroscopie de masse d'ions secondaires .....	60
II.2.2. Caractérisations mécaniques.....	60
II.2.2.1. Mesures de dureté.....	60
II.2.2.2. Essais tribologiques.....	60
II.2.2.3. Essais de traction .....	62
II.2.2.4. Essais de résilience.....	63
II.3. Référence bibliographique .....	64

## Chapitre II : techniques expérimentales

### II.1 La compaction isostatique à chaud (CIC)

#### II.1.1 Dimensions et remplissage des conteneurs

L'utilisation de la technologie CIC nécessite l'emploi d'un conteneur renfermant la poudre à fritter et capable de se déformer plastiquement sans se fissurer sous l'effet de la température et de la pression [1]. Tous les conteneurs utilisés pour les essais de frittage réalisés dans le cadre de ce travail de thèse possèdent une forme cylindrique. Le matériau constituant le corps du cylindre est le 304L, un acier austénitique inoxydable avec une composition proche de celle de l'acier 316L utilisé dans l'industrie nucléaire comme matière première de robinetterie. En revanche, les tubes pour le remplissage et la mise sous vide (queusots), soudés sur le couvercle supérieur du conteneur, sont en 316L. La composition massique des deux aciers est donnée dans le tableau 2.1 ci-dessous :

% massique	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Fe
<b>304L</b>	0.03	1	2	17,5 – 18,5	/	8 – 10,5	Bal.
<b>316L</b>	0.03	1	2	16,5 – 18,5	2 – 2,5	10 – 12,5	Bal.

Tableau 2.1 : composition massique des aciers 304L et 316L (selon la norme NF – 10088-1).

La Figure 2.1 présente le schéma avec les dimensions du conteneur utilisé pour le cycle de frittage complet (toutes les dimensions sont en mm).

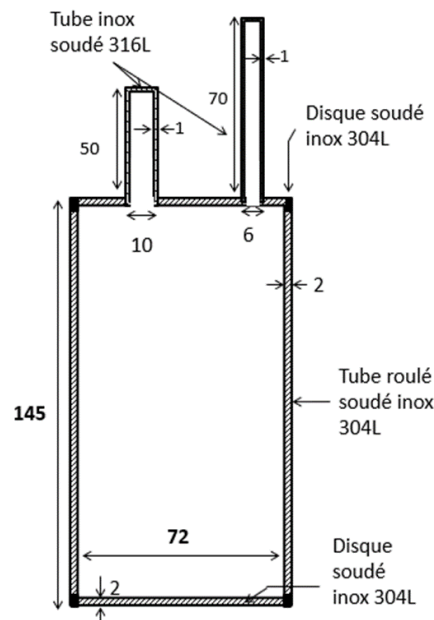


Figure 2.1 : Schéma en vue transversale du conteneur utilisé pour le cycle de frittage complet.

Le volume du cylindre (hors queusots) est de 574,1 cm<sup>3</sup>. Le remplissage d'un tel conteneur nécessite environ 3 kg de poudre de Norem02. La quantité de matière ainsi frittée offre la

possibilité d'usiner des éprouvettes de traction et de résilience afin de caractériser mécaniquement le matériau après frittage.  
Des essais de CIC interrompus ont été réalisés ; les dimensions des cylindres sont présentées Figure 2.2 (toutes les dimensions sont en mm).

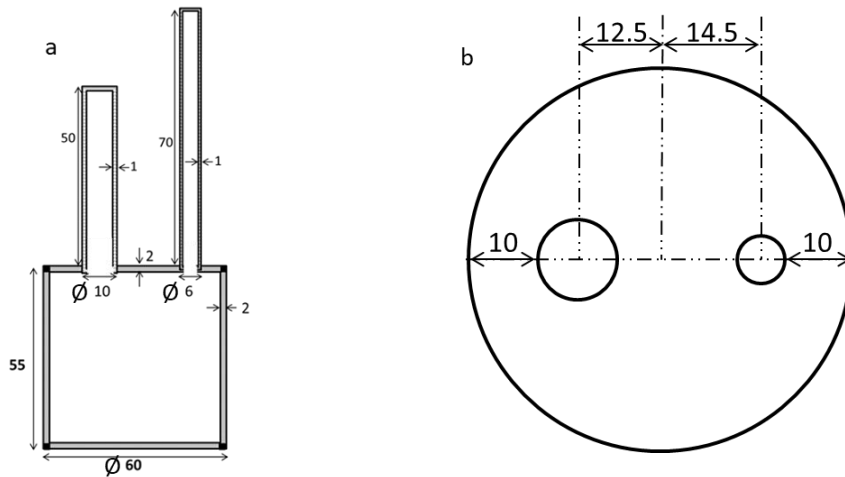


Figure 2.2 : Schéma des conteneurs pour les essais de frittage interrompus ; (a) vue transversale et (b) vue du dessus.

Le cylindre présente un volume de  $125,5 \text{ cm}^3$  (hors queusots) et nécessite environ 650g de poudre pour le remplissage.

La Figure 2.3 montre le schéma du dispositif de remplissage des conteneurs. Le conteneur est posé et maintenu sur un socle vibrant (marque 1 sur la Figure 2.3) permettant de faire vibrer le cylindre simultanément à son remplissage. Les vibrations permettent, d'une part, de tasser la poudre dans le conteneur (vibration à forte amplitude) et, d'autre part, d'améliorer et d'homogénéiser la répartition de la poudre (vibration à faible amplitude). Les cycles de vibration à forte et à faible amplitude sont alternés jusqu'au moment où il n'est plus possible de remplir le conteneur. La buse de répartition (marque 2) est alimentée par une trémie vibrante (marque 3) qui permet l'écoulement régulier de la poudre. La forme de la buse de répartition permet d'adapter le dispositif à des conteneurs de géométrie complexe pouvant présenter plusieurs tubes de remplissage. La buse est reliée au(x) tube(s) par un tuyau en plastique.



Figure 2.3 : Schéma du système de remplissage des conteneurs.

A la fin de l'étape de remplissage, la compacité, qui correspond au rapport entre le volume de poudre et le volume du conteneur, doit être la plus élevée possible. Idéalement, elle doit se situer aux alentours de 70 %, avec un minimum de 60 %. L'objectif est de se rapprocher le plus possible de la densité tassée maximale théorique qui est de 74 % dans le cas des poudres métalliques [1].

Une fois le remplissage terminé, le conteneur est mis sous vide primaire à 400 °C pendant 48 heures. Cette étape permet, d'une part, de réduire la quantité de gaz emprisonné entre les particules de poudres et, d'autre part, d'évacuer la plupart des espèces chimiques pouvant polluer la surface des particules et du conteneur.

### II.1.2. Description de la machine de CIC

L'équipement utilisé pour la CIC est une presse isostatique Quintus-QIH15L-URC, pouvant atteindre une température et une pression maximales de 2000 °C et de 200 MPa respectivement.

Comme présenté Figure 2.4, l'enceinte CIC est constituée d'une zone chaude (délimitée par les traits rouges) contenant des résistances chauffantes en graphite, deux thermocouples (une dans la partie supérieure et l'autre dans la partie inférieure), ainsi que jusqu'à trois compartiments superposables en carbone graphite où les échantillons peuvent être déposés. Des plaques en céramique (le plus souvent en alumine) sont placées sous le conteneur afin d'éviter tout contact direct avec le carbone graphite susceptible de provoquer une carburation du conteneur, voire de la poudre. Le conteneur est placé à proximité du thermocouple afin de suivre le plus précisément possible l'évolution de la température durant les cycles.

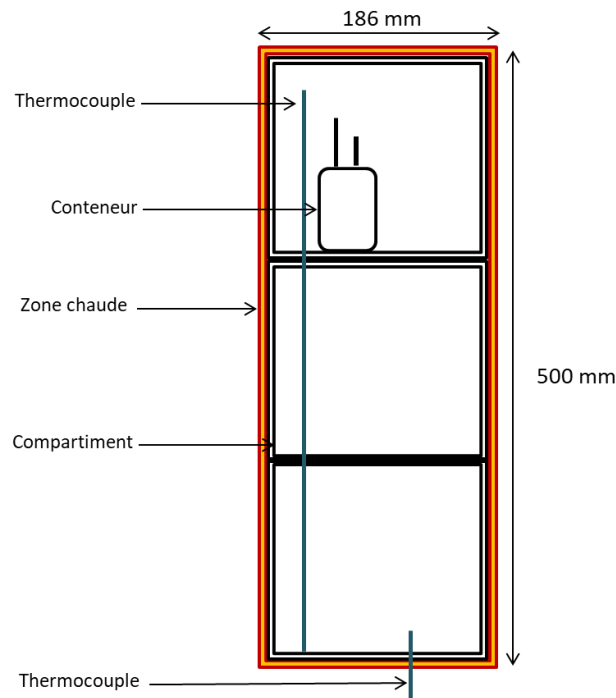


Figure 2.4 : Schéma de l'intérieur de l'enceinte CIC et position du conteneur par rapport aux thermocouples.

Dans la zone chaude, la pression souhaitée est atteinte par l'injection et le chauffage d'argon selon la loi de Van der Waals [1]:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

P est la pression du gaz en Pa, n la quantité de matière en mole, V le volume occupé par le gaz en m<sup>3</sup>, T la température du milieu en Kelvin et a et b sont des constantes qui valent respectivement pour l'argon 0,136 m<sup>6</sup>.mol<sup>-2</sup>.Pa et 3,22.10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.

A titre d'exemple, un volume de 1 m<sup>3</sup> d'argon sous 10 MPa à 20 °C contient 4470 moles de gaz qui, après chauffage isochore à 1000 °C, atteignent une pression de 52,5 MPa. Par comparaison, un gaz suivant la loi des gaz parfaits, atteint une pression de 47,3 MPa dans les mêmes conditions. Durant un cycle de CIC, environ la moitié de la pression souhaitée est atteinte par la seule montée en température, l'autre moitié par l'injection progressive de gaz. L'équipement utilisé dans le cadre de la thèse possède deux réserves d'argon séparées, l'une contenant du gaz vierge et l'autre du gaz déjà utilisé. Ce dernier gaz provient de la récupération de l'argon à la fin d'un cycle de CIC ; son taux d'argon est donc légèrement plus faible que celui du gaz vierge et il est susceptible de contenir, en faible quantité, des éléments polluants tels que l'oxygène. Dans le présent travail, les cycles de frittage ont été réalisés à l'aide de ce gaz de réserve. Le risque de contamination de la poudre demeure faible, car elle est isolée de l'environnement de l'enceinte par le conteneur. De plus, la proportion des polluants contenus dans le gaz de récupération est trop faible pour altérer le comportement de l'argon à haute température.

### II.1.3. Essais de frittage



### II.1.2.3. Cycle de frittage complet

Le tableau 2.2 ci-dessous présente les paramètres utilisés pour un cycle CIC complet de la poudre de Norem02 :

<b>Température (°C)</b>	1100
<b>Pression (MPa)</b>	120
<b>Temps de palier</b>	3 heures
<b>Vitesse de chauffage</b>	6 °C/min
<b>Refroidissement</b>	Naturel (four coupé)

Tableau 2.2 : paramètres de frittage pour un cycle CIC complet.

Les paramètres de ce cycle diffèrent de ceux couramment employés pour ce type d'acier, généralement fritté à une température de 1200 °C sous une pression proche de 100 MPa pendant 3 à 4 heures, avec des vitesses de montée en température allant de 10 à 20°C/min [2]. Dans le cas du Norem02, la réduction de la température de frittage s'explique par la nécessité de limiter le risque de coalescence des carbures de chrome qui est important pour des températures proches de 1200 °C, comme cela a pu être montré par une étude préliminaire à ce travail de thèse. Par conséquent, il a été décidé d'utiliser une pression plus élevée afin de compenser l'effet néfaste d'une diminution de température appliquée sur la densification. La vitesse de montée en température a aussi été réduite par rapport à un cycle classique et la durée de maintien à température et pression maximales est de 3h. L'évolution de la température et de la pression en fonction du temps durant un cycle de frittage complet est illustrée Figure 2.5.

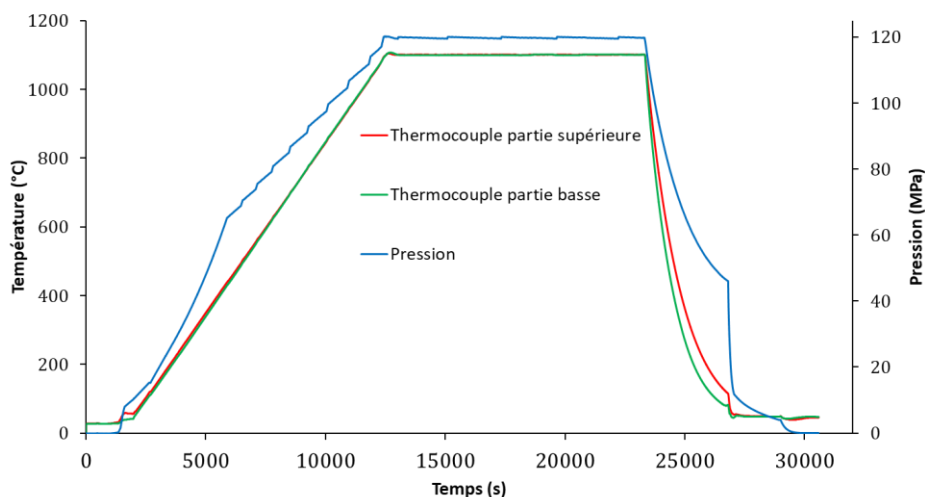


Figure 2.5 : Evolution de la température et de la pression en fonction du temps lors du cycle CIC appliqué au Norem02.

On peut observer que l'écart de température entre les deux thermocouples (inférieur et supérieur) est très faible, surtout durant la montée en température et le palier isotherme, ce qui indique une répartition homogène de la température dans l'enceinte.

#### *II.1.2.4. Cycles de frittage interrompus*

Afin d'étudier les mécanismes de densification ainsi que les évolutions microstructurales et les transformations de phases de la poudre de Norem02 lors d'un frittage CIC, des essais de frittage interrompus à différentes températures et/ou différents temps de palier ont été réalisés. Un essai interrompu consiste à arrêter un cycle de frittage complet à la température et/ou au moment souhaités, en passant directement à l'étape de refroidissement.

Dans le cadre de ce travail de thèse des essais interrompus ont été réalisés à 800, 900, 950, 1000, 1050 et 1100 °C. De plus, 1 et 2 heures de maintien isotherme à 1100 °C ont été testées. Dans le cas où les essais de frittage ont été interrompus durant la rampe de montée en température, le cycle a été arrêté dès que la température visée était affichée sur le thermocouple supérieur.

#### *II.1.2.5. Cycle de frittage sous vide*

Afin d'évaluer le rôle de la pression sur les transformations de phases de la poudre de Norem02, un essai de frittage sous vide a été réalisé dans les mêmes conditions que pour un cycle complet (cf. tableau 2.2), mais sans application de pression. Cet essai a été réalisé dans une thermo-balance NETZSCH STA 449C Jupiter. Bien que les effets de la pression sur l'évolution de la microstructure soient connus [3-5], avec notamment une augmentation de la vitesse de densification, l'influence de la pression sur les transformations cristallographiques est moins reportée dans la littérature.

## II.2 Outils de caractérisation

### II.2.1. Caractérisations structurales, morphologiques et élémentaires

#### *II.2.1.1. Préparation métallographique*

Préalablement à leur caractérisation, tous les échantillons ont été polis avec du papier abrasif jusqu'au grade P4000, suivi d'une finition avec une solution diamantée de 3 µm, puis avec un mélange 50/50 de solution diamantée 1 µm et silice colloïdale 30 nm et enfin une superfinition à la silice colloïdale 30 nm a été appliquée. La suspension de silice colloïdale attaque légèrement la surface de l'acier, permettant de mettre en évidence le contraste d'orientation entre les grains lors des observations MEB et d'améliorer la diffraction lors des analyses par EBSD.

#### *II.2.1.2. Diffraction des rayons X*

La technique de diffraction des rayons X (DRX) a principalement été employée pour détecter les phases à cœur des matériaux frittés. Les analyses ont été effectuées avec le diffractomètre D8 Advance de Brüker, couplé avec un détecteur LYNXE. Le rayonnement X est obtenu avec une cathode de cuivre, dont la  $K\alpha_1$  est égale à 0,154056 nm.

### II.1.2.3. Microscopie électronique à balayage

#### II.1.2.3.1. Observations microstructurales et analyses élémentaires

Les analyses morphologiques de la poudre et des échantillons frittés, à cœur et aux interfaces avec le conteneur, ont été réalisées à l'aide des microscopes électroniques à balayage (MEB) à émission de champ (FEG) suivants :

- JEOL JSM-7600F, sous une tension d'accélération de 15 kV et des distances de travail comprise entre 15 et 5 mm ;
- ZEISS Auriga 40, sous une tension d'accélération de 5 kV, une distance de travail de 3 mm et l'utilisation du détecteur d'électrons secondaires de colonne. L'avantage de l'utilisation de basse tension couplée au détecteur d'électrons secondaires de colonne est de collecter une plus forte proportion d'électrons secondaires de type 2 (porteurs de l'information chimique et cristallographique) par rapport aux électrons secondaires de type 1 (porteurs de l'information topographique). La détection en colonne permet également de s'affranchir d'électrons secondaires de type 3 (générateurs de bruit), ce qui rend possible l'obtention d'un contraste chimique avec une résolution spatiale très améliorée par rapport à l'imagerie rétrodiffusée classique. Cet appareil a été utilisé en collaboration avec MM. Julien GUYON et Albert TIDU du laboratoire LE3M de Metz.

Les analyses élémentaires (ponctuelles et cartographies) ont été effectuées à l'aide d'un détecteur EDX de Oxford *Instruments* sous une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail de 15 mm.

Le dosage du carbone à l'interface Norem02/conteneur a été obtenu grâce à une analyse par microsonde de Castaing. L'équipement utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JXA 8530F équipé de cinq spectromètres à dispersion d'onde, opérant sous une tension d'accélération de 15 kV. Ce travail a été réalisé à l'Institut Jean Lamour de Nancy.

#### II.1.2.3.2. Répartitions des phases et cartographies d'orientations

Les analyses par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD de l'anglais *Electron Backscattered Diffraction*) ont permis l'acquisition de cartographies d'orientation et de répartition des phases. L'EBSD est une technique d'analyse MEB permettant d'atteindre des résolutions jusqu'à 20 nm. Le principe de l'EBSD est illustré dans la figure 2.7. Un faisceau d'électrons incident est envoyé sur l'échantillon qui est incliné de 70° par rapport à l'horizontale. Chaque plan cristallin qui se trouve en conditions de Bragg diffracte selon un cône. L'intersection entre un écran de phosphore et ces cônes de diffraction forment des lignes dites lignes de Kikuchi qui vont permettre d'identifier les plans cristallins ainsi que leurs orientations [6,7].

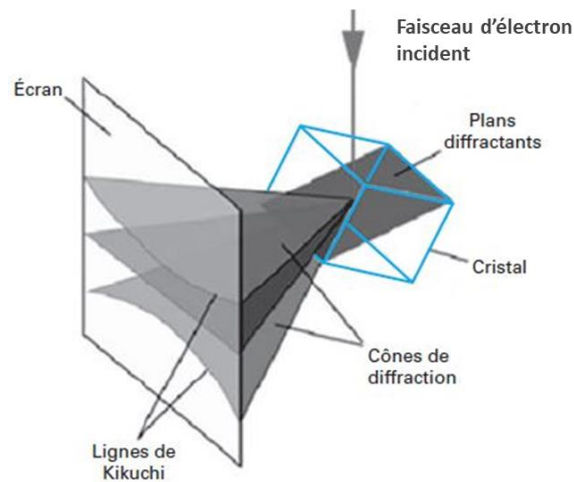


Figure 2.6 : Principe de l'EBSD [6].

Dans le cadre de cette étude, les analyses EBSD ont été réalisées à l'aide d'un MEB JEOL JSM-7600F permettant d'atteindre des résolutions comprises entre 50 et 150 nm, couplé avec un système d'acquisition EDAX-TSL équipé d'une camera *Digiview IV*.

Le traitement des données a été effectué avec le logiciel *OIM Analysis™ V8*.

#### II.1.2.4. Microscopie électronique en transmission

Les caractérisations morphologiques, élémentaires et structurales à l'échelle nanométrique ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (MET). L'appareil utilisé est un JEOL JEM 2100F (FEG HR), équipé d'un système d'analyse Bruker XFlash 5030 qui permet de réaliser les cartographies EDX quand le MET est utilisé en mode balayage (STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy* en anglais). La tension d'accélération de travail est de 200 kV. La résolution ponctuelle est de 0,19 nm et celle de réseau est de 0,1 nm.

Les échantillons sous forme de lames minces ont été préparés avec la méthode FIB (*Focused Ion Beam* ou faisceau d'ions focalisé) par le laboratoire FEMSTO-ST à Besançon. Cette technique consiste à creuser, à l'aide d'un faisceau d'ions Gallium, deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone de l'échantillon que l'on veut prélever et qui constituera la lame mince à faces parallèles. La dimension des lames est de 4  $\mu\text{m}$  x 7  $\mu\text{m}$  x 70 nm.

L'indexation des clichés de diffraction a été réalisée à l'aide du logiciel « *Digital Micrograph* ».

#### II.1.2.5. Spectroscopie de photoélectrons X

L'analyse en extrême surface des particules de poudre a été réalisée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) à l'aide d'un appareil PHY 5000 *VersaProbe*. La technique XPS permet, d'une part, de quantifier les éléments présents en extrême surface et, d'autre part, de mettre en évidence les liaisons chimiques existantes entre les éléments présents dans la zone analysée, ce qui permet de connaître la nature des espèces chimiques présentes (oxydes, sulfures, etc...). La technique XPS permet de détecter tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

La raie de l'orbitale 1s du carbone (284,8 eV) a été utilisée comme référence. La raie  $K\alpha$  monochromatée de l'aluminium (1486,7 eV) a été utilisée comme source des rayons X. Le

diamètre du faisceau incident est de 200  $\mu\text{m}$  et les électrons sont collectés avec un angle d'émergence de 45°.

#### *II.1.2.6. Spectroscopie de masse d'ions secondaires*

Afin de suivre l'évolution de la teneur en carbone à l'interface Norem02/conteneur, des analyses par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS de l'anglais *Secondary Ion Mass Spectrometry*) ont été réalisées. Dans cette technique, la surface de l'échantillon est pulvérisée par un faisceau d'ions primaires ; les ions secondaires ainsi produits sont analysés en masse et en charge.

Les analyses SIMS ont été effectuées au GEMaC de l'Université de Versailles, à l'aide d'un appareil CAMECA IMS 7F. Dans le cadre de ce travail de thèse, un faisceau d'ions primaires  $\text{Cs}^+$  d'intensité 20 nA a bombardé une surface d'échantillon de 200 x 200  $\mu\text{m}^2$  avec un pas de 15  $\mu\text{m}$  sur une longueur de 3mm (1 mm dans le Norem02 et 2 mm dans le conteneur en 304L). L'analyse des éléments (carbone et fer) a été effectuée par suivi des ions positifs ( $^{12}\text{C}^+$  et  $^{56}\text{Fe}^+$ ). Le signal mesuré par SIMS dépend de la concentration de l'élément analysé, mais également d'autres facteurs comme le taux de pulvérisation du matériau, la densité de la cible ou l'environnement chimique. Il est donc très difficile de quantifier les éléments détectés. En revanche, une approche qualitative est possible en comparant l'intensité du signal d'un élément chimique en différents points du même matériau.

### II.2.2. Caractérisations mécaniques

#### *II.2.2.1. Mesures de dureté*

Des essais de microdureté Vickers ont été réalisés avec un appareil Zwick/Roell *Indentec*. La dureté à cœur des échantillons frittés a été déterminée en faisant la moyenne de neuf mesures obtenues avec une charge de 500 g. Les points de mesure ont été obtenus dans une zone délimitée par trois lignes et trois colonnes. L'intervalle entre chaque ligne et chaque colonne était de 250  $\mu\text{m}$  afin d'éviter tout phénomène d'écrouissage pouvant fausser la valeur des points adjacents.

Des profils de dureté ont également été réalisés aux interfaces Norem02/conteneur sur une longueur totale de 3 mm (1,5 mm dans le Norem02 et 1,5 mm dans le conteneur). Des charges de 100 et 500 g ont été utilisées, avec un intervalle entre chaque point de mesure de 100 et 150  $\mu\text{m}$  respectivement.

#### *II.2.2.2. Essais tribologiques*

Les essais de résistance à l'usure ont été effectués à l'ENSAM de Cluny à l'aide d'un appareil *High Temperature Tribometer* (HTT) de Antoon-Paar permettant de réaliser des essais de type « pion sur disque » comme illustré figure 2.8. Ce test permet de caractériser l'usure lors du glissement de deux matériaux l'un contre l'autre.

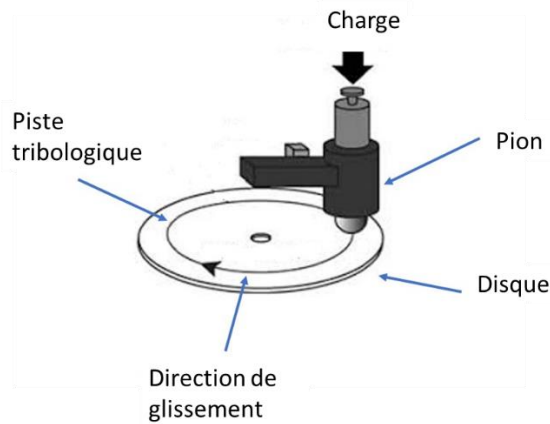


Figure 2.7 : Schéma illustrant le principe d'un tribomètre « pion sur disque » [8].

Le frottement entre les surfaces va entraîner l'apparition d'une force tangentielle qui s'oppose au glissement de la bille sur l'échantillon. Le rapport entre la force tangentielle mesurée et la force normale appliquée sur la bille via la charge permet d'obtenir le coefficient de frottement. Plus la valeur de ce coefficient est élevée, plus le frottement est important.

Les conditions d'essai utilisées dans le cadre de la thèse sont reportées dans le tableau suivant :

Température	20 °C
Atmosphère	Air de laboratoire
Lubrification	Aucune
Bille	Carbure de tungstène
Diamètre de la bille	6 mm
Force ( $F_N$ )	2, 5 et 10 N
Vitesse	3 m.min <sup>-1</sup>
Distance parcourue	100 m

Tableau 2.3 : Conditions expérimentales utilisées lors des essais tribologiques.

Après les essais tribologiques, la surface des échantillons a été observée avec un profilomètre optique Wyko NT1100. A partir des cartographies de surfaces, la profondeur des pistes d'usure a été mesurée à l'aide du logiciel Gwyddion. Pour chaque piste, quatre zones ont été choisies (Figure 2.9) et 1 profil par zone a été mesuré ; une profondeur moyenne a enfin été calculée à partir de la profondeur maximale de chaque profil.

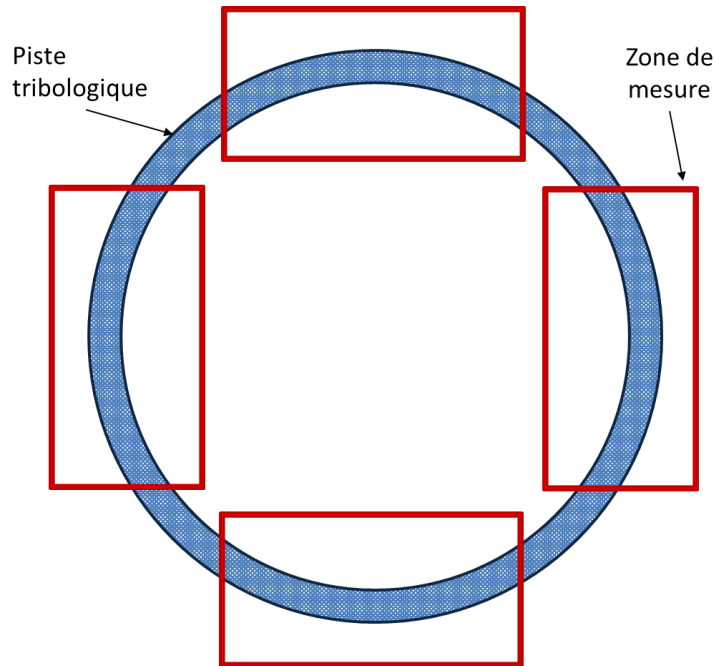


Figure 2.8 : Schéma indiquant le positionnement des zones de mesure dans la piste d'usure

Les profils ainsi obtenus nous ont permis d'obtenir une première appréciation des mécanismes d'usure se produisant pendant les tests.

### II.2.2.3. Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés à l'ENSAM de Cluny à l'aide d'une machine de traction LLOYD LR 30 K. Les éprouvettes ont été dimensionnées selon la norme ISO-6892. La géométrie et les dimensions (en mm) sont présentées figure 2.10. La vitesse de déformation appliquée pendant l'essai est de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . L'épaisseur des éprouvettes (3 mm) a été choisie en se basant sur les données mécaniques disponibles dans la littérature pour le Norem02 et en tenant compte de la force maximale de la machine de traction (100kN), de manière à pouvoir mener l'essai de traction jusqu'à rupture. Ces essais ont permis d'avoir une première estimation des grandeurs mécaniques ( $R_{p0.2}$ ,  $R_m$ , allongement à la rupture), ainsi qu'une estimation qualitative du module de Young du Norem02 élaboré par CIC.

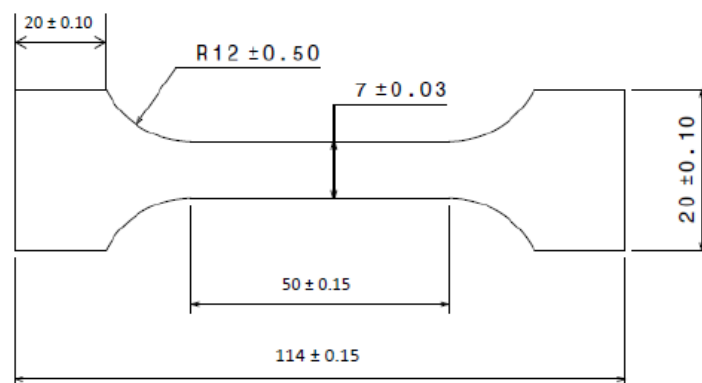


Figure 2.9 : Dimensions d'une éprouvette de traction (toutes les dimensions sont en mm).

#### II.2.2.4. Essais de résilience

L'essai de résilience mesure l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette préalablement entaillée. Au cours de cet essai, l'éprouvette est rompue à l'aide d'un pendule (mouton de Charpy) de masse « m », qui tombe d'une hauteur «  $h_0$  ». Après avoir cassé l'éprouvette, le pendule remonte à une hauteur h. La résilience du matériau est déterminée par l'énergie absorbée (égale à la différence d'énergie potentielle entre  $h_0$  et h) rapportée à la surface rompue.

Les essais normalisés avec une charge de 150 J ont été réalisés à température ambiante à l'aide un mouton-pendule WOLPERT. Les dimensions des éprouvettes de Charpy (éprouvette de type C – Norme ASTM) sont reportées dans la figure 2.11. Elles présentent une superficie de rupture de  $0,5 \text{ cm}^2$ .

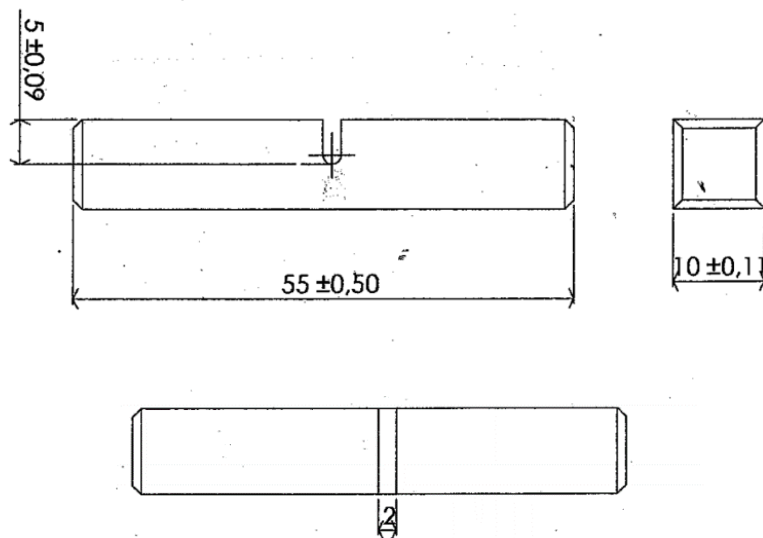


Figure 2.10 : Dimensions d'une éprouvette de résilience (toutes les dimensions sont en mm).



### II.3. Référence bibliographique

- [1] E. Rigal, Editions Techniques de l'Ingénieur M3310 (2017) 21.
- [2] M.H. Bocanegra-Bernal, Journal of Materials Science 39 (2004) 6399–6420.
- [3] E. Arzt, *et al.* Easterling, MTA 14 (1983) 211–221.
- [4] H.F. Fischmeister, *et al.* Powder Metallurgy 26 (1983) 82–88.
- [5] A.S. Helle, *et al.* Acta Metallurgica 33 (1985) 2163–2174.
- [6] T. Baudin, Technique de l'ingénieur (2010), M4 138.
- [7] T. Baudin, Technique de l'ingénieur (2011), M4 139.
- [8] Tribonet - <https://www.tribonet.org/wiki/pin-on-disk-test/> (2019).

## Chapitre III : Caractérisation de la poudre et du matériau fritté

III.1. Poudre .....	66
III.1.1. <i>Composition chimique et granulométrie</i> .....	66
III.1.2. <i>Morphologie</i> .....	67
III.1.3. <i>Microstructure et phases présentes</i> .....	69
III.1.4. <i>Analyse élémentaire</i> .....	73
III.1.4.1. <i>A la surface des particules</i> .....	73
III.1.4.2. <i>A cœur des particules</i> .....	74
III.2 Echantillon élaboré par CIC .....	76
III.2.1. <i>Caractérisations microstructurales et chimiques</i> .....	76
III.2.1.1. <i>Phases en présence et microstructure</i> .....	76
III.2.1.2. <i>Répartition des phases</i> .....	78
III.2.1.3. <i>Comparaison microstructurale entre CIC et PTAW/GTAW</i> .....	79
III.2.2. <i>Propriétés mécaniques</i> .....	81
III.2.2.1. <i>Essais de dureté</i> .....	81
III.2.2.2. <i>Essais de traction</i> .....	82
III.2.2.3. <i>Essais de résilience</i> .....	84
III.2.3. <i>Propriétés tribologiques</i> .....	86
III.2.3.1. <i>Analyse profilométrique des pistes d'usure</i> .....	86
III.2.3.2. <i>Estimation du taux d'usure</i> .....	90
III.2.3.3 <i>Observations MEB des pistes d'usure</i> .....	92
III.2.3.3.1. <i>Coupe transversale de l'échantillon élaboré par PTAW</i> .....	92
III.2.3.3.2. <i>Coupe transversale de l'échantillon élaboré par CIC</i> .....	95
III.2.3.3.3. <i>Surface des pistes d'usure de l'échantillon élaboré par CIC</i> .....	96
III.3. Conclusion de ce chapitre .....	99
III.4. Références Bibliographiques .....	101

## Chapitre III : Caractérisation de la poudre et du matériau fritté

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de la poudre après réception ainsi qu'au matériau fritté par CIC. L'ensemble des caractérisations microstructurales ont permis d'étudier l'influence du frittage par CIC sur les transformations de phases se produisant au sein de la poudre. D'autre part, des essais mécaniques (traction, dureté, résilience) ont été menés sur le matériau élaboré par CIC afin d'établir un lien entre microstructure et propriétés. Bien qu'aucune valeur concernant la ténacité ne soit précisée dans la littérature, ce paramètre ne doit pas être négligé dans un environnement où le matériau est exposé à des phénomènes d'érosion par cavitation. De la même manière, la dureté, qui est reliée aux phases présentes et à la microstructure du matériau, doit être suffisamment élevée pour assurer la résistance à l'usure. Le chapitre se conclura par une évaluation des performances tribologiques du Norem02 élaboré par CIC qui sera comparé au Norem02 élaboré par PTAW.

### III.1. Poudre

#### III.1.1. Composition chimique et granulométrie

La poudre de Norem02 utilisée pour les différents essais de compaction a été fournie par atomisation gazeuse sous flux d'argon et fournie par DUCAL. Dans le procédé d'atomisation, un bain liquide de métal en fusion passe dans un flux gazeux au travers d'une buse, entraînant la formation de la poudre métallique [1]. Les paramètres d'atomisation nous sont inconnus et nous n'avons aucune maîtrise sur ces derniers. Il n'a donc pas été possible d'établir le lien entre paramètres d'atomisation et microstructure.

La composition élémentaire de la poudre a été vérifiée par fluorescence X ; le carbone et l'oxygène ont été quantifiés par ICP (*Inductively Coupled Plasma*) par le laboratoire d'analyse privé FILAB. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.1.

Elément	C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	O	Fe
% massique	1,23	24,8	4,6	3,5	2,1	3,0	0,027	Bal.

Tableau 3.1 : Composition chimique de la poudre de Norem02.

La Figure 3.1 montre la distribution granulométrique en volume de la poudre mesurée à sa réception.

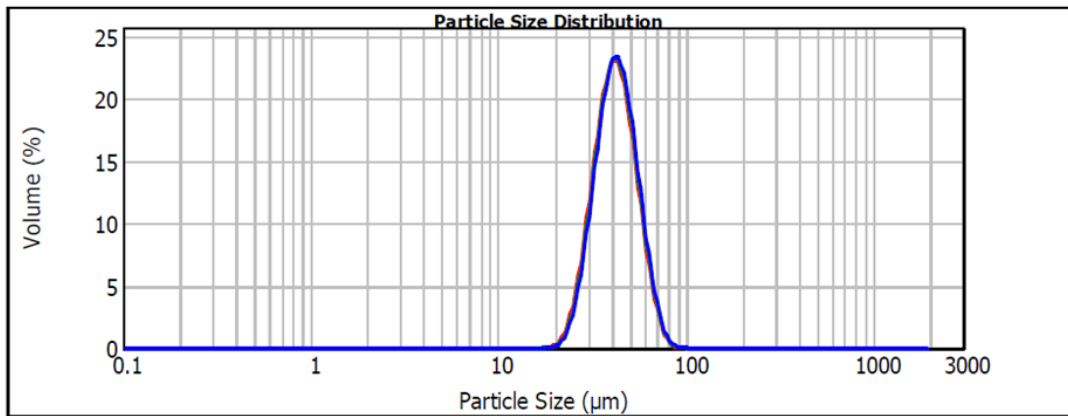


Figure 3.1 : Distribution granulométrique en volume de la poudre de Norem02.

Les résultats ont révélé que la poudre contient 90 % de particules de taille inférieure à 58,7 µm, 50 % inférieure à 42,5 µm et 10 % inférieure à 30,7 µm. Ces résultats sont en adéquation avec les données fournisseur indiquant une distribution granulométrique comprise entre 23 et 53 µm. Toutefois un écart peut être noté, la distribution volumique révélant la présence de particules de poudre de taille supérieure aux données fournisseur. Une analyse morphologique s'avère donc nécessaire afin d'essayer d'identifier l'origine de ces écarts.

### III.1.2. Morphologie

La Figure 3.2 met en évidence que les particules de poudres présentent majoritairement une forme sphérique et certaines une forme ellipsoïdale (repère 1). La présence de défauts tels que des satellites (particules plus petites collées sur la surface des particules) (repère 2), ainsi que de *splat-caps* (résultat de la collision entre une particule solide et une goutte en fusion) (repère 3) [2] peut également être observée. Il est important de noter que la poudre est non agglomérée, ce qui représente une caractéristique positive. Une poudre agglomérée peut en effet présenter une diminution de sa capacité à se compacter, réduire l'homogénéité d'un remplissage et sa durabilité de stockage [3]. La morphologie globale de la poudre (sphérique, non agglomérée avec la présence de satellites et *splat-caps*) correspond à ce qui est habituellement obtenu par atomisation gazeuse [4].

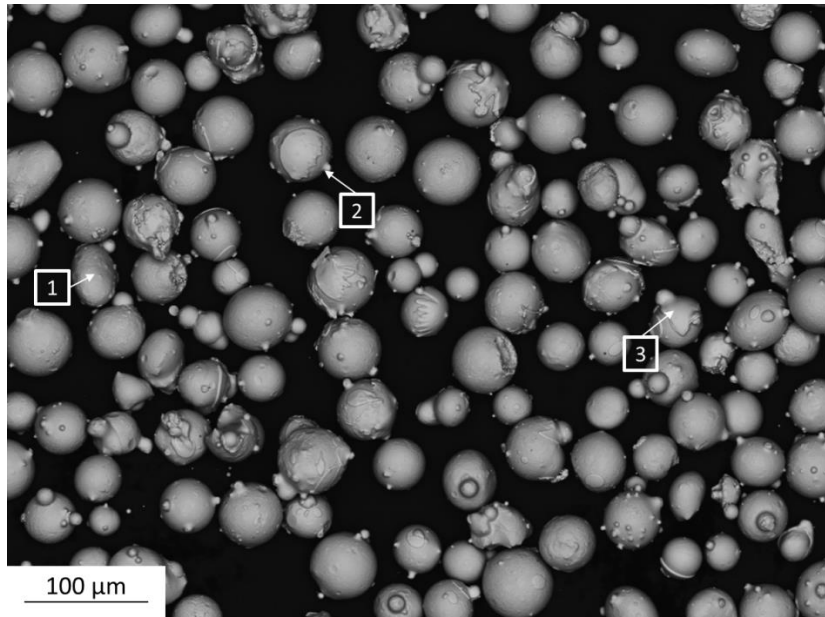


Figure 3.2 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de la poudre de Norem02.

La présence de particules ellipsoïdales est provoquée par une solidification rapide de certaines particules qui a lieu avant leur sphérisation [4]. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la taille des particules de poudre est importante (généralement supérieure à 100  $\mu\text{m}$ ) [1]. Pour cette raison, la présence de particules ellipsoïdales est minoritaire dans la poudre utilisée qui possède une granulométrie moyenne de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ .

Les satellites observés à la surface des particules de poudre sont reliés à ces dernières par des cous. Fischmeister [5] explique que ceci est la conséquence de la collision entre les particules de poudre dans l'enceinte lors de l'atomisation lorsque les particules se trouvent à des stades différents du procédé. Certains auteurs [4,6] affirment que l'apparition des satellites est provoquée par la recirculation des particules solidifiées dans les flux de gaz qui favoriserait la rencontre avec des particules en cours de solidification.

La présence de satellites et de particules ellipsoïdales peut réduire la sphéricité des particules de poudre, diminuant ainsi ses aptitudes à l'écoulement et à la compaction [7], ce qui peut représenter un problème lors du remplissage d'un conteneur. En effet, une compacité initiale insuffisante rend plus difficile l'élimination de la porosité durant le frittage [8].

Un test de compacité de la poudre a été mené. Ce test consiste à mesurer la hauteur qu'occupe une masse de la poudre dans un cylindre calibré avant et après tassement par vibration. La différence de hauteur permet de remonter à une différence de volume (et de densité) entre la poudre aérée (non tassée) et tassée. Le calcul de l'indice de Carr de la poudre permette d'estimer sa compressibilité :

$$I_c = \frac{\rho_t - \rho_a}{\rho_t} \times 100 \quad (1)$$

Où  $\rho_t$  est la densité de la poudre tassée et  $\rho_a$  celle de la poudre aérée. Ici  $\rho_t = 4,82$  et  $\rho_a = 4,28$  et l'indice de Carr vaut 11,2. Un indice de Carr inférieur à 15 indique une bonne compressibilité de la poudre [9]. Selon les essais menés et la comparaison avec les données de la littérature, la poudre utilisée dans le cadre de ce travail semble posséder une bonne capacité à se compacter, malgré la présence de satellites à la surface des particules.

### III.1.3. Microstructure et phases présentes

Comme l'illustre la Figure 3.3, certaines particules sont entourées d'une couronne constituée d'une phase amorphe. Il s'agit de *splat-caps*, mentionnés précédemment, qui se forment lors de la collision d'une particule à l'état liquide avec une particule déjà solidifiée [1]. Fischmeister [5] explique que cette collision entraîne un refroidissement extrêmement rapide ne permettant pas à la particule qui était en fusion de se cristalliser et devenant ainsi amorphe.

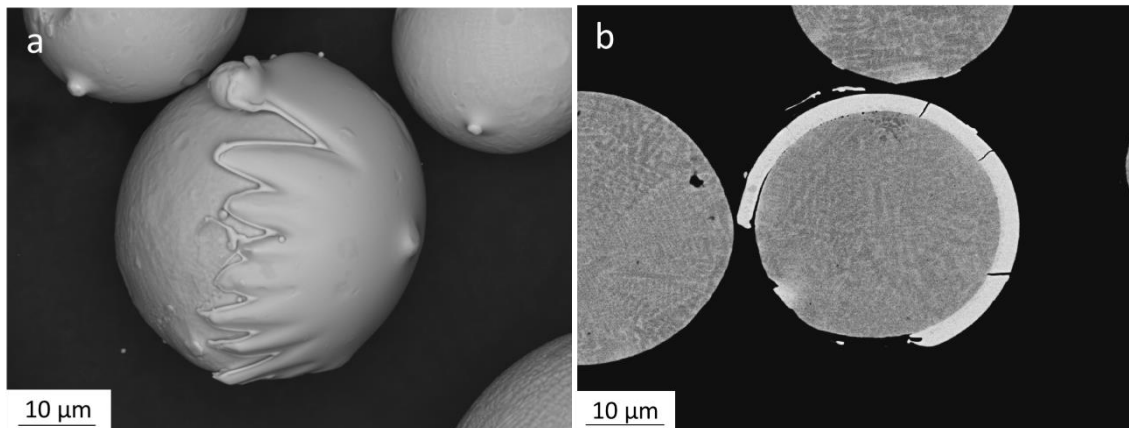


Figure 3.3 : « Splat-cap » entourant partiellement une particule (a) vue en coupe transverse (b)

La Figure 3.4 montre la surface d'une particule de poudre après atomisation. La solidification de la poudre a entraîné la formation d'une microstructure « mixte ». D'une part, il est possible d'identifier une microstructure dendritique (repère 1), où les bras des dendrites primaires et secondaires sont clairement visibles. D'autre part, on peut discerner des zones moins bien définies, présentant une microstructure avec un aspect cellulaire (repère 2). La distinction nette entre les différentes dendrites est due à un phénomène de rétractation des phases interdendritiques lié à des vitesses de solidification différentes lors du refroidissement [10]. Ce phénomène n'a pas lieu pendant la formation de la microstructure cellulaire ; les zones intercellulaires sont donc moins clairement dessinées, ce qui ne permet pas de distinguer les cellules dans la Figure 3.4.

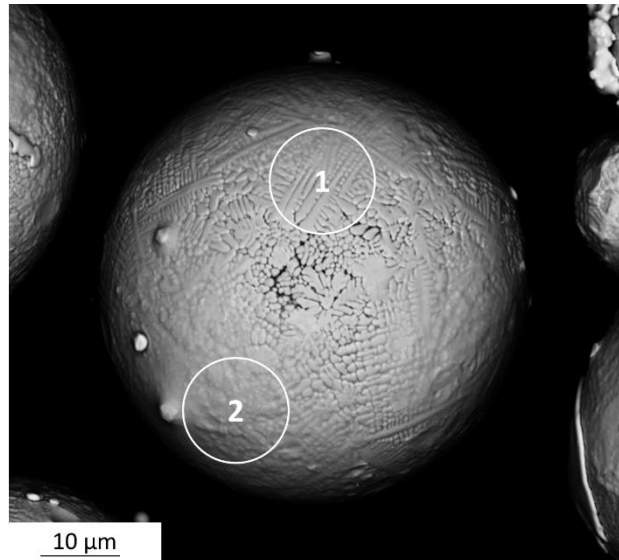


Figure 3.4 : Cliché en imagerie secondaire d'une particule de poudre.

L'observation en coupe transverse des particules de poudres permet de visualiser l'hétérogénéité microstructurale. La Figure 3.5 montre la coupe transverse d'une particule de poudre entourée par un *splat-cap*. La partie interne de la particule en contact avec le *splat-cap* présente une microstructure cellulaire, tandis que la partie n'étant pas en contact avec le *splat-cap* présente une microstructure dendritique. Cette différence microstructurale a également été observée par Pengjun [10] dans le cas d'une poudre d'un alliage à base nickel produit par atomisation gazeuse. Dans cette étude, des poudres de granulométries différentes ont été produites en faisant varier la vitesse de refroidissement (atomisation à l'argon ou à l'azote). Pengjun a mis en évidence que plus la vitesse de refroidissement d'une particule était élevée, plus la microstructure cellulaire était prédominante par rapport à la microstructure dendritique. Cependant, d'autres auteurs sont en opposition sur ce point. En effet Behulova [11] a montré que pour la production de poudre d'un acier Ch12MF4 (2,37 % C ; 12,06 % Cr ; 1,2 % Mo ; 4 % V), les particules présentaient une microstructure cellulaire dans le cas d'un refroidissement lent à cause probablement du phénomène de recalescence durant la solidification des particules (augmentation de la température du matériau durant l'étape de refroidissement, le plus souvent provoqué par une transformation de phase). Lors d'un refroidissement lent, la recalescence entraîne un échauffement plus important et plus long, ce qui a pour conséquence une fragmentation des dendrites austénitiques.

Compte tenu de l'ensemble de ces considérations, dans le cas de la poudre de Norem02 utilisée dans le cadre de cette thèse, il n'est pas possible d'identifier un ordre de grandeur précis de la vitesse de refroidissement. Cependant, la présence d'une microstructure mixte permet de supposer l'existence pendant le procédé d'atomisation de différentes vitesses de refroidissement à l'intérieur des particules de poudre. De plus, la formation des *splat-caps*, engendrée par la collision d'une particule solide avec une particule en fusion peut entraîner une modification locale de la vitesse de refroidissement par un phénomène local de réchauffement dû au transfert d'énergie thermique de la particule en fusion vers la particule solidifiée. Le fait d'observer une microstructure cellulaire à proximité des *splat-caps* semble donc cohérent. Ces différences microstructurales au sein de la poudre sont avant tout la conséquence du procédé de fabrication.

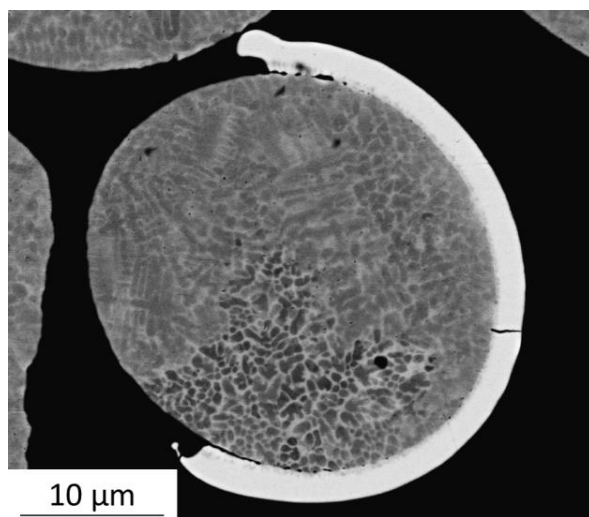


Figure 3.5 : Morphologie d'une particule de poudre entourée d'un *splat-cap* vue en coupe transverse.

L'analyse par DRX (Figure 3.6) a révélé la présence de trois phases au sein des particules de poudre : de l'austénite qui représente la phase majoritaire (environ 70 %), une faible quantité de ferrite (environ 11 %) et une phase intermétallique cubique primitive non-identifiée de structure cristalline proche de MnNiSi (environ 19 %). Compte tenu de ces proportions, il est difficile de classer la poudre dans la catégorie des aciers duplex où, par définition, la proportion entre les phases austénitique et ferritique est généralement de l'ordre de 1 pour 1 (cf. §. 1.2.1).

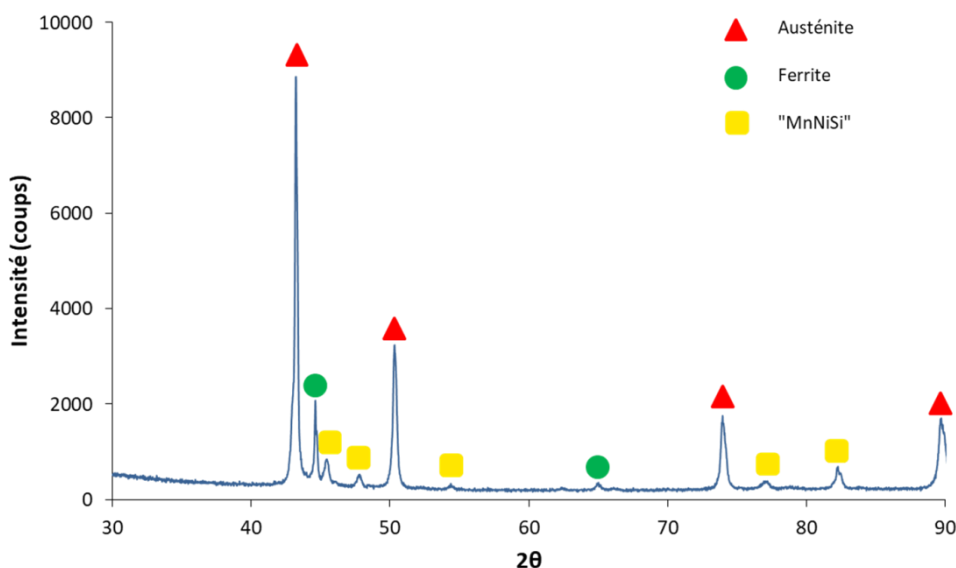


Figure 3.6 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de Norem02.

La Figure 3.7 montre les cartographies EBSD (phases et orientations) réalisées sur une particule de poudre. En accord avec les résultats obtenus par DRX, l'austénite apparaît comme phase majoritaire. A cause de sa nature amorphe, la zone correspondant au *splat-cap* n'est pas indexée et disparaît lorsque l'index de confiance imposé est supérieur à 0,01 (Figure 3.7 c & d). Ce résultat est cohérent avec les observations de Fischmeister [5] qui n'a pas réussi à identifier les phase présentes au sein des *splat-cap* formés autour des particules d'une poudre



d'un acier à haute vitesse M2/3 (1,27 % C ; 3,97 % Cr ; 0,29 % Ni ; 5 % Mo ; 6,22 % W ; 2,14 % V ; 0,42 % Si ; 0,31 % Mn ; 0,053 % N ; 0,027 % P et 0,011 % S) atomisé à l'argon. La phase cubique primitive de type MnNiSi semble être présente en correspondance des zones interdendritiques (Figure 3.7 a & b) ; cependant, son indexation est incertaine et cette phase disparaît dès qu'un index de confiance supérieur à 0,01 est imposé (Figure 3.7 c & d). Il est possible également de supposer que la phase ferritique est également présente en position interdendritique, sans nécessairement en composer l'intégralité, même si l'indexation de cette phase n'a pas été possible par EBSD dans les conditions où les cartographies ont été réalisées à cause de sa faible proportion au sein de la poudre.

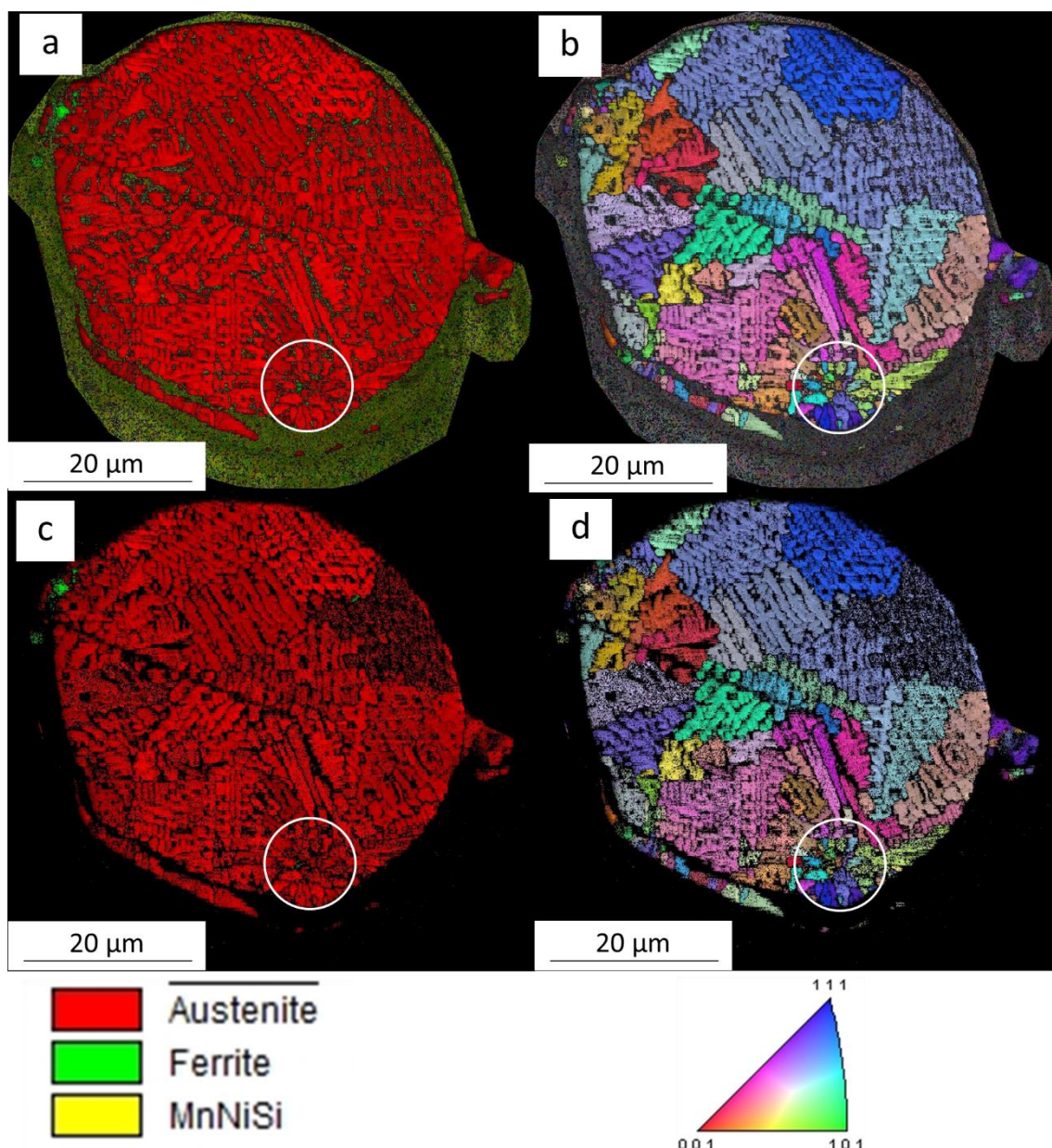


Figure 3.7 : Cartographies EBSD d'une particule de poudre : (a) répartition des phases ; (b) orientations ; (c) répartition des phases avec IC supérieur à 0,01 et (d) orientations avec IC supérieur à 0,01.

Une zone à microstructure cellulaire a été entourée en blanc sur la Figure 3.7. Cette zone présente une plus grande variation des domaines d'orientations par rapport aux dendrites austénitiques. Les domaines dendritiques sont plus étendus en taille que les domaines cellulaires. De plus, les différentes orientations présentées par les domaines dendritiques tendent à montrer que la cristallisation des particules de poudre posséderait plusieurs zones d'amorçage. Chaque orientation des dendrites correspond en fait à un centre de cristallisation distinct [5]. Par ailleurs, la Figure 3.7 montre également que la présence de *splat-caps* n'entraîne pas nécessairement la formation d'une microstructure cellulaire dans son voisinage, contrairement à ce que laissait supposer l'observation de la Figure 3.5.

### III.1.4. Analyse élémentaire

#### *III.1.4.1. A la surface des particules*

Des analyses XPS de la surface des particules de poudre réalisées à une année d'intervalle ont montré une stabilité chimique satisfaisante. Les résultats (en pourcentage atomique) sont exprimés dans le tableau 3.2 :

	Carbone	Oxygène	Soufre	Chrome	Manganèse	Fer
2017	7.65	51.6	1.2	3.4	22.6	13.5
2018	6.85	52.7	1.6	3.6	21.8	13.5

Tableau 3.2 : Composition atomique de la surface de particule de poudre mesurée par XPS (2 mesures réalisées en 2017 et 2018).

Le taux de carbone détecté est plus élevé que la teneur nominale (1,23 % massique), à cause de la pollution de surface des particules au cours du stockage de la poudre et son exposition à l'air ambiant permettant l'adsorption de polluants. Il s'agit ici d'un phénomène récurrent rencontré lors des analyses XPS et non d'une ségrégation du carbone à la surface des particules.

Les énergies de liaison mesurées pour le manganèse et le fer, qui sont les deux éléments métalliques majoritaires à la surface ( $Mn_{2p} \approx 653$  et  $642$  eV ;  $Fe_{2p} \approx 724$  et  $711,5$  eV), correspondent à différents oxydes :  $Mn_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_3$  (dont les énergies de liaison sont assez proches),  $Fe_2O_3$  et à l'hydroxyde  $FeO(OH)$ . La présence d'oxydes à la surface des particules de poudre est due à la réaction entre l'oxygène adsorbé à la surface et les éléments métalliques présents dans la poudre. L'hydroxyde est la conséquence de l'hydratation de l'oxyde de fer  $FeO$ .

De plus, des quantifications de l'oxygène par torche ICP ont été réalisés dans la poudre, révélant un taux d'oxygène d'environ 230 ppm. Ceci peut être la conséquence du procédé d'élaboration de la poudre et/ou du temps de transport et de stockage de la poudre avant son utilisation, malgré les précautions prises pour limiter l'exposition à l'air ambiant (stockage des bouteilles de poudre en boîte à gant sous flux d'argon). Il est bien connu que la présence d'oxygène est néfaste pour la résilience des matériaux [12]. Cooper [13, 14] a comparé les valeurs de résilience de plusieurs échantillons de 316L frittés par CIC contenant des taux d'oxygène différents (entre 100 et 190 ppm). Il a constaté que, pour toutes les températures testées (entre  $-200^\circ C$  et  $300^\circ C$ ), plus l'échantillon était riche en oxygène, plus sa ténacité

diminuait. L'auteur explique que la cause est essentiellement la présence d'oxydes intergranulaires qui constituent des sites d'amorçage de rupture ductile. Ce type de situation pourrait également être rencontré dans la présente étude au sein du Norem02 à l'issue du processus de frittage, conduisant à une diminution de sa ténacité en comparaison avec un Norem02 élaboré par d'autres procédés, compte tenu de la présence d'oxygène observée dans la poudre.

#### III.1.4.2. A cœur des particules

La Figure 3.8 montre les cartographies élémentaires de la coupe transversale d'une particule de poudre avec une microstructure cellulaire entourée par un *splat-cap*.

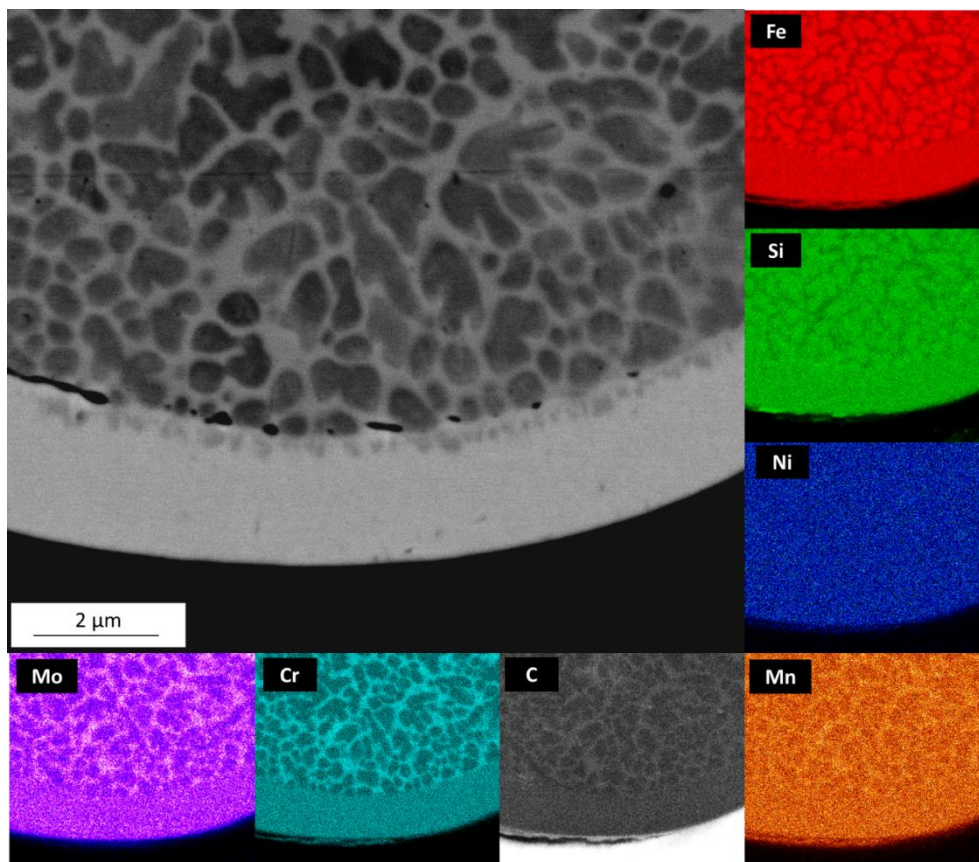


Figure 3.8 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale montrant une microstructure cellulaire d'une particule de poudre entourée par un « splat-cap ».

Dans le *splat-cap*, la répartition des éléments est homogène et aucune ségrégation n'est mise en évidence. Dans la particule, la répartition du nickel est homogène, le silicium et le fer sont présents essentiellement à l'intérieur des grains métallurgiques austénitiques et, à l'opposé, le manganèse, le chrome et le molybdène sont présents en quantité plus importante dans les zones intercellulaires où une ségrégation de carbone semble également être présente. Aucune association entre nickel, manganèse et silicium n'est mise en évidence. Au contraire, carbone, chrome, manganèse et molybdène constituent une phase métastable, précédemment identifiée par DRX comme étant une phase intermétallique cubique primitive de structure proche de MnNiSi. L'association de chrome, manganèse, molybdène et carbone dans les zones intercellulaires est favorable à la formation de carbures dont la cinétique de

nucléation semble être accélérée par la désorientation cristalline observée entre les cellules (Figure 3.7 b&d) qui augmente le potentiel chimique de nucléation [15].

La Figure 3.9 ci-dessous montre les cartographies élémentaires d'une coupe transversale d'une particule de poudre avec microstructure dendritique. La particule est entourée d'un *splat-cap* et présente un satellite.

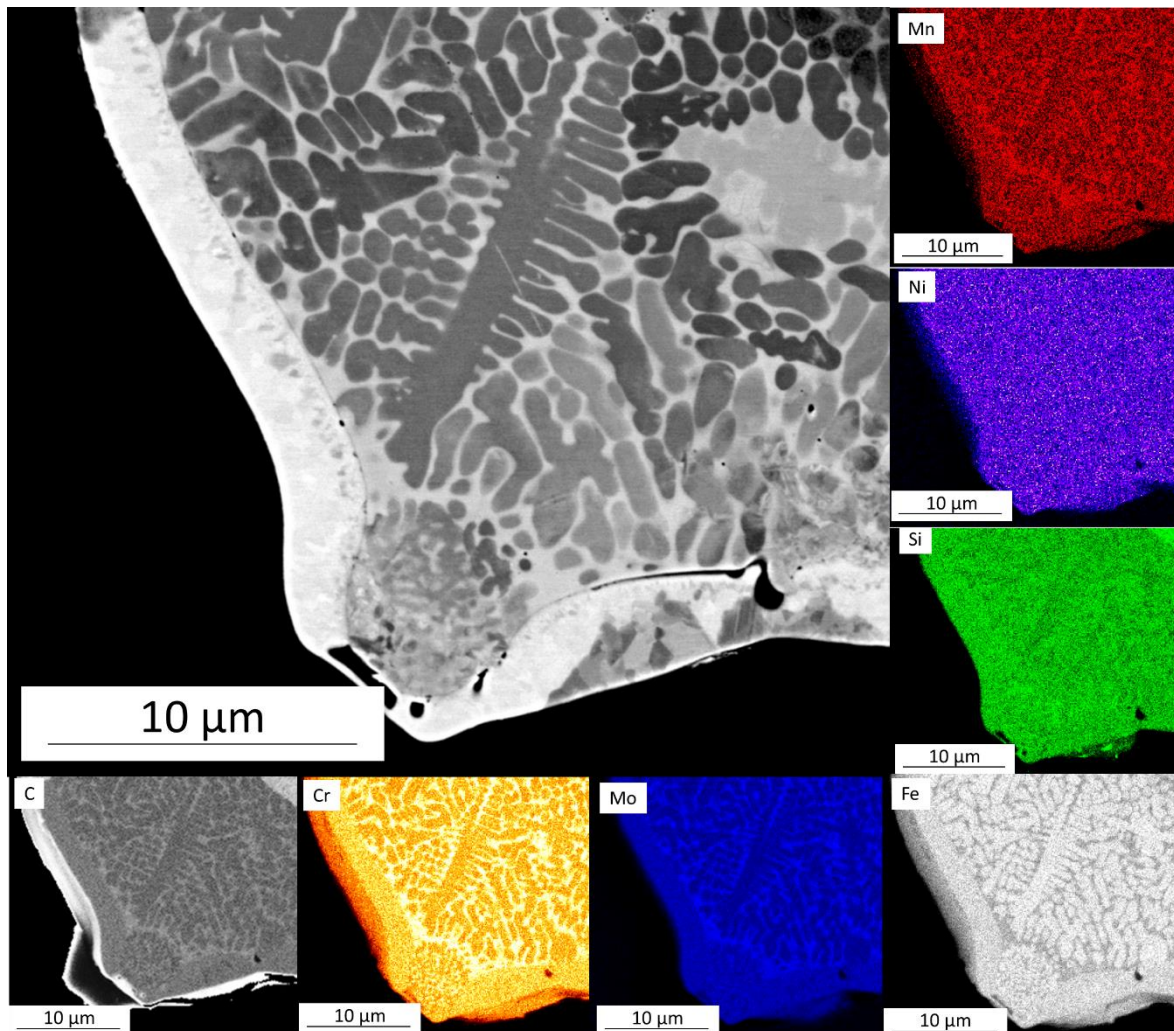


Figure 3.9 : Cartographies élémentaires obtenues sur une coupe transversale montrant une microstructure dendritique d'une particule de poudre entourée par un *splat-cap* et présentant un satellite.

Comme observé dans le cas d'une microstructure cellulaire, le nickel est réparti de manière homogène dans l'ensemble de la particule avec microstructure dendritique (*splat-cap* et satellite compris) ; aucune association claire n'est visible entre le nickel, le manganèse et le silicium. En revanche, le carbone, le chrome, le molybdène et le manganèse sont associés et présents avec une teneur plus importante dans les espaces interdendritiques, ce qui est propice à la formation de carbures.

Dans les deux cas décrits (microstructure cellulaire et dendritique), l'analyse EDX a révélé que les *splat-caps* et les particules de poudres contiennent les mêmes éléments mais répartis différemment. A l'intérieur de la particule de poudre, des ségrégations ont été mises en évidence, tandis que dans le *splat-cap* la distribution élémentaire est homogène.

## III.2 Echantillon élaboré par CIC

La poudre de Norem02 a été frittée par CIC à 1100°C-1200 bar pendant 3 heures. Les paramètres complets du cycle de frittage sont reportés dans le chapitre précédent (§II.1.2.3).

### III.2.1. Caractérisations microstructurales et chimiques

#### III.2.1.1. Phases en présence et microstructure

La Figure 3.10 montre le diffractogramme des rayons X du Norem02 élaboré par CIC.

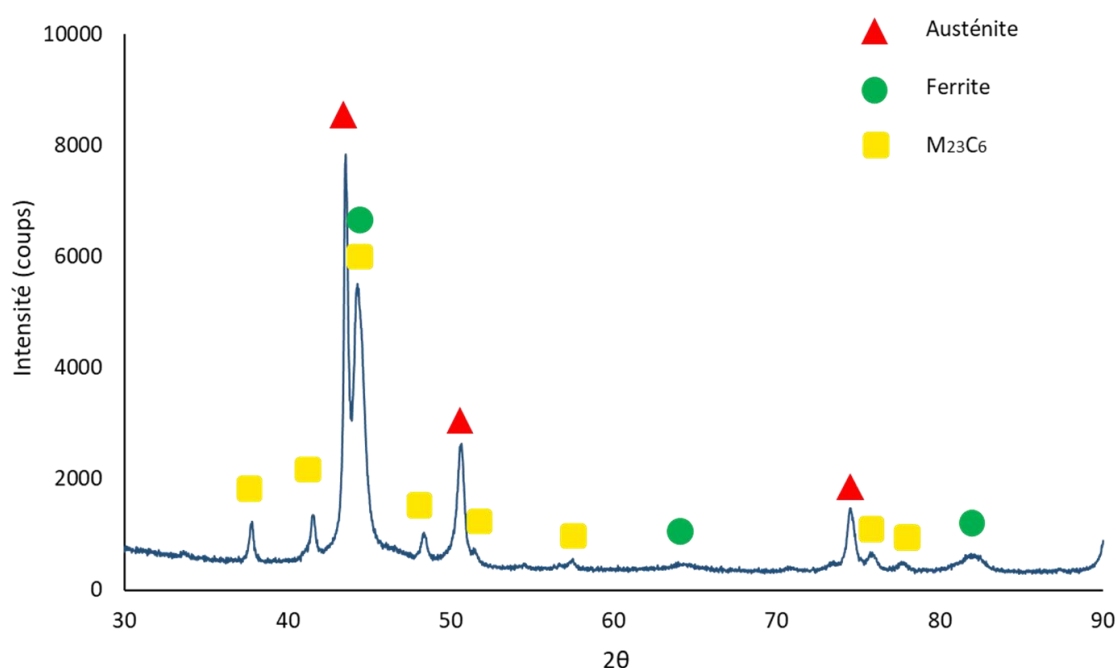


Figure 3.10 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de Norem02 fritté par CIC.

Les phases détectées sont l'austénite, les carbures de type M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et la ferrite (très minoritaire). Comme dans le cas de la poudre, l'austénite représente la phase majoritaire. Il y a eu disparition de la phase cubique primitive de structure proche de MnNiSi qui a été remplacée des carbures de type M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

La Figure 3.11 montre un cliché MEB de l'échantillon après frittage. La répartition du chrome est visible sur la Figure 3.11b et permet la localisation des carbures au sein de la matrice. Dans la Figure 3.11a, les carbures apparaissent en blanc car l'image a subi un post-traitement de soustraction du bruit de fond (le contraste est donc inversé). Il est possible de remarquer que la densification de la poudre semble complète, comme confirmé par le calcul de densité par pesées d'Archimède (7,51 g.cm<sup>-3</sup> contre une densité initiale nominale de 7,49 g.cm<sup>-3</sup> pour la poudre de Norem02).

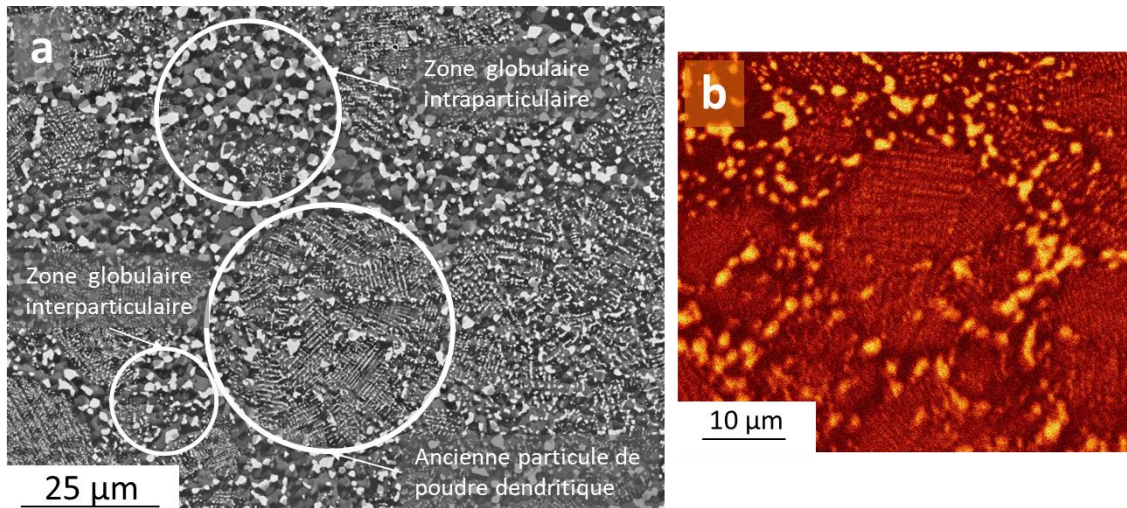


Figure 3.11 : (a) Cliché MEB en électrons secondaires InLens (15 KeV) de la poudre de Norem02 après cycle de frittage CIC et (b) cartographie EDX du chrome.

En observant la microstructure de l'échantillon après le cycle complet de frittage, il n'est plus possible de distinguer les *splat-caps*, les satellites et la microstructure cellulaire initialement présents dans la poudre. En revanche, la forme des anciennes particules de poudre est toujours visible, révélée par la persistance de la microstructure dendritique initiale de la poudre. Les carbures de chrome présentent deux morphologies et deux localisations différentes :

- À l'intérieur des anciennes particules de poudre où il est possible d'observer des carbures intragranulaires sous forme de lattes, en correspondance de la microstructure dendritique initiale de la poudre qui a majoritairement été conservée ;
- Entre les anciennes particules de poudre, où les carbures présentent une morphologie globulaire.

Cependant, il est aussi possible de constater l'existence de zones globulaires étendues, ne correspondant pas aux zones interparticulaires, mais ayant la forme d'une particule de poudre comme indiqué dans la Figure 3.11 a.

La Figure 3.12 illustre un cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone montrant la frontière entre une ancienne particule de poudre et une zone interparticulaire globulaire. L'échantillon a subi un traitement de finition à la silice colloïdale, ce qui a pour effet de mettre en évidence le contraste d'orientations lors des examens MEB. En conséquence, les différences observables entre les niveaux de gris ne sont pas exclusivement dues au contraste chimique. Les points noirs correspondent majoritairement à des inclusions d'oxyde de silicium et, en moindre mesure, de sulfures de manganèse. La présence de silice peut être expliquée en partie par une contamination lors de la préparation de l'échantillon.

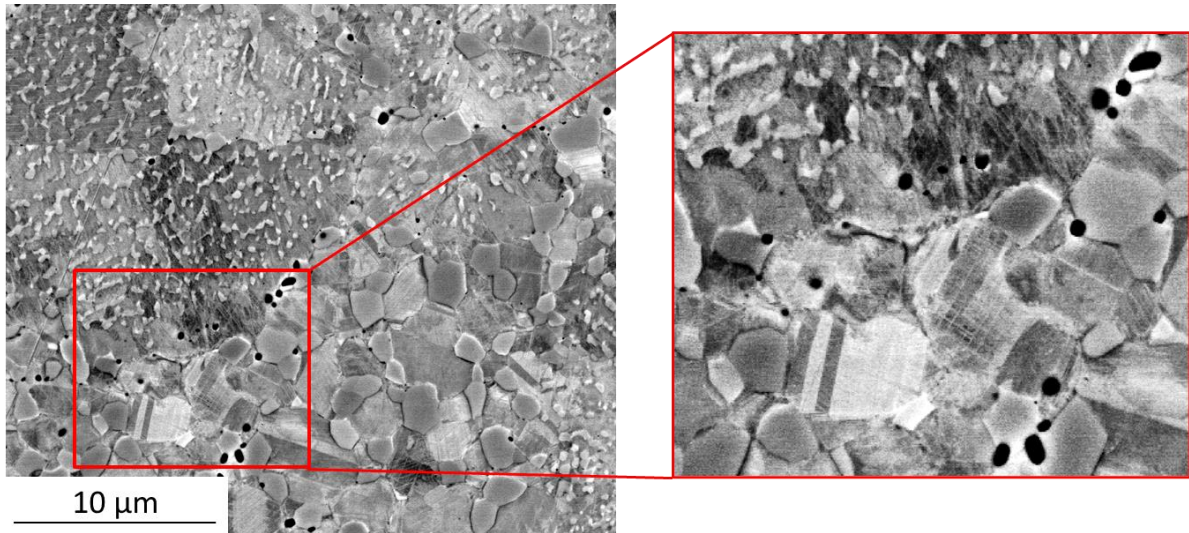


Figure 3.12 : Images en électrons rétrodiffusés de la microstructure interparticulaire du Norem02 fritté par CIC avec un grossissement montrant l'apparition de bande de cisaillement et la présence de macles.

Des macles ont été détectées dans la zone interparticulaire globulaire ; il s'agit ici probablement de macles de recristallisation formées au cours du maintien à haute température. Des défauts ayant la forme de fines bandes au sein des grains métallurgiques sont également visibles. Ces défauts n'étaient pas présents dans la poudre initiale. De plus, le même protocole de préparation a été appliqué à tous les échantillons (poudre et massif fritté), ce qui indiquerait que ces bandes auraient été générées mécaniquement au cours du cycle de CIC. Les caractérisations réalisées n'ont pas permis de statuer sur l'origine et la nature de ces bandes : il pourrait s'agir de défauts d'empilement, de macles mécaniques ou de martensite  $\epsilon$  hexagonale de déformation [15,16] qui se seraient formés au cours de la densification.

### III.2.1.2. Répartition des phases

La Figure 3.13 montre les cartographies EBSD des phases et des orientations obtenues à cœur de l'échantillon après frittage.

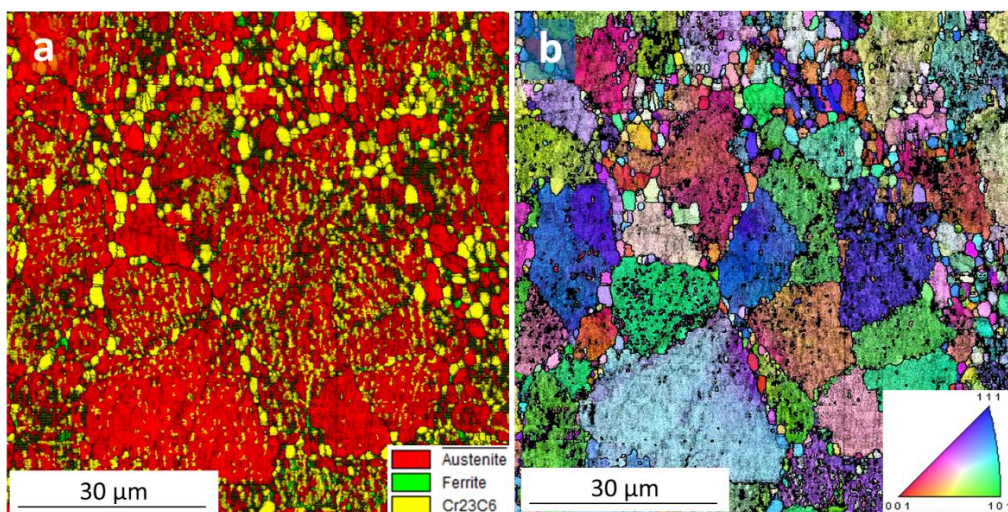


Figure 3.13 : (a) Cartographie EBSD des phases en présence (b) et de leurs orientations après frittage.

Les analyses d'EBSD confirment les résultats de DRX : la matrice est majoritairement austénitique et contient une très faible proportion de ferrite (Figure 3.13 a). Les carbures intragranulaires sous forme de lattes et interparticulaires globulaires peuvent également être identifiés. Les carbures globulaires ne présentent pas de relation d'orientation particulière avec l'austénite, tandis que les carbures sous formes de lattes ont une orientation similaire à celle de l'austénite dont ils sont issus et ne sont pas identifiables sur la cartographie d'orientation (Figure 3.13 b). La formation de carbures intragranulaires possédant une relation d'orientation avec l'austénite est bien connue [17–21]. La relation d'orientation typique est  $[001]_{\gamma} // [001]_{M_{23}C_6}$  et  $[110]_{\gamma} // [110]_{M_{23}C_6}$ . Les carbures globulaires sont localisés principalement aux joints des nouveaux grains austénitiques formés durant le frittage, entre les anciennes particules de poudre. Certains carbures globulaires entourent des anciennes particules de poudre. A ce sujet, Hong [17] a observé que, dans le cas d'un traitement thermique de 50 h à 750°C sur un acier 304L, l'augmentation de la désorientation entre les grains favorisait la formation de carbures globulaires. L'auteur explique ce phénomène par le fait que le carbure adapte sa morphologie afin de minimiser l'énergie interfaciale avec les grains adjacents. En conséquence, les relations d'orientation entre le carbure et les grains adjacents ne sont plus respectées.

### III.2.1.3. Comparaison microstructurale entre CIC et PTAW/GTAW

La Figure 3.14 ci-dessous permet de comparer la microstructure du Norem02 élaboré par PTAW et par CIC. Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre bibliographique, la microstructure brute de dépôt du Norem02 élaboré par PTAW est constituée de dendrites austénitiques avec des îlots de ferrites intradendritiques (§1.2.1). En position interdendritique, on retrouve des carbures eutectiques  $M_7C_3$ , de l'austénite et de la ferrite résiduelle ainsi qu'une phase riche en molybdène et silicium. De son côté, le Norem02 élaboré par CIC présente une microstructure plus fine, constituée d'une matrice austénitique dans laquelle les carbures, avec deux morphologies et deux tailles différentes, sont dispersés.

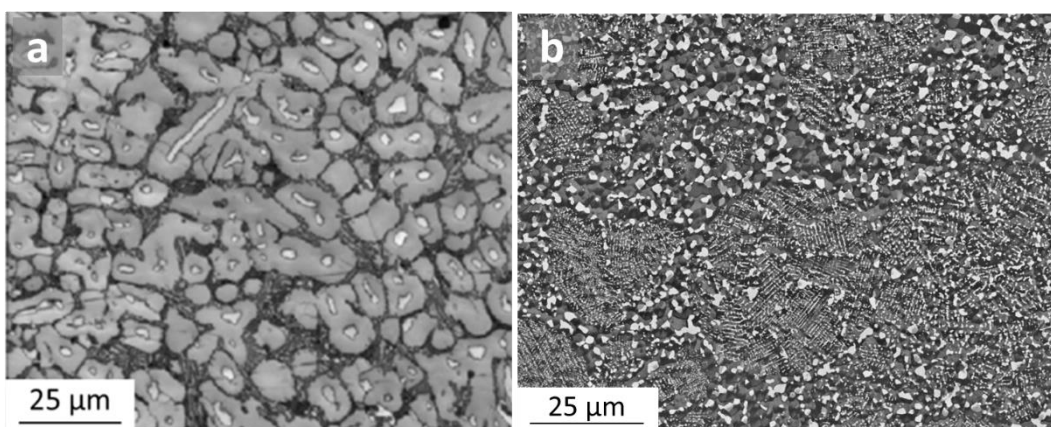


Figure 3.14 : (a) Microstructure du Norem02 par PTAW (Beaurin [22]) et (b) par CIC.

Les carbures sont susceptibles de jouer un rôle positif vis-à-vis la résistance à l'usure du matériau. En effet, à titre d'exemple, Fontalvo [23] a effectué des tests d'usure bille-sur-disque sur des aciers martensitiques possédant une composition proche à celle du Norem02, mais avec un taux de carbures différent. Dans un premier temps, l'auteur a estimé un taux de



carbure idéal pour obtenir des performances optimales (environ 16 % volumique dans le cas de l'étude). Dans un second temps, il a montré que les matériaux les plus performants étaient ceux qui présentaient la plus faible distance moyenne entre les carbures. Bien que cette donnée n'ait pas été estimée dans notre cas, ni dans les autres études menées dans la littérature sur le Norem02, on peut constater en comparant les images de la Figure 3.11 que la distance moyenne entre les carbures au sein de la matrice est plus faible dans le Norem02 élaboré par CIC que dans celui élaboré par PTAW. Avec une telle répartition des carbures dans l'échantillon fritté, la matrice austénitique devrait être moins exposée aux frottements.

La microstructure du Norem02 obtenue dans le cadre de ce travail de thèse est similaire à celle d'autres alliages à haute teneur en carbone élaborés par CIC. Geenen [24] a comparé la microstructure d'un acier à haute vitesse M3:2 (1,22 % C ; 6,4 % W ; 5 % Mo ; 4,1 % Cr ; 2,9 % V) élaboré par différentes voies, comprenant le frittage CIC et la fonderie. Dans cette étude, le frittage par CIC a été effectué à une température de 1150°C et une pression de 150 MPa pendant 3h. L'échantillon élaboré par fonderie a été obtenu en utilisant un four à arc. Les différences microstructurales observées sont similaires à celles mises en évidence dans la présente étude entre Norem02 élaboré par CIC et par PTAW. Toutefois, Geenen ne mentionne pas de différences concernant les phases en présence en fonction des paramètres de frittage, notamment le ratio austénite/ferrite. Dans notre étude, l'élaboration du Norem02 par CIC semble favoriser la formation d'austénite vis-à-vis de la ferrite. Lauvstad [25] a fritté par CIC de la poudre d'un acier duplex UNS 32760 (0,02 % C ; 25,6 % Cr ; 6,8 % Ni ; 3,5 % Mo ; 0,7 % Cu ; 0,7 % W ; 0,6 % Mn et 0,4 % Si). Les paramètres de frittages appliqués ne sont pas précisés par l'auteur. Le matériau fritté présente une teneur en ferrite de 48 %, ce qui est cohérent pour un acier duplex. A titre de comparaison, un acier duplex UNS 32750 (composition similaire au UNS 32760 mais avec 3,85 % massique de molybdène et 0,2 % massique de cuivre) élaboré par forgeage présente une teneur de ferrite similaire [26]. Il semble donc peu probable que l'application d'une pression pendant la CIC puisse favoriser de manière directe la stabilité de la ferrite et/ou de l'austénite.

Des différences microstructurales importantes entre élaboration par PTAW et par CIC ont été mises en évidence dans la littérature également dans le cas des Stellites à base cobalt avec des teneurs en carbone et en chrome proches du Norem02 [27–29]. Les conditions de frittage par CIC le plus souvent reportées pour ces alliages sont une température de 1200°C, une pression de 100 MPa et un temps de palier de 4h [28,30,31]. La Figure 3.15 montre une comparaison entre les microstructures du Stellite6 élaboré par PTAW et par CIC.

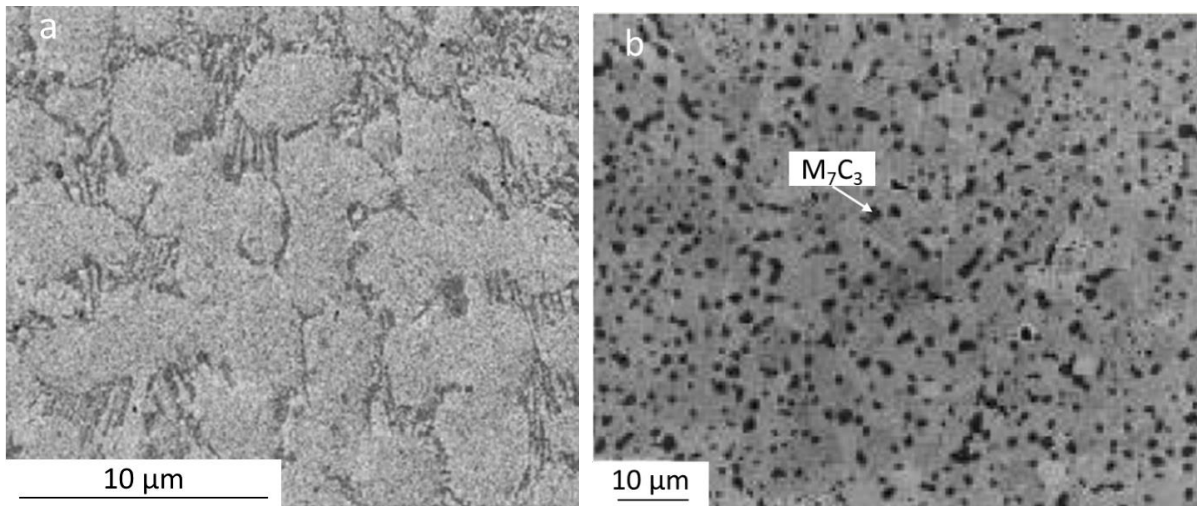


Figure 3.15 : Microstructure du Stellite 6 élaboré (a) par « *Investment casting / GTAW* » (Malayoglu [32]), et (b) par CIC (Ashworth [28]).

Dans le cas d'un dépôt par procédé PTAW/GTAW, où la poudre est fondue puis solidifiée, on observe la formation d'une microstructure dendritique avec la présence de carbures eutectiques (Figure 3.15 a) [31,32]. Cette microstructure est comparable à celle obtenue pour le Norem02 élaboré par PTAW (Figure 3.14 a) [21]. De l'autre côté, le Stellite6 élaboré par frittage CIC présente une matrice métallique austénitique avec une dispersion homogène des carbures [32,34,35] (Figure 3.15 b). L'élaboration du Norem02 par CIC conduit, dans nos conditions d'essais, à une microstructure similaire (Figure 3.14 b).

En conclusion, la comparaison avec les études de la littérature met en évidence que la microstructure observée dans la présente étude pour le Norem02 (matrice austénitique avec une dispersion fine et homogène des carbures) n'est pas propre à ce type d'alliage mais est bien la conséquence du procédé de frittage par CIC et est susceptible d'améliorer la résistance à l'usure.

### III.2.2. Propriétés mécaniques

#### *III.2.2.1. Essais de dureté*

Des mesures de dureté Vickers (neuf empreintes au total) ont été réalisées à cœur de l'échantillon fritté, en utilisant une charge de 500 grammes sur une zone de 800 µm x 800 µm. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 3.3 :

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HV <sub>0.5</sub>	457	504	467	477	465	457	485	465	462

Tableau 3.3 : Résultats des mesures de dureté Vickers à cœur du Norem02 élaboré par CIC.

La dureté moyenne est de  $471 \pm 24$  HV. Seul le point n°2 sort de la plage d'incertitude ; la valeur plus élevée est probablement due à la proximité avec un carbure au sein de la matrice. La dureté du Norem02 élaboré par CIC est supérieure à celle du matériau élaboré par méthodes conventionnelles et reporté dans la littérature. Ocken [36] obtient une dureté

d'environ 360 HV pour le Norem02 élaboré par GTAW. Ce résultat est cohérent avec Kim [37], qui reporte une valeur de 37 HRC (soit 360 HV) pour le Norem02 élaboré par le même procédé. Beaurin [22] estime la valeur de dureté du Norem02 élaboré par PTAW à 400 HV.

L'augmentation de dureté dans le cas du Norem02 obtenu par CIC peut être expliquée par les modifications microstructurales et plus particulièrement par la morphologie, la nature et la distribution des carbures. La proportion des carbures estimée par EBSD par Beaurin au sein du Norem02 élaboré par PTAW est d'environ 14 % (12% de  $M_7C_3$  et 2% de  $M_{23}C_6$ ). Les échantillons de Norem02 élaborés par CIC dans la présente étude possèdent une teneur en carbures ( $M_{23}C_6$  uniquement) de 34 % (valeur estimée par mesures EBSD). Bien que les carbures  $M_7C_3$  soient plus durs que les carbures  $M_{23}C_6$  [38], l'importante proportion de carbures  $M_{23}C_6$  présente dans le Norem02 élaboré par CIC peut être à l'origine de l'augmentation de la dureté.

### III.2.2.2. Essais de traction

Les courbes de traction du Norem02 élaboré par CIC sont présentées Figure 3.16. Les caractéristiques mécaniques correspondantes sont résumées dans le tableau 3.4. L'essai a été doublé et les deux éprouvettes de traction présentent une rupture nette et aucune zone de striction n'est visible.

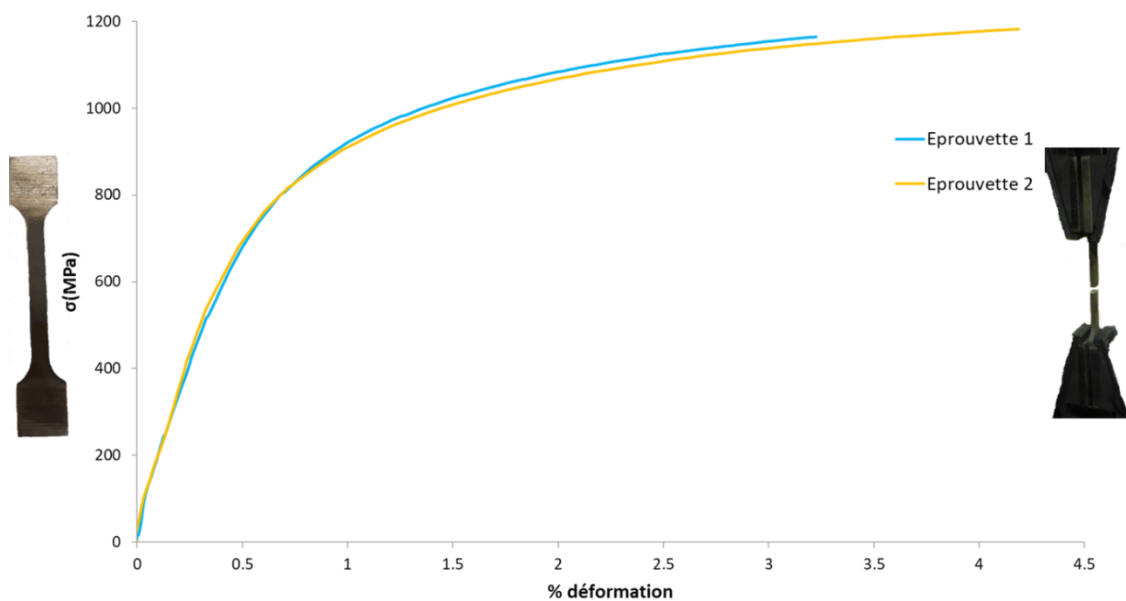


Figure 3.16 : Courbe de traction du Norem02 élaboré par CIC.

	Essai 1	Essai 2	PTAW [22]
<b>E(GPa)</b>	226	229	187
<b>R<sub>m</sub></b>	1165	1189	867
<b>R<sub>p0.2</sub></b>	840	840	621
<b>A (%)</b>	2.8	3.7	1.4

Tableau 3.4 : Caracteristiques mecaniques du Norem02 élaboré par CIC

Les caractéristiques mécaniques du Norem02 obtenu par CIC sont supérieures aux valeurs reportées par Beaurin pour le Norem02 élaboré par PTAW que ce soit en termes de rigidité, de résistance ou de déformabilité. Cette amélioration des propriétés mécaniques peut être mise en relation avec la microstructure obtenue par CIC. Selon les données disponibles dans la littérature, l'élaboration d'alliages par CIC est généralement associée à une amélioration des propriétés mécaniques par rapport aux mêmes matériaux élaborés par PTAW. Si on considère à nouveau l'exemple des Stellites, pour une mise en forme par CIC (1200°C, 100 MPa et 4h de palier), Ashworth [28] reporte un module d'Young de 237 GPa, tandis que pour une élaboration par PTAW, Baiamonte [39] mesure un module d'Young d'environ 200 GPa. Ces résultats doivent toutefois être comparés avec prudence car les méthodes utilisées par les deux auteurs pour déterminer la valeur du module d'Young diffèrent : Ashworth effectue un essai de traction tandis que Baiamonte détermine le module d'Young par nano-indentation.

Après les essais de traction, les extrémités rompues des éprouvettes de Norem02 ont été observées au microscope optique. Une attaque chimique à l'acide chlorhydrique concentré suivi d'un rinçage à l'éthanol a été effectué afin de mettre en évidence les joints de grains ainsi que les carbures. Les images du fût de l'éprouvette dans le voisinage de la surface de rupture sont présentées Figure 3.17.

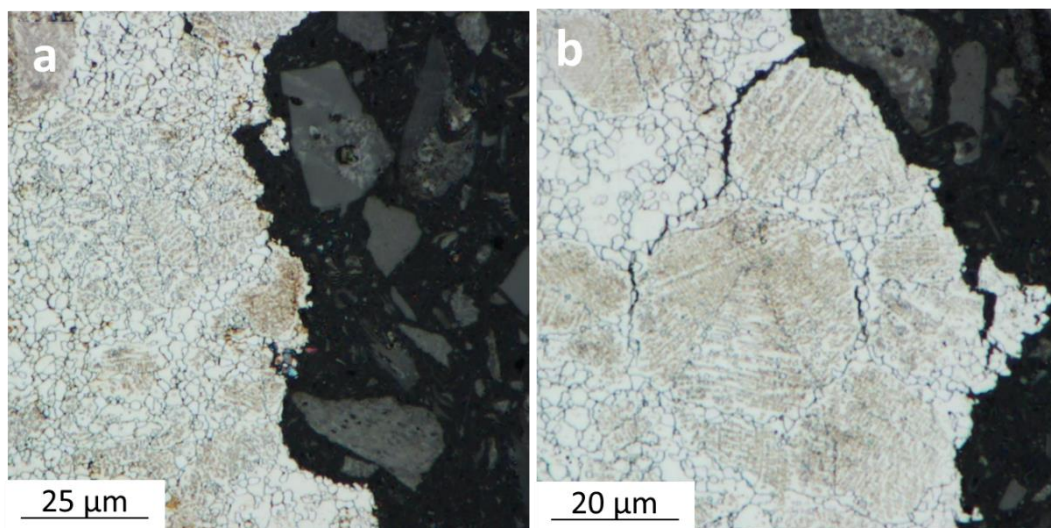


Figure 3.17 : Images de la zone de rupture d'une éprouvette de traction. (a) Image de la rupture principale le long de l'éprouvette et (b) détail d'une fissure secondaire.

Les images montrent l'absence de déformation plastique au niveau des grains métallurgiques. La Figure 3.17a semble mettre en évidence une rupture interparticulaire, avec un trajet de fissuration préférentielle le long des surfaces des anciennes particules de poudre. L'observation de la fissure secondaire de la Figure 3.17b montre que la rupture semble avoir eu lieu préférentiellement aux joints des grains contenant des carbures globulaires qui apparaissent plus sensibles à la propagation des fissures. Les zones interparticulaires contiennent plus de carbures globulaires que les joints de grains métallurgiques à l'intérieur des anciennes particules de poudres. La propagation des fissures suivrait donc un chemin intergranulaire globulaire plutôt qu'interparticulaire.

### III.2.2.3. Essais de résilience

L'énergie de rupture moyenne mesurée par essais Charpy est de 2,7 J, ce qui est très faible et correspond à une résilience  $K_{cu} = 5,4 \text{ J.cm}^{-2}$ . Les faciès de rupture ont été observées au microscope électronique à balayage (Figure 3.18).

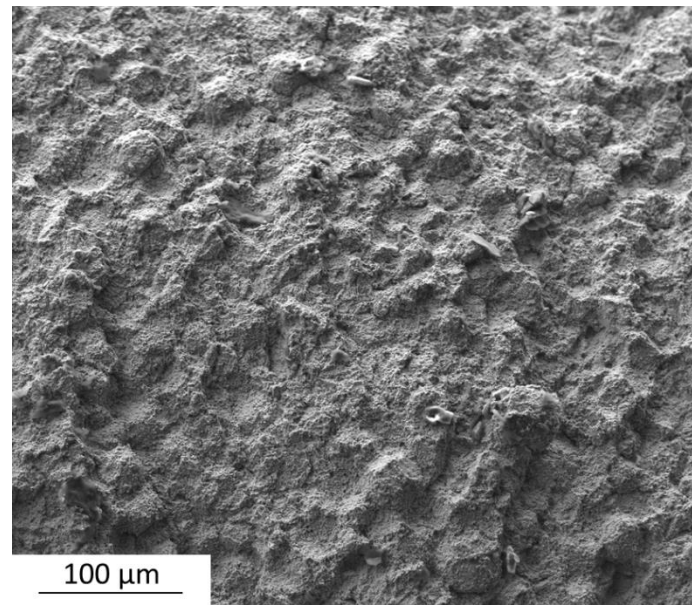


Figure 3.18 : Faciès de rupture d'un échantillon de Norem02 élaboré par CIC après essai de résilience.

Dans la figure 3.18, la forme des anciennes particules de poudre est visible, ce qui suggère une rupture interparticulaire, comme mis en évidence pour les essais de traction. La Figure 3.19 montre un grossissement du faciès de rupture, présentant la morphologie la plus souvent observée.

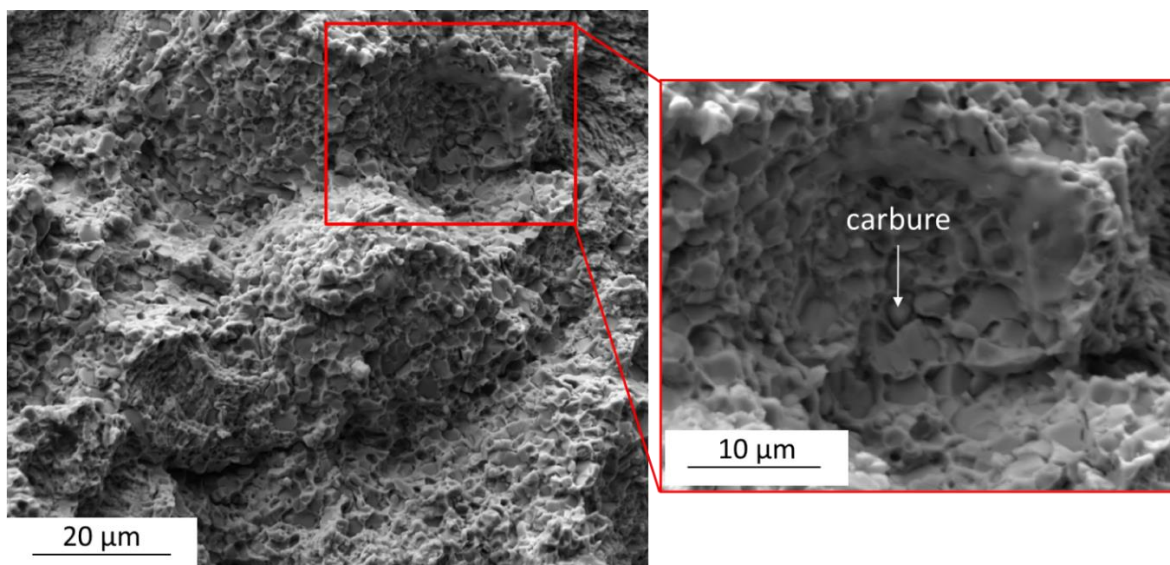


Figure 3.19 : Grossissement du faciès de rupture avec détail sur une cupule contenant des carbures.

La forme des anciennes particules de poudre est clairement visible en correspondance des zones arrachées où il est possible d'observer la présence de cupules dans lesquelles sont logés

des carbures. La taille de ces cupules correspond à celle des grains austénitiques présents dans les zones globulaires interparticulaires de l'échantillon fritté qui est de quelques microns. La rupture interparticulaire sur la figure 3.18 est en réalité intergranulaire et localisée dans les zones globulaires entre les particules, en adéquation avec ce qui a été observé dans le cas des essais de traction. De plus, la présence d'un faciès de rupture avec des cupules est caractéristique d'une rupture ductile, bien que la résilience soit très faible : la rupture ductile étant localisée entre les anciennes particules de poudre ne permet pas une forte dissipation d'énergie en volume.

La Figure 3.20 montre une zone d'arrachement au sein d'une ancienne particule de poudre.

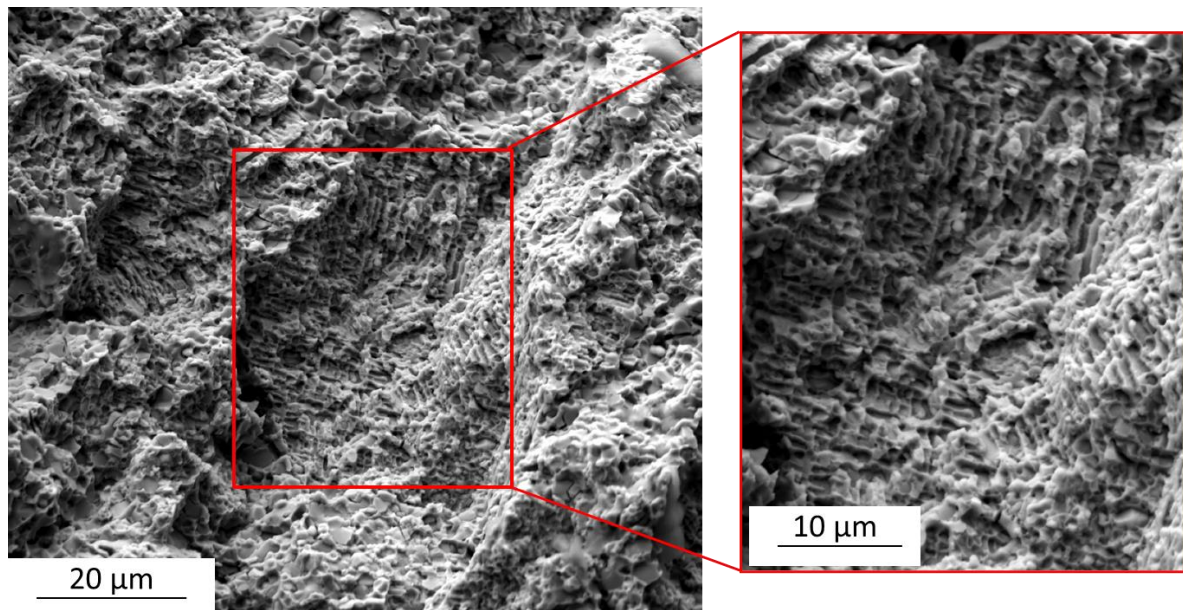


Figure 3.20 : Cliché MEB d'une rupture transparticulaire.

Ce type de rupture transparticulaire fait apparaître la microstructure dendritique de la poudre initiale. Ce faciès peut être associé à une rupture de type fragile. La présence d'oxydes interparticulaires, comme montré sur la Figure 3.12, laissait supposer le risque d'une faible résilience. Toutefois, les caractérisations des faciès de rupture mettent en évidence que la faible ductilité est associée principalement à la proportion importante de carbures et à leur répartition au sein de l'échantillon fritté. En particulier, il semble que la rupture soit majoritairement liée aux carbures globulaires dans les zones interparticulaires et, dans une moindre mesure, à celle des carbures intergranulaires sous forme de lattes à l'intérieur des anciennes particules de poudre.

La faible ductilité du Norem02 élaboré par CIC peut présenter un problème pour une utilisation en tant que revêtement protecteur d'éléments de robinetterie des centrales nucléaires. En effet, un matériau fragile exposé à des phénomènes d'érosion par cavitation (explosion de bulle de gaz dans un liquide), susceptibles d'être rencontrés en milieu nucléaire, peut entraîner une perte d'étanchéité du revêtement avec l'apparition de fissures. Un intérêt particulier devra être accordé à cet aspect qu'il ne nous n'a pas été possible de tester en laboratoire.

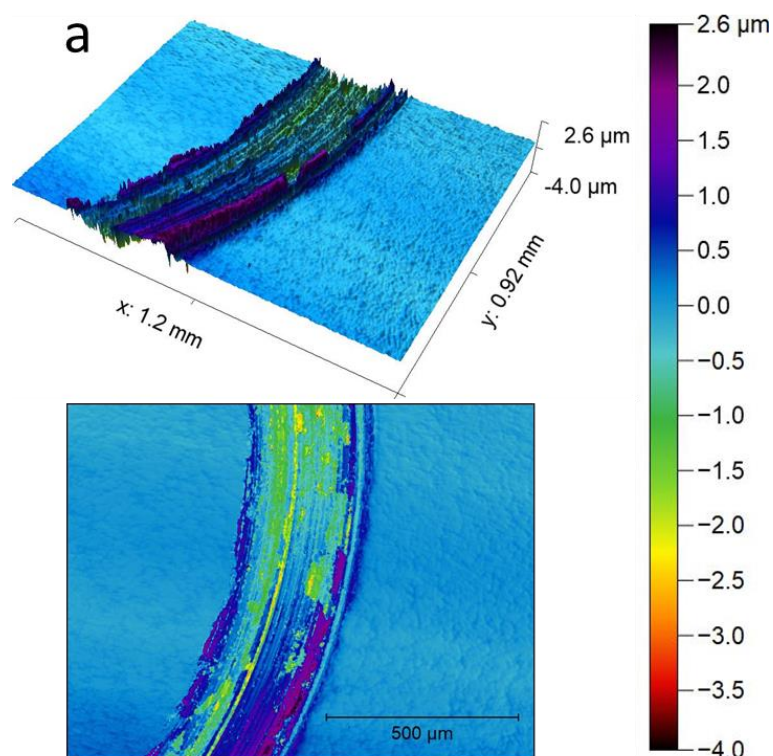
### III.2.3. Propriétés tribologiques

Avant de présenter et discuter les résultats expérimentaux, il est important de souligner que les essais réalisés au laboratoire ne reflètent pas les conditions industrielles en termes de sévérité du milieu. Dans cette étude, les essais tribologiques de type « pion sur disque » ont été effectués à température ambiante sous air. Trois différentes charges ont été utilisées : 2, 5 et 10 N. Les conditions d'essai sont détaillées dans le chapitre précédent (§.II.2.2.2).

Dans cette section le comportement tribologique du Norem02 élaboré par CIC a été comparé à celui du Norem02 élaboré par PTAW. Les deux matériaux ont été testés dans les mêmes conditions.

#### III.2.3.1. Analyse profilométrique des pistes d'usure

La Figure 3.21 montre les cartographies des pistes d'usure obtenues par profilométrie optique suites aux essais tribologiques réalisés sur le Norem02 élaboré par CIC et PTAW sous une charge de 2 N. Pour les deux échantillons il est possible de constater, après essais, une redéposition partielle de matière sur les bords des pistes, entraînant la formation d'un relief mesurant entre 0,5 et 1  $\mu\text{m}$  de hauteur pour le Norem02 CIC et entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  pour le Norem02 PTAW. La piste d'usure de l'échantillon élaboré par PTAW (Figure 3.21 a) présente un aspect plus creusé et plus altéré que celle de l'échantillon élaboré par CIC (Figure 3.21 b).



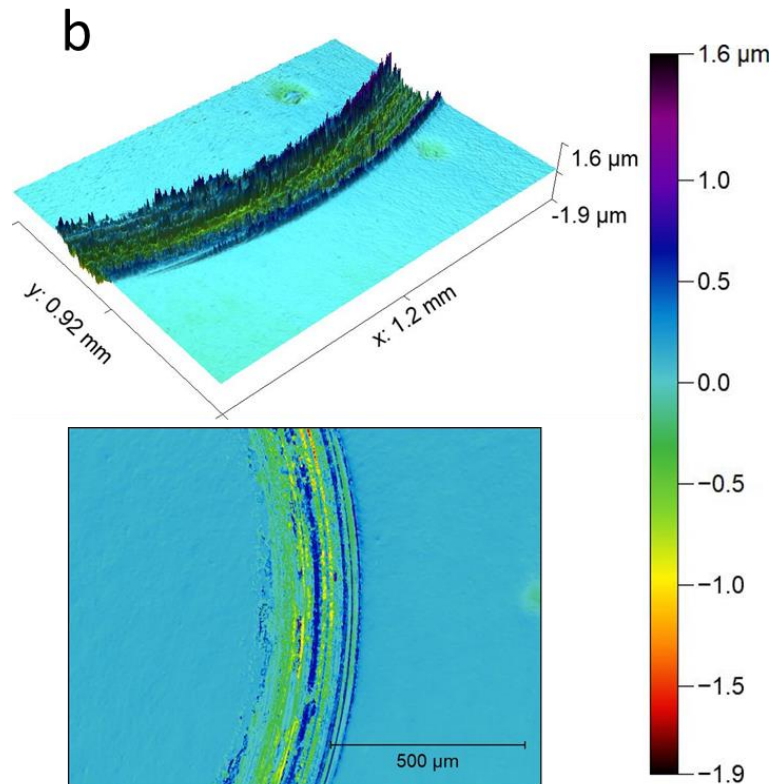


Figure 3.21 : Profilométrie optique des pistes d'usure après essai tribologique sous une charge de 2 N ; Norem02 élaboré par (a) PTAW et (b) CIC.

La profondeur de la piste de l'échantillon élaboré par PTAW est en moyenne d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ , tandis que celle de l'échantillon fritté par CIC est comprise entre 0,5 et 1  $\mu\text{m}$ .

La Figure 3.22 montre les cartographies des pistes d'usure réalisées suites aux essais tribologiques effectués sous une charge de 5N. L'échantillon élaboré par PTAW présente une piste d'usure d'une profondeur moyenne d'environ 3  $\mu\text{m}$  (Figure 3.22 a). Des zones avec une profondeur accrue, comprise entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  sont observables ; dans certaines zones très localisées, la profondeur dépasse 6  $\mu\text{m}$ . La piste d'usure de l'échantillon élaboré par CIC (Figure 3.22 b) présente une profondeur moyenne d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Son aspect est dissymétrique à cause d'un phénomène de redéposition de matière sur les abords de la piste qui a eu lieu pendant l'essai.

La différence de profondeur des pistes d'usure entre l'essai effectué sous 5 N et celui réalisé sous 2 N est plus marquée pour l'échantillon élaboré par PTAW que pour celui obtenu par CIC.



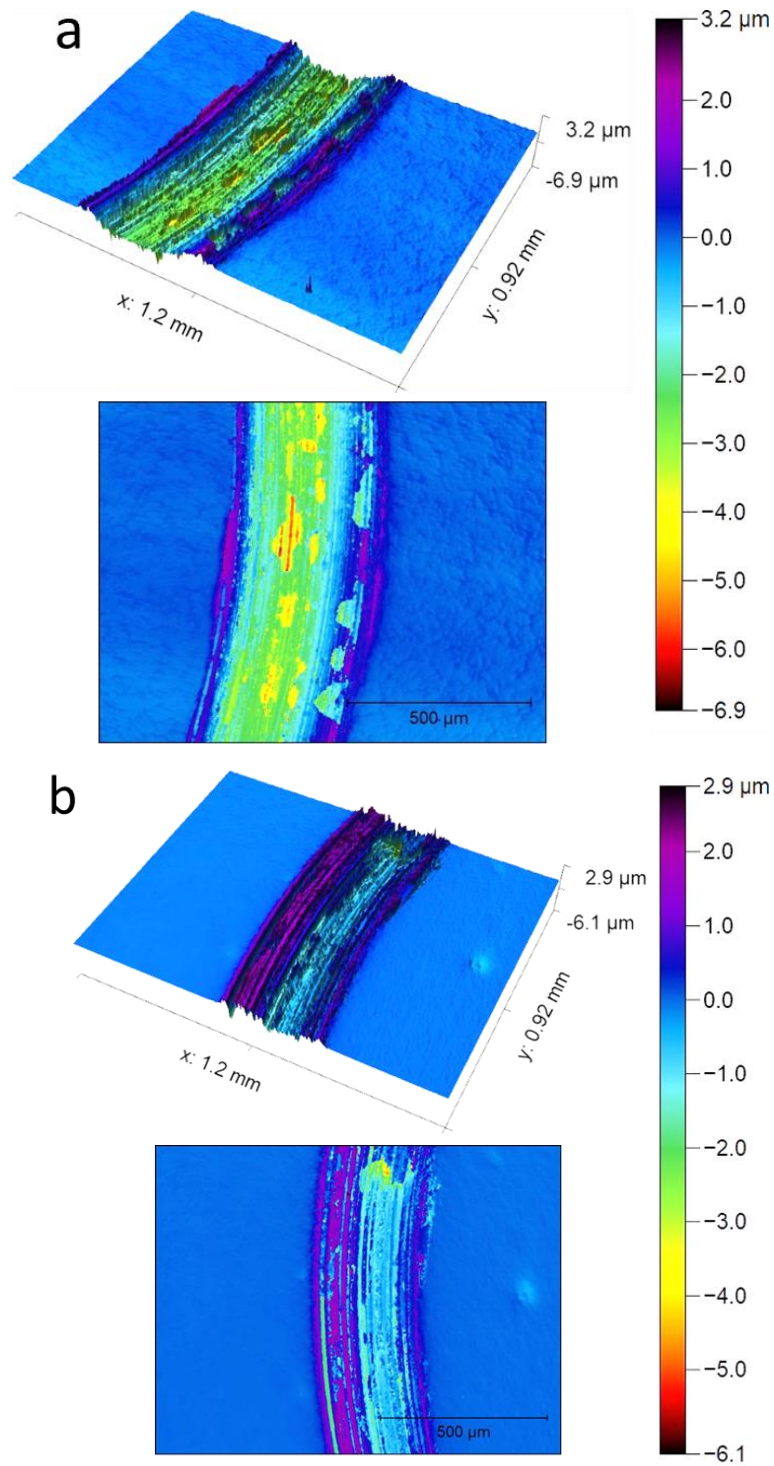


Figure 3.22 : Profilométrie optique des pistes d'usures après essai tribologique sous une charge de 5 N ; Norem02 élaboré par (a) PTAW et (b) CIC.

Enfin, la Figure 3.23 montre les cartographies des pistes d'usure réalisées suites aux essais tribologiques effectués sous une charge de 10 N.

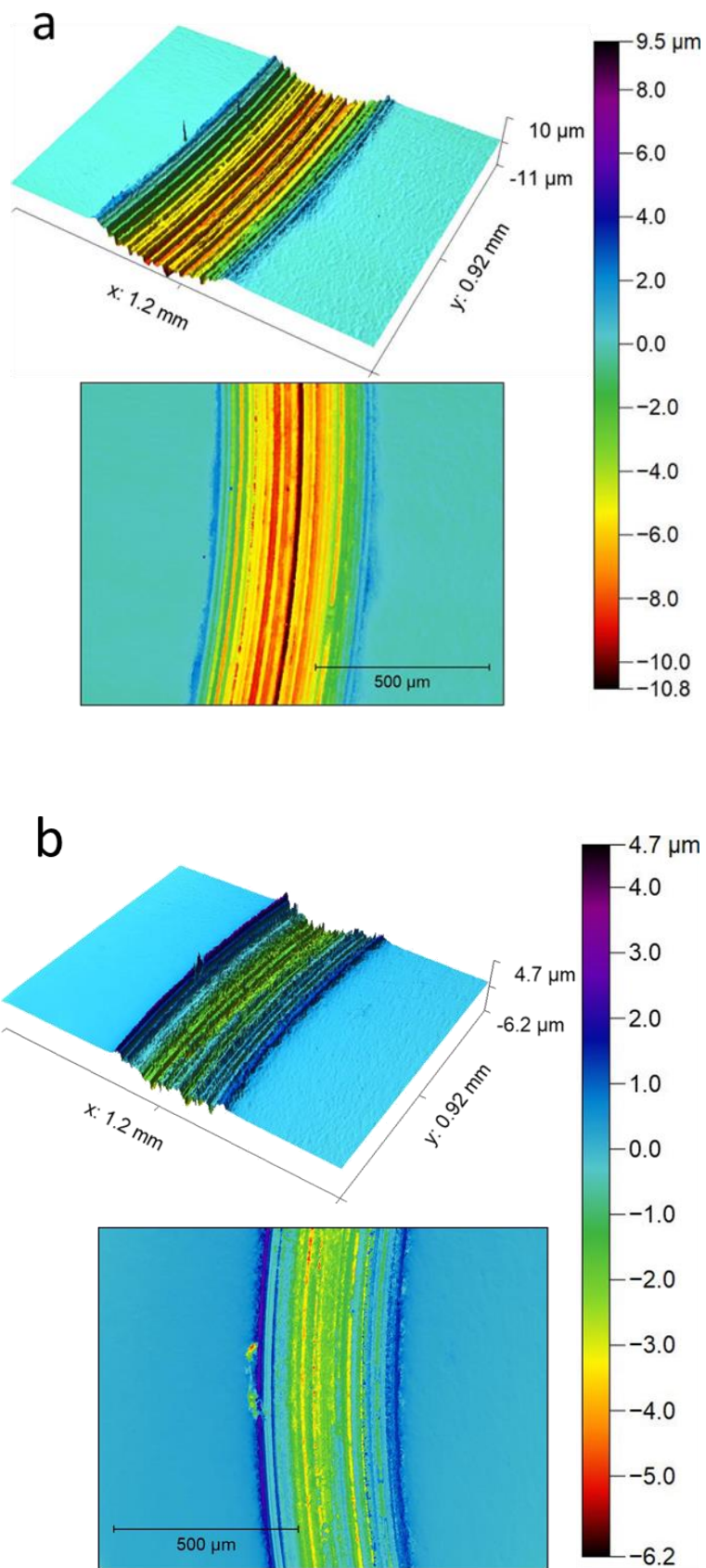


Figure 3.23 : Profilométrie optique des pistes d'usures après essai tribologique sous une charge de 10 N ; Norem02 élaboré par (a) PTAW et (b) CIC.

La piste d'usure de l'échantillon élaboré par PTAW (Figure 3.23 a) est constituée entièrement de sillons parallèles qui atteignent une profondeur de 10  $\mu\text{m}$ . Pour l'échantillon élaboré par CIC (Figure 3.23 b), la piste d'usure présente une profondeur d'environ 2,5  $\mu\text{m}$ . Comme déjà précédemment constaté en passant de 2 à 5 N, les différences entre les pistes d'usure obtenues après essais sous 5 et 10 N (profondeur et caractéristiques) sont plus importantes pour l'échantillon élaboré par PTAW. L'ensemble de ces observations permet de constater que l'élaboration par CIC améliore la résistance à l'usure à température ambiante du Norem02.

Les essais tribologiques réalisés en utilisant différentes charges ont permis la détermination du coefficient de friction. Ce paramètre correspond au rapport entre la force nominale, appliquée par le dispositif sur l'échantillon et la force tangentielle qui est la force exercée par l'échantillon sur la bille lors de l'essai et qui s'oppose au mouvement du dispositif. Le coefficient de friction est obtenu en calculant le coefficient directeur de la droite reliant la force tangentielle mesurée à la force nominale appliquée pour les 3 forces (2, 5 et 10 N). Les coefficients de friction calculés sont de 0,36 et 0,59 pour le Norem02 élaboré respectivement par PTAW et par CIC. L'écart entre ces deux valeurs est significatif et indique l'existence de mécanismes d'usures différents. De plus, un coefficient de friction élevé indique un frottement plus intense, ce qui induit un endommagement plus important du matériau.

A titre d'exemple, Persson [27] relie l'augmentation du coefficient de frottement du Norem02 élaboré par procédé laser à l'apparition d'usure sévère lors de l'augmentation de la température ( $T = 250^\circ\text{C}$ ). En revanche, pour des conditions expérimentales similaires, les performances tribologiques et le coefficient de friction du Stellite21 ne varient que très peu. Dans le cas de la présente étude, le coefficient de friction du Norem02 élaboré par CIC est plus élevé que celui du matériau élaboré par PTAW. Cependant, l'endommagement de la surface de l'échantillon obtenu par CIC est moindre. Il est possible d'en déduire que la microstructure obtenue par CIC permet au matériau de mieux résister aux contraintes mécaniques subies durant les essais d'usure, bien qu'elle rende le frottement plus intense. Toutefois, il convient de rappeler que ces essais tribologiques ont été réalisés à température ambiante. Une inversion de tendance associée à une modification des mécanismes d'usure à température plus élevée n'est pas à exclure.

### *III.2.3.2. Estimation du taux d'usure*

A partir des cartographies des surfaces, la profondeur des pistes d'usure a été mesurée et tracée à l'aide du logiciel Gwyddion. Pour chaque piste, quatre zones ont été choisies (cf. §. II.2.2.2.) et un profil par zone a été tracé ; une profondeur moyenne a enfin été calculée à partir de la profondeur maximale de chaque profil. Dans le cas des échantillons de Norem02 élaborés par PTAW, les mesures ont été prises dans les zones présentant une profondeur homogène. Chaque profil peut être considéré comme étant représentatif de l'ensemble de chaque échantillon

Les profils des pistes d'usure du Norem02 élaboré par PTAW et par CIC en fonction des différentes charges appliquées sont reportés dans la Figure 3.24.

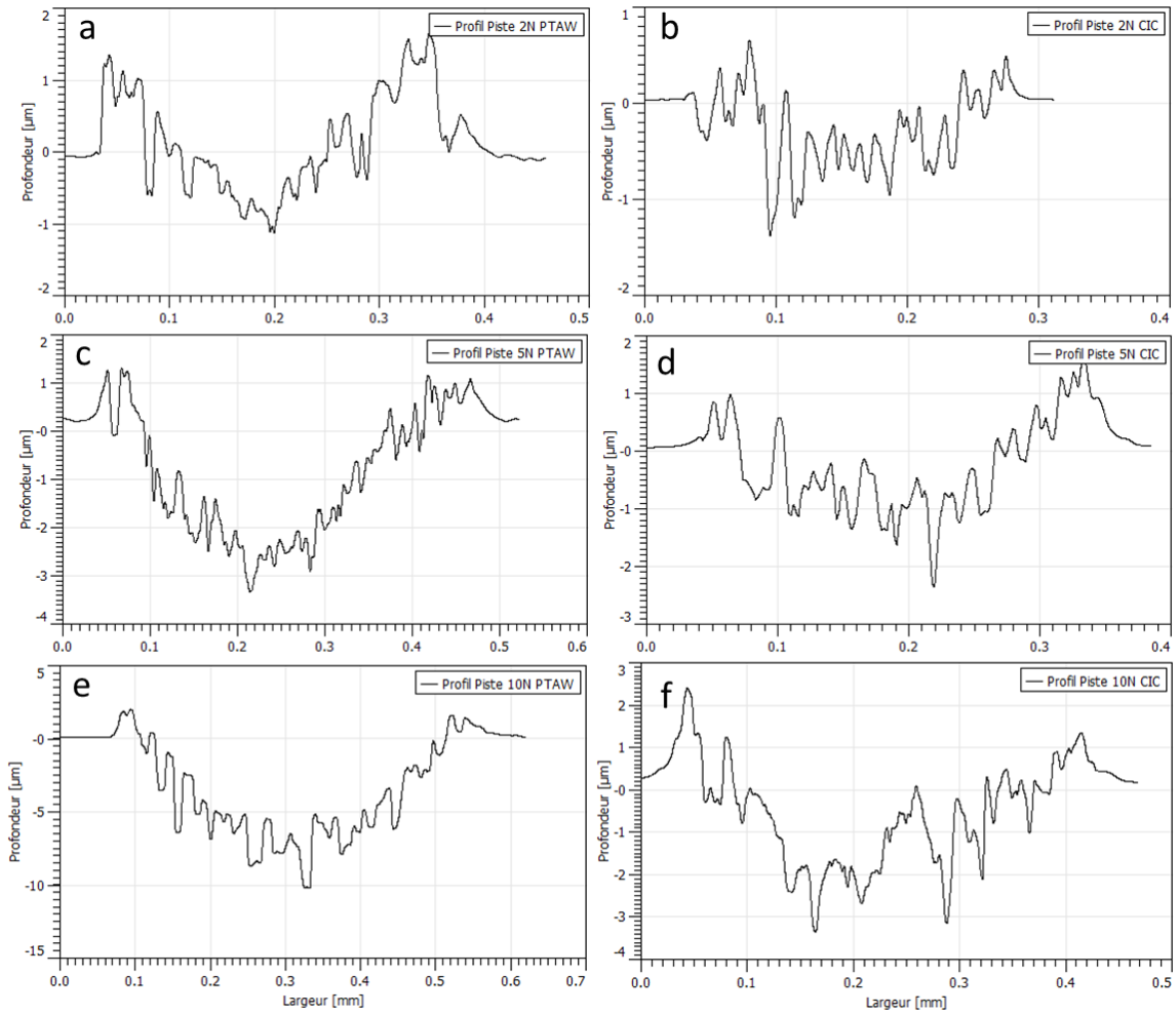


Figure 3.24 : Profils des pistes d'usures sous différentes charges appliquées pour le Norem02 élaboré par PTAW (a, c et e) et par CIC (b, d et f).

Les profils permettent de mieux visualiser la variation de la profondeur sur toute la largeur de la piste en fonction de la charge appliquée, mais également le phénomène de redéposition de matière sur les abords des pistes. La profondeur de chaque piste a été prise à mi largeur du profil. Les observations faites au paragraphe précédent ont été confirmées et sont résumées dans le tableau 3.5 De plus, pour chaque piste, le logiciel Gwyddion permet de remonter à l'aire usée (surface négative correspondant à l'aire de la courbe en-dessous de 0, soit les parties usées), ce qui rend possible, connaissant le rayon de la piste et la masse volumique du matériau, de calculer respectivement le volume et la masse perdus. Le taux d'usure a également été estimé : il correspond au volume de matière perdu par mètre d'usure subi.

	2N		5N		10N	
	CIC	PTAW	CIC	PTAW	CIC	PTAW
Largeur ( $\mu\text{m}$ )	260	380	350	470	400	510
Profondeur ( $\mu\text{m}$ )	0.8	1	1.6	2.8	2.5	10
Surface négative du profil ( $\mu\text{m}^2$ )	86.1	82.9	154.6	501.2	393.3	2009.3
Volume perdu ( $\mu\text{m}^3$ )	$8.1 \times 10^5$	$7.8 \times 10^5$	$2.4 \times 10^6$	$7.9 \times 10^6$	$8.6 \times 10^6$	$4.4 \times 10^7$
Masse perdue (g)	$6.1 \times 10^{-6}$	$5.9 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-4}$
Taux d'usure ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ )	$8.1 \times 10^{-15}$	$7.8 \times 10^{-15}$	$2.4 \times 10^{-14}$	$7.9 \times 10^{-14}$	$8.6 \times 10^{-14}$	$4.4 \times 10^{-13}$

Tableau 3.5 : Volume, masse perdue et taux d'usure des échantillons de Norem02 (PTAW et CIC).

Pour les échantillons ayant été testé à 2 N, les taux d'usure sont similaires. Cette constatation n'est pas surprenante compte tenu du fait que ces pistes présentent peu de différences. Le taux d'usure de la piste obtenue après essai sous 10 N pour le Norem02 élaboré par CIC est très proche de celui de la piste obtenue sous 5 N pour l'échantillon élaboré par PTAW. De manière générale, le taux d'usure du Norem02 élaboré par CIC est inférieur à celui du matériau élaboré par PTAW.

Afin de donner un ordre d'idée sur les valeurs du taux d'usure, il est possible de considérer, à titre comparatif, les essais réalisés par Bourithis [40]. L'auteur a testé deux aciers à outil martensitiques (O1 et D2) par des essais « bille sur disque ». Ces aciers, qui présentent une dureté de l'ordre de 700 HV, sont conçus pour résister à des frottements importants. À la suite d'un essai d'usure de longueur environ 1050 m, avec une force appliquée de 9,8 N et une vitesse de déplacement de la bille de  $24 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ , ces aciers présentent un taux d'usure de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ . Bien que la vitesse de déplacement de la bille et la distance parcourue soient dans notre cas inférieures à l'étude, on peut malgré tout affirmer que tous les échantillons de Norem02 testés possèdent une bonne résistance à l'usure, comparativement aux valeurs obtenues pour des aciers références dans ce domaine.

### III.2.3.3 Observations MEB des pistes d'usure

Les pistes d'usure ont été observées par microscopie électronique à balayage, d'abord en coupe transversale, puis en surface. Pour les coupes transversales, seulement les pistes d'usure obtenues après essais sous une force de 10 N seront présentées, les dommages subis par les échantillons sous des forces inférieures n'ayant pas été suffisants pour permettre une caractérisation microscopique satisfaisante.

#### III.2.3.3.1. Coupe transversale de l'échantillon élaboré par PTAW

La Figure 3.25 montre la vue globale en coupe transversale de la piste d'usure du Norem02 élaboré par PTAW après essais sous 10 N.

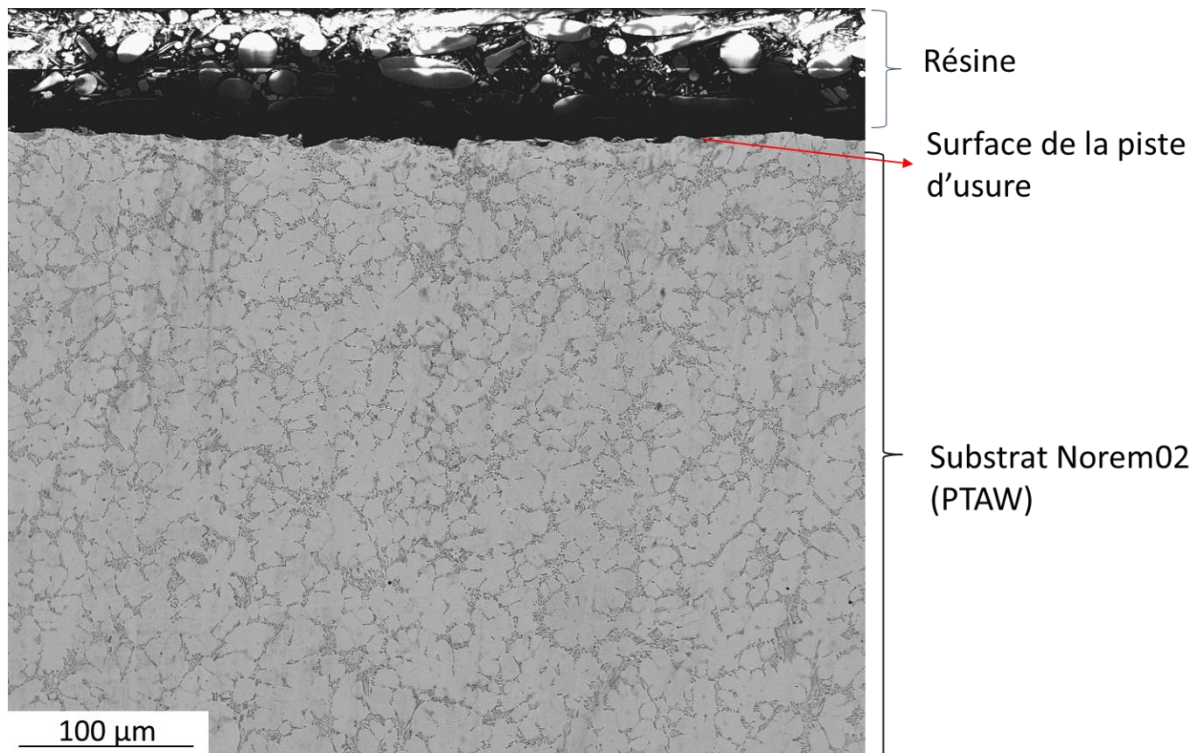


Figure 3.25 : Coupe transversale de la piste d'usure du Norem02 élaboré par PTAW après essai sous 10 N.

On observe que les effets du test d'usure sont limités à la surface de l'échantillon. En effet, sur la partie supérieure de l'image, qui correspond à la surface, on peut observer la rugosité générée par les passages répétés de la bille en carbure de tungstène. Aucune fissure n'est visible au niveau de la surface ou à l'intérieur de l'échantillon.

La Figure 3.26 présente un grossissement de la zone en dessous de la surface de la piste.

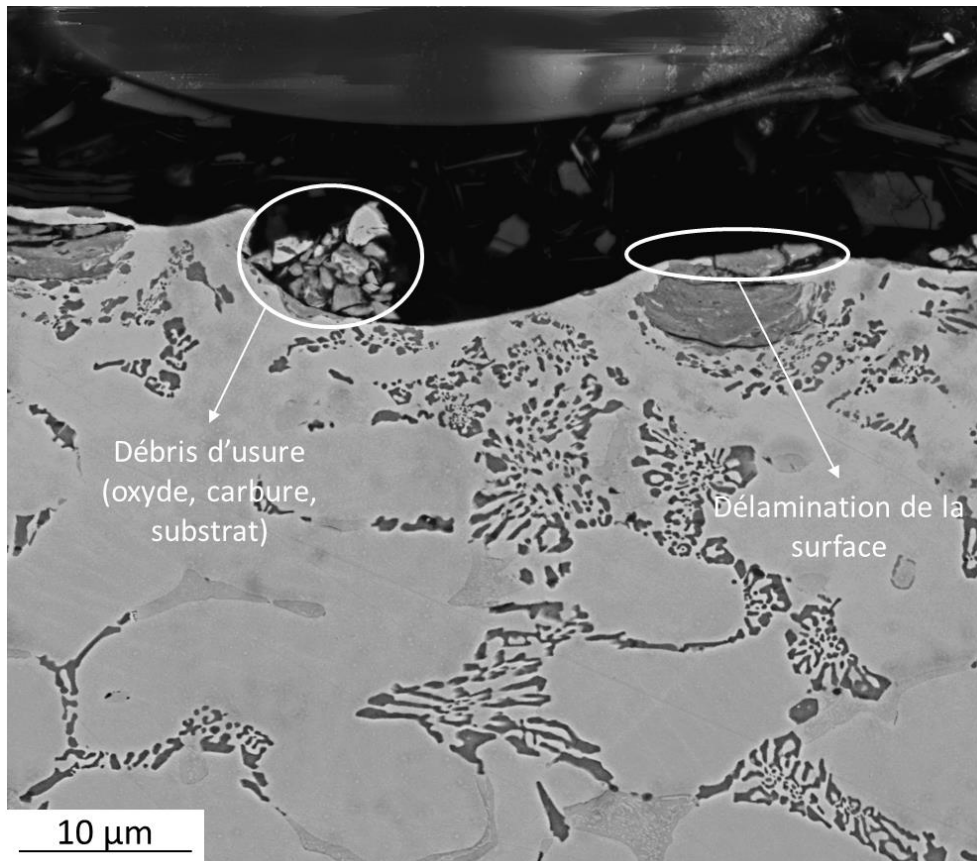


Figure 3.26 : Détail de la coupe transversale d'une piste d'usure du Norem02 élaboré par PTAW après essais sous 10 N.

L'échantillon n'est altéré qu'en dessous de la surface, la partie interne n'étant pas endommagée. Une déformation plastique importante à la surface de l'échantillon est observable. La déformation se traduit par un changement de morphologie des carbures. Aucune fissure n'apparaît, ni à proximité de la surface, ni à cœur. L'analyse EDX des débris a révélé la présence de zones restreintes formée par des oxydes. Des débris constitués d'un mélange de carbures et d'oxydes sont présents dans certains creux de la piste. L'existence de ces débris montre que l'usure subie par l'échantillon sous 10 N est majoritairement de l'usure abrasive [41,42]. Par ailleurs, ces débris ont certainement joué le rôle de 3<sup>e</sup> corps (corps intercalés entre les 2 éléments en contact durant les essais de frottement) formé par des phases telles que les carbures possédant une dureté plus importante que la matrice métallique. Il est donc possible que ces débris aient participé aux mécanismes d'usure abrasive subi par l'échantillon [43].

Dans la Figure 3.27 l'échantillon de Norem02 élaboré par PTAW est comparé avec un acier austénitique 304 après essai d'usure réalisé par Badisch [44].

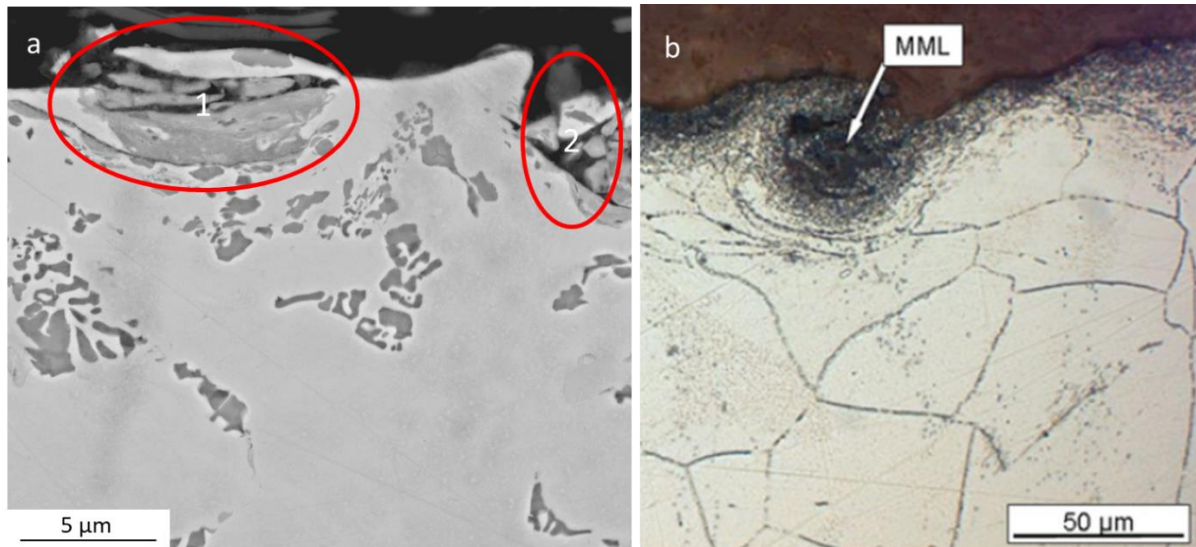


Figure 3.27 : (a) Coupe transversale du Norem02 (PTAW) après essai d'usure sous 10N (b) et coupe transversale d'un acier austénitique après essais d'usure abrasive à 650°C (Badisch [44]).

Plusieurs similitudes peuvent être observées entre les deux matériaux. A proximité de la surface de l'acier 304, Badisch identifie des zones nommées *Mechanically Mixed Layer* (MML – Figure 3.24 b). Leur formation est due à l'incorporation de corps abrasifs (probablement oxydes et carbures) dans la partie en surface du matériau érodé et est rendue possible par la ductilité importante de l'acier. Ce phénomène devient plus important en augmentant la température d'essai (jusqu'à 650°C). Un phénomène similaire, bien que d'ampleur moins importante, peut être observé dans le cas du Norem02 (Figure 3.27 a, repère 1). Par ailleurs, dans la région où un MML a été localisé, on peut également apercevoir la présence de débris sous forme d'oxydes et de matière arrachée à la surface de l'échantillon (Figure 3.27 a, repère 2). L'ensemble de ces observations suggère la présence d'usure abrasive. Cependant, il est connu dans la littérature que chaque système tribologique est sujet systématiquement au phénomène d'usure adhésive pendant les premiers instants du frottement (les autres modes d'usure étant l'usure abrasive, oxydative et par fatigue) [41]. Les analyses EDX ont révélé des taux importants d'oxygène et de carbone dans les MML et les débris, indiquant que dans un deuxième temps, dans le cas du Norem02 élaboré par PTAW, le mécanisme d'usure prédominant semble devenir l'usure oxydative. Ensuite, l'augmentation de la contrainte entraînerait un arrachement des oxydes formés dans un premier temps, mais également d'une partie de la surface. Débris et oxydes engendreraient par la suite une érosion accrue de la surface de l'échantillon, menant à une usure essentiellement abrasive.

#### III.2.3.3.2. Coupe transversale de l'échantillon élaboré par CIC

La Figure 3.28 montre une vue transversale de la piste d'usure formée à la suite de l'essai tribologique sous 10 N pour l'échantillon élaboré par CIC.



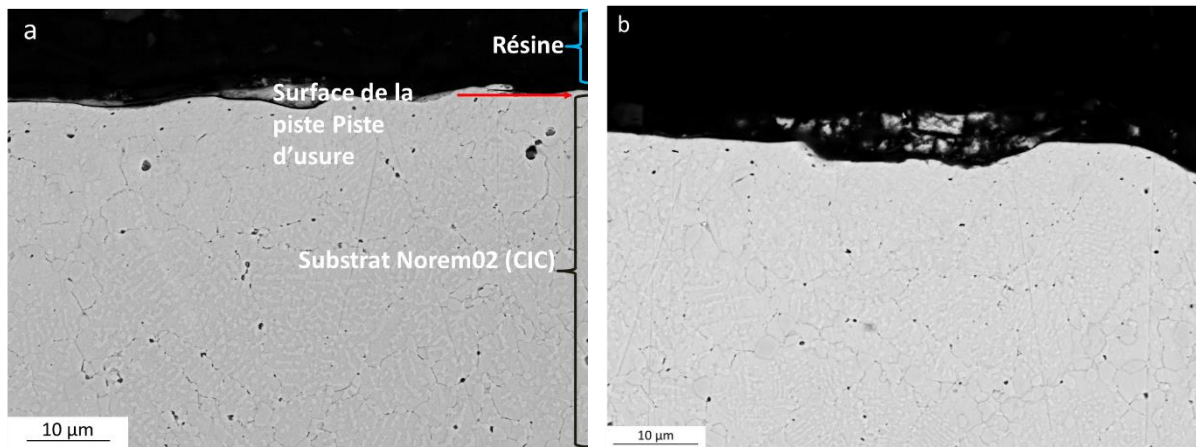


Figure 3.28 : (a) et (b) Vues transversales de la piste d'usure du Norem02 élaboré par CIC après essais sous 10N.

Tout comme pour l'échantillon élaboré par PTAW, seul la surface de l'échantillon a été endommagée par l'essai d'usure. De même, aucune fissure n'a pu être détectée ni à cœur de l'échantillon, ni à proximité de la surface. L'analyse EDX a permis de mettre en évidence la présence d'oxydes à la surface de l'échantillon ; aucun oxyde interne n'a été détecté. La déformation plastique de la surface est moins importante que à celle observée pour l'échantillon élaboré par PTAW. Ceci pourrait en partie être expliqué par les meilleures caractéristiques mécaniques du Norem02 élaboré par CIC.

### III.2.3.3.3. Surface des pistes d'usure de l'échantillon élaboré par CIC

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'usure de l'échantillon élaboré par CIC, les surfaces des pistes d'usure obtenues après essais tribologiques sous les trois différentes charges, ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage.

La Figure 3.29a montre une image MEB de la surface de la piste obtenues après essai sous 2 N.

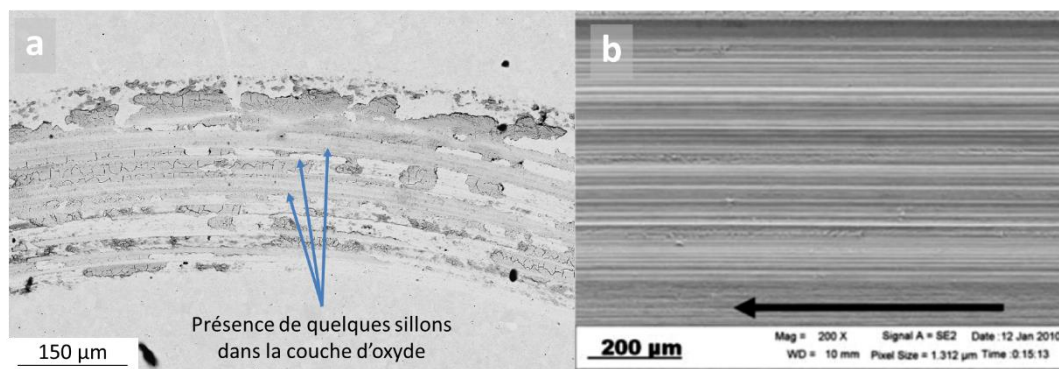


Figure 3.29 : (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de la surface de la piste d'usure de l'échantillon de Norem02 élaboré par CIC après essai tribologique sous une charge de 2 N ; (b) cliché d'une piste d'usure abrasive d'un acier D2 selon Karlsson [45].

Les analyses EDX ont révélé que la piste d'usure de l'échantillon de Norem02 est en grande partie recouverte d'une couche d'oxyde de fer/chrome, ce qui indique que l'échantillon a subi

un phénomène d'usure oxydative. On peut supposer que la couche d'oxyde s'est formée dans un premier temps sur l'ensemble de la piste ; ensuite, les frottements ont engendré des contraintes au sein de la couche responsable de son arrachement partiel. La couche d'oxyde aurait donc subi de l'usure par déformation plastique/délamination, voire également de l'usure abrasive (ces deux modes d'usure pouvant se combiner). A titre de comparaison, un exemple d'usure abrasive sévère avec formation très nette de sillons est montré dans la Figure 3.29b. Des similitudes avec la Figure 3.29a au niveau de la couche d'oxyde superficielle peuvent être remarquées.

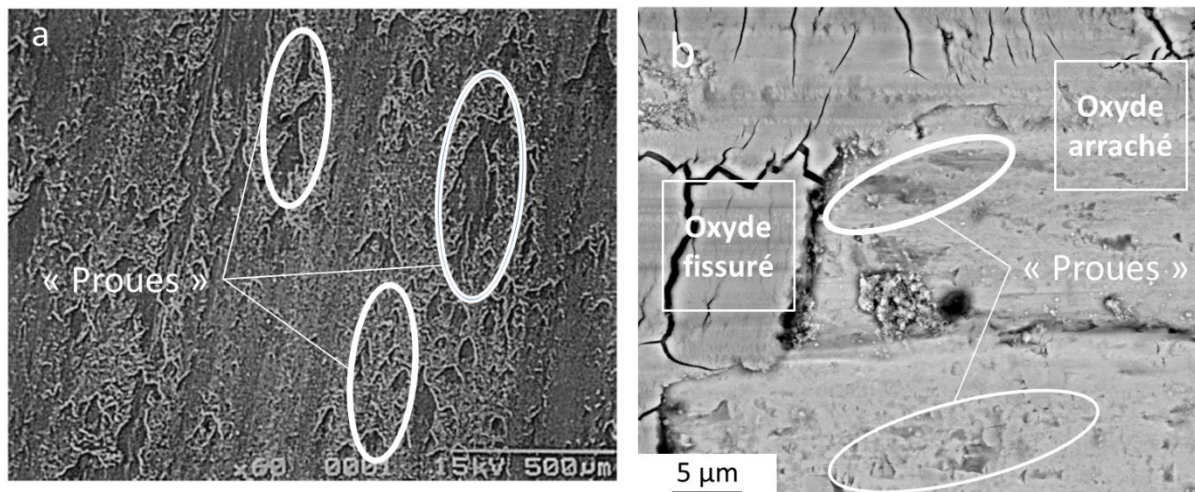


Figure 3.30 : (a) piste d'usure du Stellite 6 montrant un mécanisme d'usure adhésive (selon Aoh [46]) ; (b) Détail de la piste d'usure du Norem02 élaboré par CIC après essai tribologique sous une charge de 2 N.

La Figure 3.30a montre un exemple de traces associées à un mécanisme d'usure adhésive dans le cas d'une usure sévère [46]. On peut remarquer la formation de « proues » possédant la même orientation, indiquant le sens de déplacement du 2<sup>ème</sup> corps en contact lors des essais. Ces proues, associées à un mécanisme d'usure adhésive, peuvent également être observées dans le cas du Norem02 (Figure 3.30 b), probablement là où la couche d'oxyde a été arrachée et apparaît fissurée. Toutefois les proues sont de plus petite taille, de l'ordre de 1 µm, en raison du fait que l'échantillon a subi une usure moins sévère.

En conclusion, la piste d'usure formée à la suite de l'essai sous 2 N montre des signes d'usure adhésive mais aussi oxydative. L'oxyde formé est exposé à l'abrasion et à des phénomènes de déformation plastique/délamination. Sous une force appliquée de 2 N, les contraintes sont suffisantes pour provoquer une abrasion non négligeable de la couche d'oxyde qui perd tout rôle protecteur.

Les mêmes constatations peuvent être faites pour la piste d'usure obtenue après essai tribologique sous une charge de 5 N (Figure 3.31 a). Les sillons formés sont plus profonds que ceux observés dans le cas de la piste d'usure obtenue sous une charge de 2 N. En particulier, la Figure 3.31b montre une zone où la couche d'oxyde est fissurée, partiellement arrachée et où sont visibles des traces d'usure adhésive (proues).

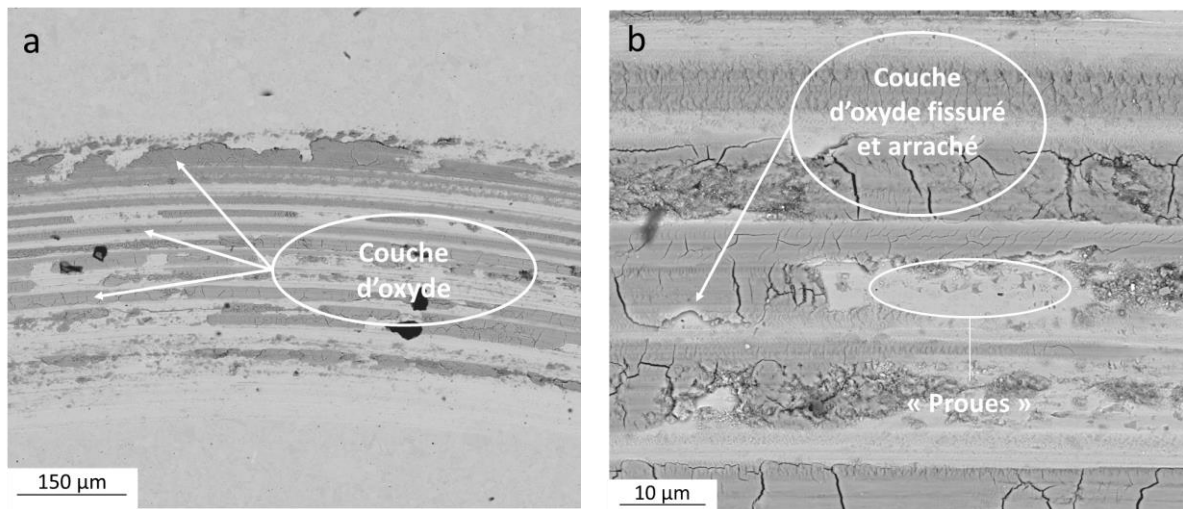


Figure 3.31 : (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusé de la surface de la piste de l'échantillon de Norem02 élaboré par CIC après essai tribologique sous une charge de 5 N ; (b) détail sur une zone.

La Figure 3.32 montre la piste d'usure obtenue à la suite de l'essai sous une charge de 10 N. Comme pour les charges inférieures, il est possible d'observer la présence d'oxydes, ainsi que des zones où la couche oxydée a été arrachée. En revanche, la couche d'oxyde apparaît moins couvrante.

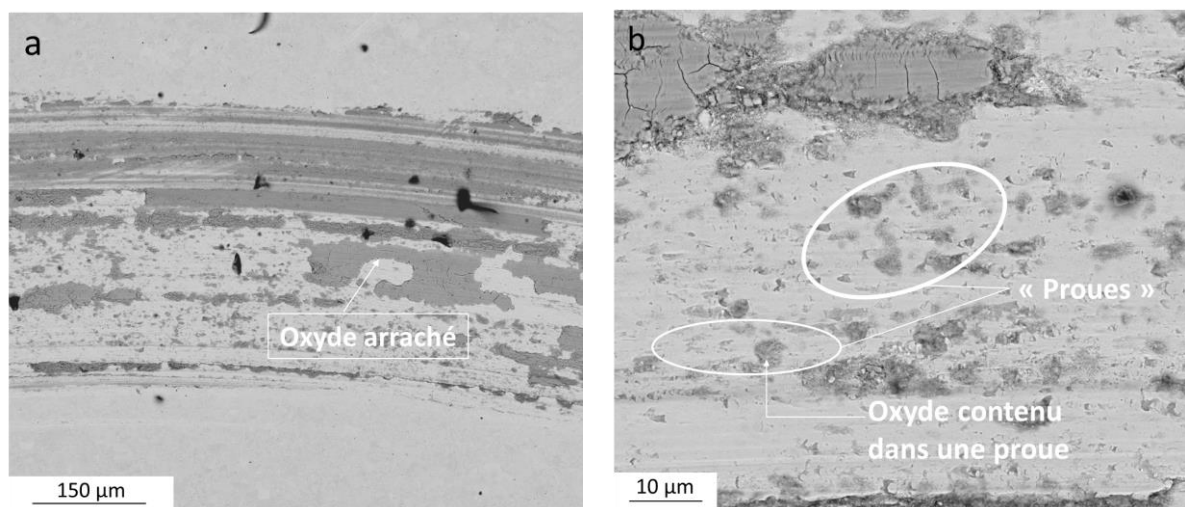


Figure 3.32 : (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusé de la surface de la piste de l'échantillon de Norem02 élaboré par CIC après essai tribologique sous une charge de 10 N ; (b) détail sur une zone.

Si on regarde la Figure 3.32b, on peut constater que les proues associées à l'usure adhésive sont plus nombreuses et plus grandes que celles présentes sur les pistes d'usure obtenues sous 2 et 5 N. De plus, l'analyse EDX a mis en évidence que les proues contiennent de l'oxyde, qui a pu être piégé durant leur formation ou bien s'être formé suite à une redéposition. La présence d'oxydes sur la surface du Norem02 suite à essais tribologiques n'est pas observée dans la littérature [27,37,47]. Ceci pourrait s'expliquer par les forces importantes appliquées durant les essais qui élimineraient l'éventuelle couche d'oxyde. Certains auteurs [27,47,48] reportent la formation de martensite d'écrouissage après essais d'usure. Cependant, les

analyses DRX menés sur la piste d'usure après essai sous une charge de 10 N ne nous ont pas permis de confirmer la présence de cette phase. D'un côté, il est possible que l'élaboration par CIC ait modifié les conditions de formation de martensite dans le Norem02 ; de l'autre côté, il est plus probable que les contraintes induites par une force appliquée de 10N ne soient pas suffisantes pour engendrer la formation de martensite d'écrouissage dans l'échantillon.

De manière globale, dans les conditions des essais menés au laboratoire, une amélioration des performances tribologiques du Norem02 élaboré par CIC a été mise en évidence. Cependant, il n'est pas à exclure que dans les conditions réelles d'utilisation en milieu industriel les performances du Norem02 soient moins satisfaisantes.

### III.3. Conclusion de ce chapitre

Dans ce chapitre, la poudre initiale a été caractérisée. Elle est majoritairement constituée d'austénite (environ 70 %), d'une phase intermétallique métastable de structure cubique primitive proche de MnNiSi (environ 19 %) et d'une faible quantité de ferrite (environ 11 %). Une microstructure principalement dendritique, conservée lors du frittage par CIC, est observée ; en parallèle, des zones présentant une microstructure cellulaire peuvent être discernées. Des défauts, tel que des oxydes en surface et des hétérogénéités dues au procédé d'atomisation (*splat-caps*, satellites et particules ellipsoïdales) ont été observés. Cependant, ces défauts ne semblent pas avoir un impact significatif sur la densification de la poudre, ni sur les propriétés mécaniques finales du Norem02.

Il a été mis en évidence que le Norem02 élaboré par CIC (1100°C, 1200 bars, pendant 3 heures) est constitué d'une matrice majoritairement austénitique, avec une forte dispersion de carbures de chrome de type  $M_{23}C_6$ . Les anciennes particules de poudres sont détectables au sein de l'échantillon fritté. Les carbures  $M_{23}C_6$  présentent deux morphologies et deux localisations différentes :

- À l'intérieur des anciennes particules de poudre, où il est possible d'observer des carbures intragranulaires sous forme de lattes, en correspondance de la microstructure dendritique initiale de la poudre qui a majoritairement été conservée ;
- Entre les anciennes particules de poudre, où les carbures présentent une morphologie globulaire.

Les carbures sous forme de lattes possèdent des relations d'orientation avec la matrice austénitique, tandis que les carbures présents dans les zones interdendritiques ne montrent pas de relation particulière avec l'austénite. Des défauts étendus pouvant avoir été formés en cours de déformation ont été observés dans la matrice austénitique après frittage.

Les résultats des essais de traction montrent une amélioration des caractéristiques mécaniques pour le Norem02 élaboré par CIC par rapport à celui élaboré par PTAW et GTAW ; la même tendance a été révélée pour la résistance à l'usure par les tests tribologiques. Les essais de résilience ont mis en évidence que le Norem02 élaboré par CIC présente une faible ductilité ( $K_{Cu} = 5,4 \text{ J.cm}^{-2}$ ). Le facies de rupture de l'échantillon laisse apparaître les particules de poudre. Au niveau des zones interparticulaires, des cupules sont visibles, ce qui est caractéristique d'une rupture ductile. Cependant des carbures globulaires sont visibles dans ces cupules, créant un chemin de rupture préférentiel qui apparaît comme interparticulaire. Les carbures interdendritiques présents dans les particules de poudres sont également un

terrain favorable à la propagation des fissures mais dans une moindre mesure que les carbures globulaires des régions interparticulaires.

Les améliorations des propriétés tribologiques du Norem02 élaboré par CIC se traduisent par une diminution des profondeurs des pistes d'usures ainsi qu'une réduction dans la perte de masse et ce malgré un coefficient de frottement plus élevé que le Norem02 déposé par PTAW. Il apparaît que la nouvelle microstructure formée grâce à la CIC possède une meilleure résistance à l'usure révélée par la faible déformation plastique des surfaces d'usures. De plus, une couche d'oxyde se forme lors des essais d'usure dès 2N et reste présente pour des forces supérieures, contrairement au Norem02 élaboré par PTAW. La présence d'une couche d'oxyde joue le rôle de protection entre les deux surfaces en contact et permet également d'expliquer l'amélioration de la résistance à l'usure du Norem02 élaboré par CIC.

Malgré des résultats encourageants, d'autres problèmes peuvent affecter les propriétés de durabilité du Norem02 élaboré par CIC. En particulier, les phénomènes de diffusion à l'interface avec le conteneur de composition chimique différente peuvent modifier la microstructure telle qu'observée à cœur et font l'objet du chapitre suivant.

### III.4. Références Bibliographiques

- [1] D. Beckers, *et al.* Impact of process flow conditions on particle morphology in metal powder production via gas atomization, *Advanced Powder Technology*. 31 (2020) 300–311.
- [2] D. Huck-Jones, *et al.* Beyond particle size: Exploring the influence of particle shape on metal powder performance, *METAL-AM*. 3 (2017) 99–103.
- [3] B. Hausnerova, *et al.* Rheological properties of gas and water atomized 17-4PH stainless steel MIM feedstocks: Effect of powder shape and size, *Powder Technology*. 312 (2017) 152–158.
- [4] L. Achelis, *et al.* Characterisation of metal powders generated by a pressure-gas-atomiser, *Materials Science and Engineering: A*. 477 (2008) 15–20.
- [5] H.F. Fischmeister, *et al.* Solidification Structure of Gas-Atomized High-Speed Steel Powders, *Powder Metallurgy*. 25 (1982) 1–9.
- [6] U. Fritsching, Droplets and particles in sprays: tailoring particle properties within spray processes, *China Particuology*. 3 (2005) 125–133.
- [7] K. Danjo, *et al.* Effect of particule shape on compaction and flow properties of powders, *Chem. Pharm. Bull.* 37 (1989) 3070–3073.
- [8] E. Rigal, *Compression isostatique à chaud*, Editions Techniques de l'Ingénieur. M3310 (2017) 21.
- [9] R.S. Reddy, *et al.* Influence of processing conditions on functional and reconstitution properties of milk powder made from Osmanabadi goat milk by spray drying, *Small Ruminant Research*. 119 (2014) 130–137.
- [10] F. Pengjun, *et al.* Influence of Atomizing Gas and Cooling Rate on Solidification Characterization of Nickel-based Superalloy Powders, *Rare Metal Materials and Engineering*. 47 (2018) 423–430.
- [11] M. Behúlová, *et al.* Analysis of the influence of the gas velocity, particle size and nucleation temperature on the thermal history and microstructure development in the tool steel during atomization, *Journal of Alloys and Compounds*. 615 (2014) S217–S223.
- [12] K. Yu, *et al.* Oxygen content control in metal injection molding of 316L austenitic stainless steel using water atomized powder, *Journal of Manufacturing Processes*. 50 (2020) 498–509.
- [13] A.J. Cooper, *et al.* Effect of Oxygen Content Upon the Microstructural and Mechanical Properties of Type 316L Austenitic Stainless Steel Manufactured by Hot Isostatic Pressing, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 47 (2016) 4467–4475.
- [14] A.J. Cooper, *et al.* Tensile Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Manufactured by Hot Isostatic Pressing, *Metallurgical and Materials Transactions A*. (2018).
- [15] J.-B. Seol, *et al.* Influence of carbon content on the microstructure, martensitic transformation and mechanical properties in austenite/ $\epsilon$ -martensite dual-phase Fe–Mn–C steels, *Acta Materialia*. 61 (2013) 558–578.
- [16] S.S.F. de Dafé, *et al.* Effect of cooling rate on ( $\epsilon$ ,  $\alpha'$ ) martensite formation in twinning/transformation-induced plasticity Fe-17Mn-0.06C steel, *Mat. Res.* 16 (2013) 1229–1236.
- [17] H.U. Hong, *et al.* Correlation of the M23C6 precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 318 (2001) 285–292.
- [18] B. Weiss, *et al.* Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *MT*. 3 (1972) 851–866.
- [19] M.H. Lewis, *et al.* Precipitation of M23C6 in austenitic steels, *Acta Metallurgica*. 13 (1965) 1159–1168.
- [20] K. Kaneko, *et al.* Formation of M23C6-type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel, *Scripta Materialia*. 65 (2011) 509–512.
- [21] G.D. de Almeida Soares, *et al.* Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels, *Materials Characterization*. 29 (1992) 387–396.
- [22] G. Beaurin, *et al.* Microstructural and mechanical properties evolutions of plasma transferred arc deposited Norem02 hardfacing alloy at high temperature, *Materials Science and Engineering: A*. 528 (2011) 5096–5105.
- [23] G.A. Fontalvo, *et al.* Microstructural aspects determining the adhesive wear of tool steels, *Wear*. 260 (2006) 1028–1034.
- [24] K. Geenen, *et al.* Microstructure, mechanical, and tribological properties of M3:2 high-speed steel processed by selective laser melting, hot-isostatic pressing, and casting, *Additive Manufacturing*. 28 (2019) 585–599.
- [25] G. Lauvstad, *et al.* Resistance Toward Hydrogen-Induced Stress Cracking of Hot Isostatically Pressed Duplex Stainless Steels Under Cathodic Protection, *CORROSION*. 66 (2010) 115004-115004–13.

- [26] A. Laitinen, *et al.* Chloride-Induced Stress Corrosion Cracking of Powder Metallurgy Duplex Stainless Steels, *CORROSION*. 52 (1996) 295–306.
- [27] D.H.E. Persson, *et al.* Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem 02 and Stellite 21, *Wear*. 255 (2003) 498–503.
- [28] M.A. Ashworth, *et al.* Microstructure and property relationships in hiped Stellite powders, *Powder Metallurgy*. 42 (1999) 243–249.
- [29] N.-R. Park, *et al.* Wear characteristics of Stellite6 and NOREM02 hardfaced SKD61 hot working tool steel at the elevated temperature, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 15 (2014) 2549–2558.
- [30] R. Ahmed, *et al.* Influence of Re-HIPing on the structure–property relationships of cobalt-based alloys, *Tribology International*. 57 (2013) 8–21.
- [31] G.N. Karimi, *et al.* The role of microstructural development in the hydrothermal corrosion of cast and HIPed Stellite 6 analogues in simulated PWR conditions, *Corrosion Science*. 159 (2019) 108141.
- [32] U. Malayoglu, *et al.* Comparing the performance of HIPed and Cast Stellite 6 alloy in liquid–solid slurries, *Wear*. 255 (2003) 181–194. *et al.*
- [33] A. Gatto, *et al.* Plasma Transferred Arc deposition of powdered high performances alloys: process parameters optimisation as a function of alloy and geometrical configuration, *Surface and Coatings Technology*. 187 (2004) 265–271.
- [34] V.L. Ratia, *et al.* The effect of temperature on sliding wear of self-mated HIPed Stellite 6 in a simulated PWR water environment, *Wear*. 420–421 (2019) 215–225.
- [35] V.L. Ratia, *et al.* Comparison of the sliding wear behaviour of self-mated HIPed Stellite 3 and Stellite 6 in a simulated PWR water environment, *Wear*. 426–427 (2019) 1222–1232.
- [36] H. Ocken, The galling wear resistance of new iron-base hardfacing alloys: a comparison with established cobalt-and nickel-base alloys, *Surface and Coatings Technology*. 76 (1995) 456–461.
- [37] J. Kim, *et al.* The effect of manganese on the strain-induced martensitic transformation and high temperature wear resistance of Fe±20Cr±1C±1Si hardfacing alloy, *Journal of Nuclear Materials*. (2001) 7.
- [38] C.-M. Lin, *et al.* Hardness, toughness and cracking systems of primary (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides in high-carbon Cr-based alloys by indentation, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 5038–5043.
- [39] L. Baiamonte, *et al.* Tribological and high-temperature mechanical characterization of cold sprayed and PTA-deposited Stellite coatings, *Surface and Coatings Technology*. 371 (2019) 322–332.
- [40] L. Bourithis, *et al.* Comparison of wear properties of tool steels AISI D2 and O1 with the same hardness, *Tribology International*. 39 (2006) 479–489.
- [41] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*, Elsevier, 1987.
- [42] A. Dalmau, *et al.* Tribological Behavior of New Martensitic Stainless Steels Using Scratch and Dry Wear Test, *Tribology Letters*. 56 (2014) 517–529.
- [43] A. Dalmau, *et al.* Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal, *Tribology International*. 121 (2018) 167–179.
- [44] E. Badisch, *et al.* Wear behaviour of hardfaced Fe-Cr-C alloy and austenitic steel under 2-body and 3-body conditions at elevated temperature, *Tribology International*. 43 (2010) 1234–1244.
- [45] P. Karlsson, *et al.* Galling resistance and wear mechanisms for cold-work tool steels in lubricated sliding against high strength stainless steel sheets, *Wear*. 286–287 (2012) 92–97.
- [46] J.-N. Aoh, *et al.* On the wear behavior of surface clad layers under high temperature, *Wear*. 225–229 (1999) 1114–1122.
- [47] K.-Y. Lee, *et al.* Sliding wear behavior of hardfacing alloys in a pressurized water environment, *Wear*. 262 (2007) 845–849.
- [48] J.-K. Kim, *et al.* The temperature dependence of the wear resistance of iron-base NOREM 02 hardfacing alloy, *Wear*. 237 (2000) 217–222.

## Chapitre IV : Caractérisation de l'interface Norem02/conteneur

IV.1. Interface Norem02/304L.....	104
IV.1.1 Diffusion du carbone .....	104
IV.1.1.1. Mesure de la concentration en carbone .....	104
IV.1.1.2. Calcul du coefficient de diffusion du carbone dans le 304L .....	107
IV.1.2 Caractérisations métallurgiques et mécaniques .....	109
IV.1.2.1. Analyses MEB-EDX et EBSD .....	109
IV.1.2.2. Analyses MET-EDX .....	113
IV.1.2.3. Profil de dureté.....	117
IV.2. Essais de frittage avec diminution du temps de palier .....	118
IV.2.1. Microstructures à cœur du Norem02 .....	118
IV.2.2. Microstructures à l'interface Norem02/304L .....	119
IV.2.3. Coalescence des carbures de chrome à l'interface norem02/304L .....	120
IV.2.4. Influence du temps de maintiens sur la variation de dureté à l'interface Norem02/304L .....	122
IV.2.5. Formation de nouveaux précipités .....	123
IV.3. Conclusion de ce chapitre .....	124
IV.4. Références bibliographiques.....	126



## Chapitre IV : Caractérisation de l'interface Norem02/conteneur

Comme évoqué précédemment (cf. §. II.1.1), lors du frittage par CIC, la poudre de Norem02 est placée dans un conteneur qui se déforme plastiquement pendant le cycle. La poudre métallique se densifie ainsi sous l'effet de la température et de la pression transmises par l'intermédiaire du conteneur. Dans le cadre de ce travail de thèse, le conteneur est en 304L, un acier inoxydable austénitique dont la composition chimique est proche celle de l'acier 316L utilisé pour les éléments de robinetterie dans les centrales nucléaires. L'idée sous-jacente étant la possibilité d'améliorer les propriétés de durabilité du Norem02 en modifiant sa microstructure via la technologie CIC en tant que technique alternative de dépôt, nous utiliserons le conteneur comme simulant des futures pièces à revêtir afin d'étudier les éventuelles modifications microstructurales à l'interface dans le revêtement et dans le substrat.

Il existe peu de travaux dans la littérature détaillant les phénomènes métallurgiques se déroulant à l'interface entre une poudre frittée par CIC et son conteneur [2-4]. Pourtant, l'apparition d'hétérogénéités chimiques et/ou microstructurales peut avoir un impact non négligeable sur la cohésion entre le matériau fritté et son conteneur, ainsi que sur les propriétés mécaniques et de durabilité de l'interface. Ce point peut s'avérer problématique pour une application de revêtement, la pièce à revêtir constituant alors une partie du conteneur. Le contact prolongé à haute température lors du frittage (1100°C - 3h) entre l'acier 304L du conteneur, ou l'acier 316L des pièces à revêtir, contenant de faibles teneurs massiques en carbone (< 0,03 %) et le Norem02 présentant une teneur massique en carbone élevée (1,25 %) peut engendrer une diffusion du carbone à travers l'interface entre les deux matériaux et provoquer une carburation du substrat. La diffusion du carbone du revêtement vers le substrat peut s'avérer problématique concernant la durabilité de l'assemblage Norem02/304L ou 316L à long terme.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à la diffusion du carbone entre les deux matériaux et à sa quantification ; un coefficient de diffusion a pu être calculé à partir des mesures expérimentales. Dans un second temps, l'interface Norem02/304L a été caractérisée d'un point de vue microstructural ; l'effet de la durée du palier de frittage a également été mis en évidence.

### IV.1. Interface Norem02/304L

#### IV.1.1 Diffusion du carbone

##### *IV.1.1.1. Mesure de la concentration en carbone*

Le profil SIMS du  $^{12}\text{C}$  mesuré à l'interface entre la poudre de Norem02 frittée et le conteneur en 304L est présenté Figure 4.2. Comme précisé dans le chapitre II (§.II.1.2.6), ce type d'analyse est purement qualitative. En effet, les taux de pulvérisation du Norem02 et du 304L nous sont inconnus, ce qui ne permet pas de relier l'intensité du signal du carbone à sa concentration. De ce fait, dans la Figure 4.2, seule l'intensité du signal du carbone est présentée.

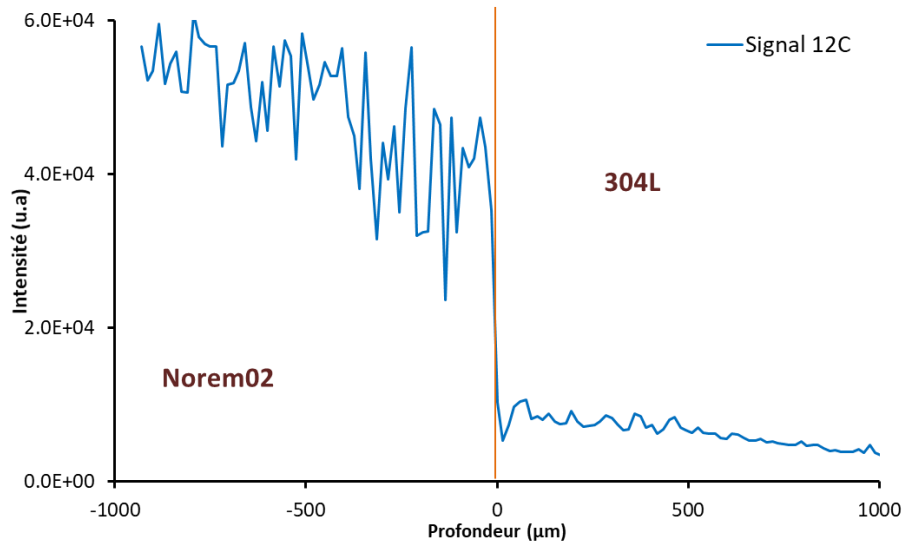


Figure 4.2 : Profil SIMS du <sup>12</sup>C mesuré au travers de l'interface Norem02/304L.

La chute du signal du carbone permet de localiser l'interface entre le Norem02 et le conteneur en 304L. Le signal du <sup>12</sup>C présente beaucoup de fluctuations au sein du Norem02 à cause de la présence des carbures de chrome et apparaît moins bruité au sein du conteneur. Globalement, il est possible de remarquer que, dans le Norem02, l'intensité du signal du carbone diminue à l'approche du conteneur ; au contraire, dans le 304L, le signal du carbone augmente légèrement à l'approche de l'interface. Cette tendance suggère qu'une diffusion de carbone semble avoir eu lieu du Norem02 vers le conteneur. La conséquence de ce phénomène est une possible altération des propriétés du Norem02 et de la pièce revêtue à proximité de l'interface. Bien que cette hypothèse ne puisse pas être confirmée par la seule observation du signal SIMS qui apparaît très bruité surtout au sein du Norem02, une diffusion du carbone à travers l'interface ne serait pas surprenante compte tenu des conditions de frittage (température de 1100°C et palier de 3 heures). Ainsi, les pics observés au sein du 304L à proximité de l'interface et plus en profondeur vers le cœur du matériau pourraient être expliqués par la formation de carbures susceptibles de fragiliser l'acier inoxydable austénitique du conteneur dans notre cas et donc de la pièce à revêtir dans le cas d'une application industrielle.

Afin de vérifier ces hypothèses, le dosage du carbone a été réalisé par microsonde de Castaing sur une longueur d'environ 1 mm de chaque côté de l'interface Norem02/304L. Les résultats sont présentés Figure 4.3. Le profil mesuré confirme la diffusion du carbone du Norem02 vers le conteneur en 304L.

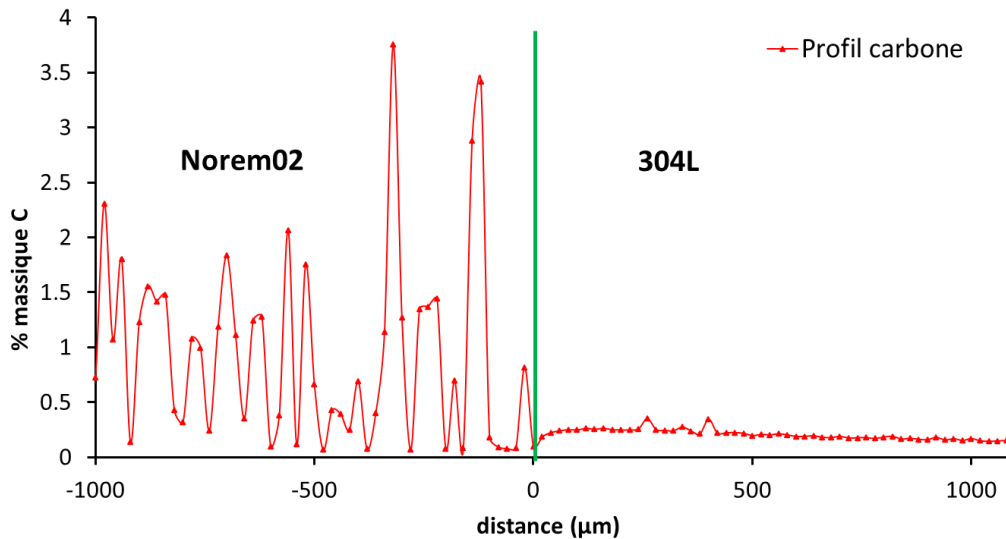


Figure 4.3 : Profil du carbone réalisé par microsonde de Castaing à l'interface norem02/304L.

Concernant le Norem02, le taux de carbone montre des fluctuations importantes, comme lors des analyses SIMS. Certains points d'analyse au sein du Norem02 près de l'interface présentent des teneurs en carbone inférieures à celles mesurées dans le 304L. La diffusion du carbone dans le 304L seule ne peut pas expliquer ce phénomène. La diminution chute du taux de carbone dans certaines zones du Norem02 peut également être expliquée par un phénomène de déplétion en carbone provoqué par la formation et/ou la croissance des carbures proches de ces points d'analyses [5,6]. La perte en carbone du Norem02 pourrait avoir des conséquences sur la proportion des phases austénite/ferrite présentes dans le matériau. A ce sujet, différentes formules empiriques peuvent être employées afin de déterminer la prédominance en austénite ou en ferrite d'un alliage en fonction de sa composition. Les plus utilisées sont les formules de Pryce et Andrews [7] :

$$Cr_{eq} = (Cr \%) + 3 (Si \%) + (Mo \%) \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = (Ni \%) + 0,5 (Mn \%) + 21 (C \%) + 11,5 (N \%) \quad (2)$$

et les formules de Schaeffler [8] :

$$Cr_{eq} = (Cr \%) + 1,5 (Si \%) + (Mo \%) + 0,5 (Nb \%) \quad (3)$$

$$Ni_{eq} = (Ni \%) + 0,5 (Mn \%) + 30 (C \%) \quad (4)$$

Mêmes si ces formules empiriques sont adaptées aux aciers à plus faibles teneurs en carbone (< 0,6 % massique) que le Norem02, elles peuvent cependant donner une tendance qualitative concernant la prédominance entre la ferrite et l'austénite. Le pouvoir gammagène du carbone est déterminant dans la prédominance des phases présentes. Il en découle que la perte en carbone du Norem02 peut engendrer une prédominance de la ferrite vis-à-vis de l'austénite.

Concernant le conteneur en 304L, la concentration massique en carbone mesurée est de 0,25 % au niveau de l'interface et de 0,15 % à 1 mm de profondeur, c'est-à-dire respectivement plus de 8 et 5 fois supérieure à la teneur nominale (0,03% massique). Le dosage du carbone a été réalisé jusqu'à 1 mm de profondeur à partir de l'interface. Cependant, la tendance au sein du 304L suggère que la diffusion du carbone semble avoir affecté le conteneur sur toute son

épaisseur, comme pressenti lors des analyses SIMS. Le 304L étant un acier austénitique, le carbone peut diffuser en solution solide ou former des carbures. Le profil du carbone dans le 304L montre deux pics plus intenses, qui pourraient être associés à la formation de carbures dans le conteneur, comme suggéré également par le profil SIMS. Les caractérisations microstructurales permettront d'éclairer ce point.

#### IV.1.1.2. Calcul du coefficient de diffusion du carbone dans le 304L

Alors que le taux de carbone mesuré dans le Norem02 fluctue à cause de la distribution hétérogène des carbures au sein du matériau, la concentration en carbone dans le 304L varie en suivant une pente décroissante. La deuxième loi de Fick pour les états de diffusion en régime non-stationnaire a été utilisée pour estimer expérimentalement le coefficient de diffusion du carbone dans le 304L. Les équations (5) et (6) représentent la seconde loi de Fick à une dimension et sa solution respectivement [9] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\frac{(C_x - C_0)}{(C_s - C_0)} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D.t}}, \quad (6)$$

Où D est le coefficient de diffusion du carbone,  $C_0 = 0,03$  est la teneur en carbone nominal du 304L,  $C_s = 0,25$  est la concentration en carbone du 304L mesurée à l'interface,  $C_x$  est la concentration en carbone à une distance x de l'interface et  $t = 3 \text{ h} = 10800 \text{ s}$  est le temps de diffusion, pris égal à la durée du palier de frittage.

La Figure 4.4 montre les résultats de l'application de l'équation (6) aux valeurs de concentration de carbone mesurées expérimentalement. La valeur de D obtenue par ajustement de la courbe (6) au profil de concentration en carbone mesuré dans le 304L est de  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Cette valeur est 2 fois supérieure à celle que l'on trouve dans la littérature pour l'acier 304 à  $1100^\circ\text{C}$  ( $5,01 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  [10]).

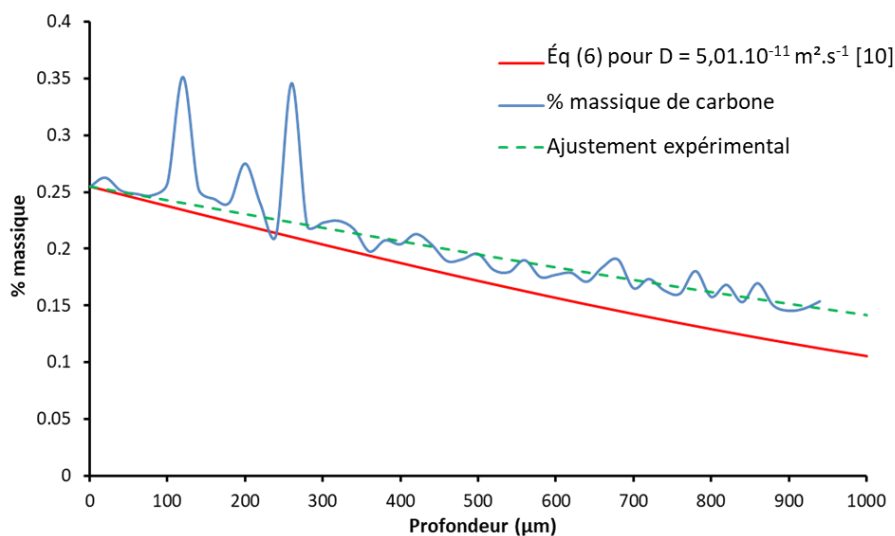


Figure 4.4 : Courbes de diffusion expérimentale du carbone dans le 304L et théoriques obtenues par application de la seconde loi de Fick.

Ce résultat suggère que, dans notre cas, la diffusion du carbone semble être favorisée par des courts-circuits de diffusion liés à la présence de défauts au sein du 304L. De plus, la formation de carbures au sein du 304L pourrait également avoir une influence sur l'accélération du processus de diffusion en captant le carbone et en créant des zones de déplétion localisées. Par ailleurs, seul le temps de palier à 1100°C a été pris en compte et les rampes de montée en température et de refroidissement ont été négligées. Leur contribution sur la valeur du coefficient de diffusion calculé ne peut pas être estimée de façon précise dans la présente étude.

Un tel enrichissement en carbone au sein du 304L peut être à l'origine d'une possible carburation du matériau. En effet, l'acier 304L présente une solubilité maximale du carbone à 1100°C de 0,18 % massique [11], ce qui signifie que le conteneur est sursaturé en carbone sur une profondeur d'environ 800 µm depuis l'interface. Samaras [9] a simulé la diffusion de carbone graphite dans un acier 316 à une température de 800°C pendant 222 h. En parallèle, il a également calculé la proportion volumique de carbures susceptibles de se former. Alors que nous observons dans le 304L une concentration massique en carbone de 0,25 % à l'interface avec le Norem02, Samaras trouve une teneur similaire à environ 1 mm de profondeur, où il estime la formation d'un taux volumique d'environ 7 % de carbures de type  $M_{23}C_6$ .

Un paramètre important pouvant jouer sur la taille et la formation des carbures est la vitesse de refroidissement, des vitesses de refroidissement élevées permettant d'éviter la formation des carbures [12,13]. A la fin des cycles CIC, le chauffage dans l'enceinte est simplement coupé et le refroidissement a lieu naturellement. La Figure 4.5 ci-dessous montre la courbe de refroidissement enregistrée au niveau du thermocouple situé à proximité du conteneur en fin de cycle CIC.

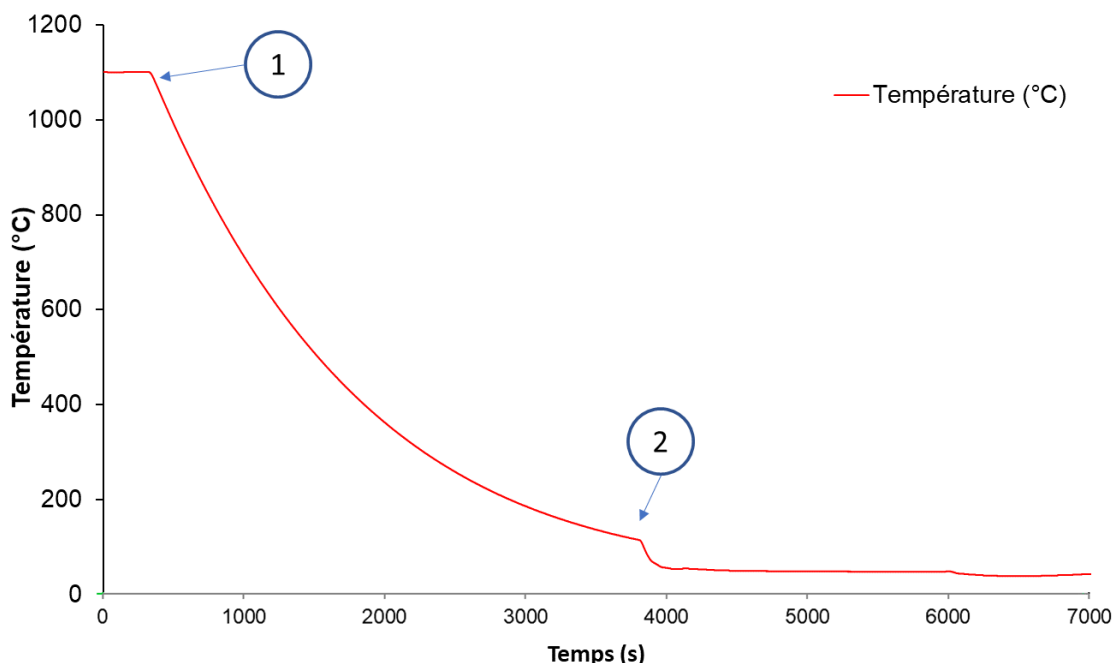


Figure 4.5: Courbe de refroidissement mesurée par le thermocouple situé à proximité du conteneur en fin de cycle CIC.

Le retour à la température ambiante est effectué en environ 1 heure. La vitesse de refroidissement passe de  $0,5 \text{ K.s}^{-1}$  au début du refroidissement (point 1 sur la Figure 4.5) à

$6,7 \cdot 10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$  à la fin du processus (point 2 sur la Figure 4.5). Garcia de Andres [10] a mesuré le taux de carbures  $M_{23}C_6$  dans un acier martensitique (0,45 % massique de carbone et 13 % de chrome) en fonction de la vitesse de refroidissement après un traitement thermique à  $1120^\circ\text{C}$ . Il a observé une augmentation du taux des carbures avec la diminution de la vitesse de refroidissement, dès lors que cette vitesse est inférieure à  $20 \text{ K.s}^{-1}$ . Dans l'étude en question, la plus faible vitesse de refroidissement testée était de  $0,5 \text{ K.s}^{-1}$ , ce qui conduit à une proportion surfacique de carbures d'environ 4 %. Les vitesses de refroidissement calculées à la fin du cycle CIC à partir de la courbe de frittage permettraient donc la formation de carbures de type  $M_{23}C_6$  au sein du 304L. Cependant, leur grossissement pourrait être entravé dans notre cas par le court maintien à la température permettant la croissance de ce type de carbures, soit 1 heure minimum entre  $565^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  pour du 316L traité thermiquement à  $1090^\circ\text{C}$  [13].

La Figure 4.6 ci-dessous présente un cliché MEB en électrons secondaires de l'interface Norem02/304L après attaque chimique *Glyceregia* (15 ml HCl + 10 ml  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  + 5 ml  $\text{HNO}_3$ ).

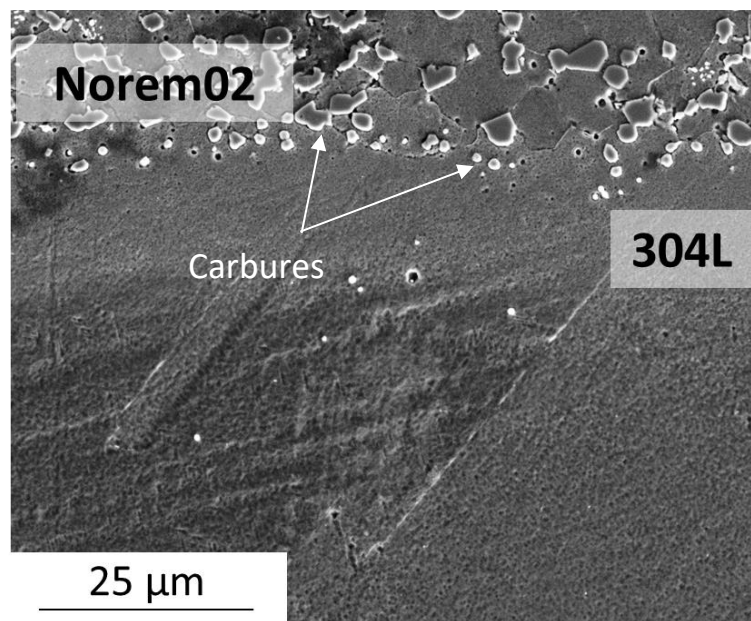


Figure 4.6 : Image MEB en électrons secondaires après attaque chimique de l'interface Norem02 / 304L

L'attaque chimique a révélé la présence des carbures au sein du Norem02. En revanche, au sein du 304L, seuls quelques carbures globulaires ont été mis en évidence à l'approche de l'interface avec le Norem02. Il semblerait donc que la vitesse de refroidissement naturel imposée à la fin du cycle CIC ait été suffisamment élevée pour empêcher la précipitation de carbures de chrome dans le 304L et que le carbone diffuse majoritairement en solution solide.

#### IV.1.2 Caractérisations métallurgiques et mécaniques

##### *IV.1.2.1. Analyses MEB-EDX et EBSD*

La micrographie précédente a montré que la microstructure du 304L a été très peu influencée par le phénomène de diffusion du carbone qui ne semble pas avoir été accompagné par la

formation de précipités dans l'acier austénitique. Cependant, une diminution trop importante de la concentration en carbone dans le Norem02 peut entraîner une déstabilisation de l'austénite vis-à-vis de la ferrite. Ceci peut provoquer une modification de la microstructure du Norem02 dans les régions où le phénomène de diffusion du carbone a eu lieu.

La Figure 4.7 montre un cliché MEB du Norem02 près de l'interface avec le conteneur en 304L, ainsi que la cartographie EBSD correspondante.

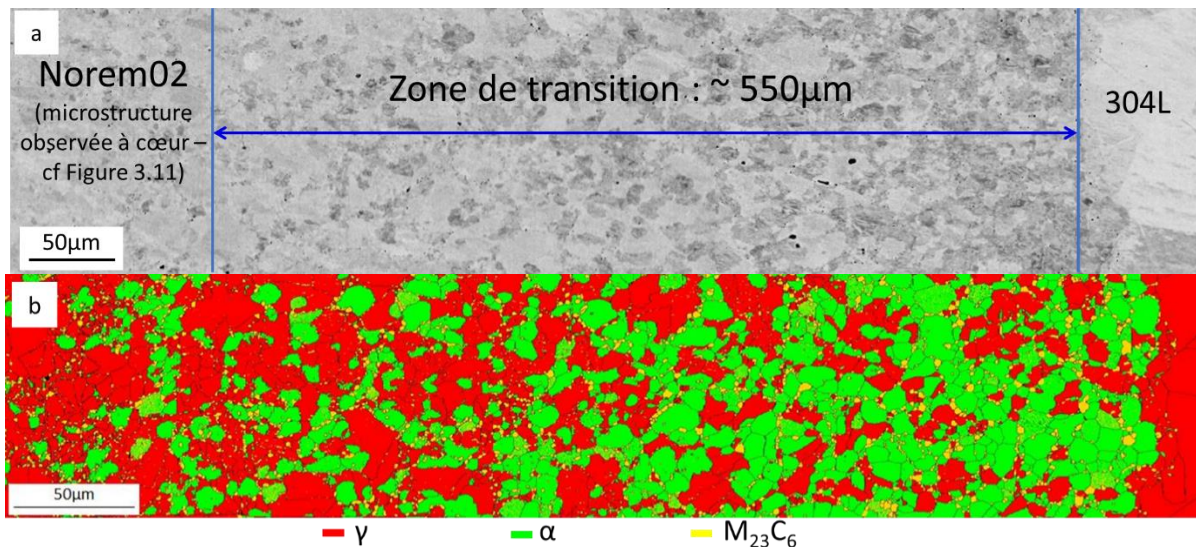


Figure 4.7: (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de la zone de transition entre le Norem02 et le conteneur et (b) cartographie EBSD des phases.

Une zone de transition microstructurale d'une longueur d'environ 550 µm et caractérisée par différentes nuances de gris en imagerie rétrodiffusée a été détectée dans le Norem02 à l'approche de l'interface avec le conteneur (Figure 4.7 a). La cartographie EBSD des phases (Figure 4.7 b) montre que la proportion de ferrite augmente à l'approche de l'interface : comme anticipé précédemment grâce aux formules empiriques de Schaeffler et de Pryce & Andrews, ce phénomène peut s'expliquer par l'appauvrissement en carbone du Norem02 qui a diffusé vers le 304L. Cette présence importante de ferrite aura un effet sur les propriétés mécaniques de l'interface Norem02/304L. Bien que cette zone ne soit pas directement exposée aux contraintes mécaniques imposées par le milieu nucléaire, sa tenue au choc devra être évaluée. En effet, si celle-ci s'avère insuffisante, le revêtement ne sera plus apte à assurer son rôle de protection face aux phénomènes d'érosion-cavitation.

La cartographie EBSD (Figure 4.7 b) montre également que seuls les carbures globulaires sont détectés au sein du Norem02. Ceci est une conséquence de l'utilisation d'un pas d'analyse trop grand et/ou de conditions non adaptées pour la détection de microstructures fines, telles que celle des carbures interdendritiques en forme de lattes qui avaient été mis en évidence à cœur de l'échantillon fritté là où la microstructure dendritique initiale de la poudre est encore visible. Cependant, il est également possible de supposer que la diffusion du carbone à proximité de la zone interfaciale ait entraîné la modification et la conséquente réduction de ce type de microstructure en lattes au sein du Norem02.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'image 4.8 montre un cliché MEB en électrons rétrodiffusés du Norem02 à proximité de l'interface avec le conteneur.

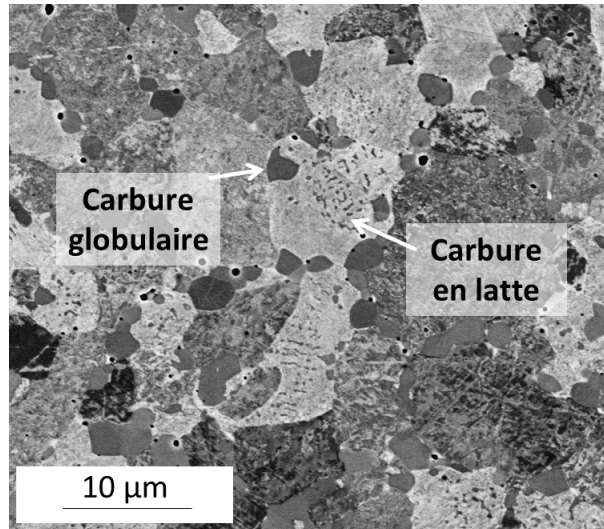


Figure 4.8 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du Norem02 aux abords de l'interface avec le conteneur.

La fraction volumique des carbures en lattes est en effet moins importante que celle observée à cœur du matériau (cf §.III.2.1.1), où ce type de carbures étaient présents dans la quasi-totalité des grains métallurgiques. De plus, contrairement à ce qui avait été révélé à cœur de l'échantillon fritté, on remarque à proximité de l'interface avec le conteneur une perte progressive de la microstructure dendritique initiale de la poudre. La perte de cette microstructure peut être liée à la diffusion du carbone vers le 304L, mais pourrait également être la conséquence de l'apparition de gradients thermiques lors du refroidissement de l'ensemble de la pièce frittée.

La Figure 4.9 présente les cartographies EDX du chrome, du carbone et du nickel au niveau de l'interface entre le Norem02 et le conteneur en 304L.

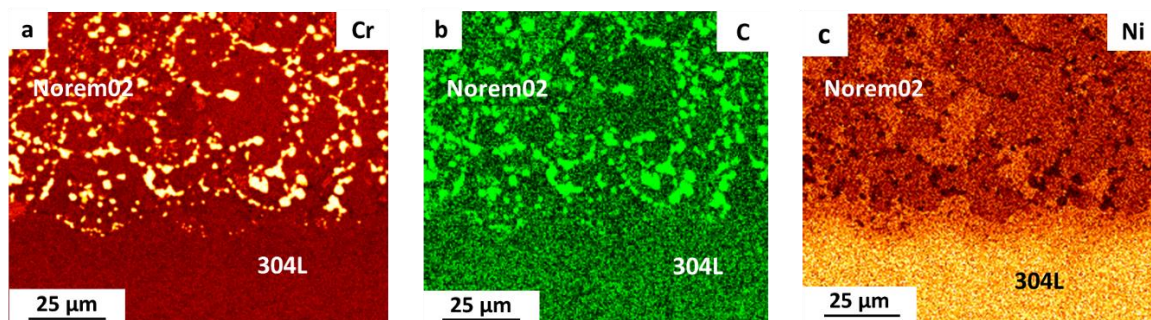


Figure 4.9 : Cartographie EDX (a) du chrome, (b) du carbone et (c) du nickel au niveau de l'interface Norem02/304L.

La superposition des cartographies du chrome et du carbone (Figure 4.9 a & b) rend possible la localisation des carbures. En outre, l'observation de la cartographie EDX du chrome permet de deviner la forme de particules de poudre de Norem02 non déformées ayant « indenté » le conteneur et dessinée par des carbures globulaires. En correspondance de cette zone, une bande riche en nickel peut être observée dans le Norem02 (Figure 4.9 c). Dans cette bande, la teneur en nickel est d'environ 8 % massique, supérieure à la teneur nominale en nickel du



Norem02 (4 % massique), mais égale à la limite inférieure du 304L (8-10,5 % massique). Cette « bande de transition » s'étend sur environ 10 µm ; au-delà, la teneur massique en nickel atteint la valeur nominale moyenne du 304L.

La cartographie EBSD des phases présentes à l'interface Norem02/304L est présentée Figure 4.10.

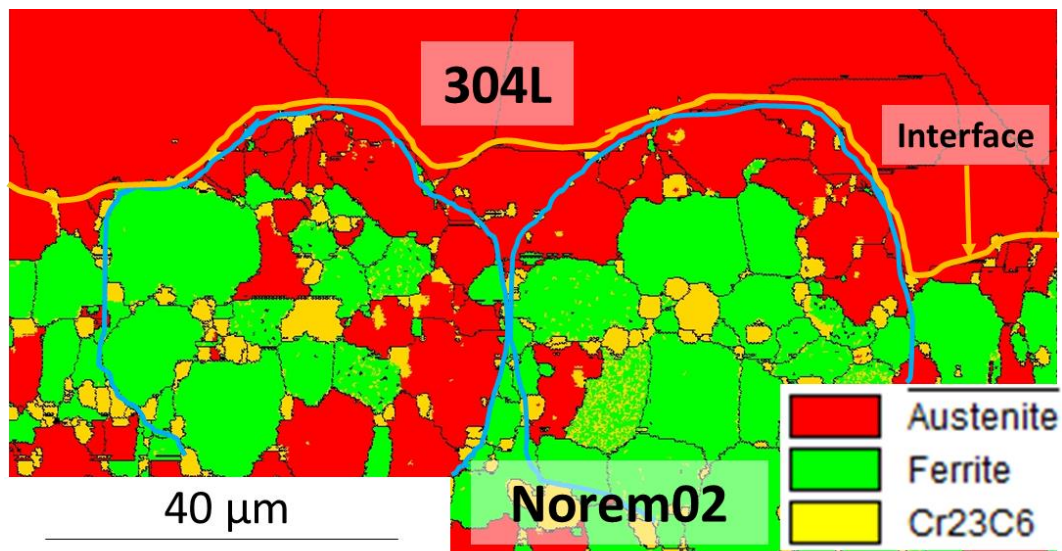


Figure 4.10 : Cartographie EBSD de l'interface Norem02/304L.

Comme observé grâce aux cartographies EDX, il est possible de retrouver la forme des anciennes particules de poudre de Norem02 ayant indenté le conteneur. Leur contour est indiqué en bleu sur l'image. De plus, la bande de transition riche en nickel entre le Norem02 et le 304L, située entre les grains austénitiques du 304L et les grains majoritairement ferritiques du Norem02, est constituée d'austénite. L'ensemble de ces résultats met en évidence qu'en réalité, l'interface entre Norem02 et 304L est une région ayant des caractéristiques mixtes entre les deux matériaux, mal définie métallurgiquement et chimiquement.

La Figure 4.11 montre une image en électrons rétrodiffusés de la microstructure du Norem02 à proximité du 304L et la cartographie EBSD des phases réalisée sur la même zone.

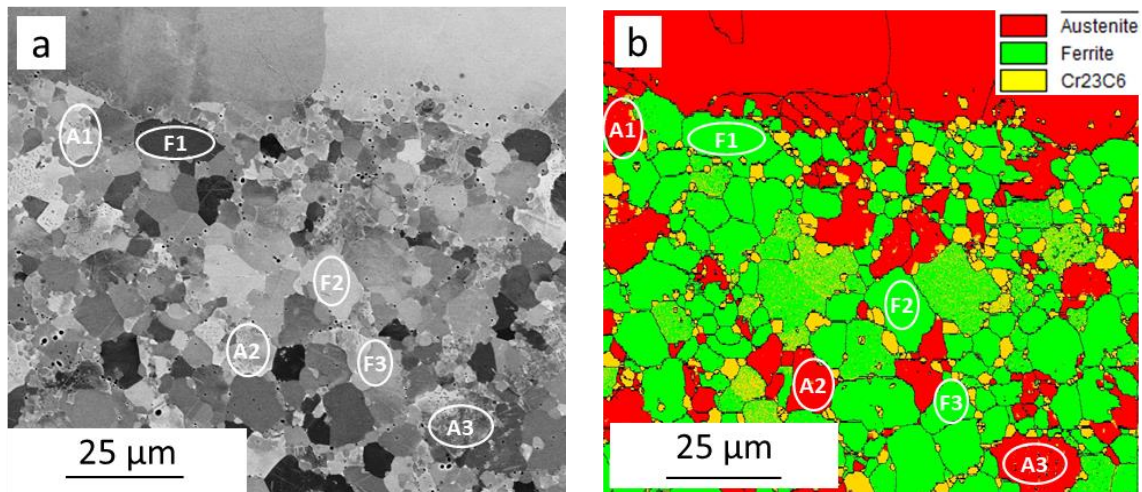


Figure 4.11 : (a) Image MEB en électrons rétrodiffusées de l'interface Norem02/304L et (b) cartographie EBSD des phases réalisée dans la même zone.

Le tableau 4.1 ci-dessous reporte les résultats des analyses EDX effectuées dans les grains ferritiques (de F1 à F3) et austéniques (de A1 à A3) indiqués sur la Figure 4.11.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>F1</b>	4.3	19.0	4.0	67.3	3.6	1.8
<b>F2</b>	4.0	21.4	3.6	65.5	3.4	2.1
<b>F3</b>	4.0	20.5	3.8	66.4	3.1	2.1
<b>A1</b>	3.0	21.4	4.4	65.1	4.6	1.5
<b>A2</b>	3.1	21.5	4.3	65.2	4.7	1.2
<b>A3</b>	3.0	24.9	4.4	62.6	4.5	1.4
<b>NOREM02</b>	3.3	25	4.5	Bal.	4	2

Tableau 4.1 : Résultat des analyses EDX des grains indiqués dans la Figure 4.11.

Par rapport à la composition nominale du Norem02, les grains ferritiques F1 à F3 présentent une teneur massique plus élevée en silicium (élément alphagène) et moins élevée en nickel (élément gammagène). La situation opposée est observée pour les grains austénitiques A1 à A3. Nickel et silicium permettent donc de discriminer, en termes de composition chimique, l'austénite et la ferrite.

Concernant les autres éléments chimiques, les grains austénitiques contiennent légèrement plus de manganèse (stabilisateur de l'austénite) que les grains ferritiques qui eux ont une teneur plus élevée en molybdène (stabilisateur de la ferrite). Cependant, les écarts entre les proportions massiques mesurées pour ces deux éléments demeurent faibles.

Une réduction du taux de chrome par rapport à la valeur nominale du Norem02 peut être observées dans la plupart des grains métallurgiques analysés. Ceci s'explique par la présence de carbures riches en chrome qui engendrent une déplétion de cet élément dans les grains métallurgiques voisins. Seul le grain austénitique A3 présente une teneur en chrome identique à la valeur nominale, probablement en raison de la présence de carbures interdendritiques.

#### IV.1.2.2. Analyses MET-EDX

Une lame FIB a été prélevée à travers l'interface Norem02/conteneur. La Figure 4.12a montre la zone de prélèvement de la lame. Les zones d'analyses EDX et STEM réalisées dans la lame sont indiquées dans la Figure 4.12b.

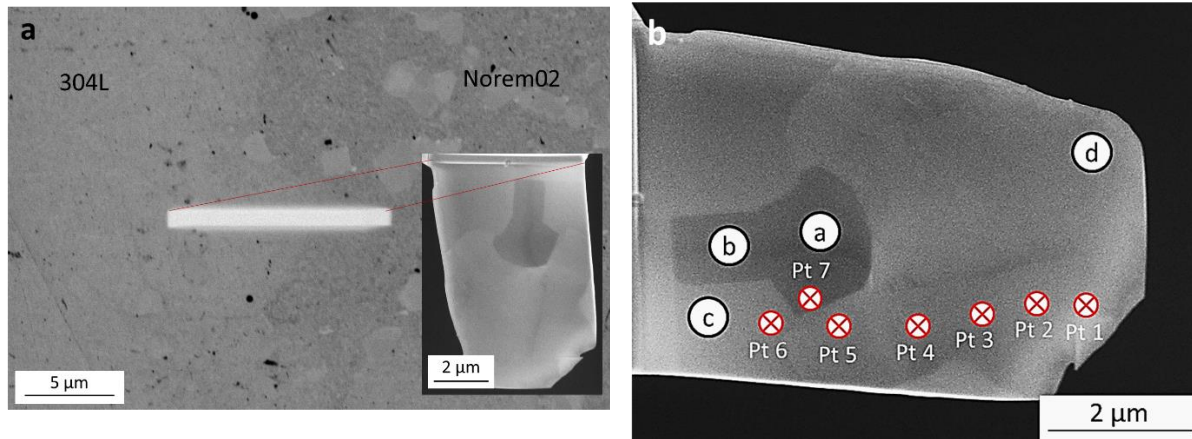


Figure 4.12 : (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la zone de prélèvement de la lame FIB dans la bande de transition Norem02/304L ; (b) zones d'analyses STEM et EDX dans la lame (image en champs sombre).

Le tableau 4.2 reporte les résultats des analyses EDX effectuées aux différents points indiqués dans la Figure 4.12b.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>POINT 1</b>	2.9	18.6	3.9	68.0	5.5	1.2
<b>POINT 2</b>	2.5	18.4	4.1	68.7	5.3	1.1
<b>POINT 3</b>	2.3	18.7	4.0	69.3	5.2	0.6
<b>POINT 4</b>	2.4	18.4	4.1	69.2	5.3	0.6
<b>POINT 5</b>	2.6	15.9	4.6	70.3	5.8	0.7
<b>POINT 6</b>	3.3	17.5	3.6	70.9	3.2	1.4
<b>POINT 7</b>	0.3	64.2	2.7	25.6	1.1	6.0
<b>NOREM02</b>	3.3	25	4.5	Bal.	4	2
<b>304L</b>	1	17,5-18,5	2	Bal.	8-10,5	-

Tableau 4.2 : Résultat des analyses EDX des points indiqués dans la Figure 4.12b.

Tous les points d'analyse sont dans le Norem02. Les points 1 à 4 ont une composition similaire, mis à part pour le molybdène qui diminue progressivement. Les taux de chrome et molybdène sont inférieurs aux valeurs nominales attendues ; au contraire, le taux de nickel est légèrement supérieur à la valeur correspondant à la composition typique du Norem02. Une déplétion plus importante en chrome a été détectée pour le point 5 (15,9 % massique, soit près de 3 % de moins que les autres points analysés). Cela s'explique par la proximité de ce point d'analyse avec un carbure riche en chrome et molybdène, analysé au point 7. Il est possible de remarquer que la teneur en molybdène diminue des points 1 à 5, passant de 1,2

à 0,7 % massique ; cette déplétion est certainement due à la proximité du carbure. Par rapport aux points 1 à 5, le point 6 présente un taux de nickel inférieur et de silicium supérieur. Comme révélé dans le paragraphe précédent par les analyses MEB-EDX couplée avec la cartographie EBSD des phases, les teneurs en nickel et silicium permettent de discriminer l'austénite de la ferrite. L'ensemble de ces résultats suggère ainsi que le point 6 correspond à de la ferrite et les points de 1 à 5 à de l'austénite. Concernant le molybdène, élément alpha-gène, la valeur mesurée pour le point 6, malgré la proximité du carbure, apparaît élevée en comparaison de celle mesurée au point 5, renforçant ainsi l'hypothèse précédente. En revanche, la teneur en chrome ne peut pas jouer le rôle de discriminant entre austénite et ferrite puisque sa valeur varie grandement en fonction de la proximité des carbures présents dans la zone de transition, même si leur proportion est réduite par rapport au cœur du matériau.

La Figure 4.13 présente une image MET en champs clair avec les clichés de diffractions réalisés dans les zones a, b, c et d indiquées sur la Figure 4.12b.

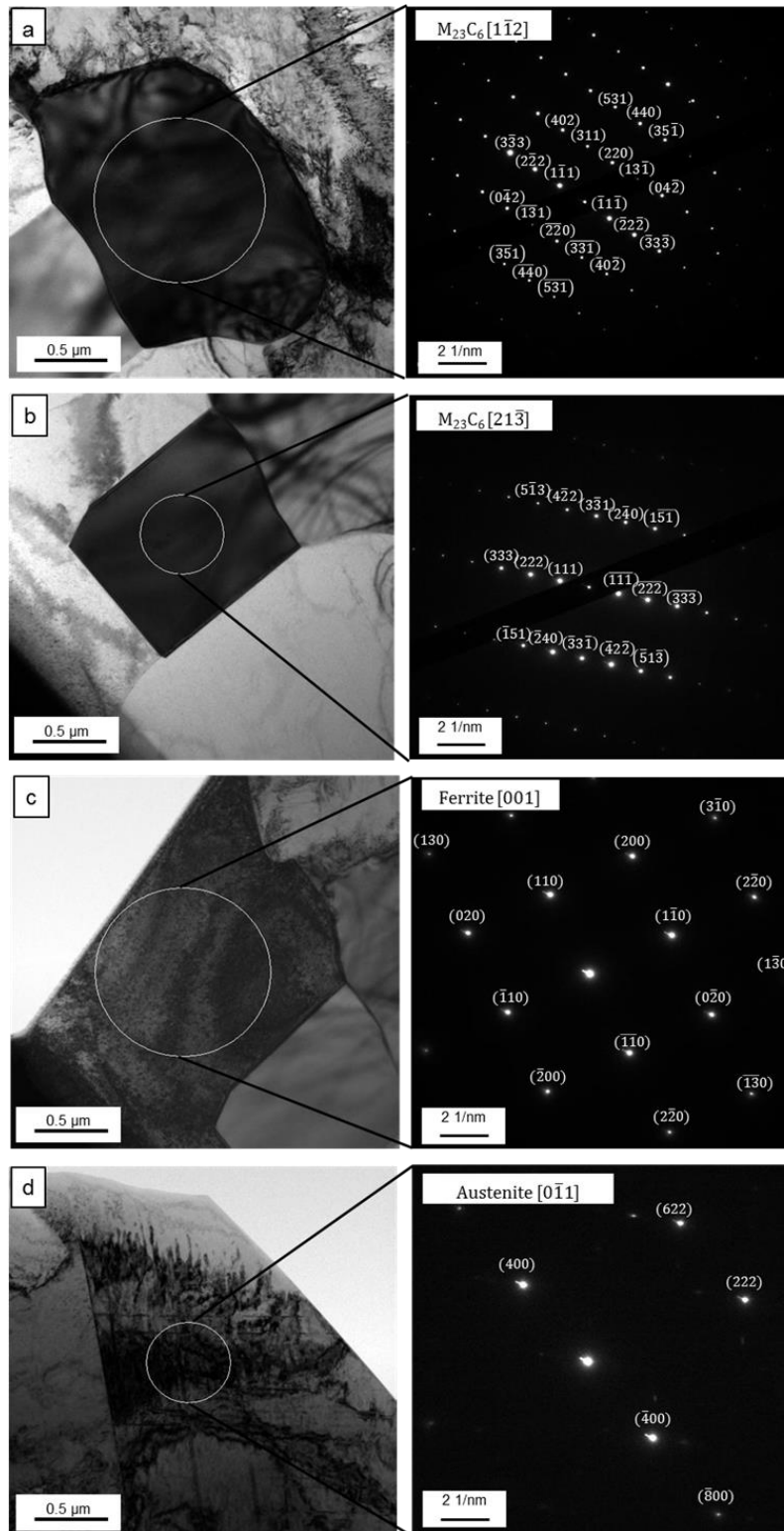


Figure 4.13: Image en champs clair et clichés de diffraction de a)-b) carbures  $M_{23}C_6$ , c) ferrite et d) austénite.

Comme suggéré par les analyses EDX, les indexations des clichés de diffraction ont confirmé que les grains (a) et (b) de la Figure 4.12b sont des carbures de chrome  $M_{23}C_6$ , avec une structure cubique à faces centrées (CFC) et un paramètre de maille de 10.65 Å. Le cliché de diffraction du point (c), proche d'un carbure, est celui d'un grain de ferrite ayant une maille cubique centrée (CC) et un paramètre de maille de 2.876 Å (Figure 4.13 c). Enfin, le point (d)

a été identifié comme étant de l'austénite de structure CFC avec un paramètre de maille de 3.6 Å (Figure 4.13d).

Il existe beaucoup d'informations dans la littérature sur la précipitation et la croissance des carbures  $M_{23}C_6$  dans les aciers [5,6,14]. Weiss *et al.* [13] ont étudié les phénomènes de nucléation et de croissance de différents types de carbures durant l'exposition à haute température des aciers austénitiques 316 et 316L. Selon les auteurs, les carbures  $M_{23}C_6$  commencent à précipiter entre 540 et 840 °C, dans un premier temps aux joints de grains, puis aux joints de macles incohérentes, aux joints de macles cohérentes et, enfin, dans les grains. Différents auteurs [14-16] ont reporté l'existence d'une relation d'orientation entre les carbures  $M_{23}C_6$  et l'austénite, définies par  $[001]_Y // [001]_{M_{23}C_6}$  et  $[110]_Y // [110]_{M_{23}C_6}$ . Cette même relation d'orientation a été identifiée par EBSD à cœur du Norem02 (cf. §.III.2.1.2), mais seulement pour les carbures intragranulaires formés à partir des zones interdendritiques des anciennes particules de poudre. Cependant, les 2 carbures sur lesquelles ont été réalisés les clichés de diffraction de la figure 4.13 semblent être des carbures globulaires pour lesquels aucune relation d'orientation avec l'austénite n'avait été mise en évidence à cœur de l'échantillon fritté. Il est reporté dans la littérature que si de la ferrite est présente dans la matrice métallique, comme dans le cas des aciers duplex, la précipitation des carbures se fera préférentiellement dans les joints de grains ferrite/austénite [17]. Ceci est dû à la plus grande vitesse de diffusion des éléments d'alliage dans la ferrite par rapport à l'austénite. Cependant, dans notre étude, il n'est pas à exclure que la ferrite présente au sein du Norem02 à proximité de l'interface avec le 304L se soit formée après les carbures de chrome et que la présence de ferrite résulte du phénomène de diffusion du carbone du Norem02 vers le 304L durant le frittage CIC.

#### IV.1.2.3. Profil de dureté

La Figure 4.14 montre le profil de dureté Vickers ( $HV_{0.5}$ ) mesuré au travers de l'interface Norem02/304L.

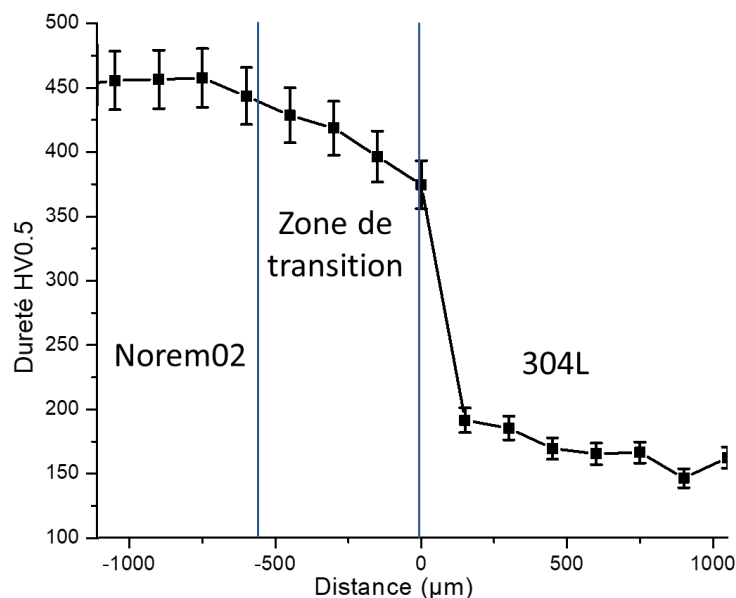


Figure 4.14 : (a) Profil de dureté Vickers ( $HV_{0.5}$ ) au niveau de l'interface Norem02/304L.

Malgré les incertitudes de mesure, la dureté dans le 304L augmente légèrement du cœur du conteneur jusqu'à l'interface avec le Norem02, passant de  $162 \pm 8$  HV à  $1050 \mu\text{m}$  de l'interface à  $192 \pm 10$  HV à  $150 \mu\text{m}$ . Cette augmentation de dureté peut être reliée au carbone, majoritairement dissout en solution solide dans le 304L. En effet, le profil de dureté dans le matériau suit la même évolution que le profil de diffusion du carbone observé précédemment (Figure 4.4). La dureté du Norem02, à l'inverse du 304L, décroît graduellement et sensiblement du cœur vers l'interface avec le conteneur, passant de  $457 \pm 23$  HV à  $750 \mu\text{m}$  de l'interface à  $374 \pm 19$  HV à l'interface. Dans la zone de transition microstructurale au sein du Norem02 à proximité de l'interface avec le conteneur, dont la longueur est d'environ  $550 \mu\text{m}$ , la dureté est comprise entre  $443 \pm 22$  HV et  $374 \pm 19$  HV, diminuant à l'approche de l'interface. Cette diminution de la dureté au travers de la zone de transition microstructurale signifie que les modifications liées à la diffusion du carbone au sein du Norem02 à proximité de l'interface avec le conteneur a eu un effet néfaste puisque nous retrouvons des valeurs de dureté proche du Norem02 élaboré par PTAW.

## IV.2. Essais de frittage avec diminution du temps de palier

Des essais de frittage avec des temps de palier réduits (2 heures et 1 heure) ont été réalisés, afin d'évaluer l'effet du temps de maintien sur les modifications microstructurales et métallurgiques à l'interface Norem02/conteneur. La microstructure à cœur du Norem02 a également été observée et sera brièvement présentée et comparée avec les résultats obtenus suite à un cycle complet.

### IV.2.1. Microstructures à cœur du Norem02

Les clichés MEB en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de Norem02 frittés avec des paliers de 1 heure et 2 heures sont présentés Figure 4.15.

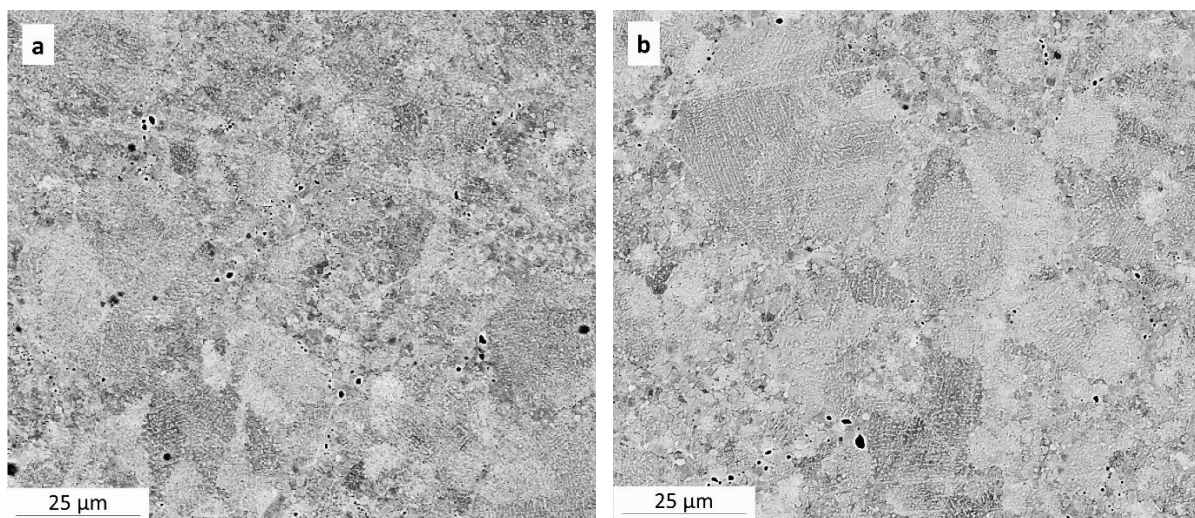


Figure 4.15 : Images MEB en électrons rétrodiffusées de la microstructure à cœur du Norem02 fritté (a) 1h et (b) 2h.

La durée du palier de frittage n'a pas d'influence significative sur la microstructure à cœur du matériau fritté. Les microstructures après 1 heure et 2 heures de maintien sont similaires à celle observée dans le cas de l'échantillon fritté pendant 3 heures. L'analyse DRX a révélé une matrice austénitique et la présence de carbures de type  $M_{23}C_6$ . L'ancienne structure des particules de poudres est également conservée, ce qui était attendu puisqu'elle est encore présente après 3 heures de palier.

#### IV.2.2. Microstructures à l'interface Norem02/304L

La Figure 4.16 montre un cliché MEB de l'échantillon fritté pendant 2 heures vers l'interface Norem02/conteneur et la cartographie EBSD correspondante.

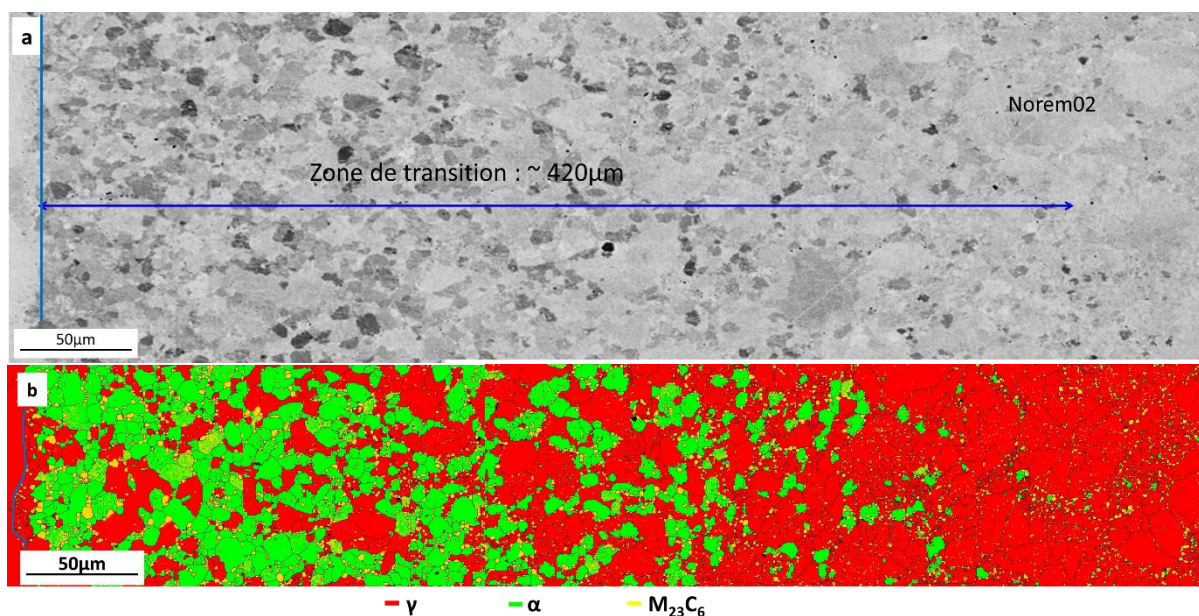


Figure 4.16 : Zone de transition entre le cœur du Norem02 fritté pendant 2 heures et le conteneur en 304L : (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés et (b) cartographie EBSD des phases.

Comme observé pour le matériau fritté pendant 3 heures, une zone de transition microstructurale a été mise en évidence, avec une proportion de plus en plus importante de ferrite au sein du Norem02 à l'approche de l'interface avec le conteneur. La longueur de cette zone est approximativement de 420 µm contre environ 550 µm après 3 heures de palier de frittage. Dans la partie la plus éloignée de l'interface, la forme des anciennes particules de poudre est visible et facilement reconnaissable.

L'image MEB de l'échantillon fritté pendant 1 heure, vers l'interface Norem02/conteneur, ainsi que la cartographie EBSD correspondante sont montrées dans la Figure 4.17.



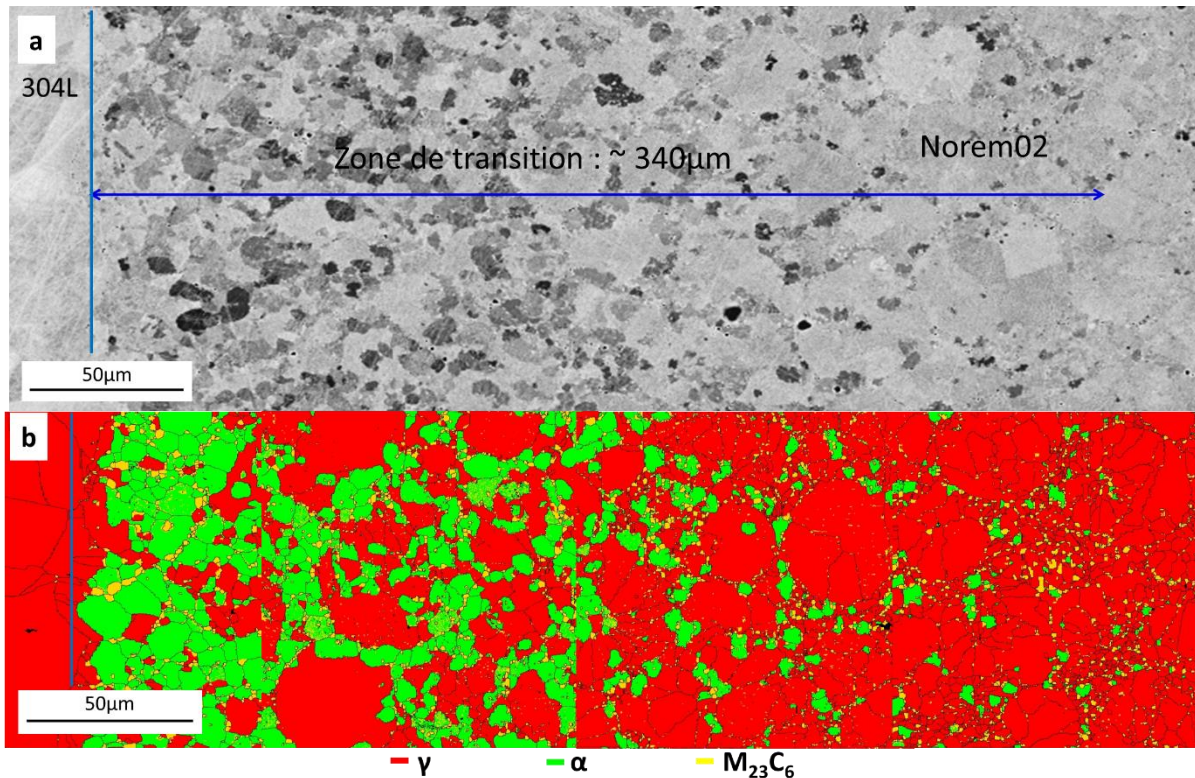


Figure 4.17 : Zone de transition entre le cœur du Norem02 fritté pendant 1 heures et le conteneur en 304L : (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés et (b) cartographie EBSD des phases.

La zone de transition microstructurale est d'environ 340  $\mu\text{m}$ . La longueur de cette zone augmente donc avec l'augmentation du temps de maintien. Tout comme pour l'échantillon fritté avec un palier de 2 heures, la forme et la microstructure des anciennes particules de poudre est visible vers la fin de la zone de transition. Il est possible aussi de constater que la ferrite semble apparaître au niveau des zones interparticulaires, que ce soit pour 1 heure ou 2 heures de frittage. Comme décrit auparavant (cf. §.III.2.1.1), les grains métallurgiques présents dans ces régions ont une taille inférieure à celle des anciennes particules de poudre et contiennent des macles. Ces défauts peuvent jouer le rôle de courts-circuits de diffusion des éléments d'alliage, notamment le carbone, qui diffuse dans la matrice austénitique, favorisant ainsi l'apparition de ferrite au niveau des joints interparticulaires.

#### IV.2.3. Coalescence des carbures de chrome à l'interface norem02/304L

La Figure 4.18 montre les cartographie EDX du chrome au niveau des interfaces Norem02/304L pour les échantillons frittés avec des paliers de 2 heures et 1 heure.

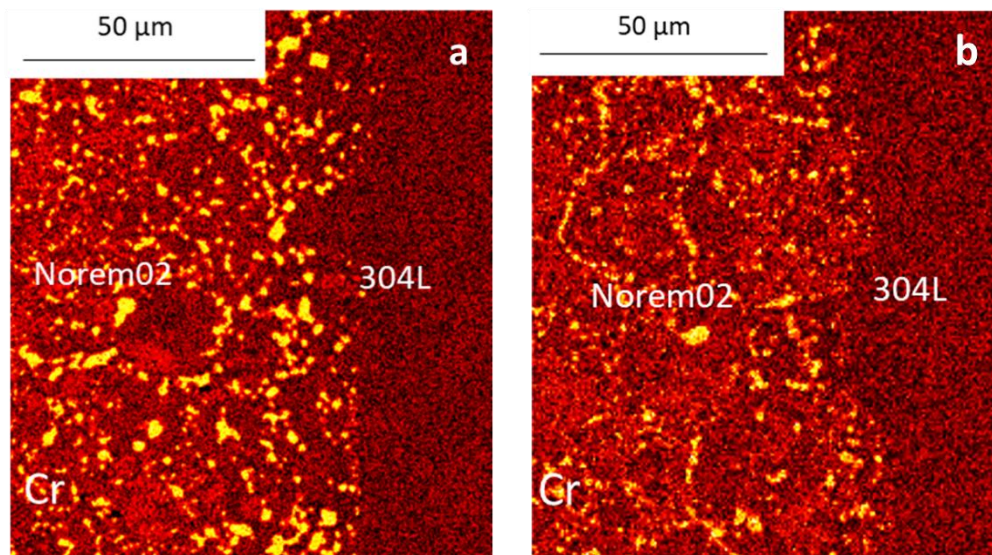


Figure 4.18 : Cartographie EDX du chrome de l'interfaces Norem02/304L pour les échantillons frittés avec un palier de (a) 2h et (b) 1h.

Ces cartographies mettent en évidence un phénomène de coalescence des carbures de chrome, qui s'accroît avec la durée du temps de palier. En effet, le grossissement des carbures à proximité de l'interface Norem02/304L est plus important pour l'échantillon fritté durant 2 heures (Figure 4.18 a) par rapport à l'échantillon fritté pendant 1 heure (Figure 4.18 b). Cette coalescence accrue des carbures pour l'échantillon fritté pendant 2 heures est rendue possible par une diffusion plus importante des éléments carburigènes, tel que le chrome et le carbone.

La Figure 4.19 présente les cartographies EBSD des phases dans les zones de transition microstructurale au sein du Norem02 pour les échantillons frittés 1 heure, 2 heures et 3 heures. Ces cartographies ont été acquises à 150 µm de l'interface avec le 304L, afin d'éviter de prendre en compte la microstructure de ce dernier. Les proportions de chaque phase sont également données.

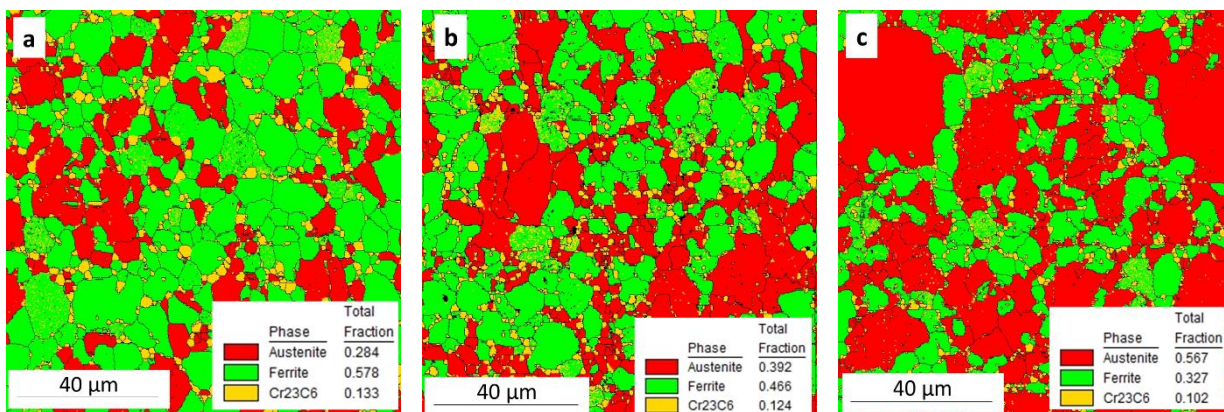


Figure 4.19 : Cartographie des phases obtenues en EBSD dans les zones de transitions microstructurales au sein du Norem02 des échantillons frittés (a) 3h, (b) 2h et (c) 1h.

Les fractions de ferrite et de carbures augmentent avec le temps de frittage, à l'inverse du taux d'austénite. La prolongation du temps de frittage qui équivaut à une augmentation du temps de diffusion, entraîne une diffusion (donc une perte) de carbone plus importante. Il est donc logique de retrouver plus de ferrite avec la prolongation du temps de palier, mais il peut apparaître contradictoire de constater une augmentation du taux de carbures. Cependant, il

convient de rappeler que la fraction de carbures détectée au sein des échantillons doit être considérée avec prudence car elle ne prend en compte que les carbures globulaires et pas les carbures aciculaires interdendritiques dont la microstructure est trop fine pour être détectée avec les conditions utilisées pendant l'analyse EBSD.

La ferrite possède une faible solubilité vis-à-vis du carbone et le coefficient de diffusion du carbone est plus élevé dans la ferrite que dans l'austénite [11]. Ces deux aspects favorisent la formation de carbures, notamment aux interfaces austénite/ferrite [18]. Dans un premier temps, ce serait donc l'augmentation du taux de ferrite, et par conséquent des interfaces austénite/ferrite, qui favoriserait la précipitation de carbures globulaires malgré la diminution du taux de carbone dans le Norem02. Ensuite, avec la prolongation du temps de frittage et la transformation de l'austénite en ferrite, les interfaces austénite/ferrite diminuent. Cependant, les carbures globulaires formés à l'étape précédente restent stables.

#### IV.2.4. Influence du temps de maintiens sur la variation de dureté à l'interface Norem02/304L

La Figure 4.20 reporte les profils de dureté à l'interface entre le Norem02 et le conteneur pour les échantillons frittés avec des paliers de 2 heures et 1 heure.

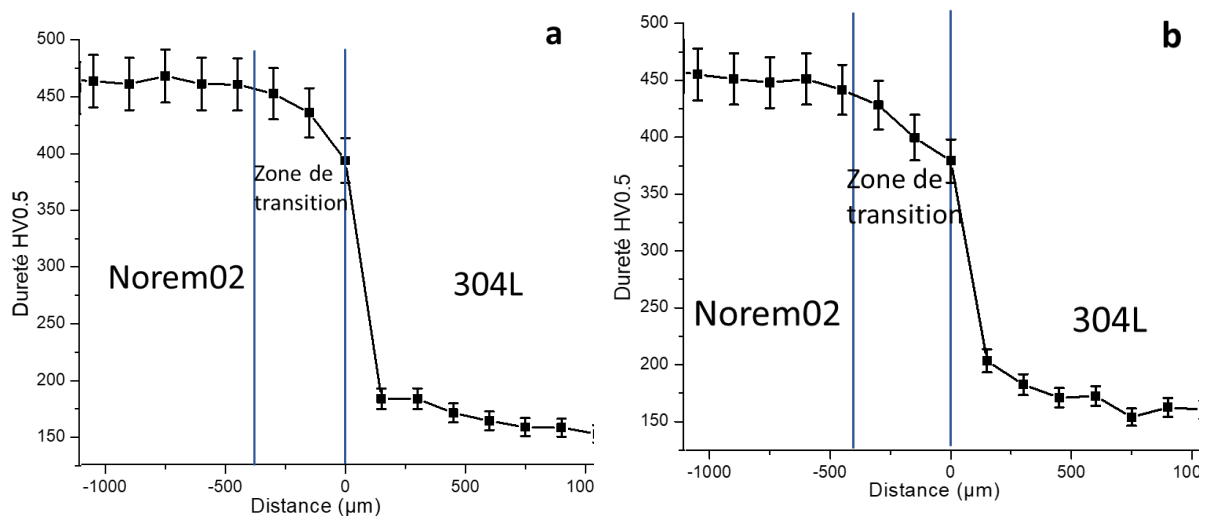


Figure 4.20 : Profil de dureté Vickers (HV<sub>0.5</sub>) au travers de l'interface Norem02/304L pour (a) l'échantillon fritté 1 heures et (b) l'échantillon fritté 2 heures.

Tout comme pour l'échantillon fritté durant 3 heures (Figure 4.14), on observe une diminution de la dureté au sein du Norem02 dans la zone de transition microstructurale à l'approche de l'interface, ainsi qu'une sensible augmentation de la dureté du 304L près de l'interface. La dureté dans le 304L à 1050 μm de l'interface est de 152 ± 8 HV pour 1 heure de palier de frittage et de 160 ± 8 HV pour 2 heures (contre 198 ± 10 HV après 3 heures). A 150 μm de l'interface avec le Norem02, la dureté dans le 304L augmente jusqu'à atteindre 183 ± 9 HV après 1 heure et 204 ± 10 HV après 2 heures de frittage (contre 226 ± 11 HV après 3 heures).

L'augmentation de la dureté dans le conteneur est d'autant plus importante que le temps de palier est long.

La dureté du Norem02 au niveau de l'interface est de  $393 \pm 20$  HV pour 1 heure de palier,  $379 \pm 19$  HV pour 2 heures de palier et  $374 \pm 19$  HV pour 3 heures de palier. En fin de zone de transition les duretés sont de  $452 \pm 23$  HV pour 1 heure de palier (à  $\sim 300\mu\text{m}$  de l'interface),  $442 \pm 22$  HV pour 2 heures de palier (à  $\sim 450\mu\text{m}$  de l'interface) et  $443 \pm 22$  HV pour 3 heures de palier (à  $\sim 600\mu\text{m}$  de l'interface). La réduction du temps de palier a atténué la décroissance des valeurs de dureté au sein du Norem02 dans la zone de transition microstructurale. Concernant le cœur du Norem02, en dehors des zones de transition, les moyennes de dureté sont de 462 HV pour 1 heure de palier, de 455 HV pour 2 heures et de 456 HV pour 3 heures. La réduction du temps de palier a donc permis une légère augmentation de la dureté du Norem02 dans les régions proches de l'interface, mais les écarts ne sont malgré tout pas significatifs aux vues des incertitudes.

#### IV.2.5. Formation de nouveaux précipités

Différents types de précipités sont susceptibles de se former au sein du Norem02 en raison notamment de la présence de chrome et molybdène comme éléments d'alliage. Cependant, la plupart de ces précipités sont instables aux températures de frittage (cf. §.1.2.3). Les caractérisations menées sur l'échantillon fritté pendant 3 heures n'ont détecté que la présence de carbures de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Toutefois, pour des raisons cinétiques, il est possible que certains précipités, autres que les carbures, puissent être observés en réduisant le temps de frittage.

La Figure 4.21 présente une image MEB en électrons rétrodiffusée d'une région localisée en fin de zone de transition de l'échantillon fritté avec un palier de 2 heures.

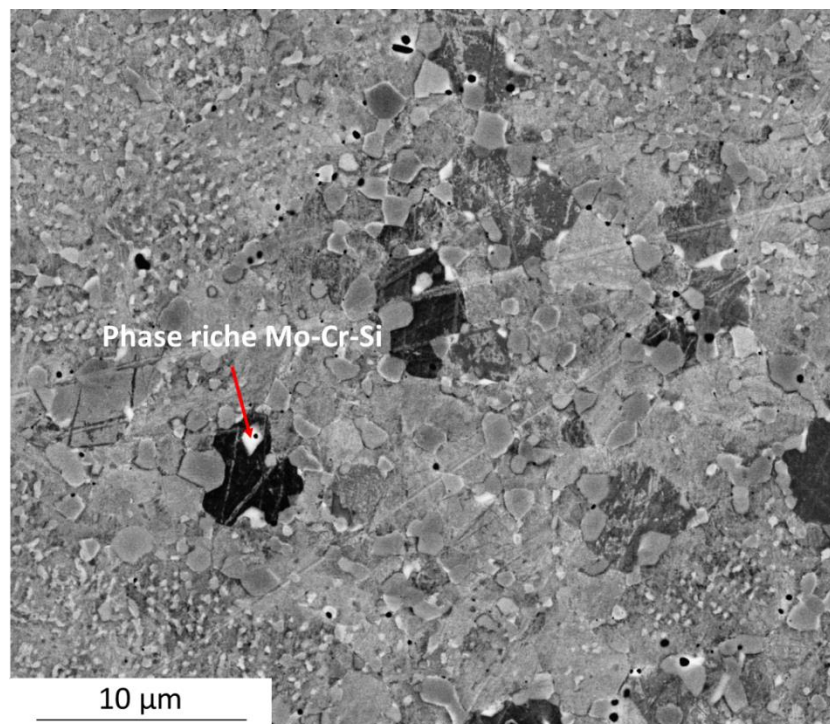


Figure 4.21 : Image MEB en électrons rétrodiffusés montrant la présence d'une phase riche en Mo-Cr-Si.

Une phase riche en molybdène, chrome et silicium (en blanc sur l'image) a été détectée. La composition de cette phase a été mesurée par analyse EDX et est donnée dans le tableau 4.3 ci-dessous :

Eléments	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
% Massique	5,1	31,9	3,3	45,3	6,7	7,7	100

Tableau 4.3 : Composition massique mesurée par EDX de la phase riche Mo-Cr-Si de la Figure 4.18

Par comparaison avec la littérature [19–21], la composition de cette phase (retrouvée au sein du Norem02 après 1 heure et 2 heures de frittage) est similaire à celle de la phase  $\chi$  (cf. §.1.2.3.2). La phase  $\chi$  peut être retrouvée lors du vieillissement à haute température d'aciers inoxydables, surtout dans le cas des aciers duplex, pour des gammes de température comprises entre 600 et 1000°C [22]. La formation de cette phase, qui n'a pas été détectée après 3 heures de frittage, est donc possible pendant l'étape de chauffage qui précède le palier de frittage. La phase  $\chi$  n'est pas thermodynamiquement stable pour des températures supérieures à 1000°C [23,24] ; il est cependant possible qu'elle puisse subsister dans les échantillons frittés pendant 1 heure et 2 heures pour des raisons cinétiques. Si tel est le cas, cela signifierait qu'un palier de 3 heures lors du frittage serait suffisant pour la faire disparaître par dissolution des éléments la constituant dans la matrice métallique du Norem02.

### IV.3. Conclusion de ce chapitre

Les différentes caractérisations menées au niveau de l'interface Norem02/conteneur pour une durée de frittage de 3 heures ont permis de mettre en évidence une diffusion du carbone du Norem02 vers le 304L. Le coefficient de diffusion du carbone dans le 304L a pu être calculé à partir des résultats expérimentaux et s'est avéré être deux fois supérieur à ce qui peut être retrouvé dans la littérature. Cette valeur supérieure du coefficient de diffusion peut traduire la présence de courts-circuits tels que des défauts dans le 304L. Ce phénomène de diffusion a pour conséquences :

- L'enrichissement en carbone du conteneur sur plus d'1 mm de profondeur. La teneur en carbone dans le 304L au niveau de l'interface avec le Norem02 est 8 fois supérieure à la valeur nominale.
- Une sensible diminution de la dureté du Norem02 du cœur vers l'interface avec le conteneur et une légère augmentation de la dureté du 304L à l'interface.
- La formation de ferrite dans le Norem02 devenant de plus en plus importante en se rapprochant de l'interface avec le 304L. Ce phénomène entraîne à son tour la formation d'une zone de transition microstructurale dans le Norem02 sur plus de 550  $\mu\text{m}$  de la profondeur à partir de l'interface avec le 304L. Dans cette zone, une perte de la microstructure dendritique des anciennes particules de poudre de Norem02 a pu être mise en évidence. La formation de ferrite entraîne également l'apparition d'hétérogénéité chimique, notamment par son enrichissement en silicium ainsi qu'un enrichissement en nickel de l'austénite encore présente.

Malgré l'augmentation de la teneur en carbone dans le 304L, la formation de carbures s'avère limitée au sein de l'acier et semble liée à la vitesse du refroidissement naturel à la fin du cycle CIC, suffisamment élevée pour éviter la formation des carbures.

De plus, une bande de transition dans le Norem02 a été détectée à l'interface avec le 304L. Cette bande de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est riche en nickel et constituée d'austénite. L'ensemble des caractérisations a mis en évidence que le passage du Norem02 au 304L est marqué par des alignements de carbures globulaires dessinant le contour des anciennes particules de poudres de Norem02 ayant indenté le conteneur.

Les modifications microstructurales à l'approche de l'interface avec le conteneur entraînent certainement des modifications des propriétés mécaniques de l'assemblage Norem02/304L qui n'ont pas été évaluées dans cette étude et qui nécessiteraient des caractérisations supplémentaires. En particulier, la résistance aux chocs devrait être mesurée vis-à-vis des phénomènes auxquels le revêtement devra faire face dans le milieu d'usage (érosion-cavitation).

Des essais de frittage ont été menés avec des paliers de 1 heure et 2 heures qui ont montré l'existence d'un lien entre le temps de frittage et la profondeur de la zone de transition microstructurale. De même, la réduction du temps de palier a entraîné une diminution des taux de ferrite et de carbures globulaires présents au sein du Norem02 à l'approche du 304L. Par ailleurs, les différents essais ont mis en évidence que le temps de palier ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure à cœur du Norem02. Toutefois, la présence d'une phase riche en Mo et Si (très probablement une phase  $\chi$ ) au sein du Norem02 en fin des zones de transition microstructurale a été détectée pour les échantillons frittés avec un palier de 1 heure et 2 heures. Un palier de 3h est donc nécessaire pour éviter la formation de cette phase. Enfin, ces essais ont révélé que l'augmentation du temps de frittage entraîne une sensible diminution de la dureté dans la zone de transition microstructurale. En revanche, en dehors de cette zone, compte tenu des incertitudes de mesure, les valeurs de dureté ne varient pas de manière significative. Cela est également valable pour le 304L.

#### IV.4. Références bibliographiques

- [1] J.-P. Mathieu, 11ème colloque Modélisation et Simulation Numérique du soudage - Paris (2013).
- [2] E. Bassini, *et al.* Net shape HIPping of Ni-superalloy: Study of the interface between the capsule and the alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 695 (2017) 55–65.
- [3] X. Gomez, *et al.* Microstructure and mechanical properties of carbon steel A210/superalloy Sanicro 28 bimetallic tubes, *Mater. Sci. Eng. A.* 348 (2003) 180–191.
- [4] B. López, *et al.* Microstructural analysis of steel–nickel alloy clad interfaces, *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 45–55.
- [5] K. Kaneko, *et al.* Formation of M23C6-type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel, *Scr. Mater.* 65 (2011) 509–512.
- [6] M. Roussel, *et al.* Influence of solidification induced composition gradients on carbide precipitation in FeNiCr heat resistant steels, *Materialia.* 4 (2018) 331–339.
- [7] L. Pryce, *et al.*, *J Iron Steel Inst.* 195 (1960) 145–147.
- [8] A. Schaeffler, Constitution diagram for stainless steel weld metal, *Met. Prog.* 56 (1949) 680-680B.
- [9] G.F. Samaras, *et al.* Carburization of high-temperature steels: A simulation-based ranking of carburization resistance, *Eng. Fail. Anal.* 51 (2015) 29–36.
- [10] R.P. Agarwala, *et al.* Diffusion of carbon in stainless steels, *J. Nucl. Mater.* 36 (1970) 41–47.
- [11] M. Knyazeva, *et al.* Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2 (2013) 343–351.
- [12] C. García de Andrés, *et al.* Control of M23C6 carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters, *Mater. Sci. Eng. A.* 241 (1998) 211–215.
- [13] B. Weiss, *et al.*, Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *Metall. Mater. Trans. B.* 3 (1972) 851–866.
- [14] G.D. de Almeida Soares, *et al.* Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels, *Mater. Charact.* 29 (1992) 387–396..
- [15] F.R. Beckitt, *et al.* THE SHAPE AND MECHANISM OF FORMATION OF M23C6 CARBIDE IN AUSTENITE, *Acta Metall.* 15 (1967) 113–129.
- [16] M.H. Lewis, *et al.* Precipitation of M23C6 in austenitic steels, *Acta Metall.* 13 (1965) 1159–1168.
- [17] J.-Y. Maetz, *et al.* M23C6 carbides and Cr2N nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation, *Micron.* 84 (2016) 43–53.
- [18] C.F. Willis, *et al.* Carbide precipitation in welds of two-phase austenitic-ferritic stainless steel, *Metall. Trans. A.* 22 (1991) 2889–2902.
- [19] N. Llorca-Isern, *et al.* Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels, *Mater. Charact.* 112 (2016) 20–29.
- [20] J. Michalska, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel, *Mater. Charact.* 56 (2006) 355–362.
- [21] C.-C. Hsieh, *et al.* Overview of Intermetallic Sigma ( $\sigma$ ) Phase Precipitation in Stainless Steels, *ISRN Metall.* 2012 (2012) 1–16.
- [22] J.-Y. Maetz, *et al.* Precipitation and Phase Transformations in 2101 Lean Duplex Stainless Steel During Isothermal Aging, *Metall. Mater. Trans. A.* 47 (2016) 239–253.
- [23] D.M. Escriba, *et al.* Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel, *Mater. Charact.* 60 (2009) 1214–1219.
- [24] I.C.I. Okafor, *et al.* Equilibrium studies on a chi phase-strengthened ferritic alloy, *Metall. Trans. A.* 9 (1978) 1651–1657.

## Chapitre V : Etude des mécanismes de densification de la poudre de Norem02

V.1. Essais interrompus et sous vide .....	128
V.1.1. Principe des essais interrompus .....	128
V.1.2. Description de l'essai sous vide .....	131
V.1.2.1. Caractérisation de la microstructure et phases présentes .....	131
V.1.2.2. Origine de la perte de carbone .....	135
V.2. Caractérisations des échantillons issus des essais interrompus .....	137
V.2.1. Essai interrompu à 800°C .....	137
V.2.1.1. Microstructure et phases présentes .....	137
V.2.1.2. Analyses élémentaires .....	139
V.2.1.3. Comportement mécanique des microstructures .....	142
V.2.2. Essai interrompu à 900°C .....	143
V.2.2.1. Microstructure et phases présentes .....	143
V.2.2.2. Analyses élémentaires .....	145
V.2.2.2.1. Composition chimique de la microstructure dendritique .....	146
V.2.2.2.2. Composition chimique de la microstructure cellulaire .....	148
V.2.2.3. Relations d'orientation entre les phases .....	149
V.2.3. Essai interrompu à 1000°C .....	151
V.2.3.1. Microstructure et phases présentes .....	151
V.2.3.2. Analyses élémentaires .....	153
V.2.3.3. Conséquences cristallographiques du fluage .....	154
V.2.4. Essai interrompu à 1100°C .....	156
V.2.4.1. Microstructure et phases en présence .....	156
V.2.4.2. Analyses élémentaires .....	158
V.2.4.3. Localisation des phases .....	160
V.2.5. Interfaces Norem02/304L .....	161
V.3. Conclusion de ce chapitre .....	165
V.4. Référence bibliographique .....	167



## Chapitre V : Etude des mécanismes de densification de la poudre de Norem02

La microstructure du Norem02 élaboré par CIC a été étudiée à cœur et au niveau de l'interface avec le conteneur en 304L. A cœur, en fin de densification, il est encore possible de distinguer les anciennes particules de poudres composées essentiellement d'une microstructure dendritique austénitique et de carbures interdendritiques de type  $M_{23}C_6$ . Cette microstructure est similaire à celle de la poudre initiale avant CIC. Les zones interparticulaires présentent une microstructure différente par rapport à celle à cœur des anciennes particules de poudre, avec des carbures globulaires  $M_{23}C_6$  et une présence importante de macles dans la matrice austénitique. Certaines zones au sein des particules de poudre avant CIC présentaient une microstructure cellulaire, voire amorphe (*splat-caps*), en raison des différences de vitesse de refroidissement pendant le processus d'atomisation. Il est possible que ces types de microstructures puissent contribuer à la formation de la microstructure interparticulaire observée en fin de densification, comme évoqué dans le 3<sup>ème</sup> chapitre de ce manuscrit. De plus, dans le chapitre précédent, la présence d'hétérogénéités microstructurales a été mise en évidence dans le Norem02 à proximité du conteneur en 304L. Comme suggéré, ces hétérogénéités peuvent être la conséquence de la diffusion du carbone depuis le Norem02 vers le 304L. Dans les zones affectées par la diffusion, une perte de la microstructure dendritique des anciennes particules de poudre, ainsi que la formation de ferrite qui s'intensifie à l'approche de l'interface, ont été observées.

Dans ce chapitre les mécanismes de densification de la poudre de Norem02 sont étudiés via des essais interrompus lors de la montée en température et d'un essai de frittage sous vide. Ces essais ont permis d'observer l'avancement de la densification ainsi que les évolutions microstructurales à différents stades de la montée en température. Les résultats devront permettre d'optimiser à terme les paramètres de frittage et de comprendre la séquence de formation de la microstructure finale observée, que ce soit à cœur ou à l'interface avec le conteneur.

### V.1. Essais interrompus et sous vide

#### V.1.1. Principe des essais interrompus

Les essais interrompus ont été réalisés en se basant sur le cycle complet (cf. §II.1.3) qui prévoit un palier de maintien de 3 heures à 1100°C et 120 MPa. Dans le cas des cycles interrompus, chaque essai a été arrêté dès lors que la température souhaitée était atteinte lors de la phase de montée. Les températures d'arrêt choisies ont été 800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C. La Figure 5.1 reporte les points d'interruption des 4 essais sur le cycle CIC complet.

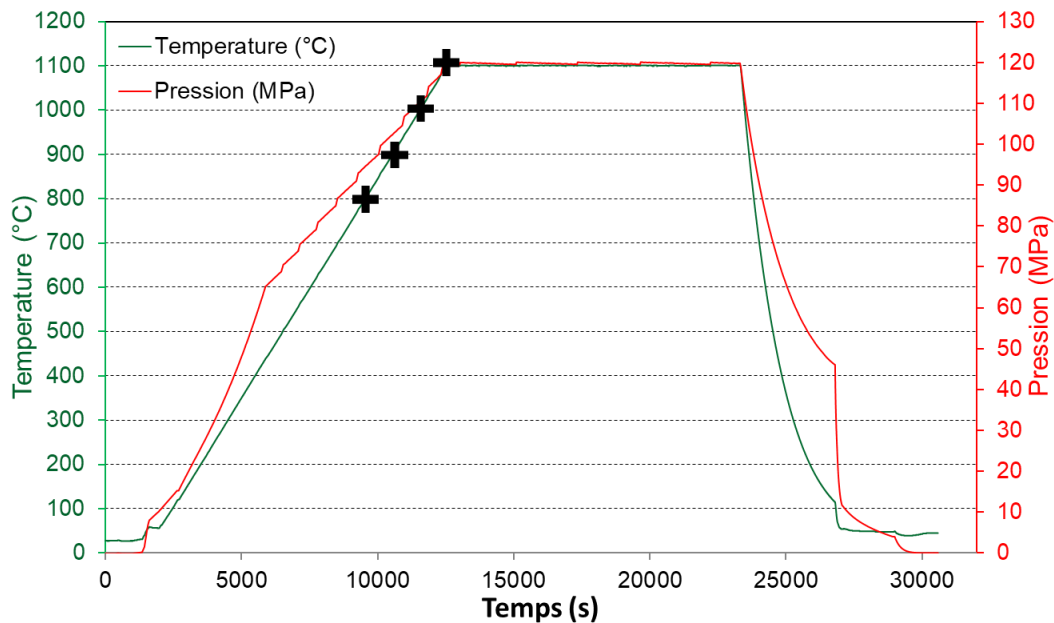


Figure 5.1 : Courbe de température et de pression du cycle de frittage par CIC de la poudre de Norem02 ; les croix noires indiquent les différentes températures d'arrêt des essais (800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C).

Afin de simplifier la lecture, dans la suite de ce manuscrit, chaque essai sera parfois identifié uniquement avec la température à laquelle il a été interrompu (par exemple l'« essai interrompu » à 800°C sera identifié en tant qu'« essai à 800°C »). Des mesures de densité par poussée d'Archimède ont été effectuées après chaque essai interrompu. Le tableau 5.1 présente les pressions maximales atteintes au cours des essais interrompus et les densités correspondantes mesurées. La densité relative au remplissage des conteneurs est d'environ 0,7.

Température (°C)	Pression (MPa)	Densité relative
800°C	94,4	0,77
900°C	102,2	0,75
1000°C	110,2	0,99
1100°C	120,0	1

Tableau 5.1 : Températures des essais interrompus avec les pressions maximales et les densités relatives correspondantes.

Malheureusement, la méthode de la poussée d'Archimède ne permet pas d'atteindre une précision de l'ordre du centième. Les valeurs de densité mesurées ne doivent donc pas être prises en sens absolu mais interprétées en tant qu'ordres de grandeur, confirmés par analyse d'image à l'aide du logiciel « ImageJ » lors d'observations au microscope. Ces valeurs indiquent qu'en dessous de 900°C, le frittage est au stade initial et que le stade final (densité relative supérieure à 0,9 [2]) est atteint bien avant 1000°C [1]. L'absence de variations significatives de densité entre 800 et 900°C peut s'expliquer par les mécanismes qui dominent à cet instant du frittage. Selon Djohari [3], si le frittage est contrôlé par des mécanismes de diffusion volumique, la densité relative ne varie pas durant l'étape initiale. Un point important est que, hormis le réarrangement particulaire initial, la quasi-totalité de la densification a lieu entre 900 et 1000°C soit en 1000 secondes (la vitesse de montée étant de 6°C.min<sup>-1</sup>), au lieu d'être répartie sur toute la rampe de montée comme habituellement observé sur des

matériaux ayant des microstructures moins complexes (monophasés par exemple). Durant cet intervalle, il est en effet probable qu'un autre mécanisme de densification devienne prédominant face à la diffusion volumique.

La Figure 5.2 montre la superposition des différents diffractogrammes obtenus pour chaque essai interrompu, avec agrandissement de la région comprise entre 42° et 46° afin de mieux discerner le pic principal (111) à 43,7° de l'austénite et les pics (110) de la ferrite à 44,6° et (333) à 44,2° de la phase  $M_{23}C_6$ . Les descriptions qui suivent font une comparaison qualitative des différents diffractogrammes. Chaque diffractogramme sera décrit individuellement ultérieurement.

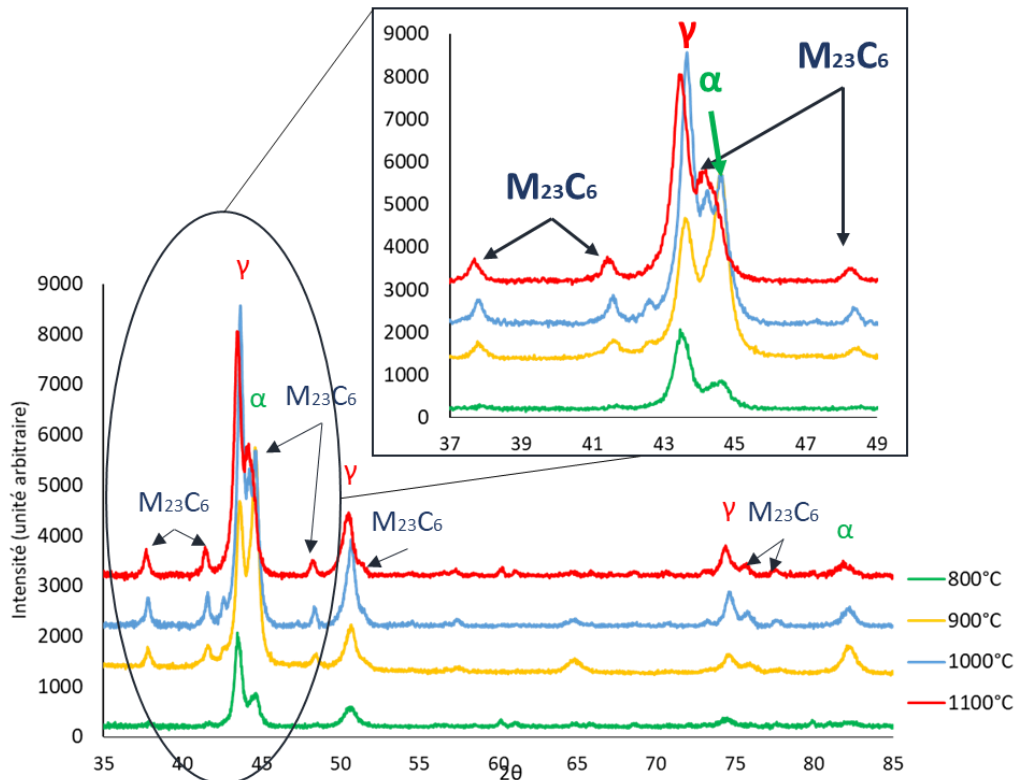


Figure 5.2 : Superposition des diffractogrammes des rayons X des essais interrompus avec un grossissement de la région entre 40° et 50° pour 900°C et 1000°C

Tout comme pour le cycle complet, les phases détectées après chaque essai interrompu sont l'austénite, la ferrite et les carbures de type  $M_{23}C_6$ . Toutefois, les proportions entre les différentes phases évoluent. De plus, des phases intermétalliques de types Mo-Cr à 900°C et 1000°C et Fe-Cr à 800°C et 1100°C ont été détectées. Dès 800°C, la phase métastable de structure proche de MnNiSi présente dans la poudre de départ et riche en C, Cr, Mn et Mo disparaît et les pics à 37,8°, 41,7°, 44,6° et à 48,5° correspondants aux carbures  $M_{23}C_6$  commencent à être décelables, tandis que le pic (333) à 44,2° apparaît comme un épaulement du pic (110) de la ferrite à 44,6°. A 900°C, l'intensité du pic ferritique (110) est supérieure à celle du pic principal austénitique (111) à 43,5° ; l'inverse est observé pour toutes les autres températures. Dès 1000°C, le pic (111) de l'austénite redevient plus intense que le pic (110) de la ferrite et le pic (333) de la phase  $M_{23}C_6$  à 44,2° peut clairement être distingué du pic (110) de la ferrite. Parallèlement, le pic (211) de la ferrite à 82,2° apparaît à 900°C puis diminue progressivement en intensité avec l'élévation de la température.

En conclusion, les diagrammes de diffraction enregistrés après chaque essai interrompu montrent que durant le frittage par CIC de la poudre de Norem02 on observe dans un premier temps aux températures correspondant à l'étape initiale de densification, la formation de ferrite. Dans un second temps, la ferrite disparaît progressivement au profit de l'austénite, aux températures où la densification augmente fortement, pour finalement être très minoritaire en fin de compaction (cf Figure 3.10 §.III.2.1.1.). Il semblerait donc que l'étape de densification rapide observée entre 900°C et 1000°C coïncide avec la formation de ferrite [4], dont la vitesse de fluage est supérieure à celle d'austénite à ces températures et qui disparaîtrait ensuite progressivement avec l'avancée de la densification.

Deux questions se posent alors :

- Quel(s) mécanisme(s) condui(en)t à la formation de ferrite ?
- Pourquoi disparaît-elle ensuite et la pression appliquée a-t-elle une influence sur sa stabilité ?

## V.1.2. Description de l'essai sous vide

### *V.1.2.1. Caractérisation de la microstructure et phases présentes*

Afin d'observer l'effet de la pression appliquée pendant le cycle CIC sur la stabilité des phases, plus précisément sur la phase ferritique, un essai de frittage sous vide, avec le même cycle de température que pour l'essai CIC complet mais sans pression appliquée, a été réalisé. Le vide permet de limiter le risque d'oxydation lors du processus de frittage et favorise le phénomène de densification car la présence d'une pression de gaz résiduel peut entraver la fermeture des derniers pores lors de l'étape finale de frittage (cf §1.3.4).

La Figure 5.3 montre un cliché MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure finale du Norem02 à la fin de l'essai de frittage sous vide.

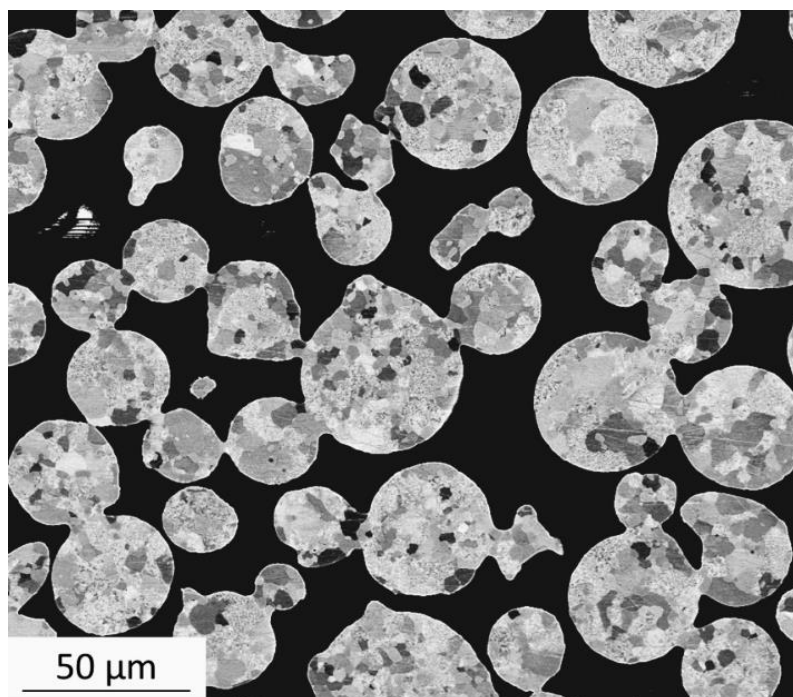


Figure 5.3 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure finale du Norem02 fritté sous vide.

La densification de la poudre est très incomplète comme attendu dans le cas du frittage d'une poudre métallique sans pression appliquée. On constate qu'à la fin de l'essai, seuls des cous se sont formés entre les particules de poudre ; de plus, tous les pores sont connectés entre eux. Ces éléments indiquent que le frittage n'a pas dépassé l'étape initiale (cf. §1.3.2.1). Le taux de porosité mesuré par traitement d'image a été estimé à environ 30 %, ce qui correspond à une densité relative de 0,7. Cette valeur est inférieure à celle mesurée à la fin de l'essai interrompu à 800°C ; elle est très proche de la densité tassée de la poudre avant frittage et correspond donc à l'étape initiale du processus de densification.

La Figure 5.4 illustre le diffractogramme des rayons X du Norem02 après l'essai de frittage sous vide.

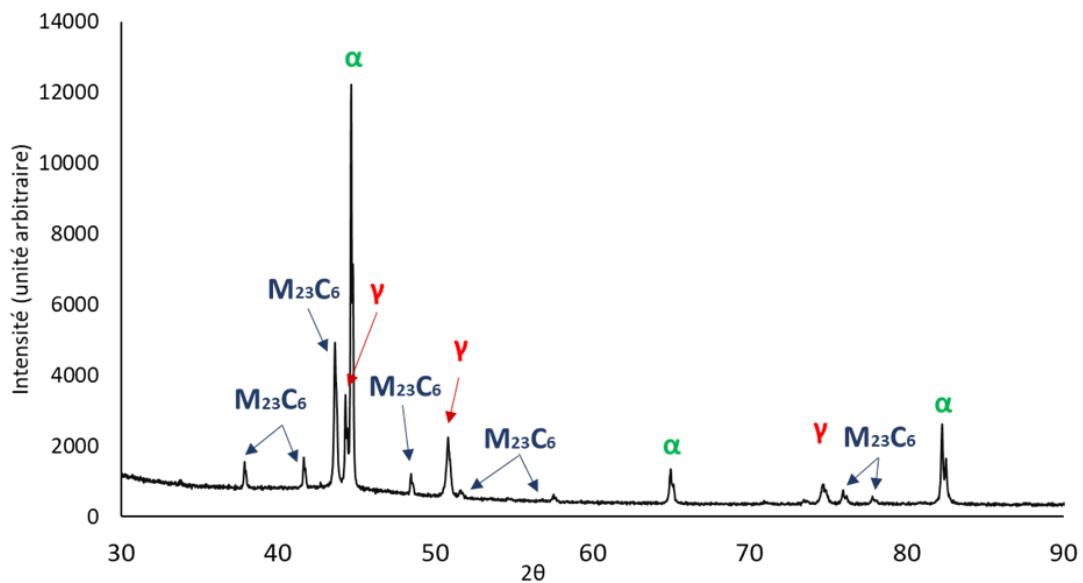


Figure 5.4 : Diffractogramme des rayons X du Norem02 après l'essai de frittage sous vide.

Les phases indexées, austénite, ferrite et carbures de type  $M_{23}C_6$ , sont identiques à celles retrouvées à la fin du cycle CIC complet (1100°C - 120 MPa et palier de 3 heures) et des essais interrompus réalisés aux différentes températures. Cependant, pour toutes les phases présentes, les pics sont plus fins que ceux observés pour les échantillons issus des essais CIC. De plus, l'intensité des pics de la ferrite est beaucoup plus importante en comparaison des échantillons élaborés par CIC, au point d'être la phase majoritaire au détriment de l'austénite, qui semble avoir été déstabilisée par le cycle de frittage sous vide.

La microstructure du Norem02 fritté sous vide sans pression appliquée est constituée d'anciennes particules de poudres reliées entre elle par des cous. De ce fait, les régions interparticulaires ne sont constituées que de porosité. Ceci est visible sur la Figure 5.5 qui montre un cliché MEB en électrons rétrodiffusés, ainsi qu'une cartographie EDX du chrome permettant de détecter les carbures présents et leur morphologie.

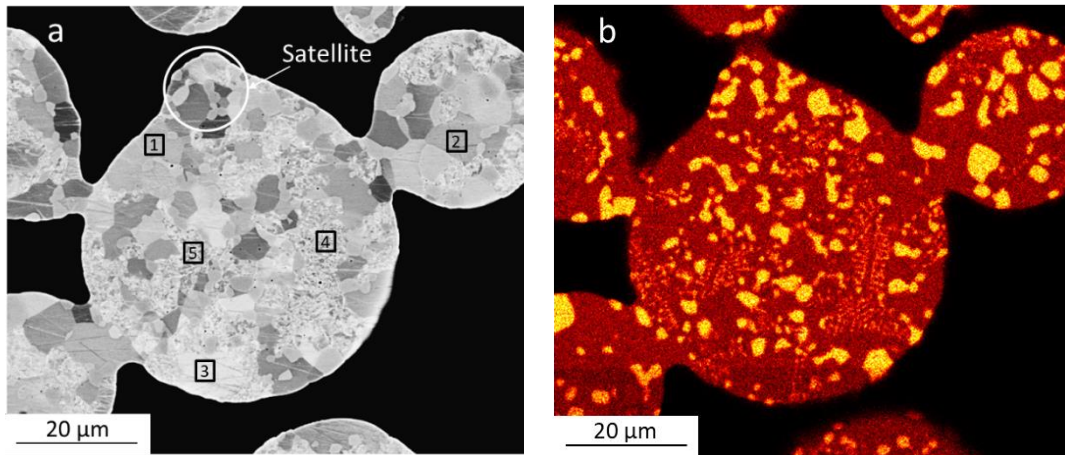


Figure 5.5 : (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés du Norem02 fritté sous vide et (b) cartographie EDX du chrome.

Tout comme pour l'échantillon issu du cycle CIC complet, il n'est plus possible de distinguer les *splats caps*. En revanche, les particules satellites sont encore présentes, comme il est possible d'observer dans la partie supérieure de la particule centrale de la Figure 5.5a. Cette dernière est constituée de carbures globulaires riches en chrome, comme révélé par la cartographie EDX (Figure 5.5 b). La microstructure dendritique initialement présente dans les particules de poudre est devenue minoritaire alors qu'elle était majoritaire à la fin du cycle CIC complet. Dans le cas de l'échantillon fritté sous vide, les carbures  $M_{23}C_6$  interdendritiques semblent avoir coalescé et être devenus globulaires. Fischmeister [5] a également observé une transformation microstructurale similaire lors de traitements thermiques compris entre 1100°C et 1300°C pendant 5 minutes sur des particules de poudre d'un acier M2/3 (1,27 % C ; 3,97 % Cr ; 0,29 % Ni ; 5 % Mo ; 6,22 % W ; 2,14 % V ; 0,42 % Si ; 0,31 % Mn ; 0,053 % N ; 0,027 % P ; 0,011 % S). Il a mis en évidence que, lors de traitements d'austénitisation, la poudre métallique perd peu à peu sa microstructure dendritique, avec coalescence des carbures présents. Cet effet est d'autant plus marqué que la température de traitement est élevée.

Par analogie, dans le cas de l'échantillon fritté sous vide, la coalescence des carbures  $M_{23}C_6$ , ainsi que la transformation de la microstructure dendritique, sembleraient avoir dans un premier temps une origine thermique. La pression appliquée lors des cycles de frittage par CIC serait apte à contrecarrer cette transformation puisque la microstructure dendritique est conservée à cœur des échantillons (cf. § III.2.1.1).

Un phénomène de coalescence des carbures de chrome provoquée par la diffusion du carbone a été observé au sein du Norem02 à proximité de l'interface avec le 304L (cf. § IV.1.2.1). Dans le cas de l'échantillon fritté sous vide, il est également possible de remarquer que, bien que dans quelques zones où de la microstructure dendritique de la poudre de départ est encore présente (repères 4 et 5 de la Figure 5.5 a), les carbures apparaissent sous forme de lattes, partout ailleurs, les carbures présentent une microstructure globulaire coalescée.

Le tableau 5.2 reporte les résultats des analyses EDX effectuées dans les différentes zones notées sur la Figure 5.5a.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>Point 1</b>	4,6	17,8	3,8	69	3,4	1,3
<b>Point 2</b>	4,5	18,1	3,2	68,9	3,6	1,7
<b>Point 3</b>	4,5	17,4	3,9	70,1	2,5	1,6
<b>Point 4</b>	3,2	23,9	4,3	62,3	4,2	2,1
<b>Point 5</b>	3,4	23,6	4,1	62,3	4,8	1,9
<b>Norem02 (poudre)</b>	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.2 : Compositions massiques des points indiqués dans la Figure 5.5 (a) obtenues par analyse EDX.

Les points 1, 2 et 3 correspondent à des zones de la matrice entourées par des carbures globulaires. Ces points présentent des teneurs en chrome bien inférieures à la valeur nominale du Norem02 (17,4 – 18,1% contre 24,5% pour la poudre de Norem02) à cause de la présence de carbures globulaires riches en chrome dans les zones avoisinantes.

Dans les zones avec une microstructure dendritique, points 4 et 5, le volume d'interaction du faisceau d'électrons est trop important pour permettre de déduire par analyse EDX la composition élémentaire des grains métallurgiques adjacents. Dans ces points, il est possible de constater que les teneurs en éléments chimiques mesurées sont similaires à la composition nominale du Norem02. Il est cependant fortement probable que les teneurs en chrome et en carbone présentent des variations dans les grains métallurgiques en contact avec les bras interdendritiques formés par des carbures riches en chrome. Toutefois, l'analyse EDX ne permet pas d'apprécier si une déplétion en chrome de la matrice a eu lieu comme pour les zones entourées par les carbures globulaires.

Une déplétion en chrome liée à la présence de carbures globulaires a pu également être mise en évidence au chapitre précédent. En effet, les carbures globulaires riches en chrome présents au sein du Norem02 à proximité de l'interface avec le conteneur provoquent une déplétion importante en chrome dans les grains métallurgiques ferritiques adjacents. Pendant le cycle CIC, une diffusion importante de carbone du Norem02 vers le conteneur a été révélée. Il a été montré que cette diffusion est à l'origine de la transformation des carbures dendritiques en globulaires au sein du Norem02 à proximité de l'interface avec le conteneur, ainsi que des déplétions en chrome mesurées dans les grains métallurgiques au sein du Norem02 proches de l'interface. Dans le cas de l'échantillon fritté sous vide, la poudre qui a été pré-compactée à froid afin de réaliser l'essai n'est en contact qu'avec le support en platine. Il n'y a donc pas de flux de diffusion du carbone du Norem02 vers un autre matériau métallique, comme dans le cas de l'interface Norem02/304L pendant le cycle CIC. La formation des carbures globulaires au sein du Norem02 pendant le frittage sous vide a donc une origine différente de celle des carbures globulaires qui se forment au niveau de l'interface Norem02/304L pendant le cycle CIC.

La formation de ferrite à l'interface Norem02/304L après cycle CIC complet a aussi pu être reliée à la perte en carbone par diffusion dans le conteneur. De même, dans l'échantillon fritté sous vide, la présence de ferrite majoritaire en fin d'essai a également une origine différente. De plus, des carbures globulaires ont été observés dans le matériau fritté avec un cycle complet de CIC dans les zones interparticulaires qui sont austénitiques (cf §III.2.1.1.). Ces carbures sont toutefois de tailles inférieures à ceux observés dans l'échantillon fritté sous vide où la ferrite est majoritaire.

La localisation des différentes phases au sein du Norem02 fritté sous vide et leurs orientations ont été mises en évidence par EBSD (Figure 5.6).

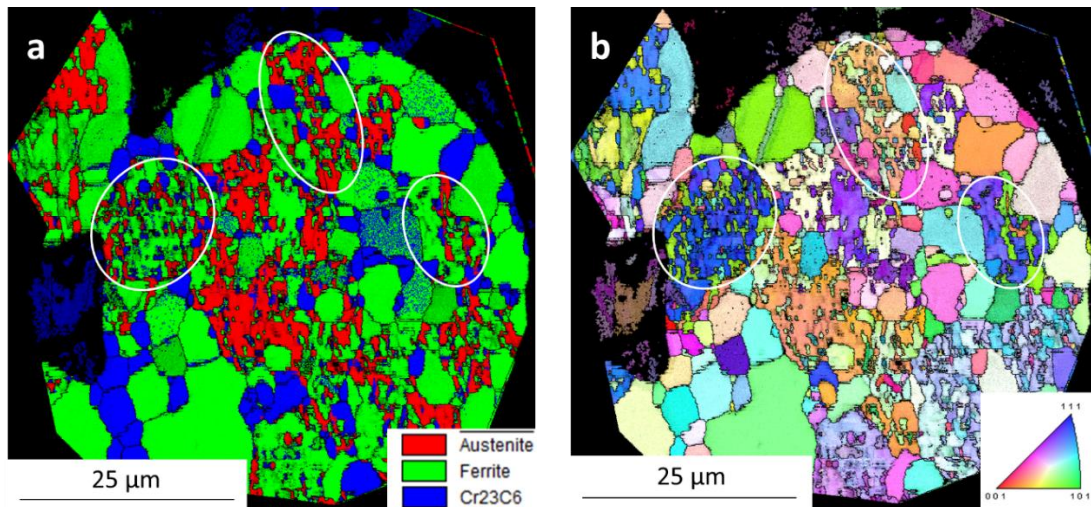


Figure 5.6 : Cartographies EBSD (pas de 50nm) du Norem02 fritté sous vide : (a) cartographie des phases et (b) cartographie d'orientations.

La présence de ferrite en tant que phase majoritaire est confirmée. L'austénite, ainsi que les carbures interdendritiques sous formes de lattes disparaissent pour se transformer en ferrite et en carbures globulaires, comme il a été mis en évidence à l'interface Norem02/304L après le cycle CIC. A l'intérieur des zones indiquées par des cercles blancs dans la Figure 5.6, les orientations des domaines austénitiques et ferritiques ne varient pas, indiquant que la ferrite s'est formée à partir de l'austénite. Aucune autre relation d'orientation particulière n'est à noter entre les différentes phases.

Les formules de Pryce et Andrews [6] et de Schaeffler [7], déjà utilisées dans le chapitre précédent (cf §IV.1.1.1), montrent que le pouvoir gammagène du carbone est bien plus important que le pouvoir alphasgène du chrome. La formation de ferrite, malgré la diminution du taux massique de chrome au sein des grains métallurgiques de l'échantillon frittés sans pression, pourrait donc être expliquée par une importante perte de carbone.

#### V.1.2.2. Origine de la perte de carbone

Dans le cas du frittage sous vide, la pression atmosphérique à l'intérieur du four est de  $10^{-7}$  bar (donnée fournisseur), ce qui correspond à une pression partielle en oxygène d'environ  $10^{-8}$  bar.

Le diagramme d'Ellingham (Figure 5.7) montre que, dans les conditions de température et de pression de l'essai de frittage sous vide, les oxydes stables sont l'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ), de silicium ( $SiO_2$ ), de manganèse ( $MnO$ ), de nickel ( $NiO$ ), de fer ( $FeO$  et  $Fe_3O_4$ ) et le monoxyde de carbone ( $CO$ ).



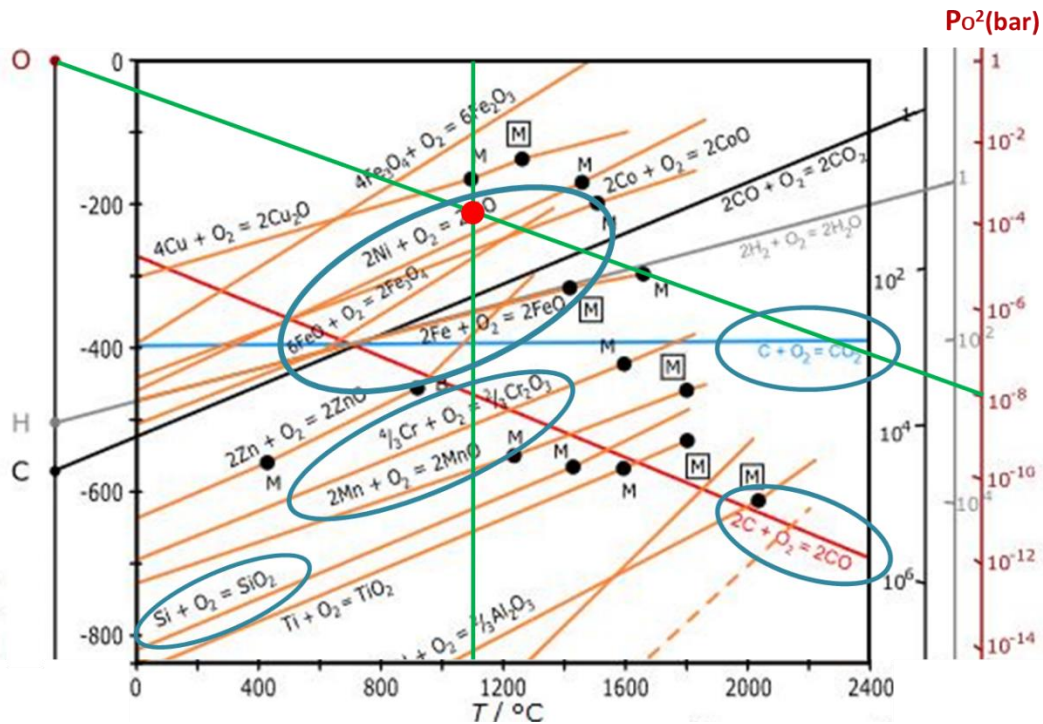
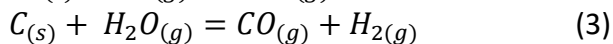
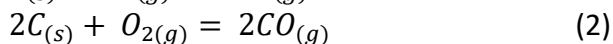
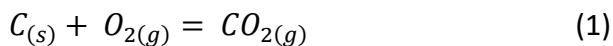


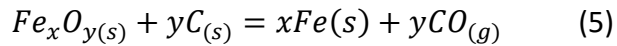
Figure 5.7 : Diagramme d'Ellingham : le point rouge correspond aux conditions de température et de pression partielle en oxygène du four de frittage sous vide ; les oxydes thermodynamiquement stables sont entourés en bleu (les points noirs donnent les températures de fusion des différentes espèces chimiques).

Thermodynamiquement, la formation des oxydes de chrome, de manganèse et de silicium est favorisée par rapport au monoxyde de carbone qui peut être réduit par l'ensemble des éléments métalliques présents. Cependant, pour des raisons cinétiques, le carbone réagit en premier avec l'oxygène. Les phénomènes de décarburation engendrés par la réaction entre le carbone et l'oxygène dans les métaux sont bien connus dans la littérature [8-10], l'oxygène étant d'ailleurs employé industriellement pour décarburer les aciers lors de l'étape de fabrication [11]. Le carbone diffuse à la surface de l'acier et réagit ensuite avec l'oxygène selon les réactions suivantes [12] :



La réaction (3) n'est possible qu'en présence d'eau, éliminée en théorie lors de la mise sous vide de la poudre avant le cycle de frittage. Cependant, l'élimination complète de l'eau ne peut pas être confirmée.

Dans les conditions de frittage sous vide, le diagramme d'Ellingham montre que la réaction (2) est thermodynamiquement favorable par rapport à la réaction (1) pour des températures supérieures à 700°C. Pour des raisons cinétiques liées à la diffusion du carbone, nous considérons que la réaction (2) est prépondérante concernant la consommation du carbone. Le monoxyde de carbone formé quitte la surface d'une particule de poudre, engendrant une perte en carbone de celle-ci. La vitesse de décarburation est liée à la vitesse de la réaction (2) [8]. De plus, d'un point de vue thermodynamique, le carbone peut réagir avec certains oxydes présents à la surface des particules de poudre, notamment avec les oxydes de fer, accélérant ainsi le phénomène de décarburation [10] :



Il est important de noter que la très grande majorité des études sur la décarburation des aciers a été réalisée sur des échantillons massifs, avec un rapport surface / volume faible comparé à une poudre. Dans le cas du frittage, la formation des cous pendant l'étape initiale ne diminue que très peu la surface spécifique de la poudre ; il est donc possible de considérer que la totalité des grains de poudre est exposée à l'environnement de frittage sur l'ensemble de sa surface. De plus, la profondeur du « réservoir » de carbone constitué par les particules de poudre, ainsi que la distance de diffusion que le carbone doit parcourir pour atteindre la surface ne mesurent que quelques dizaines de micromètres. Cette distance peut être très facilement parcourue durant la montée en température du cycle de frittage.

Le chapitre précédent a mis en évidence les conséquences d'une perte de carbone sur la stabilité des phases présentes dans le Norem02, avec notamment une déstabilisation de l'austénite et des carbures interdendritiques au profit de la ferrite et des carbures globulaires. Les mêmes phénomènes sont observables dans le cas du frittage du Norem02 sous vide. De plus, le coefficient de diffusion du carbone dans la ferrite étant plus élevée que dans l'austénite [13], la formation de ferrite aura tendance à amplifier le processus de décarburation en accélérant l'approvisionnement en carbone de la surface des particules.

Par ailleurs, différents auteurs ont observé des phénomènes de décarburation sur des aciers contenant des teneurs en carbone inférieures au Norem02 pour des températures et des durées de maintien similaires aux cycles de frittage (CIC et sous vide) appliqués. Dans le cas d'un acier 304L massif contenant initialement 200 ppm de carbone (= 0,02 % massique), Armand et Lapujoulade [8] ont observé une diminution d'environ 50 ppm (soit 25 % de la valeur de départ) après un traitement à 1100°C pendant 4h avec une pression partielle en oxygène de  $10^{-7}$  bar (soit une pression similaire à l'environnement du four lors du frittage sous vide). Cette étude met en évidence l'effet de la pression partielle en oxygène sur la décarburation d'un acier contenant une faible concentration en carbone.

Cependant, les caractérisations réalisées sur les échantillons issus des essais de frittage CIC interrompus ou avec palier, n'ont révélé que peu, voire pas du tout de ferrite. Si la ferrite observée dans le cas des essais interrompus (notamment à 900°C) a également pour origine la décarburation des particules de poudres, un autre phénomène probablement lié à la densification du matériau doit être responsable de la disparition de la ferrite lors du frittage CIC pour des températures supérieures à 900°C.

## V.2. Caractérisations des échantillons issus des essais interrompus

### V.2.1. Essai interrompu à 800°C

#### *V.2.1.1. Microstructure et phases présentes*

Comme montré par le diffractogramme des rayons X Figure 5.8, l'échantillon issu de l'essai interrompu à 800°C contient de l'austénite en tant que phase majoritaire, de la ferrite et des carbures de type  $M_{23}C_6$ . Des pics correspondants à une phase intermétallique cubique primitive de type FeMo ont également été détectés.

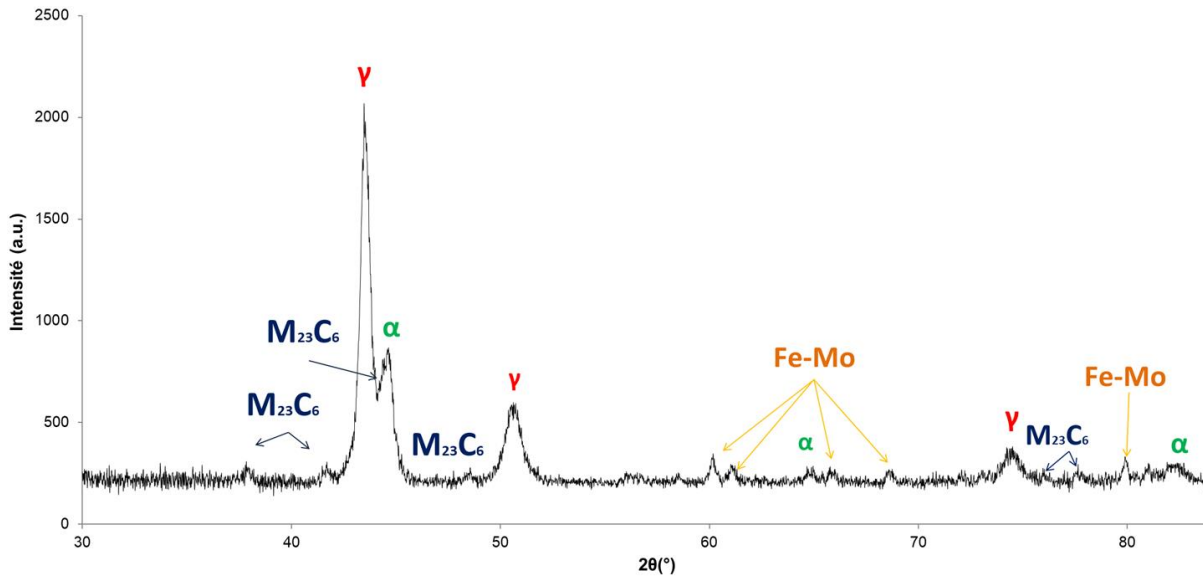


Figure 5.8 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 800°C.

Comme déjà évoqué, à 800°C, la densité relative de l'échantillon est de 0,77 ; la densification n'a donc pas dépassé le stade initial du frittage. Il faut noter également qu'en fin de cycle et après préparation métallographique, un léger écoulement de poudre a pu être constaté, indiquant un manque de cohésion entre les particules frittées. Ce manque de cohésion entre les particules ainsi que la porosité présente ont empêché l'obtention de cartographies EBSD convenables pour cet échantillon.

La Figure 5.9 permet d'observer l'état microstructurale de l'échantillon à la fin de l'essai interrompu à 800°C.

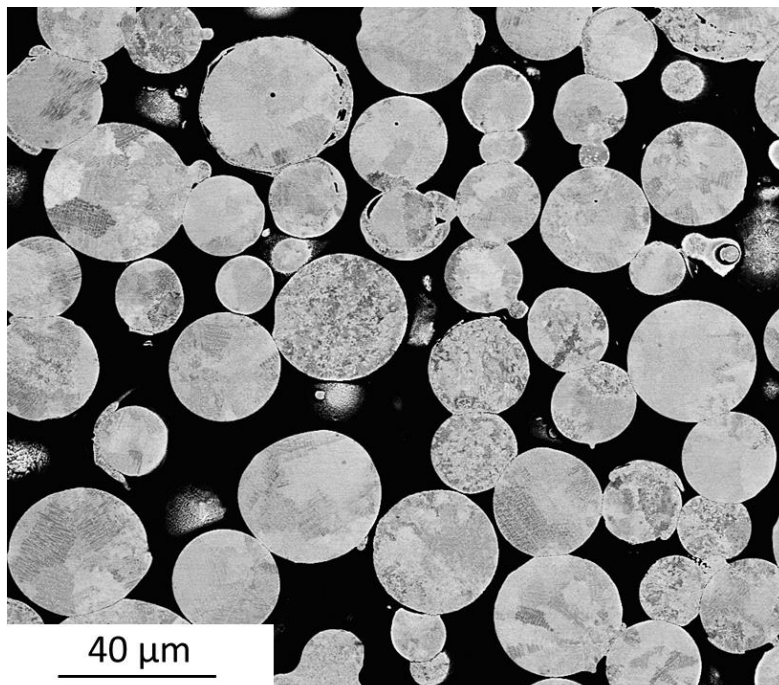


Figure 5.9 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon issu du cycle interrompu à 800°C.

La micrographie permet d'observer que la densification a été arrêtée lors du stade initial du frittage, ce qui est cohérent avec la valeur de densité mesurée. Les cous sont en cours de

formation à la température de l'essai et les particules ne sont pas encore toutes reliées entre elles, ce qui explique l'écoulement de la poudre observé lors de la préparation métallographique.

Les *splat-caps* et les particules satellites initialement présents dans la poudre sont toujours discernable à 800°C, comme il est possible de l'observer Figure 5.10.

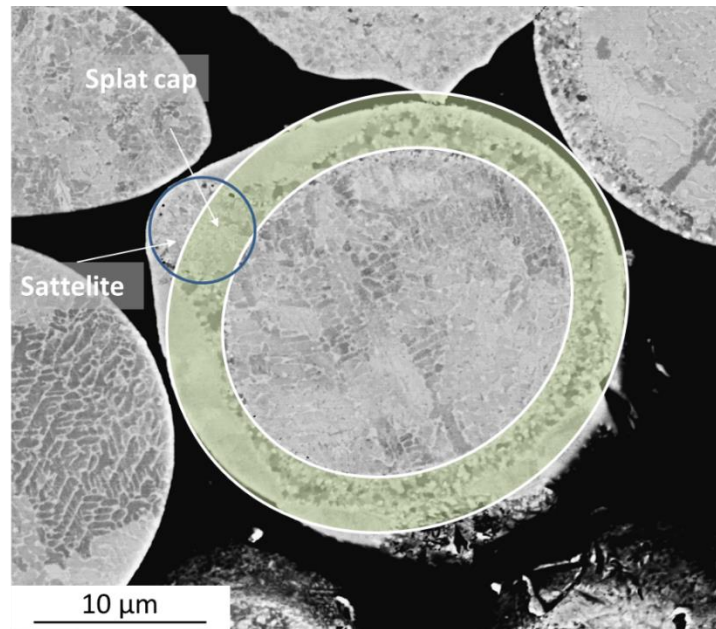


Figure 5.10 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'une particule dendritique entourée par un « splat cap » et présentant un satellite.

On observe en outre un début de la cristallisation du *splat-cap* sur l'image 5.10 : la cristallisation débute à l'interface avec la particule et se poursuit vers l'extérieur. Ce phénomène de cristallisation a également été observé par Fischmeister [5] sur une poudre d'un acier M3/2 atomisé par voie humide. L'auteur a montré que les différents traitements thermiques appliqués sur la poudre ( $T > 1100^{\circ}\text{C}$ ) ont permis la cristallisation des phases amorphes comme les *splat-caps*.

#### V.2.1.2. Analyses élémentaires

La Figure 5.11 présente une micrographie en électrons rétrodiffusés montrant les microstructures présentes au sein des particules de poudre de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 800°C. Il est possible de discerner deux microstructures distinctes : une microstructure dendritique similaire à celle de la poudre initiale et un deuxième type de microstructure provenant probablement de la transformation de la microstructure cellulaire de la poudre de départ. Dans la suite du chapitre, afin de simplifier, cette microstructure sera qualifiée en tant que cellulaire.

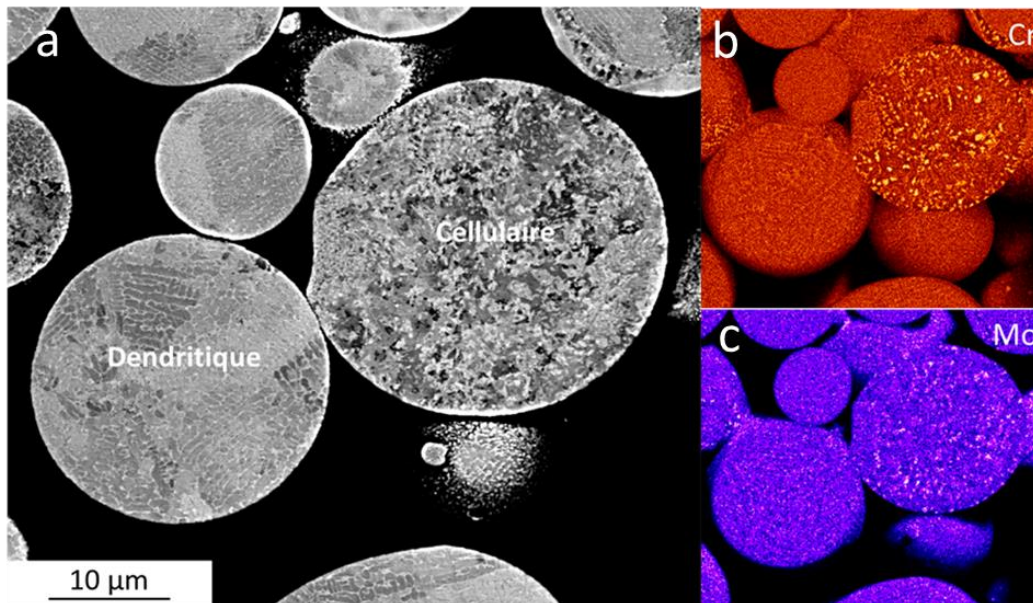


Figure 5.11 : (a) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de deux particules de poudre de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 800°C et cartographie EDX (b) du chrome et (c) du molybdène.

Le Tableau 5.2 donne la composition chimique (en pourcentage massique) des deux particules de poudre de la Figure 5.11 et par conséquent la composition des deux différentes microstructures. L'analyse EDX a été réalisée sur l'ensemble de chaque particule.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>Dendritique</b>	3,4	25,4	4,3	61,2	3,3	2,5
<b>Cellulaire</b>	3,4	25,3	4,1	61,5	3,4	2,4
<b>Norem02 (poudre)</b>	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.2 : Composition massique des microstructures de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 800°C.

Aucune différence significative de composition élémentaire n'apparaît entre les deux microstructures dont la composition est proche de celle mesurée pour la poudre initiale. La différence microstructurale n'est donc pas reliée à une différence de composition chimique entre les particules de poudres mais plus probablement à une différence microstructurale déjà présente dans la poudre initiale, comme supposé précédemment. Par ailleurs, les cartographies EDX (celle du chrome notamment) montrent une plus grande aptitude de la microstructure cellulaire à la ségrégation des éléments, reliée à la formation de précipités qui sont *a minima* riches en chrome et molybdène.

La Figure 5.12 montre une micrographie de deux particules de poudre en contact, l'une présentant une microstructure cellulaire, l'autre dendritique. La particule avec microstructure dendritique est entourée par un *splat-cap* amorphe. Le grossissement choisi permet de discerner les dendrites et les zones interdendritiques.

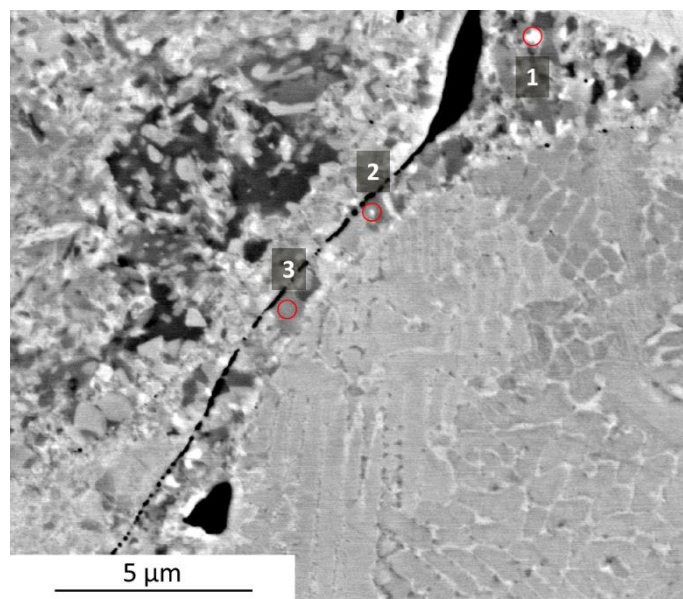


Figure 5.12 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de deux particules de poudre en contact au sein de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 800°C.

La présence de porosité dans la zone de contact entre les deux particules, plus précisément entre le *splat-cap* et la particule avec une microstructure cellulaire, peut être notée. Ces pores sont présents dans toutes les zones de contact entre les particules contenues au sein de l'échantillon. La zone de contact est donc discontinue créant ainsi un lien fragile entre celles-ci. Par ailleurs, il n'est plus possible de discerner les grains métallurgiques dans la particule de poudre avec une microstructure cellulaire. A l'opposé, les particules de poudre avec une microstructure initialement dendritique conservent cette microstructure qui est encore présente à la fin d'un cycle complet de CIC.

Le Tableau 5.3 donne les compositions élémentaires des différents points indiqués dans la Figure 5.12. Ces points d'analyse sont tous localisés au sein de l'ancien *splat-cap*.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>Point 1</b>	4,8	32,1	3,5	42,8	8,3	8,4
<b>Point 2</b>	4,5	27,1	3,7	51,5	7,8	5,4
<b>Point 3</b>	2,8	35,2	4,2	47,2	4,9	5,6
<b>Norem02 (poudre)</b>	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.3 : Compositions élémentaires des points indiqués sur la Figure 5.12

Avant frittage, les *splat-caps* possédaient une composition chimique très homogène et étaient sursaturés en éléments d'alliage (cf. §. III.1.3). Comme l'illustre le tableau ci-dessus, à l'issue de l'essai interrompu à 800°C, des hétérogénéités dans la répartition des éléments sont apparues au sein du *splat-cap*. Ceci peut être expliqué par sa cristallisation en cours qui engendre la formation de précipités, en accord avec le diffractogramme des rayons X, où la présence de pics de diffraction correspondants à une phase intermétallique cubique primitive a été mise en évidence. Les hétérogénéités chimiques au sein du *splat-cap* concernent en particulier les teneurs en molybdène, nickel et chrome qui sont plus élevées par rapport à la

composition de la poudre de départ. De plus, si on compare avec les teneurs mesurées dans la poudre, les points 1 et 2 présentent une concentration en manganèse légèrement inférieure et en silicium supérieure.

Les compositions élémentaires varient sensiblement entre chaque point au sein d'un même *splat-cap*. Ceci indique que, comme mis en évidence pour les zones avec une microstructure cellulaire, les *splat-caps* possèdent également une bonne aptitude à la ségrégation des éléments d'alliage. Au sein d'un même *splat-cap*, la nature des précipités formés diffère d'un point à l'autre, ce qui rend difficile leur identification. En effet, à 800°C, nous pourrions être en présence de précipités dont la stœchiométrie n'est pas définie car ils ne sont pas encore complètement formés. Ils sont de faible taille et peuvent être des composés intermédiaires, voire précurseurs à la formation d'autres phases.

### V.2.1.3. Comportement mécanique des microstructures

L'observation de l'image 5.12, permet de constater que le comportement mécanique des *splat-caps* et de la microstructure cellulaire diffèrent de celui de la microstructure dendritique. En effet, le *splat-cap* au centre de l'image se déforme par compression entre les deux particules de poudre. La microstructure dendritique ne semble pas se déformer sous l'effet de la contrainte de contact, contrairement à la microstructure cellulaire qui se déforme au contact de la microstructure dendritique mais pas des *splat-caps*.

La mesure de dureté entre ces différentes microstructures n'a pas été possible en raison des limites des capacités optiques de l'appareillage de dureté disponible. La Figure 5.13 montre un cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface Norem02/304L après l'essai interrompu à 800°C.

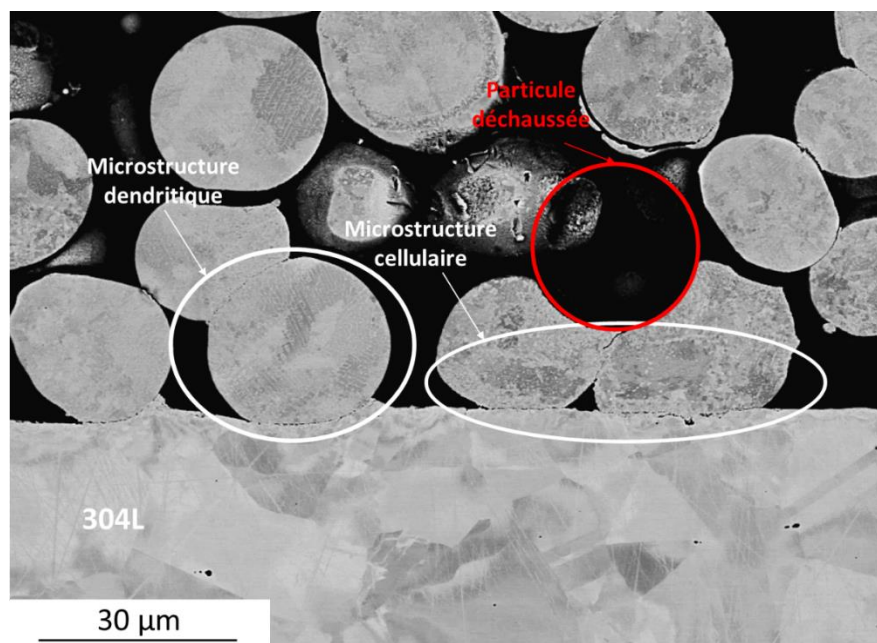


Figure 5.13 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface Norem02 / 304L après l'essai interrompu à 800°C.

Il est possible de remarquer qu'il n'y a pas de différence dans l'avancement de la densification entre le cœur de l'échantillon et l'interface avec le conteneur. Le déchaussement d'une

particule de poudre est visible entre deux particules à microstructure cellulaire, traduisant un manque de cohésion.

Les particules avec microstructure dendritique indentent et déforment le conteneur en 304L, tandis que les particules avec une microstructure cellulaire sont à l'inverse déformées au contact du 304L. Ces différents comportements mettent en évidence l'écart de dureté entre les microstructure cellulaires et dendritiques et montrent que les *splat-caps* et les particules avec une microstructure cellulaire sont plus aptes à se déformer que les particules avec une microstructure dendritique. On sait que le Norem02 possède une dureté d'environ 470 HV (cf. §.III.2.2.1) et que la dureté du 304L est comprise entre 160 et 200 HV. Les particules avec une microstructure dendritique indentent le conteneur. Leur dureté semble donc correspondre à la valeur mesurée pour le Norem02. Cependant, le fait que la microstructure cellulaire se déforme au contact du conteneur indique que sa dureté est inférieure à celle du 304L. Donc l'écart de dureté entre la microstructure dendritique et cellulaire est au minimum de 270 HV. Cette plus grande capacité à se déformer que possèdent la microstructure cellulaire ainsi que les *splat-caps* peut s'avérer bénéfique pour la densification du matériau pour deux raisons :

- La déformation de ces microstructures favorise une augmentation de la coordination, c'est-à-dire du nombre de contacts ainsi que de la surface de contact entre les particules de poudre. L'augmentation de la surface de contact diminue la contrainte appliquée sur les particules, ce qui peut s'avérer négatif, mais facilite d'un autre côté les phénomènes de diffusion [14] qui semblent dominants à cette étape du frittage.
- Le fluage (déformation différée sous l'effet de la contrainte) de ces régions s'en trouve facilité. Pour rappel (cf. §1.4.6.3), le fluage d'un matériau suit une loi puissance de type [2] :

$$\dot{\varepsilon}_s = \dot{\varepsilon}_0 \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad (6)$$

Avec  $\dot{\varepsilon}_s$  la vitesse de déformation en régime permanent (étape secondaire du fluage) ;  $\dot{\varepsilon}_0$  la vitesse de déformation de référence du matériau ( $\dot{\varepsilon}_s$  et  $\dot{\varepsilon}_0$  en  $s^{-1}$ ) ;  $\sigma$  la contrainte appliquée (en MPa) ;  $\sigma_0$  la limite d'élasticité du matériau (en MPa) et  $n$  l'indice de sensibilité à la contrainte du matériau [15]. Un matériau avec une plus grande capacité à se déformer induit une plus faible valeur de la limite d'élasticité et donc une plus grande vitesse de déformation lorsque le fluage apparaît avec l'augmentation de la pression appliquée.

## V.2.2. Essai interrompu à 900°C

### *V.2.2.1. Microstructure et phases présentes*

Comme montré par le diffractogramme des rayons X après l'essai interrompu à 900°C (Figure 5.14), l'intensité des pics de la ferrite et des carbures augmente par rapport à l'échantillon issu de l'essai interrompu à 800°C. La phase intermétallique cubique primitive de type Fe-Mo n'est plus présente ; une revanche un pic correspondant à une phase cubique centrée de type Cr-Mo a été détecté.



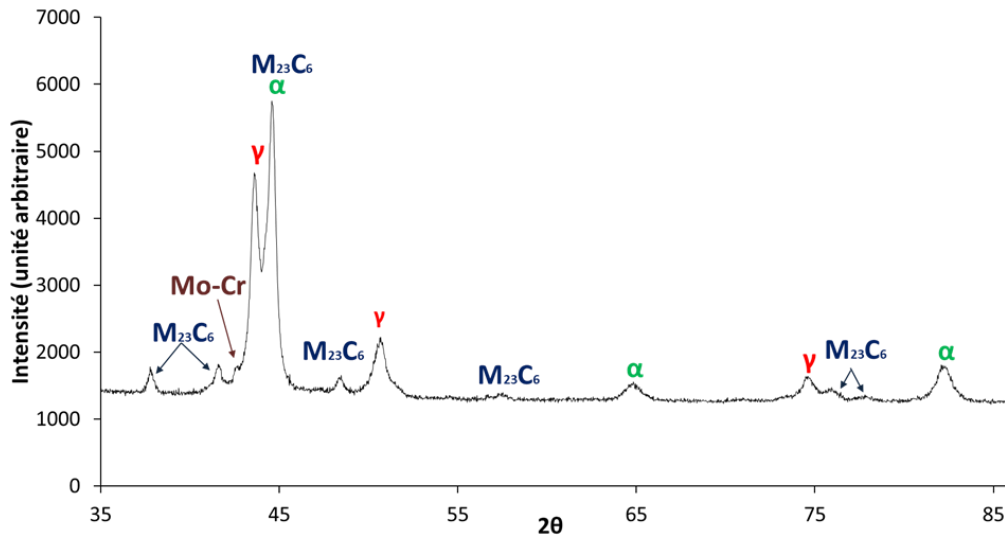


Figure 5.14 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon après essai interrompu à 900°C.

À 900°C, la densité relative mesurée par pesée d'Archimède (0,75) est identique à celle mesurée à 800°C (0,77). Il a été mentionné que l'absence de variation significative de la densité pourrait être liée aux mécanismes de diffusion volumique qui semblent être prépondérants à cette étape du frittage par CIC. Ceci s'accompagne d'un léger développement des cous, comme le montre la Figure 5.15 ci-dessous.

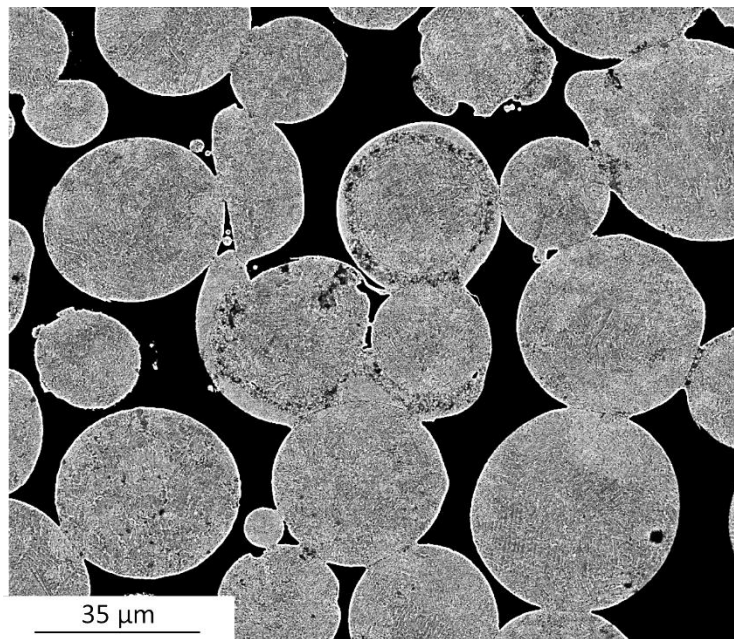


Figure 5.15 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon après essai interrompu à 900°C.

La prédominance des phénomènes de diffusion surfacique permettant la formation des cous se traduit par l'absence de retrait (rapprochement entre les centres des particules en contact), ce qui semble être le cas ici. Cependant, ce point est difficilement vérifiable car la préparation des échantillons ne permet pas de remonter au diamètre réel des particules.

Le développement des cous permet d'augmenter le nombre de liaisons et donc la coordination entre les particules. Les pores sont connectés entre eux, ce qui indique que le frittage est toujours au stade initial et n'a pas beaucoup évolué par rapport à l'essai

interrompu à 800°C. Toutefois, après l'essai interrompu à 900°C, aucun écoulement de la poudre n'a été observé lors de la préparation métallographique des échantillons, confirmant le gain en cohésion entre particules. Par ailleurs, les *splat-caps* qui sont toujours présents à 900°C semblent jouer un rôle important dans la cohésion des particules en augmentant le nombre de liaisons entre elles, grâce à leur aptitude à se déformer.

#### V.2.2.2. Analyses élémentaires

La Figure 5.16 montre une micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de deux particules de poudre après l'essai interrompu à 900°C ; une particule présente une microstructure dendritique et l'autre une microstructure cellulaire.

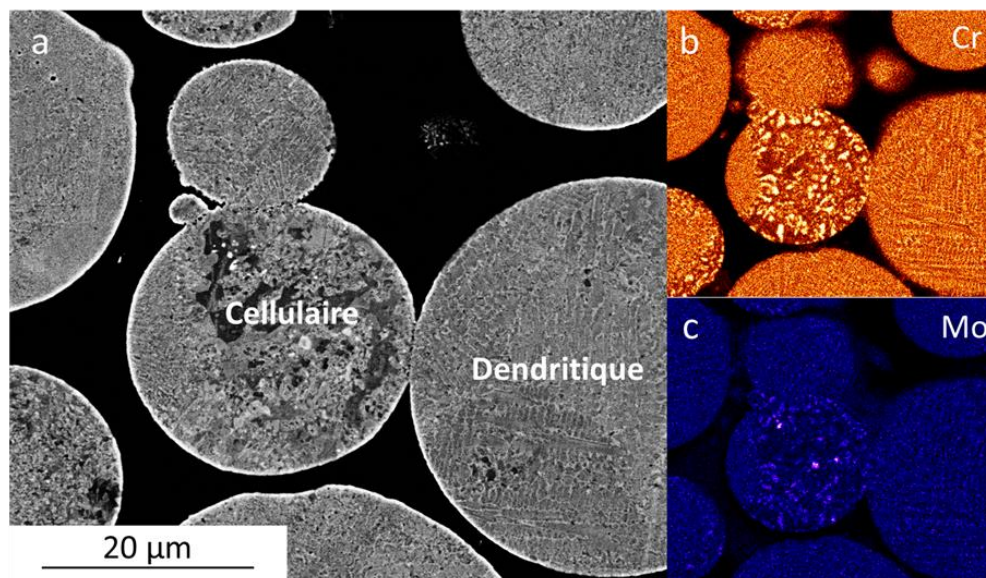


Figure 5.16 : (a) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés après l'essai à 900°C de deux particules de poudre, l'une avec une microstructure dendritique et l'autre avec une microstructure majoritairement cellulaire et cartographies EDX (b) du chrome et (c) du molybdène en correspondance de zone

Le tableau 5.4 donne les compositions élémentaires, en pourcentage massique, des deux particules de poudre.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Cellulaire	3,7	24,6	4,1	61,9	3,5	2,2
Dendritique	3,4	25,2	4,1	61,4	3,5	2,5
Norem02 (poudre)	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.4 : Composition chimique en pourcentage massique mesurée par EDX des deux microstructures présentes dans les particules de poudre.

Comme après l'essai interrompu à 800°C, à 900°C également les compositions chimiques des deux particules sont similaires, malgré les différences microstructurales et proche de la composition élémentaire initialement mesurée pour la poudre de Norem02. Les cartographies EDX montrent la présence d'une ségrégation importante au sein de la microstructure

cellulaire, tout comme pour l'échantillon après l'essai interrompu à 800°C. Par ailleurs, les zones de ségrégation en chrome et molybdène correspondent, ce qui indique la présence de précipités riches en ce deux éléments.

A titre de comparaison, les cartographies EDX du chrome après essais interrompus à 800°C et 900 °C sont données Figure 5.17 ci-dessous. Il est possible d'observer qu'à 900°C, au sein de la microstructure cellulaire, les précipités ont coalescé et les hétérogénéités chimiques sont devenues plus importantes.

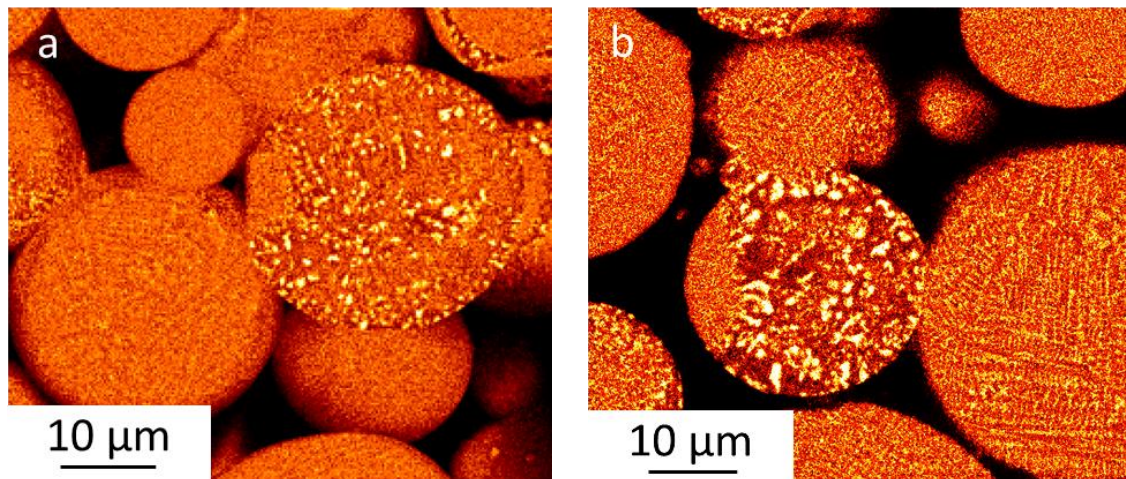


Figure 5.17 : Cartographies EDX du chrome (a) à 800°C et (b) à 900°C.

La coalescence des précipités, provoquée par la montée en température entre 800 et 900°C, engendre à son tour une déplétion en éléments d'alliage de la matrice voisine.

#### V.2.2.2.1. Composition chimique de la microstructure dendritique

Les différences microstructurales engendrent des différences de composition chimique à une échelle plus locale, comme ont attesté les cartographies EDX. Déjà à 800°C il a été possible d'observer que les particules avec une microstructure cellulaire sont plus susceptibles à former des précipités. Cela est confirmé à 900°C, comme le montre le précédent comparatif entre les cartographies EDX du chrome. La Figure 5.17 montre un grossissement du centre de la particule dendritique permettant de mesurer la composition chimique à l'échelle des dendrites dans la particule par analyses EDX.

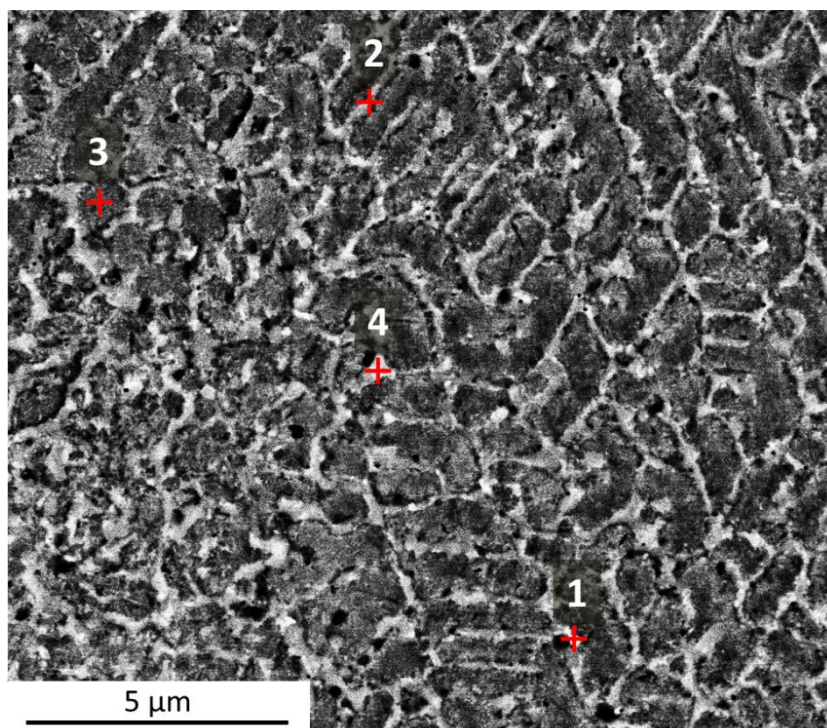


Figure 5.18 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés du centre de la particule dendritique visible sur la Figure 5.16.

Le tableau 5.5 reporte la composition massique mesurée par EDX des différents points indiqués dans la Figure 5.18 au sein de la microstructure dendritique. Cependant, les compositions mesurées pour chaque point sont affectées par une marge d'incertitude à cause du volume d'interaction du faisceau EDX.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Point 1	4,6	23,5	3,9	56,9	4,8	6,4
Point 2	3,1	28,1	4,3	58,5	3,2	2,9
Point 3	3,7	20,7	4,3	66,0	3,9	1,4
Point 4	2,6	35,1	4,6	50,4	2,6	4,7
Norem02 (poudre)	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.5 : Composition chimique en % massique

Les points 1, 2 et 4 sont situés dans des joints interdendritiques, tandis que le point 3 est localisé sur une dendrite. Par rapport à la composition de la poudre de départ, le point 1 présente des teneurs en molybdène et silicium plus importantes et le point 2 a une teneur en chrome légèrement plus élevée. Pour le point 4, le chrome et le molybdène dépassent les valeurs mesurées dans la poudre initiale, mais les taux de silicium et de nickel sont inférieurs. Ces hétérogénéités de composition chimique dendritiques suggèrent un début de formation de précipités, autre que des carbures de type  $M_{23}C_6$ . Ces précipités, qui pourraient correspondre à la phase cubique centrée de type Cr-Mo identifiée par DRX, ne sont pas suffisamment développés pour être précisément identifiés.

Le point 3, ne présente une faible teneur en molybdène. De plus, la teneur en chrome est inférieure de 4 % massique à la teneur mesurée dans la poudre de départ. Cette déplétion

coïncide avec la formation de nouvelles phases riches en chrome dans les joints interdendritiques (cf. §1.2.3).

#### V.2.2.2.2. Composition chimique de la microstructure cellulaire

La Figure 5.19 montre une image d'une particule de poudre avec une microstructure cellulaire.

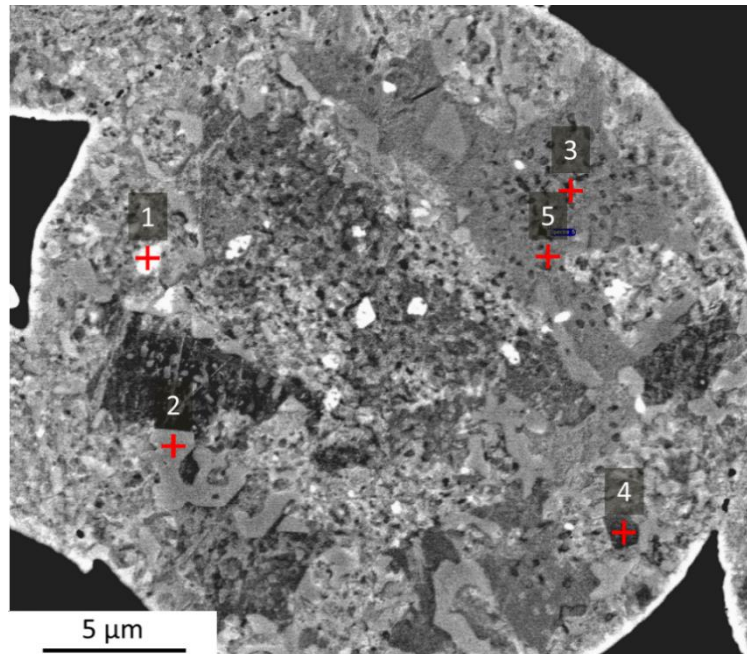


Figure 5.19 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'une particule de poudre avec une microstructure cellulaire après essai interrompu à 900°C.

Une présence importante de précipités plus facilement visibles par rapport à l'échantillon fritté à 800°C peut être observée. Les compositions chimiques mesurées par EDX des différents points indiqués dans l'image 5.19 sont reportées dans le tableau 5.6. Comme évoqué précédemment, le volume d'interaction du faisceau EDX est à l'origine d'incertitudes dans les compositions mesurées pour chaque point.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Point 1	7,3	27,8	2,2	26,1	12,6	24,0
Point 2	1,2	50,4	3,9	37,8	1,4	5,3
Point 3	4,6	24,1	3,4	64,8	2,7	1,5
Point 4	4,3	17,1	3,3	72,3	2,6	1,5
Point 5	4,3	19,0	3,5	69,5	2,5	1,2
Norem02 (poudre)	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.6 : Compositions chimiques mesurées par EDX des points de la Figure 5.18.

Les points 1 et 2 correspondent à des précipités et les points 3, 4 et 5 sont situés dans la matrice métallique.

Par rapport à la poudre de départ, le point 1 présente des teneurs fortement accrues en nickel, molybdène et silicium ; le chrome dépasse également la teneur mesurée dans la poudre de départ, alors que les taux de manganèse et fer sont plus faibles. Une fois de plus, il s'agit d'un précipité dont la nature ne peut pas être clairement identifiée.

Concernant le point 2, les teneurs mesurées en Cr, Mo et Mn correspondent à celles d'un carbure de type  $M_{23}C_6$ , identifié par DRX. Ce carbure présente une morphologie inhabituelle par rapport à ce qui a pu être observé à l'issue du cycle de CIC complet.

Les points 3, 4 et 5 qui sont localisés dans la matrice métallique ont une faible teneur en molybdène. De plus, ces points possèdent une teneur en nickel plus faible que celle mesurée dans la poudre avant frittage. Le taux de chrome dans les points 4 et 5 est également plus faible et pourrait s'expliquer par la présence de précipités à proximité. L'écart entre le pourcentage massique de chrome contenu dans la matrice métallique et la poudre initiale est plus important pour la microstructure cellulaire (entre 7 et 9 %) que pour la microstructure dendritique où un écart d'environ 4 % a été relevé. La faible teneur en nickel et le taux de silicium élevé mesurés pour les points 3 à 5 pourraient être expliqués par la présence de ferrite dans la matrice métallique, comme révélé par l'analyse DRX. En effet, il a été mis en évidence dans le chapitre précédent que la ferrite présente une faible teneur en nickel (gammagène) un taux de silicium (alphagène) élevé.

### V.2.2.3. Relations d'orientation entre les phases

Afin de déterminer la localisation des phases dans les particules de poudre, ainsi que leurs orientations, des cartographies EBSD ont été enregistrées. Seulement les phases majoritaires (austénite, ferrite et carbures de type  $M_{23}C_6$ ) identifiées par analyse DRX ont été détectées et localisées. La Figure 5.20 montre les cartographies EBSD des phases et d'orientations de l'échantillon après l'essai interrompu à 900°C.

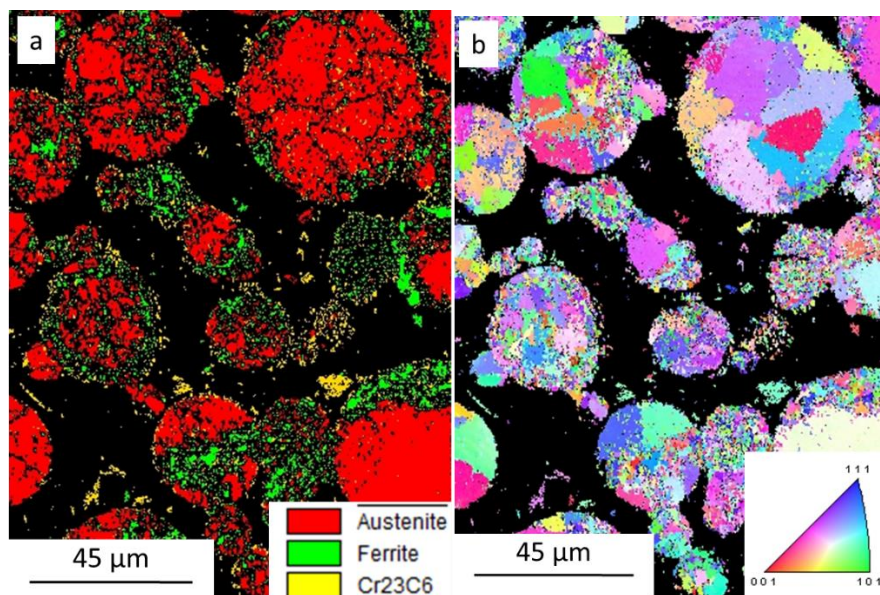


Figure 5.20 : Cartographies EBSD (pas de 100 nm) de l'échantillon après l'essai interrompu à 900°C : (a) phases et (b) orientations.

Il est possible d'observer que les zones ferritiques (en vert dans la Figure 5.20 a) présentent une microstructure beaucoup plus fine et un nombre plus important de domaines d'orientation par rapport aux zones austénitiques. De plus, les zones avec une microstructure dendritique sont constituées majoritairement d'austénite, tandis que les *splat-caps* en cours de cristallisation sont constituées majoritairement de ferrite.

Sur la figure 5.21a montrant deux particules en contact, la ferrite est localisée essentiellement dans les cous en cours de formation ainsi que dans les joints de grains interdendritiques proches de ces cous.

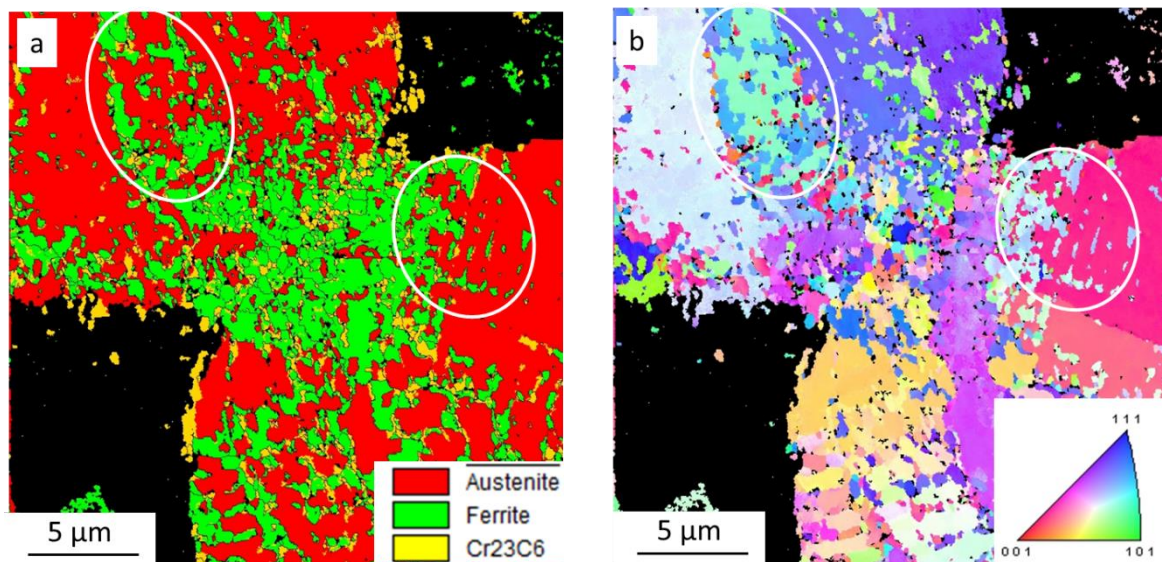


Figure 5.21 : Cartographies EBSD (pas de 50nm) de deux particules de poudre en contact au sein de l'échantillon après essai interrompu à 900°C : (a) phases et (b) orientations.

Les plus fortes désorientations apparaissent dans les zones ferritiques (Figure 5.21 b). La taille des grains ferritiques allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres semble montrer que la transformation ferritique n'a débuté que peu de temps avant l'arrêt du frittage. A l'intérieur de chaque cercle blanc sur la Figure 5.21, on peut constater que les orientations des domaines ferritiques sont similaires pour des grains non adjacents. Cela indique que la ferrite s'est formée à partir de l'austénite avec la même relation d'orientation et que plusieurs nucléus de ferrite se forment dans les grains austénitiques.

Comme pour l'échantillon fritté sans pression, l'apparition de ferrite peut avoir été induite par la perte de carbone sous forme de monoxyde de carbone lors de la réaction surfacique entre le carbone et l'oxygène. Le vide présent à l'intérieur du conteneur avant l'application du cycle CIC est un vide primaire caractérisé par une pression partielle en oxygène supérieure à celle présente dans le four de l'échantillon fritté sous vide. De plus, la poudre après l'essai à 900°C présente encore beaucoup de porosité et donc une forte surface spécifique, ce qui est propice à la réaction entre l'oxygène et le carbone. Ces éléments favorisent la décarburation de la poudre via la formation de CO (réaction 2).

Si ce mécanisme est responsable de la formation de la ferrite, cette dernière devrait se former à la surface des particules de poudre. En revanche, la ferrite se forme majoritairement dans les régions à microstructure cellulaire, les *splats caps*, les cous en formation et les joints interdendritiques qui sont des régions où les phénomènes de diffusion élémentaires semblent favorisés. Cela signifie que la diffusion du carbone à partir de ces régions vers la surface des particules de poudre est suffisante pour maintenir la stabilité de l'austénite à proximité de la

surface ; la ferrite apparaît d'abord dans les régions où la perte de carbone due au phénomène de diffusion est la plus importante.

### V.2.3. Essai interrompu à 1000°C

#### *V.2.3.1. Microstructure et phases présentes*

La densité relative mesurée après l'essai interrompu à 1000°C est de 0,99, ce qui correspond au stade final du frittage [1]. Le passage de l'étape initiale à l'étape finale du frittage est très rapide et sur un intervalle de 100 °C et de 8 MPa.

Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1000°C est reporté dans la Figure 5.22. D'un part, l'austénite redevient la phase majoritaire, d'autre part, les pics (110) de la ferrite à 44,2° et (333) de la phase  $M_{23}C_6$  à 44,6° apparaissent séparés et deviennent clairement discernables. Le pic correspondant à la phase de type Cr-Mo est toujours présent.

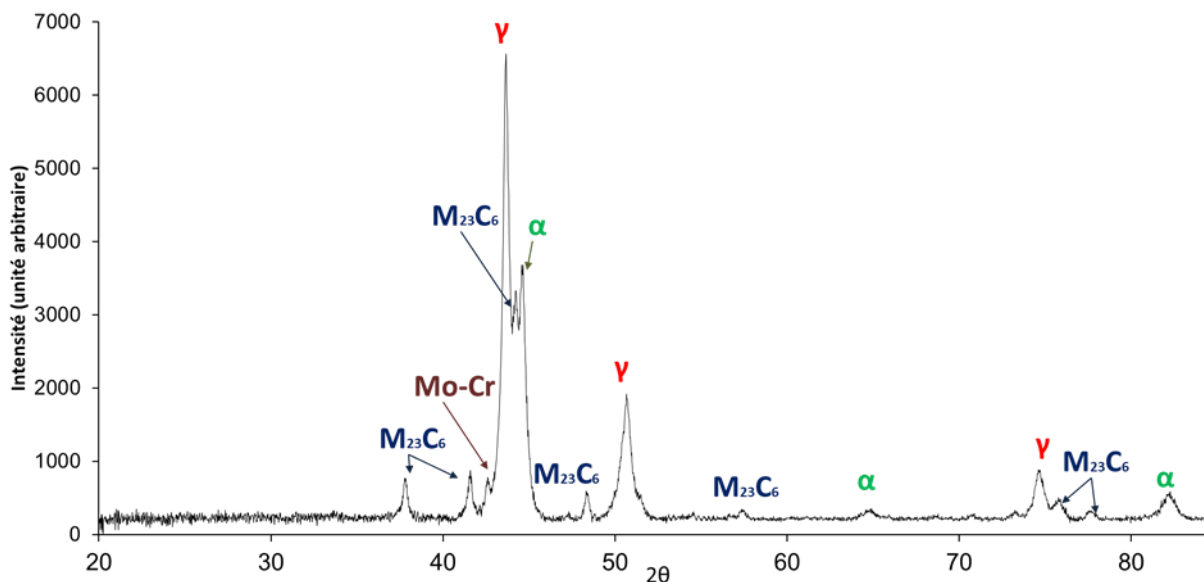


Figure 5.22 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon après essai interrompu à 1000°C.

Ces modifications des rapports entre les phases détectées entre 900 et 1000°C coïncide avec le gain de densité. La Figure 5.23 illustre un cliché MEB en électrons rétrodiffusés montrant la microstructure de l'échantillon après l'essai interrompu à 1000°C.



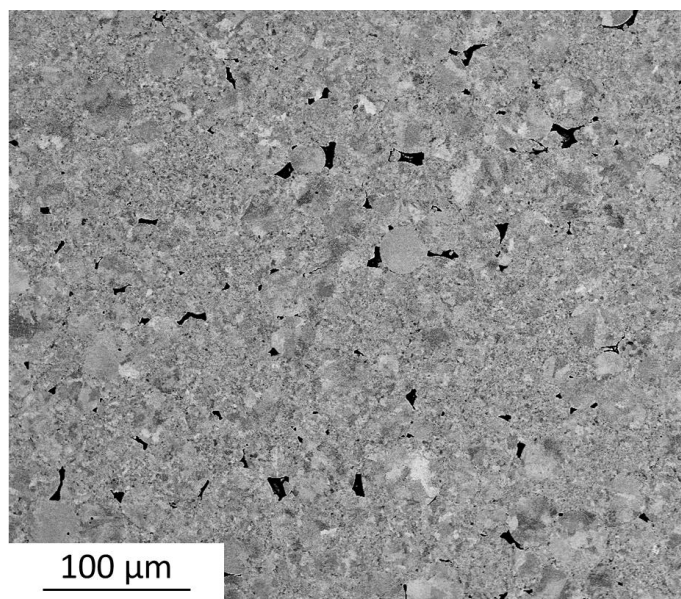


Figure 5.23 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du Norem02 après essai interrompu à 1000°C.

Il est possible d'observer la présence de pores isolés, signe supplémentaire que le frittage est au stade final [1]. Le taux de porosité estimé par analyse d'image a donné une valeur de 1,8 %, ce qui apparaît plus cohérent que la valeur de 1% mesurée par poussée d'Archimède. Les microstructures présentes au sein de l'échantillon après l'essai interrompu à 1000°C peuvent être distinguées dans la Figure 5.24.

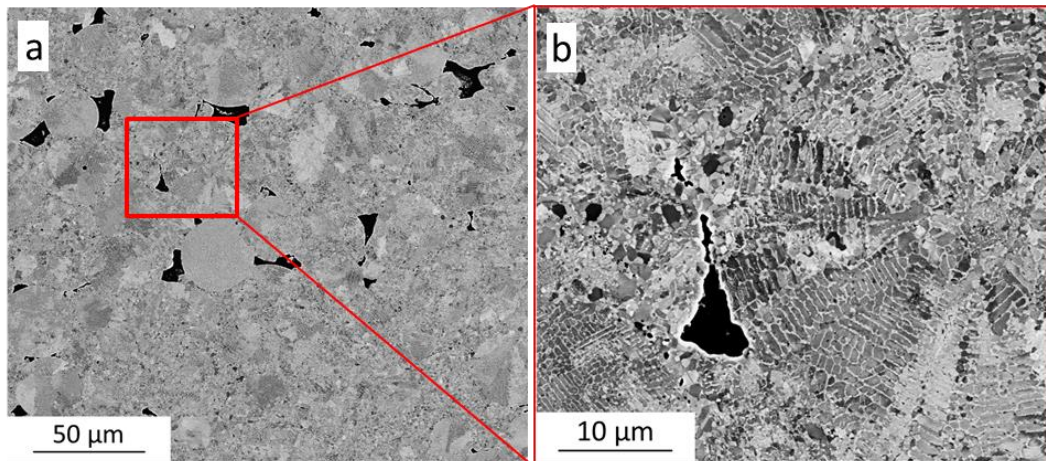


Figure 5.24 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon après l'essai interrompu à 1000°C : (a) particules de poudre encore visibles et (b) grossissement sur la microstructure dendritique d'une particule.

En observant la Figure 5.24 a, il est possible de constater que, malgré la densification, les particules de poudre restent visibles. La Figure 5.24 b montre une particule avec une microstructure dendritique : celle-ci ne semble pas s'être déformée. Sachant que le processus de frittage est au stade final, ceci signifierait que les zones au sein des particules de poudre constituées d'une microstructure dendritique ne participeraient pas à la densification du matériau, alors que celle-ci constitue la majorité de la poudre. Cette hypothèse semble plausible compte tenu des différences importantes de comportement mécanique des particules de poudre en fonction de leur microstructure mises en évidence par les analyses micrographiques des échantillons après les essais interrompus à 800°C et 900°C : les zones

avec une microstructure cellulaire ainsi que les *splat-caps* (majoritairement ferritiques) qui ont des vitesses de fluages plus élevées se déforment plus facilement que les particules ayant une microstructure dendritique. Les conditions permettant le fluage de la microstructure cellulaire et des *splat-caps* apparaissent donc pour des températures et des pressions comprises entre 900°C et 1000°C et 102,2 MPA et 110,2 MPa respectivement. La densification du matériau permet alors de réduire la surface spécifique de la poudre ; la réaction entre le carbone et l'oxygène est réduite et la décarburation ralentie.

### V.2.3.2. Analyses élémentaires

À la suite de la densification des régions interparticulaires par fluage de la microstructure cellulaire et des *splat-caps*, des hétérogénéités de compositions chimiques sont susceptibles d'apparaître.

La Figure 5.25 montre un cliché MEB d'une région interparticulaire et les cartographies EDX du chrome et du molybdène enregistrées en correspondance de cette zone.

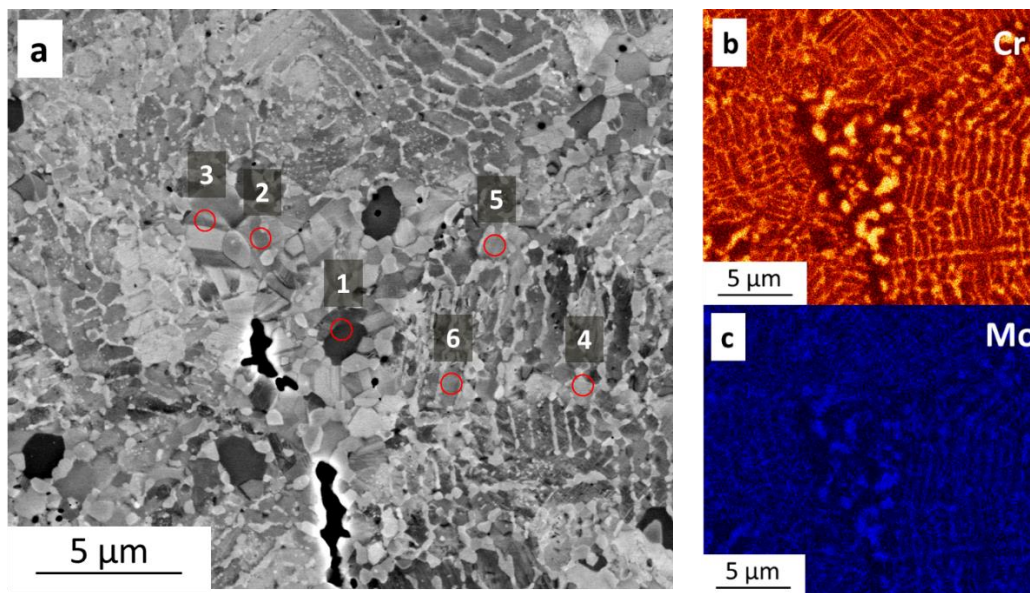


Figure 5.25 : (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone interparticulaire de l'échantillon de Norem02 après essai interrompu à 1000°C ; cartographies EDX (b) du chrome et (c) du molybdène en correspondance de zone.

La région interparticulaire contient des macles (comme indiqué dans la zone 3), ainsi que des carbures globulaires, comme observé pour l'échantillon ayant subi un cycle CIC complet (cf. §III.2.1.1). Par ailleurs, l'intensité du signal du chrome et du molybdène dans les cartographies EDX révèle que la déplétion dans les grains métallurgiques semble être plus importante dans les zones interparticulaires que dans les régions interdendritiques. Le tableau 5.8 ci-dessous reporte les compositions élémentaires, en pourcentage massique, des zones 1 à 6 indiquées dans la Figure 5.25 (a) :

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	4,5	16,1	3,8	72,4	2,2	1,0
2	3,6	16,6	4,9	69,7	3,5	1,6
3	3,9	16,0	4,4	69,8	4,8	1,1
4	3,6	20,8	4,3	66,1	3,9	1,3
5	3,3	23,3	4,4	64,3	3,1	1,6
6	3,9	19,6	4,2	66,7	3,8	1,7
<b>Norem02 (poudre)</b>	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.8 : Composition chimique mesurée par EDX des zones indiquées dans la Figure 5.25 (a).

Les points 1 à 3 correspondent à des grains métallurgiques d'une région interparticulaire à proximité d'un carbure globulaire (visible sur la cartographie EDX) : les teneurs en chrome sont entre 8 et 9 % inférieures à la valeur nominale du Norem02 ; les taux de molybdène sont également inférieures, mais dans une moindre mesure. Les points 4 à 6 correspondent à des grains métallurgiques d'une région dendritique qui présentent un appauvrissement en chrome entre 1,5 et 5 %, moins marqué que dans le cas de la région interparticulaire. Pour ces points, les taux de molybdène sont également inférieurs à la teneur mesurée dans la poudre de Norem02.

La formation des carbures globulaires dans les régions interparticulaires a entraîné une déplétion plus importante en chrome dans les zones à proximité que celle provoquée par la formation des carbures interdendritiques (en supposant que les phases interdendritiques soient entièrement des carbures). Ceci provient d'une vitesse de croissance plus importante des carbures globulaires qui entraîne une consommation plus rapide du chrome.

La teneur amoindrie en nickel et enrichie en silicium du point 1 pourrait indiquer la présence de ferrite dans la région interparticulaire comme observé au §IV.1.2.1.

### V.2.3.3. Conséquences cristallographiques du fluage

Les analyses EBSD menées précédemment ont permis d'établir un lien entre les phases présentes et la microstructure des particules de poudre. A 900 °C, la microstructure cellulaire et les *splats-caps* sont composés essentiellement de ferrite, tandis que la microstructure dendritique est principalement formée d'austénite avec la présence d'îlots de ferrite.

Les micrographies MEB ont montré qu'à 1000 °C, la microstructure dendritique est conservée au sein des particules de poudre. L'hypothèse la plus plausible est que les régions composées de ferrite, c'est-à-dire la microstructure cellulaire et les *splats-caps*, aient flué, cette aptitude au fluage ayant été mise en évidence lors de l'essai interrompu à 800 °C. De plus, il est connu dans la littérature que la ferrite est moins résistante que l'austénite face au fluage [16]. Entre les particules de poudre, une microstructure essentiellement ferritique issue de la microstructure cellulaire est donc attendue.

Les cartographies EBSD des phases et d'orientations de l'échantillon après essai interrompu à 1000°C sont présentées Figure 5.26. Ces cartographies ont pour objectif principal de

permettre de comprendre la relation reliant les phases en présence, le saut de densification observé entre 900 et 1000 °C et les microstructures caractéristiques.

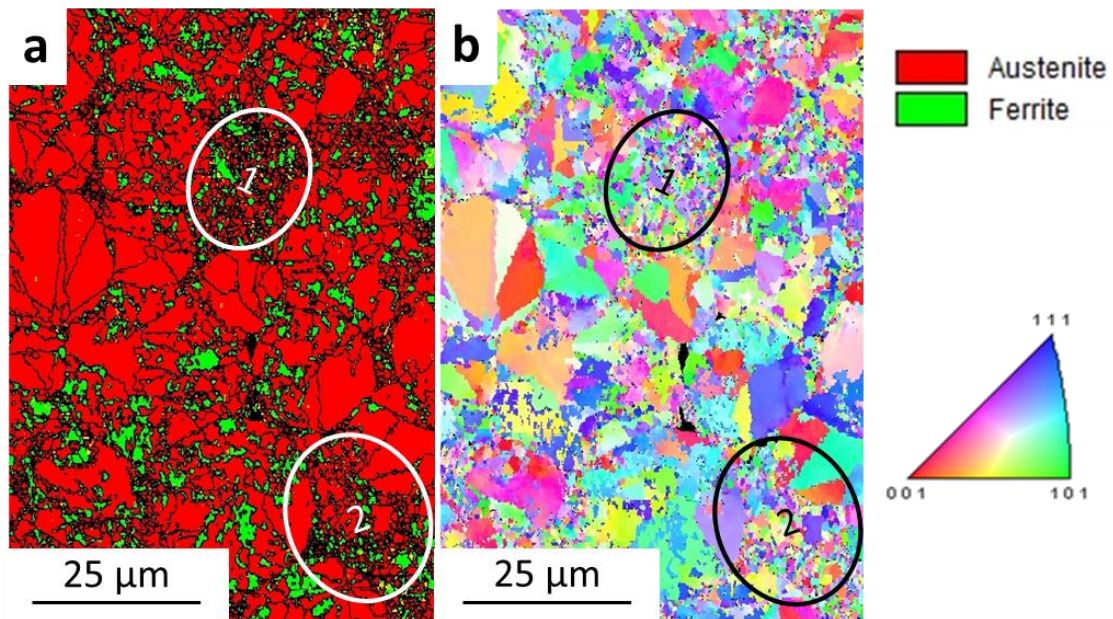


Figure 5.26 (a) Cartographies EBSD (pas de 100nm) de l'échantillon après essai interrompu à 1000°C : (a) phases et (b) orientations.

Les carbures  $M_{23}C_6$  interdendritiques et dans les zones interparticulaires n'ont pas pu être mis en évidence à cette échelle à cause du pas d'analyse utilisé, alors qu'ils sont localisables dans l'échantillon grâce aux cartographies EDX (notamment celle du chrome). Pour la même raison, la microstructure dendritique au sein des particules de poudre n'est pas visualisable dans les cartographies EBSD présentées.

Les images montrent que les anciennes particules de poudre sont toujours visibles et que les régions interparticulaires (zones 1 et 2) présentent une microstructure fine similaire aux zones ferritiques et cellulaires observées à 900°C. Toutefois, ces zones interparticulaires sont majoritairement austénitiques, contrairement à ce qui avait été observé à 900 °C pour les régions cellulaires et les *splats-caps*. Le grand nombre de domaines d'orientations présenté par les grains métallurgiques dans les zones interparticulaires est une condition favorable à la croissance de carbures [17], expliquant ainsi l'apparition de carbures globulaires dans ces régions mise en évidence par les caractérisations MEB (cf. Figure 5.25).

La Figure 5.27 présente un agrandissement des cartographies EBSD des phases et d'orientations obtenues dans une région interparticulaire où les carbures de type  $M_{23}C_6$  ont également été identifiés.

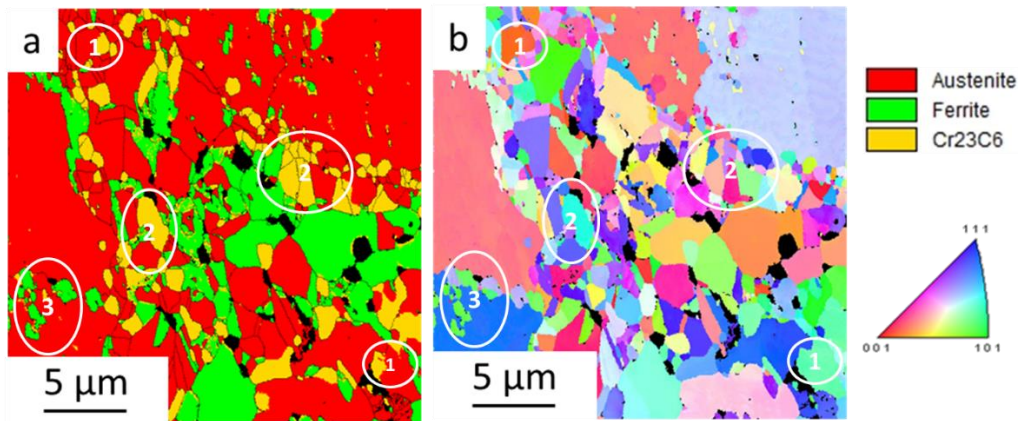


Figure 5.27 : Cartographies EBSD (pas de 50nm) dans une région interparticulaire de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1000°C : (a) phases et (b) orientations.

Les carbures globulaires de la zone interparticulaire notée 1 possèdent les mêmes orientations que l'austénite dont ils sont issus. Cependant, cette constatation ne peut pas être généralisée à tout l'échantillon. Par exemple, dans les zones 2 comprises dans la région interparticulaire, on remarque l'absence de relation d'orientations entre l'austénite et les carbures globulaires, en adéquation avec les résultats du chapitre III (§.III.2.1.1) faisant état de la microstructure du massif après le cycle complet.

Après l'essai interrompu à 900°C, il a été montré que certains grains d'austénite étaient en train de se transformer en ferrite, essentiellement dans la microstructure cellulaire et les *splat-caps*. Cette transformation avait déterminé un changement d'orientation entre les grains métallurgiques austénitiques et ferritiques concernés. Après l'essai interrompu à 1000°C, les analyses DRX ont montré que la ferrite commence à se retransformer en austénite. Ce phénomène semble entraîner un nouveau changement dans l'orientation des nouveaux grains austénitiques formés par rapport à leur orientation d'origine et une réduction de leur taille, comme la zone 3 semble l'indiquer. On peut observer un grain austénitique dans cette zone qui possède la même orientation que les grains ferritiques environnant. Il est donc probable que ce grain austénitique ait été à l'origine un grain de ferrite qui s'est ensuite retransformé en austénite secondaire sous l'effet d'une redistribution du carbone par diffusion. Ces changements pourraient expliquer partiellement l'absence de relation d'orientation entre les carbures globulaires et l'austénite secondaire provenant de la transformation de la ferrite dans les zones interparticulaires.

Enfin, il est possible de constater que la taille des grains, ainsi que la distribution des différentes phases (austénite, ferrite et carbures) dans la région interparticulaire sont assez irrégulières et aléatoires.

#### V.2.4. Essai interrompu à 1100°C

##### *V.2.4.1. Microstructure et phases en présence*

Comme évoqué, à 1000°C la poudre de Norem02 a atteint l'étape finale du frittage. Les mesures par poussée d'Archimède n'ont révélé aucune différence significative de densité du matériau entre l'essai interrompu à 1000°C et celui à 1100°C ; la densité d'un matériau fritté ne varie que très peu dès le stade final du frittage atteint [18]. En parallèle, il a été mis en évidence que cette étape s'accompagne d'une diminution du taux de ferrite.

Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1100°C (Figure 5.28) est similaire à celui de l'échantillon après le cycle CIC complet (cf §III.2.1.1.) : l'austénite représente la phase majoritaire, les carbures  $M_{23}C_6$  et la ferrite sont également présents et les pics correspondant à la phase cubique primitive de type Fe-Mo (observées à 800°C) réapparaissent.

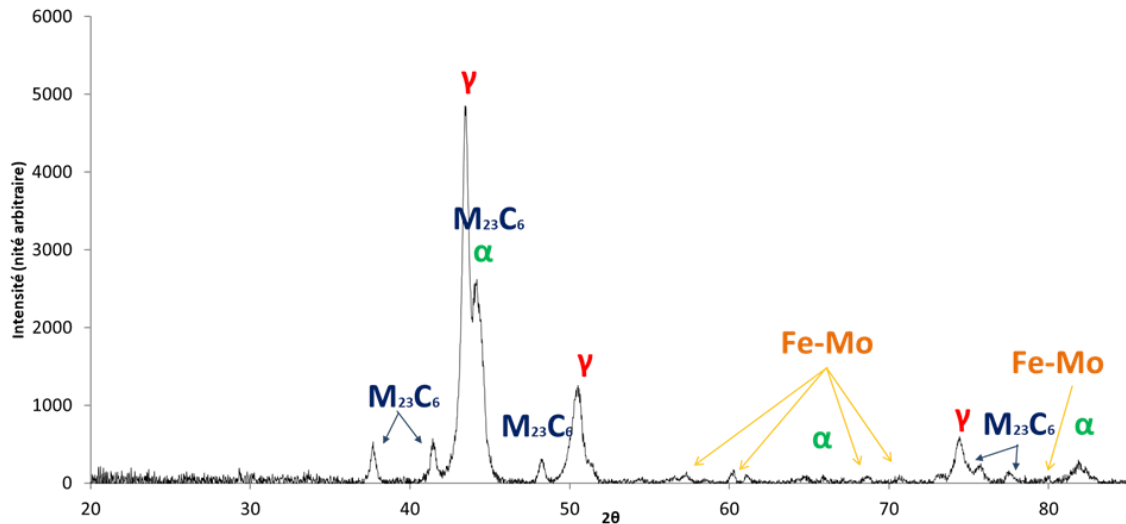


Figure 5.28 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon après essai interrompu à 1100°C.

L'intensité des pics de la ferrite a diminué par rapport à l'échantillon après l'essai interrompu à 1000°C. Les pics (110) de la ferrite et (333) de la phase  $M_{23}C_6$ , compris entre 44° et 45°, n'apparaissent plus dissociés comme pour les échantillons des essais interrompus à des températures inférieures ou la poudre frittée sous vide. La progression du processus de frittage pendant l'étape finale a entraîné la diminution du taux de ferrite au sein du matériau. Après l'essai interrompu à 1000°C, le matériau présentait des pores isolés les uns des autres, indiquant que le stade final du frittage était commencé mais pas terminé. La microstructure de l'échantillon issue de l'essai interrompu à 1100°C est présentée Figure 5.29.

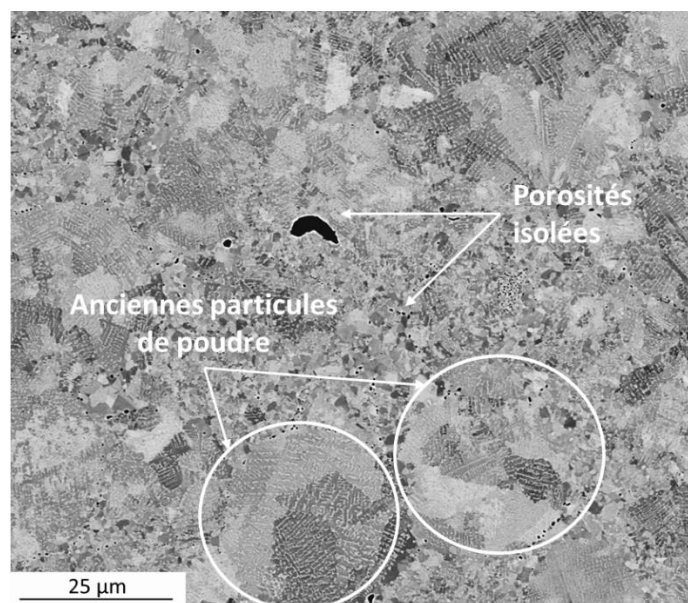


Figure 5.29 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés montrant la microstructure de l'échantillon après l'essai interrompu à 1100°C.

Des pores isolés peuvent être observés mais ils sont beaucoup moins nombreux et plus fins que ceux dans l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1000°C et sont regroupés au sein des régions interparticulaires. La structure dendritique des anciennes particules de poudre est également visible ; ce résultat était attendu car ce type de microstructure, retrouvée après un cycle CIC complet, est déjà présente après l'essai interrompu à 1000°C.

La Figure 5.30 présente une cartographie EDX du chrome à cœur de l'échantillon après essai interrompu à 1100°C, permettant de distinguer les carbures.

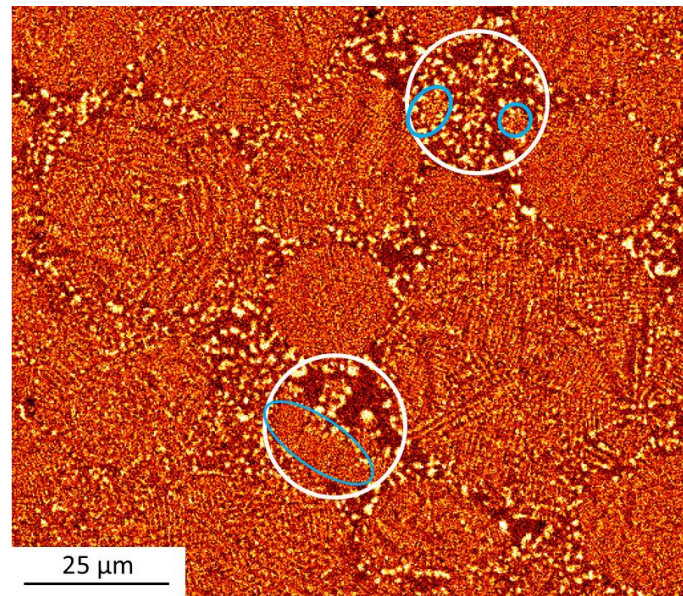


Figure 5.30 : Cartographie EDX du chrome du cœur de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1100°C.

Il est possible de constater que nous retrouvons la même microstructure observée auparavant dans les régions interparticulaires (entourées en blanc). Les anciennes particules de poudres avec une microstructure dendritique sont clairement discernables des régions interparticulaires avec des carbures globulaires. Des particules de poudre avec une microstructure partiellement dendritique sont entourée en blanc dans l'image. Ces particules présentent des zones où la microstructure dendritique demeure (entourées en bleu) et qui se déforment peu. Au contraire, la partie cellulaire s'est déformée au contact d'autres particules ayant une microstructure dendritique. Les anciennes particules de poudres sont entièrement entourées par des carbures globulaires ; le fluage des anciens *splat-scaps* et des zones à microstructure initialement cellulaire a comblé la quasi-intégralité de la porosité initiale.

#### V.2.4.2. Analyses élémentaires

La Figure 5.31 montre une zone de contact entre deux particules de poudre avec microstructure dendritique, ainsi que la localisation des analyses EDX effectuées.

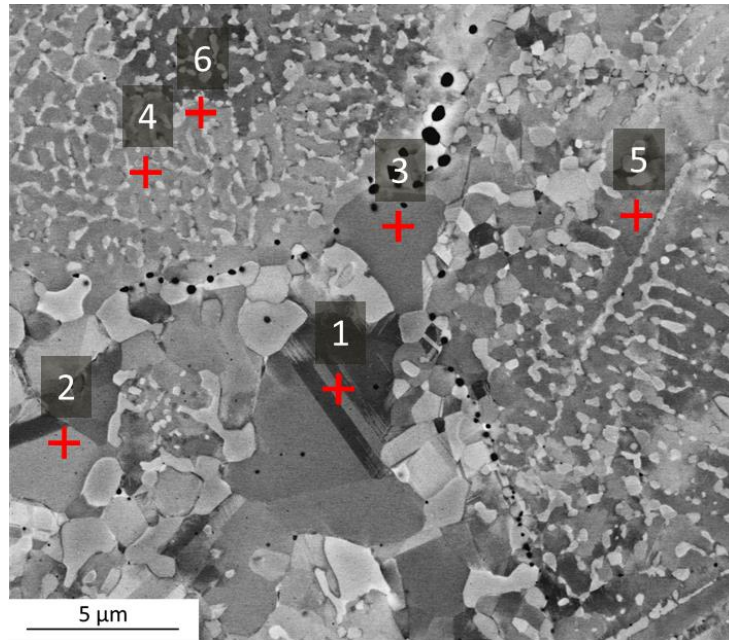


Figure 5.31 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de deux particules avec microstructure dendritique en contact au sein de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1100°C.

Un grossissement des grains dans les régions interparticulaires a eu lieu par rapport à l'échantillon après essai interrompu à 1000°C ; ceci s'accompagne d'une présence de macles, indiquant qu'une recristallisation est en cours dans ces régions. Beaucoup de pores autour des anciennes particules sont encore présents. Leur localisation pourrait être la conséquence du dégazage engendré par la formation de monoxyde de carbone durant le frittage provoquant une pression interne résiduelle qui limite leur fermeture. Leur composition chimique obtenue par analyse EDX indique que ces pores contiennent des oxydes de manganèse et de silicium. Le tableau 5.9 ci-dessous donne les compositions élémentaires des points indiqués sur la Figure 5.31.

Élément (% massique)	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	4,2	17,4	4,0	68,6	4,3	1,5
2	3,9	17,2	4,2	68,0	5,0	1,8
3	4,2	17,5	4,4	68,4	4,0	1,6
4	3,4	21,9	4,3	64,3	4,7	1,3
5	3,6	20,7	4,1	66,5	3,7	1,3
6	4,3	20,9	4,0	64,1	5,1	1,5
<b>Norem02 (poudre)</b>	3,0	24,8	4,6	Bal	3,5	2,1

Tableau 5.9 : compositions chimiques en pourcentage massique mesurées par EDX des points indiqués dans la Figure 5.31

Les points 1, 2 et 3 sont situés dans les grains métallurgiques des régions interparticulaires ; les points 4, 5 et 6 sont localisés dans les grains des régions dendritiques. Tous les points présentent des teneurs en Mo sensiblement inférieures à la valeur nominale du Norem02. Les



régions interparticulaires présentent des teneurs en chrome inférieures aux régions dendritiques. On peut noter que la différence de teneur en chrome entre les régions interparticulaires et la valeur de la poudre initiale de Norem02 est similaire à 1000°C et à 1100°C (~10% massique) (valeurs vérifiées sur plusieurs points d'analyse). Toutefois, par rapport à l'essai interrompu à 1000°C, on peut constater une tendance à l'augmentation de la teneur en nickel globale, ainsi qu'une homogénéisation du taux de nickel dans la zone interparticulaire, conséquence probable de la reformation d'austénite qui avait commencé à être observée à 1000°C.

#### V.2.4.3. Localisation des phases

La Figure 5.32 montre les cartographies EBSD des phases et d'orientations obtenues en correspondance de zone de la Figure 5.31.

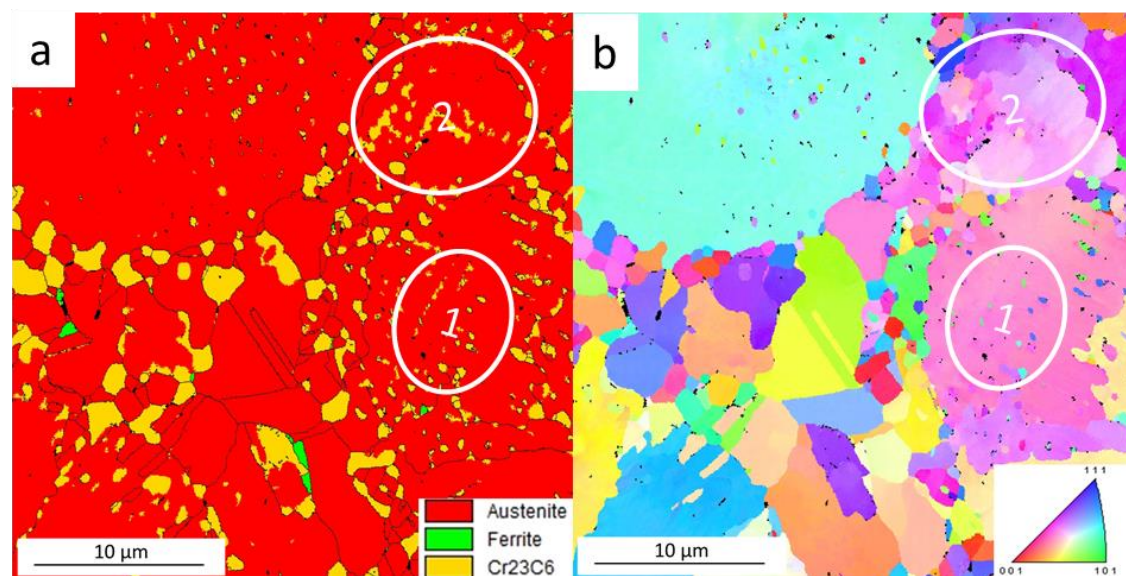


Figure 5.32 : Cartographies EBSD (pas de 50nm) réalisées à cœur de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1100°C en correspondance de zone de la Figure 5.31: (a) phases et (b) orientations.

Les cartographies EBSD permettent de mieux discerner les carbures interdendritiques par rapport à celles réalisées à 1000°C. Cependant, il est possible de remarquer que ces carbures n'ont pas nécessairement la même orientation que l'austénite dont ils sont issus, comme le montre l'exemple de la zone 1 dans l'image 5.32 et contrairement à ce qui a été mis en évidence après un cycle CIC complet (cf. §III.2.1.2). La zone 2 dans la cartographie des orientations montre que certains grains à l'intérieur des anciennes particules de poudre présentent des nuances de couleur au sein d'un même grain qui peuvent être dus à la présence de murs de dislocations délimitant des cellules faiblement désorientées. La poursuite du cycle à 1100°C et 120 MPa avec un palier de trois heures permettra de finaliser la recristallisation en cours dans les régions interparticulaires et de compléter la fermeture de la porosité restante de taille micrométrique, comme il a été observé au chapitre III (cf. §III.2.1.2).

Finalement, très peu de ferrite a été détectée ; même les régions où les analyses EDX avaient indiqué un faible taux de nickel sont austénitiques. Puisque des phénomènes de diffusion et d'homogénéisation des éléments sont en cours pendant cette étape du frittage, il est possible que le taux carbone soit en cours d'homogénéisation au sein du matériau, permettant un ré-

enrichissement des régions ferritiques et la consécutive transformation de la ferrite en austénite.

Il est à présent possible d'établir la séquence des phénomènes reliant la formation de la ferrite, la densification et la reformation d'austénite :

- 1) Décarburation des particules provoquées par la formation de monoxyde de carbone dû à la pression résiduelle en oxygène dans le conteneur. Ceci entraîne la formation de ferrite vers 900°C qui est la phase majoritaire dans les zones cellulaires et les *splat-caps*.
- 2) La vitesse de fluage de la ferrite étant plus élevée que celle de l'austénite, la densification a lieu entre 900°C et 1000°C grâce à la déformation des zones contenant la ferrite.
- 3) La densification referme les pores jusqu'au maximum imposé par leur pression interne (du gaz reste emprisonné dans ces pores), ce qui ralentit fortement la décarburation.
- 4) L'augmentation de la pression dans les pores conduit à une remise en solution du carbone et une homogénéisation du taux de carbone s'opère dans l'ensemble du matériau par diffusion.
- 5) Le carbone remis en solution solide conduit à un enrichissement des zones ferritiques qui se retransforment en austénite.

Les étapes 3 à 5 ne peuvent se produire sans l'application d'une forte pression externe et l'échantillon fritté sous vide est majoritairement ferritique.

#### V.2.5. Interfaces Norem02/304L

Dans le chapitre IV, le phénomène de carburation du conteneur ainsi que des différences microstructurales au sein du Norem02 entre le cœur et la zone à proximité de l'interface avec le 304L ont été mis en évidence. Il est donc intéressant de caractériser les interfaces également dans le cas des essais interrompus afin de suivre les étapes de densification de la poudre et vérifier si le phénomène de décarburation a eu lieu.

L'image 5.33 montre des micrographies MEB de l'interface Norem02/304L pour les différents essais interrompus ainsi que les cartographies EDX du chrome correspondantes.

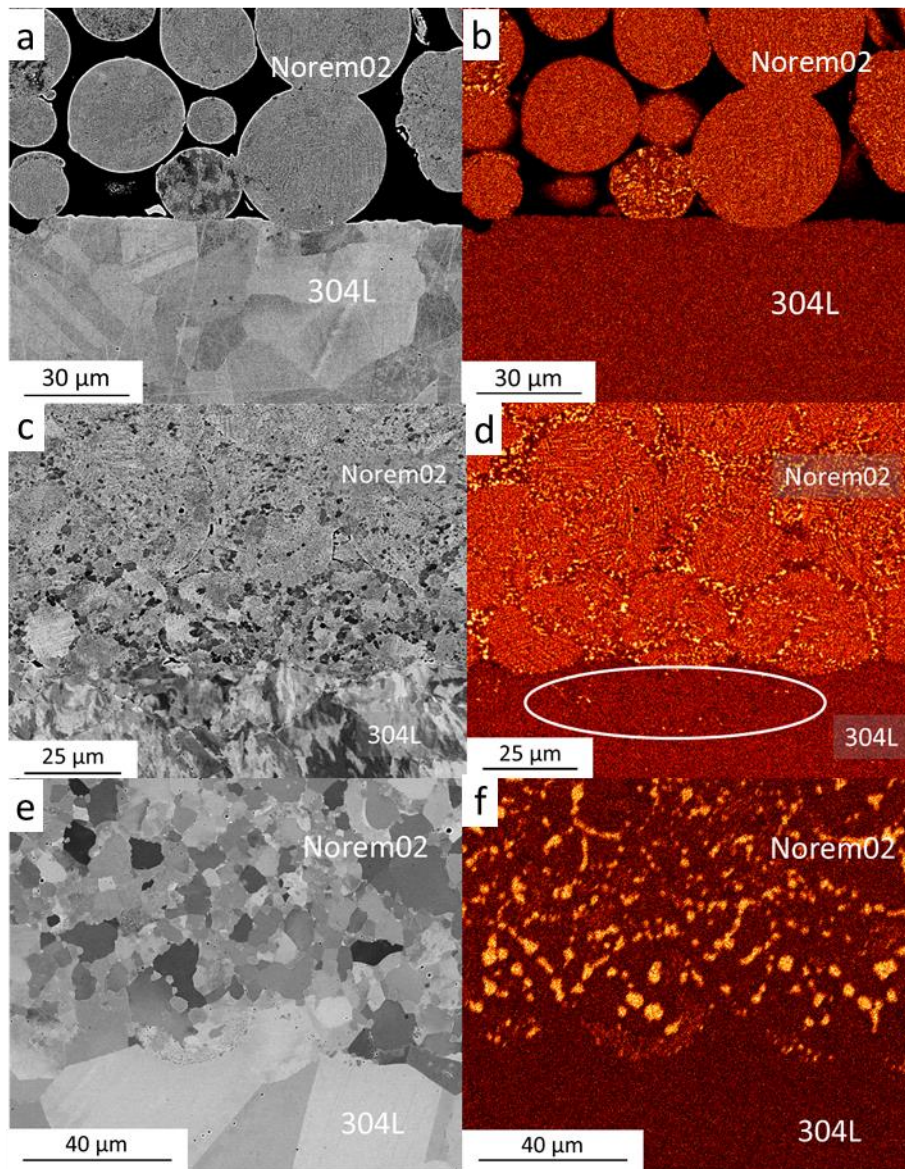


Figure 5.33 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés (gauche) et cartographies EDX du chrome (droite) de l'interface Norem02/304L pour les échantillons issus des essais interrompus à (a-b) 900°C, (c-d) 1000°C et (e-f) 1100°C.

A 900°C (Figure 5.33 a & b), l'avancement de la densification ne varie pas entre l'interface et le cœur de l'échantillon. Toutefois, à 1000°C (Figure 5.33 c & d) et 1100°C (Figure 5.33 e & f), la densification semble plus importante à l'interface où aucun pore n'a été détecté. Il est possible de remarquer qu'à 900°C et 1000°C la microstructure dendritique des particules de poudre de départ est conservée, alors qu'à 1100°C on observe la coalescence des carbures de chrome et une disparition quasi complète de la microstructure dendritique. Ceci signifie qu'à cette étape du frittage, la perte de carbone dans le Norem02 a été suffisante pour provoquer cette transformation microstructurale. Comme établi dans le chapitre précédent, une telle transformation est liée à la perte de carbone par diffusion. En observant la cartographie EDX du chrome, il est cependant possible de constater que certaines régions présentent toujours une microstructure dendritique.

La Figure 5.34 montre une particule de poudre de Norem02 qui a indenté le 304L lors de l'essai interrompu à 1100°C.

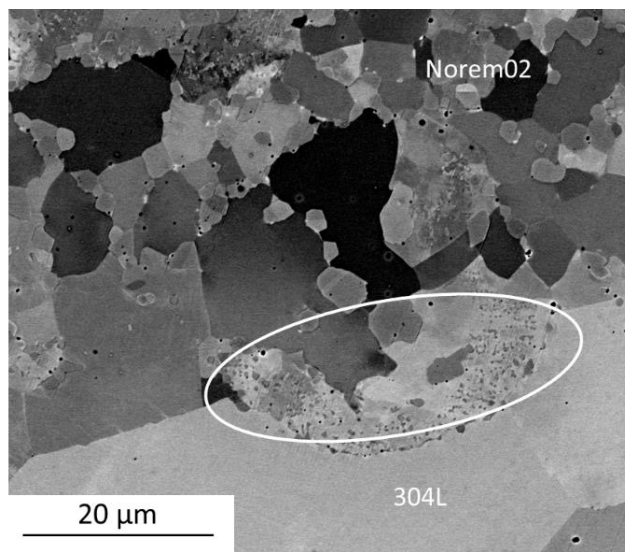


Figure 5.34 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'une particule de poudre de Norem02 ayant indenté le 304L dans le cas de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1100°C.

La partie inférieure de la particule de Norem02 en contact avec le 304L (entourée en blanc) présente une microstructure dendritique. La présence d'une bande austénitique riche en nickel au sein du Norem02 dans la zone en contact avec le 304L après un cycle CIC complet a été mise en évidence au chapitre précédent (cf. §.IV.1.2.1). La zone dendritique au sein de la particule de poudre dans la Figure 5.34 est localisée dans cette bande enrichie en nickel. Comme évoqué auparavant, la perte en carbone, la formation de ferrite et de carbures globulaires sont reliés. La présence de la microstructure dendritique dans une zone (l'interface avec le conteneur) où le Norem02 a subi la décarburation la plus importante à cause du phénomène de diffusion suggère que, malgré la perte en carbone, il n'y a pas eu de formation de ferrite qui serait responsable à son tour de la perte de la microstructure dendritique.

La présence de ségrégation de chrome dans le 304L peut être observée (cercle blanc Figure 5.33 d). Ces ségrégations peuvent être associées à la présence de carbures de chrome dans le conteneur pouvant être en partie la conséquence du phénomène de carburation. Cependant, les conteneurs n'ont pas pu être caractérisés avant les essais ; de ce fait, la présence préalable de précipités au sein du 304L ne peut pas être exclue.

Un calcul basé sur l'utilisation de la seconde loi de Fick donnant une approximation basse de la concentration de carbone qui aurait pu diffuser dans le conteneur sur les 100 premiers micromètres (profondeur dépassant les zones d'analyse) permet de vérifier la véracité de cette hypothèse. Les équations représentant la seconde loi de Fick à une dimension et sa solution ont été données au chapitre précédent (§IV.1.1.2) :

Afin de simplifier le calcul, la diffusion du carbone ne sera considérée qu'entre deux températures, ce qui correspond à une durée de frittage d'environ 1000 s (la rampe de montée en température restant de 6 °C.min<sup>-1</sup>). La valeur D du coefficient de diffusion du carbone dans le 304L utilisée sera celle correspondant à la température inférieure dans l'intervalle considéré. De ce fait, les coefficients utilisés seront les suivants : D (800°C) = 3,98.10<sup>-13</sup> µm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> entre 800 et 900 °C ; D (900 °C) = 2,19.10<sup>-12</sup> µm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> entre 900 et 1000 °C, et D (1000 °C) = 1,45.10<sup>-11</sup> µm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> entre 1000°C et 1100°C avec  $D_0 = 6,18 \times \exp\left(\frac{-44610}{RT}\right)$  [20].  $C_0 = 0,03$  est la teneur en carbone nominal du 304L,  $C_x$  est la concentration en carbone à une

distance  $x$  de l'interface et  $C_s = 0,25$  est la concentration en carbone du 304L à l'interface avec le Norem02 à l'instant  $t = 0$  s, extraite du chapitre IV (cf. IV.1.1.2). Bien que cette valeur ne soit pas appropriée dans le cas des essais interrompus, elle permet de sous-estimer l'écart de concentration entre le Norem02 et le 304L dans la loi de Fick et de minimiser la cinétique de diffusion du carbone.

En incorporant ces valeurs à l'équation (6), nous obtenons :

Profondeur dans le 304L ( $\mu\text{m}$ )	% massique C (900°C)	% massique C (1000°C)	% massique C (1100°C)
0	0.25	0.25	0.25
20	0.14	0.20	0.23
40	0.07	0.15	0.21
60	0.04	0.11	0.19
80	0.03	0.08	0.17
100	0.03	0.06	0.16

Tableau 5.10 : Estimation basse du pourcentage massique de carbone dans le 304L à une distance  $x$  de l'interface avec le Norem02 en fonction de la température de frittage

Le tableau 5.10 montre que, malgré les nombreuses approximations effectuées afin de minimiser la teneur en carbone diffusée, la carburation du conteneur (même à 900°C) ne peut pas être considérée comme négligeable. A 900 °C, la concentration en carbone du 304L à 40  $\mu\text{m}$  de profondeur à partir de l'interface avec le Norem02 est deux fois plus élevée que la valeur nominale (0,07 % contre 0,03 %, respectivement). La concentration en carbone à 100  $\mu\text{m}$  de profondeur est le double de la valeur nominale à 1000°C et plus de cinq fois supérieure à 1100°C. Ces valeurs indiquent, indépendamment de l'état microstructural initial du conteneur, que la formation de carbures est favorisée par les conditions de CIC.

Weiss *et al.* [21] ont étudié à l'aide d'un diagramme TTT les mécanismes de formation de différents précipités, dont des carbures de type  $M_{23}C_6$ , durant l'exposition à haute température d'aciers austénitiques de type 316 et 316L (proche du 304L). Ils ont montré qu'une exposition de ces aciers entre 800 et 900°C pendant 1 heure est suffisante pour permettre l'apparition de carbures  $M_{23}C_6$ . La dissolution des carbures nécessite des températures supérieures à celles mentionnées par les auteurs. En conséquence, il faudra assurer un traitement thermique supplémentaire, en plus du cycle CIC, afin de permettre une dissolution complète des carbures pouvant se former au sein du conteneur, ainsi qu'une vitesse de refroidissement suffisamment élevée pour limiter leur croissance. Il faut trouver un équilibre entre le temps et la température de CIC pendant la rampe de montée et le palier de maintien afin de permettre la dissolution complète des précipités dans le conteneur, tout en évitant sa carburation.

### V.3. Conclusion de ce chapitre

Dans ce chapitre les mécanismes de densification de la poudre de Norem02 ont été étudiés. Les différents essais de frittage, sous vide et interrompus, ont permis d'évaluer l'influence de la plupart des paramètres de frittage et leur rôle dans la densification de la poudre, ainsi que sur les changements de phases. Les phases majoritaires détectées après les différents essais restent les mêmes que celles présentes après un cycle complet de CIC ; seul leurs proportions changent en fonction du traitement thermique appliqué via les essais de frittage.

L'essai de frittage sous vide sans pression appliquée a permis de mettre en évidence des phénomènes de décarburation liés à la grande affinité thermodynamique entre le carbone et l'oxygène. La grande surface de réaction offerte par la poudre à l'environnement de frittage avant densification accélère la cinétique des réactions de décarburation. Cette décarburation a pour conséquence une formation importante de ferrite qui est à l'origine de la perte de la microstructure dendritique de la poudre (ce point a pu être observé grâce à la caractérisation de l'interface Norem02/304L à 1100°C) ainsi que de la « globularisation » des carbures.

Les essais interrompus à 800 et à 900°C, correspondant à l'étape initial du frittage, n'ont révélé que peu de différences en termes d'avancement de la densification, avec un léger développement des cous permettant de relier les particules entre elles. Toutefois, à ces températures, de nombreux précipités peuvent se former, notamment des précipités riches en chrome, nickel et molybdène qui n'ont pas été retrouvés pour des températures supérieures. De plus, les essais à 800°C ont mis en évidence des différences dans le comportement mécanique de la poudre en fonction de sa microstructure : la microstructure cellulaire, ainsi que les *splat-caps* se déforment plus facilement que la microstructure dendritique. L'écart de dureté entre ces deux microstructures est supérieur à 270 HV. La présence d'austénite, de carbures  $M_{23}C_6$  et de ferrite a été observée à cœur des échantillons. Les cartographies EBSD de phases ont révélé une correspondance entre la ferrite, la microstructure cellulaire et les *splats-caps*. Durant la montée en température lors du cycle de frittage CIC, ces régions sont les plus exposées à la décarburation, à cause de leur caractère métastable et sursaturé en éléments d'alliage, dont le carbone, et donc les plus susceptibles à la transformation de la matrice métallique en ferrite. De plus, les cartographies EBSD d'orientation ont montré une relation d'orientation entre l'austénite et la ferrite formée, indiquant que cette dernière se forme à partir de l'austénite à la suite de la décarburation.

Les essais interrompus à 900 et 1000 °C ont montré que le passage du stade initial au stade final de la densification est très rapide et se produit entre ces deux températures. L'essai à 1000°C a mis en évidence que la densification est possible grâce au fluage des zones de la poudre constituées des *splat-caps* et de la microstructure cellulaire. En effet, ces régions sont majoritairement ferritiques et ont par conséquent une plus grande vitesse de fluage que les régions austénitiques. La microstructure dendritique (majoritairement austénitique) ne se déforme que très peu face aux différentes contraintes appliquées (contact entre les particules, pression et température). Ceci engendre la formation d'une microstructure « mixte » : les anciennes particules de poudres n'ayant pas flué sont constituées d'une microstructure dendritique avec des carbures sous formes de lattes, les régions interparticulaires sont constituées d'anciens *splat-caps* et de zones à microstructure cellulaire ayant une bonne aptitude au fluage. Les grains métallurgiques de ces régions sont plus petits que les grains des zones dendritiques, avec des carbures globulaires de dimension supérieure aux carbures des régions dendritiques et des macles. De plus, les régions à microstructure cellulaire et avec des

*splat-caps* se sont avérées être plus propices à la formation de précipités, autres que des carbures, pour des températures inférieures à 1100 °C.

Peu de différences microstructurales ont été observés entre 1000 et 1100°C (étape finale du frittage dans cette étude) : seule une diminution de la porosité est à noter entre les deux températures. Les diffractogrammes des rayons X ont révélé la présence d'austénite en tant que phase majoritaire, de carbures  $M_{23}C_6$  et de ferrite. La ferrite est localisable à 1000 °C sur la cartographie EBSD des phases ; cependant, très peu de ferrite a pu être identifiée par EBSD au sein de l'échantillon issu de l'essai interrompu à 1100 °C. La diminution de la taille des pores due à la densification du matériau et dans lesquels sont emprisonnés les gaz issus de la décarburation, provoque une redistribution du carbone par diffusion dans l'ensemble de l'échantillon fritté. Il en résulte une formation d'austénite « secondaire » à partir des grains ferritiques, suite à l'enrichissement en carbone.

Il est possible de résumer les mécanismes de densification en :

- étape initiale :

1) Décarburation des particules à cause la pression résiduelle en oxygène dans le conteneur. Ceci entraîne la formation de ferrite qui est la phase majoritaire dans les zones non dendritiques.

2) Augmentation du taux de ferrite dans les régions non dendritiques avec la montée en température qui entraîne une augmentation de la vitesse de fluage. La densification a lieu entre 900°C et 1000°C grâce à la déformation des zones contenant la ferrite. Ceci permet d'atteindre l'étape finale dès 1000°C.

- étape finale :

3) Fermeture des pores isolés grâce à la densification, ce qui ralentit fortement la décarburation et par conséquent la formation de ferrite à partir de l'austénite. La microstructure globulaire interparticulaire observé sur le cycle CIC complet commence à être observable à 1000°C.

4) Augmentation de la pression dans les pores qui permet une remise en solution du carbone et une homogénéisation du taux de carbone dans l'ensemble du matériau par diffusion.

5) Enrichissement des zones ferritiques qui se retransforment en austénite.

Des caractérisations ont également été menées aux interfaces Norem02/304L pour chaque température. Une meilleure densification au niveau de l'interface est à noter à 1000 °C par rapport à ce qui est observé à cœur du matériau. L'interface à 1100 °C (sans palier de frittage) révèle déjà la présence d'une zone de transition microstructurale entre le Norem02 et le 304L. La transformation microstructurale de dendritique à globulaire observée à l'interface après le cycle CIC complet débute avant la fin de la rampe de montée en température.

## V.4. Référence bibliographique

- [1] R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models, *Journal of Applied Physics*. 32 (1961) 787–792.
- [2] E. Arzt, *et al.* Practical applications of hotisostatic Pressing diagrams: Four case studies, *MTA*. 14 (1983) 211–221.
- [3] H. Djohari, *et al.* Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion, *Chemical Engineering Science*. 64 (2009) 3799–3809.
- [4] H.J. Frost, *et al.* *Fundamental Aspects of Structural Alloy Design*, Springer US, Boston, MA, 1977, pp. 27–65.
- [5] H.F. Fischmeister, *et al.* Solidification Structure of Gas-Atomized High-Speed Steel Powders, *Powder Metallurgy*. 25 (1982) 1–9.
- [6] L. Pryce, *et al.* *J. Iron Steel Inst.* 195 (1960) 145–147.
- [7] A. Schaeffler, Constitution diagram for stainless steel weld metal, *Metal Progress*. 56 (1949) 680-680B.
- [8] G. Armand, *et al.* Cinétique de décarburation de l'acier inosydable 18-8 par l'oxygène à basse pression., CEA, SACLAY, 1964.
- [9] Y. Liu, *et al.* Effects of Temperature and Oxygen Concentration on the Characteristics of Decarburization of 55SiCr Spring Steel, *ISIJ Int.* 54 (2014) 1920–1926.
- [10] S.W. Mayott, Analysis of the Effects of Reduced Oxygen Atmospheres on the Decarburization Depths of 300M Alloy Steel, n.d.
- [11] J.-M. Masson, *Élaboration de l'acier moulé - Analyse des processus métallurgiques*, (2007) 23.
- [12] F.E. Purkert, Prevention of decarburization in Annealing of high carbon steel, *J. Heat Treating*. 2 (1982) 225–231.
- [13] W. Callister, *et al.* *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 3e ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [14] E. Arzt, The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders, *Acta Metallurgica*. 30 (1982) 1883–1890.
- [15] H.C. Yang, *et al.* Creep densification behavior of micro and nano metal powder: Grain size-dependent model, *Acta Materialia*. 54 (2006) 3779–3790.
- [16] G. Murry, *Aciers résistant au fluage*, Editions Techniques de l'Ingénieur, (1999), M329, 24.
- [17] H.U. Hong, *et al.* Correlation of the M23C6 precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 318 (2001) 285–292.
- [18] S.-J.L. Kang, *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [19] G.F. Samaras, *et al.* Carburization of high-temperature steels: A simulation-based ranking of carburization resistance, *Engineering Failure Analysis*. 51 (2015) 29–36.
- [20] R.P. Agarwala, *et al.* Diffusion of carbon in stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*. 36 (1970) 41–47.
- [21] B. Weiss, *et al.* Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *MT*. 3 (1972) 851–866.



## Conclusions de ce manuscrit

Dans le cadre de ce travail de thèse, la Compaction Isostatique à Chaud a été proposée pour la première fois comme procédé alternatif au PTAW pour l'élaboration de l'alliage Norem02 utilisé comme revêtement dur du siège et de l'opercule des robinets à soupapes des circuits primaires des REP. L'idée sous-jacente était la possibilité d'améliorer les propriétés d'usage de l'alliage, notamment ses performances tribologiques en modifiant sa microstructure.

Les caractérisations ont montré que la poudre initiale de Norem02 est constituée majoritairement d'une microstructure dendritique austénitique contenant également une faible proportion de ferrite et une phase métastable qui se transforme en carbures à haute température. La poudre présente également à certains endroits une microstructure cellulaire et des *splat-caps* ; ces deux microstructures sont la conséquence d'une vitesse de refroidissement localement élevée lors de la production par atomisation.

Les conditions de frittage par CIC appliquées (1100°C et 120 MPa pendant 3 heures) ont permis d'obtenir une matrice très majoritairement austénitique à cœur du matériau, avec une dispersion de carbures de type  $M_{23}C_6$  (M= Cr, Fe, Mo, Mn). La microstructure dendritique de la poudre initiale est conservée en fin de cycle. Les carbures intragranulaires présents entre les dendrites ont une morphologie en forme de fines lattes. Les particules initiales de poudres sont discernables dans la microstructure finale. Les régions interparticulaires sont quant à elles constituées de grains austénitiques de tailles inférieures aux grains de la microstructure dendritique et de carbures globulaires.

Les essais mécaniques et tribologiques menés sur le matériau ainsi élaboré ont montré une amélioration globale des propriétés testées par rapport au matériau obtenu par PTAW. Après essais tribologiques, l'échantillon élaboré par CIC présente des pistes d'usures moins marquées et moins endommagées que celui obtenu par PTAW. Une amélioration a également été constatée pour toutes les caractéristiques mécaniques (E,  $R_{p0.2}$ ,  $R_m$  et A%), ainsi que pour la dureté (470HV au lieu de 360HV). En revanche, la très faible résilience du Norem02 élaboré par CIC ne semble pas satisfaisante au regard de la résistance aux phénomènes d'érosion par cavitation (ondulation et explosion de bulle de gaz dans un liquide) susceptibles d'induire des fissures au sein du revêtement, bien qu'aucun comparatif n'ait pu être fait avec le Norem02 élaboré par PTAW pour lequel aucune valeur de résilience n'est rapportée dans la littérature.

Des incertitudes demeurent sur la stabilité du Norem02 élaboré par CIC au niveau de l'interface avec le conteneur en 304L. En effet, une carburation importante du conteneur a eu lieu sur plus d'un millimètre de profondeur dans les conditions de frittage appliquées (maintien à 1100°C pendant 3h). Cette carburation peut-être à l'origine de l'apparition de carbures de chrome qui demeurent cependant en faible quantité. Cela pourrait être expliqué par une température de frittage suffisante pour permettre une dissolution presque complète des carbures et par une vitesse de refroidissement suffisamment élevée pour limiter leur croissance.

Cette carburation du conteneur s'accompagne d'une perte de carbone au sein du Norem02 qui n'a pas pu être quantifiée avec précision à cause de la forte densité de carbures présents.

La décarburation engendre la formation d'une zone de transition microstructurale sur 500  $\mu\text{m}$  dans le Norem02 à proximité de l'interface avec le 304L, ainsi que la formation de ferrite qui devient localement la phase majoritaire et une disparition progressive de la microstructure dendritique fine au profit d'une microstructure globulaire (carbures et grains métalliques) plus grossière. Des essais CIC à différentes durées de palier ont montré que la profondeur de cette zone de transition augmentait avec le temps de maintien. La présence de phases  $\chi$  pour des temps de maintien plus court ont montré qu'un palier d'au moins 3h était nécessaire pour éviter leur formation.

Des essais CIC interrompus et de frittage sous vide ont été menés afin de comprendre les mécanismes de formation des différentes microstructures observées. Ces essais ont permis d'observer la transition entre la microstructure initiale de la poudre et la microstructure finale du matériau fritté.

Deux points importants peuvent être retenus :

- Une décarburation a lieu lors de l'étape initiale du frittage, provoquée par la réaction entre le carbone contenu dans la poudre et l'oxygène résiduel présent dans le conteneur et n'ayant pas été éliminé pendant l'opération de mise sous vide. Ce phénomène a pu être mis en évidence par l'essai de frittage sous vide réalisé sous une pression partielle d'oxygène de  $10^{-7}$  Pa. Les réactions entre le carbone et l'oxygène se déroulant à la surface, leur cinétique est élevée dans un milieu pulvérulent à haute surface spécifique. Cette perte de carbone entraîne la formation de ferrite dans le matériau qui devient la phase majoritaire en fin d'essai de frittage sous vide. En cours de CIC, la densification par fermeture des pores par application de la pression stoppe dans un premier temps la décarburation puis permet une remise en solution du carbone qui diffuse dans la matrice métallique lors de l'étape finale du frittage, entraînant la retransformation progressive de la ferrite en austénite.
- La densification du Norem02 résulte du fluage des régions de la poudre présentant une microstructure cellulaire et des *splat-caps* qui sont devenues ferritiques. La microstructure dendritique de la poudre ne semble pas se déformer sous les contraintes appliquées lors du cycle de frittage par CIC. L'absence des *splat-caps* et de la microstructure cellulaire rendrait la densification de la poudre plus difficile et nécessiterait des températures et pressions de frittage plus élevées. Toutefois, à cause de la vitesse de refroidissement accrue pendant l'étape d'élaboration par atomisation, ces microstructures présentent une sursaturation en éléments d'alliage dont le carbone et donc une plus forte aptitude à la décarburation.

La maîtrise de la microstructure finale du matériau élaboré par CIC est reliée, en plus des paramètres du cycle de frittage, à la maîtrise de la microstructure initiale de la poudre. Les conditions utilisées pour le procédé d'atomisation de la poudre semblent un point clé, pouvant déterminer la répartition et la distribution des microstructures dendritiques et interparticulaires au sein de l'échantillon fritté. Ceci mériterait d'être approfondi et de faire l'objet d'un projet d'étude à part entière.

## Perspectives

De nombreuses perspectives concernant les recherches à mener sur l'élaboration de revêtements de Norem02 par CIC découlent de ce travail. La première concerne l'élaboration de modèles de simulation numérique de la densification de la poudre qui sont nécessaires

pour la prédiction des géométries obtenues après CIC et pour accéder aux gradients de température et de contraintes dans le fritté en cours de densification. Pour ces simulations, il est nécessaire tout d'abord de disposer de la loi de fluage du matériau constituant la poudre. La méthode généralement utilisée consiste à caractériser le matériau massif élaboré spécifiquement par CIC. Cette méthode peut s'appliquer dans le cas de matériaux à microstructure simple (monophasés, par exemple). Dans le cas du Norem02, outre sa microstructure complexe, cette méthode ne pourrait simplement pas s'appliquer puisque le matériau massif ainsi caractérisé (majoritairement austénitique) ne correspondrait en rien à la ferrite dont la déformation est responsable de la densification.

Des études préliminaires (1100°C, 150 MPa pendant 3 heures) tendent à montrer que l'augmentation de la pression conduirait à la formation de martensite d'écroissage. De plus, l'application d'une pression plus élevée amènerait également à une densification plus rapide en accélérant le fluage et donc à une décarburation moins importante. Des caractérisations microstructurales devront ensuite être menées afin de permettre la localisation de la martensite au sein de l'échantillon et d'établir un lien avec la microstructure initiale de la poudre.

Concernant l'optimisation du cycle de frittage, la réduction de la température apparaît comme une perspective intéressante pour limiter le phénomène de diffusion du carbone. Cependant, l'utilisation d'un conteneur en 304L nécessite l'application d'une température de 1100°C afin que les précipités pouvant se former lors du frittage puissent être dissous. Il serait donc plus judicieux, afin de limiter la perte de carbone du Norem02, d'une part, d'accélérer la montée en température pour réduire la durée globale du cycle et, d'autre part, de réduire la durée du palier de maintien qui devrait être juste suffisante pour permettre de refermer les dernières porosités.

L'augmentation du diamètre des particules de la poudre initiale, afin de diminuer le rapport surface/volume et limiter ainsi la cinétique de décarburation lors du chauffage, serait également une piste à étudier. Toutefois, les différents éléments bibliographiques indiquent qu'une augmentation du diamètre des particules tend à provoquer une diminution de la présence de *splat-caps*, ce qui limiterait potentiellement la densification de la poudre.

En ce qui concerne la production de la poudre, il serait intéressant d'étudier plus en profondeur l'influence des paramètres d'atomisation sur la microstructure. La maîtrise de ces paramètres permettrait un contrôle de la répartition des différentes microstructures au sein de la poudre atomisée. Chaque microstructure (dendritique et cellulaire) devrait être isolée afin d'en étudier séparément les propriétés mécaniques, tribologiques et de tenue à la corrosion. Ceci permettrait d'établir quelle serait la répartition optimale de ces microstructures dans le matériau fritté et ainsi de développer un modèle de densification de la poudre en fonction des conditions employées.

Une autre perspective à évoquer concerne la modification de la composition chimique de l'alliage. Le nickel est un élément gammagène. Réduire sa teneur, voire le supprimer, aurait théoriquement deux effets : augmenter la teneur de ferrite pendant la phase de montée en température, facilitant ainsi le phénomène de fluage, et améliorer les performances tribologiques de l'alliage. En effet, la présence de nickel est néfaste car il limite la formation

de martensite d'écrouissage qui est une phase intéressante pour obtenir une bonne résistance à l'usure.

Dans tous les cas, des essais tribologiques simulant les cycles d'ouverture et de fermeture des vannes nucléaires en conditions d'utilisations devraient être menés. Bien que les premiers essais à température ambiante aient montré une amélioration des propriétés tribologiques du Norem02 élaboré par CIC par rapport au matériau obtenu par PTAW, il est, en l'état, impossible de confirmer si ces améliorations sont valables à plus hautes températures.

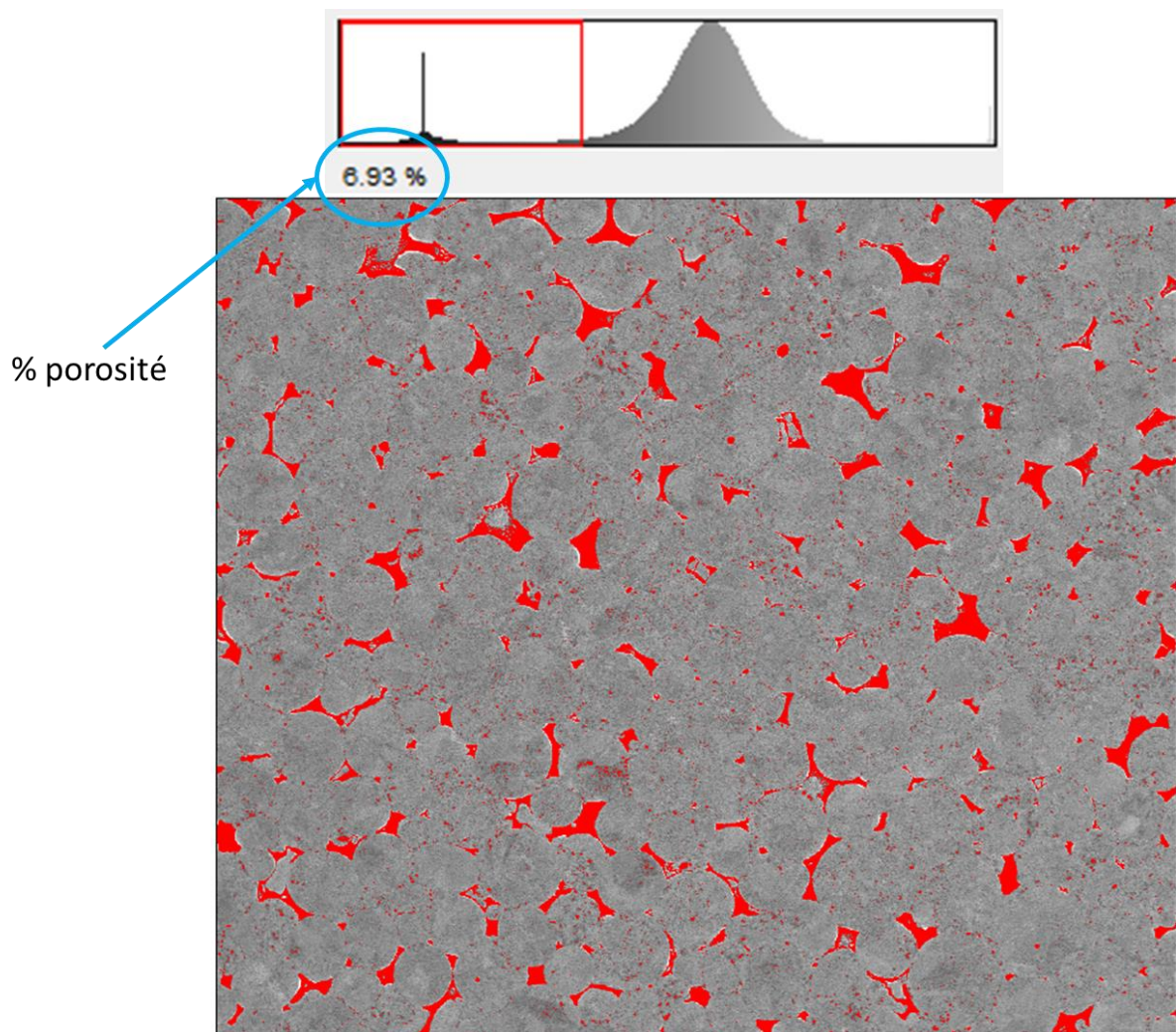
D'autres importantes propriétés de durabilité, telles que la tenue à la corrosion, la résistance aux phénomènes d'érosion par cavitation mériteraient également d'être testées afin de valider les premières améliorations observées dans le cadre de cette étude.

## ANNEXES

### ANNEXE 1 : Exemple de détermination de la porosité par seuillage avec le logiciel « ImageJ ».

Le seuillage consiste à isoler les pixels sombres de l'image qui illustre les pores encore présents dans l'échantillons. L'image est dans un premier temps converti au format 8-bits, ce qui permet de transformer toutes les couleurs en une échelle de gris comprise entre 0 (noir) et 1 (blanc).

L'isolement des pixels sombres est effectué en déterminant les seuils inférieurs et supérieurs de l'échelle de gris, ne permettant que de retenir ces pixels sombres. Le seuil inférieur est pris comme étant 0, tandis que le seuil supérieur est déterminé de tel sorte à ce que tous les pores soient intégrés dans l'échelle de gris. Ce seuil est généralement déterminé par interaction permettant la détermination manuelle du seuil. [1]

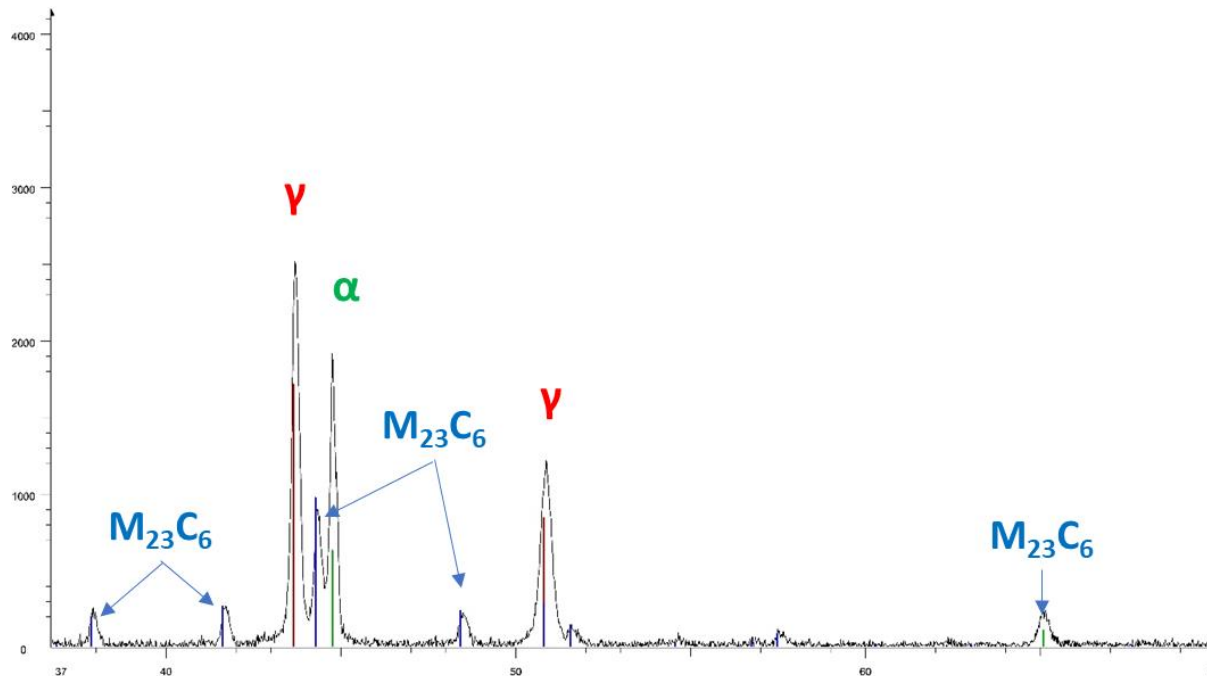


Annexe 1.A : Exemple de détermination de la densité relative du matériau par seuillage avec le logiciel ImageJ

Les grossissements choisis permettent d'incorporer environ une cinquantaine de particule dans chaque cliché.

ANNEXE 2 : Diffractogramme des rayons X de la poudre après recuit à 1000°C pendant 10 minutes.

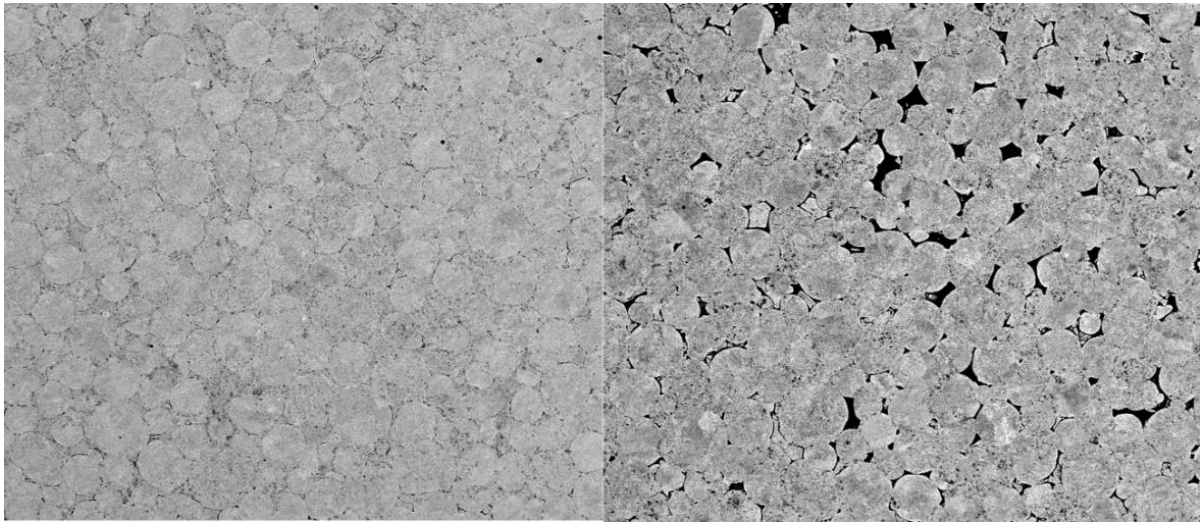
La poudre de Norem02 a subi un recuit à 1000°C durant 10 minutes afin d'observer la transformation potentielle de la phase de type « MnNiSi » détectée au départ.



Annexe 2 : Diffractogramme de DRX de la poudre après un recuit de 10 minutes à 1000°C

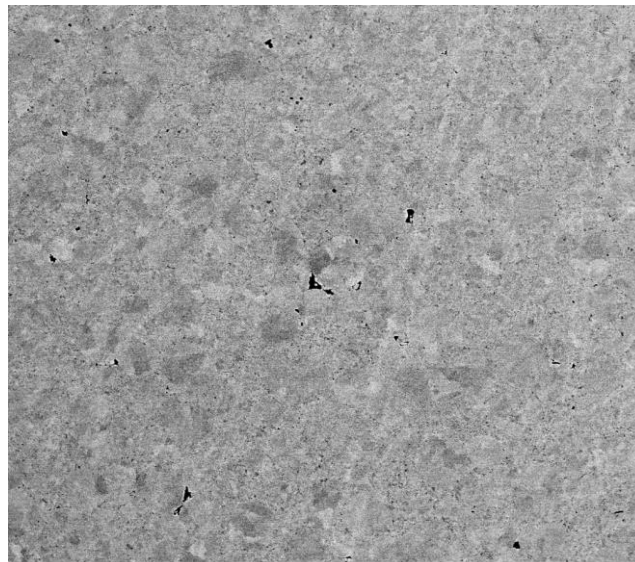
Comparativement à la poudre initiale, les pics correspondants à la phase « MnNiSi » ont disparu au profit des carbures de chrome et de la ferrite. La phase de type « MnNiSi » s'est probablement transformée en carbures. En revanche, puisque l'environnement du four contient de l'oxygène, l'apparition de ferrite peut être reliée à une décarburation de la poudre suite à la formation de monoxyde de carbone, selon les réactions mentionnées précédemment (cf §.V.1.2.2).

ANNEXE 3 : Essais de frittage interrompus à 950°C (A) et 1050°C (B).



Annexe 3.A : Cliché MEB en électron rétrodiffusé de l'échantillon fritté à 950°C

Le diamètre moyen des anciennes particules de poudre est d'environ 40  $\mu\text{m}$ . Il est possible d'observer une différence de densification de la poudre entre 950 et 1050°C, qui n'est pas reliée de manière directe à la position relative dans le conteneur de la zone observée. Le fluage des régions cellulaire et des « splat-caps » se produit en différents endroits du conteneur, là où la limite critique de la contrainte est atteinte. Ce phénomène semble être probablement relié à la distribution initiale, non homogène, de la poudre dans le conteneur avant frittage.

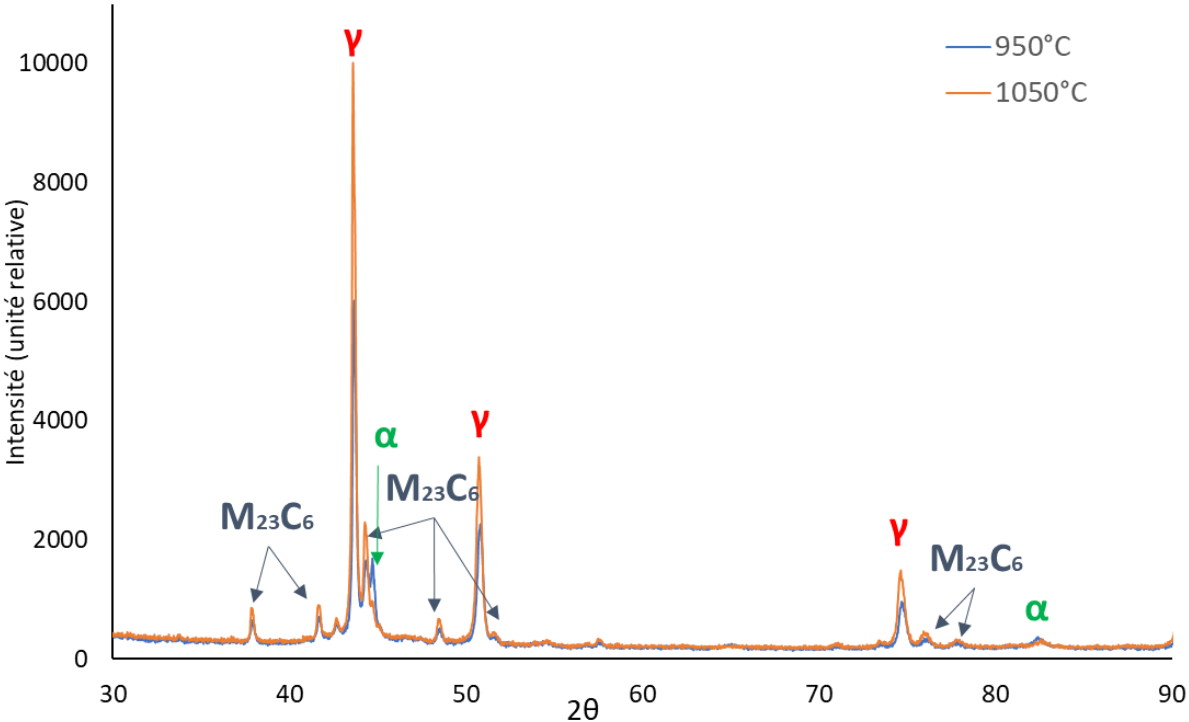


Annexe 3.B : Cliché MEB en électron rétrodiffusé de l'échantillon fritté à 1050°C

La densification à 1050°C est homogène dans l'ensemble de l'échantillon et le niveau de compactage finale de la poudre en fin de frittage est plus proche du résultat obtenu à 1100°C qu'à 1000°C. Ce résultat semble indiquer qu'une température de 1050°C pourrait être suffisante pour fritter correctement le matériau.

Concernant les transformations de phases, les diffractogrammes de rayons X (annexe 3.C) indiquent que l'inversion des intensités des pics entre la ferrite et les carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$

commence à s'opérer à 950°C, température où débute la densification. A 1050°C, la ferrite a majoritairement disparu.

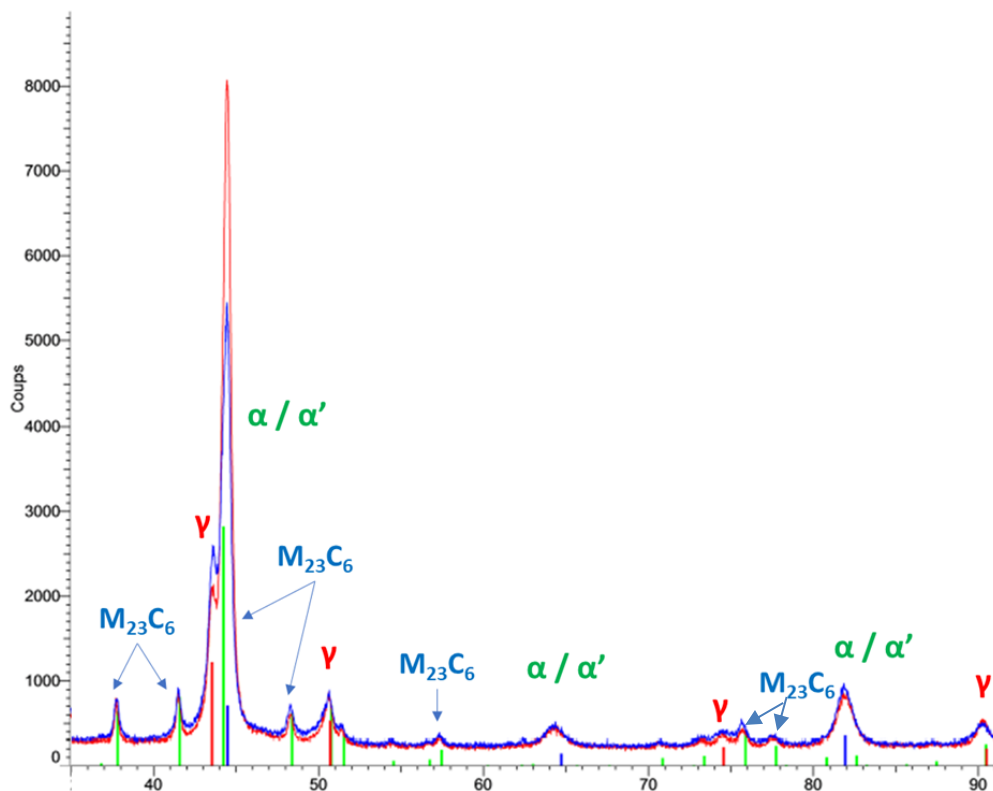


Annexe 3.C : Diffractogrammes des rayons X des échantillons frittés à 950°C et 1050°C



#### ANNEXE 4 : Diffractogramme des rayons X de la poudre frittée à 1100°C – 3h à 90 MPa et 150 MPa

Les effets de la pression sur la densification de la poudre ont commencé à être étudiés durant les travaux de thèse et feront l'objet d'études plus poussées. Des premiers essais sous une pression de 90 et 150 MPa (soit une pression de frittage de  $\pm 30$  MPa par rapport au cycle de frittage du Norem02 utilisé dans cette étude) ont été réalisés. Le palier de maintien en température (3 heures), ainsi que la rampe de chauffage et de refroidissement sont restés inchangés.



Annexe 4.A : Diffractogrammes des rayons X des échantillons frittés à 90 MPa (rouge) et 150 MPa (bleu).

Comparativement au frittage avec une pression de 120 MPa, dans le cas des échantillons élaborés en appliquant une pression de 90 et 150 MPa, les pics correspondants à la ferrite sont plus intenses. Ceci semble cohérent pour l'échantillon fritté sous 90 MPa, car la pression appliquée correspond à la pression mesurée lors de l'essai interrompu à 800°C. La densification apparaissant plus tardivement, la décarburation de la poudre a été importante. Cependant, pour l'échantillon fritté sous une pression de 150 MPa, la densification devrait, en toute logique, être plus précoce et donc favoriser la formation de l'austénite, en limitant le phénomène de décarburation. L'explication la plus plausible pour justifier la présence de pics de ferrite serait donc, en réalité, l'apparition de martensite d'écrouissage lors du frittage sous 150 MPa. La martensite d'écrouissage est responsable de la bonne tenue à l'usure du Norem02. Si cette phase demeure stable aux conditions d'utilisation de l'acier, il est fort probable qu'elle puisse contribuer à améliorer significativement le comportement à l'usure du Norem02 en conditions de service.

ANNEXE 5 : Fiche ICDD des phases indexées par DRX

Phases	Fiche ICDD
Austénite	04-002-3696
Ferrite	00-054-0331
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	04-007-5437
CFeSi	00-043-1098
MnNiSi	03-065-3735

**Titre :** Evolutions microstructurales lors de la Compression Isostatique à Chaud (CIC) d'un acier à haute teneur en carbone et influence sur les propriétés d'usage : de la poudre au produit fritté

**Mots clés :** Compression Isostatique à Chaud (CIC), mécanisme de densification, Norem02, revêtement dur

**Résumé :**

L'alliage Norem02 (Fe - 25% Cr - 4% Ni - 4% Mn - 4% Si - 2% Mo – 1,3% C) est utilisé comme revêtements de revêtement dur pour les vannes nucléaires dans les réacteurs à eau sous pression (REP), en raison de sa bonne résistance mécanique et face à la corrosion. Cet alliage est présenté comme étant un acier duplex inoxydable malgré sa forte teneur en carbone. Les revêtements durs de Norem02 sont généralement déposés par un procédé de soudage à l'arc transféré au plasma (PTAW). Une microstructure grossière et hétérogène découle de ce procédé, présentant des propriétés de résistance à l'usure insatisfaisantes, principalement à haute température ( $T > 180^{\circ}\text{C}$ ). Dans la présente étude, le Norem02 est élaboré par Compression Isostatique à Chaud (CIC), une technique de frittage assisté par pression où une poudre est placée dans un conteneur en acier inoxydable plastiquement déformable dans les conditions de frittage. Ce qui aboutit à l'élaboration de matériaux denses avec une microstructure à grain fin et des propriétés de durabilité améliorées. La CIC peut être utilisée comme technique alternative d'élaboration de revêtement dur si le substrat à revêtir constitue une partie voire l'entièreté du conteneur.

La poudre de Norem02 a été frittée pendant 3 heures à  $1100^{\circ}\text{C}$  et 120 MPa dans un conteneur en 304L. La microstructure se compose principalement d'austénite où sont dispersés de fins carbures de chrome de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}$ ) ainsi qu'une faible quantité de ferrite. Malgré une densité mesurée de 100% caractéristique d'un frittage complet, la microstructure de la poudre initiale est toujours visible après le procédé CIC.

Cependant, une microstructure présentant plus de défaut et des carbures globulaires s'est formée entre les anciennes particules de poudre.

Une zone de transition a été révélée à l'intérieur du Norem02, à proximité de l'interface avec le 304L. Dans cette zone, la microstructure est formée d'une matrice duplex (austénitique / ferritique) et principalement de carbures globulaires de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ .

Afin d'étudier les transformations de phase et les mécanismes de densification de la poudre de Norem02, des cycles HIP interrompus à différentes températures (de  $800$  à  $1100^{\circ}\text{C}$ ) ont été réalisés. Les évolutions microstructurales du cœur de l'échantillon et de la zone d'interface avec le conteneur ont été étudiées par des observations optiques, des analyses MEB et EBSD couplées à des caractérisations par diffraction des rayons X. Un test de frittage sous vide sans aucune pression appliquée a également été réalisé, afin de comprendre l'influence de l'application de la pression sur les transformations de phases.

L'ensemble des résultats a permis d'améliorer sensiblement la compréhension des phénomènes de densification ainsi que l'influence des différents paramètres de frittage sur la microstructure finale du matériau fritté. Des résultats préliminaires ont été obtenus concernant les performances tribologiques et mécaniques du matériau. Ces derniers indiquant une amélioration des performances par rapport au procédé d'élaboration initial sur les tests effectués.

**Title :** Microstructural evolutions during Hot isostatic Pressing (HIP) of a high carbon steel and influence on the durability properties: from powder to sintered material

**Keywords :** Hot Isostatic Pressing (HIP), densification mechanism, Norem02, hardfacing coating

**Abstract :**

Fe-Cr-C alloys are frequently used as hard coating coatings for nuclear valves in pressurized water reactors (PWRs), due to their good mechanical resistance and corrosion. The Norem02 alloy (Fe - 25% Cr - 4% Ni - 4% Mn - 4% Si - 2% Mo) is one of the most promising candidates. Hardfacing coatings are typically deposited by a plasma transferred arc welding (PTAW) process, which results in a coarse and heterogeneous microstructure, exhibiting unsatisfactory wear resistance properties, mainly at high temperature. In the present study, Norem02 is developed by Hot Isostatic Compression (CIC), a pressure assisted sintering technique where a powder is placed in a plastically deformable container under sintering conditions. This results in the development of dense materials with a fine-grained microstructure and improved durability properties. CIC can be used as an alternative hard coating technique if the substrate to be coated forms part of the container.

The Norem02 powder was sintered for 3 hours at 1100 ° C and 120 MPa in a 304L container. The microstructure consists mainly of austenite in which chromium carbides of the M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> type (M = Cr, Mn, Mo) are dispersed as well as a small amount of ferrite. Despite a measured density of 100% characteristic of complete sintering, the microstructure of the initial powder is still visible after the CIC process. However, a more defective microstructure and globular carbides formed between the old powder particles.

A transition zone was revealed inside the Norem02, near the interface with the 304L. In this zone, the microstructure is formed of a duplex matrix (austenitic / ferritic) and mainly of globular carbides of the M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> type.

In order to study the phase transformations and the densification mechanisms of the Norem02 powder, interrupted HIP cycles at different temperatures (from 800 to 1100 ° C) were carried out. The microstructural evolutions of the volume and of the interface zone were studied by optical observations, SEM and EBSD analyzes coupled with characterizations by X-ray diffraction. A vacuum sintering test without any applied pressure was also carried out, in order to understand the influence of the application of pressure on phase transformations.

All the results made it possible to begin understanding the phenomena of densification as well as the influence of the various sintering parameters on the final microstructure of the material. Preliminary results were obtained concerning the tribological and mechanical performances of the material. These indicate an improvement in performance over the initial development process.