



HAL
open science

Influences du procédé d'atomisation et du matériau précurseur sur les mécanismes de compaction et les propriétés métallurgiques de pièces élaborées par CIC

Benoît Fleischmann

► **To cite this version:**

Benoît Fleischmann. Influences du procédé d'atomisation et du matériau précurseur sur les mécanismes de compaction et les propriétés métallurgiques de pièces élaborées par CIC. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCA006 . tel-03790295

HAL Id: tel-03790295

<https://theses.hal.science/tel-03790295>

Submitted on 28 Sep 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'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE A L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT MONTBELIARD

Ecole doctorale n° 37

Sciences pour l'ingénieur et microtechniques

Doctorat de Sciences des matériaux

Par

M. Fleischmann Benoît

**Influences du procédé d'atomisation et du matériau précurseur sur les mécanismes de compaction
et les propriétés métallurgiques de pièces élaborées par CIC.**

Thèse présentée et soutenue à Sevenans, le 31/05/2022.

Composition du Jury :

| | | |
|--------------------------------|--|----------------------|
| Mme Bouvier Salima | Professeur des Universités, UTC, Compiègne | Présidente |
| M. Hascoet Jean-Yves | Professeur des Universités, Ecole centrale, Nantes | Rapporteur |
| M. Laheurte Pascal | Professeur des Universités, Université de Lorraine, Metz | Rapporteur |
| M. Chateau-Cornu Jean-Philippe | Professeur des Universités, Université de Bourgogne, Dijon | Directeur de thèse |
| M. Dembinski Lucas | Maitre de conférences, UTBM, Sévenans | Codirecteur de thèse |
| M. Henry Didier | Directeur Setforge Engineering, L'Horme | Directeur Industriel |
| M. Bigot Régis | Professeur des Universités, Arts et Métiers, Metz | Invité |
| M. Gyss Olivier | Ingénieur R&D Setforge, Bouzonville | Invité |

*"En essayant continuellement, on finit par réussir.
Donc : plus ça rate, plus on a de chance que ça marche."*

Proverbe Shadok, Jacques Rouxel

"The only source of knowledge is experience."

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans une étroite collaboration entre l'entreprise Setforge Bouzonville (anciennement Manoir Bouzonville) et le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB). La complémentarité des savoirs et savoir-faire m'a permis d'atteindre les objectifs fixés et de parfaire mes connaissances scientifiques dans plusieurs domaines.

Je voudrais remercier les membres du jury qui ont acceptés d'évaluer cette thèse. Un grand merci au Professeur Jean-Yves Hascoet et au Professeur Pascal Laheurte d'avoir accepté de rapporter mes travaux. Je tiens également à remercier la Professeur Salima Bouvier d'avoir accepté d'être examinatrice de ma thèse.

Je remercie mon directeur de thèse, Pr Jean-Philippe Chateau-Cornu, pour sa confiance, ses conseils avisés tout au long de ces années. Il a toujours été à l'écoute de mes nombreuses questions et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils m'ont permis d'apprendre à faire le lien entre les simulations et les phénomènes observés afin de mieux les assimiler. Sans oublier ses différentes relectures méticuleuses pour les articles et ce mémoire qui m'a sans aucun doute permis de préciser mon propos.

Je remercie ensuite Lucas Dembinski, co-directeur de ma thèse, pour toute la bienveillance qu'il a eue en tant qu'étudiant ingénieur puis doctorant. L'autonomie qu'il m'a laissée, me permettant de développer mes compétences dans la gestion de projet dans sa globalité (devis, commande, gestion de budget...), ainsi que ses nombreuses relectures qui m'ont permis d'être plus vigilant au niveau orthographe et syntaxe.

En parallèle et en complément de cet encadrement académique, je tiens à remercier M. Didier Henry, Directeur industriel de ma thèse à Setforge Bouzonville, pour le regard neuf qu'il m'a apporté durant cette dernière année de doctorat grâce à ses différents retours d'expériences.

Je remercie chaleureusement Pr Régis Bigot, qui a été mon directeur industriel du temps de Manoir Bouzonville, à l'initiative de ces travaux de recherche, pour la confiance qu'il m'a accordée, ses conseils avisés et ses retours d'expériences pertinents et percutants, pour la méthode de travail et d'organisation qu'il m'a permis d'acquérir ainsi que les différentes méthodes pour la gestion des réunions.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers les collègues grâce à qui ce travail a été possible. Ainsi, je pense à Olivier Gyss, Ingénieur à Setforge Bouzonville, pour le suivi et les conseils qu'il m'a apportés durant ces années. Les connaissances et astuces qu'il m'a apportées en métallurgie, sur les différents logiciels tels que CATIA ou Forge et aussi sur les différentes méthodes pour la présentation des résultats.

Je remercie M. Victor Bordereau, métallurgiste de Setforge Bouzonville, pour toutes ses recommandations sur les analyses métallurgiques et traitements thermiques qui ont été réalisés. Je remercie aussi M. Marc Borsenberger, Docteur Ingénieur de Setforge Bouzonville, pour tous ses conseils sur mes différents travaux et la rédaction de ce mémoire.

Un grand merci à Yoann Danlos, Ingénieur de recherche au laboratoire ICB, pour toutes les connaissances qu'il m'a apportées sur l'atomisation et la caractérisation des poudres ainsi que pour toutes ses recommandations sur les différentes expériences réalisées, ou qui ont été envisagées dans cette thèse. Encore un grand merci à toutes ces personnes qui ont encadré ma thèse pour les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que pour leurs remarques qui sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail.

Je souhaite également remercier les deux stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler :

Camille Ruiz avec qui j'ai travaillé sur le dimensionnement et préparatif d'une installation industrielle pour la préparation de la poudre ainsi que la réalisation de pièces par CIC sur le site de Bouzonville, pour nos relations de travail et sa curiosité pour cette thématique.

Frédérique Damie, que j'ai eu le plaisir d'encadrer pour son projet de fin d'étude d'ingénieur au sein de laboratoire ICB. Pour l'excellente ambiance de travail et les différents conseils de management qu'elle m'a donnés. Ses travaux ont permis d'étudier l'influence de la mise au vide sur les pièces réalisées par CIC et d'identifier les procédures à suivre afin de garantir une qualité de pièces la meilleure possible.

Un grand merci à M. Jaafar Ghanbaja de l'institut Jean Lamour, pour toutes les analyses MET qu'il a réalisés, ainsi que pour tous ses conseils sur les analyses chimiques.

Je remercie aussi M. Mohammad Arab Pour Yazdi, docteur ingénieur de l'institut FEMTO-ST, pour toutes les analyses EBSD qu'il a réalisés pour ma thèse.

Je souhaite remercier M. Pierre Bertrand, ingénieur de recherche au laboratoire ICB pour son soutien inébranlable et le regard critique qu'il m'a poussé à avoir sur les méthodes d'analyses que j'appliquais ainsi que sur les résultats obtenus. Il m'a aussi appris à être plus rigoureux dans mon discours lors de la présentation de mes différents résultats.

Je remercie Christian Adam, responsable technique de la plateforme TITAN ainsi que Charles Bernage, Ingénieur d'étude du laboratoire, pour toutes les recommandations techniques qu'ils ont pu m'apporter dans la préparation de mes différents conteneurs. Je remercie

aussi Sophie Laprade pour son aide au niveau administratif au cours de ces trois années. Un grand merci à Alicia, Amela, Aymeric, Émile, Franck, Laura et Lucille, mes collègues doctorant(e)s et docteur(e)s du laboratoire pour nos discussions scientifiques et le bon esprit de camaraderie.

Une thèse est une grande aventure « solitaire », mais toujours bien entourée. Je remercie vivement mes amis, Mathieu, Anthony, Tanguy, Loic, Renan et Marine pour les longues parties de gaming, leur soutien et tous leurs conseils durant toutes ces années. Un grand merci à François, Erwan, Manon, Marie-Laure, Mathias, Raphaël, Julia, Pierre, Manon, Baptiste, Angeline, Florica, Aurélie et Anna, ma famille étudiante pour leurs soutiens, tous les moments passés ensemble et leurs éternelles questions : « tu en es où ? », « quand est-ce que tu soutiens ? », ainsi que leurs précieuses recommandations.

La thèse est une aventure unique, intellectuelle, personnelle, mais aussi surtout familiale. A ce titre, je tiens à remercier mes parents, mon frère ainsi que l'ensemble des membres de ma famille pour leurs soutiens, leurs encouragements ainsi que leur bienveillance dans l'accomplissement de ce projet dans un domaine bien éloigné du leur.

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introduction | 1 |
| 2 | Bibliographie | 7 |
| 2.1 | Compaction Isostatique à Chaud. | 8 |
| 2.1.1 | Phénoménologie. | 8 |
| 2.1.2 | Influence du matériau précurseur. | 15 |
| 2.1.3 | Conteneurs. | 17 |
| 2.1.4 | Préparation des conteneurs et compaction. | 23 |
| 2.2 | Procédés de fabrication des poudres métalliques. | 25 |
| 2.2.1 | Procédés existants. | 25 |
| 2.2.2 | Atomisation gazeuse. | 29 |
| 2.3 | Conclusion | 45 |
| 3 | Techniques & Méthodes | 47 |
| 3.1 | Préparation des échantillons. | 48 |
| 3.1.1 | Echantillonnage des poudres. | 48 |
| 3.1.2 | Prélèvement des éprouvettes. | 48 |
| 3.1.3 | Préparation métallographique. | 50 |
| 3.2 | Caractérisation des poudres | 50 |
| 3.2.1 | Granulométrie Laser | 50 |
| 3.2.2 | Imagerie et morphologie des poudres | 51 |
| 3.2.3 | Ecoulement | 52 |
| 3.2.4 | Masse volumique | 53 |
| 3.2.5 | Angle de repos | 54 |
| 3.3 | Observations et analyses chimiques | 55 |
| 3.3.1 | Analyse de taille de grains | 55 |
| 3.3.2 | MEB / EDS / EBSD | 55 |
| 3.3.3 | Analyses XPS | 56 |
| 3.3.4 | Analyses par DRX | 56 |
| 3.3.5 | Analyses du taux d'oxygène | 57 |
| 3.3.6 | Analyses par Spectroscopie Raman | 57 |
| 3.3.7 | Analyses au MET / STEM | 59 |
| 3.4 | Synthèse | 60 |
| 4 | Caractérisation des poudres | 61 |
| 4.1 | Alliage 316L | 62 |
| 4.2 | Présentation des lots de poudres | 63 |
| 4.2.1 | Granulométrie | 63 |
| 4.2.2 | Composition chimique | 66 |
| 4.2.3 | Morphologie des particules de poudre | 66 |
| 4.2.4 | Porosité | 71 |
| 4.2.5 | Taux d'oxygène | 73 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2.6 | Taille de particules et taux d'oxygène | 76 |
| 4.2.7 | Analyses de phases | 90 |
| 4.3 | Modélisation du taux d'oxygène | 96 |
| 4.4 | Conclusion | 103 |
| 5 | De la poudre à la pièce | 105 |
| 5.1 | Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques. | 106 |
| 5.1.1 | Propriétés mécaniques des pièces. | 106 |
| 5.1.2 | Faciès de rupture. | 109 |
| 5.2 | Identification des nodules. | 111 |
| 5.2.1 | Observations. | 111 |
| 5.2.2 | Polissage électrolytique. | 111 |
| 5.2.3 | Analyses chimiques. | 113 |
| 5.3 | Cycles interrompus. | 118 |
| 5.4 | Oxydation du 316L. | 129 |
| 5.5 | Evolution des phases. | 133 |
| 5.6 | Evolution de la microstructure. | 136 |
| 5.7 | Conclusion | 138 |
| 6 | Lien entre la granulométrie et les propriétés des pièces | 139 |
| 6.1 | Influence de la granulométrie sur la densité relative. | 141 |
| 6.2 | Influence de la granulométrie sur les déformations. | 151 |
| 6.3 | Influence de la granulométrie sur les propriétés mécaniques. | 155 |
| 6.4 | Influence des conditions de remplissage sur les propriétés mécaniques. | 159 |
| 6.5 | Conclusion | 162 |
| 7 | Influence du post traitement d'hypertrempe | 163 |
| 7.1 | Le traitement d'hypertrempe | 164 |
| 7.2 | Evolution des carbures au cours du traitement thermique. | 165 |
| 7.3 | Evolution de la porosité au cours du traitement d'hypertrempe. | 173 |
| 7.4 | Influence de l'hypertrempe sur la taille de grains | 179 |
| 7.5 | Influence de l'hypertrempe sur les propriétés mécaniques | 181 |
| 7.6 | Conclusion | 183 |
| 8 | Conclusion & Perspectives | 185 |
| 8.1 | Conclusion | 186 |
| 8.2 | Perspectives | 189 |
| | Bibliographie | 203 |
| A | Annexes | 213 |

1

INTRODUCTION

Ce chapitre présente le procédé de Compaction Isostatique à Chaud et met en avant le contexte et les enjeux de cette thèse.

La Compaction Isostatique à Chaud (CIC ou HIP en anglais pour Hot Isostatic Pressing) est un procédé de densification de matériaux contenant initialement des pores. L'effet combiné d'un chauffage et d'une pression de gaz neutre permet d'éliminer les cavités. Ce procédé permet de traiter des pièces provenant de procédés comme la fonderie, l'usinage ou la fabrication additive contenant des défauts résiduels, leur conférant ainsi des propriétés mécaniques améliorées. Il permet aussi de réaliser des pièces par densification de poudre ainsi que l'assemblage par soudage diffusion pour diverses applications.

L'intérêt pour la réalisation de traitement sous haute pression date des années 1940 pour la fabrication de diamants synthétiques à partir de graphite. L'invention du procédé de CIC, quant à lui, remonte à 1955 avec la première installation à l'institut Battelle (États Unis) d'une enceinte permettant un traitement d'éléments de combustible nucléaire jusqu'à 830°C sous 69 MPa de pression de gaz neutre [1]. Cette installation avait pour objectif de souder par diffusion la gaine au combustible pour améliorer le contact thermique entre les deux éléments. Le procédé a progressivement été utilisé pour de nouvelles applications entre 1960 et 1980 avec la fabrication de pièces en béryllium, puis le traitement de carbures frittés, le traitement de pièces de fonderie puis le frittage d'alliages de plus en plus complexe (titane, superalliage...).

Depuis, les années 1990, la tendance est à l'augmentation des volumes traités (10t de pièces à chaque charge). Cette augmentation de volume s'accompagne d'une nette diminution des coûts, rendant le procédé attractif pour de nouvelles applications. Les pièces issues de CIC sont isotropes, homogènes et présentent une microstructure fine permettant d'obtenir des propriétés mécaniques équivalentes, voire supérieures aux propriétés mécaniques des matériaux forgés équivalents avec une amélioration de la résistance à la corrosion comme pour des aciers duplex (acier inoxydable austéno-ferritiques).

Les pièces issues de CIC sont ainsi de plus en plus demandées dans le nucléaire comme avec des pièces de bouclier du réacteur ITER [1], dans les installations de mines, carrières ou pour la mise en forme de métaux (pour les propriétés de ductilité et de résistance à la fatigue), dans l'aéronautique ou encore dans le secteur des énergies. La réalisation de pièces par CIC permet de concevoir des pièces complexes intégrant un certain nombre d'éléments (initialement indépendant) limitant ainsi le nombre de soudures et les risques de rupture.

L'augmentation des demandes de ce procédé en complément de pièces forgées a ainsi incité Manoir Bouzonville, devenu Setforge Bouzonville suite à son rachat en juin 2021, à s'intéresser à ce procédé. L'entreprise est spécialisée dans la réalisation de produits par estampage, c'est-à-dire la mise en forme par déformation plastique à chaud entre deux empreintes. Une ligne flexible de marteaux-pilons et de presses hydrauliques de grandes capacités permet la réalisation de petites et moyennes séries de pièces complexes pouvant aller jusqu'à une masse unitaire de 1500 kg.

Les premiers travaux sur ce procédé en partenariat avec le centre EXCALIBURE ont conduit d'une part à la création du projet FUI COMPO (projet COncption pour la Métallur-

gie des Poudres de conteneurs innovants soutenu par le Fonds Unique Interministériel) pour la conception des conteneurs et d'autre part à cette thèse CIFRE pour l'étude de l'influence de la poudre sur les propriétés des pièces réalisées par CIC. Cette thèse est réalisée avec l'entreprise Setforge Bouzonville et le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), département Procédés Métallurgiques, Durabilité, Matériaux (PMDM) équipes de Dijon (rattachées à l'Université de Bourgogne) et Sevenans (rattachées à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard).

Bien que la CIC soit un procédé connu, l'offre de poudre s'avère assez réduite. Ainsi, à défaut de pouvoir s'approvisionner en poudres dites "commerciales", il est nécessaire de fabriquer des poudres "spéciales". L'utilisation de telle poudre doit obligatoirement être couplée à une caractérisation fine ceci, dans le but de mettre en évidence les paramètres importants tels que la taille des particules, la densité apparente... qui vont influencer le procédé CIC et donc les propriétés des pièces finales. Les poudres utilisées en CIC étant produites par atomisation gazeuse, une caractérisation du procédé est nécessaire pour mieux comprendre les lois de fluidique qui régissent ce procédé.

Les microstructures obtenues par CIC confèrent au matériau des propriétés d'usage homogènes dans toute la pièce ainsi qu'une bonne contrôlabilité par examen non-destructif, notamment par ultrasons. Cependant, la qualité des microstructures obtenues, et donc les propriétés d'usage de la pièce finale, dépend de la qualité de la poudre. En effet, différentes caractéristiques de la poudre peuvent influencer la qualité du produit compacté :

- la granulométrie : une granulométrie étendue (généralement 0-500 μm) permet une meilleure densité tassée lors du remplissage du conteneur (les espaces disponibles entre les plus grosses particules étant comblés par les plus fines), donc un chemin de compaction plus court vers une densité totale.
- la morphologie : en raison des interactions possibles entre les particules lors de l'atomisation, différents défauts de sphéricité peuvent être observés tels que des particules aplanies, des particules déformées ou encore des particules bipolaires (choc entre deux particules juste avant la solidification).
- la présence de porosité occluse : du gaz d'atomisation peut être emprisonné à l'intérieur même des particules.
- l'oxydation : une couche d'oxyde natif se forme inévitablement à la surface des particules. L'oxyde étant alors piégé dans le produit final, il est nécessaire de limiter ce phénomène et donc de l'analyser pour mieux comprendre les phénomènes induits.

Tous ces défauts peuvent nuire à la qualité du remplissage des conteneurs et à la santé matière des pièces obtenues. Une faible densité tassée lors du remplissage, due à une granulométrie inadaptée et/ou à une mauvaise coulabilité de la poudre, rend plus difficile la conception de conteneurs par simulation, l'écart entre la forme visée et la forme réelle

étant proportionnel au taux de rétreint en cours de compaction. Un conteneur conçu pour obtenir une pièce au plus proche des cotes finales pour une densité initiale donnée conduira à une pièce présentant des zones de sous-matière si la densité de remplissage est inférieure à celle désirée. Un remplissage inhomogène produira des distorsions de la pièce finale en plus de zones de sous-matière localisées. Ces défauts de remplissage peuvent conduire à une porosité résiduelle généralisée ou localisée qui nuit à la tenue mécanique de la pièce finale avec des sites d'amorçage de ruptures.

La présence de porosité occluse contribue à la mauvaise densité tassée au remplissage du conteneur dans le cas où les pores seraient remplis de vide (retassures). Si ces pores sont dus à l'emprisonnement de gaz lors de l'atomisation, ils ne seraient pas refermés lors de la compaction. En effet, en l'absence de dissolution du gaz, la pression à l'intérieur des pores augmentant avec la réduction du volume jusqu'à atteindre l'équilibre avec la pression extérieure appliquée, les pores diminueraient de volume, mais soumis à une pression interne élevée au sein de la pièce finale produisant des amorces à la rupture. Le cas d'une dissolution possible du gaz d'atomisation dans le métal conduirait à une pollution de ce dernier.

L'oxydation à la surface des particules est à l'origine de la coalescence des oxydes et à la formation d'inclusions piégées dans le produit fritté lors du cycle de compaction [2]. Les pièces issues de compaction présentent généralement des caractéristiques en traction similaires à celles obtenues sur le forgé. Cependant, une chute de l'énergie de rupture à basse température peut être constatée. Ces particules constituent des points d'amorçage de la rupture, et nuisent également à la recristallisation en agissant comme points d'ancrage pour les joints de grains, conduisant à une microstructure localement inhomogène.

Cette thèse sur l'Influence du procédé d'atomisation et du matériau précurseur sur les mécanismes de compaction et les propriétés métallurgiques des pièces élaborées par CIC a donc pour objectif de mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé d'atomisation sur les caractéristiques des poudres et l'influence de ces dernières sur les propriétés d'emploi du produit fritté.

Pour y répondre, ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

- **Chapitre 2 : bibliographie** : ce chapitre présente un état de l'art du procédé de compaction isostatique à chaud et des procédés d'atomisations.
- **Chapitre 3 : techniques & méthodes** : cette partie présente les différentes techniques et méthodes d'analyses utilisées dans cette thèse.
- **Chapitre 4 : caractérisation des poudres** : il est abordé ici, la caractérisation complète des différents lots de poudres, en particulier l'analyse et la modélisation du phénomène d'oxydation des particules de poudre ainsi que l'étude de l'influence du procédé d'atomisation sur les propriétés des poudres.

- **Chapitre 5 : de la poudre à la pièce** : ce chapitre se focalise sur l'influence des propriétés des poudres comme les oxydes et la composition chimique sur les pièces compactées.
- **Chapitre 6 : lien entre la granulométrie et les propriétés des pièces** : l'influence de la granulométrie sur la densité tassée, sa modélisation ainsi que son influence sur les propriétés mécaniques des pièces frittées sont présentées dans cette partie.
- **Chapitre 7 : influence du post traitement d'hypertrempe** : dans ce chapitre, une étude de l'influence du post traitement et notamment du traitement thermique d'hypertrempe sur les pièces en aciers 316L issues de compaction et traitée.

2

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre présente les différents concepts et procédés utilisés dans cette thèse.

Contents

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Compaction Isostatique à Chaud. | 8 |
| 2.1.1 | Phénoménologie. | 8 |
| 2.1.2 | Influence du matériau précurseur. | 15 |
| 2.1.3 | Conteneurs. | 17 |
| 2.1.4 | Préparation des conteneurs et compaction. | 23 |
| 2.2 | Procédés de fabrication des poudres métalliques. | 25 |
| 2.2.1 | Procédés existants. | 25 |
| 2.2.2 | Atomisation gazeuse. | 29 |
| 2.3 | Conclusion | 45 |

2.1 Compaction Isostatique à Chaud.

La compaction isostatique à chaud (CIC ou HIP en anglais pour Hot isostatique Pressing) est un procédé de densification de matériaux par application de hautes température et pression. Ce procédé est aussi utilisé pour le traitement de finition de pièces issues de fonderie ou de fabrication additive (fusion laser sur lit de poudre, fusion par faisceaux d'électrons...) qui présentent des défauts résiduels. Mais ce procédé est surtout un procédé de fabrication à part entière. Le matériau précurseur sous forme de poudre est placé dans une enveloppe étanche appelée conteneur. Ce conteneur est soumis ensuite à un traitement thermique sous pression isostatique qui est appliqué par l'intermédiaire d'un gaz neutre le tout dans une enceinte (Figure 2.1). Le fait d'utiliser un matériau pulvérulent permet la réalisation de pièces aux plus proches de la forme finale (near net shape) possédant une densité élevée. La particularité est d'avoir une microstructure fine, isotrope et homogène assurant ainsi des propriétés mécaniques plus élevées que pour les pièces issues de procédés conventionnels comme la forge par exemple.

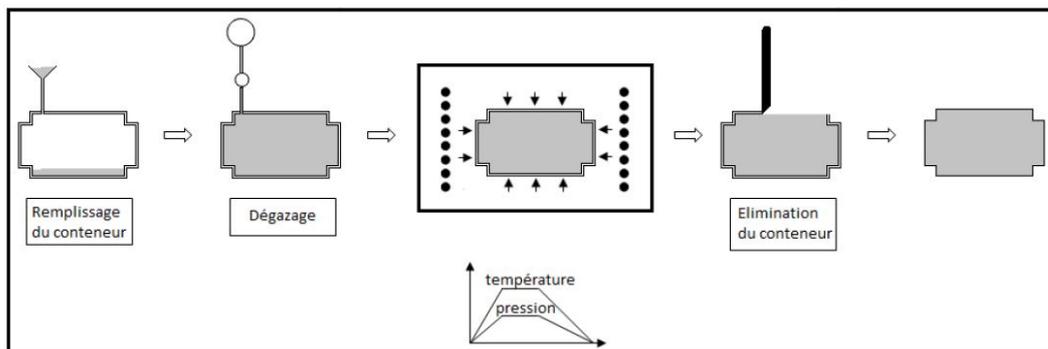


FIGURE 2.1 – Schéma du procédé de compaction isostatique à chaud et ses différentes étapes [3].

2.1.1 Phénoménologie.

2.1.1.1 Phénomènes de Densifications.

Lors de la densification d'une pièce, différents mécanismes peuvent être observés (Figure 2.2) :

- Un réarrangement des particules de poudre
- Une déformation viscoplastique
- Des phénomènes de diffusions

Le réarrangement des particules de poudre se produit par glissement des particules les unes sur les autres. Ce phénomène est principalement présent lors du remplissage du

conteneur et lors du dégazage (mise au vide des conteneurs avant fermeture pour limiter la quantité de gaz emprisonné dans la pièce). D'après Xu et McMeeking [4], ce phénomène est aussi présent au début de la compaction. La pression appliquée sur le conteneur et les contraintes de dilatation dues à la température provoque un réarrangement de la poudre.

Lorsque la pression et la température deviennent suffisamment importantes, les particules de poudre vont subir des déformations plastiques à leurs interfaces. Ces déformations vont permettre une diminution de la taille des cavités présentes entre les particules et permettre ainsi la densification du matériau. La diminution des discontinuités dans la matière va provoquer une diminution rapide des contraintes locales et l'établissement d'un écoulement viscoplastique. Lorsque la majorité des pores se sont refermés, les phénomènes de fluage par montée des dislocations deviennent négligeables devant les phénomènes de fluage par diffusions.

La température appliquée à la matière va permettre l'activation des phénomènes de diffusion. Les surfaces des particules encore exposées vont pouvoir réagir avec l'atmosphère résiduelle tant que la densification n'est pas complète. Des réactions d'oxydations peuvent alors avoir lieu. L'oxygène étant le composé limitant, les oxydes formés vont évoluer vers une forme stable dans les conditions de température et pression.

Avec la fermeture des cavités et les évolutions physico-chimiques présentées précédemment, les surfaces de particules vont se transformer en interfaces qui peuvent être assimilées à des joints de grains. Des pores et de fines inclusions peuvent encore être présents dans ces interfaces. Les conditions appliquées (température, pression et temps de maintien) vont permettre une diffusion des joints de grains qui vont pouvoir franchir ces obstacles et permettre l'homogénéisation de la matière [1, 5–8].

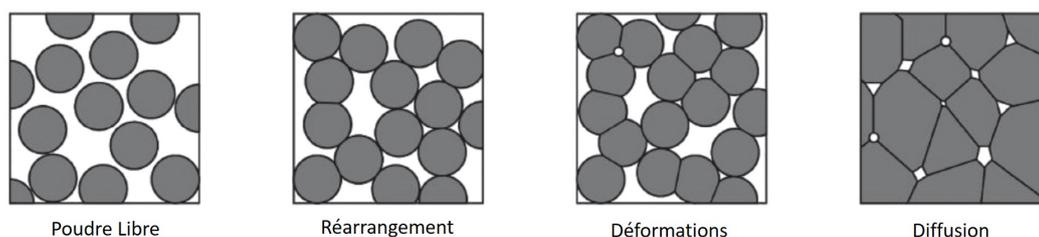


FIGURE 2.2 – Schéma des différentes étapes de densification d'une poudre en frittage sous charge [9].

Ces différentes étapes sont illustrées par la Figure 2.3 qui présente l'évolution du diamètre d'un conteneur rempli de poudre durant un cycle de compaction. La compaction isostatique à chaud permet une augmentation de la densité du matériau qui passe d'environ 70 % (densité relative de la poudre) à une densité de 100 % (matériau dense). Cette évolution de la densité entraîne une diminution du volume de l'ordre de 30 % [10].

Différents abaques présents dans la littérature présentent les domaines de prédominance des comportements élastique, viscoplastique et de diffusion en fonction de la pression et de la température, comme le montre la Figure 2.4 [11]. Ces abaques, couplés à des modèles

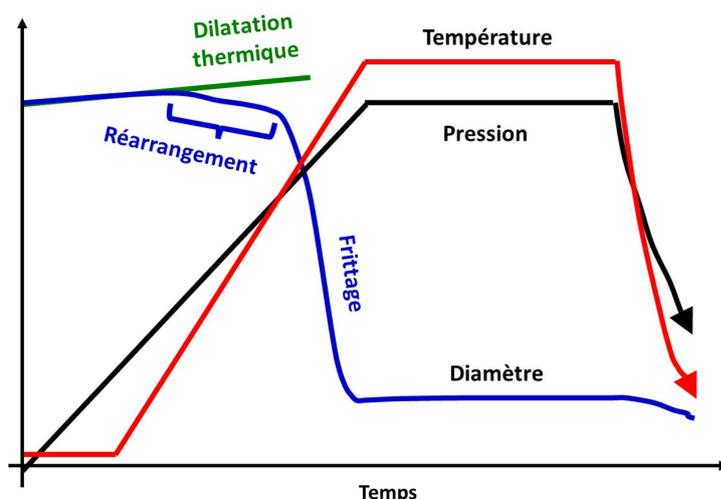


FIGURE 2.3 – Mesure in situ de la réduction de diamètre d'un conteneur rempli de poudre d'acier inoxydable [1].

de simulation, permettent de déterminer les phases de déformation et de diffusion lors d'un cycle de compaction en fonction de la densité du matériau précurseur comme présenté sur la Figure 2.5 [8].

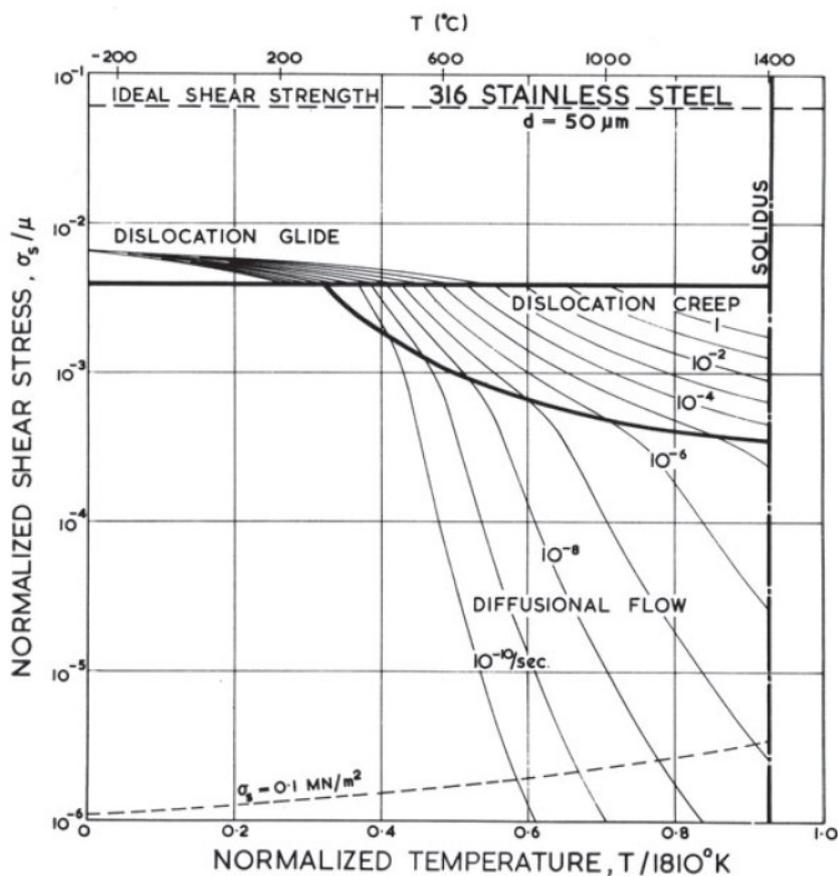


FIGURE 2.4 – Carte de déformation du 316L en fonction de la contrainte et de la température pour une taille de grains de $50 \mu m$ (μ : module de cisaillement) [12].

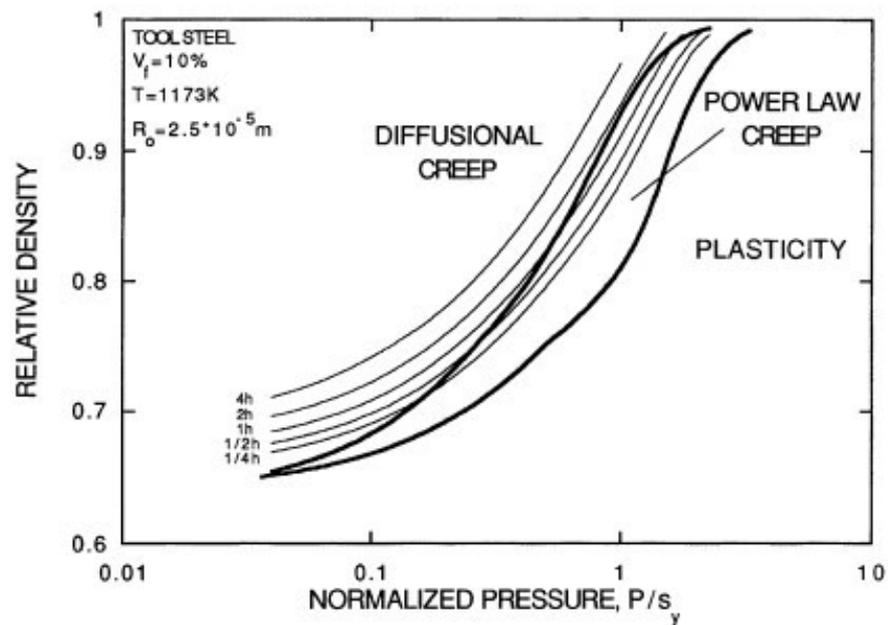


FIGURE 2.5 – Carte de densification par compaction isostatique à chaud d’un acier à outil en fonction de la pression appliquée et de la densité relative à une température donnée [8].

2.1.1.2 Comportement macroscopique.

Les études de Essa et al. [13] et Delaey [8] montrent que dans certaines conditions, la déformation du conteneur n’est pas isotrope. Des différences notables ont pu être constatées entre les déformations axiales et les déformations radiales dans le cas de pièces cylindriques. Cependant Yuan et al. [14] et Besson et Abouaf [15] montrent dans leurs travaux que les pièces cylindriques ont une contraction isotrope lorsque leurs facteurs de forme (rapport diamètre/hauteur) sont proches de 1.

Selon Li et al. [16] et Govindarajan et Aravas [7], ce phénomène est lié au développement d’un front de densification au sein de la pièce lors de sa compaction (Figure 2.6). D’après Li et al. [16] et Olevsky et Skorohod [17], ce front de densification se forme lorsque la température n’est pas uniforme dans la pièce. Il se propage de la surface de la pièce vers son cœur. Une densité et une déformation non-uniforme sont alors obtenues. Selon Li et al. [16], si le rapport entre le temps requis pour que la chaleur diffuse et le temps requis pour atteindre une densification complète est supérieur à 1, alors un front de solidification se forme. Si le rapport est inférieur à 1, la densification est uniforme.

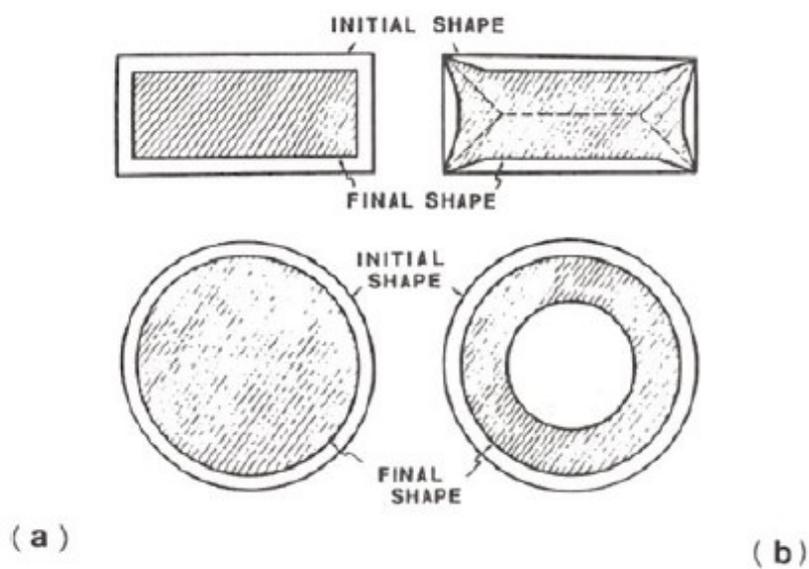


FIGURE 2.6 – Influence de l'uniformité du champ de température sur la forme finale d'une pièce en CIC : a) Densification uniforme ; b) Avec front de densification [16].

2.1.1.3 Influence des principaux paramètres de compactions.

Influence de la pression.

Les travaux de Liu et al. [6] mettent en évidence l'importance de la pression dans le phénomène de compaction et la différence de densité qui peut être obtenue comme le montre la Figure 2.7.

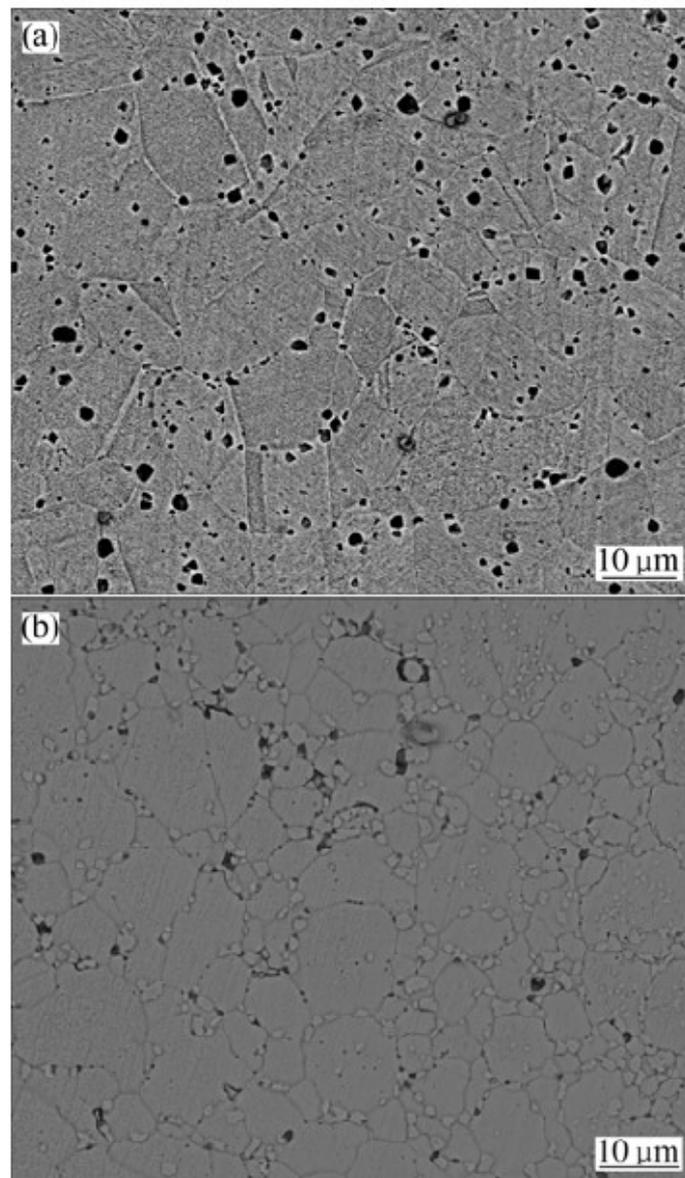


FIGURE 2.7 – Influence de la pression appliquée sur la porosité résiduelle d'un acier inoxydable obtenu par CIC à 1030°C : a) 60 MPa; b) 100 MPa [6].

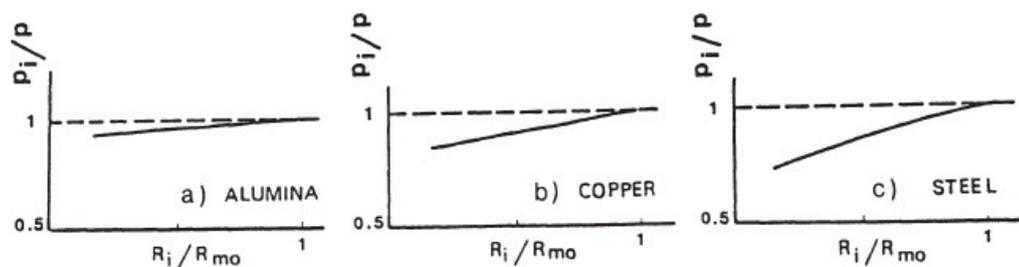


FIGURE 2.8 – Evolution du ratio des pressions intérieur/extérieur en fonction du matériau et du ratio des rayon intérieur/rayon extérieur : a) Alumine (150 MPa à 1350°C); b) Cuivre (150 MPa à 550°C); c) Acier (150 MPa à 1150°C) [18].

Atkinson et Davies [19] montrent que les températures mises en jeu lors d'un cycle de compaction permettent de limiter le grossissement des grains ainsi que la diffusion des impuretés. Ils montrent aussi que le phénomène de compaction est contrôlé par un certain nombre de facteurs liés au procédé (température, pression, temps de maintien), mais aussi au matériau (taille des particules, constante de diffusion, porosité).

D'après les travaux de Wadley et al. [20], la pression appliquée dans le four de compaction est supérieure à la pression appliquée sur la poudre. D'après lui, le matériau du conteneur présentant une limite élastique équivalente ou supérieure à celle de la poudre, ce dernier supporterait une partie de la pression qui ne serait alors pas transmise à la poudre. Des travaux ont montré que cette différence de pression dépend de l'épaisseur et du matériau de ce dernier comme le montre la Figure 2.8 [18].

Influence de la température.

Van-Nguyen et al. [21] ont mis en évidence l'importance de la température dans l'enceinte de CIC. Si la température est homogène en surface du conteneur, un gradient de température peut apparaître entre l'intérieur et l'extérieur de la poudre du fait du faible coefficient de transfert thermique des milieux poreux. La zone extérieure étant plus chaude, cette dernière va se densifier plus rapidement que l'intérieur et former un front de solidification.

D'autres travaux ont montré que la vitesse de montée en température impactait directement la pièce [15, 18]. En effet Besson et Abouaf [15] ont montré qu'un chauffage lent favorise la formation d'une peau sur la surface interne du conteneur. Le conteneur se comportant alors comme un conteneur à forte épaisseur, des déformations importantes peuvent être observées sur les pièces post-CIC. À l'inverse, une vitesse trop rapide est la source d'un gradient de vitesse de compaction induisant des contraintes résiduelles dans la pièce post-CIC d'après Li et al. [18].

Différentes conditions de compaction sont recommandées pour les différents matériaux comme montrés dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Températures et pressions usuellement utilisées pour la CIC de différents matériaux [19].

| | Point de fusion T _m [°C] | Température de compaction [°C] | Pression de compaction [MPa] |
|--------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------------|
| Aluminium et alliages | 660 | 500 | 100 |
| Cuivre et alliages | 1083 | 800-950 | 100 |
| Superalliages | 1453 | 1100-1280 | 100-140 |
| Acier | 1536 | 950-1160 | 100 |
| Titane et alliages | 1670 | 920 | 100 |

2.1.2 Influence du matériau précurseur.

Comme montré par les travaux de Atkinson et Davies [19], le matériau précurseur peut influencer les phénomènes de compaction. Deux paramètres sont principalement identifiés dans la littérature : une variation de la densité au sein du conteneur et le taux d'oxygène.

2.1.2.1 Influence de la densité de la poudre.

Différents phénomènes de ségrégation peuvent avoir lieu lors du remplissage du conteneur et entraîner des variations locales de la densité de la poudre [22] :

- Ségrégation mécanique : les particules les plus fines passent entre les plus grosses. Les particules les plus fines vont se retrouver au fond du conteneur et les plus grosses particules au-dessus.
- Effet de trajectoire : lors d'une chute de particules sur un tas de poudre, les contraintes de friction entre les particules et le tas sont d'autant plus importantes que les particules sont petites. On retrouvera donc généralement les particules fines au centre du tas et les plus grosses en périphérie.
- La Fluidisation : les particules fines ont la capacité de rester en suspension pendant longtemps, alors que les plus grosses particules vont rapidement se déposer.

Comme illustré sur la Figure 2.9 par les travaux de Van-Nguyen et al. [21], ces phénomènes de ségrégation entraînent la plupart du temps des variations locales de la densité de la poudre dans la pièce. Toutes les zones de la pièce ne vont donc pas se comporter et se compacter de la même façon lors du processus de compaction. Les déformations ne seront pas homogènes.

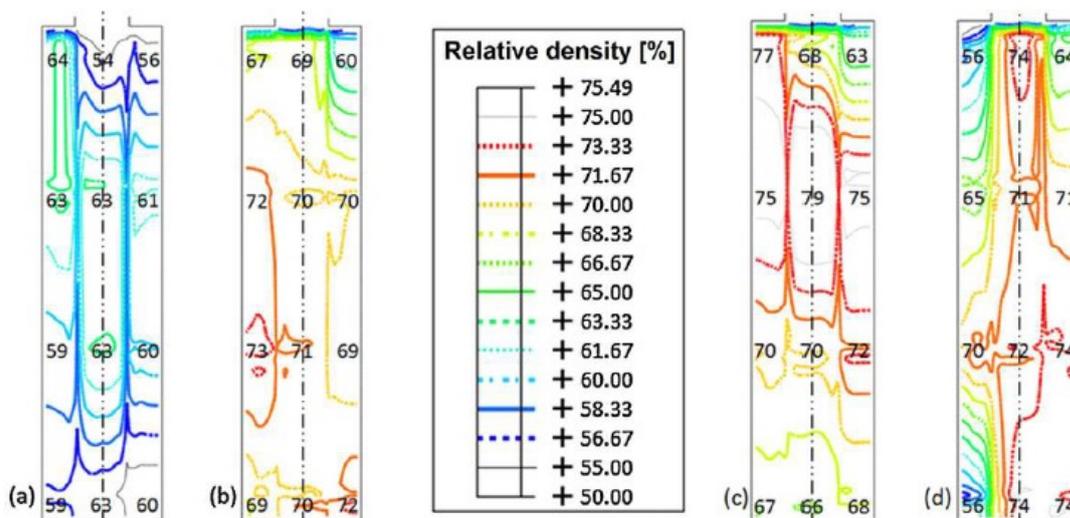


FIGURE 2.9 – Densité relative en section transversale d’un conteneur cylindrique : a) remplissage en 2 fois + 10 min de vibration à 40 Hz ; b) remplissage en 2 fois + 10 min de vibration à 75 Hz ; c) remplissage en 5 fois + 10 min de vibration à 75 Hz ; d) remplissage en 5 fois + 2 min de vibration à 75 Hz + 6000 tapes horizontales [21].

Les études complémentaires présentées en annexes A, ont permis de mettre en place le protocole de remplissage suivant pour limiter les phénomènes de ségrégation :

- Remplissage des conteneurs à l’aide d’une trémie vibrante pour limiter les effets de trajectoires.
- Les phases de remplissages et de vibration sont alternées toutes les 2 minutes pour limiter les phénomènes de ségrégation à des couches d’environ 1 cm d’épaisseur.
- Augmentation puis diminution progressive de la fréquence de vibration pour limiter les phénomènes dus à la fluidisation du tas de poudre et obtenir une densité tassée la plus élevée possible.

2.1.2.2 Influence du taux d’oxygène.

Différentes recherches [2, 23, 24] ont mis en évidence que le taux d’oxygène de la poudre n’a pas d’influence sur le phénomène de densification de la pièce. Ils ont cependant montré que le taux d’oxygène impacte directement les propriétés mécaniques des pièces de CIC. En effet, l’oxygène va former des oxydes au sein de la pièce qui va influencer la microstructure de cette dernière. La variation du taux d’oxygène n’a pas d’influence sur la contrainte à la rupture, mais va fortement impacter le taux d’allongement et la résilience des pièces, comme démontré dans les travaux de Cooper et al. [2] où la résilience du matériau compacté augmente avec la diminution du taux d’oxygène (Figure 2.10). Les mécanismes responsables de ces évolutions restent cependant à identifier.

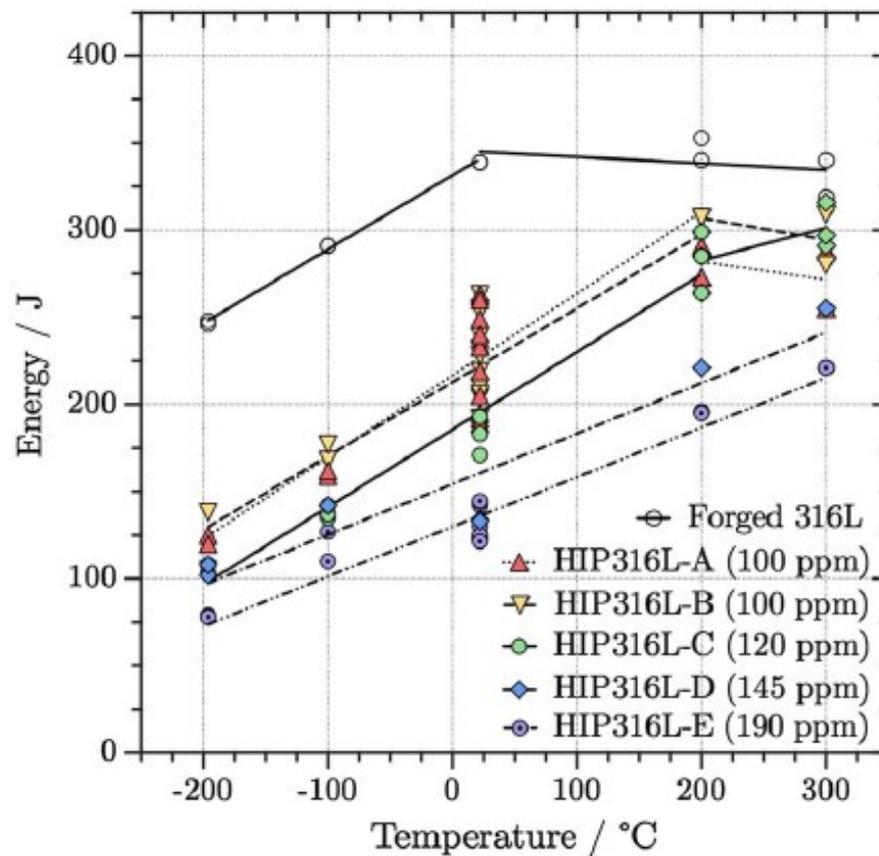


FIGURE 2.10 – Résultats d'essai Charpy en fonction de la température pour 5 lots d'acier 316L avec augmentation du taux d'oxygène et comparaison avec un échantillon forgé [2].

2.1.3 Conteneurs.

2.1.3.1 Matériau.

Différents matériaux sont utilisés pour la conception de conteneurs pour CIC. Dans le cas de poudres céramiques, les conteneurs sont principalement réalisés en verre [25, 26]. Les conteneurs pour poudres métalliques sont eux aussi réalisés en verre, mais peuvent être fabriqués en métal (acier inoxydable, austénitique et à bas carbone) [26, 27]. Ces derniers sont réalisés à partir de tôles ou/et de massif qui sont ensuite soudés [10].

Dans notre cas, nous nous concentrerons sur les conteneurs réalisés en métal. La littérature indique que le matériau utilisé pour le conteneur doit répondre à différentes exigences, à savoir :

- Etanchéité à haute pression [28].
- Posséder une bonne soudabilité [28].
- Posséder une bonne ductilité à basse température et température ambiante [28].
- Être compatible avec le matériau en poudre afin de ne pas avoir de réaction [26–28].

2.1.3.2 Morphologie.

Les travaux de Tsipunov et al. [28] et Garibov et al. [29] présentent différentes exigences pour la réalisation du conteneur pour permettre l'obtention de pièces viables. On peut lister les points suivants :

- Présenter une faible résistance à la contraction.
- Permettre la transmission de la pression de l'enceinte de compaction sur la poudre.
- Permettre une fabrication la plus simple possible.
- Assurer la préservation de la forme lors de la compaction.
- Prendre en compte les déformations anisotropes.

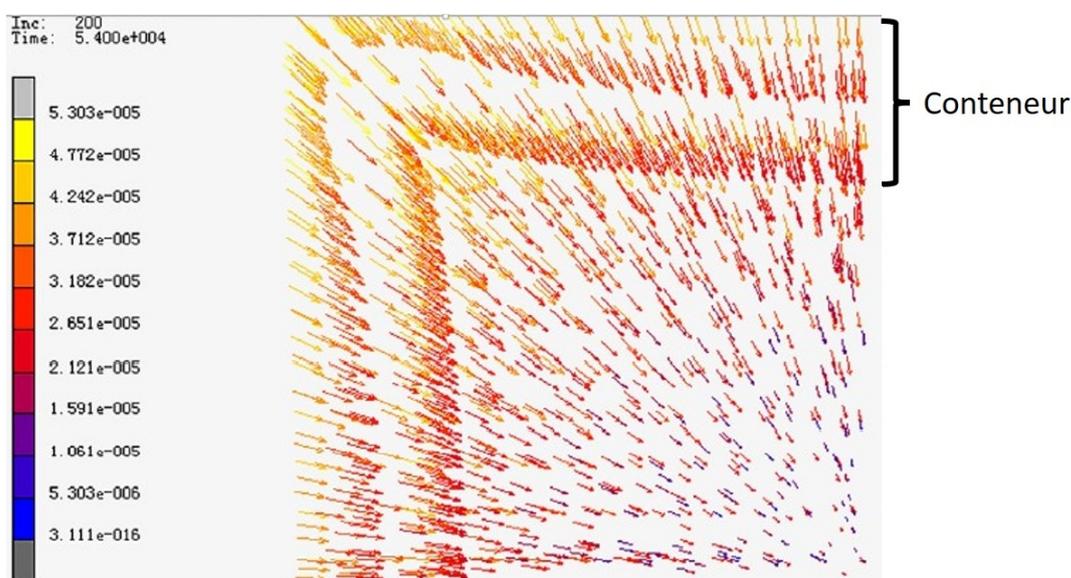


FIGURE 2.11 – Champ de vitesses d'une poudre (coin d'un conteneur cylindrique) en cours de compaction [30].

Comme le montre la Figure 2.11, une étude sur le comportement de la poudre lors de la compaction a mis en évidence la présence d'un effet de bord au voisinage d'une géométrie anguleuse [30]. Comme montrés sur la figure, les vecteurs d'écoulement sont normaux aux surfaces, sauf à proximité de la géométrie anguleuse. Il y a donc une variation des mécanismes de déplacement causée par le conteneur, ce qui entraîne des variations dans les déformations de ce dernier et donc des variations de la densification.

2.1.3.3 Parois.

Différentes épaisseurs de parois peuvent être utilisées pour la réalisation des conteneurs [20, 21]. Plus l'épaisseur des parois est importante, plus la paroi sera résistante, ce qui diminue les efforts transmis à la poudre pendant le cycle de compaction.

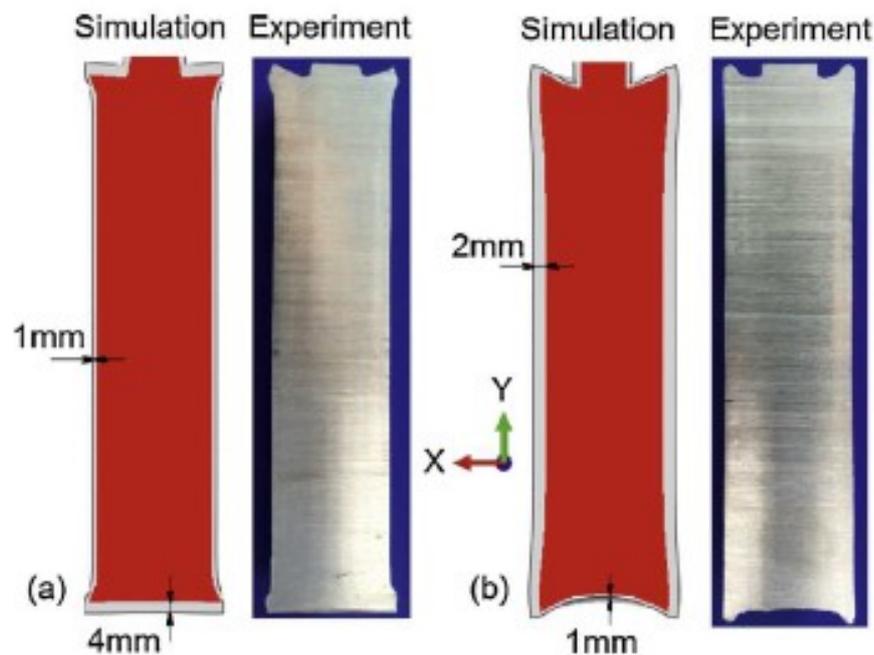


FIGURE 2.12 – Influence de l'épaisseur du conteneur sur la pièce finale avec une densité initiale homogène de 63 % : a) tube fin / fonds épais ; b) tube épais / fonds fins [21].

La forme de la pièce doit donc être prise en compte dans le choix des différentes épaisseurs du conteneur pour favoriser le phénomène de compaction tout en assurant la géométrie de la pièce finale. L'utilisation de parois de différentes épaisseurs va permettre de rigidifier certaines parties du conteneur et diriger les déformations sur d'autres parois moins épaisses (Figure 2.12). Cette méthode appelée « Selective Net Shape Method » ou « Déformation dirigée » est envisagée dans les travaux de Yuan et al. [14], Tsipunov et al. [28], Garibov et al. [29] avec l'ajout de raidisseurs sur certaines parties du conteneur comme l'illustre la Figure 2.13.



FIGURE 2.13 – a) Conteneur avec raidisseur : 1) Raidisseur ; 2) Membrane ; 3) Couverture. b) Raidisseur en fond de conteneur A) raidisseur [29].

2.1.3.4 Formes Complexes.

Comme le montre Wei et al. [31] dans leur étude, il est possible d'obtenir des pièces « Net Shape » aux géométries complexes en utilisant des noyaux ou inserts dans le conteneur, comme le montre la Figure 2.14. Ces inserts sont généralement réalisés en céramique [32], mais peuvent aussi être métalliques [33].

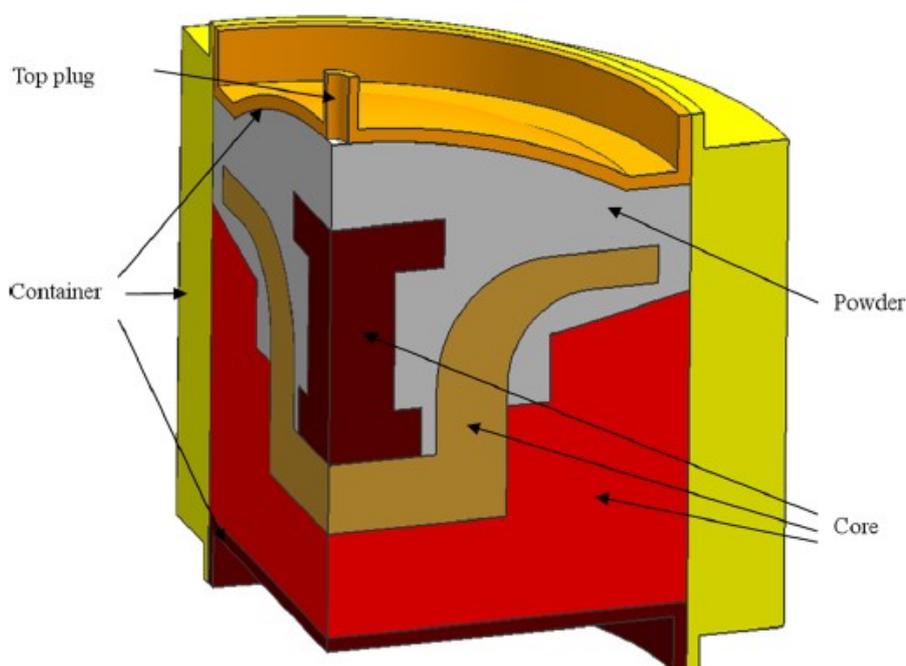


FIGURE 2.14 – Modèle 3D d'un moule de turbine avec noyaux (core) [31].

2.1.3.5 Soudures.

Comme évoqué auparavant (2.1.3.1), les conteneurs métalliques sont réalisés par soudage des parois. Tsipunov et al. [28] présentent dans leur article les exigences qui concernent les soudures, qui sont :

- L'étanchéité du conteneur dans les conditions de compaction.
- La limitation de l'apport de rigidité au conteneur.

Tsipunov et al. [28] constatent une déformation plus faible des conteneurs au niveau des soudures, ce qui impacte l'isotropie de la contraction. Dans le but de limiter les risques de ruptures du conteneur lors de la compaction ils préconisent de localiser les soudures en dehors des zones de déformation et des extrémités convexes comme le montre la Figure 2.15.

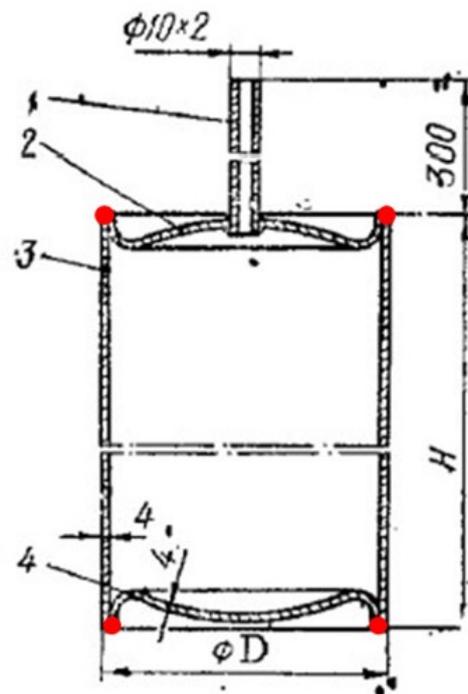


FIGURE 2.15 – Exemple de géométrie de conteneur mécanosoudé pour compaction isostatique à chaud visant à limiter l’impact des soudures : 1) tube ; 2) couvercle supérieur ; 3) paroi ; 4) couvercle inférieur ; avec en rouge l’emplacement des soudures [mm] [28].

2.1.3.6 Tubes de remplissage.

Comme présenté dans le brevet de Lipetzky et al. [34]), les tubes (ou queusots) présents sur les conteneurs Figures 2.14, 2.15 et 2.16 servent à remplir le conteneur de poudre ainsi qu’au dégazage (enlever le gaz présent dans le conteneur). L’étanchéité du conteneur devant être assurée comme expliquée précédemment, ces tubes doivent donc être hermétiquement fermés avant la réalisation de la compaction. Yuan et al. [14] ont montré dans leur étude que ces tubes de remplissage ajoutaient de la rigidité au conteneur. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte l’influence de ces tubes lors de la conception du conteneur en les localisant dans des zones non-fonctionnelles de la pièce ou en adaptant les formes du conteneur.



FIGURE 2.16 – Conteneur avec tubes reliés aux systèmes de remplissage et de dégazage [10].

2.1.3.7 Interface Poudre-Conteneur.

Les travaux de Hanes [35], après le cycle de compaction, mettent en évidence un phénomène de soudage par diffusion entre le conteneur et la poudre (Figure 2.17). Le conteneur et la poudre se solidarisent et ne forment alors qu'une seule et même pièce.

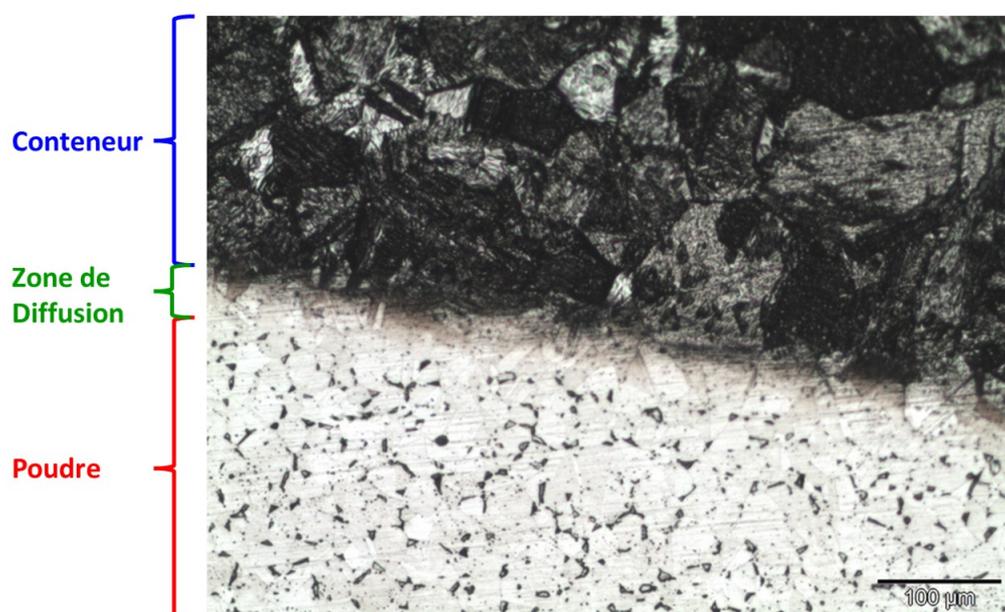


FIGURE 2.17 – Soudage par diffusion entre la poudre et le conteneur. Poudre d'acier 316L (lot Lermps) et conteneur en acier 304L (REF1-19).

2.1.4 Préparation des conteneurs et compaction.

2.1.4.1 Remplissage et précompaction

Pour limiter les risques de ségrégation présentés auparavant à la section 2.1.2.1, la poudre est acheminée jusqu'au conteneur à l'aide d'une trémie vibrante pour limiter les effets de trajectoire et les phénomènes de ségrégation dus au versement de la poudre. Les conteneurs sont vibrés pendant toute l'opération du remplissage afin de permettre d'avoir une meilleure densité lors du remplissage comme présenté dans l'annexe A.

2.1.4.2 Dégazage

Suite au remplissage des conteneurs, un dégazage est réalisé avant de sceller les conteneurs de façon étanche. Cette étape consiste à enlever au maximum le gaz présent entre les particules de poudre. Les différentes études ont montré que la présence de gaz dans le conteneur était source de porosité dans la pièce finale ainsi que de défauts de compaction [19, 36]. Le dégazage permet aussi d'enlever certaines espèces chimiques qui pourraient former des oxydes lors de la compaction comme l'eau ou l'oxygène. La poudre est généralement chauffée pour faciliter la désorption des gaz. La température est maintenue à moins de 500°C pour éviter les réactions chimiques entre les espèces adsorbées et la poudre. Le transport de gaz dans un massif de poudre étant difficile, on constate généralement que la dépression des gaz dans le lit de poudre est inférieure à celle au-dessus du lit de poudre ce qui implique que les dégazages sont effectués sur des durées très longues pouvant aller jusqu'à 12h d'après Boncoeur et al. [37]. Zouaghi [36] préconise la réalisation du dégazage lors du remplissage pour limiter l'épaisseur de poudre à dégazer et ainsi accélérer le processus.

2.1.4.3 Scellement des conteneurs

Suite au remplissage et au dégazage des conteneurs, les conteneurs doivent être rendus étanches par scellage des tubes de remplissage. Cette étape est plus communément appelée Queusotage. Différentes méthodes sont utilisées pour le queusotage des conteneurs :

- Chauffage local et pinçage du tube [10] (Figure 2.18).
- Brassage [28].
- Brassage, pinçage puis soudage [37].
- Simple pinçage [38].



FIGURE 2.18 – Chauffage des tubes de tirage au vide avant Queusotage [10].

2.1.4.4 Cycle de compaction.

Le cycle de compaction standard utilisé au laboratoire pour le 316L consiste en une montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1200°C avec une montée en pression jusqu'à 1020 bar, suivies d'un maintien pendant 4h avant un refroidissement naturel (simple coupure de l'alimentation des résistors) machine fermée. Ce cycle est présenté sur la figure 2.19.

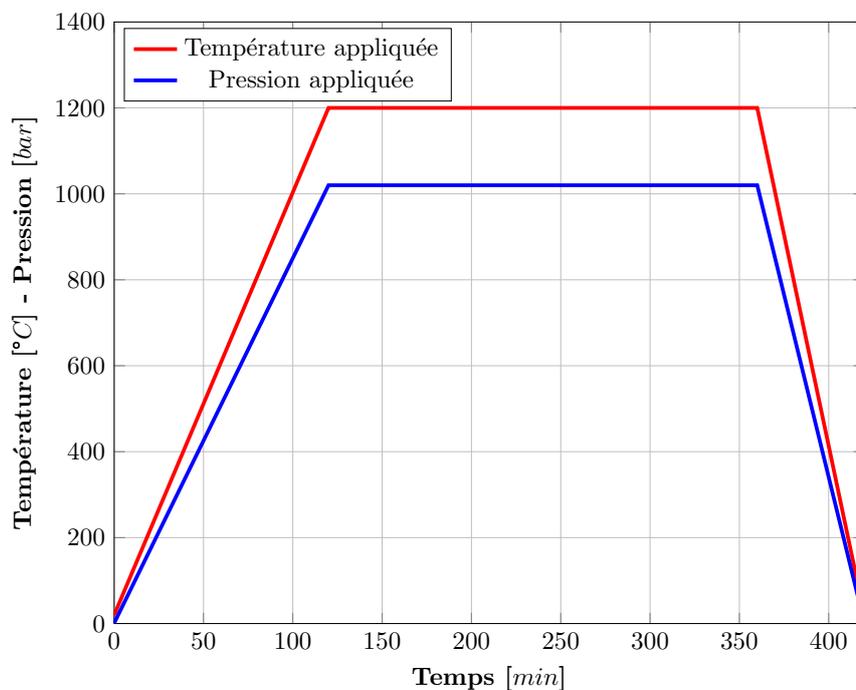


FIGURE 2.19 – Conditions de température et de pression lors d'un cycle CIC appliqué à l'ICB pour l'acier 316L.

2.2 Procédés de fabrication des poudres métalliques.**2.2.1** Procédés existants.

Il existe une grande diversité de procédés qui peuvent être utilisés pour la fabrication de poudres métalliques. Ils peuvent être regroupés en trois familles :

- Les procédés mécaniques.
- Les procédés chimiques.
- Les procédés physiques.

Procédés Mécaniques

Les procédés mécaniques (concassages, broyage) permettent la réalisation de poudre difforme aux arêtes vives allant de quelques μm à quelques mm (Figure : 2.20). Ce procédé est principalement utilisé pour des matériaux fragiles, cependant, il peut être utilisé pour la fabrication de poudre par mécanosynthèse ; des poudres de compositions différentes sont broyées ensemble pour en former une nouvelle.

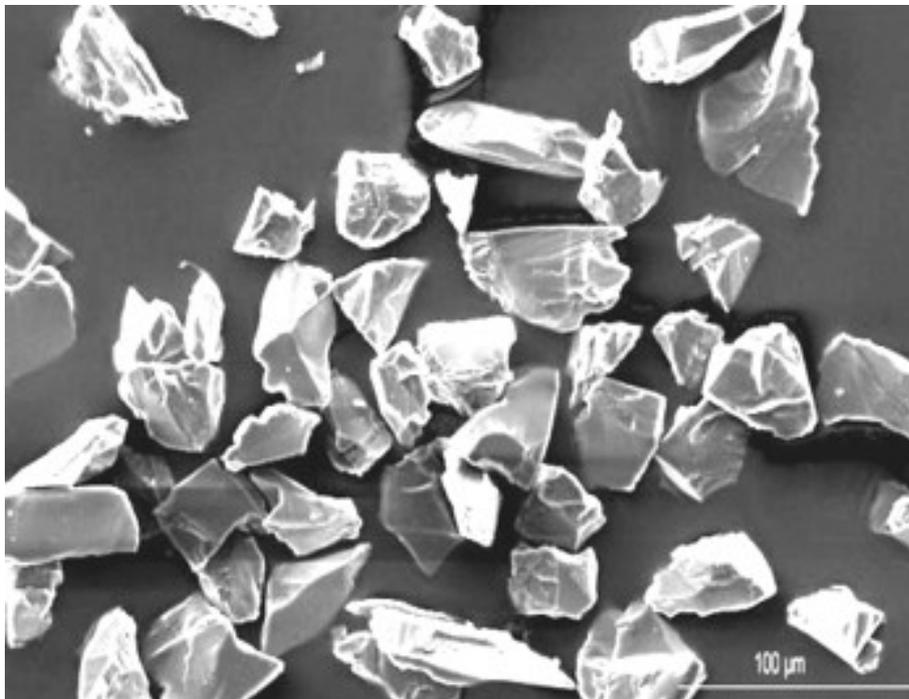


FIGURE 2.20 – Exemple de particules de poudre céramique obtenue par broyage [39].

Procédés Chimiques

Les procédés chimiques utilisés pour la réalisation de poudre sont la réduction d'oxyde ou de chlorure par électrolyse ou le séchage d'un gel (molécules en solution dans un solvant).

Les poudres produites par ces procédés sont fines, souvent de taille nanométrique, avec différentes morphologies (sphérique, en feuille de fougère...) et sont chimiquement très pures. Ces procédés ne sont pas compétitifs pour la réalisation de grande quantité de matière comme l'indique Livage [40].

Procédés Physiques

Par définition, l'atomisation est la "Pulvérisation d'un liquide en fines gouttelettes, en vue d'un séchage" [41]. L'atomisation est la principale méthode de fabrication de poudre métallique pure ou alliée. Différentes techniques peuvent être utilisées pour fragmenter un jet de métal liquide :

- Atomisation par centrifugation.
- Atomisation sous vide.
- Atomisation par ultra-son.
- Atomisation par un fluide.

Dans le cas de la centrifugation, le métal liquide est versé au centre d'un système tournant dont il est éjecté grâce à la force centrifuge. Le liquide éjecté se fracture alors en fines gouttelettes (Figure 2.21). Une variante de cette méthode est l'électrode tournante. Une barre métallique est mise en rotation à grande vitesse et portée en fusion à l'aide d'une source d'énergie (arc électrique, plasma ou faisceau d'électrons). La force centrifuge éjecte alors les gouttelettes qui vont se fragmenter (Figure 2.22). Ces méthodes permettent l'obtention de poudre sphérique d'une taille standard d'environ $100 \mu m$ [42].

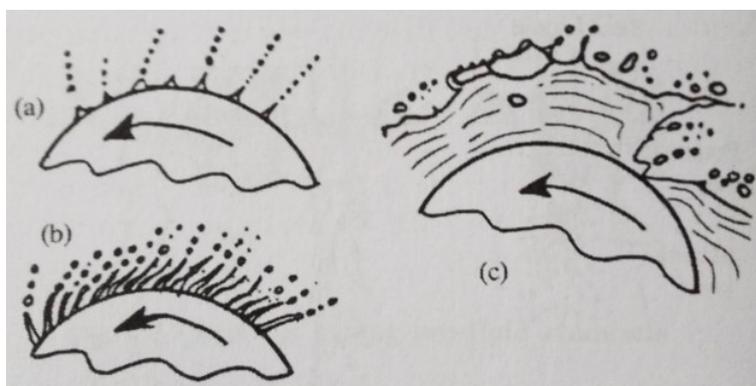


FIGURE 2.21 – Régimes d'atomisation par centrifugation a) directe ; b) formation de filaments ; c) formation d'un film [43].

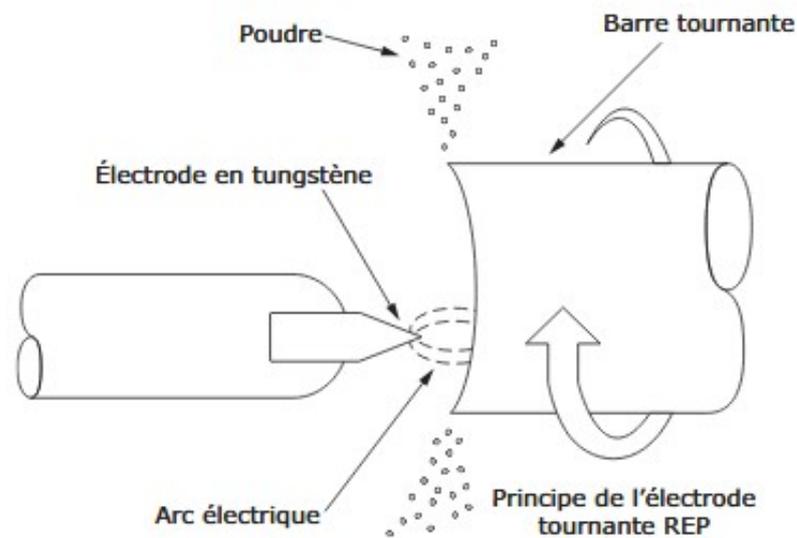


FIGURE 2.22 – Schéma de principe de l'atomisation par électrode tournante par arc électrique avec une électrode en tungstène [42].

L'atomisation par ultrason consiste à appliquer une vibration ultrasonique à un écoulement de métal en fusion cylindrique. Cette vibration déforme l'écoulement en un disque fin dont les bords éjectent des gouttelettes (Figure 2.23) [43]. Ce procédé permet la fabrication de particules de faible dimension ($< 80 \mu m$).

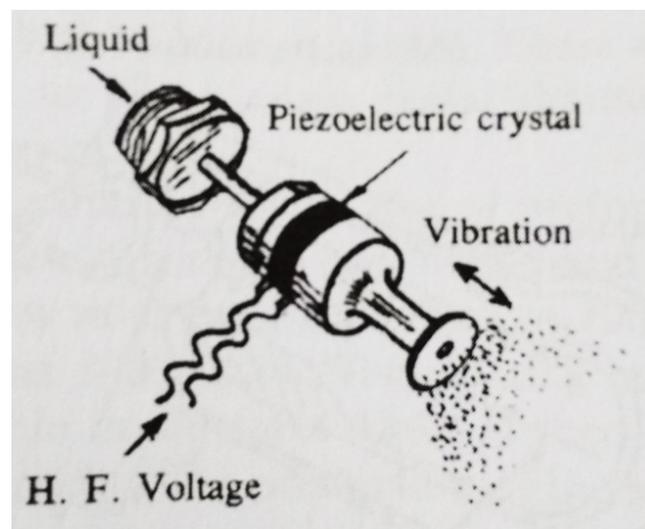


FIGURE 2.23 – Principe de l'atomisation par ultrason [43].

Un atomiseur sous vide est constitué de deux chambres : une chambre supérieure mise sous vide et une chambre inférieure où le métal est mis en fusion sous pression d'hydrogène. La différence de pression fait remonter le métal d'une chambre à l'autre et la détente rapide du gaz entraîne la fragmentation du métal en fines gouttelettes [43].

L'atomisation par un fluide regroupe plusieurs méthodes d'atomisation :

- L'atomisation à l'eau.
- L'atomisation à l'huile.
- L'atomisation au gaz.

L'atomisation à l'eau est une technique très répandue pour la réalisation de poudre métallique, car peu coûteuse. Elle est principalement utilisée pour la production de poudres d'alliage de fer. L'utilisation de ces poudres est souvent limitée du fait du phénomène d'oxydation et des formes irrégulières des particules (Figure 2.24).

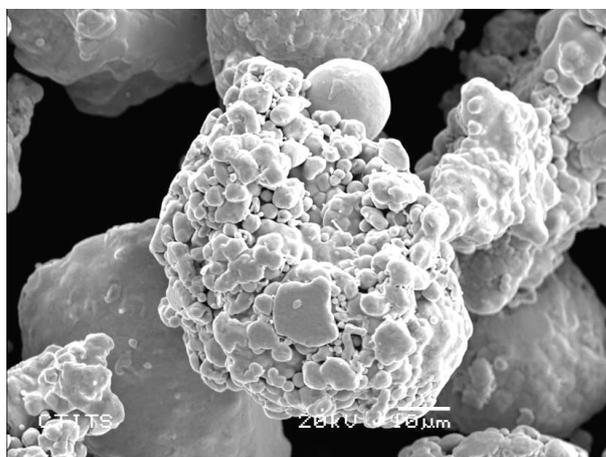


FIGURE 2.24 – Particules de poudre obtenue par atomisation à l'eau [39].

L'utilisation de l'huile est une variante de ce procédé. Cette méthode est limitée à la production de poudre d'acier à fort taux de carbone. L'huile est utilisée dans le but de limiter l'oxydation du métal.

L'atomisation au gaz comprend deux méthodes de production :

- L'atomisation à l'air (généralement atomisation de zinc, aluminium, étain, plomb et cuivre)
- L'atomisation par un gaz inerte (tous les autres métaux et alliages).

Ce procédé permet la réalisation de particules sphériques présentant un faible taux d'oxydation. Les propriétés des particules ainsi que la répartition granulométrique étendue du lot permettent un meilleur arrangement entre les particules et donc l'obtention d'une densité relative plus élevée, ce qui en fait le procédé le plus communément utilisé pour la fabrication de poudre pour le procédé de compaction isostatique à chaud.

2.2.2 Atomisation gazeuse.

2.2.2.1 Système d'atomisation.

Comme le montrent Yefimov et Naboychenko [44], on trouve deux systèmes de buses pour l'atomisation au gaz : le système « Free fall » et le système « Confined » aussi appelé « Close coupled »

Atomiseur Free Fall

Le métal liquide s'écoule à travers une buse par gravité. Un ou plusieurs jets de gaz viennent alors frapper l'écoulement de métal liquide pour l'atomiser. Cette deuxième action a lieu en aval de la buse (Figure 2.25a).

Atomiseur Close Coupled

Ce système diffère du précédent par le positionnement de la partie d'injection des gaz. En effet, le jet de liquide est entouré par les jets gazeux dès la sortie de la buse (Figure 2.25b).

On trouve différentes variétés de buses « Close Coupled », comme les buses USGA, les buses HPGA. La principale variation entre ses deux modèles vient du circuit d'arrivée du gaz (18 jets de gaz orientés à 45° pour le système USGA contre 20 pour le système HPGA avec une évolution du circuit d'apport du gaz) (Figure 2.26).

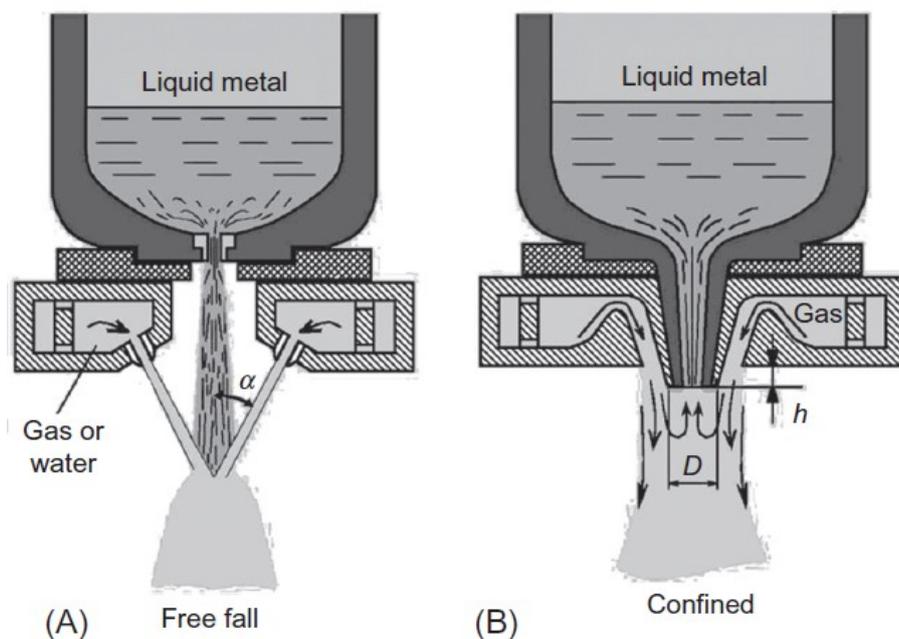


FIGURE 2.25 – Système d'atomisation aux gaz : A) «Free Fall» ; B) «Close Coupled» [44].

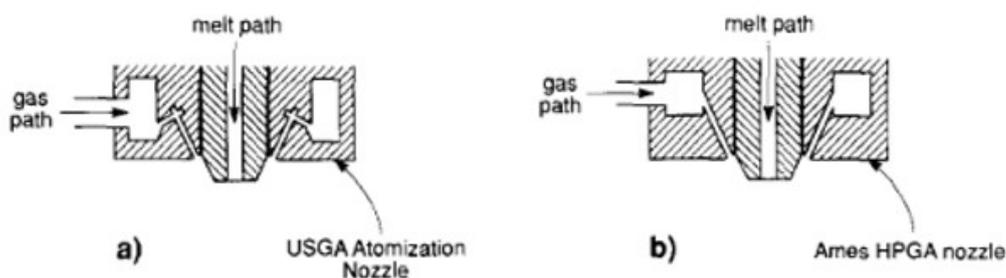


FIGURE 2.26 – Système d’atomisation “Close Coupled” : a) Buse USGA ; b) Buse HPGA [45].

Atomiseur Nanoval

La buse de Nanoval se rapproche des systèmes “close coupled”, mais elle est basée sur le principe de la tuyère de Laval. Le jet de métal est fragmenté par l’action des forces de friction entre le gaz d’atomisation et le métal liquide (Figure 2.27). La largeur du jet de liquide et la présence de gaz juste à la sortie de la buse favorisent la production de particules très fines, comme le montre la Figure 2.28.

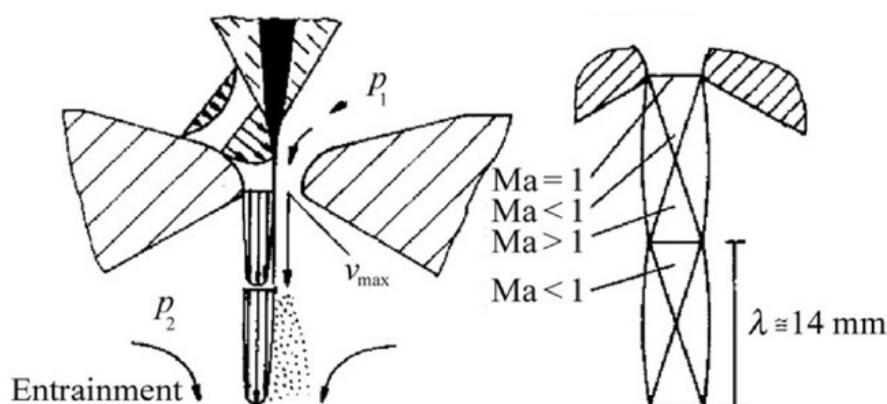


FIGURE 2.27 – Schéma d’une buse d’atomisation Nanoval (Ma : nombre de Mach = $\frac{V}{V_{son}}$) [44].

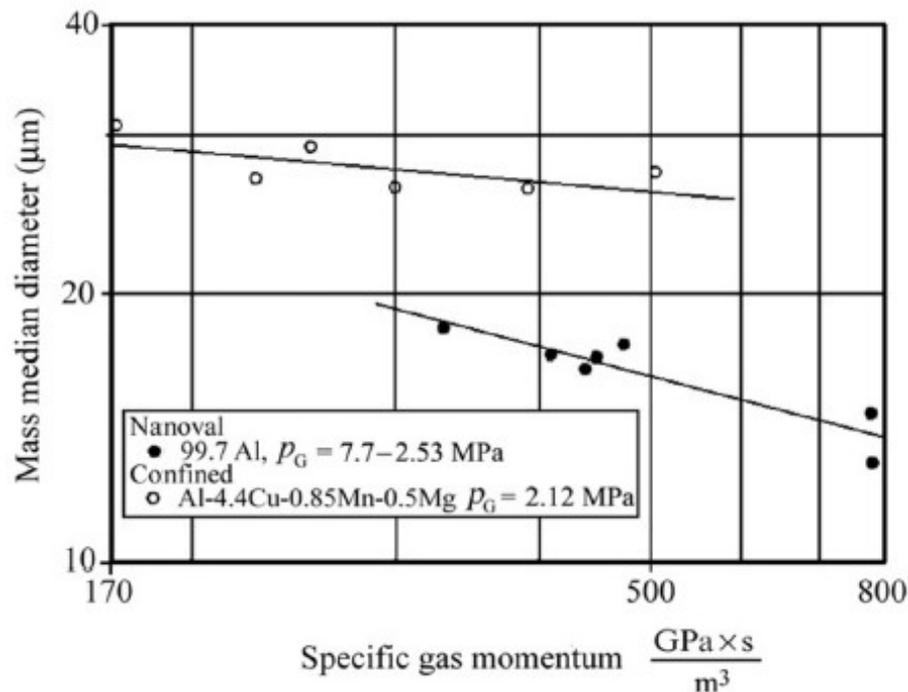


FIGURE 2.28 – Comparaison de la taille des particules obtenues avec le système Nanoval et avec un système “Close Coupled” [44].

2.2.2.2 Energie d’atomisation

D’après Dunkley et Yule [43], l’atomisation au gaz d’un métal liquide demande une grande quantité d’énergie contrairement à d’autres procédés. En effet, il faut d’abord porter le métal à la température de fusion avant de le monter à une température de surchauffe pour assurer le bon fonctionnement de l’atomisation. Il faut ensuite maintenir le métal à cette température pendant la durée du procédé. De l’énergie doit aussi être apportée pour fracturer le jet de métal liquide et ainsi réaliser l’atomisation. La rupture du jet de métal est liée à une grande différence de débits entre celui du métal liquide et du gaz d’atomisation. Une faible partie de cette énergie cinétique sera utilisée par les particules, mais le restant servira essentiellement à propulser les particules. L’énergie consommée par les particules serait (d’après la théorie de Dunkley et Yule [43]) à l’origine de la forme sphérique et de la surface lisse des particules. Cette énergie dépend directement de la tension de surface du métal et de la surface totale de la particule, comme l’illustre la Figure 2.29.

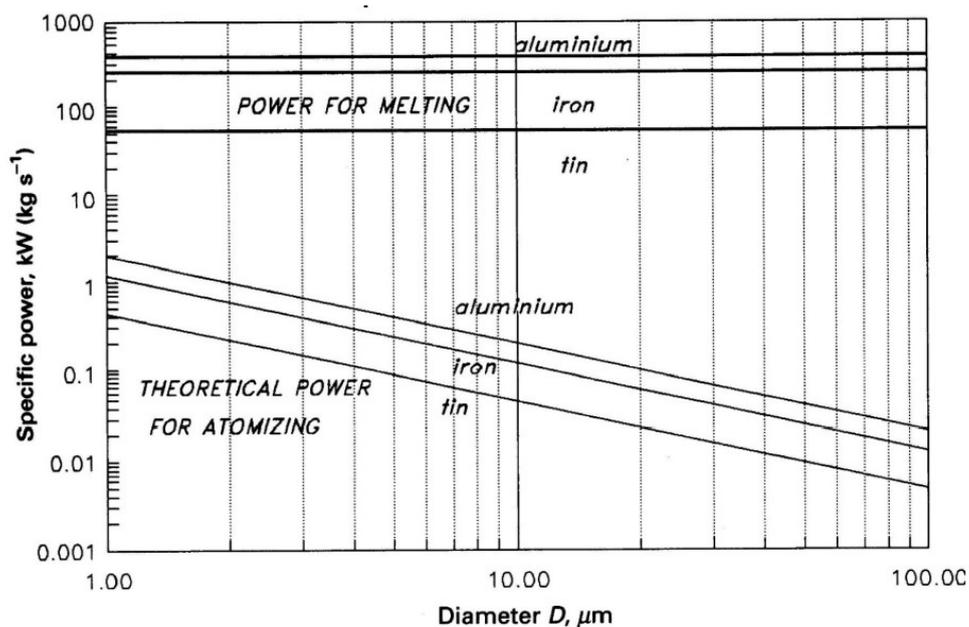


FIGURE 2.29 – Energie de fusion nécessaire pour surmonter la tension de surface en fonction de la taille des particules [43].

2.2.2.3 Mécanique d'atomisation d'un jet de liquide.

Les forces d'inertie du liquide ont une forte influence sur l'atomisation du jet de liquide. En effet, on peut distinguer différents régimes de rupture d'un jet de liquide dans un **milieu gazeux au repos**. Il est nécessaire de détailler les principales forces et énergies que rencontre un jet liquide pour pouvoir qualifier les différents phénomènes physiques que l'on peut rencontrer lors de l'atomisation du jet de liquide :

- La première notion est la force aérodynamique ou force d'inertie du fluide. Cette dernière caractérise la quantité de mouvement du jet de matière.
- La deuxième notion est la tension de surface du liquide. Elle caractérise l'interaction moléculaire du fluide et donc la résistance à la rupture du jet liquide.
- Une troisième notion est la viscosité du fluide. Dans le cas de la phase liquide, la viscosité est une deuxième propriété du liquide qui va s'opposer à la rupture du jet. En effet, la viscosité définit l'ensemble des phénomènes de résistance à l'écoulement se produisant dans un liquide. Les contraintes de cisaillement visqueuses variant au sein du liquide et dans le temps, il n'est pas possible d'obtenir une équation simple donnant l'énergie nécessaire à la rupture du jet en fonction de la viscosité du liquide.

Plusieurs nombres adimensionnels sont utilisés pour caractériser les jets de liquide et ainsi délimiter les différents régimes de fragmentation [43, 46].

2.2.2.4 Nombre de Reynolds.

Le nombre de Reynolds caractérise l'écoulement du fluide. Il permet de définir la nature du régime d'écoulement (laminaire, transitoire, turbulent). Il représente le rapport entre les forces d'inertie présentes dans le fluide et les forces visqueuses.

$$Re = \frac{\rho V d}{\mu} \quad (2.1)$$

Avec :

- ρ la masse volumique du fluide [kg/m^3].
- V la vitesse du fluide [m/s].
- d le diamètre de la buse d'atomisation [m].
- μ la viscosité dynamique du fluide [$Pa.s$ ou $kg/m.s$].

2.2.2.5 Nombre de Weber.

Le nombre de Weber caractérise l'écoulement d'un fluide à l'interface d'un système multiphasique. Il représente le rapport des forces d'inertie et de la tension de surface.

$$We = \frac{\rho V^2 d}{\sigma} \quad (2.2)$$

Avec :

- ρ la masse volumique du fluide [kg/m^3].
- V la vitesse du fluide [m/s].
- d le diamètre de la buse d'atomisation [m].
- σ la tension de surface du fluide [N/m].

2.2.2.6 Nombre d'Ohnesorge.

Le nombre d'Ohnesorge caractérise la déformation de bulle ou de gouttes. Il représente le rapport entre les forces visqueuses, la tension superficielle et les forces d'inertie.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu}{\sigma} \sqrt{\rho} \quad (2.3)$$

2.2.2.7 Régimes de ruptures d'un jet de liquide

Ces nombres adimensionnels permettent de différencier quatre régimes de rupture d'un jet de liquide :

- Régime de Rayleigh.
- Régime de 1^{re} rupture.
- Régime de 2^e rupture.
- Régime d'atomisation.

Rayleigh a prédit que lorsque la viscosité et les forces aérodynamiques sont négligeables, les oscillations créées par la dilatation du fluide (qui dépend de la tension de surface) permettent la rupture du jet de liquide en gouttes ayant un diamètre supérieur au diamètre du jet de matière (dl).

$$D \approx 1,89dl$$

En atteignant la vitesse critique du fluide, le système va sortir du régime de gouttes à gouttes et entrer dans le régime de 1^{re} rupture. Les forces aérodynamiques ne sont plus négligeables et vont créer une instabilité du jet de liquide. La longueur d'onde de l'instabilité à l'interface liquide/gaz diminue et va engendrer la rupture du jet en gouttelettes de matières ayant un diamètre équivalent au diamètre du jet.

L'augmentation de la vitesse du fluide va permettre de diminuer la taille des particules. En effet, les forces aérodynamiques dues à la différence de vitesse entre le jet de liquide et le gaz environnant vont créer des instabilités à la surface du jet de matière et des gouttes de liquides vont se décrocher de la surface.

Le régime d'atomisation est atteint lorsque le jet se désintègre en un nuage de gouttelettes. Le régime d'atomisation est un régime chaotique difficile à caractériser. Ce phénomène provient des forces aérodynamiques, de la turbulence et de la cavitation. Les différents régimes de rupture d'une colonne de liquide sont illustrés sur la Figure 2.30.

2.2.2.8 Atomisation des jets de liquides à l'aide d'un courant gazeux.

L'atomisation par un jet de gaz est un phénomène complexe. Les nombreux procédés d'atomisation sous jet de gaz, la grande variété de types de buses d'atomisation et les mécanismes de rupture mis en jeu complexifient la caractérisation des atomisations.

Il existe de nombreuses études comme celles de Eggers et Villermaux [47] ou encore Liu et al. [48] qui ont étudié les ruptures d'un jet liquide avec et sans courant gazeux. Leurs travaux montrent la contribution du courant gazeux à la rupture du jet de matière. Comme le montre la Figure 2.31, cette contribution se traduit par la réduction de la longueur de rupture

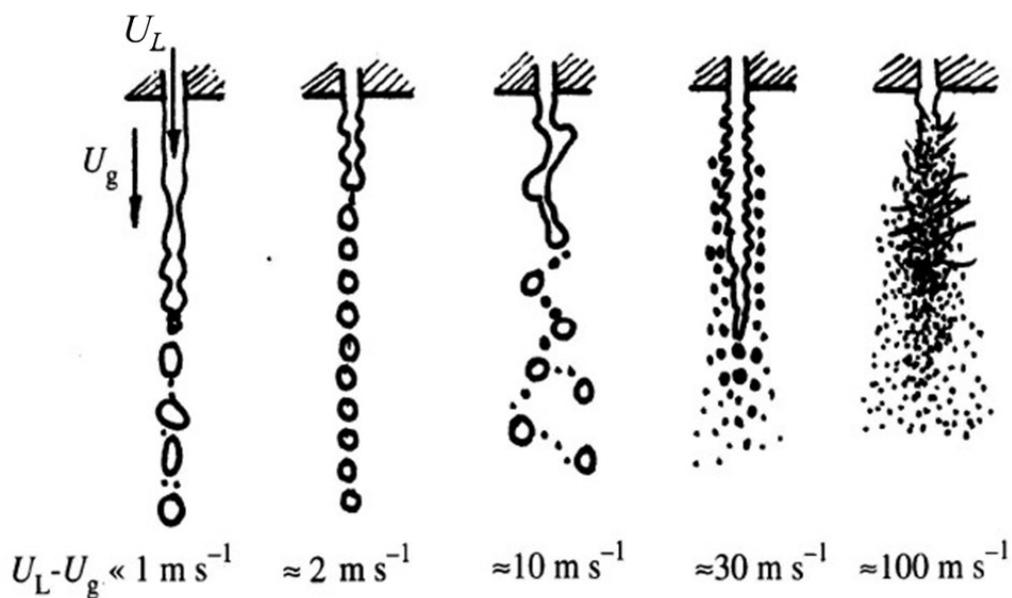


FIGURE 2.30 – Mode de rupture d’une colonne de liquide à différentes vitesses (eau avec un orifice de $0,5\text{ mm}$ de diamètre U_L : débit du métal liquide, U_G : vitesse du gaz) [43].

du jet de matière pour un même débit massique. L’ajout d’un paramètre supplémentaire aux phénomènes présenté auparavant implique l’utilisation d’une nouvelle valeur pour caractériser l’écoulement : le nombre de Weber aérodynamique.

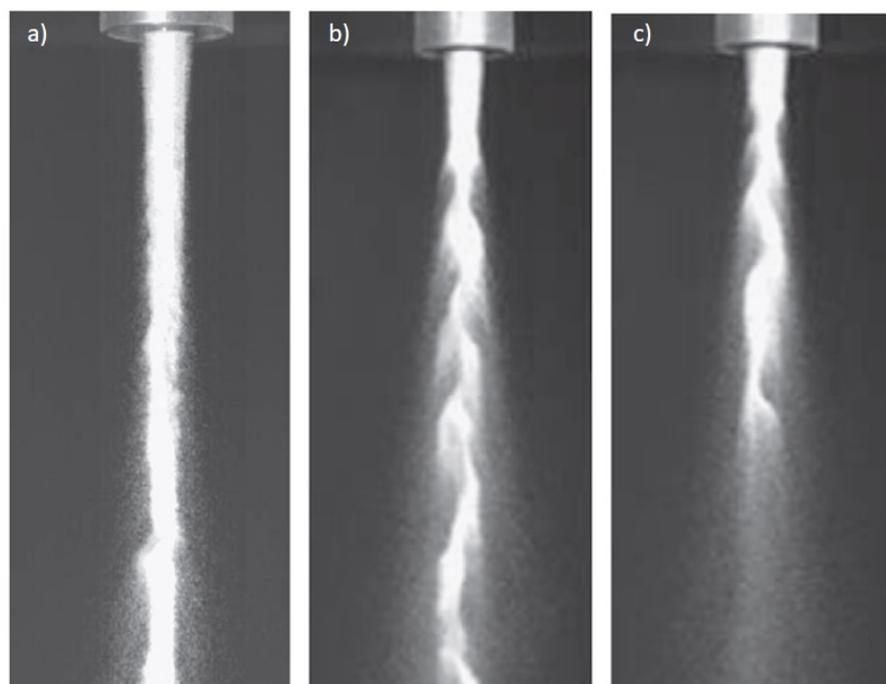


FIGURE 2.31 – Effet de la vitesse d’un écoulement gazeux sur le mode de rupture d’un jet de granules; débit = $0,0133\text{ kg/s}$ a) $U_G=12,4\text{ m/s}$; b) $U_G=29,8\text{ m/s}$; c) $U_G=44,7\text{ m/s}$ [48].

2.2.2.9 Nombre de Weber aérodynamique

La goutte formée lors de la première atomisation se brise lorsque la pression inertielle est suffisamment élevée. Ce qui correspond à un dépassement d'une valeur critique par le nombre de Weber. Les différents modes de rupture d'un jet liquide ont ainsi pu être classés en fonction de la vitesse de l'écoulement gazeux grâce à l'utilisation du nombre de Weber Aérodynamique Wea. Le nombre de Weber aérodynamique (Wea), aussi appelé nombre de Weber gazeux (Weg) correspond au rapport des forces d'inertie sur les forces interfaciales en tenant compte de la différence de vitesse entre le jet liquide et le jet de gaz.

$$Wea = \frac{\rho_g(\delta U)^2 d}{\sigma} \quad (2.4)$$

Avec :

- ρ_g : masse volumique du gaz [kg/m^3].
- δU : vitesse relative du gaz par rapport au liquide [m/s].
- d : diamètre de la buse d'atomisation [m].
- σ : tension de surface du fluide [N/m].

2.2.2.10 Régimes de rupture.

Lorsque le nombre d'Ohnesorge est faible, le mode d'atomisation est conditionné par les nombres de Weber et de Reynolds du liquide. Il est alors possible de distinguer quatre régimes de rupture :

- Rupture de Rayleigh.
- Rupture membranaire.
- Rupture par fibre.
- Rupture super-pulsante.

Rupture de Rayleigh (Wea < 25)

La rupture d'un jet de liquide est principalement pilotée par une instabilité de type Rayleigh. Cette instabilité crée des gouttes ayant une taille proche du diamètre du jet de liquide. Les forces aérodynamiques présentes ne sont pas assez importantes pour produire une atomisation secondaire.

Rupture membranaire (25 < Wea < 80)

Dans ce régime, les forces aérodynamiques provoquent un rétrécissement de l'épaisseur du jet de liquide pour obtenir une feuille mince de liquide appelée membrane. Cette mem-

brane va ensuite se détacher sous forme de filaments puis de gouttes. Cette atomisation dite secondaire permet l'obtention de particules dix fois inférieures au diamètre du jet de liquide.

Rupture de fibre ($Wea > 80$)

Le jet de gaz va conduire à la transformation du jet de liquide en fibres d'épaisseur très faible.

Rupture superpulante ($Wea > 150$; $Re/Wea^{0,5} < 100$)

Le jet de liquide n'a pas le temps de se former. Un brouillard de gouttelettes se forme à la sortie de la buse d'atomisation. L'alternance de zone à forte et faible concentration de liquide donne l'effet pulsant du jet.

2.2.2.11 Atomisation secondaire.

Lors de l'atomisation primaire, le jet de liquide est fragmenté et forme une grande quantité de gouttelettes de liquide. Chacune de ces gouttelettes va être exposée au gaz d'atomisation qui se déplace à une certaine vitesse par rapport à celle du jet de liquide. Les forces alors mises en jeu vont déformer la goutte de liquide jusqu'à la cassure de cette dernière ; on parle d'atomisation secondaire. Comme le présentent Pilch et Erdman [49] la façon dont les laquelle les gouttes vont se déformer et se rompre dépend du nombre de Weber. Les différents mécanismes de rupture d'une goutte de liquide sont présentés sur la Figure 2.32.

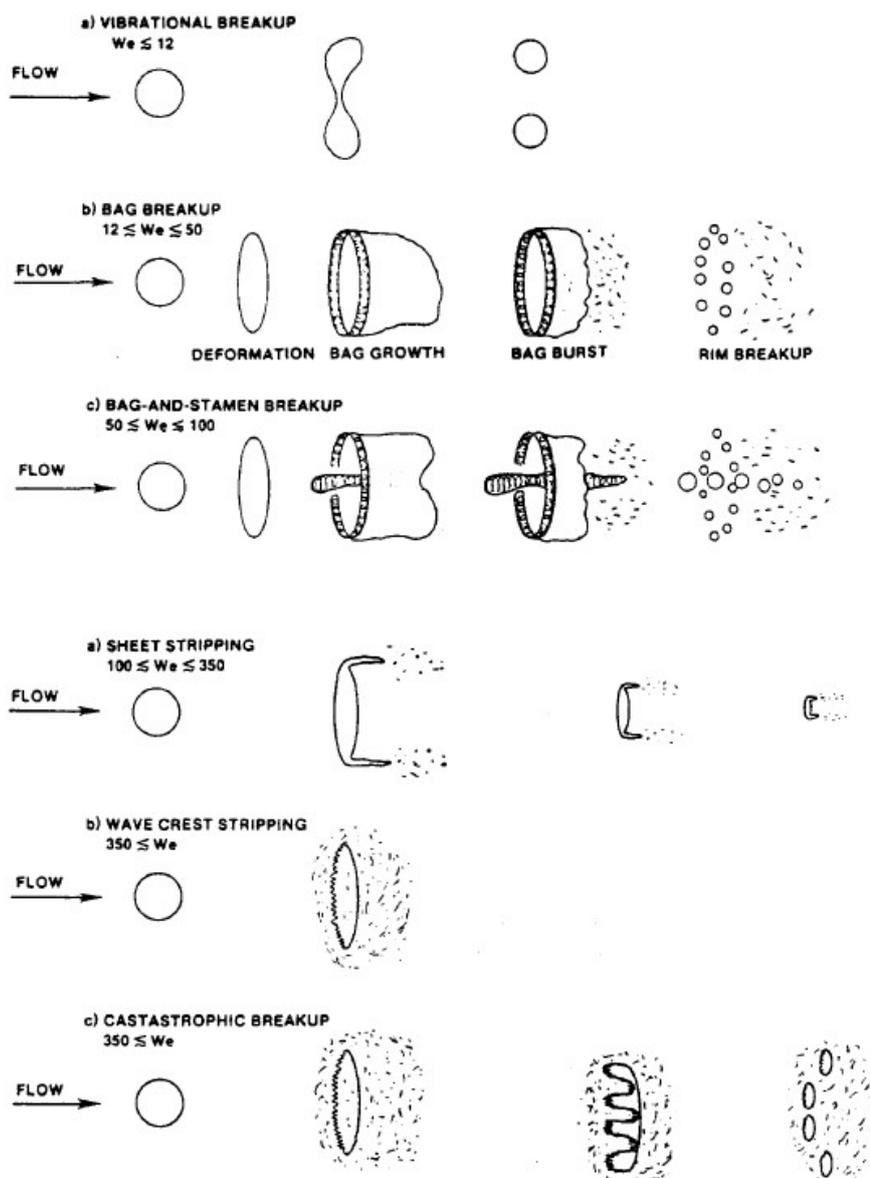


FIGURE 2.32 – Mécanismes de rupture d’une goutte de liquide en atomisation secondaire [49].

« Vibrational Breakup » : la rupture par vibration se produit lorsque le nombre de Weber est petit. L’oscillation qui se forme à la fréquence naturelle de la goutte peut, dans certaines conditions, favoriser l’augmentation de l’amplitude de cette dernière et conduire à la rupture de la goutte.

« Bag Breakup » : la rupture “en sac” est un phénomène analogue à l’éclatement d’une bulle de savon qui est créée à l’aide d’un souffle sur un film de savon attaché. Les gouttes de liquides vont se déformer pour former une forme plane, qui avec le flux de gaz va se déformer et ainsi former un mince sac relié à un anneau toroïdal plus massif. L’étirement de ce “sac” par le flux d’air amincit les parois du sac jusqu’à provoquer la fragmentation de ce dernier. L’anneau se désintègre peu de temps après en produisant un petit nombre de plus gros fragments.

« Bag and stamen breakup » : ce mécanisme est très proche du précédent. Un film en forme de

sac va se former comme pour la rupture en sac, mais une colonne de liquide (appelé étamine) va se former le long de l'axe de la goutte qui est parallèle au flux de gaz. Comme pour le mécanisme précédent, le sac sera le premier à se fragmenter avant d'être suivi par l'anneau et l'étamine. Ce mécanisme est aussi appelé : « Club breakup » ou encore « umbrella breakup ».

« Sheet stripping » : contrairement aux mécanismes précédents, aucun sac ne se forme. La goutte s'aplatit sous l'effet des flux de gaz. Cette dernière s'étire continuellement et se fragment sur ses extrémités.

« Wave crest stripping » : Lorsque le nombre de Weber est encore plus élevé, des ondes de grande amplitude avec une faible longueur d'onde se forment à la surface de la goutte qui fait face au flux de gaz. Les crêtes des ondes sont continuellement érodées par le gaz.

« Catastrophic breakup » : L'augmentation du nombre de Weber va amplifier les ondes du mécanisme « Wave crest stripping ». Les ondes vont alors pénétrer à l'intérieur de la goutte et provoquer la division de cette dernière en plusieurs fragments. Les fragments ainsi obtenus sont aussi sujets à ce phénomène.

Différentes études ont permis de déterminer les conditions nécessaires à l'apparition de chacun des mécanismes de rupture présentés ci-dessus comme le montrent les Figures 2.33 et 2.34.

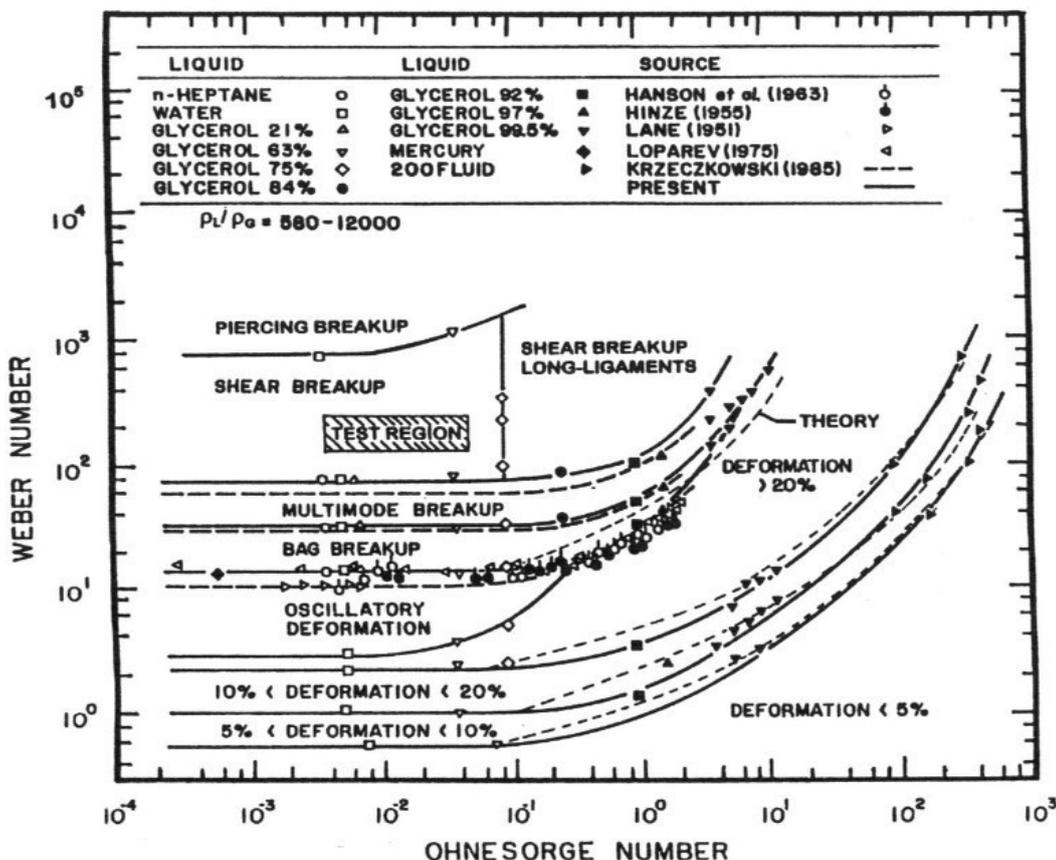


FIGURE 2.33 – Type de rupture secondaire en fonction du nombre de Weber et du nombre Ohnesorge [50].

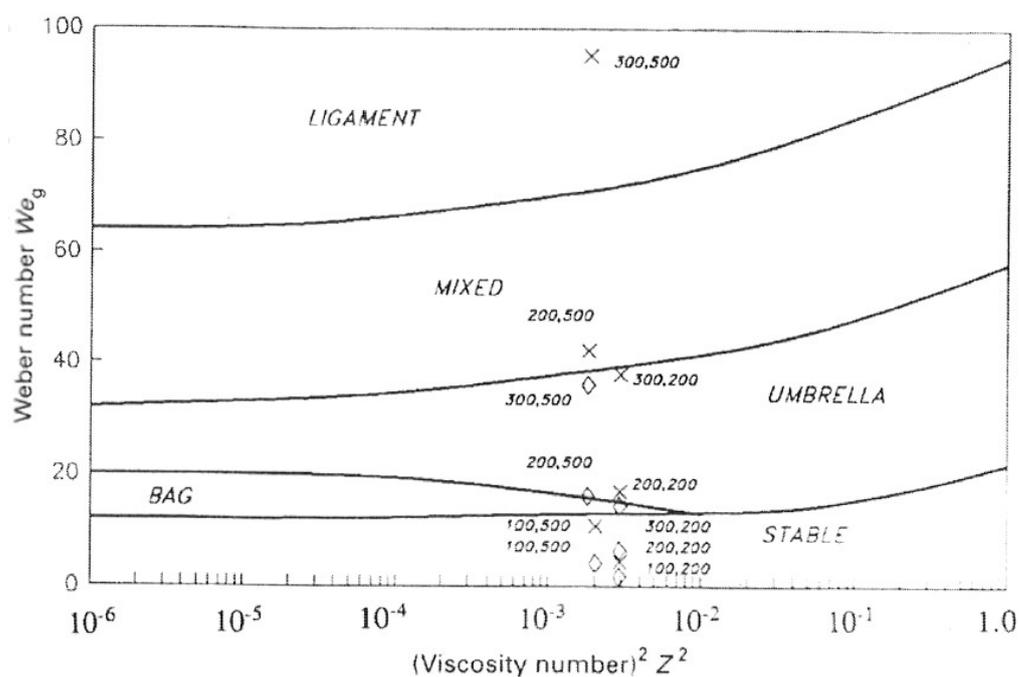


FIGURE 2.34 – Région de rupture secondaire avec comme exemples $x=Mg$ et $\diamond=Fe$ où $(200,500)$ = différence de vitesse $200m.s^{-1}$ et taille de la goutte $500\mu m$ [43].

2.2.2.12 Choix du gaz d'atomisation.

Différents gaz sont généralement utilisés pour la réalisation d'atomisations au gaz. Les trois gaz les plus souvent utilisés sont l'argon, l'azote et l'hélium. Dans le commerce, on retrouve majoritairement des poudres atomisées à l'azote ou à l'argon. Du fait de son prix, l'hélium est très peu utilisé en dehors de la recherche. Le choix de l'azote ou de l'argon se fait en fonction de l'alliage qui va être atomisé. En effet, il est préférable d'utiliser un gaz qui ne réagit pas et qui est peu soluble avec l'alliage à atomiser pour limiter toute porosité due à la diffusion du gaz ou une réaction chimique.

Le choix du gaz va influencer de nombreuses propriétés de la poudre obtenue (granulométrie, morphologie, microstructure). Comme le présentent Zambon [51] et Ozbilen [52] dans leurs articles, l'atomisation à l'hélium permet généralement de produire une plus grande quantité de particules fines par rapport à une atomisation à l'argon ou à l'azote. En effet, les différents gaz ayant des propriétés physiques différentes, la vitesse du gaz n'est pas la même et favorise ainsi la production de fines particules pour une pression et un débit de gaz comparables.

L'étude de Metz et al. [53] montre que la variation du débit de gaz utilisé pour l'atomisation permet de jouer sur la répartition granulométrique et ainsi augmenter ou diminuer la taille des particules présentes dans le lot.

L'expérience de Ozbilen [52] montre quant à elle que la pression du gaz utilisé lors de l'atomisation peut avoir une forte influence sur la morphologie de la poudre qui sera obtenue lors de l'atomisation.

Les gaz utilisés pour l'atomisation sont de densités différentes, mais aussi de conductivités thermiques différentes. Cet élément va s'ajouter à la différence de taille entre les particules et ainsi favoriser la formation de structures métallographiques différentes en fonction de la taille des particules et du gaz utilisé pour l'atomisation comme le montrent Zambon [51], Pengjun et al. [54] et M. Behulova [55] dans leurs articles.

2.2.2.13 Porosité des poudres.

De nombreux pores peuvent être observés au microscope optique après un simple polissage d'une coupe transversale (Figure 2.35). Ces pores internes (à l'intérieur de la particule) ou externes (reliés à la surface) peuvent affecter le taux de porosité de la pièce finale. L'article de Ternovoi et al. [56] met en évidence la présence de deux phénomènes différents qui seraient à l'origine de la porosité dans les poudres métalliques : la diffusion du gaz et l'emprisonnement de ce dernier. L'article montre une augmentation du taux de porosité avec l'augmentation du temps de maintien du bain de fusion sous argon avant atomisation. Lors de la solidification des particules, une ségrégation du gaz qui aurait diffusé dans l'alliage a donc permis la formation de porosité dans les poudres comme le présentent Viskanta et al. [57] dans leur article.

Durant une atomisation au gaz, le jet de matière est rompu à l'aide d'un jet de gaz (méthode « closed copples » ou « Free Fall »). D'après l'article, l'emprisonnement du gaz aurait lieu quand la force de la pression aérodynamique sur les particules dépasserait la pression Laplacienne de surface de l'alliage, expliquant ainsi l'augmentation de la taille des pores avec l'augmentation de la taille des particules.

Diminuer la masse volumique du gaz d'atomisation permettrait de diminuer la pression aérodynamique du gaz et ainsi de limiter la quantité de porosité produite lors de l'atomisation, ce qui est observé lors des atomisations d'aciers. En effet, les poudres d'acier réalisées par atomisation à l'argon (masse volumique de l'argon : $1,783 \text{ kg.m}^3$) présentent généralement un taux de porosité supérieur aux poudres d'acier obtenues par atomisation sous diazote (masse volumique du diazote : $1,25 \text{ kg.m}^3$).

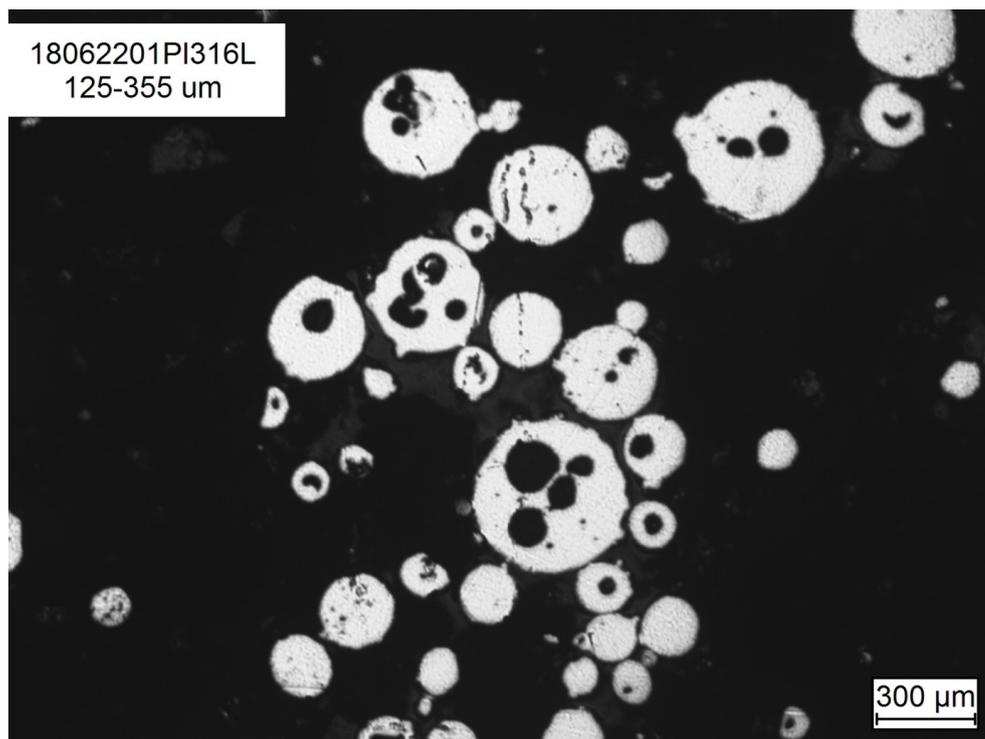


FIGURE 2.35 – Porosité occluse dans une poudre d’acier 316L observée en coupe au microscope optique (poudre Lermeps).

2.2.2.14 Oxydation des poudres.

Comme présenté auparavant (Section 2.2.1), la poudre obtenue par atomisation gazeuse présente un taux d’oxygène très faible vis-à-vis d’autres procédés d’obtention de poudre métallique. Cependant, comme cela a été présenté en section 2.2, la quantité d’oxygène encore présente dans la poudre peut influencer les propriétés mécaniques de la pièce finale. Peu d’études se sont intéressées au phénomène d’oxydation des particules de poudres. Les travaux de Hedberg et al. [58] montrent la présence de nodules d’oxyde nanométrique en surface des particules de poudre de 316L (Figures 2.36 et 2.37).

Yan et al. [59] et Riabov et al. [60] ont montré une évolution de la composition des particules de poudre de 316L entre la surface et le cœur des particules. Ils ont montré que le fer et le chrome sont peu présents à la surface des particules qui sont principalement composées d’oxygène, de carbone et de manganèse. Les composés présents en surface sont principalement des oxydes comme le montre la Figure 2.38.

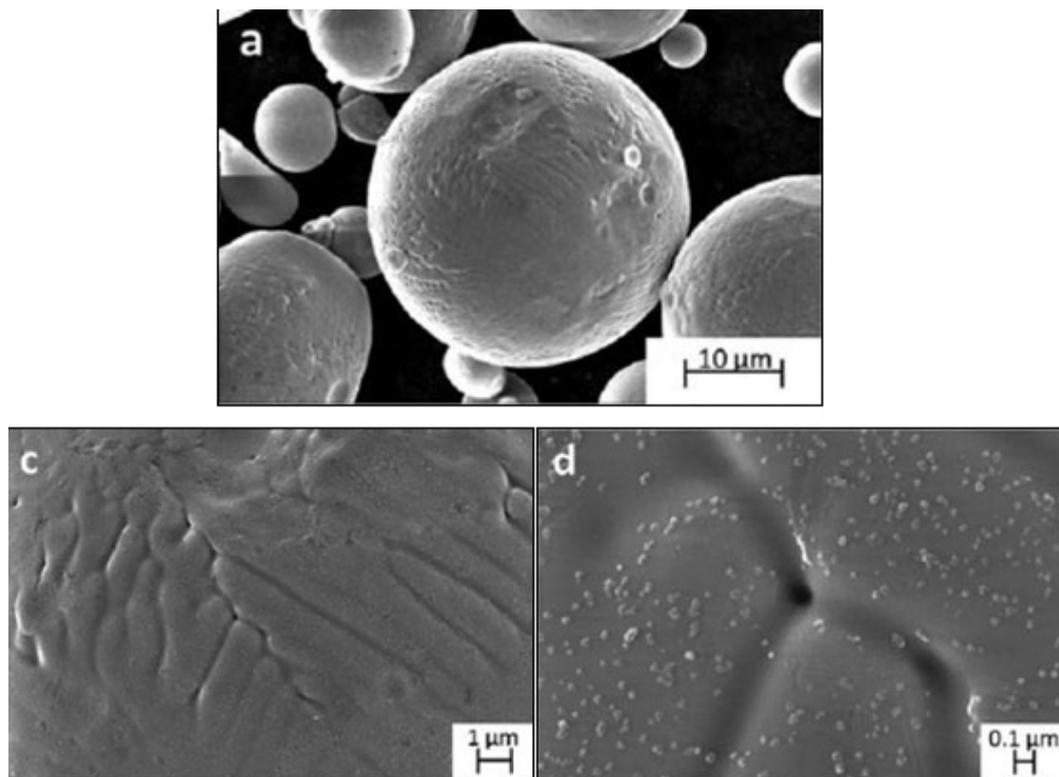


FIGURE 2.36 – Images (FEGSEM) à différents grossissements de particules de poudre 316L $< 45\mu\text{m}$: nodules d'oxyde présents en surface [58].

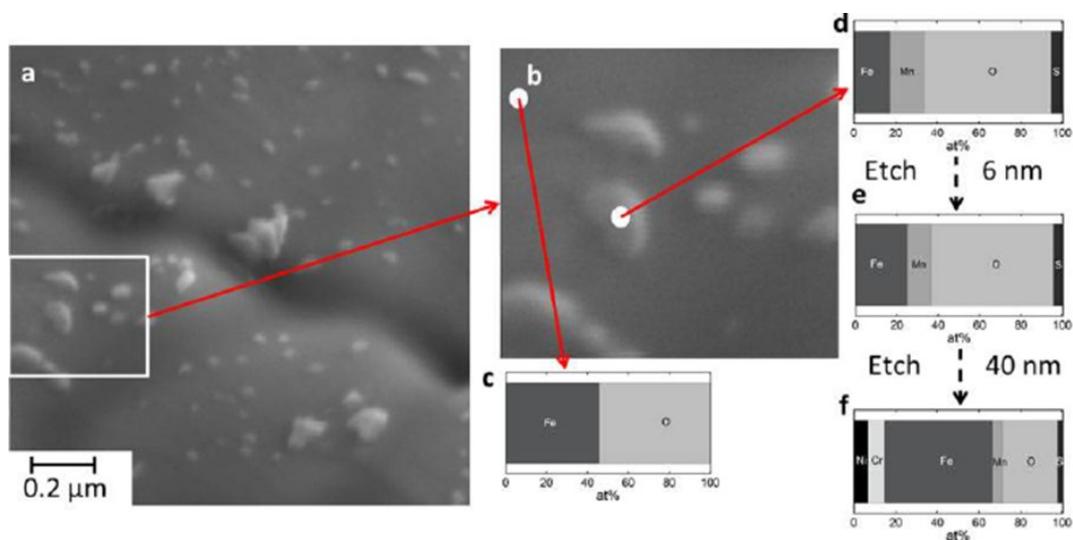


FIGURE 2.37 – Image (SEM) avec pointés d'analyses AES des nodules présents en surface d'une particule de poudre d'acier 316L atomisée au gaz [58].

L'analyse au microscope électronique en transmission réalisée par Yan et al. [59] montre la présence d'une couche d'oxyde en surface des particules de poudre (Figure 2.39).

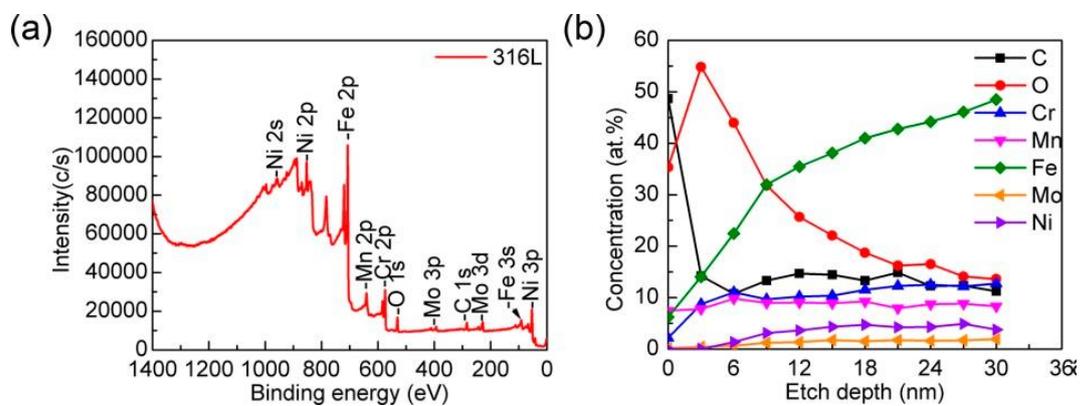


FIGURE 2.38 – a) Spectres d’analyse XPS en surface de particules ; b) Analyses de profil de profondeur de concentrations d’éléments pour les poudres 316L [59].

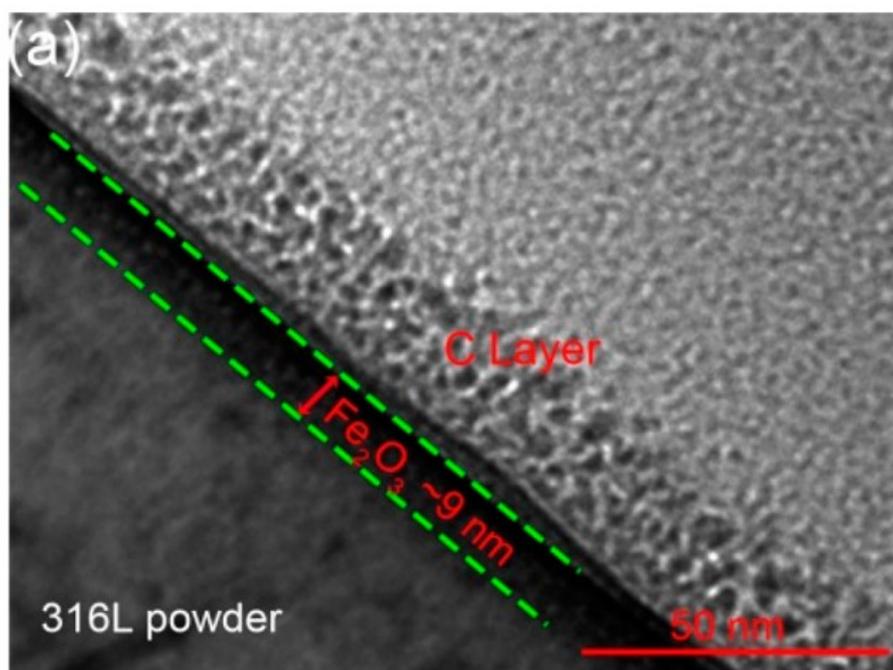


FIGURE 2.39 – Analyse par microscope électronique en transmission de la couche d’oxyde en surface d’une particule de poudre de 316L [59].

2.3 Conclusion

Dans un premier temps, le procédé de Compaction Isostatique à Chaud (CIC) a été présenté à travers ses aspects physiques et technologiques. L'influence des paramètres du procédé (pression, température, remplissage) ainsi que l'influence de la morphologie de la pièce ont été présentées. Une attention particulière doit être portée au taux d'oxygène au sein des pièces de CIC (dégazage des conteneurs). L'influence de ce dernier sur les propriétés mécaniques des pièces densifiées a été identifiée. Il a été mis en évidence que de nombreux paramètres du procédé sont étudiés dans la littérature, mais l'influence du matériau précurseur y est absente, ce qui laisse apparaître différentes questions auxquelles ce travail de recherche propose de répondre :

- Comment l'oxygène contenu dans la poudre influence-t-il le phénomène de compaction et les propriétés des pièces densifiées ?
- Quelle est l'influence de la granulométrie de la poudre sur la densification et les propriétés des pièces ?

Les différents procédés de fabrication de poudres métalliques ont été présentés dans la deuxième partie. Les poudres obtenues par atomisation au gaz étant les plus utilisées en CIC, les aspects physiques de ce procédé sont donc importants. Cette partie a aussi mis en évidence l'influence des différents paramètres (type de gaz d'atomisation, débit de gaz et de matière) sur les propriétés des particules de poudres comme la répartition granulométrique du lot de poudre, la porosité des particules ou encore l'oxydation des particules. Tous ces paramètres évoluent en fonction des propriétés de la matière qui est atomisée (viscosité, tension de surface, composition chimique...). Les paramètres d'atomisation doivent donc être adaptés à chaque lot de poudre en fonction de la nuance, des caractéristiques prédéfinies et des caractéristiques de l'atomiseur. Ceci met ainsi en évidence plusieurs questions auxquelles ce travail de recherche propose de répondre :

- Quels sont les paramètres optimaux pour la réalisation d'une poudre dédiée à la CIC (granulométrie, faible porosité...)?
- Comment le système d'atomisation influence-t-il les caractéristiques des poudres ? Les paramètres d'atomisation peuvent-ils être transférés d'un système d'atomisation à un autre ?
- Quel est le mécanisme d'oxydation des particules de poudres ?

3

TECHNIQUES & MÉTHODES

Ce chapitre présente les différentes techniques et méthodes d'analyses utilisées.

Contents

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | Préparation des échantillons. | 48 |
| 3.1.1 | Echantillonnage des poudres. | 48 |
| 3.1.2 | Prélèvement des éprouvettes. | 48 |
| 3.1.3 | Préparation métallographique. | 50 |
| 3.2 | Caractérisation des poudres | 50 |
| 3.2.1 | Granulométrie Laser | 50 |
| 3.2.2 | Imagerie et morphologie des poudres | 51 |
| 3.2.3 | Ecoulement | 52 |
| 3.2.4 | Masse volumique | 53 |
| 3.2.5 | Angle de repos | 54 |
| 3.3 | Observations et analyses chimiques | 55 |
| 3.3.1 | Analyse de taille de grains | 55 |
| 3.3.2 | MEB / EDS / EBSD | 55 |
| 3.3.3 | Analyses XPS | 56 |
| 3.3.4 | Analyses par DRX | 56 |
| 3.3.5 | Analyses du taux d'oxygène | 57 |
| 3.3.6 | Analyses par Spectroscopie Raman | 57 |
| 3.3.7 | Analyses au MET / STEM | 59 |
| 3.4 | Synthèse | 60 |

3.1 Préparation des échantillons.

3.1.1 Echantillonnage des poudres.

Les méthodes de caractérisation des poudres ne permettent d'analyser que de petites quantités d'un lot de poudre (quelques centaines de grammes pour un lot de plusieurs kilos). La représentativité de l'échantillon analysé est donc primordiale. Différentes méthodes d'échantillonnage de matériaux pulvérulents sont proposées dans la norme ISO 3954 [61]. Pour assurer une bonne représentativité des échantillons analysés, la préparation des échantillons d'analyse s'est faite suivant le schéma de la Figure 3.1 provenant de la norme ISO 3954 [61].

Le traitement d'homogénéisation a été réalisé à l'aide d'un mélangeur tridimensionnel Turbula.

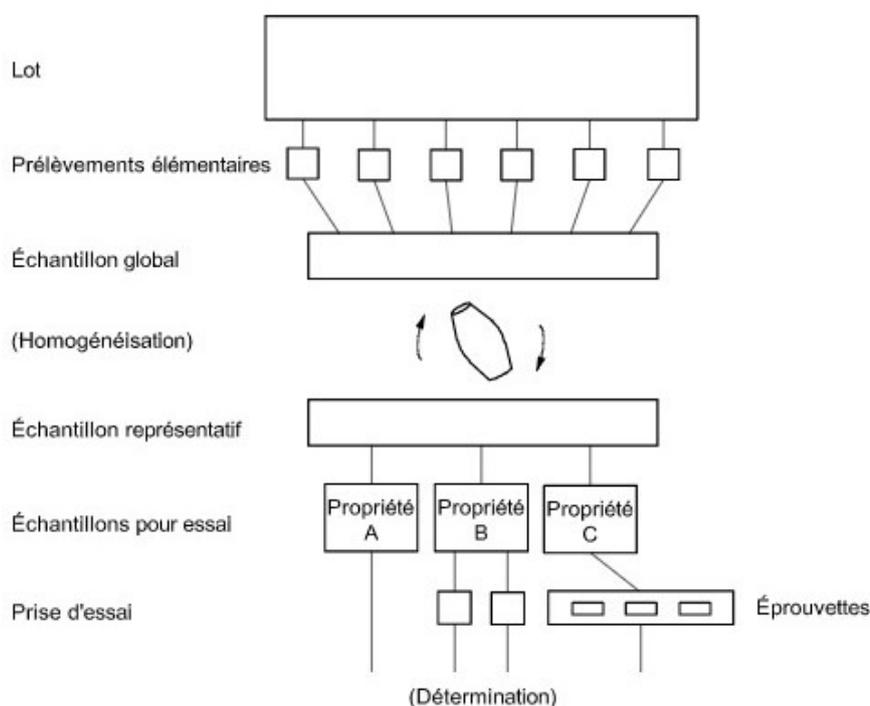


FIGURE 3.1 – Schéma d'échantillonnage suivant la norme ISO 3954 [61].

3.1.2 Prélèvement des éprouvettes.

Des essais de traction et résilience sont réalisés sur les pièces compactées. Les éprouvettes de traction utilisées sont des éprouvettes cylindriques de diamètre $6,25\text{ mm}$ avec une longueur de section réduite de 32 mm , pour une longueur totale de 83 mm en accord avec la norme ASTM A370-20 [62]. Les essais sont réalisés à température ambiante suivant la norme ISO 6892-1 :2019 [63].

Les éprouvettes de résilience utilisées sont des éprouvettes de 10 *mm* de côté et d'une longueur de 55 *mm* avec une fente en V en accord avec la norme ASTM A370-20 [62]. Les essais sont réalisés à -196°C, -87°C, -46°C et à température ambiante suivant la norme ISO 148-1 :2017 [64].

Pour permettre une caractérisation complète de chacune des pièces d'essais, les conteneurs utilisés sont des cylindres de 76,1 *mm* de diamètre et de 145 *mm* de hauteur. Le prélèvement des différents échantillons (3 tractions et 8 résiliences) est réalisé suivant le plan de la Figure 3.2.

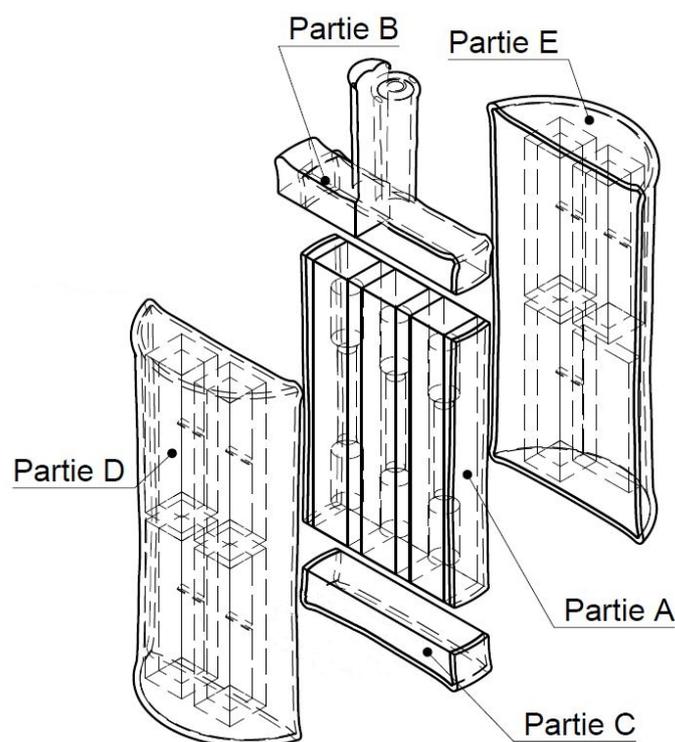


FIGURE 3.2 – Plan de prélèvement des éprouvettes d'essais mécaniques : Partie A : éprouvettes de traction ; parties D et E : éprouvette pour essais Charpy ; parties B et C : chute pour autres analyses.

3.1.3 Préparation métallographique.

3.1.3.1 Polissage Mécanique

Les échantillons sont polis suivant la norme ASTM E3-11 [65]. Les échantillons sont d'abord polis à l'aide de papier SiC (de grains 300 jusqu'à 4000) puis avec des solutions diamantées (de 3 à 0,25 μm). Une étape de finition est alors réalisée à l'aide d'une solution de SiO_2 (0,02 μm).

Une solution de 66 ml HCl + 33 ml H_2O + 4 ml H_2O_2 (30%) est utilisé pour révéler la microstructure.

3.1.3.2 Polissage Electrochimique

Les échantillons sont plongés pendant 10 minutes dans un mélange à volume égal d'acide sulfurique à 96 % et d'acide phosphorique à 85 % (% massique) maintenus à 40 °C. Un courant de 5 A/dm² est appliqué sur l'échantillon.

3.2 Caractérisation des poudres

3.2.1 Granulométrie Laser

La granulométrie laser est basée sur la théorie de Mie. La taille de la particule mesurée influence l'angle de diffraction du laser (Figure 3.3). Différents capteurs placés autour de la zone de diffraction permettent de mesurer l'angle de diffraction et l'intensité lumineuse. La méthode de calcul alors utilisée permet de remonter à la taille de la particule. Cette analyse est basée sur l'hypothèse que les particules sont sphériques. Il est donc recommandé de réaliser une observation au microscope des particules avant la mesure granulométrique pour vérifier que la méthode de mesure granulométrique est compatible avec le lot de poudre à analyser.

La théorie de Mie présente les résultats les plus précis sur la mesure de la taille des particules. En effet, cette dernière prend en compte les phénomènes d'absorption, de diffraction et de diffusion de la lumière par les particules. L'utilisation de cette théorie est recommandée pour les particules inférieures à 50 μm .

Les poudres métalliques ayant pour la plupart un indice de réfraction éloigné de l'indice de réfraction du milieu d'analyses, l'approximation de Fraunhofer est généralement utilisée. Cette approximation donne de bons résultats si les conditions précédentes sont respectées ainsi que pour les particules supérieures à 50 μm . Cette approximation permet aussi de



FIGURE 3.3 – Principe de la diffraction laser pour la mesure de la taille d’une particule sphérique [66].

réduire le temps de traitement des données. La théorie de Fraunhofer est une approximation de la théorie de Mie qui ne prend pas en compte les phénomènes d’absorption et de diffusion de la lumière par les particules [43, 44, 66]. L’analyse granulométrique des poudres est réalisée en accord avec la norme ISO 13320 [67].

3.2.2 Imagerie et morphologie des poudres

Comme présenté dans le cours de Mines-Albi-Carmaux [22], la morphologie des particules affecte directement la densité maximum d’un lot de poudre. Il est donc important d’observer la morphologie des particules de poudre. Les modèles mathématiques montrent que la compacité (rapport entre le volume des particules et le volume qu’elles occupent) est maximale lorsque les particules sont sphériques. Ceci est illustré sur la Figure 3.4. La compacité est donc assimilable au rapport entre la masse volumique tassée et la masse volumique du matériau massif constituant les particules.

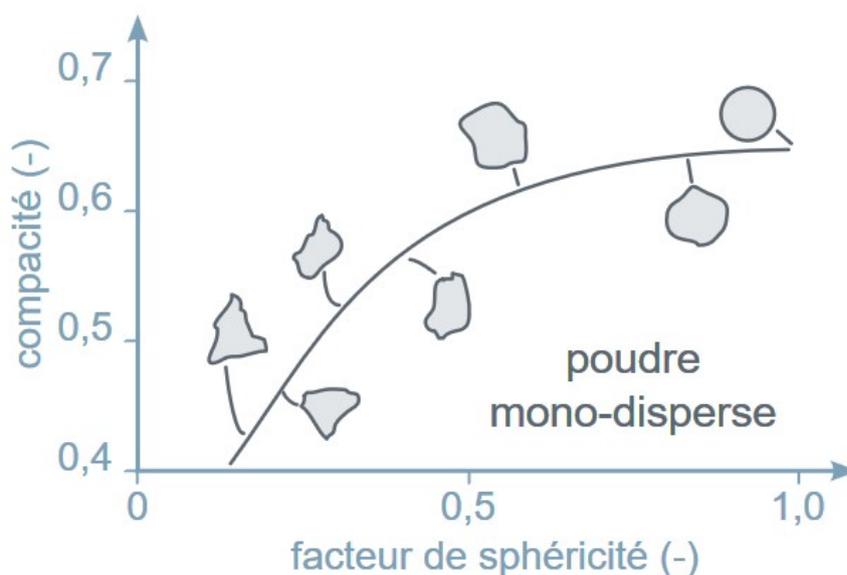


FIGURE 3.4 – Compacité d’un lot de poudre en fonction de la sphéricité des particules [22].

Les observations réalisées peuvent permettre d'obtenir la répartition granulométrique de l'échantillon. Cependant, la quantité de particules qui peuvent être observées par cette méthode est bien moins importante qu'avec les méthodes de granulométrie (diffraction laser). Il est donc nécessaire de faire attention à la représentativité de l'échantillon et donc de la pertinence du résultat.

En accord avec la norme ISO 13322 [68], différentes méthodes de calcul peuvent être appliquées pour déterminer la taille des particules de poudre, comme le montre la Figure 3.5.

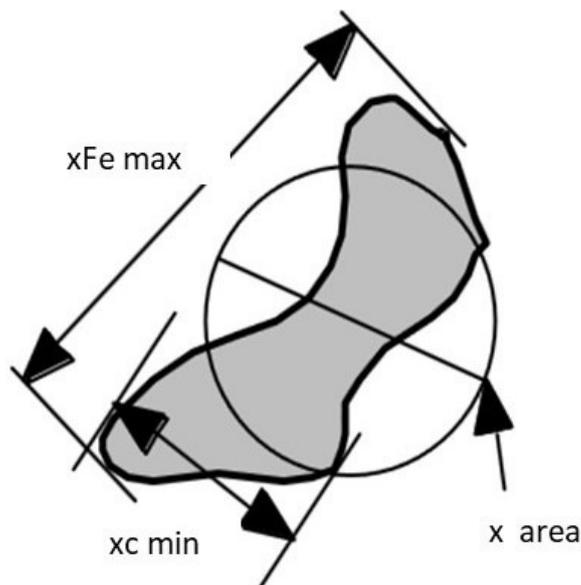


FIGURE 3.5 – Définition des paramètres géométriques des méthodes de calcul de la taille d'une particule d'après le Morphogranulomètre Camsizer XT [69].

La sphéricité de chaque particule est calculée en accord avec la norme ISO 9276-6 [70] à l'aide de la formule suivante pour chacune des méthodes de calcul présentées à la Figure 3.5 :

$$Sphéricité = \frac{(4 \times \pi \times Aire\ mesurée)}{(Périmètre)^2} \quad (3.1)$$

Différentes méthodes d'observation peuvent être utilisées comme le microscope optique, le microscope électronique ou encore le morphogranulomètre. Pour ce dernier, les particules sont dispersées à l'aide d'une trémie vibrante et mises en suspension dans un flux d'air. Deux caméras rapides enregistrent des images des particules lors de leur passage devant ces dernières.

3.2.3 Ecoulement

La capacité d'écoulement d'une poudre est aussi mesurée à l'aide de l'entonnoir de Hall (Figure 3.6). On mesure le temps d'écoulement de 50g de poudre par gravité à travers

l'entonnoir de Hall sous condition atmosphérique. Cette méthode suit la norme ISO 4490 [71]. Elle est décrite par la norme ASTM B 213 [72]. Cette méthode est très dépendante de l'opérateur.

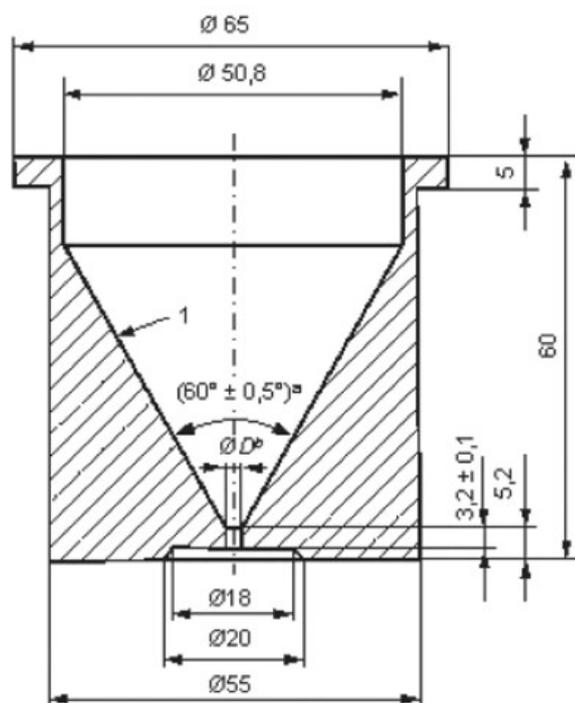


FIGURE 3.6 – Entonnoir de Hall suivant la norme ISO 4490 pour la mesure de la coulabilité d'une poudre [71].

3.2.4 Masse volumique

Le terme de masse volumique d'une poudre correspond à la masse volumique apparente de la poudre et à la masse volumique tassée de cette dernière. Elles diffèrent l'une de l'autre de leur effet sur la compressibilité de la poudre.

La masse volumique apparente correspond à la masse d'un volume de poudre libre exprimé en grammes par centimètre cube. Un échantillon de poudre est versé dans une éprouvette graduée à l'aide d'un entonnoir. Le volume occupé par le tas de poudre est alors mesuré. Cette masse volumique est très sensible à la granulométrie et à la morphologie de la poudre. Une diminution de la masse volumique apparente est généralement obtenue avec la diminution de la taille des particules. Cette méthode est standardisée par la norme ISO 3923 [73] qui utilise l'entonnoir de Hall pour mesurer la masse volumique apparente.

Dans le cas d'une poudre ne s'écoulant pas par l'entonnoir de Hall, le « Scott Volumeter » est utilisé. Cette méthode est standardisée par la norme ASTM B329-06 [74], mais le principe reste le même. La masse volumique tassée est définie comme la masse volumique de la poudre lorsque cette dernière a été tapée ou vibrée sous des conditions spécifiques établies dans la norme ISO 3953 [75], en conformité avec la norme ASTM B 527 [76]. Un

échantillon de poudre de masse donnée est versé dans une éprouvette graduée à travers un entonnoir de Hall. L'éprouvette est alors placée dans un appareil mécanique produisant un tapotement régulier suivant la norme. Les vibrations vont favoriser la réorganisation des particules dans l'éprouvette, et ainsi diminuer le volume occupé par la poudre. La masse volumique tassée alors obtenue est supérieure à la masse volumique apparente mesurée précédemment.

La mesure de ces deux masses volumiques permet le calcul des indices de Carr et d'Hausner qui caractérisent la capacité à l'écoulement des poudres et leur compressibilité.

$$\text{Indice de Hausner} = \frac{\text{masse volumique tassée}}{\text{masse volumique apparente}} \quad (3.2)$$

Un indice d'Hausner supérieur à 1,2 correspond à une mauvaise coulabilité, mais à une bonne compressibilité.

$$\text{Indice de Carr} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{masse volumique apparente}}{\text{masse volumique tassée}}\right) \quad (3.3)$$

Un indice de Carr supérieur à 25 est considéré comme une indication de mauvaise coulabilité et un indice de Carr inférieur à 15 comme une indication de bonne coulabilité.

3.2.5 Angle de repos

L'angle de repos dépend de la friction entre les particules et de la coulabilité de la poudre. Cette méthode n'est pas standardisée. De nombreuses méthodes de mesures ont été développées. D'après Yefimov et Naboychenko [44], il est donc nécessaire de sélectionner avec soin la méthode de mesures qui sera appliquée.

La méthode la plus répandue consiste à verser la poudre à travers un entonnoir. La tangente à la pente est alors mesurée à mi-hauteur du tas de poudre. Il suffit alors de mesurer l'angle entre la tangente et l'horizontale.

Une autre méthode souvent utilisée est le cylindre rotatif. De la poudre est placée dans un cylindre creux et scellé. Le cylindre est tourné jusqu'à que la surface de la poudre montre son angle maximal (angle à partir duquel la poudre commence à s'écouler). Cet angle correspond à l'angle de repos, mais est aussi appelé angle d'avalanche.

3.3 Observations et analyses chimiques

3.3.1 Analyse de taille de grains

L'analyse de la taille des grains métallurgiques est réalisée par analyse semi-automatique à l'aide du microscope numérique Keyence VHX7000. L'analyse est réalisée par mesure de la surface de chaque grain en accord avec les normes ASTM E1382-97 [77] et ASTM E112-13 [78]. Pour obtenir des résultats exempts de biais, répétables et reproductibles, l'incertitude de mesure est fixée à $\pm 0,5$ ASTM comme recommandé dans la norme ASTM E112-13 [78].

3.3.2 MEB / EDS / EBSD

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou "Scanning Electron Microscopy" SEM en anglais) est une méthode d'observation basée sur le principe d'interaction électrons-matière qui permet de produire des images hautes résolution de la surface d'un échantillon. La surface est balayée à l'aide d'un faisceau d'électrons. Les électrons du faisceau interagissent avec les atomes en surface de l'échantillon. Certains d'entre eux vont céder une partie de leur énergie aux électrons qui sont peu liés aux atomes, qui vont alors être éjectés et produire l'ionisation des atomes (Figure 3.7). Les électrons éjectés sont des électrons dits secondaires qui ont une faible énergie. Ils sont alors analysés par différents détecteurs pour reconstruire l'image. Cet appareil permet d'atteindre une résolution comprise entre 0,4 et 20 nm suivant les détecteurs utilisés et analyse la surface de l'échantillon sur une épaisseur d'environ 10 nm.

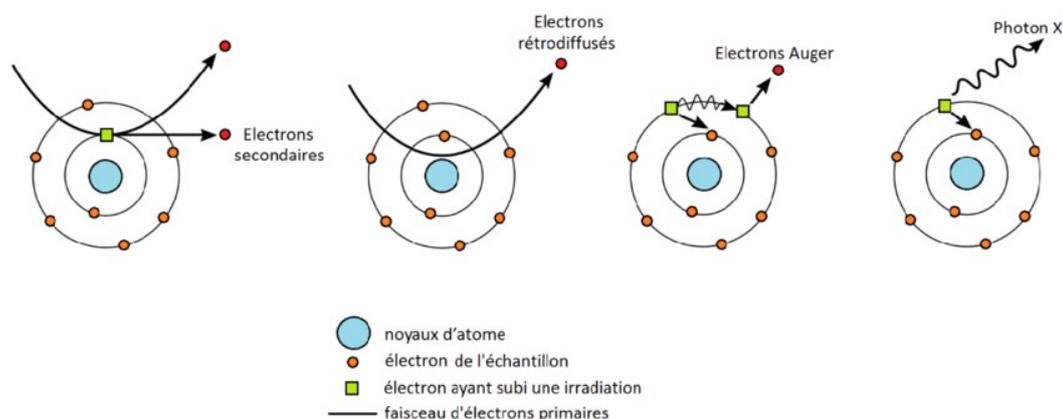


FIGURE 3.7 – Schéma des interactions électrons/matière[79].

Pour l'analyse EDS, l'excitation de la matière par le faisceau d'électrons va provoquer la diffusion de photons (Figure 3.7) qui sont alors captés par la sonde EDS. L'analyse de l'énergie de chacun de ces photons permet d'identifier la nature des éléments qui sont à

l'origine de l'émission et ainsi déterminer la composition de la matière.

En ce qui concerne l'analyse EBSD, une partie des électrons du faisceau sont rétrodiffusés (ils interagissent élastiquement avec les atomes de l'échantillon et sont renvoyés dans une direction proche de celle d'origine avec une faible perte d'énergie) (Figure 3.7). Ces électrons rétrodiffusés sont diffractés par les plans cristallins du matériau ce qui forme alors des lignes dites de Kikuchi qui correspondent à chacun des plans diffractés. Une analyse de ces lignes de Kikuchi permet de déterminer les caractéristiques de chacun de ces plans et ainsi remonter aux paramètres de la maille cristalline permettant ainsi l'identification des différentes phases et microstructures présentes dans l'échantillon.

Le MEB utilisé pour les analyses est un MEB JEOL JSM7800F équipé d'une sonde de spectroscopie des rayons X (energy-dispersive X-Ray spectroscopy : EDS) ainsi que d'une sonde de diffraction d'électrons rétrodiffusés (electron backscatter diffraction : EBSD).

3.3.3 Analyses XPS

La spectrométrie photoélectronique X ou "X-ray photoelectron spectrometry" (XPS) est une méthode d'analyse spectrométrique suite à une excitation des photoélectrons émis par des photons de rayon X. L'échantillon est bombardé de photons X d'une longueur d'onde déterminée. L'énergie alors apportée à la matière permet l'émission d'un photoélectron qui est analysé par l'appareil. Les photoélectrons ont une énergie propre à chaque élément chimique. Il est alors possible de déterminer la composition de l'échantillon. Une concentration de 0,1 % d'un élément chimique permet de réaliser une analyse qualitative, mais une analyse quantitative ne peut être réalisée que pour les éléments présents à plus de 5 % dans l'échantillon. L'appareil utilisé pour ces mesures est un spectromètre XPS-Auger Versaprobe équipé d'une source $AlK\alpha$ et un spot de 200 μm (50W-15kV).

3.3.4 Analyses par DRX

La diffraction des rayons X (DRX ou "X-ray diffraction (XRD)" en anglais) est une technique d'analyse des matériaux cristallisés. Elle est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X par une microstructure. Les rayons X sont renvoyés dans des directions spécifiques déterminées par leur longueur d'onde et par les dimensions et orientations du réseau cristallin suivant la loi de Bragg (Figure 3.8).

En mesurant l'angle d'incidence du rayon et l'intensité des rayons diffractés, il est possible de déterminer les dimensions de la maille cristalline, ses symétries et ainsi déterminer les phases et/ou composés présents dans l'échantillon sous réserve que les éléments recherchés aient des structures cristallines différentes.

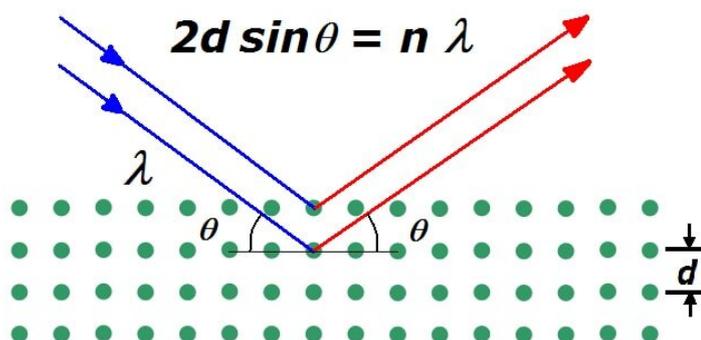


FIGURE 3.8 – Schéma de la loi de Bragg [80].

3.3.5 Analyses du taux d'oxygène

Les analyses d'oxygènes et d'azote sont réalisées à l'aide de l'analyseur Leco TC400.

Un échantillon pré-pesé est placé dans un creuset en graphite. Ce dernier est chauffé dans un four à impulsions pour libérer le gaz contenu dans l'échantillon. L'oxygène présent dans l'échantillon réagit avec le creuset graphite pour former des composés CO et CO_2 . De l'hélium est utilisé comme gaz vecteur pour extraire les gaz d'analytes du four. CO et CO_2 sont analysés à l'aide de cellules infrarouges. CO et l'hydrogène H_2 sont oxydés en passant dans un réactif pour former respectivement CO_2 et H_2O . Ces derniers sont ensuite éliminés après une nouvelle analyse par infrarouge.

Le gaz nettoyé de toutes ses impuretés hormis l'azote passe dans un détecteur d'azote. Cette détection est basée sur la différence de conductivité thermique entre le gaz et l'analyte. Des filaments résistifs sont placés dans un flux de gaz vecteur. Le passage du gaz d'analyte dans le gaz vecteur influence la vitesse de transfert de chaleur au niveau des filaments produisant une déviation mesurable sur le circuit. La concentration en azote peut alors être déterminée par comparaison avec l'étalonnage de la cellule d'analyse.

3.3.6 Analyses par Spectroscopie Raman

L'application d'une excitation monochromatique sur un échantillon permet l'absorption et la réflexion d'une partie des photons. Pour cela, la fréquence d'excitation doit être supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaire du matériau composant l'échantillon. Parmi les photons diffusés, la majorité présente une fréquence équivalente à la fréquence du rayon excitant ; ils correspondent à une diffusion élastique de la matière (diffusion de Rayleigh) et ne permettent pas la caractérisation de la matière. Le reste des photons sont diffusés avec une fréquence différente de celle du faisceau incident et dépend du matériau impacté. Ce phénomène de diffusion inélastique est appelé diffusion Raman. Le

Le système vibrationnel est porté à un état excité par l'interaction entre le photon incident et l'échantillon. Le retour à l'état normal se fait par l'émission d'un autre photon. Lorsqu'une partie de l'énergie est absorbée par la matière, le photon diffusé a une énergie inférieure à celle du photon incident, on parle alors de diffusion de Stokes. Lorsque la matière cède de l'énergie au photon, ce dernier est diffusé avec une énergie supérieure à celle du photon incident, on parle de diffusion anti-Stokes (Figure 3.9).

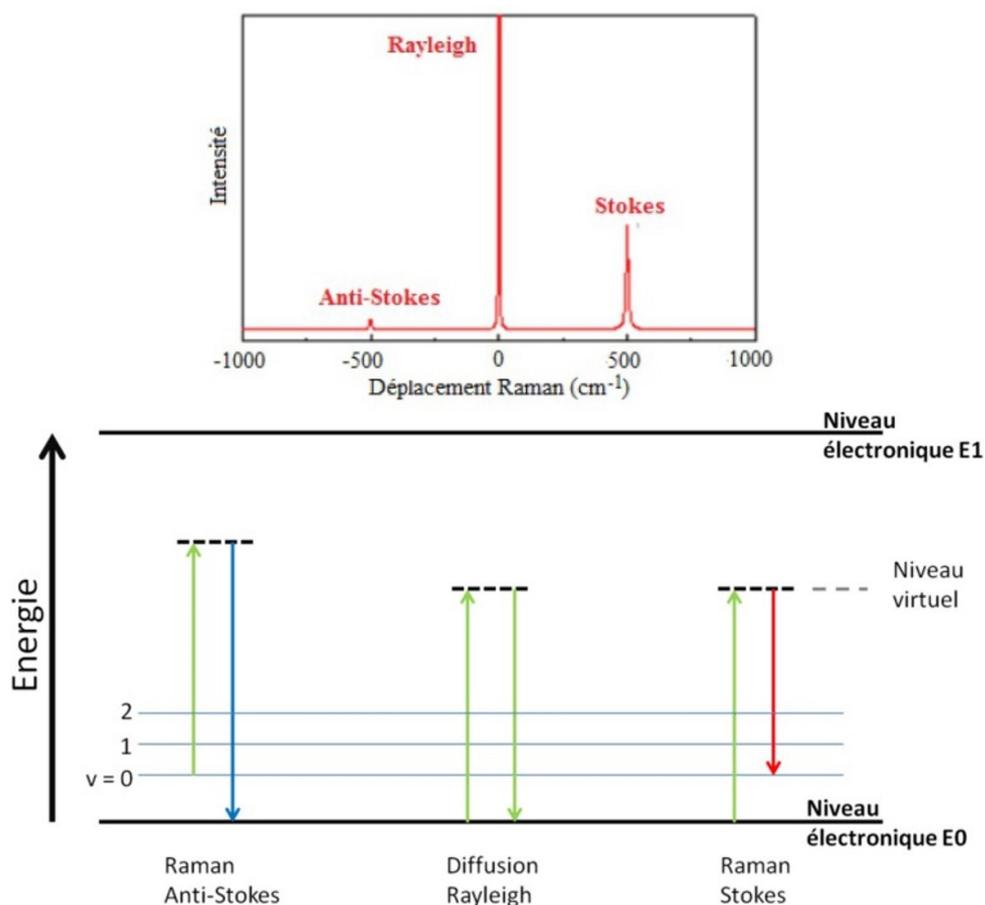


FIGURE 3.9 – Les processus de diffusion de la lumière : Diffusion de Rayleigh, diffusion Raman Stokes et diffusion Anti-Stokes [81].

Il est d'usage d'utiliser en abscisse le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1}) sur les spectres Raman. Les spectres sont référencés par rapport au nombre d'onde du rayonnement excitateur pour s'affranchir de celui-ci. Les analyses Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman Horiba ExploRA plus. Les analyses ont été réalisées avec un laser d'une longueur d'onde de 532 nm avec un point focal de 0,87 μm .

3.3.7 Analyses au MET / STEM

La microscopie électronique en transmission (MET ou Transmission electron microscopy : TEM en anglais) permet l'observation de la matière dans son volume, simultanément dans l'espace réel et dans l'espace réciproque (espace de Fourier). Il permet la réalisation de caractérisations structurales et chimiques à l'échelle atomique. Cet appareil permet l'obtention d'image de haute résolution ($\approx 0,12 \text{ nm}$) ainsi que l'analyse en diffraction de la matière. Il apporte des informations sur la structure cristalline pratiquement à l'échelle de la maille alors que les méthodes conventionnelles de diffraction des rayons X (DRX) ne font l'analyse qu'au niveau macroscopique avec comme résultats une structure moyenne.

Les analyses par MET ont été réalisées à l'aide d'un MET ARM 200F cold FEG (TEM/STEM) analytique corrigé en sonde. L'appareil est équipé d'un mode balayage (scanning transmission electron microscopy). Il permet un balayage de la surface avec un faisceau plus focalisé avec un grand-angle permettant d'augmenter la résolution de l'analyse ($0,078 \text{ nm}$).

Le microscope électronique à transmission utilisé est équipé d'un analyseur EDS ainsi que d'une sonde EELS.

Les analyses EDS au MET sont basées sur les mêmes principes que l'analyse EDS dans un MEB. Cependant, le MET permet l'analyse de volumes très réduits, permettant une analyse plus fine qu'au MEB et permettant de mettre en évidence des hétérogénéités dans la matière ou encore de caractériser des précipités dans des zones qui paraissent homogènes au MEB.

La spectroscopie des pertes d'énergie : EELS (ou electron energy loss spectroscopy) est basée sur les interactions qui se produisent entre le faisceau d'électrons incident et la cible. Lorsque les électrons traversent la matière, certains subissent une diffusion inélastique et perdent une partie de leur énergie qui va dépendre du matériau rencontré. La mesure de la perte d'énergie des électrons permet de remonter à la reconnaissance et au dosage des éléments présents. Cette méthode permet de facilement donner les éléments légers (à partir de $Z=3$), mais elle donne aussi l'état de la liaison d'un atome donné avec ses voisins par une signature typique. Il est alors possible d'identifier formellement les composés présents.

Les interactions électrons-matière étant très fortes, les échantillons analysés ne peuvent dépasser 100 nm d'épaisseur. Un MEB équipé d'une sonde ionique focalisée FIB (Focused ion beam) a été utilisé pour la préparation des échantillons. Un dépôt de platine a d'abord été déposé sur la surface pour protéger la zone d'analyse. La zone alentour est ensuite creusée par faisceau ionique. La lame d'analyse est prélevée puis amincie par faisceau ionique de 30, 5, 2 et 1kV. Les lames ont été préparées en utilisant un SEM-FIB Helios Nanolab 600i.

3.4 Synthèse

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les différentes méthodes d'analyses qui ont été utilisées dans ces travaux. Les méthodes de caractérisation des poudres utilisées ici sont les plus répandues dans l'industrie et sont régies par un certain nombre de normes. D'autres méthodes de caractérisation existent, mais sont parfois moins répandues et/ou moins utilisées. Différentes méthodes d'observation et d'analyse chimique ont été utilisées pour ces travaux afin de permettre une confrontation des résultats et une analyse plus avancée des échantillons. Chaque méthode d'analyse faisant appel à un phénomène physique différent, le principe de fonctionnement de chacune de ces méthodes a été présenté.

4

CARACTÉRISATION DES POUDRES

Ce chapitre présente l'analyse des poudres utilisées dans ses travaux.

Contents

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.1 | Alliage 316L | 62 |
| 4.2 | Présentation des lots de poudres | 63 |
| 4.2.1 | Granulométrie | 63 |
| 4.2.2 | Composition chimique | 66 |
| 4.2.3 | Morphologie des particules de poudre | 66 |
| 4.2.4 | Porosité | 71 |
| 4.2.5 | Taux d'oxygène | 73 |
| 4.2.6 | Taille de particules et taux d'oxygène | 76 |
| 4.2.7 | Analyses de phases | 90 |
| 4.3 | Modélisation du taux d'oxygène | 96 |
| 4.4 | Conclusion | 103 |

4.1 Alliage 316L

L'acier 316L est un acier inoxydable austénitique. Il est référencé sous le nom AISI 316L [82] pour la norme américaine et sous la référence numérique 1,4404 pour la norme européenne NF EN 10088 [83]. Comme pour tous les aciers, c'est un alliage à base de fer auquel ont été ajoutés un certain nombre d'éléments d'alliage.

Le principal élément d'addition est le chrome qui est présent à près de 17 %. Il donne au 316L sa propriété d'inoxidabilité. En effet, l'oxydation du chrome à l'interface entre l'alliage et le milieu extérieur va créer une couche stable qui va protéger le reste de l'alliage de la corrosion. Le chrome est aussi un élément alpha-gène qui tend à favoriser la formation de la phase ferritique α [84].

Le nickel présent à un taux compris entre 10 et 12,5 % augmente le domaine de stabilité de la phase austénitique et améliore surtout la résistance à la corrosion en milieu sulfurique de l'alliage [85].

Le L de l'abréviation 316L signifie qu'il s'agit d'un acier « low carbon ». En effet, cet acier a une teneur en carbone inférieure à 0,02 % alors que l'acier 316L est à 0,05 %. Cette faible concentration en carbone a pour but d'empêcher la précipitation de carbures de chrome qui détérioreraient les propriétés d'inoxidabilité de l'alliage.

Ses propriétés d'acier inoxydable sont aussi renforcées par l'ajout de molybdène. Ce dernier renforce l'action du chrome, limite les phénomènes de dissolution et durcit l'alliage [86].

Le silicium est ajouté pour améliorer les propriétés d'emploi à haute température et améliorer la résistance à l'oxydation [87].

Le manganèse est utilisé pour désoxyder l'alliage et limiter la formation de sulfure de fer FeS . Il permet de stabiliser l'austénite et d'améliorer la résistance à la traction du matériau ainsi que sa ténacité. Ceci permet de faciliter le travail de l'acier avec les procédés traditionnels en empêchant les craquelures et en améliorant la soudabilité de l'alliage. Il participe cependant à la formation d'inclusions nocives de sulfure de manganèse MnS [88, 89].

Tous ces éléments ont un rôle dans la lutte contre la corrosion. Cependant, il est difficile de hiérarchiser leur importance. Les proportions de chaque élément, les uns par rapport aux autres, sont déterminantes pour les propriétés physico-chimiques et pour la structure du matériau.

Ses propriétés mécaniques, de résistance à la corrosion et sa mise en forme facile font du 316L l'alliage le plus utilisé dans de nombreux domaines comme les domaines Oil & Gas, nucléaire ou aéronautique. Son utilisation généralisée en fait aussi l'un des alliages les plus étudiés.

Il a donc été décidé d'étudier l'influence du procédé d'atomisation et de la poudre sur les pièces réalisées par CIC en commençant par l'acier 316L pour établir les méthodes d'analyses et mettre en évidence les différents phénomènes importants pour pouvoir ensuite transférer les différentes méthodes d'analyses sur un acier duplex. L'acier duplex est un acier inoxydable présentant une structure biphasée composée de ferrite et d'austénite. Cette structure biphasée permet une amélioration des propriétés anticorrosion tout en conservant des propriétés mécaniques élevées. Les aciers duplex sont de plus en plus utilisés pour remplacer les aciers inoxydables standard dans les milieux corrosifs.

4.2 Présentation des lots de poudres

4.2.1 Granulométrie

Trois lots de poudres ont été utilisés dans ces travaux. Deux lots du commerce fournis par Carpenter et Aubert & Duval et un dernier réalisé au laboratoire. Le Tableau 4.1 présente les procédés d'atomisation utilisés pour les trois lots de poudre.

TABLE 4.1 – Lots de poudres.

| Fournisseurs | Nuances | Technologie d'atomisation | Gaz d'atomisation | Granulométries |
|----------------------------|---------|---------------------------|-------------------|----------------|
| Carpenter | 316L | Free Fall | Azote | 0-500 μm |
| Aubert & Duval | 316L | Free Fall | Azote | 0-500 μm |
| Laboratoire ICB Lermeps | 316L | Close-coupled Nanoval | Argon | 0-125 μm |

Les répartitions granulométriques sont données sur les Figures 4.1, 4.2 et le Tableau 4.2. Les Lots Carpenter et A&D ont des répartitions granulométriques comparables avec les indicateurs D10, D50 et D90 qui sont du même ordre de grandeur. Ces indicateurs, aussi appelés centiles, sont des paramètres statistiques qui sont obtenus à partir de la distribution granulométrique cumulée. Ils indiquent la taille en dessous de laquelle se trouvent respectivement 10%, 50% ou 90% des particules de poudres. Les ratios D90/D10 ainsi que la valeur du span ($\sigma=(d90-d10)/d50$) indiquent que ces deux lots ont une granulométrie étalée.

TABLE 4.2 – Répartitions granulométriques des lots.

| | Carpenter | A&D | Lermeps |
|-------------------|-----------|------|---------|
| D10 [μm] | 76 | 50 | 19 |
| D50 [μm] | 195 | 165 | 55 |
| D90 [μm] | 402 | 379 | 114 |
| $\frac{D90}{D10}$ | 5,30 | 7,56 | 6,07 |
| σ | 1,67 | 1,99 | 1,73 |

Le lot 316L du Lermeps présente lui aussi une granulométrie étalée d'après les différents ratios, cependant, ce lot présente une granulométrie plus fine que les deux autres. Cette variation est due au procédé d'atomisation. Le procédé Close Coupled et notamment le procédé Nanoval utilisé pour cette atomisation produit des poudres plus fines que celles obtenues par atomisation Free Fall. Cette différence entre les deux procédés est due aux interactions entre le liquide et le gaz qui sont plus importants, comme présentés au Chapitre 2.

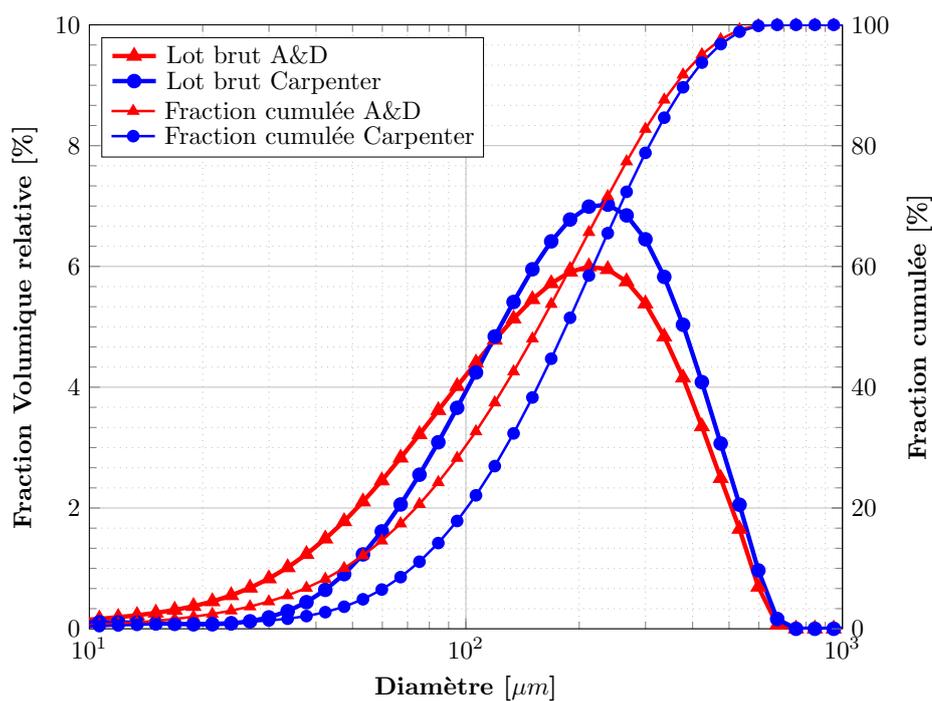


FIGURE 4.1 – Granulométrie Laser des lots Carpenter et Aubert & Duval.

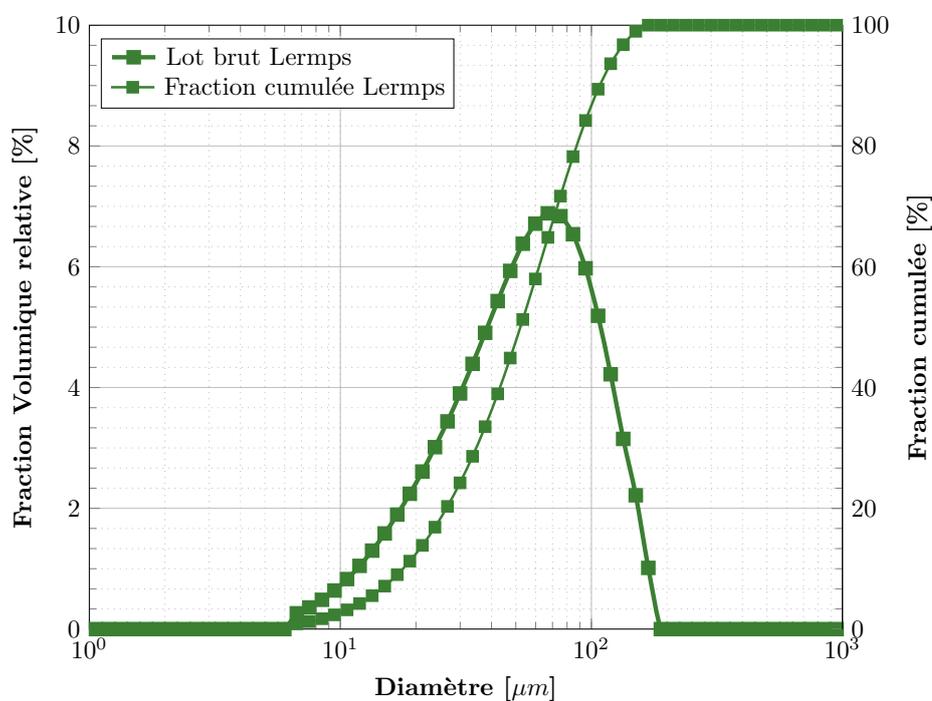


FIGURE 4.2 – Granulométrie Laser du lot Lerpms.

Les paramètres d'atomisation ne sont pas les seules causes d'une différence de granulométrie entre les lots industriels et le lot du laboratoire. Avec la tour d'atomisation utilisée au laboratoire, la hauteur de chute des particules en sortie de la buse d'atomisation est d'environ

3 *m* alors qu'elles atteignent 15 *m* pour les tours industrielles. Les plus grosses particules n'ont donc pas le temps de se solidifier avant de rencontrer le fond de la cuve et vont ainsi former des paillettes qui seront séparées du lot. Il est donc impossible d'obtenir des particules sphériques de plus de 125 μm sur l'installation du laboratoire.

La droite d'Henry est une autre méthode de représentation d'une répartition granulométrique. Elle permet de faciliter la lecture de distribution gaussienne. La représentation d'une série de mesure sur une échelle gausso-arithmétique permet de dire si les valeurs suivent une répartition gaussienne. En effet, une répartition gaussienne formera une droite sur une échelle gausso-arithmétique.

Comme le montre la Figure 4.3, les lots Aubert & Duval (A&D) et le lot du Lermeps ont une répartition homogène (droite). On remarque cependant, que les courbes s'arrondissent pour les particules les plus grosses ce qui est dû aux tamisages qui ont été réalisés sur les lots en sortie d'atomisation pour enlever les paillettes pour le lot Lermeps et pour que les lots correspondent aux granulométries commandées. La même variation peut être observée sur le lot Carpenter. Cependant, une variation similaire peut être observée au niveau des particules les plus fines de ce lot. Il semblerait donc que les plus fines particules du lot Carpenter aient été enlevées par le fabricant.

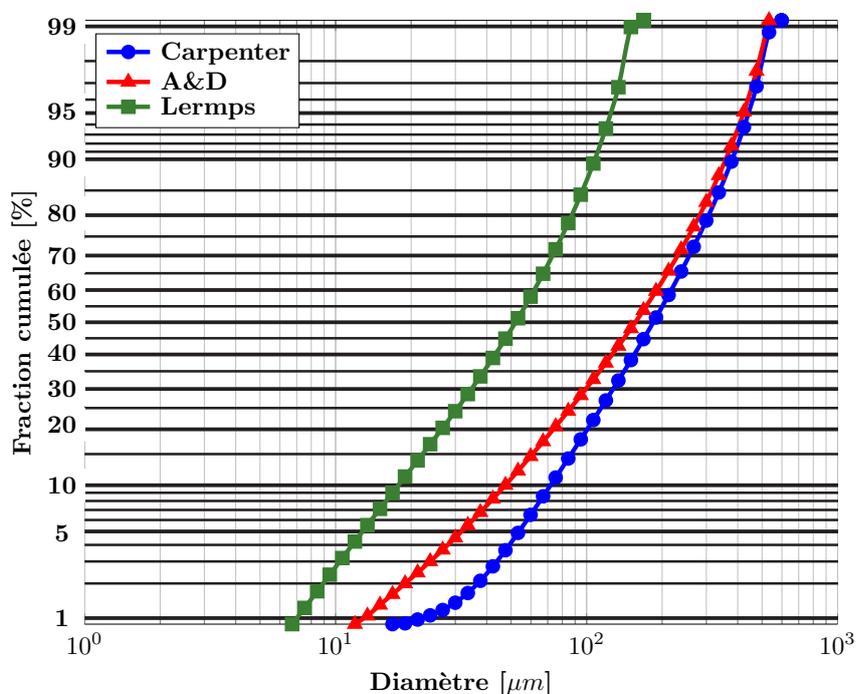


FIGURE 4.3 – Droites d'Henry des différents lots de poudre. En représentation gausso-arithmétique, une distribution gaussienne se caractérise par une droite.

4.2.2 Composition chimique

Comme évoqué précédemment, l'alliage 316L présente une composition chimique caractéristique. Comme le montrent les certificats matière résumés dans le Tableau 4.3, les lots Carpenter et Aubert & Duval (A&D) répondent aux exigences de la norme. On remarque que le lot du laboratoire ne répond pas à l'exigence de la norme. L'alliage présente un taux de carbone, de chrome et de molybdène qui est supérieur aux spécifications.

TABLE 4.3 – Comparaison de la composition chimique des différents lots à la norme AISI du 316L.

| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo |
|---------------|-------|-------|------|-------|-------|-----------|-------|---------|
| Nuance 1.4404 | <0,03 | <1,00 | <2,0 | | | 16,5-18,5 | 10-13 | 2,0-2,5 |
| Carpenter | 0,014 | 0,063 | 1,30 | 0,007 | 0,04 | 16,2 | 10,1 | 2,1 |
| A&D | 0,015 | 0,83 | 1,88 | 0,008 | 0,008 | 17,7 | 11,9 | 2,44 |
| Lermmps | 0,048 | 0,76 | 0,61 | 0,014 | 0,006 | 19,5 | 10,2 | 2,61 |

Après recherche, il s'est avéré que l'alliage utilisé pour l'atomisation au laboratoire est un alliage 316L de fonderie répondant à la nuance 1.4435 [83]. Cette variante du 316L présente une résistance à l'oxydation renforcée très demandée pour les pièces de fonderie du domaine Oil & Gas. Les tolérances sur la composition chimique sont modifiées pour faciliter la coulée du matériau et sa résistance à la corrosion.

TABLE 4.4 – Comparaison de la composition chimique du lot Lermmps à la nuance 1.4435.

| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo |
|---------------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Normes 1.4435 | <0,03 | <1,5 | <1,5 | | | 17-21 | 9-13 | |
| Lermmps | 0,048 | 0,76 | 0,61 | 0,014 | 0,006 | 19,5 | 10,2 | 2,61 |

Comme le montre le Tableau 4.4, le lot atomisé au Lermmps répond à cette autre norme du 316L, excepté pour le taux de carbone qui est légèrement supérieur.

4.2.3 Morphologie des particules de poudre

Une observation au microscope électronique à balayage (Figures 4.4, 4.5 et 4.6) montre que les particules de poudre des différents lots sont principalement sphériques. On retrouve cependant quelques particules de forme quelconque. Elles se produisent lors de l'atomisation lorsque des particules n'arrivent pas à passer au stade de l'atomisation secondaire ou lorsque des particules se percutent. On retrouve aussi des satellites en surface des particules. Ce sont de fines particules entraînées par les flux de gaz dans la chambre d'atomisation qui vont s'accrocher lors d'un choc aux plus grosses particules qui sont en train de se solidifier.

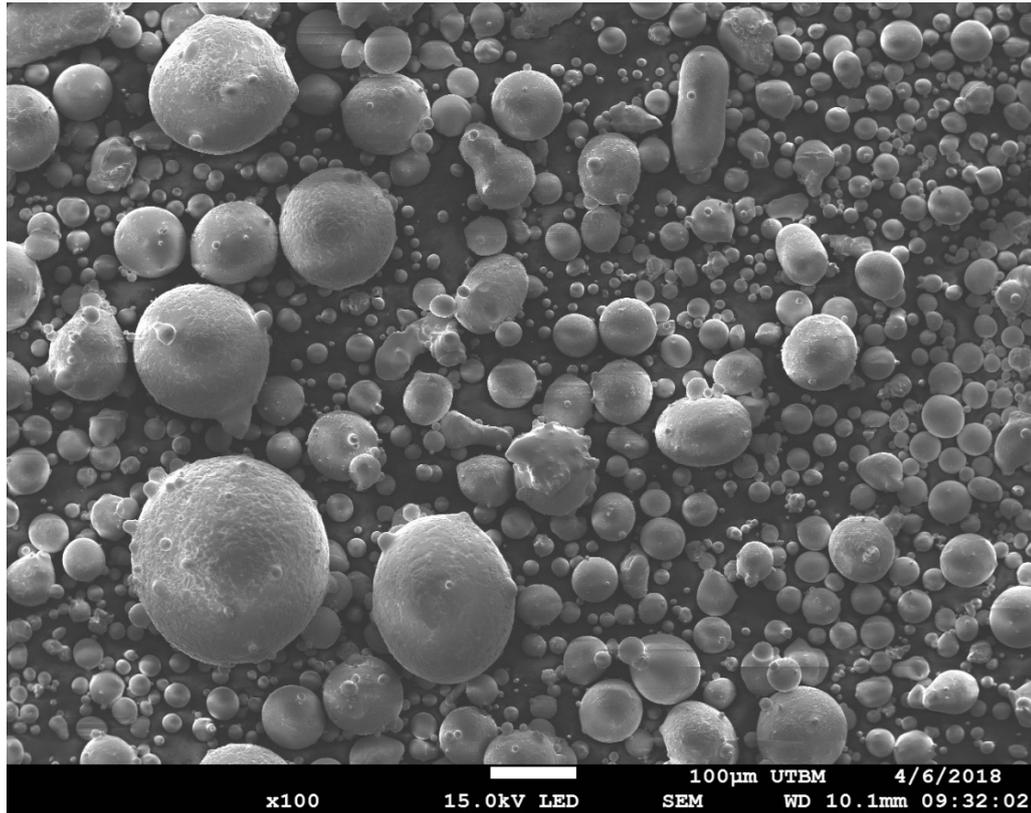


FIGURE 4.4 – Observation au MEB des particules de poudre du lot Carpenter.

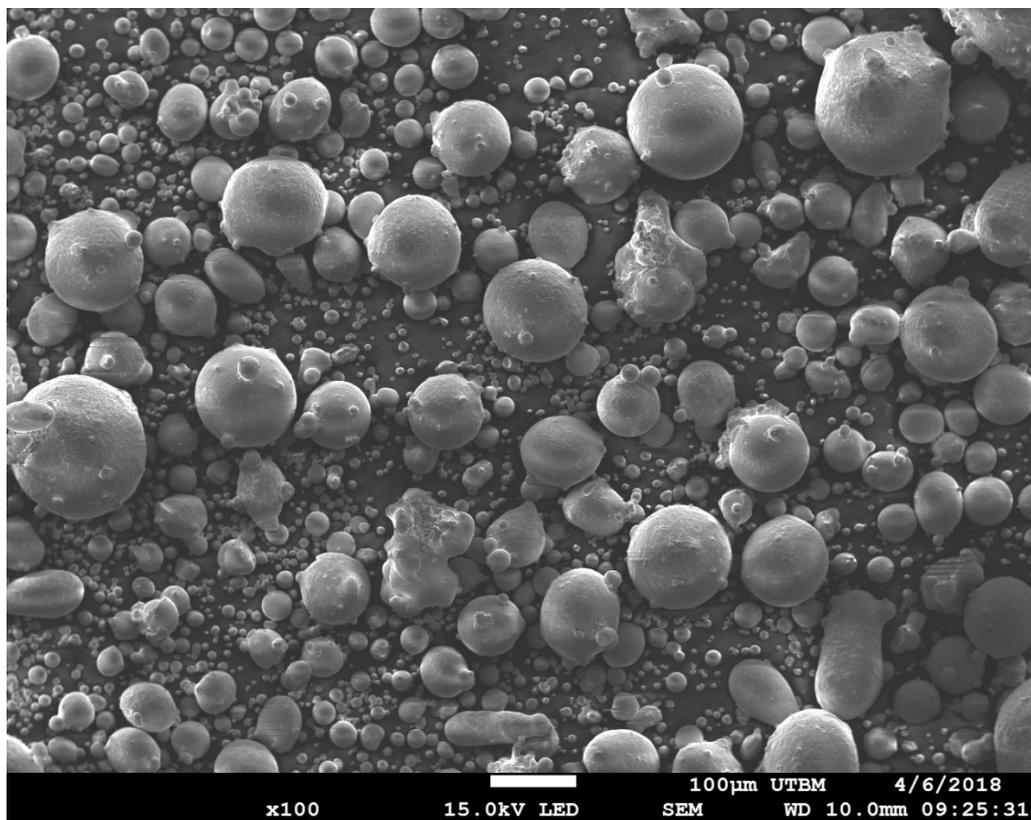


FIGURE 4.5 – Observation au MEB des particules de poudre du lot A&D.

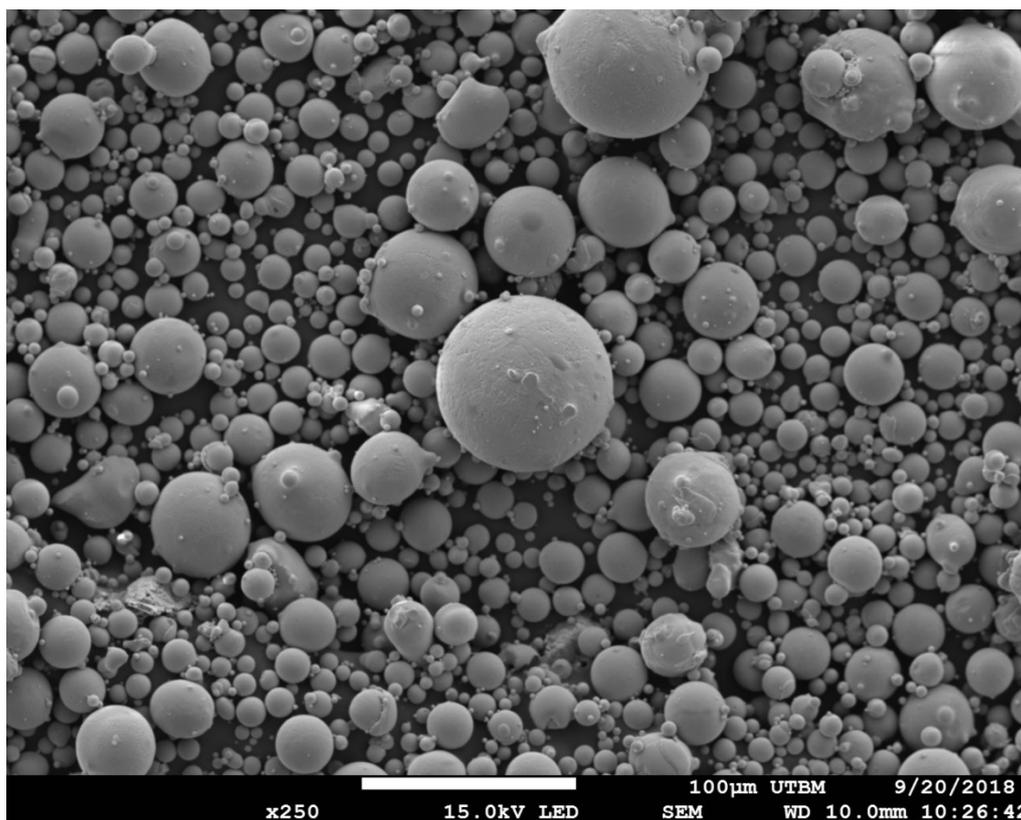


FIGURE 4.6 – Observation au MEB des particules de poudre du lot Lermeps. L'échelle est différente entre les Figures 4.4 et 4.5.

La caractérisation de la sphéricité des particules de poudre est principalement réalisée par analyse d'images, qu'elles soient obtenues par observation au microscope ou par morphogranulométrie. De nombreuses méthodes de calculs peuvent alors être appliquées pour caractériser la taille de chaque particule comme vus au Chapitre 3 section 3.2.2.

Des échantillons de poudre des différents lots ont été analysés à l'aide d'un Morphogranulomètre Camsizer XT.

Les résultats des analyses du Morphogranulomètre Camsizer XT présentés sur les Figures 4.7, 4.8 et 4.9 montrent que les trois lots présentent une bonne sphéricité des particules (0,85-0,95) dans le domaine [D10, D90] défini précédemment par granulométrie laser.

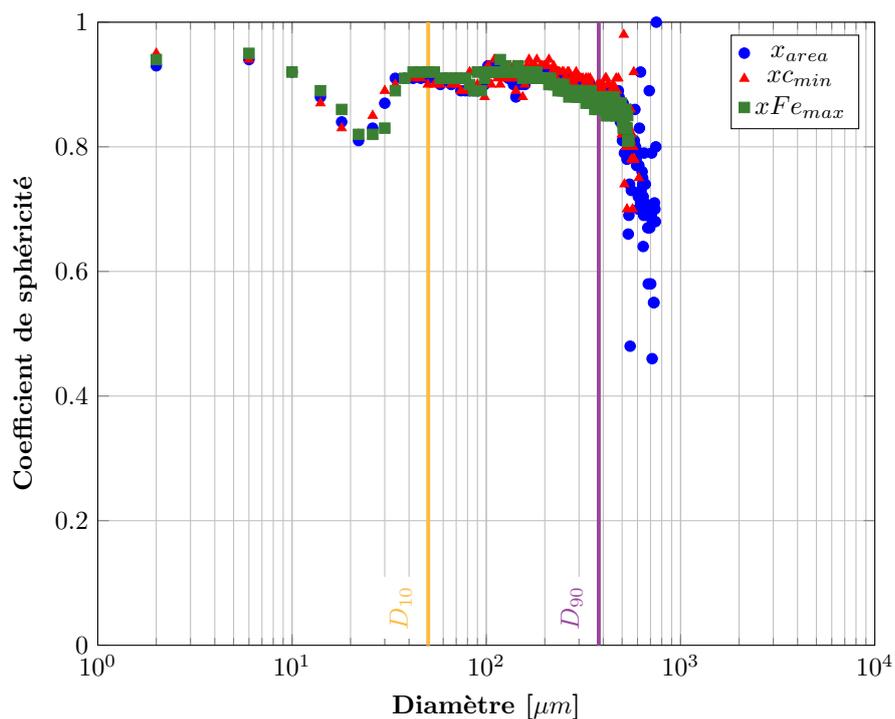


FIGURE 4.7 – Mesure de sphéricité par Morphogranulomètre Camsizer XT sur le Lot Aubert & Duval.

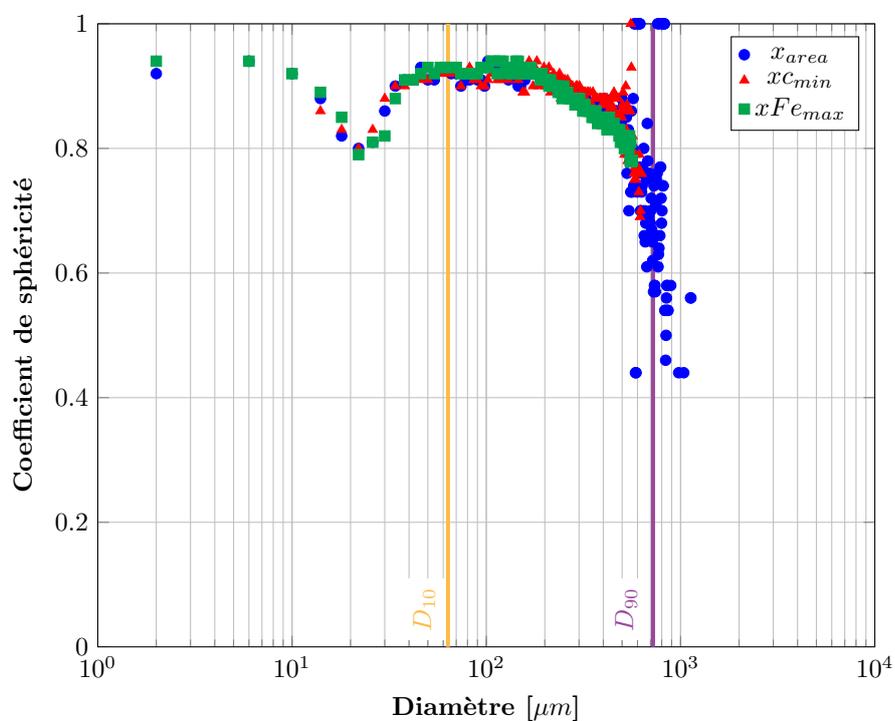


FIGURE 4.8 – Mesure de sphéricité par Morphogranulomètre Camsizer XT sur le Lot Carpenter.

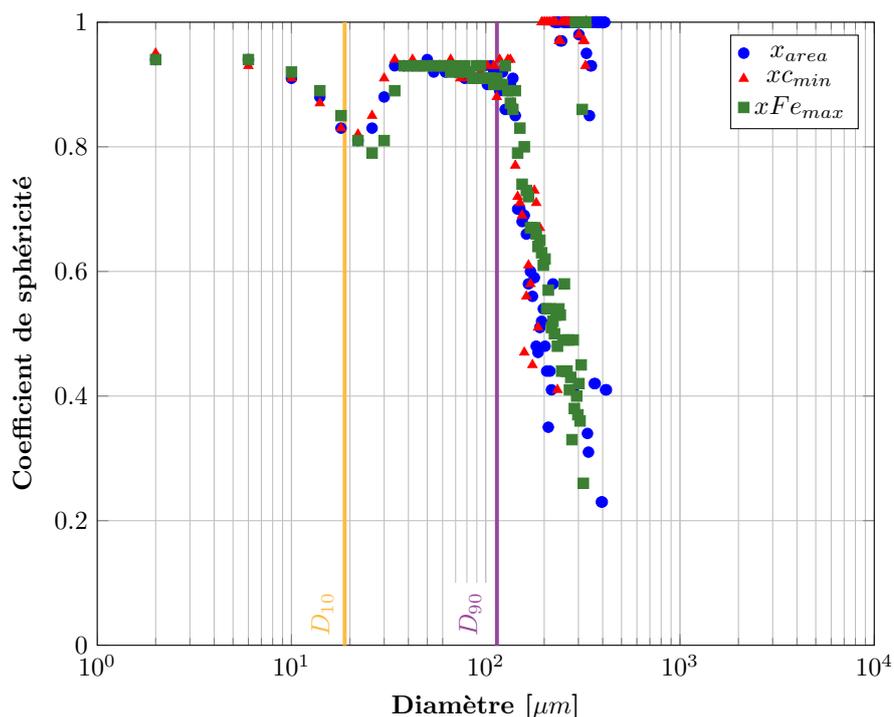


FIGURE 4.9 – Mesure de sphéricité par Morphogranulomètre Camsizer XT sur le Lot Lermps.

On remarque des disparités de résultats pour les particules inférieures à $80 \mu m$ et pour les plus grosses particules. Les variations observées pour les plus fines particules ($< 80 \mu m$) sont dues à la résolution des caméras de mesure. En effet, plus les particules sont petites, moins il y a de pixels sur l'image pour définir le contour des particules. L'analyse étant réalisée en flux continu, il n'est pas possible d'améliorer indéfiniment le grossissement sur les plus fines particules pour qu'elles soient suffisamment bien définies pour l'analyse.

Les variations qui sont observées pour les plus grosses particules sont dues à deux phénomènes. Le premier correspond aux satellites qui sont présents en surface des particules de poudre. En effet, plus les particules sont grosses, plus le nombre de satellites peut être important. La deuxième raison est une superposition des particules. En effet, lors de l'analyse, plusieurs particules présentes sur différents plans passent en même temps devant la caméra, comme le montre la Figure 4.10. Ainsi, deux particules sur deux plans différents sont analysées par le logiciel comme étant une seule et même particule non-sphérique.

Les lots de poudres utilisés sont donc principalement composés de particules de poudres sphériques avec des satellites sur leur surface.

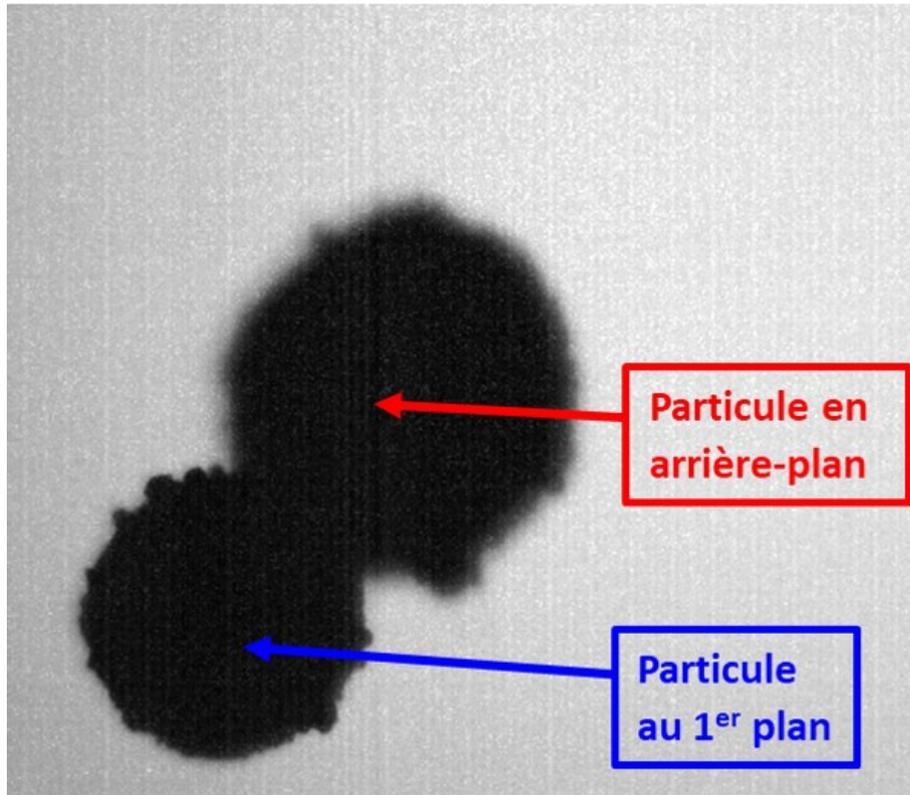


FIGURE 4.10 – Défaut d’analyse du morphogranulomètre.

4.2.4 Porosité

Pour vérifier le taux de porosité des particules de poudres, ces dernières sont enrobées dans de la résine époxy puis polie. Comme le montrent les Figures 4.11, 4.12 et 4.13, il est alors possible d’observer les différentes particules en coupe. On remarque la présence de petits pores ($1 - 2 \mu m$ de diamètre) dans les grains de poudre des lots A&D et Carpenter. Le lot du Lermps présente quant à lui une porosité plus élevée représentant jusqu’à 40 % de la surface analysée d’une particule. La différence de densité du 316L entre l’état solide ($7,95 g/cm^3$) et l’état liquide ($6,881 g/cm^3$) est donnée par Valencia et Queded [90]. D’après ces valeurs, la variation maximale de volume entre l’état liquide et l’état solide est de 13,4 %. Or d’après les mesures du taux de porosité réalisées sur la poudre de 316L atomisée au Lermps, 10 % des particules mesurées ont une porosité supérieure à 13,4 %. Le phénomène de retassure ne permet donc pas d’expliquer la formation des plus gros pores au sein des particules de poudre. De plus, il est à noter que ces pores ont une forme arrondie et présentent des parois lisses.

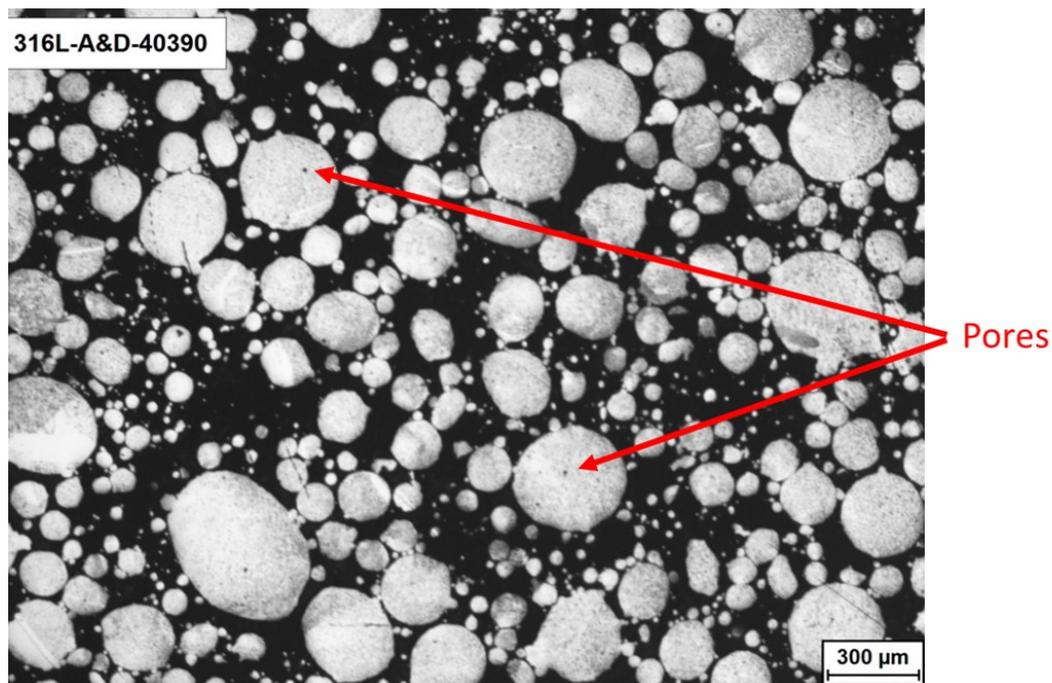


FIGURE 4.11 – Vue en coupe des particules de poudre du lot A&D.

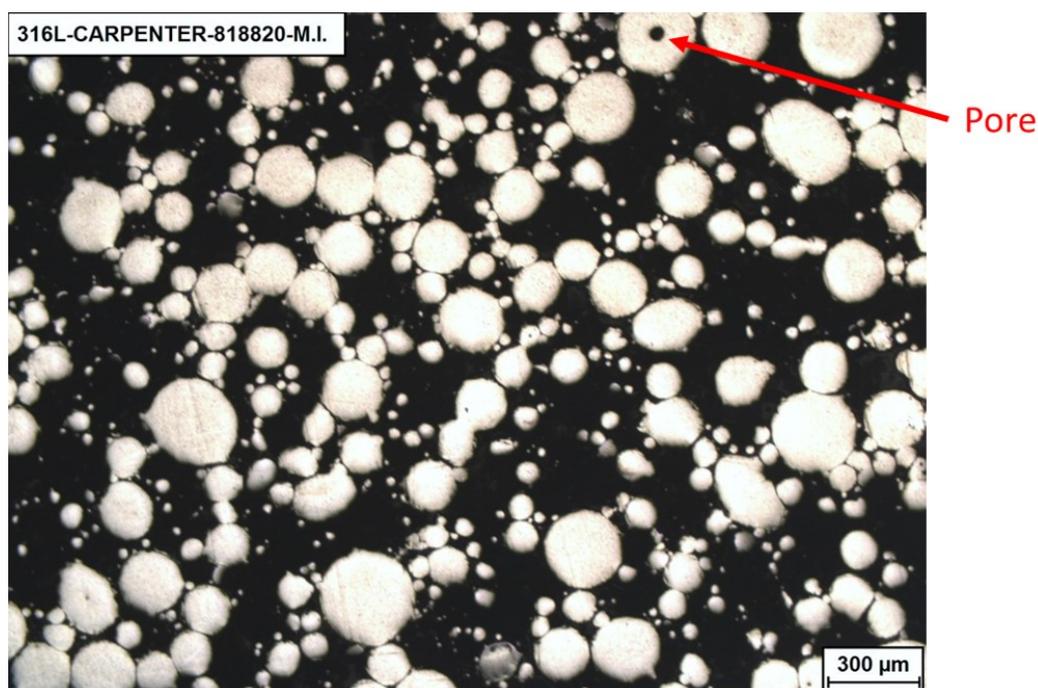


FIGURE 4.12 – Vue en coupe des particules de poudre du lot Carpenter.

On remarque que les lots industriels atomisés à l'azote par un procédé Free Fall présentent un taux de porosité beaucoup plus faible le lot du Lermps atomisé à l'argon à l'aide d'une buse Nanoval. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature présentés dans le Chapitre 2. La formation des pores serait due à un emprisonnement du gaz lors de l'atomisation.

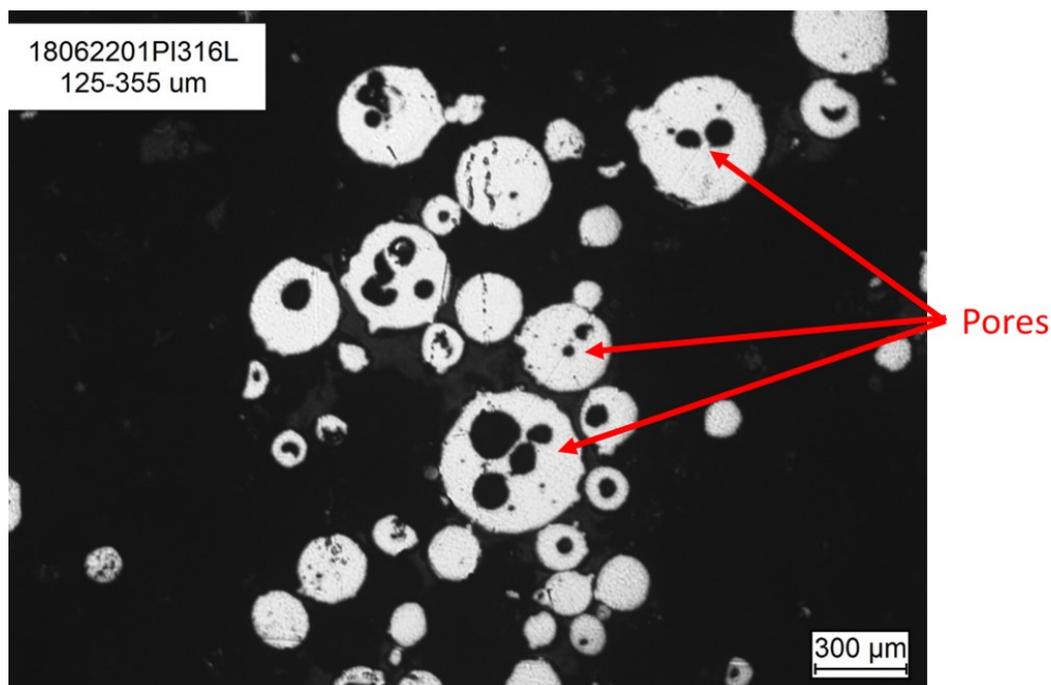


FIGURE 4.13 – Vue en coupe des particules de poudre du lot Lermeps.

4.2.5 Taux d'oxygène

Comme présenté dans l'étude bibliographique, le taux d'oxygène est un paramètre influant du procédé de CIC. Une analyse d'oxygène par fusion réduction a été réalisée sur les différents lots à l'aide d'un analyseur Leco TC400. On remarque que les taux d'oxygène des deux lots industriels sont dans les préconisations de Cooper et al. [2] ($< 200 \text{ ppm}$) (Tableau 4.5). Le lot atomisé au laboratoire présente un taux d'oxygène 3 fois supérieur aux préconisations pour la CIC. Le taux d'oxygène de l'alliage avant atomisation n'étant que de 70 ppm , le procédé d'atomisation a eu une influence néfaste sur la composition du lot.

TABLE 4.5 – Taux d'oxygène des différents lots de poudres (analyseur Leco TC400).

| | $O_2[\text{ppm}]$ |
|-----------|-------------------|
| Carpenter | 153 ± 20 |
| A&D | 122 ± 20 |
| Lermeps | 654 ± 20 |

L'argon utilisé pour l'atomisation présente un taux de pureté de 99,9995 % (3 à 10 ppm d'oxygène par m^3). Il est peu probable qu'il soit à l'origine de la pollution du lot. Après la réalisation d'un vide primaire, la tour d'atomisation est maintenue sous un balayage continu d'argon pendant la fusion de l'alliage et jusqu'à la fin de l'atomisation. La sonde d'oxygène branchée directement sur la tour donne un taux d'oxygène de $0 \pm 10 \text{ ppm}$ dans la chambre d'atomisation ce qui ne permet donc pas d'expliquer le taux d'oxygène élevé du lot.

Avant atomisation, l'alliage est placé dans un creuset en céramique avant d'être mis en fusion par induction et être porté à une température de surchauffe de 200 °C pour éviter un blocage de la buse d'atomisation. Le creuset utilisé pour l'atomisation est un creuset en zircon.

Dans le but de vérifier une potentielle pollution de l'alliage par le creuset, deux échantillons d'acier inoxydable 316L (1.4404) issus d'un même barreau sont placés dans deux creusets différents. Un creuset en Zircon et un creuset en alumine (Tableau 4.6).

TABLE 4.6 – Composition chimique des creusets d'atomisation.

| Type de creuset | ZrO_2 | Al_2O_3 | SiO_2 | CaO | Fe_2O_3 | MgO | TiO_2 | $Na_2O + K_2O$ |
|-----------------|---------|-----------|---------|-------|-----------|-------|---------|----------------|
| Zircon | 94,6 | 0,8 | 1,5 | 0,2 | 0,1 | 2,7 | 0,1 | - |
| Alumine | 1,8 | 94,3 | 3,5 | < 0,1 | 0,2 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,2 |

Les deux échantillons sont alors traités dans les conditions de l'atomisation qui a été réalisée précédemment : chauffage à la température de surchauffe en 1h avec les mêmes paramètres de puissance que l'inducteur, maintien de 15 minutes à la température de surchauffe (durée de l'atomisation) et refroidissement dans le creuset. Toutes ces étapes ont été réalisées dans la tour d'atomisation sous balayage d'argon.

Les blocs de métal ainsi obtenus (Figure 4.14) sont découpés suivant la Figure 4.15. On peut remarquer sur l'image que l'échantillon provenant du creuset en zircon présente une couleur verte en surface ce qui est caractéristique de l'oxyde de chrome.



FIGURE 4.14 – Surface des échantillons solidifiés dans les conditions de température de l'atomisation pour l'étude de l'influence du creuset.

Les résultats d'analyse du taux d'oxygène sont présentés dans le Tableau 4.7. On remarque une augmentation du taux d'oxygène entre le cœur et la surface en contact avec le creuset pour les deux échantillons. On remarque une forte influence du creuset en zircon sur le taux d'oxygène de l'alliage qui est 4 fois supérieur à celui obtenu dans l'échantillon du creuset en alumine.

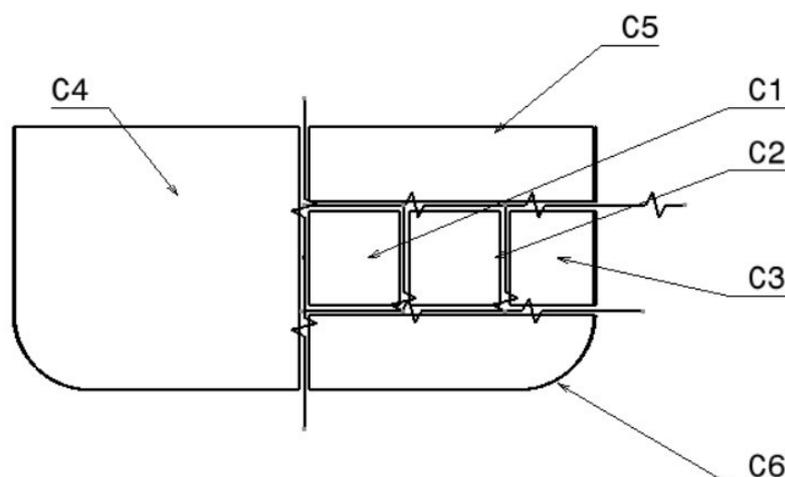


FIGURE 4.15 – Plan de découpe des échantillons pour l'étude de l'influence du creuset.

TABLE 4.7 – Taux d'oxygène dans le 316L fondu en contact avec les deux types de creusets.

| | Echantillons | Taux d'oxygène moyen [ppm] | Ecart types [ppm] |
|-----------------|-------------------|-------------------------------|----------------------|
| Creuset Zircone | Barreau d'origine | 82 | 7 |
| | C1 | 428 | 33 |
| | C2 | 443 | 11 |
| | C3 | 462 | 48 |
| Creuset Alumine | Barreau d'origine | 72 | 6 |
| | C1 | 69 | 10 |
| | C2 | 86 | 4 |
| | C3 | 104 | 5 |

TABLE 4.8 – Analyse EDS de l'échantillon fondu dans le creuset en zircone.

| | Si | Cr | Fe | Ni | Mo | Al |
|----------------------------------|------|-------|-------|------|------|------|
| Barreau d'origine | 1,05 | 18,84 | 68,79 | 9,71 | 1,21 | 0,41 |
| Issu du Creuset en Zircone | 1,66 | 18,38 | 68,66 | 9,6 | 1,24 | 0,46 |

De plus, une analyse de composition par pointés EDS sur l'échantillon issu du creuset en zircone semble indiquer une augmentation de la proportion de silicium dans l'alliage (Tableau 4.8). Il y a donc réaction de l'alliage avec l'oxyde de silicium présent dans le creuset. Cependant, la variation n'est pas suffisante pour expliquer les variations d'oxygènes constatées. La seule variation importante entre les deux creusets est la quantité de zircone ZrO_2 . D'après Pokorny et Pokorny [91], l'oxyde de zirconium et l'oxyde de silicium sont des réservoirs d'oxygène privilégié pour les alliages à base fer. Il y a donc réaction de l'alliage avec la silice et la zircone lors de l'atomisation.

4.2.6 Taille de particules et taux d'oxygène

Lors de la réalisation des mesures du taux d'oxygène, une grande variabilité des résultats a pu être constatée entre les différents échantillons de poudre, nécessitant ainsi un plus grand nombre d'essais pour stabiliser l'écart-type. Les échantillons analysés ne faisant que 0,25 g, la variation la plus difficilement contrôlable entre tous les échantillons est la répartition granulométrique de la poudre dans l'échantillon d'analyse.

Pour voir si la taille des particules a une influence sur le taux d'oxygène, les lots de poudre ont été découpés par tamisages en plusieurs lots de granulométries plus resserrées dans le but de limiter les variations de répartition granulométrique lors de l'analyse d'oxygène.

TABLE 4.9 – Taux d'oxygène en fonction de la classe granulométrique.

| Classes Granulométriques | Lot A&D | | Lot Carpenter | |
|--------------------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| | D50 [μm] | Oxygène [ppm] | D50 [μm] | Oxygène [ppm] |
| <63 [μm] | 40 | 492 \pm 20 | 38 | 298 \pm 20 |
| 63-75 [μm] | 83 | 238 \pm 20 | 59 | 226 \pm 20 |
| 75-125 [μm] | 116 | 210 \pm 20 | 103 | 170 \pm 20 |
| 125-250 [μm] | 191 | 136 \pm 20 | 189 | 160 \pm 20 |
| 250-500 [μm] | 352 | 107 \pm 20 | 371 | 130 \pm 20 |

Comme le montre le Tableau 4.9, on observe une forte augmentation du taux d'oxygène dans la poudre lorsque la taille des particules de poudre diminue.

Une observation des particules du lot Carpenter et A&D au MEB a permis de mettre en évidence la présence de nodules nanométrique à la surface des particules de poudre (Figure 4.16). La taille de ces nodules n'a pas permis la réalisation d'une analyse EDS pour déterminer leur composition.

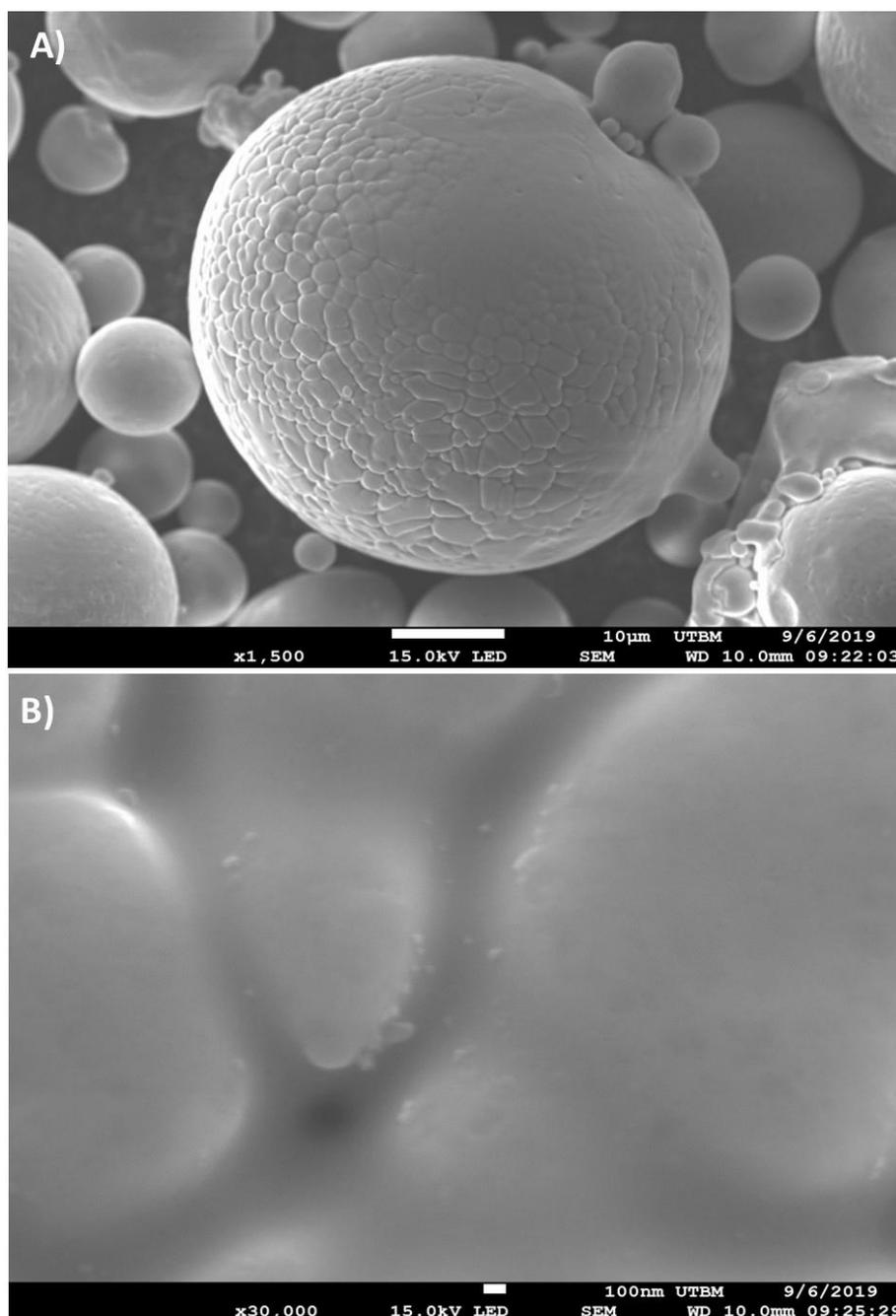


FIGURE 4.16 – Observation au MEB d’une particule du lot Carpenter A) Grossissement x 1500, la structure dendritique est visible à la surface; B) Grossissement x 30000 : nodules nanométriques d’oxydes observables à la surface.

L’observation au MEB du lot du Lermys a permis de mettre en évidence la présence d’éléments de taille plus importants qui ont pu être analysés par EDS. Il n’est pas possible de déterminer si cette différence de taille de nodules entre les différents lots est due au procédé d’atomisation ou au taux d’oxygène beaucoup plus élevé dans le lot du Lermys que dans les lots industriels. Les cartographies EDS indiquent que ces nodules sont principalement composés de manganèse, de silicium et d’oxygène et semblent complètement dépourvus de fer comme le montre la Figure 4.17.

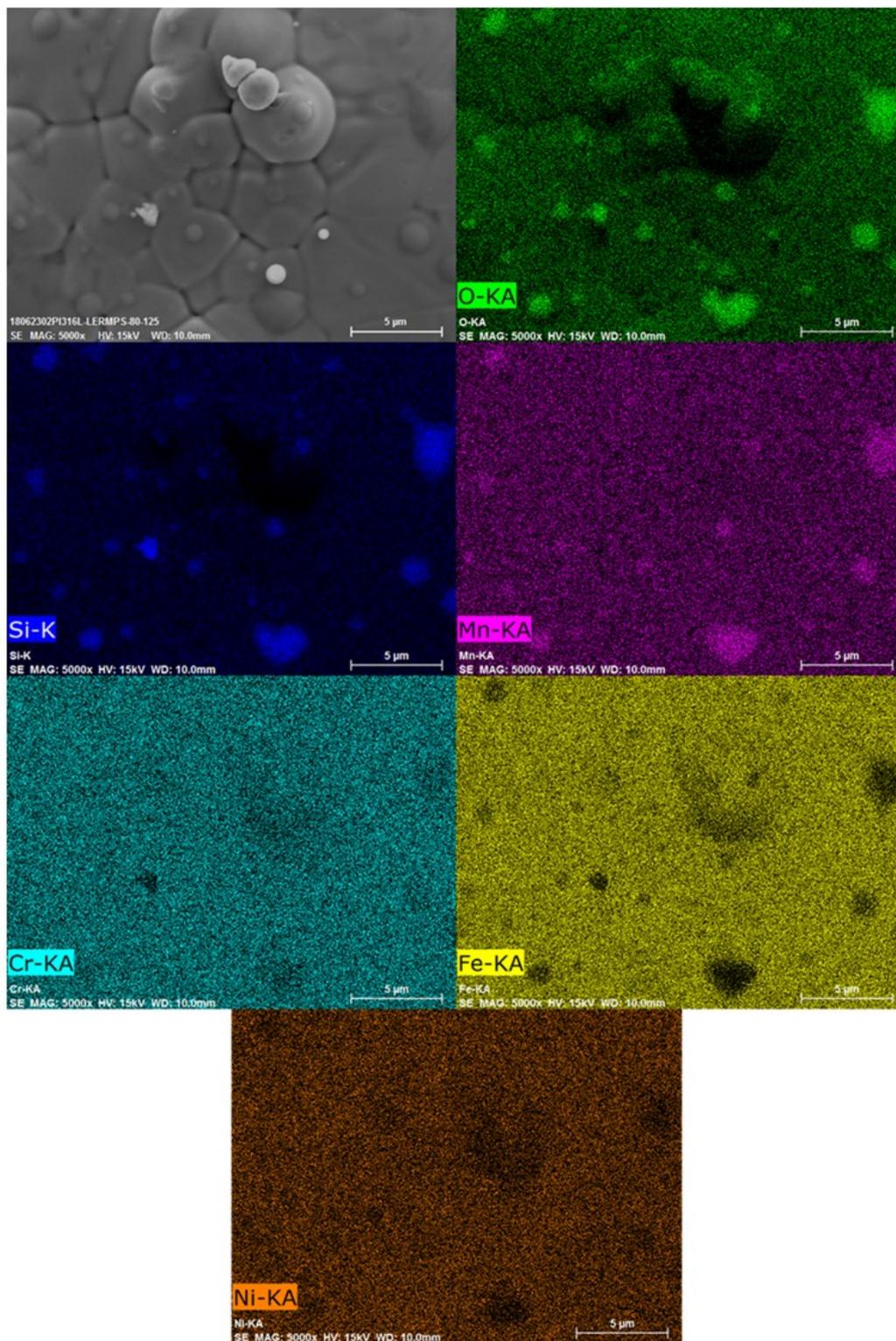


FIGURE 4.17 – Cartographies élémentaires EDS d'une particule de poudre du lot Lermmps.

Pour compléter cette analyse et permettre d'identifier plus précisément les oxydes qui sont présents, des analyses XPS et Raman ont été réalisées sur la surface et au cœur des particules. Pour permettre une analyse au cœur des particules, ses dernières ont été enrobées et polies.

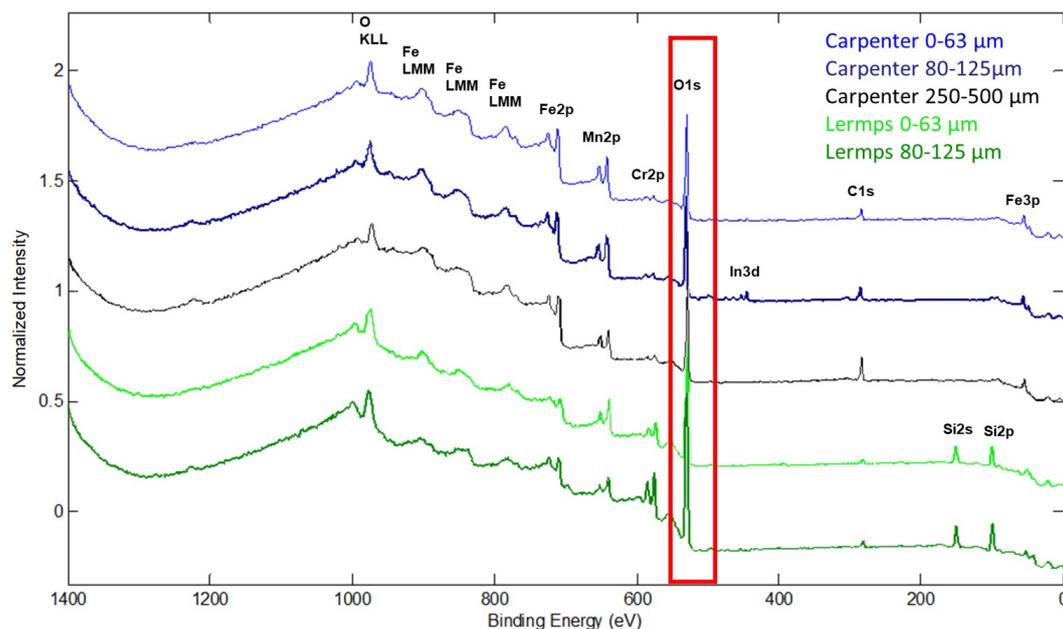


FIGURE 4.18 – Spectres XPS des analyses en surface des particules.

Comme le montre la Figure 4.18, différents éléments sont détectés en surface des particules de poudre. Cependant, peu de variations peuvent être observées entre les particules d'un même lot. Comme le résume le Tableau 4.10, différents oxydes sont identifiés comme l'oxyde de chrome, de fer ou de manganèse.

TABLE 4.10 – Comparaison des positions des pics obtenus par XPS en surface et au cœur des particules avec la littérature.

| Particule | Eléments | Peak Position eV | Références |
|-----------|--------------------------------|------------------|----------------------------|
| Surface | Mn ₂ O ₃ | 641.5 | 641.9 – 642.7 [92–94] |
| | Fe ₂ O ₃ | 711 | 710.8 – 711 [93, 95–97] |
| | Fe ₃ O ₄ | 56.9 | 53.9 [96] |
| | Cr ₂ O ₃ | 577 | 577.1 – 576.6 [93, 95, 97] |
| | SiO ₂ | 103,4 | 103,4 – 103,6 [98] |
| | C – C | 285 | 284.8 [99, 100] |
| Cœur | Fe | 707 | 706.6 [96, 97, 101] |
| | Cr | 574 | 574.2 [93, 97, 102] |
| | Ni | 853 | 853.7 [93, 97] |
| | Mo | 227.8 | 228.0 [100] |
| | Fe ₃ O ₄ | 56.9 | 53.9 [96] |

Du carbone a été détecté en surface de tous les échantillons. Les particules du lot Lermps montrent la présence de silicium en surface, ce qui provient vraisemblablement de la pollution de l'alliage lors de l'atomisation. Le nickel pourtant très présent dans l'alliage n'est pas détecté en surface des particules de poudres.

De l'indium a pu être observé sur certaines analyses, pollution due au ruban adhésif à base d'indium utilisé pour fixer les particules lors de l'analyse.

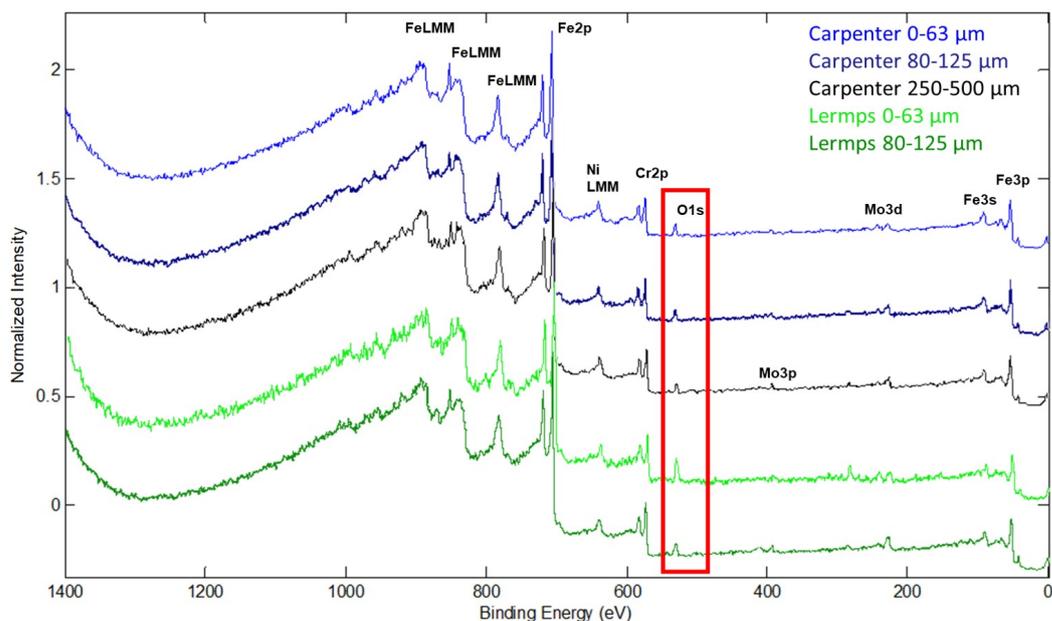


FIGURE 4.19 – Spectres XPS des analyses au cœur des particules.

L'analyse XPS du cœur des particules montre la présence de nickel, de molybdène, de chrome et de fer, tous sous forme métallique. Comme le montre la Figure 4.19, très peu d'oxygène a été détecté. L'oxygène se trouve donc principalement en surface des particules de poudres. L'identification des différents pics est présentée dans le Tableau 4.10. On constate que le seul oxyde encore présent est de l'oxyde de fer Fe_3O_4 .

Il est à noter que la largeur du faisceau utilisé pour les analyses ($200 \mu m$) est supérieure à la taille des particules de poudres. Le faisceau englobe donc plusieurs particules ainsi que la couche d'oxyde qui est présente à leur surface comme le montre la Figure 4.20.

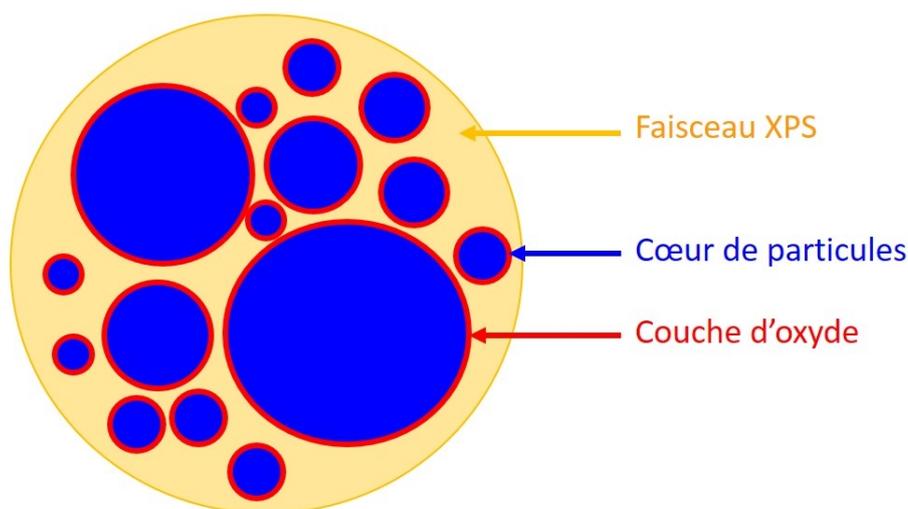


FIGURE 4.20 – Schéma de l'analyse XPS des particules de poudre en coupe.

On constate cependant que le manganèse n'est détecté que sur les analyses de surface des particules, ce qui représente une très faible quantité de matière lors des analyses en coupes. Les éléments présents en surface des particules sont donc en trop faible quantité pour être

détectés lors des analyses en coupe. Cela n'explique donc pas la présence d'oxyde de fer au cœur des particules.

Comme montré par la Figure 4.21, des pics correspondant au fer et au chrome métalliques sont présents sur l'analyse de surface des plus fines particules du lot du Lermmps, mais dont l'intensité diminue lorsque la taille des particules augmente.

Ce lot étant le plus oxydé, cela semble indiquer que l'épaisseur de la couche d'oxyde varie selon la taille des particules.

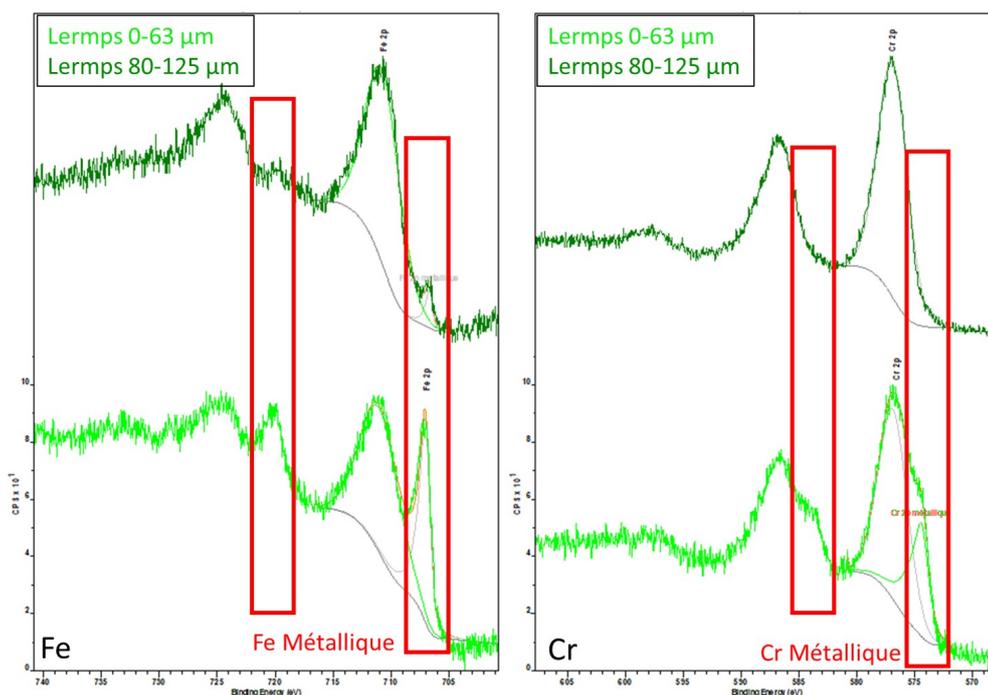


FIGURE 4.21 – Analyses XPS en surface des particules du lot du Lermmps : pics de fer et de chrome.

Pour compléter cette analyse, les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman. Certaines phases régies par des règles de symétrie bien précises de leurs réseaux cristallins ne peuvent produire des signaux Raman. C'est notamment le cas de la majorité des métaux et de l'alliage 316L. Cependant, les oxydes, sulfures et carbures formés dans ces métaux présentent des signaux Raman.

Comme le montre la Figure 4.22, aucun signal exploitable n'est obtenu pour l'analyse au cœur des particules du lot Carpenter. Seul un pic est présent à 2327 cm^{-1} . Il correspond au pic caractéristique de l'azote. Il y a donc eu interaction entre le laser et le gaz présent entre l'optique et l'échantillon [103]. L'absence de signaux caractéristiques au cœur de l'échantillon indique l'absence d'oxyde au cœur de la particule. L'oxyde de fer Fe_3O_4 repéré lors des analyses XPS au cœur des particules provient donc vraisemblablement d'une oxydation de l'échantillon entre la préparation métallographique et l'analyse qui n'a pas pu être réalisée directement après la préparation des échantillons.

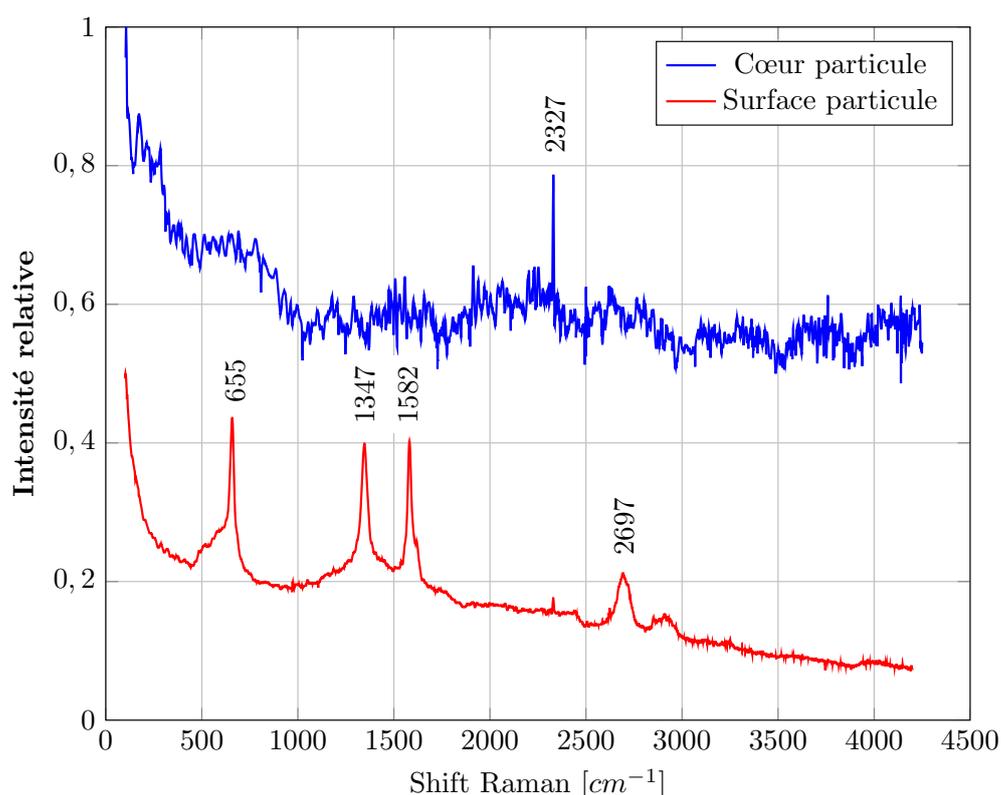


FIGURE 4.22 – Spectres Raman réalisés à cœur et en surface de particules de la poudre Carpenter.

TABLE 4.11 – Positions et identification des différents pics Raman.

| Elements | Peack position (cm^{-1}) | References |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| MnO | <u>655</u> | <u>655 – 660</u> [104, 105] |
| Carbon ou <i>FeC</i> | <u>1347</u> | [106–108] |
| | <u>1582</u> | |
| | <u>2697</u> | |
| N ₂ | <u>2327</u> | <u>2331</u> [109] |

Les différents pics Raman observés sur la Figure 4.22 et leurs identifications sont résumés dans le Tableau 4.11. Comme pour l'analyse XPS, un oxyde de manganèse est retrouvé en surface des particules, mais il ne présente pas le même degré d'oxydation (*MnO* au lieu de *Mn₂O₃*). Du carbone est aussi présent en surface des particules.

Afin de valider les analyses, des particules de cuivre ayant été préparées suivant le même protocole que les lots de poudre utilisés ici, ont été analysées par spectroscopie Raman. Aucun signal Raman caractéristique du carbone n'a été observé. Cela indique que le carbone observé en surface des particules de poudre 316L provient de l'alliage et des phénomènes mis en jeu lors de l'atomisation et non d'une pollution extérieure.

Les mêmes observations ont pu être réalisées sur des particules de différentes tailles des différents lots.

D'après Chu et Li [106], Osipov et al. [107] et Serovaiskii et Kutcherov [108], les pics de carbone observés peuvent correspondre à deux composés différents. Chu et Li [106] et Osipov et al. [107] ont retrouvé ces pics caractéristiques du carbone amorphe et nanocristallisé déposé en film sur un autre matériau. Serovaiskii et Kutcherov [108], quant à eux ont observé ces pics sur du carbure de fer FeC . Ces deux composés ayant les mêmes pics caractéristiques par analyses Raman, il n'est pas possible de définir quel composé est présent sur les poudres.

Pour permettre une meilleure localisation des différents oxydes et vérifier s'il y a une évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la taille des particules comme semblent l'indiquer les analyses XPS, une analyse au MET a été réalisée.

Pour cela, quatre lames minces ont été prélevées dans différentes particules de poudre du lot Carpenter à l'aide d'un MEB équipé d'un dispositif FIB. Un dépôt de platine est réalisé sur la surface des particules. Le contour est alors creusé à l'aide du faisceau d'ions. La lame est alors détachée de la particule et est amincie en diminuant progressivement la tension du faisceau de 30 kV, 5 kV, 2 kV et finalement 1 kV (Figures 4.23 et 4.24).

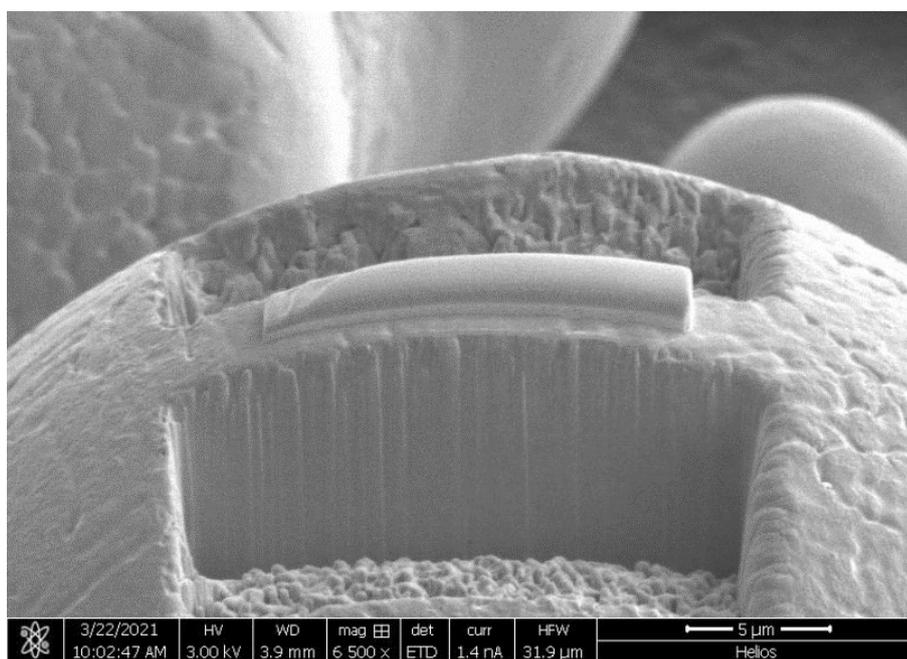


FIGURE 4.23 – Dépôt de platine et découpe d'une lame mince depuis la surface d'une particule au FIB.

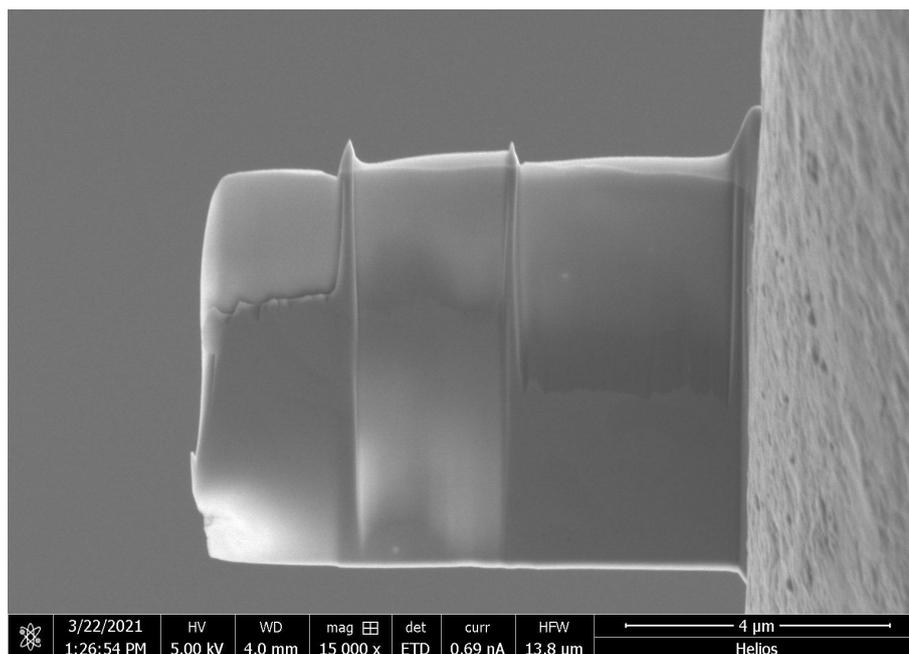


FIGURE 4.24 – Lamé mince prélevée, après amincissement.

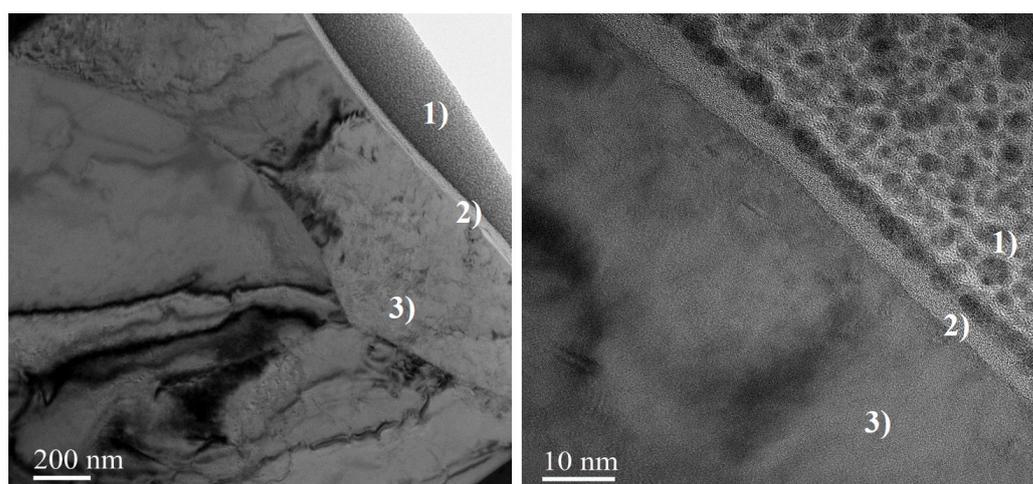


FIGURE 4.25 – Micrographie MET en champ clair de la couche d'oxyde à la surface d'une particule à différents grossissements avec 1) le dépôt de platine ; 2) la couche d'oxyde et 3) le cœur de la particule.

Comme le montre l'observation au MET en champ clair (BF : bright field) (Figure 4.25), une couche d'oxyde peut être observée en surface des particules de poudre. On constate sur la Figure 4.25 de gauche, la présence de dislocations proche de la surface. D'après Gentet [98], Han et al. [110] et Suzuki [111], la présence de dislocations dans l'acier 316L peut servir de ligne directrice concernant la migration et l'agglomération des éléments interstitiels comme le carbone et l'azote du fait de la présence d'un défaut d'empilement localisée. Ce phénomène est appelé ségrégation de Suzuki. Il conduit à la ségrégation des atomes en solution au niveau des dislocations. Ceci peut expliquer la détection du carbone en surface des particules de poudre lors des analyses Raman et XPS.

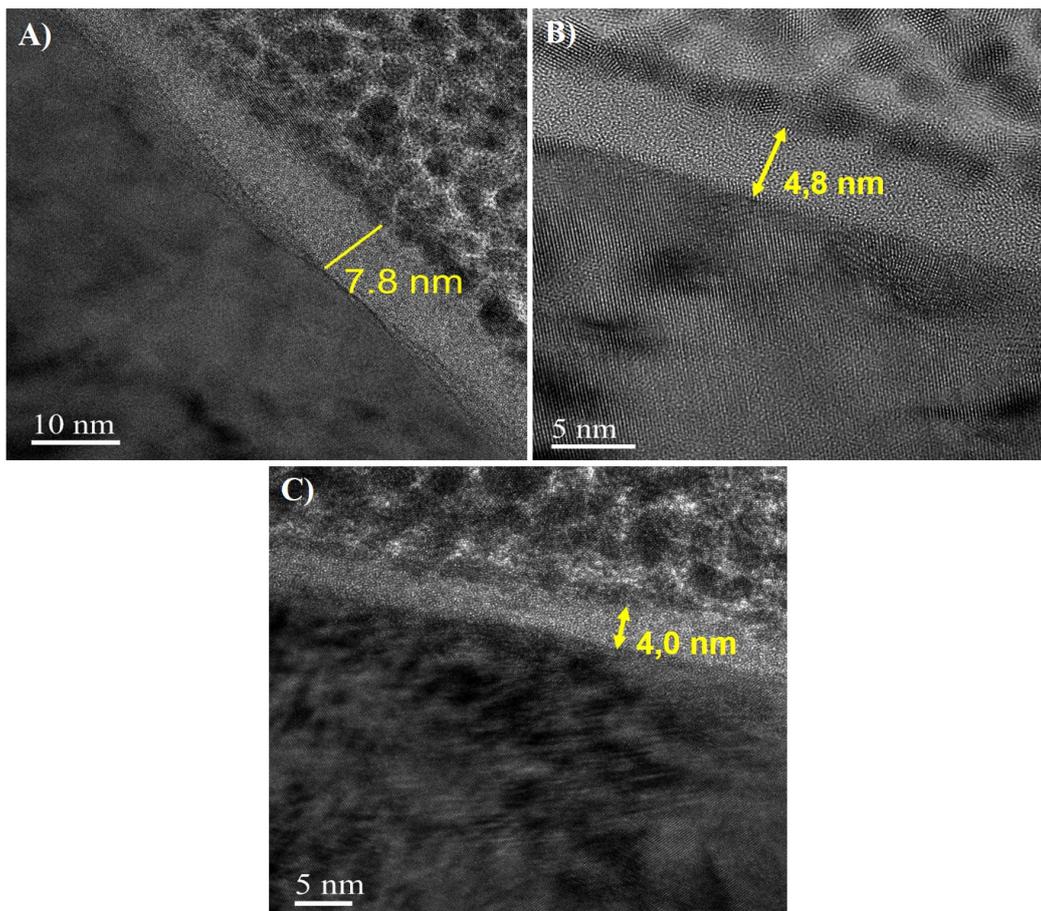


FIGURE 4.26 – Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde par micrographie MET-BF de particules de diamètre A) $55,8 \mu\text{m}$; B) $132,4 \mu\text{m}$; C) $505,9 \mu\text{m}$.

La comparaison de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur les différentes tailles de particules (Figure 4.26) permet de mettre en évidence une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec l'augmentation de la taille des particules.

Des lignes correspondant à une structure ordonnée donc cristalline de la matière sont observées au cœur de la particule de poudre comme l'illustre la Figure 4.26 B. Une analyse par Transformée de Fourier (FFT) a été réalisée à partir des images de diffraction (Figure 4.27).

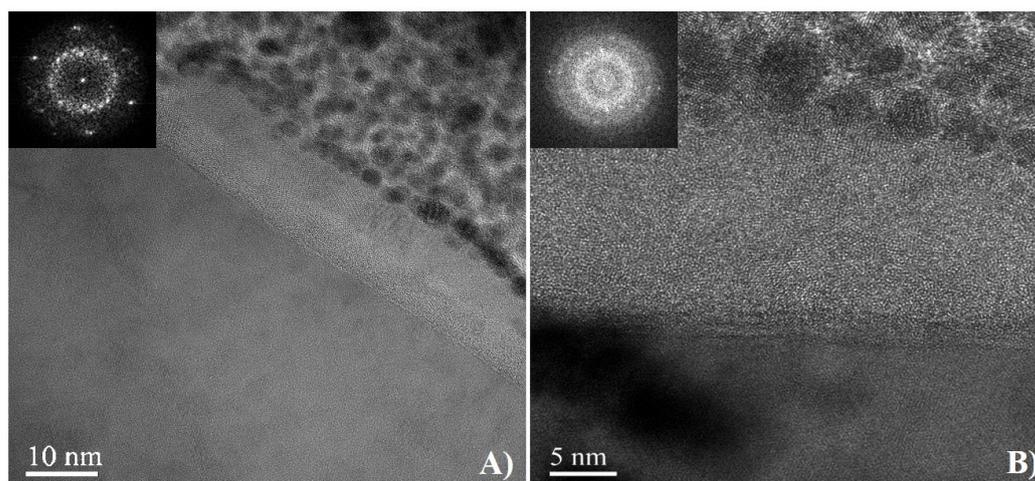


FIGURE 4.27 – Zone d’analyse et cliché de diffraction FFT A) du cœur d’une particule ; B) de la couche d’oxyde en surface d’une particule.

Lorsque le cœur de la particule est majoritaire dans la zone d’analyse (Figure 4.27 A), le cliché de diffraction est marqué par la présence de points répartis de façon régulière, caractéristique d’une structure cristalline. Lorsque la couche d’oxyde est majoritaire dans la surface d’analyse (Figure 4.27 B), on ne remarque que la présence de halos de diffraction. Ce phénomène de diffraction est observé quand le matériau présente une structure amorphe. Quelques points peuvent néanmoins être observés sur le cliché de diffraction. Ils correspondent à quelques zones cristallines qui peuvent être observées au sein de la couche d’oxyde de la Figure 4.27 B.

Pour compléter ces analyses, une analyse de composition a été réalisée par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) (Figure 4.28). Il est à noter que deux nodules présents en surface de la particule de poudre sont présents dans la lame mince et ont pu être analysés. La couche de platine permet de définir les limites de la couche d’oxyde et des nodules. On peut alors constater que les nodules sont principalement composés de manganèse et d’oxygène ce qui est en accord avec les résultats EDS. La couche d’oxyde est quant à elle principalement composée de fer, de chrome et d’oxygène. Le manganèse semble n’être présent que dans les nodules. Une concentration plus importante de nickel peut être observée à l’interface entre la couche d’oxyde et le cœur de la particule.

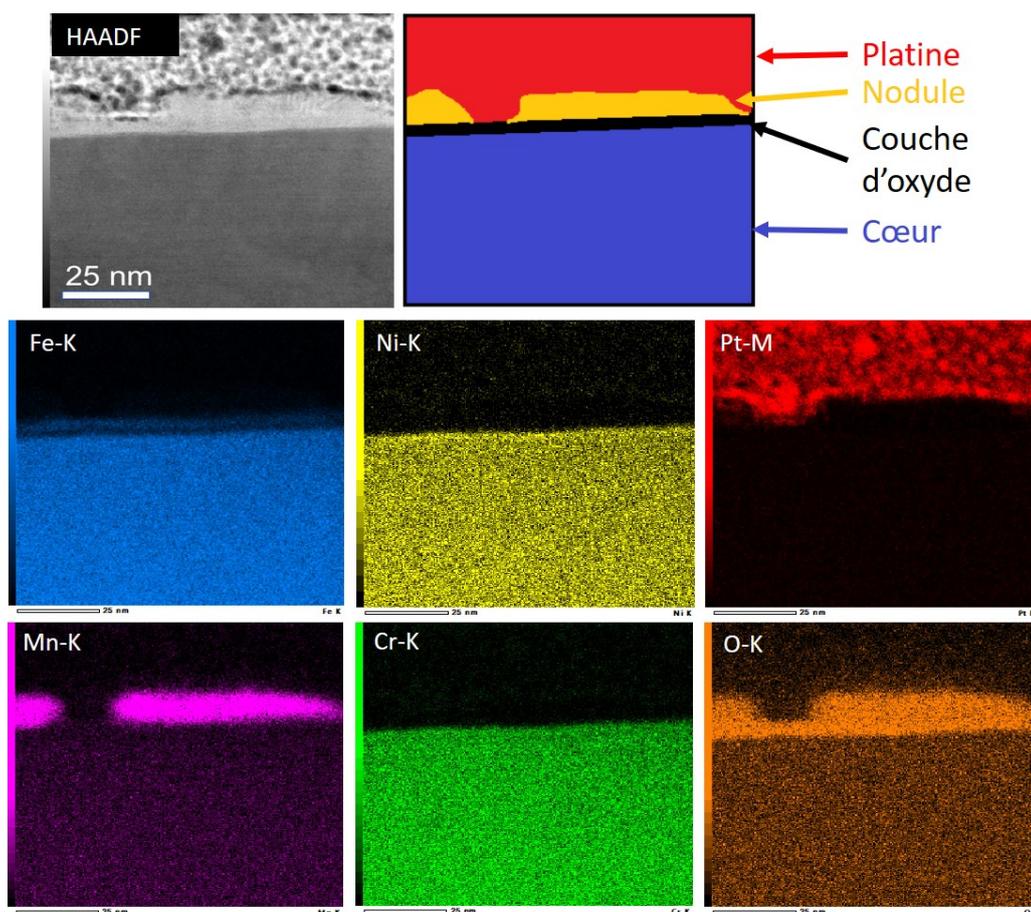


FIGURE 4.28 – Micrographie à grand-angle de diffraction, schéma de l'analyse et cartographies élémentaires en rayons X correspondantes.

Une analyse par spectroscopie par perte d'énergie des électrons (electron energy loss spectrum : EELS) a alors été réalisée pour mieux déterminer la répartition des différents éléments et aussi pour déterminer les composés qui sont présents. Les cartographies de la Figure 4.29 correspondent à la zone d'analyse représentée par un carré vert sur l'image à grand-angle de diffraction en champ sombre (HAADF). Cette analyse montre que le chrome est principalement présent dans la partie inférieure de la couche d'oxyde alors que le fer semble dispersé dans toute la couche. Comme évoquée précédemment, une fine couche riche en nickel peut être observée entre la couche d'oxyde et le cœur de la particule. Il est à noter que le chrome et le fer sont absents de cette zone.

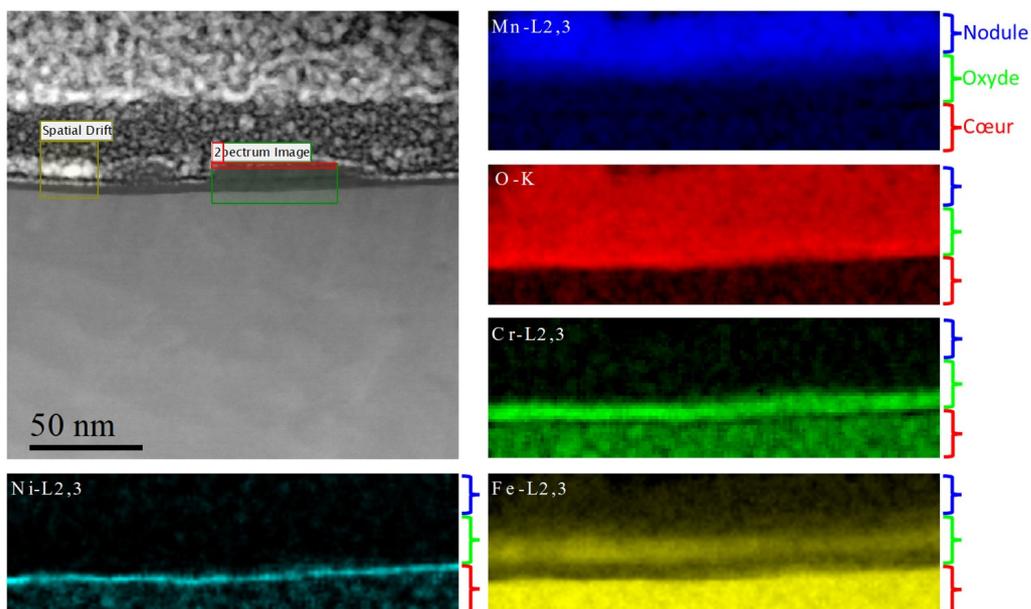


FIGURE 4.29 – Cartographies élémentaires en rayon X de la couche d'oxyde avec la présence d'un nodule en surface de la particule de poudre.

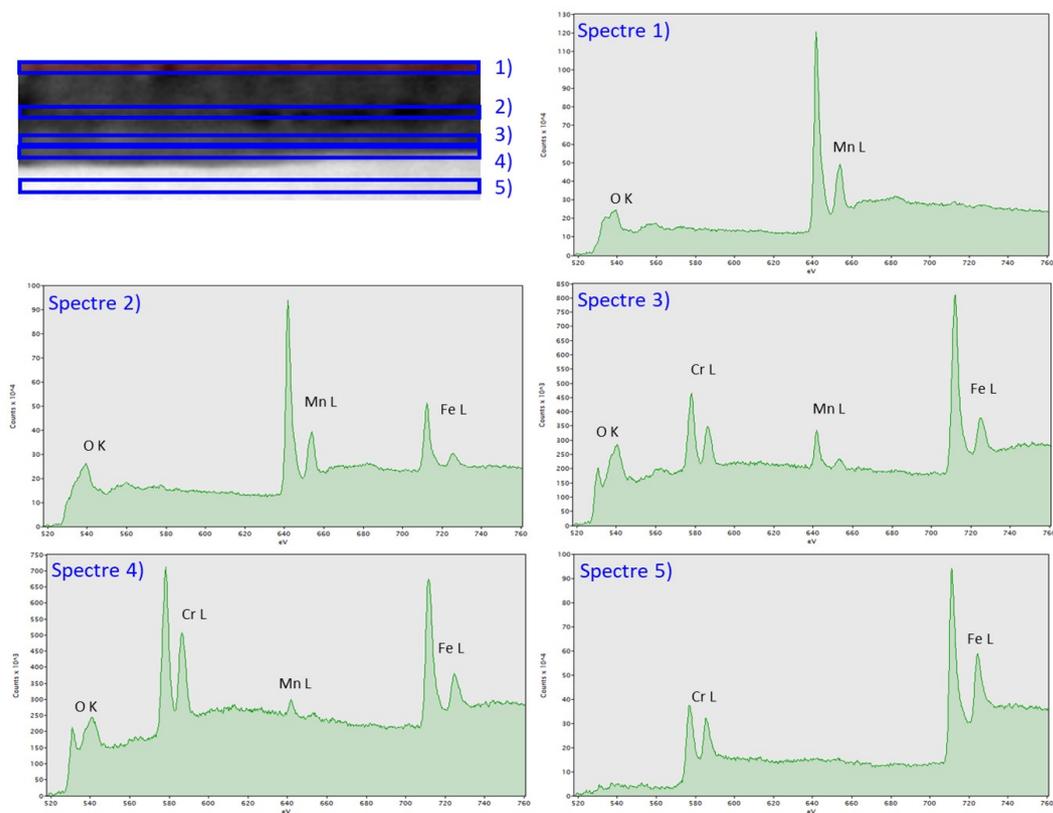


FIGURE 4.30 – Localisation sur la micrographie des zones d'analyse des différents spectres EELS et spectres associés.

L'analyse des spectres EELS et leurs comparaisons avec ceux de la littérature [109, 110] permettent de déterminer les composés qui sont présents. Les résultats d'analyses sont les suivants (Figure 4.30) :

- Spectre 1 : surface du nodule : présence d'oxyde de manganèse (II) MnO en accord avec les résultats des analyses Raman.
- Spectre 2 : interface nodule / couche d'oxyde : présence de deux types d'oxyde de manganèse MnO et MnO_2 avec la présence d'oxyde de fer FeO .
- Spectre 3 : cœur de la couche d'oxyde : présence d'oxyde de manganèse MnO_2 , d'oxyde de fer Fe_3O_4 et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . La différence de hauteur des différents pics indique que l'oxyde de fer est majoritaire.
- Spectre 4 : interface entre la couche d'oxyde et le cœur de la particule : présence d'oxyde de fer Fe_3O_4 et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Des pics résiduels correspondant au manganèse peuvent encore être observés. Ils ne sont cependant pas assez définis pour déterminer l'oxyde auquel ils correspondent. L'oxyde de chrome est majoritaire à cet endroit.
- Spectre 5 : en dessous de la couche d'oxyde (cœur de la particule) : seuls du fer et du chrome métallique peuvent être observés, ce qui est en accord avec les résultats des analyses XPS et Raman.

De nombreuses études sur l'oxydation du 316L sont présentes dans la littérature [112–116]. L'oxydation du 316L peut être résumée en trois étapes :

- 1^{re} étape : formation d'une couche amorphe d'oxyde en surface du matériau.
- 2^e étape : formation d'une couche d'oxyde de fer à l'interface avec le milieu extérieur.
- 3^e étape : formation d'une couche d'oxyde de chrome en dessous de la couche d'oxyde de fer. Le nickel qui ne peut pas former d'oxyde reste bloqué à l'interface avec la couche d'oxyde.

Cette même organisation de la couche d'oxyde peut être observée sur les particules de poudre. Le manganèse n'est pas observé lors de l'oxydation d'un massif de 316L. La migration du manganèse en surface des particules et la formation de nodules principalement composés de manganèse sont donc un résultat de l'atomisation gazeuse. Comme montré par la Figure 4.27, la couche d'oxyde présente une structure amorphe avec la présence de nanocristaux, ce qui correspond à la première phase d'oxydation du 316L et à l'apparition des premiers éléments de la seconde phase. La solidification rapide des particules lors de l'atomisation ne permet pas la cristallisation de la couche d'oxyde. Cette dernière est donc figée dans un état instable. Elle peut donc continuer à se développer et à évoluer au cours du temps. Ce qui explique l'évolution du taux d'oxygène présenté dans le Tableau 4.12 et qui a été observé sur la poudre Carpenter.

TABLE 4.12 – Evolution du taux d'oxygène dans la poudre Carpenter.

| Granulométrie | D50 [μm] | Taux d'oxygène [ppm] | | |
|---------------------|-----------------|----------------------|--------------|------------------|
| | | Réception du lot | Après 1 ans | Augmentation [%] |
| < 63 [μm] | 38 | 298 \pm 20 | 351 \pm 20 | 17,8 |
| 63-75 [μm] | 59 | 226 \pm 20 | 240 \pm 20 | 6,2 |
| 75-125 [μm] | 103 | 170 \pm 20 | 242 \pm 20 | 42,3 |
| 125-250 [μm] | 189 | 160 \pm 20 | 187 \pm 20 | 16,9 |
| 250-500 [μm] | 371 | 130 \pm 20 | 164 \pm 20 | 26,2 |

4.2.7 Analyses de phases

Pour compléter les caractérisations des différents lots de poudres, une analyse de phases a été réalisée par diffraction des rayons X ainsi que par diffraction d'électrons rétrodiffusés. D'après les spectres DRX (Figures 4.31, 4.32 et 4.33), les lots Carpenter et A&D sont majoritairement austénitiques et présentent des résidus de ferrite. Le lot Lermys présente quant à lui une phase ferritique qui semble majoritaire vis-à-vis de la phase austénitique.

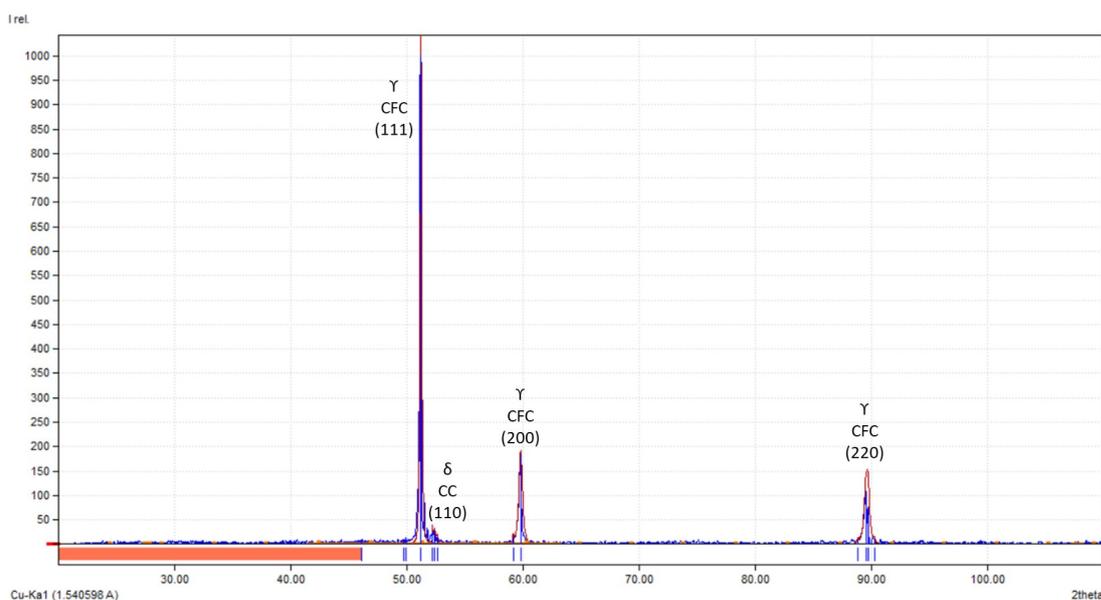


FIGURE 4.31 – Analyse par DRX du lot A&D.

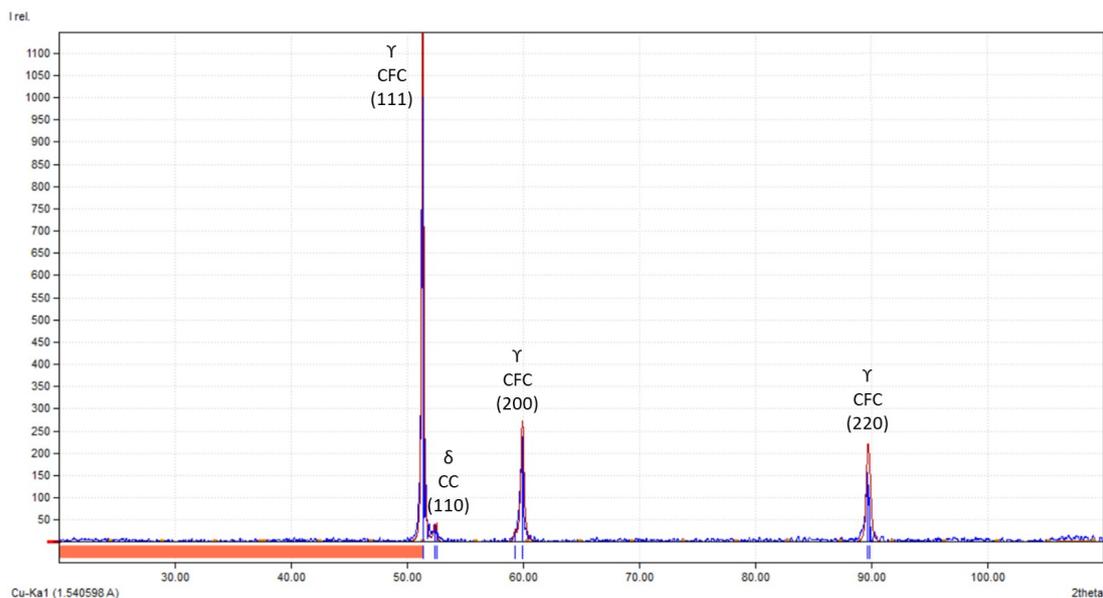


FIGURE 4.32 – Analyse par DRX du lot Carpenter.

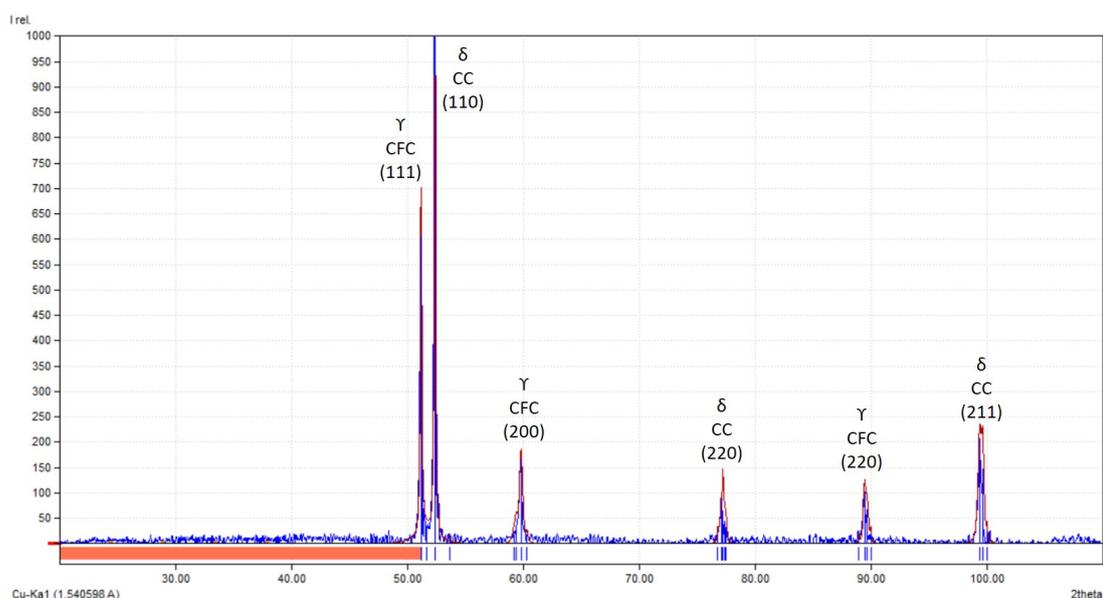


FIGURE 4.33 – Analyse par DRX du lot Lermeps.

Ces résultats sont confirmés par les analyses EBSD (Figures 4.34, 4.35, 4.36 et Tableau 4.13). Les lots industriels sont majoritairement austénitiques. Comme le montrent les analyses EBSD, la ferrite est principalement présente sur les plus petites particules des différents lots.

TABLE 4.13 – Proportions des différentes phases.

| | Phase | Carpenter | A&D | Lermeps |
|--|-------------|-----------|--------|---------|
| | Austénite | 100 % | 95,8% | 54,6% |
| | Alpha/Delta | 0,01 % | 4,18 % | 45,4 % |

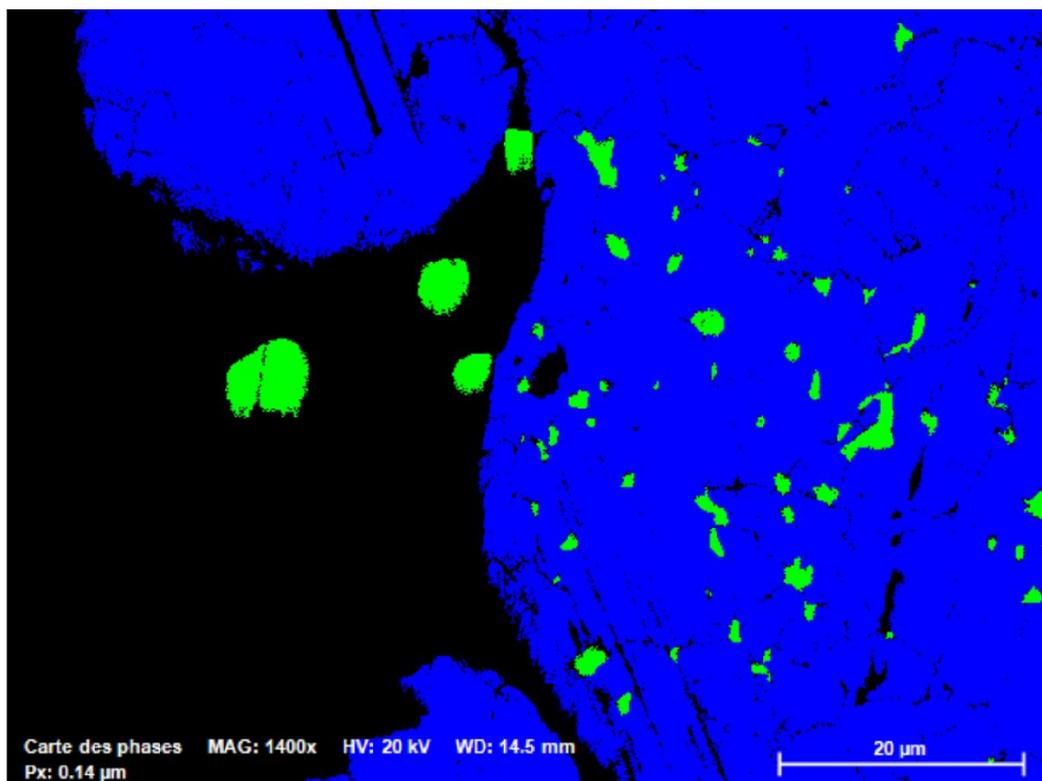


FIGURE 4.34 – Analyse EBSD du Lot A&D (bleu : austénite, vert : ferrite).

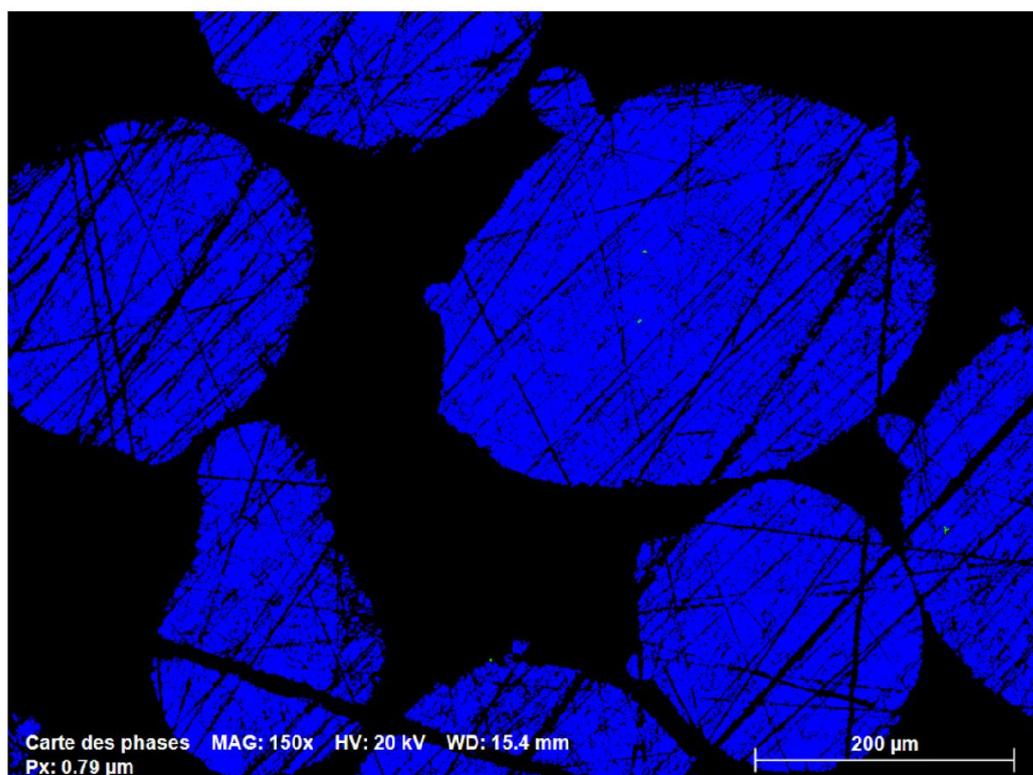


FIGURE 4.35 – Analyse EBSD du Lot Carpenter : absence de ferrite (bleu : austénite, vert : ferrite).

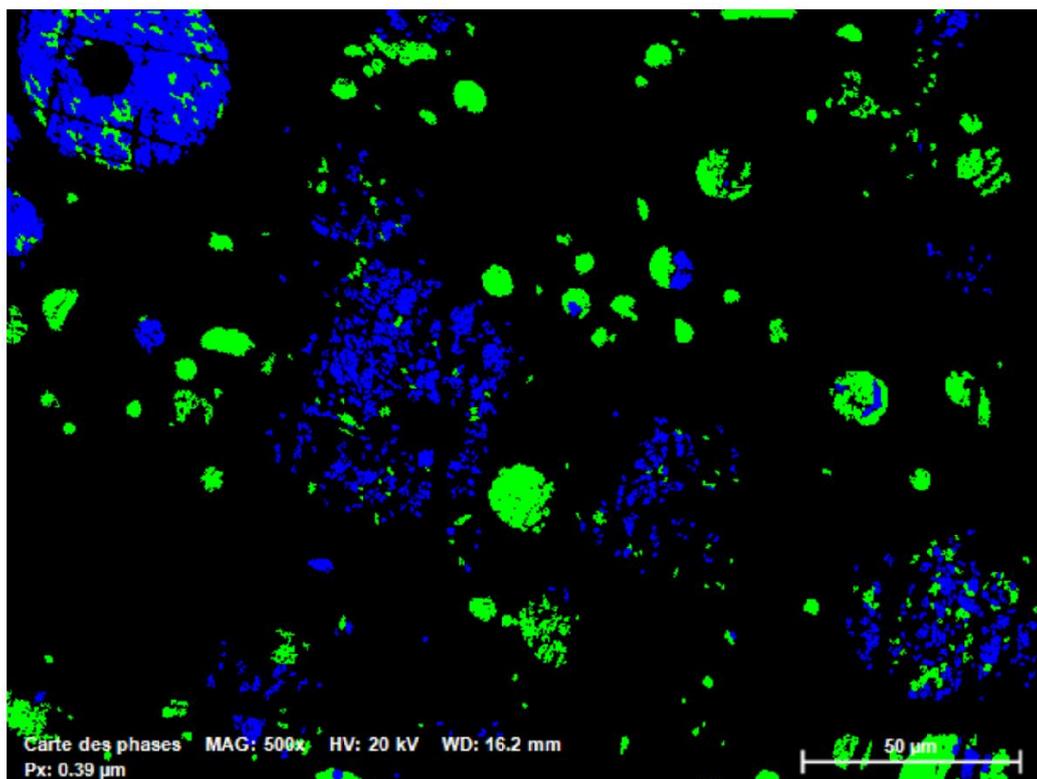


FIGURE 4.36 – Analyse EBSD du Lot Lermeps : ferrite majoritaire (bleu : austénite, vert : ferrite).

Le calcul du chrome et du nickel équivalent suivant les équations 4.1 et 4.2 (Tableau 4.14) permet de placer les trois lots sur le diagramme de Schaeffler (Figure 4.37). Le diagramme indique que les deux lots industriels sont susceptibles de former une même quantité de ferrite (entre 5 et 10 %), inférieure à celle du lot du laboratoire (20 %). La différence des phases observées entre les deux lots industriels semble donc provenir de l'atomisation. En effet, d'après le diagramme d'équilibre et le diagramme métastable du 316L présenté par Yan et al. [117] (Figure 4.38), la présence de ces différentes phases peut provenir d'une différence de refroidissement des particules. Lors de l'atomisation, le refroidissement des particules de poudres est extrêmement brutal ($10^2 - 10^4 K s^{-1}$ [43]). On retrouve la phase δ sur les plus fines particules du fait de leurs refroidissements rapides. Malgré le refroidissement rapide, les plus grosses particules arrivent à former la phase austénitique ($> 10 \mu m$).

$$Cr_{\text{éq}} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb + 2 \times \%Ti \quad (4.1)$$

$$Ni_{\text{éq}} = \%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn \quad (4.2)$$

TABLE 4.14 – Chrome et Nickel équivalent

| Element | Carpenter | A&D | Lemps |
|-------------------|-----------|-------|-------|
| Chrome équivalent | 19,25 | 21,39 | 23,24 |
| Nickel équivalent | 11,17 | 13,29 | 11,95 |

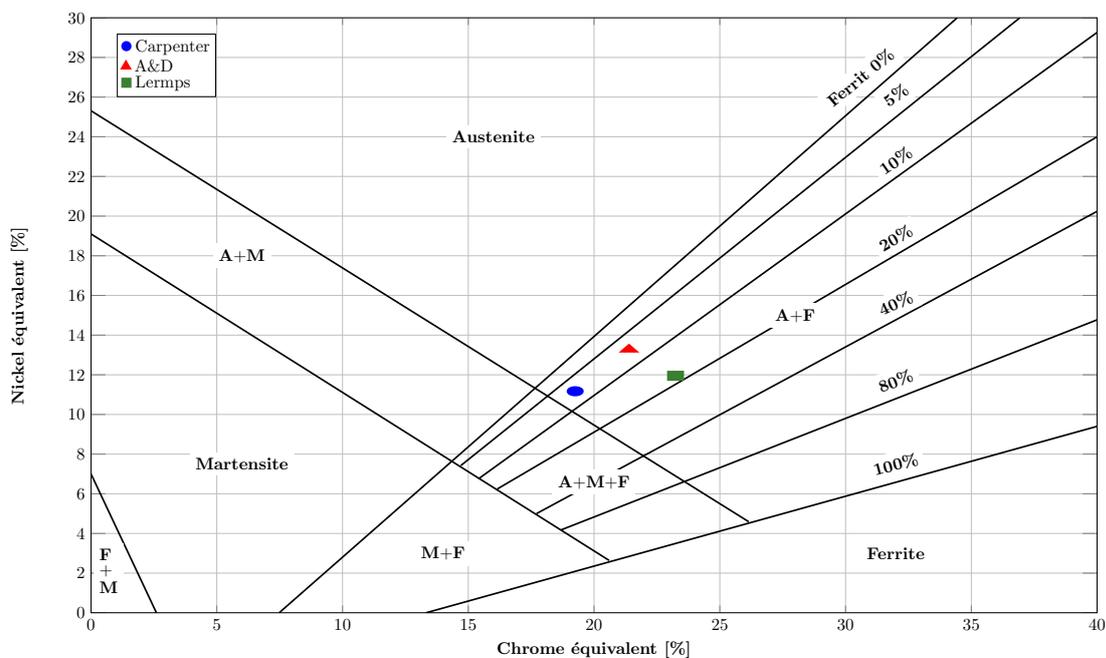


FIGURE 4.37 – Positionnement des lots sur le diagramme de Schaeffler [118].

La forte teneur en ferrite du lot du laboratoire est donc due à la composition de l'alliage qui favorise la formation de cette phase ainsi qu'au procédé d'atomisation. En effet, du fait du passage du gaz au plus près du métal dans les procédés "Close Coupled", le refroidissement des particules est plus rapide qu'au cours du procédé "Free Fall".

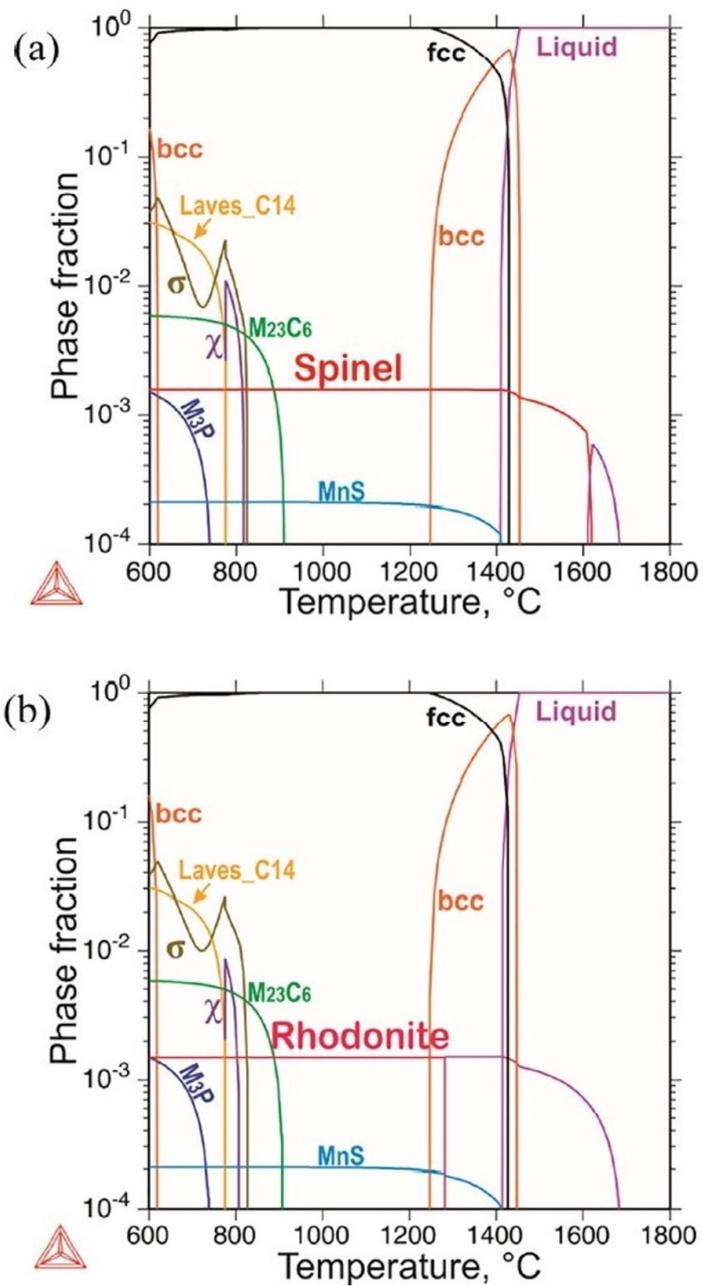


FIGURE 4.38 – A) Diagramme d'équilibre du 316L; B) Diagramme métastable du 316L avec identification des différentes spinelles [117].

4.3 Modélisation du taux d'oxygène

La granulométrie d'un lot de poudre est l'un des paramètres les plus influents pour le procédé CIC puisqu'il agit directement sur la densité tassée du lot et donc sur le taux de compaction des pièces (voir Chapitre 2). Il est donc intéressant d'optimiser ce paramètre. Cependant, comme vu précédemment, l'oxygène a des effets néfastes sur les propriétés mécaniques des pièces réalisées par CIC [2]. Or, la quantité d'oxygène varie selon la taille des particules de poudre.

Connaissant toutes les caractéristiques d'un lot de poudre (granulométrie, morphologie, oxydation...), la modélisation de la répartition de l'oxygène en fonction de la granulométrie est donc une information nécessaire pour l'optimisation de la répartition granulométrique des lots de poudres pour la CIC.

Le modèle est défini à partir des caractéristiques du lot Carpenter servant de référence. Pour tous les calculs du modèle, les particules de poudres sont considérées comme parfaitement sphériques et denses (absence de porosité).

Les résultats du morpho-granulomètre (Figure 4.8) montrent que la majorité des particules ont une sphéricité supérieure à 90 %, justifiant l'hypothèse de la sphéricité.

Les pores présents au sein des particules de poudre proviennent d'un emprisonnement de gaz neutre lors de l'atomisation. Ce phénomène est peu présent sur les lots de poudres réalisés par atomisation à l'azote (comme les lots Carpenter et A&D) et est aléatoire. Il n'est donc pas possible de prendre en compte cet élément dans le modèle sans avoir une meilleure connaissance des phénomènes à l'origine de cette porosité. De plus, le gaz utilisé pour l'atomisation présente généralement un taux d'impureté très faible. La petite quantité de gaz emprisonnée dans les pores ainsi que la faible concentration d'oxygène qu'ils contiennent peuvent donc être considérées comme négligeables vis-à-vis de la quantité de particules contenues dans les échantillons analysés et des taux d'oxygènes mesurés.

Pour obtenir un modèle en capacité de donner le taux d'oxygène en fonction de la répartition granulométrique d'un lot, il est nécessaire d'estimer la taille de toutes les particules présentes dans le lot et de connaître le taux d'oxygène de chacune d'entre elles en fonction de leurs tailles.

La granulométrie laser permet d'obtenir la répartition en volume de l'échantillon dans chacune des classes prédéfinies par l'appareil. En divisant le volume de la classe par le volume moyen d'une de ces particules, il est possible de déterminer le nombre de particules de chacune des classes granulométrique (Equation 4.3). On obtient alors une répartition granulométrique en nombre de particules.

Il a été démontré que chaque particule est constituée d'un cœur en 316L et d'une couche d'oxyde composée de plusieurs types d'oxydes qui évoluent au travers de la couche et qui ont une masse volumique différente du 316L. Ne connaissant pas la proportion de chacun de ces oxydes dans la couche, la masse volumique moyenne de chaque particule est assimilée à celle de l'acier 316L soit $7,9 \text{ g/cm}^3$.

$$\begin{aligned}
 nb &= \frac{v_{\text{échantillon}} \times V\%}{v_{\text{particule}}} \\
 &= \frac{\frac{m_{\text{échantillon}}}{\rho_{316L}} \times V\%}{\frac{4}{3} \times \pi \times (r)^3}
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

avec

- nb : le nombre de particules dans la classe granulométrique.
- r : le rayon d'une particule $= \frac{D_{50}}{2} \text{ [cm]}$.
- $m_{\text{échantillon}}$: la masse de l'échantillon analysé [g].
- $v_{\text{échantillon}}$: le volume de l'échantillon [cm^3].
- $v_{\text{particule}}$: volume moyen d'une particule [cm^3].
- $V\%$: la proportion volumique de la classe dans l'échantillon [%].

Le volume d'oxyde V_o présent sur une particule peut être estimé en multipliant la surface de la particule par l'épaisseur e de sa couche d'oxyde en faisant l'hypothèse que la couche d'oxyde est homogène. Cette estimation peut être faite, car la couche d'oxyde est très fine devant la taille des particules comme l'ont montré les analyses au MET.

$$V_o = 4 \times \pi \times r^2 \times e \tag{4.4}$$

Ces analyses permettent aussi de faire une interpolation de l'épaisseur de la couche d'oxyde e en fonction de la taille des particules de poudre (Figure 4.39).

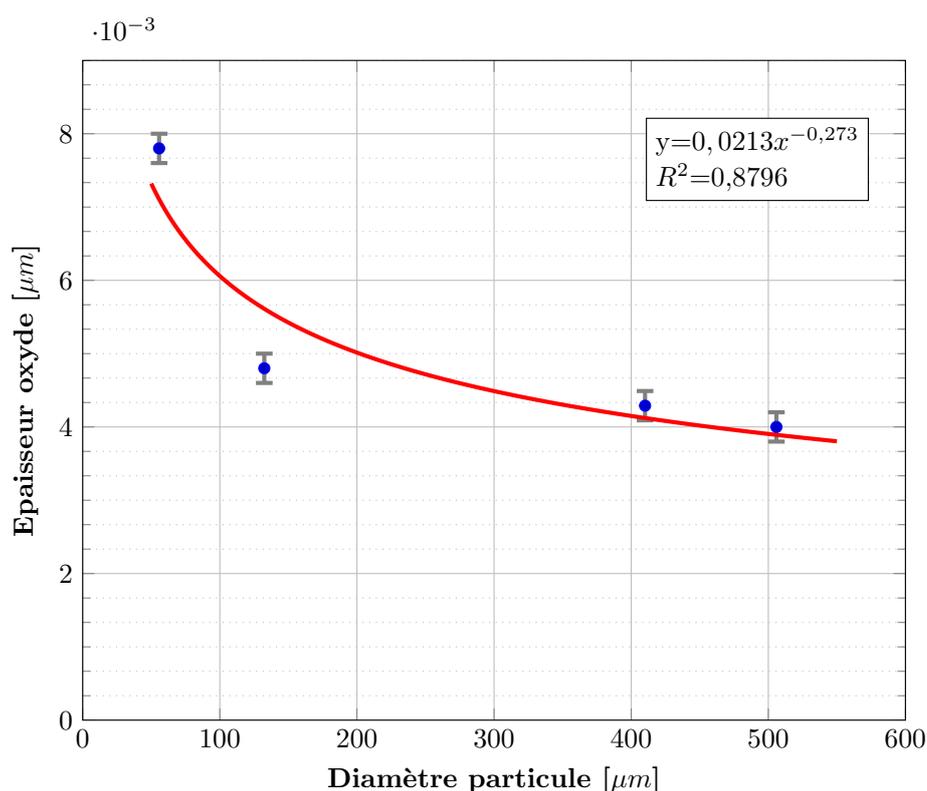


FIGURE 4.39 – Evolution de l'épaisseur mesurée au MET de la couche d'oxyde pour différentes tailles de particules et interpolation.

La mesure du taux d'oxygène est donnée en *ppm*, c'est-à-dire, des *mg* d'oxygène par *kg* de matière. Connaissant la masse de l'échantillon analysé, ainsi que sa répartition granulométrique, il est alors possible de calculer la concentration massique en oxygène dans la couche d'oxyde.

$$C_{oxygène} = \frac{m_o}{V_0} = \frac{c_o \times m_p}{V_0} \quad (4.5)$$

avec

- m_o : la masse d'oxygène par particule [*g*].
- $C_{oxygène}$: concentration en oxygène dans la couche d'oxyde [*g/cm*³].
- c_o : la concentration en oxygène [*ppm* ou *mg/kg*].
- m_p : la masse d'une particule [*g*] = $\frac{4}{3} \times \pi \times r^3 \times \rho_{316L}$.

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} C_{oxygène} &= \frac{c_o \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3 \times \rho_{316L}}{4 \times \pi \times r^2 \times e} \\ &= \frac{c_o \times r \times \rho_{316L}}{3 \times e} \end{aligned} \quad (4.6)$$

La mesure du taux d'oxygène sur des échantillons de granulométrie différents permet de faire une interpolation de la concentration en oxygène de la couche d'oxyde en fonction de la taille des particules du lot (Tableau 4.15 et Figure 4.40).

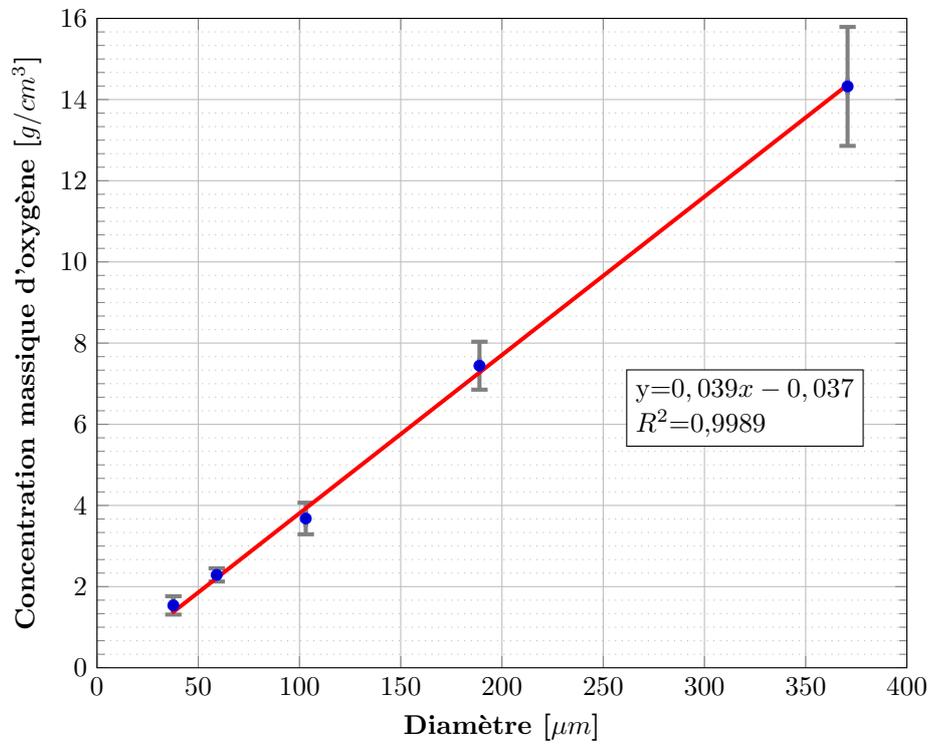


FIGURE 4.40 – Interpolation de la concentration d'oxygène en fonction de la taille des particules de poudres à partir des estimations tirées de la Figure 4.39.

TABLE 4.15 – Grandeurs mesurées et calculées aux différentes étapes du modèle pour chaque classe granulométrique.

| | Lot | 0 – 63 μm | 63 – 75 μm | 75 – 125 μm | 125 – 250 μm | 250 – 500 μm |
|-------------------------------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| Grandeurs mesurée | Unité | | | | | |
| Taux d'oxygène | <i>ppm</i> | 298 $\pm 43,8$ | 226 $\pm 16,1$ | 170 ± 18 | 160 $\pm 12,7$ | 130 $\pm 13,3$ |
| Masse de l'échantillon | g | 0,2632 | 0,2597 | 0,2261 | 0,2585 | 0,2694 |
| Grandeurs calculées | | | | | | |
| Volume d'oxyde dans l'échantillon | cm^3 | $5,1 \cdot 10^{-4}$ | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $5,6 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ |
| Masse d'oxygène | g | $7,8 \cdot 10^{-5}$ | $5,9 \cdot 10^{-5}$ | $3,8 \cdot 10^{-5}$ | $4,1 \cdot 10^{-5}$ | $3,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Concentration en oxygène de l'oxyde | g/cm^3 | 0,1529 | 0,2269 | 0,3800 | 0,7321 | 1,4583 |

D'après cette interpolation, plus la surface spécifique d'une particule est faible, plus la concentration d'oxygène dans la couche d'oxyde est élevée. Lors de l'atomisation, plus les particules possèdent une taille importante, plus le temps de solidification sera long. De plus, ceci est aussi en relation avec la surface qui augmentera d'autant l'interaction avec le gaz. Cette évolution du temps et de la surface d'interaction peut expliquer l'évolution de la concentration d'oxygène dans la couche d'oxyde en fonction de la taille des particules. Grâce à la définition de tous les paramètres du modèle, il est désormais possible d'estimer le taux d'oxygène d'un échantillon en fonction de sa granulométrie. Les résultats sont présentés Figure 4.41. Elle compile les données par classe utilisées pour élaborer le modèle (cadre rouge) et celles étendues aux granulométries suivantes avant et/ou après CIC :

- 0-500 μm : poudre industrielle.
- 32-125 μm : poudre tronquée aux granulométries intermédiaires
- REF1-36 : mélange de 60 % de poudre [63-75 μm] et 40 % de poudre [250-500 μm].
- REF1-37 : mélange de 90 % de poudre [75-125 μm] et 10 % de poudre [250-500 μm].
- REF1-38 : mélange de 40 % de poudre [0-63 μm] et 60 % de poudre [250-500 μm].

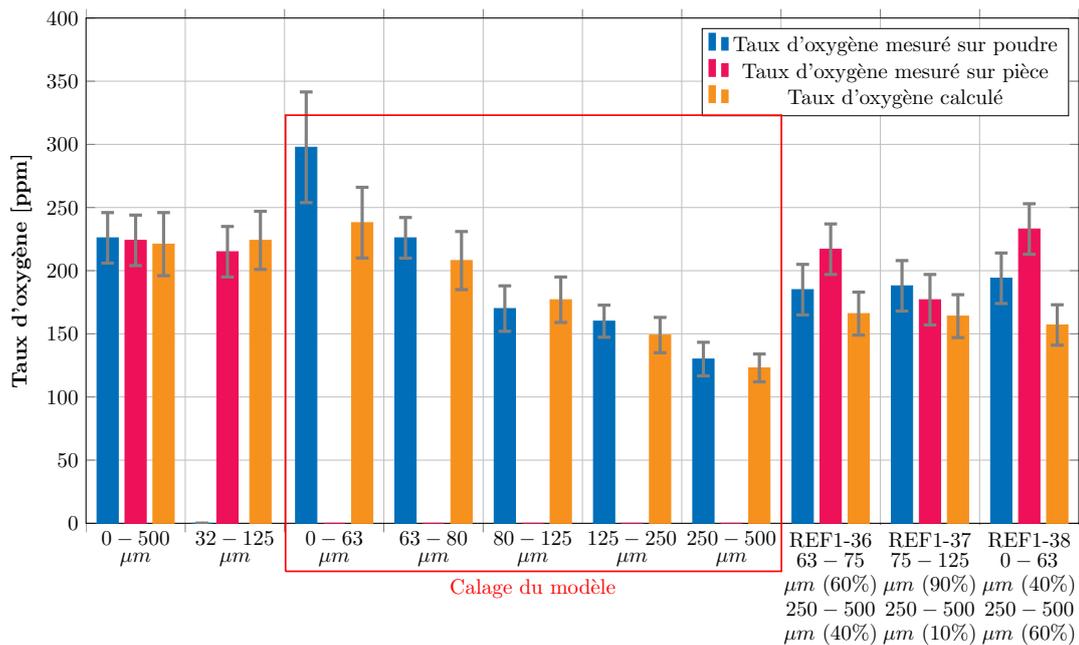


FIGURE 4.41 – Application du modèle à différentes classes granulométriques du lot Carpenter

Un premier résultat met en évidence une bonne corrélation entre le modèle et les mesures d'oxygène des différents échantillons utilisés pour la définition de la concentration d'oxygène.

L'application du modèle aux autres granulométries montre également une bonne prédiction entre le taux d'oxygène calculé et le taux d'oxygène mesuré sur les échantillons de poudres. Les résultats ne sont pas corrélés avec les analyses d'oxygène réalisées sur les différentes pièces compactées à partir des différentes granulométries. Ces différences sont dues aux incertitudes de mesure d'oxygène sur les échantillons de poudres qui est d'environ 20 ppm pour chaque échantillon.

On constate cependant, que le lot 0-500 μm présente un taux d'oxygène plus élevé que celui initialement mesuré sur le lot de poudre au début des travaux (226 ppm au lieu de 153 ppm). Les mesures pour le modèle ayant été réalisées 2 ans après les premières pièces, ceci est en accord avec les résultats du Tableau 4.12 qui montre une augmentation du taux d'oxygène dans le temps.

Dans le but de vérifier la représentativité du modèle, ce dernier a été appliqué au lot Aubert & Duval. L'épaisseur de la couche d'oxyde n'ayant pu être mesurée pour ce lot, l'interpolation du lot Carpenter a été utilisée. L'interpolation de la concentration d'oxygène a été redéfinie à partir des mesures du taux d'oxygène du lot A&D.

L'application du modèle au lot A&D (Figure 4.42) montre que le modèle sous-estime le taux d'oxygène des échantillons de fines particules (0-63 μm et 63-80 μm) qui ont été utilisés pour converger le modèle sur ce lot. Néanmoins, le modèle suit leurs tendances.

Un décalage important peut être observé sur le mélange contenant 90 % de particules

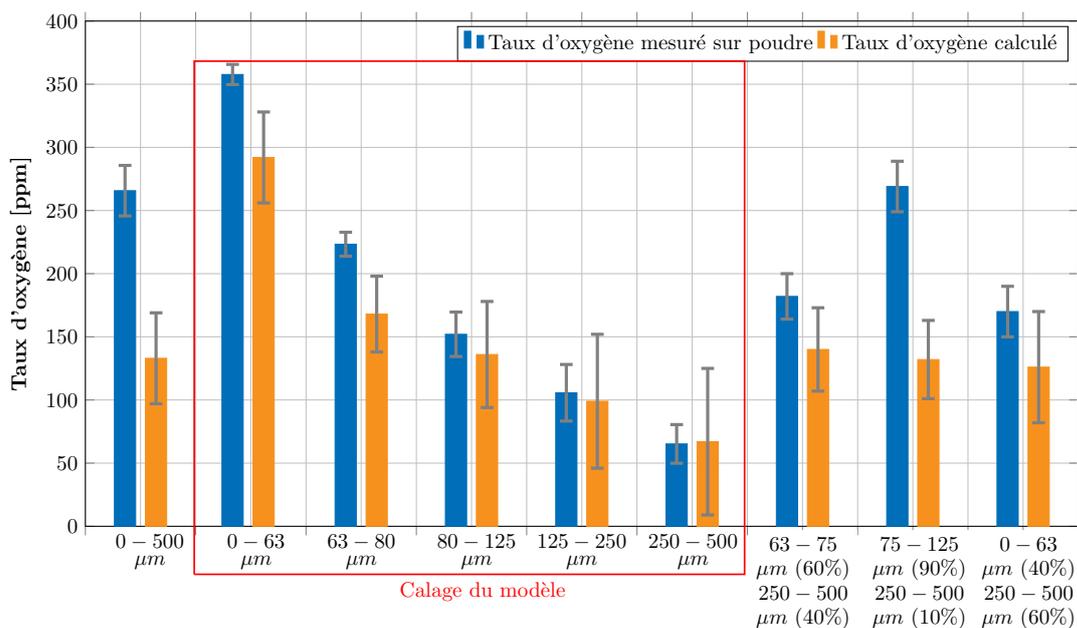


FIGURE 4.42 – Application du modèle au lot A&D.

[75-125 μm] et 10 % de particules [250-500 μm] ainsi que sur le lot global. Ces deux lots contiennent une grande quantité de particules inférieure à 80 μm dont le taux d'oxygène est sous-estimé par le modèle d'environ 60 ppm. Le décalage observé sur les échantillons qui ont servi à caler le modèle se répercute sur les calculs réalisés. Ceci a notamment été constaté lorsque les classes granulométriques en question dépassent 10% de l'échantillon.

Cette sous-estimation du taux d'oxygène pour les particules les plus fines est due à une mauvaise estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. D'après ces résultats, les lots de poudre Carpenter et A&D n'ont pas le même état d'oxydation initial. L'interpolation de l'épaisseur de la couche d'oxyde du lot Carpenter est donc imparfaitement adaptée à des calculs pour d'autres lots de poudres.

L'interpolation de l'épaisseur d'oxyde présente une autre limite qui doit être prise en compte : d'après l'interpolation réalisée sur la Figure 4.39, plus le diamètre des particules est petit, plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante. Les mesures réalisées n'ont pas permis de déterminer s'il y avait une limite à la proportion d'oxyde dans une particule. Selon la loi d'interpolation qui sert alors à extrapoler l'épaisseur de la couche d'oxyde, les particules inférieures à 0,08 μm de diamètres auraient une épaisseur d'oxyde supérieure à leur rayon ce qui est impossible.

D'après les répartitions granulométriques des différents échantillons analysés, aucune particule inférieure à 3 μm de diamètre n'a été mesurée. Ces valeurs aberrantes n'ont donc pas d'influence sur le modèle, mais ce paramètre mériterait d'être pris en compte.

Une meilleure compréhension des phénomènes d'oxydation des poudres lors de l'atomisation et lors du stockage est nécessaire pour améliorer le modèle et pour fixer ses limites d'application.

4.4 Conclusion

Les différents lots de poudre industriels utilisés dans ces travaux de recherches présentent des morphologies de particules et des répartitions de tailles comparables. Ces deux lots ont une composition chimique en accord avec la référence 1.4404 de la norme NF EN 10088 [83] et présentent une phase austénitique. On remarque cependant que plus les particules sont fines, plus la phase ferritique est présente. Les phénomènes de refroidissement qui ont lieu durant l'atomisation influencent donc les phases présentes au sein des particules de poudres.

Le lot réalisé au laboratoire a une répartition granulométrique plus fine que les deux autres lots du fait des caractéristiques de la tour d'atomisation et du procédé Nanoval. Certaines pièces compactées devront donc être réalisées à partir des lots industriels tamisés en adaptant la granulométrie à celle du lot du laboratoire afin de permettre une comparaison des résultats.

Cependant, l'analyse de composition chimique a montré que ce lot ne répond pas à la même référence de composition de l'acier 316L et présente un taux d'oxygène bien supérieur aux recommandations présentes dans la littérature pour le procédé CIC. Ce qui, avec les conditions d'atomisation (refroidissement plus rapide), a vraisemblablement favorisé la formation d'une phase ferritique majoritaire au sein des particules.

L'impossibilité d'atomiser un lot du même alliage en évitant la pollution du bain avec l'installation du laboratoire ne permet pas de départager l'influence de la composition, de l'oxygène et du procédé d'atomisation (vitesse et condition de refroidissement) sur la formation de cette phase au sein des particules de poudre.

Il a été démontré que l'oxydation du lot du laboratoire provient d'une pollution du métal en fusion par la matière du creuset lors de l'atomisation. D'après la littérature, cette pollution entraînera une diminution des propriétés mécaniques des pièces réalisées par CIC. Au vu du niveau de pollution de l'alliage et de la différence de composition avec les autres lots, les propriétés physiques et chimiques de la matière (tension de surface, conditions de cristallisation...) ne correspondent plus à celle de l'acier 316L empêchant tout transfert de résultats sur d'autres lots et installations d'atomisation.

Il a cependant été démontré que le système d'atomisation Nanoval favorise la formation de porosité au sein des particules de poudres. Il a été montré que les pores observés ont une dimension supérieure à celles des retassures dans le matériau étudié, ce qui est en accord avec la littérature et semble indiquer qu'ils sont dus à un emprisonnement de gaz lors de l'atomisation.

La caractérisation fine des particules de poudre des deux lots industriels a mis en évidence une augmentation du taux d'oxygène contenu dans la poudre avec la diminution de la taille des particules. Il a notamment été démontré que l'oxygène n'est présent que sous-

forme d'oxyde en surface des particules de poudres. Des nodules nanométriques d'oxyde de manganèse ont été observés en surface de la couche d'oxyde qui recouvre la particule. L'épaisseur de cette dernière augmente lorsque la taille des particules diminue, mais présente toujours la même composition chimique. La composition est la même que celle de l'oxyde habituellement observé sur l'oxydation à chaud du 316L massif : une couche d'oxyde de fer en surface, suivie d'une couche d'oxyde de chrome et une fine couche de nickel à l'interface avec la partie seine du matériau. Il est à noter que cette couche d'oxyde présente une structure amorphe qui correspond au premier stade d'oxydation du 316L massif. L'oxydation des particules est donc en constante évolution favorisant une augmentation du taux d'oxygène avec le temps. La couche d'oxyde des particules de poudre étant similaire à celles obtenues par oxydation à chaud du 316L, cela laisse supposer que l'oxydation des particules a lieu lors de l'atomisation.

La compréhension de l'état d'oxydation des particules de poudres a permis la mise en place d'un modèle permettant d'estimer le taux d'oxygène d'un lot de poudre en fonction de sa granulométrie. Ce modèle élaboré pour différentes classes granulométriques du lot Carpenter est applicable à différents mélanges de classes, ainsi qu'au lot complet. Il permet en outre d'estimer le taux d'oxygène dans les pièces après CIC. Le modèle dépendant des épaisseurs d'oxyde mesurées en fonction de la taille des particules, ce qui n'a pas été réalisé pour le lot A&D, sa transposition à ce deuxième lot permet de reproduire les tendances, mais reste perfectible en terme de prédiction du taux d'oxygène utilisable en CIC.

5

DE LA POUDRE À LA PIÈCE

Ce chapitre présente l'influence du matériau précurseur sur les propriétés des pièces réalisées par CIC.

Contents

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques. | 106 |
| 5.1.1 | Propriétés mécaniques des pièces. | 106 |
| 5.1.2 | Faciès de rupture. | 109 |
| 5.2 | Identification des nodules. | 111 |
| 5.2.1 | Observations. | 111 |
| 5.2.2 | Polissage électrolytique. | 111 |
| 5.2.3 | Analyses chimiques. | 113 |
| 5.3 | Cycles interrompus. | 118 |
| 5.4 | Oxydation du 316L. | 129 |
| 5.5 | Evolution des phases. | 133 |
| 5.6 | Evolution de la microstructure. | 136 |
| 5.7 | Conclusion | 138 |

5.1 Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques.

5.1.1 Propriétés mécaniques des pièces.

Cooper et al. [2] ont démontré dans leurs travaux que l'oxygène contenu dans la poudre a une forte influence sur les propriétés mécaniques des pièces en acier inoxydable 316L réalisées par compaction isostatique à chaud. En effet, la ténacité des pièces diminue avec l'augmentation du taux d'oxygène comme le montre la Figure 5.1.

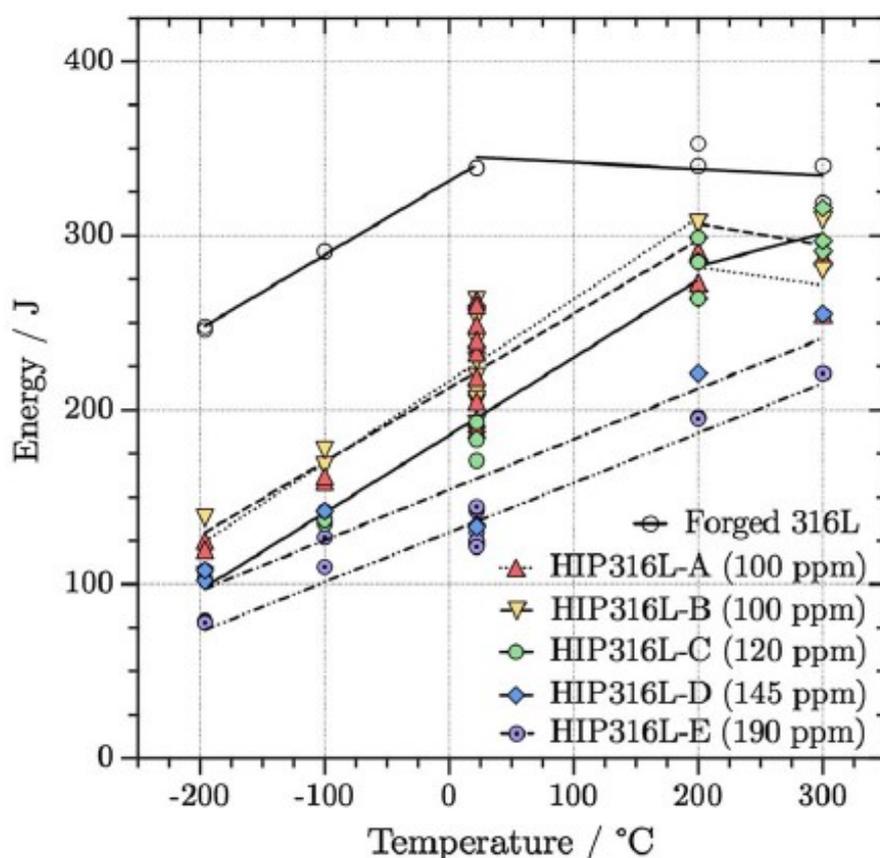


FIGURE 5.1 – Influence du taux d'oxygène sur l'énergie de rupture du 316L à différentes températures [2].

Différentes pièces ont été réalisées en CIC à partir des lots de poudres étudiés. Le Tableau 5.1 présente les différentes pièces réalisées avec les lots de poudres correspondants, la granulométrie utilisée, le taux de remplissage du conteneur et le taux d'oxygène du lot de poudre mesuré en parallèle du remplissage. La machine utilisée est une QIH15L de la société Quintus (\varnothing 186 mm - h 500 mm - 2000°C - 2000 bar). Le gaz utilisé est de l'argon.

Le cycle de compaction utilisé est le suivant :

- Montée à 1100°C 1020 bar à 10 °C/min.
- Montée jusqu'à 1200°C 1020 bar à 5°/min.
- Palier de 4h à 1200°C 1020 bar.
- Refroidissement naturel dans la chambre de compaction (coupure du courant dans le résistor).

Une hypertrempe a ensuite été réalisée sur les pièces : maintien durant 2h à 1070°C sous air suivi d'une trempe à l'eau.

TABLE 5.1 – Présentations des différentes pièces réalisées.

| Référence pièce | Lot de poudre | Granulométrie [μm] | Taux de remplissage [%] | Taux d'oxygène [ppm] |
|-----------------|---------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|
| REF1-04 | Carpenter | 0-500 | 67,5 | 153 \pm 8 |
| REF1-21 | Carpenter | 32-125 | 66,7 | 216 \pm 11 |
| REF1-19 | Lermeps | 0-125 | 67,9 | 654 \pm 33 |
| REF1-24 | Lermeps | 32-125 | 65,6 | 637 \pm 32 |

Les différents conteneurs ont un taux de remplissage initial qui est équivalent. Cependant, des variations importantes peuvent être observées au niveau du taux d'oxygène. Comme le montre le Tableau 5.1, les lots Carpenter et Lermeps ont des granulométries initiales très différentes. Pour mettre en avant l'influence du taux d'oxygène, les deux lots ont été tamisés pour obtenir des granulométries comparables (conteneurs REF1-21 et REF1-24). Il est à noter que la poudre introduite dans le conteneur REF1-21 présente un taux d'oxygène plus élevé que le lot d'origine (216 ppm contre 153 ppm) alors que les deux conteneurs ont été remplis en même temps et ont suivi deux cycles de compaction identiques. Cette variation s'explique par la variation du taux d'oxygène en fonction de la taille des particules. Comme présenté dans le Chapitre 4, les particules les plus fines ont un taux d'oxygène plus élevé que les plus grosses. Les plus fines et les plus grosses particules ayant été enlevées du lot du conteneur REF1-21, il se trouve que le taux d'oxygène est au final supérieur à celui du lot complet.

Les taux d'oxygène des pièces réalisées étant du même ordre de grandeur que les taux d'oxygène des poudres utilisées dans les travaux de Cooper et al. [2], les résultats de résiliences des quatre conteneurs sont comparés à leurs travaux.

On peut remarquer sur la Figure 5.2 que les matériaux REF1-04 et REF1-21 ont des énergies de rupture équivalentes à celles obtenues par Cooper et al. [2] avec des taux d'oxygène équivalents. Le lot Lermeps qui a un taux d'oxygène beaucoup plus élevé présente des propriétés de rupture bien inférieure aux autres lots. Le taux d'oxygène est donc le paramètre le plus influent sur les propriétés de résilience des pièces fabriquées par CIC. On peut aussi constater que contrairement à des pièces forgées, les pièces obtenues par CIC ne présentent pas de transition fragile ductile comme le montre la Figure 5.2, mais une diminution continue

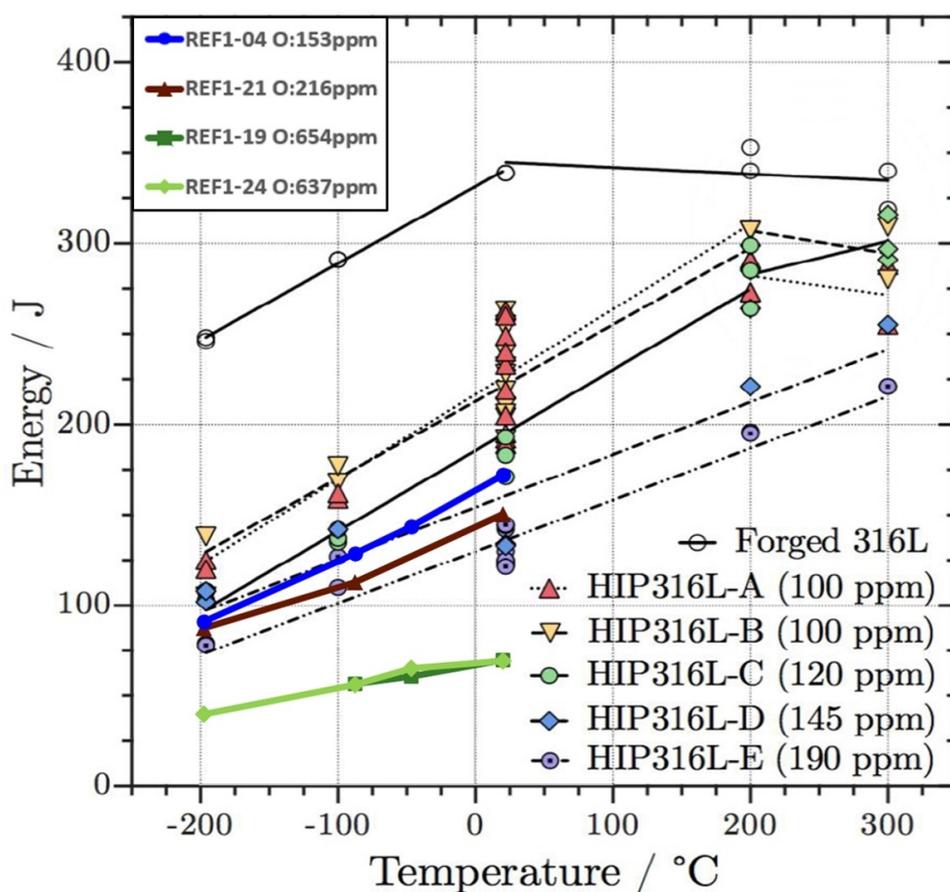


FIGURE 5.2 – Comparaison des énergies de ruptures des pièces REF1-04-19-21-24 aux résultats de Cooper et al. [2].

de la résilience avec la température.

TABLE 5.2 – Résultats des essais de traction.

| | $R_{p0,2}$ [MPa] | R_m [MPa] | A % | Z % |
|---------|------------------|-------------|-----|-----|
| Ref1-04 | 289 | 606 | 56 | 73 |
| REF1-21 | 292 | 606 | 55 | 71 |
| REF1-19 | 312 | 625 | 50 | 62 |
| REF1-24 | 314 | 628 | 49 | 62 |

Les résultats des essais de traction réalisés à température ambiante sur les différents matériaux frittés sont présentés dans le Tableau 5.2. On peut remarquer que les références REF1-19 et REF1-24 qui présentent un taux d'oxygène plus élevé ont une résistance à la rupture légèrement supérieure aux deux autres, mais présentent un plus faible allongement. Seules les variations importantes d'oxygène semblent avoir une influence sur les propriétés en traction des pièces. En effet, aucune variation n'est observée entre les REF1-04 et REF1-21 ainsi qu'entre les REF1-19 et REF1-24 qui ont respectivement des taux d'oxygène proches.

5.1.2 Faciès de rupture.

Les faciès de résilience sont tous constitués de cupules caractéristiques d'une rupture ductile. Comme le montrent les Figure 5.3 et Figure 5.4, des nodules de quelques nanomètres peuvent être observés au MEB en fond des cupules. Il est à noter que certains de ces nodules apparaissent en blanc sur les images, ce qui laisse penser que ce sont des oxydes.

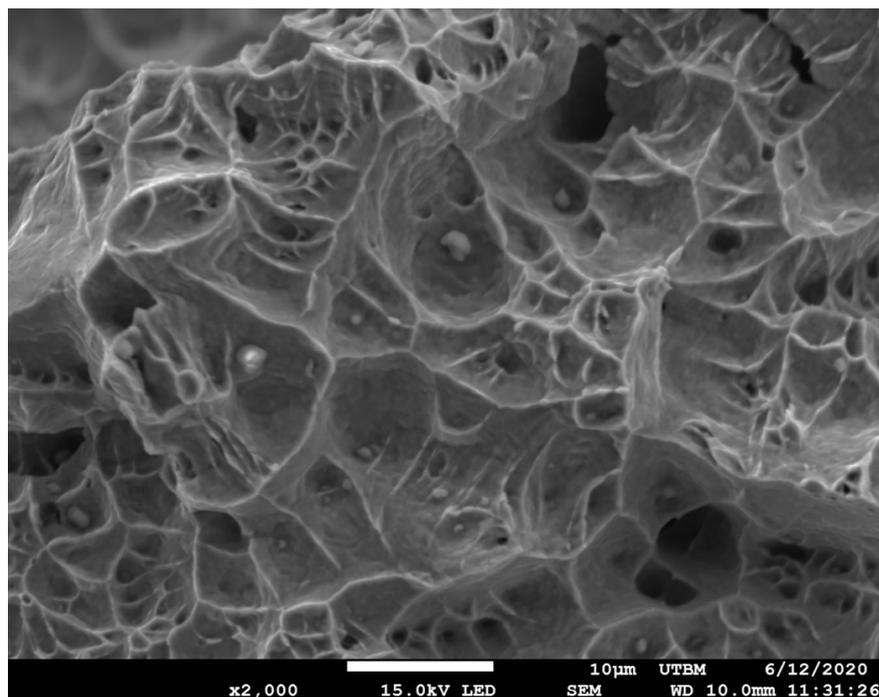


FIGURE 5.3 – Observation au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette de résilience à 20°C de la référence REF1-04.

La réalisation de pointés d'analyse EDS sur les nodules et en fond de cupules a permis d'identifier les différents éléments qui sont résumés dans les Tableaux 5.3 et Tableau 5.4.

TABLE 5.3 – Analyses EDS du faciès de rupture de la figure 5.3, REF1-04.

| % atomique | C | O | Si | S | Cr | Mn | Fe | Ni | Mo |
|--------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Nodules | 9,47 | 48,97 | 13,36 | 1,89 | 2,85 | 15,29 | 7,21 | 0,96 | - |
| Fond de cupule | 7,45 | 1,78 | 0,48 | - | 17,52 | 1,59 | 63,07 | 7,62 | 0,5 |
| Certificat matière | 0,06 | 0,53 | 1,24 | 0,01 | 17,25 | 1,31 | 68,87 | 9,52 | 1,21 |

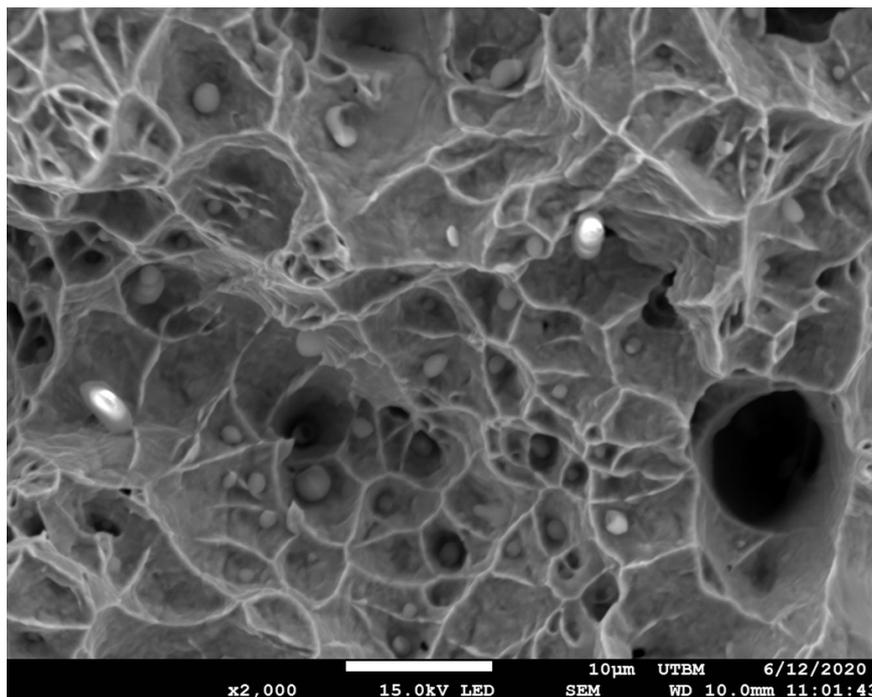


FIGURE 5.4 – Observation au MEB du faciès de rupture d’une éprouvette de résilience à 20°C de la référence REF1-19.

TABLE 5.4 – Analyses EDS du faciès de rupture de la figure 5.4, REF1-19.

| % atomique | C | O | Si | S | Cr | Mn | Fe | Ni | Mo |
|--------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Nodules | 13,66 | 36,75 | 22,25 | 7,27 | 5,48 | 10,22 | 7,35 | 1,03 | - |
| Fond de cupule | 19,7 | 2,28 | 1,13 | - | 19,09 | - | 50,3 | 6,8 | 1,5 |
| Certificat matière | 0,22 | 2,23 | 1,48 | 0,01 | 20,45 | 0,61 | 64,06 | 9,47 | 1,48 |

Les nodules sont principalement composés de silicium et de manganèse associés à de l’oxygène. Des traces de différents éléments comme du titane, du cuivre ou encore de l’aluminium ont été détectées aléatoirement sur certains nodules. Il est à noter que du soufre a aussi été détecté. Ce dernier étant un élément léger, il est difficile à identifier par analyse EDS. D’autres analyses avec un autre procédé seront nécessaires afin de confirmer sa présence. La composition des fonds des cupules est proche des compositions données par les certificats matières des fournisseurs. On remarque que le carbone est très présent sur les faciès de rupture que ce soit sur les nodules ou en fond de cupules. Comme pour le soufre, d’autres analyses sont nécessaires pour confirmer sa présence.

5.2 Identification des nodules.**5.2.1** Observations.

Au vu de la quantité de nodules présents sur les faciès de rupture, ces derniers devraient pouvoir être observés au sein du matériau après compaction. Un échantillon prélevé du conteneur REF1-04 a été observé à l'aide d'un microscope numérique Keyence VHX 7000 après une préparation métallographique. Comme le montre la Figure 5.5, de nombreuses cavités nanométriques et micrométriques peuvent être observées à la surface de l'échantillon.

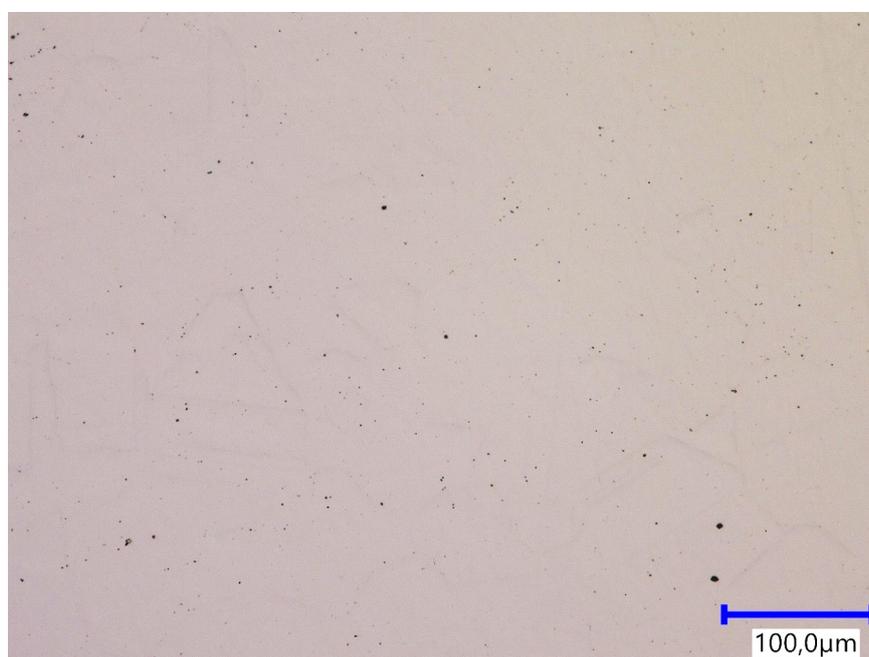


FIGURE 5.5 – Observation au microscope numérique après polissage mécanique du matériau REF1-04, grossissement X500.

5.2.2 Polissage électrolytique.

Comme présenté par Cooper et al. [2] dans leurs travaux, les cavités présentes sur les échantillons issus de CIC peuvent avoir deux origines différentes. Une première famille de cavités correspond à de la porosité. Elle est due à un emprisonnement de gaz dans la matière lors du cycle de compaction ou est le résultat d'une mauvaise compaction. Les autres cavités qui peuvent être observées sont dues à des oxydes piégés au cœur de la matière et qui sont arrachés lors du polissage lorsque ce dernier est réalisé mécaniquement comme c'est le cas Figure 5.5. La grande quantité de cavités observées sur l'échantillon correspondrait donc en grande partie aux nodules qui sont observés sur le faciès de rupture (Figure 5.3).

Un polissage électrolytique a donc été réalisé. L'observation au MEB de l'échantillon poli électrochimiquement met en évidence la présence de nodules au sein du matériau (en blanc, Figure 5.6), mais aussi quelques cavités (en noir). Il est à noter que les nodules présentent des tailles comparables aux cavités, ce qui rend leur différenciation impossible sur des images obtenues après polissage mécanique.

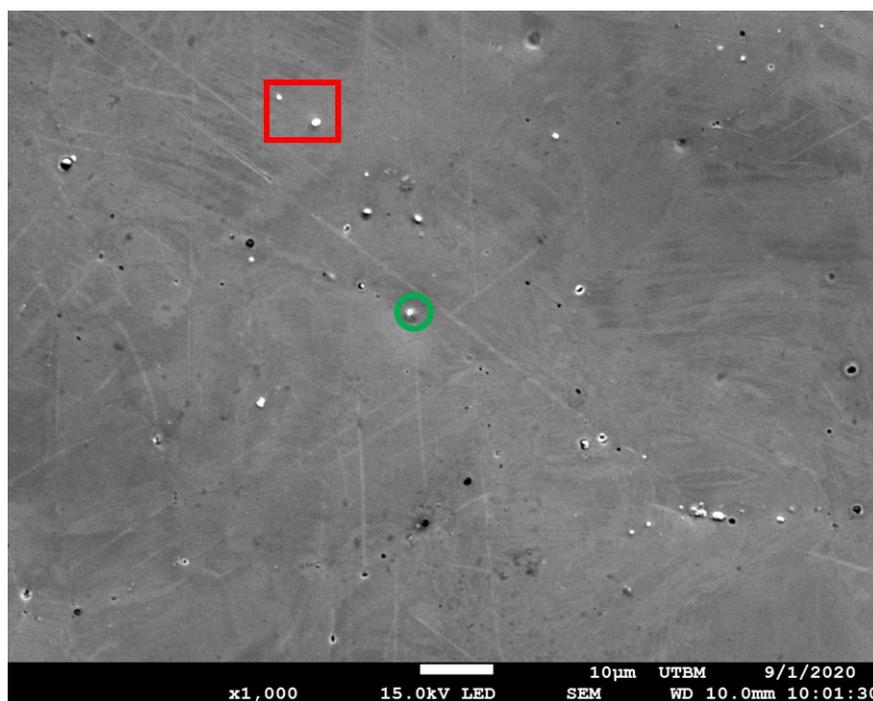


FIGURE 5.6 – Observation au MEB du matériau REF1-04 après polissage électrolytique.

Une observation de la surface en mode rétrodiffusé (Figure 5.7) permet de distinguer la présence de deux types de nodules. Les nodules indiqués par un carré rouge sur les Figures 5.6 et 5.7 correspondent à des oxydes, tandis que celui indiqué par un cercle vert Figure 5.7 possède une couleur qui se confond avec le reste du matériau en mode rétrodiffusé. Il possède donc une masse atomique proche de celle du matériau (éléments fer, chrome et/ou spinelle). Des analyses complémentaires seront nécessaires afin de déterminer la composition exacte des deux types de nodules.

Le microscope numérique Keyence est équipé d'un mode d'éclairage particulier : le mode shadow. L'image obtenue est une superposition de 8 images réalisées avec 4 orientations différentes de l'éclairage, permettant ainsi de mettre en avant les différentes ombres formées et d'obtenir une image des reliefs présents en surface de l'échantillon. L'observation d'un échantillon du REF1-04 est présentée sur la Figure 5.8. Cette méthode permet de mettre en évidence les contours d'un certain nombre de grains du matériau. On constate que les cavités observées jusqu'à maintenant n'ont pas d'organisation particulière avec la microstructure. En effet, certaines cavités sont principalement localisées au niveau des joints de grains alors qu'une autre population se trouve à l'intérieur de ceux-ci.

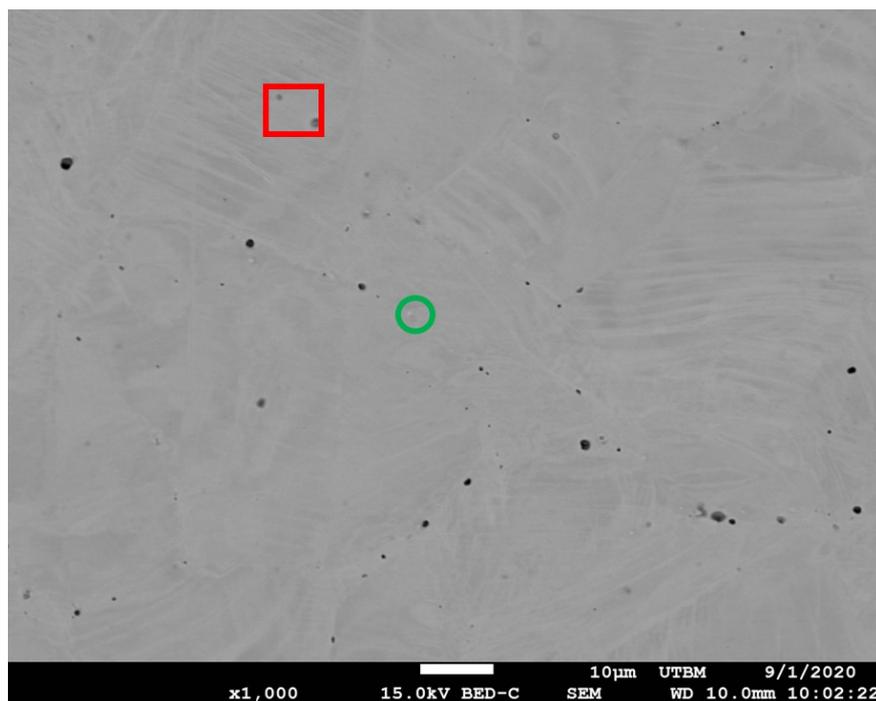


FIGURE 5.7 – Observation au MEB en mode rétrodiffusé du matériau REF1-04 après un polissage électrolytique.

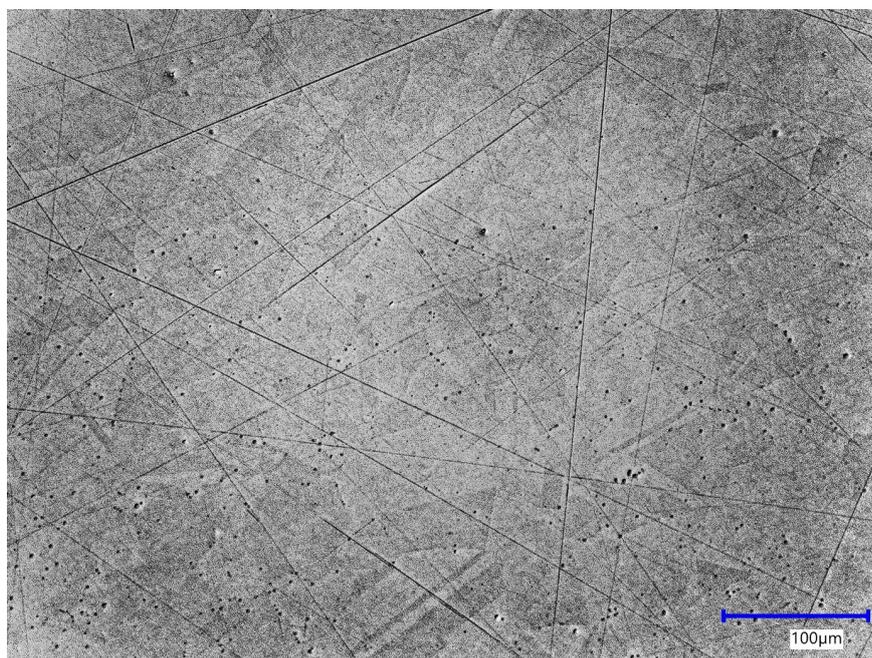


FIGURE 5.8 – Image au microscope optique en mode shadow du matériau REF1-04.

5.2.3 Analyses chimiques.

La figure 5.9 présente les analyses EDS effectuées après polissage mécanique. Il ressort que les cavités présentes après la préparation métallographique semblent principalement contenir du silicium et du manganèse accompagnés d'oxygène, mais sans fer, chrome ou

nickel. Des traces de molybdène ont été détectées dans certaines cavités. Pour identifier les différentes molécules présentes au sein des cavités, des analyses par spectroscopie Raman ont donc été réalisées.

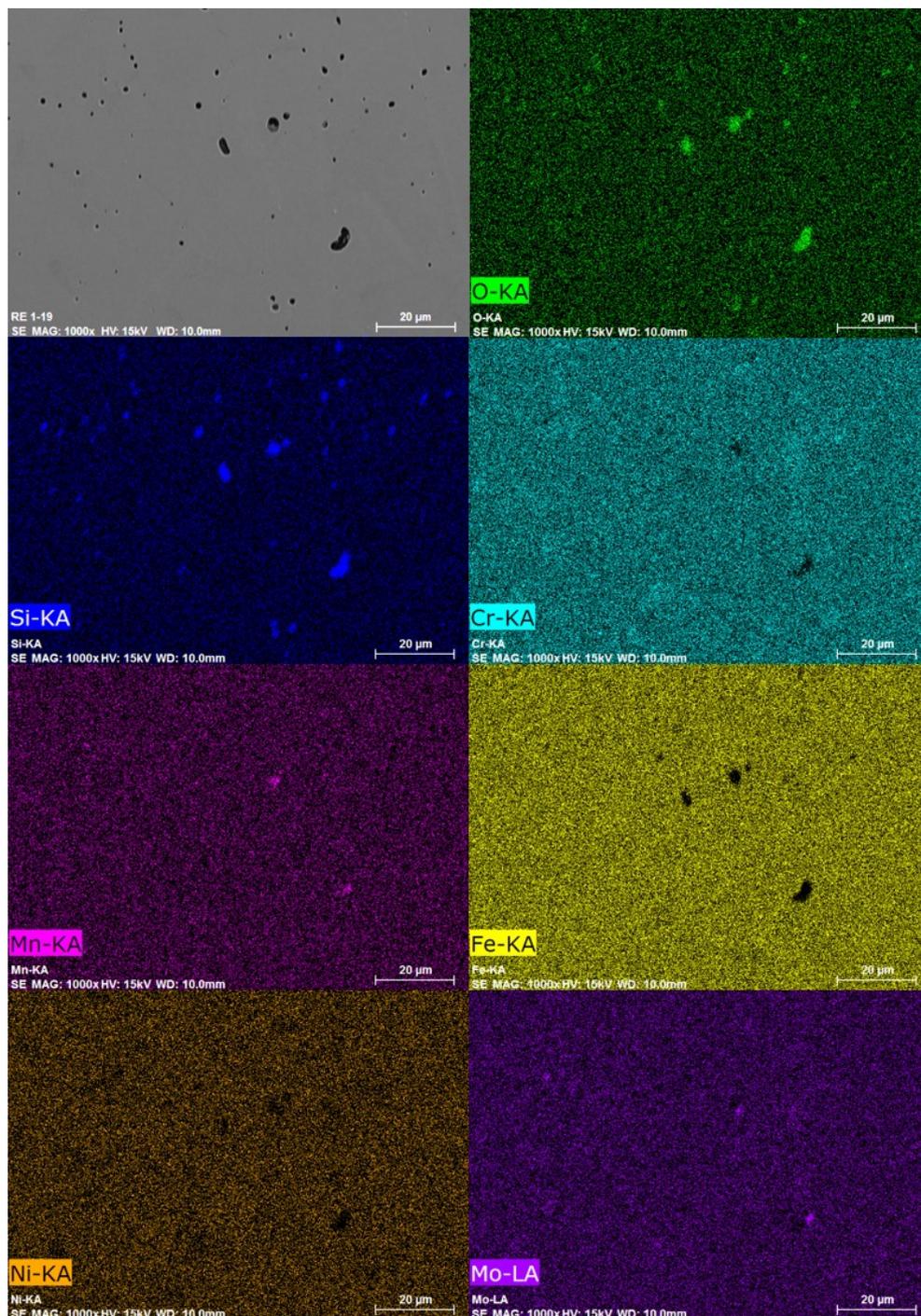


FIGURE 5.9 – Cartographies EDS élémentaires du matériau REF1-19. Identification des éléments dans les cavités.

Les Figure 5.10 et Figure 5.11 présentent les principaux spectres Raman obtenus au sein des différentes cavités analysées sur les matériaux REF1-04 et REF1-19.

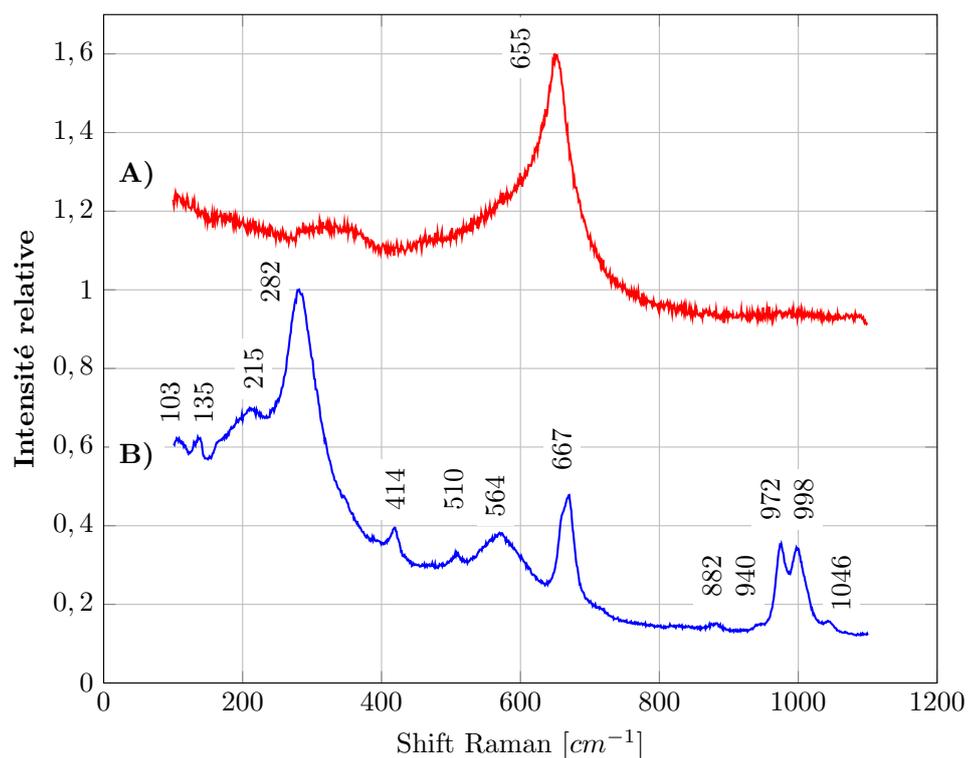


FIGURE 5.10 – Spectroscopies Raman de deux cavités (A et B) du matériau REF1-04.

TABLE 5.5 – Identification des différents pics Raman.

| Figure 5.10 Spectres | Positions pics mesurées [cm^{-1}] | Composé correspondant | Positions des principaux pics littérature [cm^{-1}] | Sources |
|----------------------|--|-----------------------|--|-----------|
| A | 655 | MnO | 655 | [119] |
| B | 101 135 215 282 | FeS | - - 254 298 | [120] |
| B | - 282 414 | MnS | 221 288 473 | [121] |
| B | 414 510 564 667 882 940 972 998 1046 | $(Mn, Fe)SiO_3$ | 418 508 567 668 881 918 975 994 1050 | [122–124] |

La comparaison des différents pics obtenus avec la littérature (Tableau 5.5) a permis d'identifier les spectres présentés sur la Figure 5.10. Le spectre A correspond à un oxyde de manganèse (MnO). Ce dernier étant détecté dans les cavités, il semble provenir de la surface des particules de poudre analysées précédemment.

D'après Buzatu et Buzgar [122], ENS-Lyon [123] et ruf [124], le spectre B correspond à un pyroxène de formule $(Mn, Fe)SiO_3$. Il est à noter que la teneur en fer et manganèse varie suivant les conditions extérieures. On parle de pyroxmangite lorsque le manganèse est majoritaire, de pyroxferroïte lorsque le fer est majoritaire et de rhodonite lorsque les deux éléments sont présents comme c'est le cas ici. Ces composés se forment sous pression avec une température supérieure à $400^{\circ}C$ [125, 126]. Les trois formes présentées peuvent donc être présentes dans le matériau après le cycle de compaction.

Comme le montre le Tableau 5.5, certains pics du spectre B correspondent à d'autres composés. La littérature a permis d'identifier ces composés comme étant du sulfure de fer (FeS) ainsi que du sulfure de manganèse (MnS) [120, 121]. Ceci confirme donc la présence de soufre observé sur les analyses EDS des faciès de rupture des éprouvettes de résilience (Tableaux 5.3 et 5.4).

L'analyse Raman des cavités du matériau REF1-19 montre aussi la présence de sulfure de fer et de sulfure de manganèse (Figure 5.11 spectre C et Tableau 5.6).

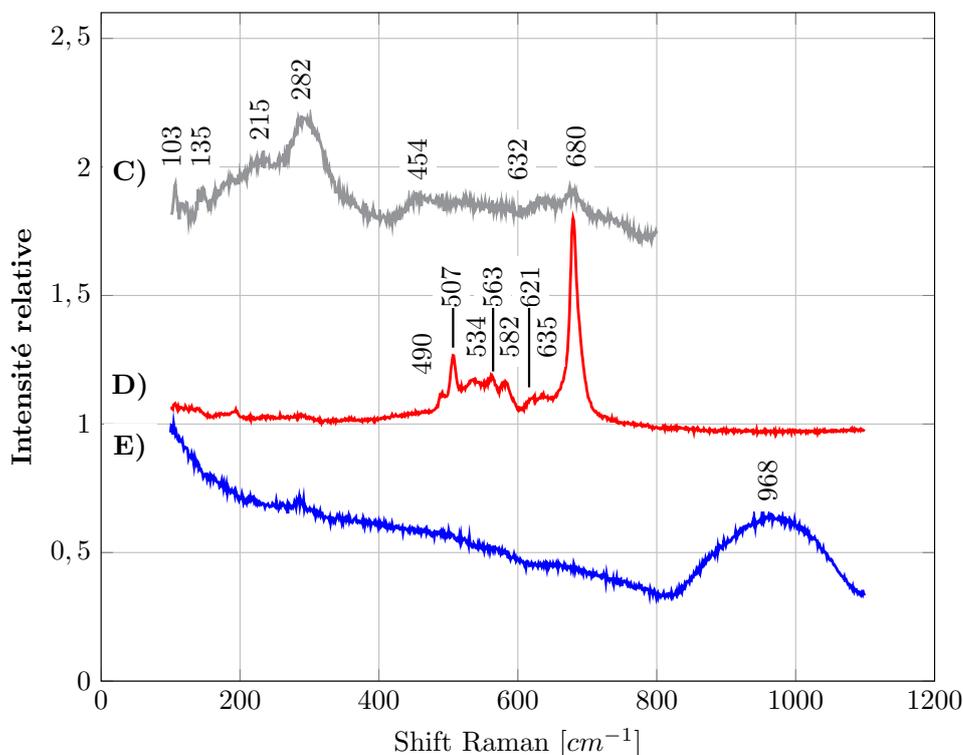


FIGURE 5.11 – Spectroscopies Raman de trois cavités (C, D et E) du matériau REF1-19.

TABLE 5.6 – Identifications des différents pics Raman.

| Figure 5.11 Spectres | Positions pics mesurées [cm^{-1}] | Composé correspondant | Positions des principaux pics littérature [cm^{-1}] | Sources |
|----------------------|---|-----------------------|--|------------|
| C | 103 135 215 <u>282</u> | FeS | - - 254 <u>298</u> | [120] |
| | 215 <u>282</u> <u>454</u> | | MnS | |
| D | 490 507 534 563 582 621 635 <u>680</u> | $FeCr_2O_4$ | 477 526 550 <u>580</u> 600 - 650 <u>694</u> | [127, 128] |
| E | 968 | SiO_x amorphe | 975 | [129] |

Comme présenté dans les travaux de Y. Zhang [127] et Mccarty et Boehme [128], les principaux pics Raman des oxydes de fer et de chrome se situent dans la même plage d'onde Raman du spectre. Il a été constaté que les conditions de température et pression dans lesquelles se forment ces oxydes, la structure de ces derniers ainsi que le milieu environnant font varier les positions des différents pics comme l'illustre la Figure 5.12. Il est donc difficile de différencier le ou les composés correspondant aux spectres.

Ceci est notamment vrai dans le cas du spectre C. Les pics (454, 632 et 680 cm^{-1}) ne permettent pas une identification formelle du composé qui accompagne les sulfures. La présence du pic à 680 cm^{-1} semble indiquer la présence d'oxyde de fer et/ou de chrome. Dans le cas du spectre D présenté à la Figure 5.11, la forme du spectre ainsi que le décalage homogène de tous les pics caractéristiques semble correspondre à de la chromite $FeCr_2O_4$.

Le spectre E met en évidence la présence d'un composé amorphe ou très dégradé du fait de la présence d'une bosse à 968 cm^{-1} . Sa position indique qu'il s'agit d'un oxyde de silicium de type SiO_x avec un degré d'oxydation qui est inconnu [129].

L'analyse des différentes cavités dans les matériaux REF1-04 et REF1-19 ont donc montré la présence d'oxydes et de sulfures composés d'éléments qui ne sont présents qu'en surface des particules de poudres.

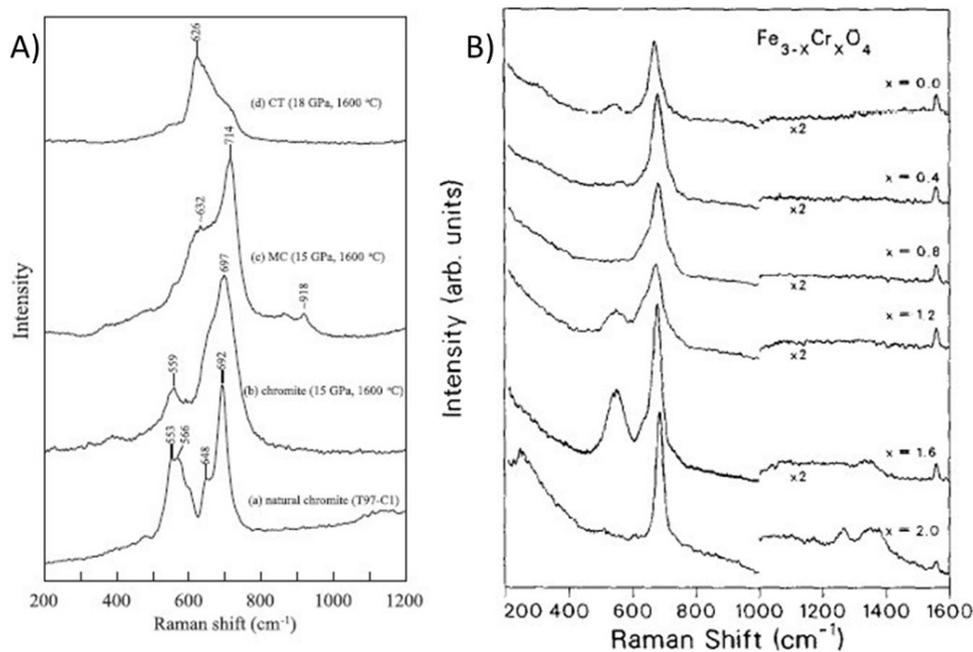


FIGURE 5.12 – A) Transformation de phase de la chromite en fonction de la pression et de la température [127]; B) Evolution du spectre raman en fonction de la composition de la spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ avec $x=0,0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ et $2,0$ [128].

5.3

Cycles interrompus.

Pour mieux comprendre les différents phénomènes qui ont lieu durant le cycle de compaction et le mécanisme d'évolution des oxydes présents sur la poudre et ceux présents au sein des pièces, plusieurs conteneurs réalisés avec la poudre Aubert & Duval ont été étudiés. Les cycles de compaction ont été arrêtés à différents moments pour suivre l'évolution de la compaction, de la microstructure et la formation des différents oxydes qui ont été identifiés.

TABLE 5.7 – Température et pression d'interruption des cycles de compaction interrompus. La rampe de montée en température est la même pour tous.

| Température d'interruption du cycle [°C] | Pression [Bar] |
|--|----------------|
| 650 | 735 |
| 750 | 806 |
| 800 | 820 |
| 850 | 780 |
| 900 | 850 |
| 950 | 880 |
| 1000 | 950 |
| 1100 | 1020 |
| 1200 | 1020 |

La machine de compaction gérait l'évolution de la pression en fonction de la température et des valeurs cible du cycle, elle ne permet pas une parfaite répétition des rampes de montée en pression d'un cycle à l'autre. Ceci explique donc les variations constatées dans le Tableau 5.7.

Des cartographies EDS ont été réalisées pour suivre l'évolution des différents oxydes :

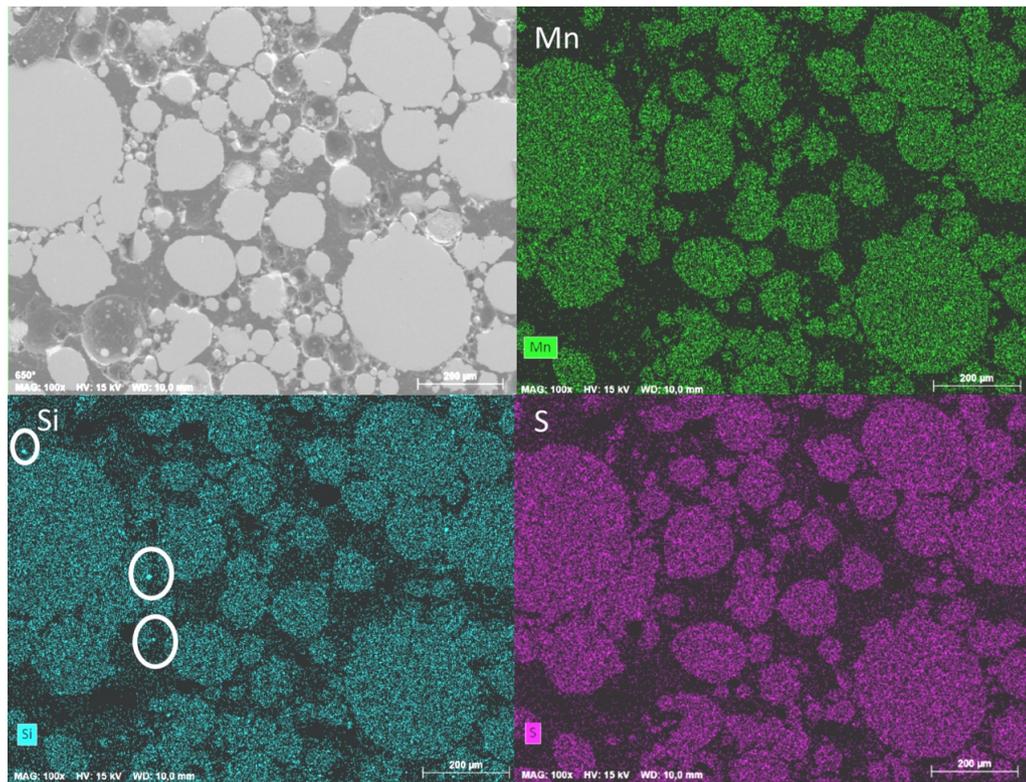


FIGURE 5.13 – Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à 650°C.

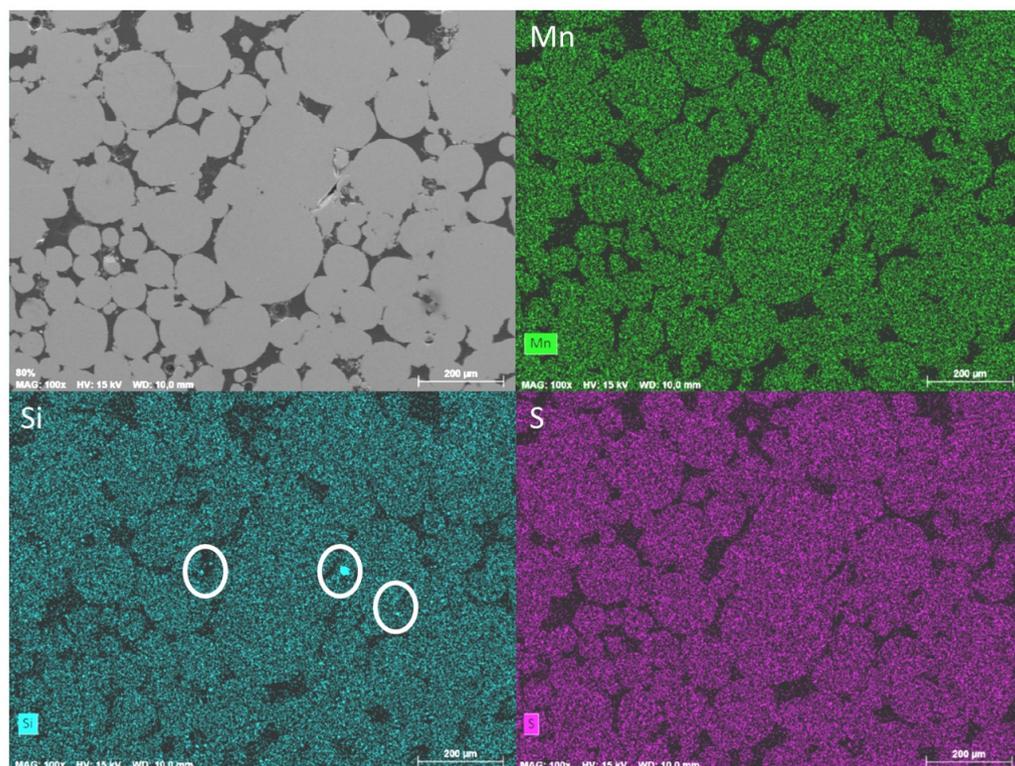


FIGURE 5.14 – Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à 800°C.

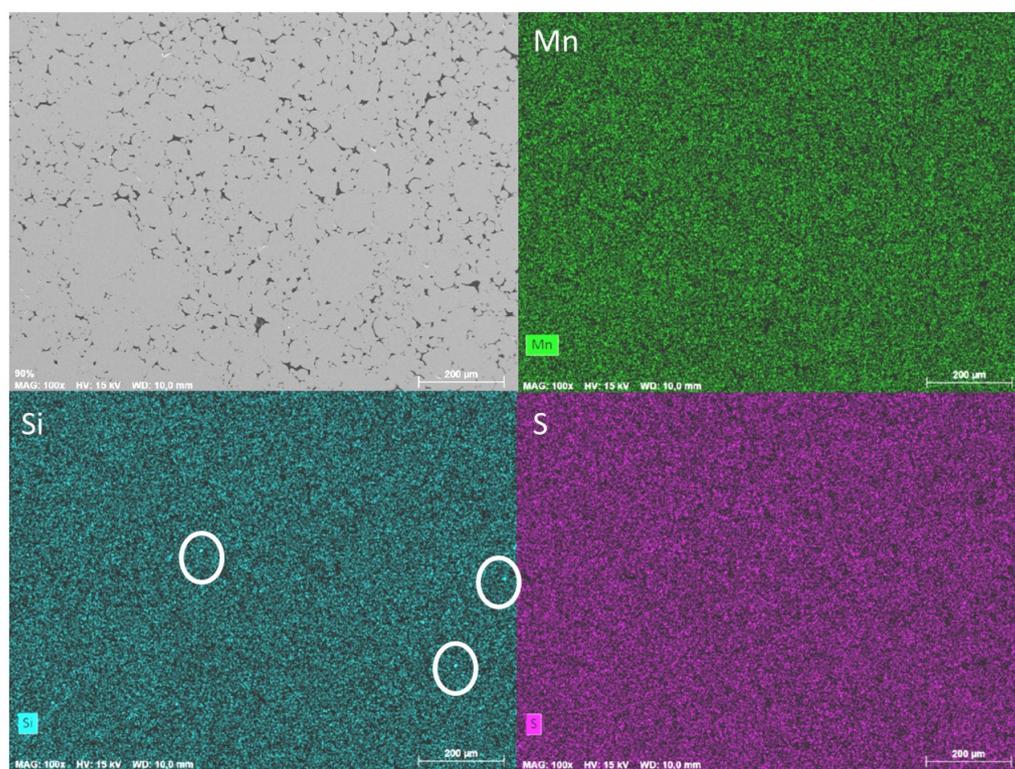


FIGURE 5.15 – Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à 900°C.

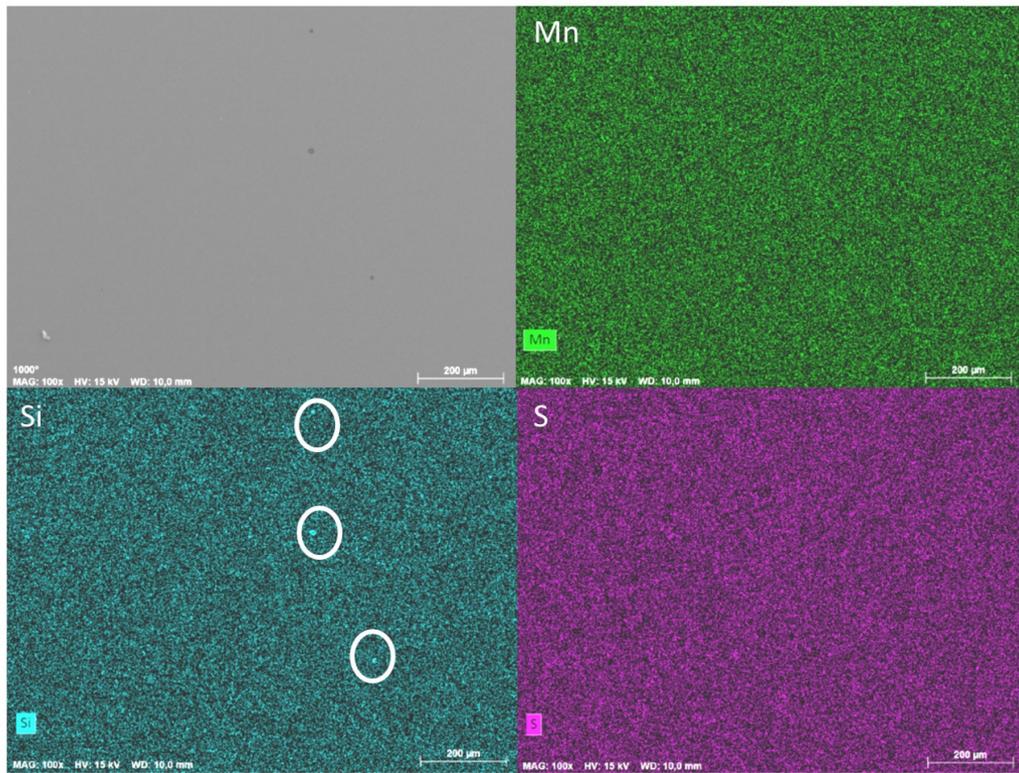


FIGURE 5.16 – Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à 1000°C.

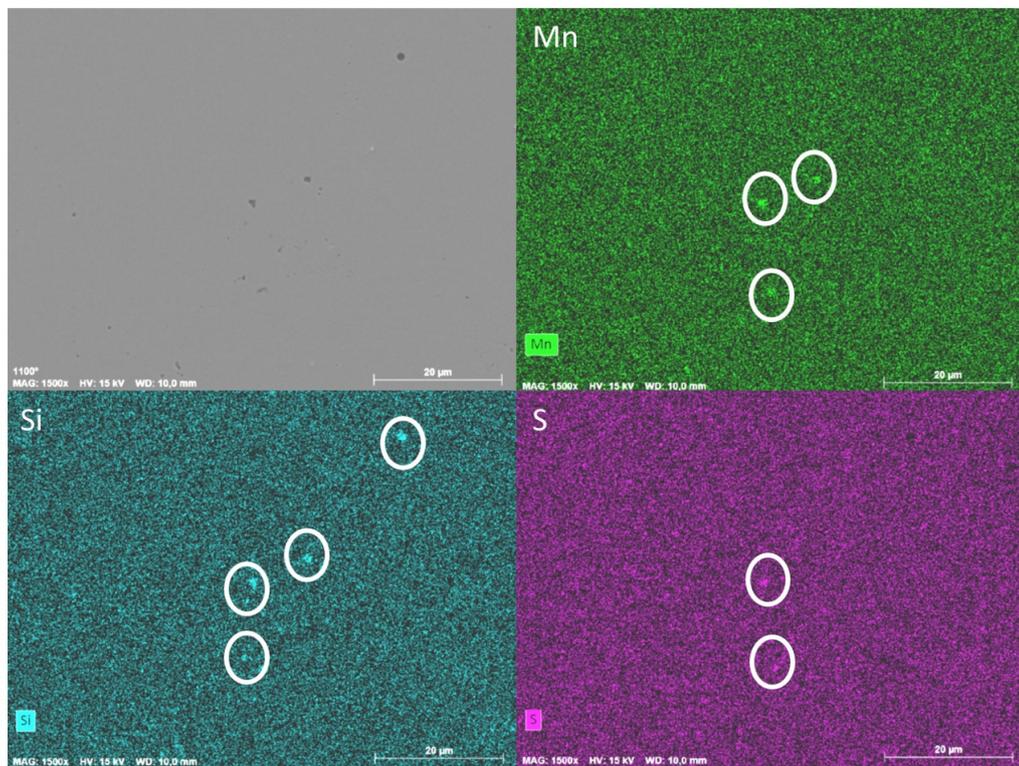


FIGURE 5.17 – Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à 1100°C.

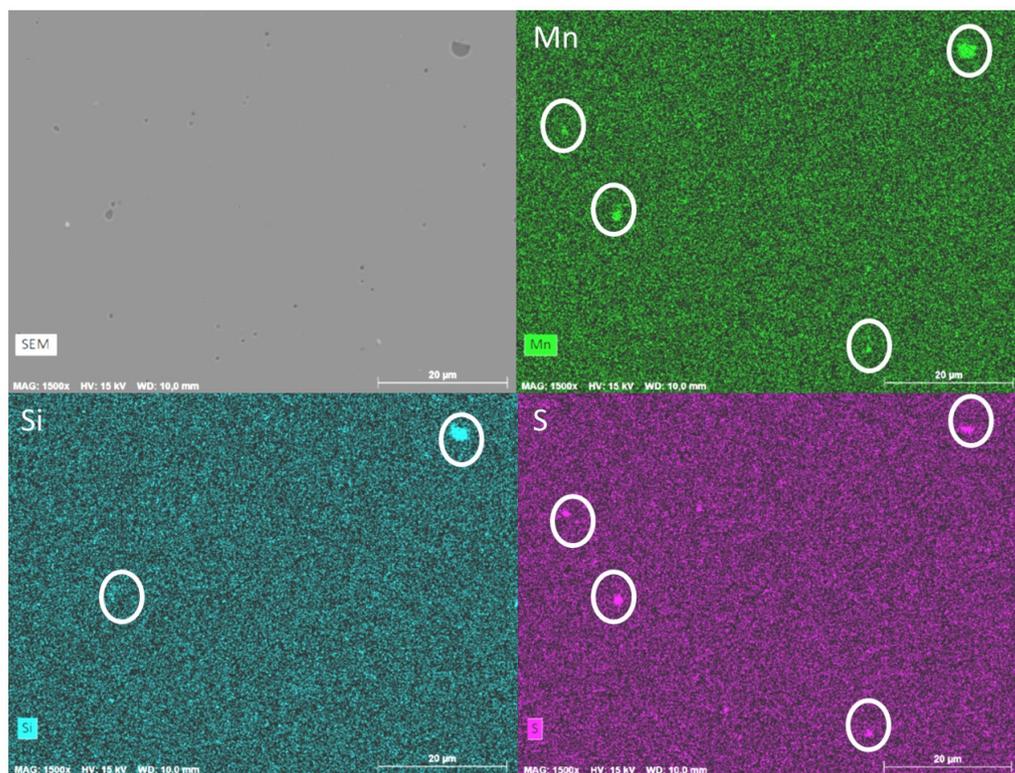


FIGURE 5.18 – Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à 1200°C.

Les cartographies EDS des cycles interrompus (Figures 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 et 5.18) ont pu mettre en évidence que :

- Le silicium ségrège en surface des particules de poudre.
- Le silicium peut être suivi de la surface des particules de poudre jusqu'aux cavités de la pièce compactée.
- Le manganèse et le soufre se regroupent dans les cavités avec le silicium à partir de 1100°C.

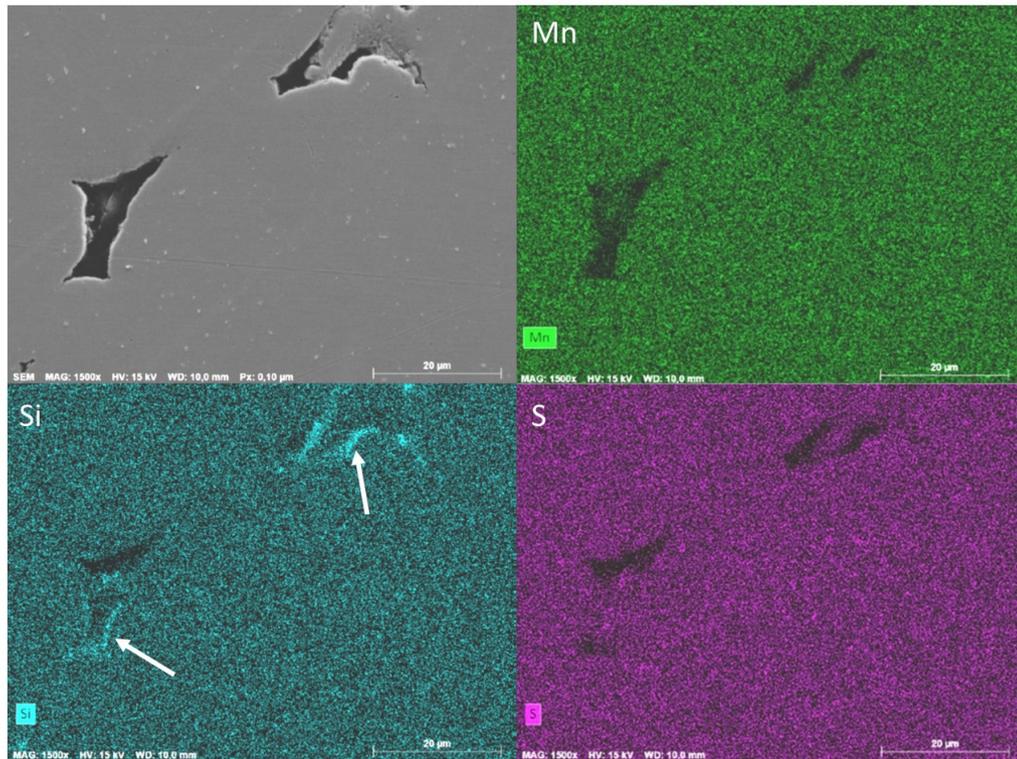


FIGURE 5.19 – Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après cycle interrompu à 900°C, grossissement x1500.

Une cartographie à un plus grand grossissement a été réalisée pour obtenir une localisation plus précise des différents éléments. Comme le montre la Figure 5.19, le silicium est localisé en surface des particules. L'observation en coupe ne permet pas de distinguer les différents nodules qui ont été observés dans le Chapitre 4.

Les nodules d'oxydes présents dans le matériau compacté semblent donc provenir de l'oxydation de surface des particules de poudre.

Pour compléter les résultats de l'analyse EDS, des analyses Raman ont été réalisées sur les échantillons de cycles interrompus. Tous les spectres d'analyses réalisées sur les échantillons ne pouvant être présentés ici, les principaux spectres sont présentés sur les Figures 5.20 et 5.21.

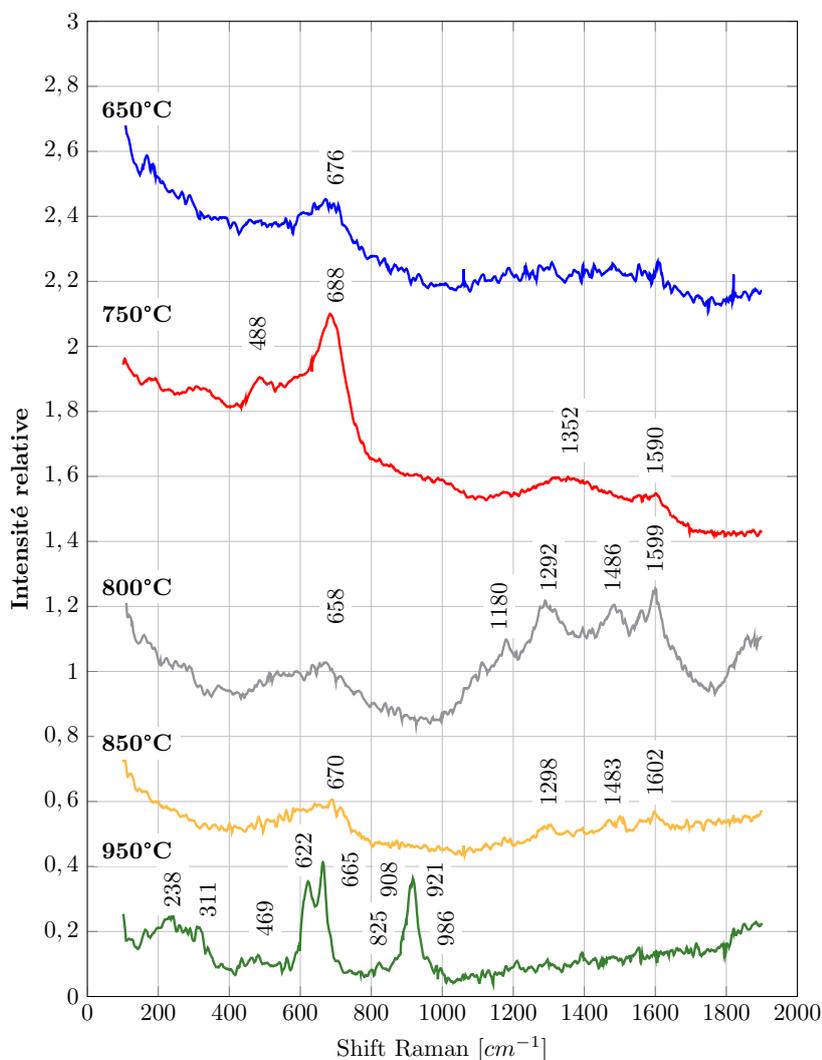


FIGURE 5.20 – Spectres Raman des échantillons des cycles interrompus de 650°C à 950°C.

L'identification des différents pics caractéristiques est présentée dans le Tableau 5.8. La vibration de la structure des différents composés est influencée par le matériau qui l'entoure, ce qui est à l'origine du déplacement de certains pics caractéristiques. Il arrive aussi que le matériau entourant le composé soit à l'origine d'un bruit de fond empêchant la détection et/ou l'identification de certains pics caractéristiques.

Sur le spectre de l'échantillon à 650°C (Figure 5.20), une bosse est présente à 676 cm^{-1} . Cette dernière n'étant pas complètement formée, et n'étant pas accompagnée d'autres pics caractéristiques, une identification formelle du composé n'a pas pu être réalisée. Néanmoins,

sa position peut correspondre à la position du principal pic de l'oxyde Fe_3O_4 . L'échantillon à 750°C présente plusieurs pics caractéristiques d'une spinelle fer-chrome (Tableau 5.8). On retrouve le pic de l'oxyde de fer du spectre à 650°C sur les spectres à 800°C et 850°C qui est donc toujours présent. D'autres pics peuvent cependant être observés sur ces échantillons : un pic autour des 1300 cm^{-1} accompagné d'un pic entre 1580 et 1600 cm^{-1} correspondants respectivement aux bandes D et G du carbone. La bande G (Graphite) correspond au mode vibratoire de la structure organisée du carbone et la bande D (défauts) est produite par des défauts dans la microstructure. D'après Michau et al. [130], la présence des pics à 1180 et 1486 cm^{-1} accompagnant les pics de carbone est caractéristique d'un carbure de chrome. D'après le diagramme d'équilibre présenté au Chapitre 4, le carbure le plus communément retrouvé dans le 316L est du type $M_{23}C_6$.

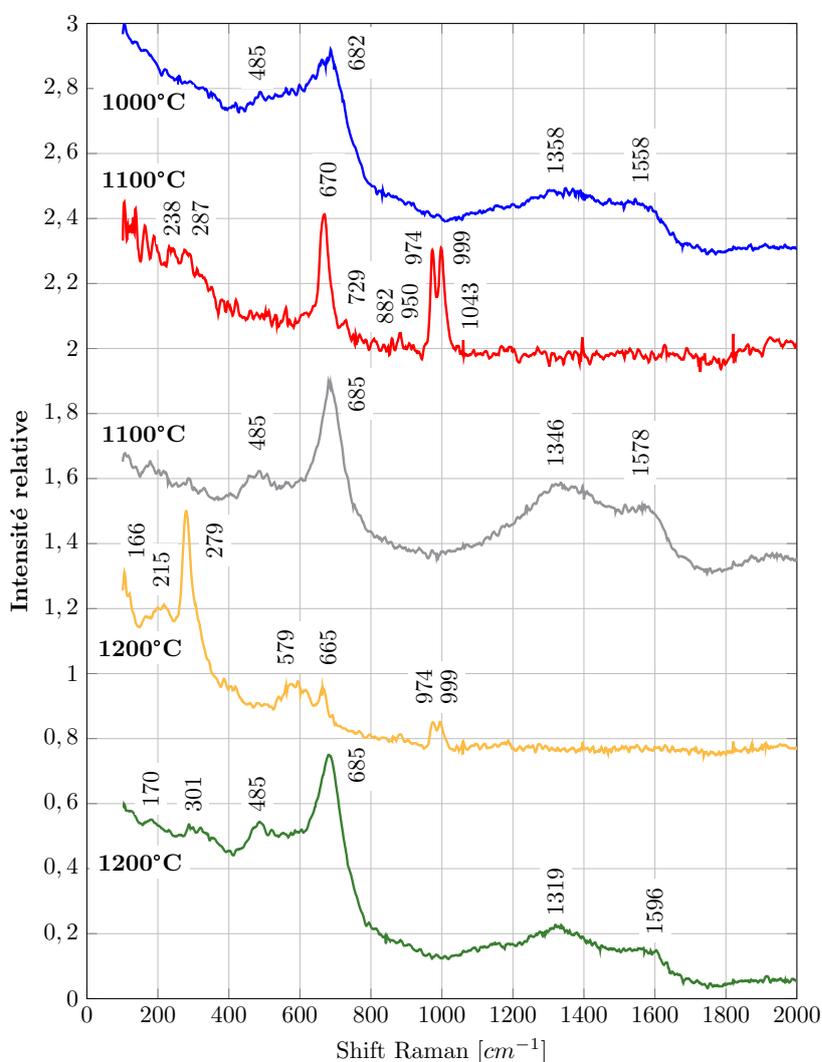


FIGURE 5.21 – Spectres Raman des échantillons des cycles interrompus de 1000°C à 1200°C.

Le spectre à 950°C montre la présence d'un pic vers 900 cm^{-1} qui est associé à un composé de type pyroxène $MSiO_3$. La présence d'un double pic à 622 et 655 cm^{-1} ne permet pas d'associer ce composé à de la piroxangite ($MnSiO_3$) ou un piroxferroite ($FeSiO_3$) qui ne présente qu'un seul pic caractéristique à cet endroit. Les différents spectres de la littérature ne permettent pas de déterminer quel(s) est(sont) le(s) principale(aux) élément(s) associé(s) au silicium (fer, chrome ou manganèse) et donc une identification plus avancée du composé.

TABLE 5.8 – Résultats d'analyses Raman des cycles interrompus.

| Echantillon | Positions pics mesurées [cm^{-1}] | Composé correspondant | Positions des principaux pics littérature [cm^{-1}] | Sources |
|-------------|--|-----------------------|--|------------|
| 650°C | <u>676</u> | Fe_3O_4 | <u>670</u> | [131] |
| 750°C | 488 <u>688</u> 1352 1590 | $Fe_{1,8}Cr_{0,8}O_3$ | 527 <u>682</u> 1359 1580 | [128] |
| 800°C | 658 | Fe_3O_4 | 670 | [124] |
| | 1180 <u>1292</u> 1486 <u>1599</u> | $Cr_{23}C_6$ | - <u>1345</u> - <u>1580-1600</u> | [109, 130] |
| 850°C | 670 | Fe_3O_4 | 670 | [131] |
| | <u>1298</u> 1483 <u>1602</u> | $Cr_{23}C_6$ | <u>1345</u> - <u>1580-1600</u> | [109, 130] |
| 950°C | 238 311 469 <u>622</u> <u>665</u> 825 908 <u>921</u> 986 | Pyroxène $xSiO_3$ | 231 <u>335</u> 531 <u>657</u> <u>679</u> 942 - <u>1004</u> - | [132] |
| 1000°C | - <u>682</u> 1358 1558 | $Fe_{1,8}Cr_{0,8}O_3$ | 527 <u>682</u> 1359 1580 | [128] |
| | - - <u>485</u> | MnS | 221 288 <u>473</u> | [121] |
| | 237 | FeS | 254 | [120] |

| | | | | | | |
|--------|------------|-----------------------|------------|-----------|-----|-------|
| | <u>287</u> | | <u>298</u> | | | |
| | - | | 418 | | | |
| | - | | 508 | | | |
| | - | | <u>567</u> | | | |
| | <u>670</u> | | <u>668</u> | | | |
| | 729 | $(Mn, Fe)SiO_3$ | - | [122–124] | | |
| | 882 | | 881 | | | |
| | 950 | | 918 | | | |
| | <u>974</u> | | <u>975</u> | | | |
| | <u>999</u> | | <u>994</u> | | | |
| | 1043 | | 1050 | | | |
| 1100°C | - | | MnS | | 221 | [121] |
| | - | | | | 288 | |
| | 485 | 473 | | | | |
| | - | $Fe_{1,8}Cr_{0,8}O_3$ | 527 | [128] | | |
| | <u>685</u> | | <u>682</u> | | | |
| | 1346 | | 1359 | | | |
| | 1578 | 1580 | | | | |
| 1200°C | 166 | FeS | - | [120] | | |
| | 215 | | 254 | | | |
| | <u>279</u> | | <u>298</u> | | | |
| | - | $(Mn, Fe)SiO_3$ | 418 | [122–124] | | |
| | - | | 508 | | | |
| | <u>579</u> | | <u>567</u> | | | |
| | <u>665</u> | | <u>668</u> | | | |
| | - | | 881 | | | |
| | - | | 918 | | | |
| | <u>976</u> | | <u>975</u> | | | |
| | <u>996</u> | | <u>994</u> | | | |
| | - | | 1050 | | | |
| 1200°C | 170 | FeS | 254 | [120] | | |
| | <u>301</u> | | <u>298</u> | | | |
| | - | MnS | 221 | [121] | | |
| | <u>301</u> | | <u>288</u> | | | |
| | 485 | | 473 | | | |
| | 485 | $Fe_{1,8}Cr_{0,8}O_3$ | 527 | [128] | | |
| | <u>658</u> | | <u>682</u> | | | |
| | 1319 | | 1359 | | | |
| | 1596 | | 1580 | | | |

Les spectres à 1000°C, 1100°C et 1200°C sont comparables aux spectres à 750°C.

Le premier spectre à 1100°C ainsi que le premier spectre à 1200°C présentent un double pic à 975-996 cm^{-1} associé à des petits pics à 950 et 1043 cm^{-1} et au pic à 670 cm^{-1} carac-

téristiques de la rhodonite $(Mn, Fe)SiO_3$. On note sur l'échantillon à 1200°C, la présence de pics bien définis (166, 215 et 279 cm^{-1}), qui sont moins présents sur l'échantillon à 1100°C. Ces pics correspondent à du sulfure de fer FeS .

Le pic observé à 485 cm^{-1} est associé aux pics du sulfure de fer, mais n'est pas présent dans la littérature. Le sulfure de manganèse présente un pic principal à 473 cm^{-1} [121] et un pic secondaire à 288 cm^{-1} qui se superpose avec le pic principal du sulfure de fer. Le pic principal du sulfure de manganèse étant peu marqué sur les spectres, ce composé est moins présent en comparaison avec le sulfure de fer. Le manganèse étant impliqué dans d'autres composés, il n'est disponible qu'en petite quantité pour le soufre qui s'associe donc avec le fer.

Le résumé de tous les résultats Raman obtenus pour chacun des échantillons est présenté dans le Tableau 5.9.

TABLE 5.9 – Résumé des composés identifiés par spectroscopie Raman.

| Echantillons | Composés |
|--------------|--|
| 650°C | Fe_3O_4 |
| 750°C | Fe_3O_4 $Fe_{1,2}Cr_{0,8}O_3$ |
| 800°C | Fe_3O_4 $Cr_{23}C_6$ |
| 850°C | Fe_3O_4 $Cr_{23}C_6$ |
| 950°C | Pyroxène $MSiO_3$ |
| 1000°C | FeS MnS $(Mn, Fe)SiO_3$ $Cr_{23}C_6$ |
| 1100°C | $Fe_{1,2}Cr_{0,8}O_3$ FeS MnS $Cr_{23}C_6$ |
| 1200°C | $Fe_{1,2}Cr_{0,8}O_3$ $(Mn, Fe)SiO_3$ FeS MnS $Cr_{23}C_6$ |

Les résultats montrent la présence d'oxyde de fer dès le début du cycle de compaction. Des spinelles fer-chrome commencent à se former à partir de 750°C et sont suivies par des carbures à partir de 800°C. À partir de 950°C, des composés de type pyroxène apparaissent et vont vraisemblablement continuer à se développer pour former la rhodonite. Du sulfure de fer se forme également à partir de 1000°C.

5.4 Oxydation du 316L.

Comme montrées précédemment, les pièces en 316L issues de CIC présentent une structure propre au procédé avec présence de nodules d'oxydes. L'alliage 316L est un acier inoxydable qui est censé former une couche d'oxyde de chrome en surface pour se protéger du milieu extérieur. Au vu des variations observées au sein de la matière, une analyse de l'oxydation de surface a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à transmission.

L'échantillon analysé est issu du conteneur REF1-04 réalisé à partir du lot de poudre Carpenter avec une granulométrie 0-500 μm après hypertrempe. La même procédure qu'au Chapitre 3 et présentée au Chapitre 4 a été appliquée pour obtenir une lame mince (Figure 5.22).

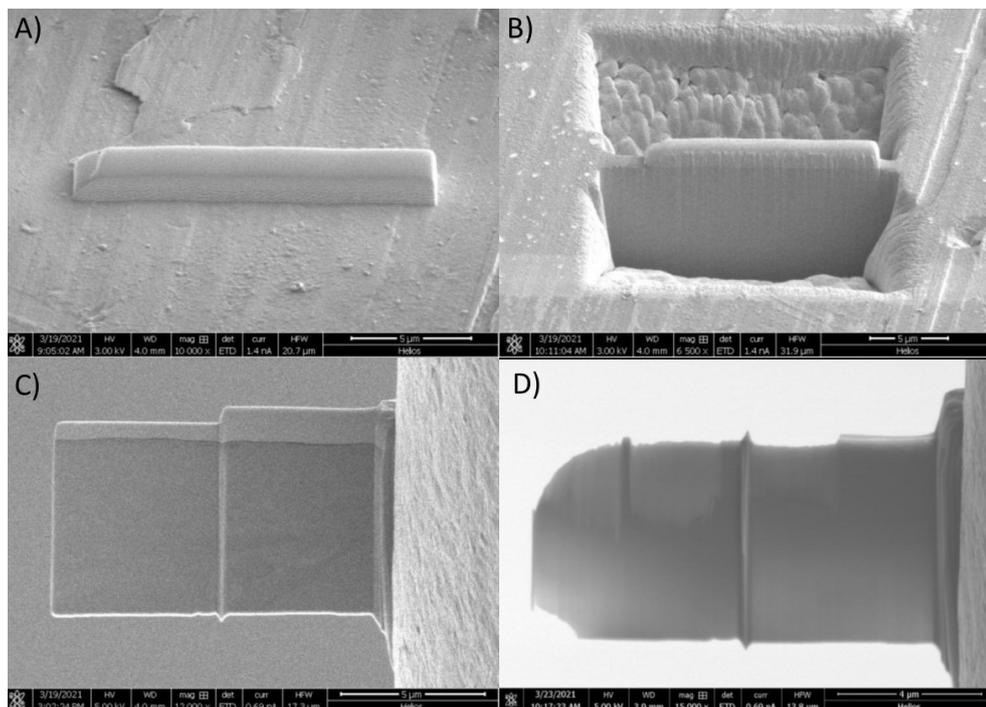


FIGURE 5.22 – Préparation de la lame mince : A) Dépôt de platine en surface ; B) Découpe de la lame ; C) Début de l'amincissement et D) Lame amincie.

Comme le montre la Figure 5.23, une couche d'oxyde est présente en surface du matériau. Le cœur de la matière est composé de différents grains. Une analyse de diffraction permet de confirmer la présence de plusieurs réseaux cristallins présentant des orientations différentes (propres à chaque grain) comme le montre la figure de diffraction (Figure 5.24).

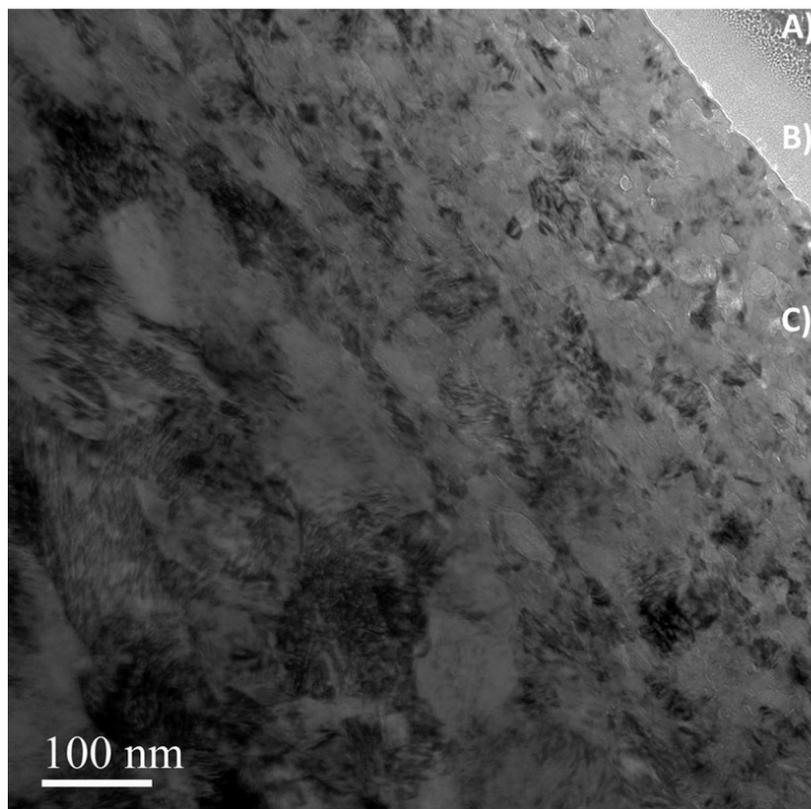


FIGURE 5.23 – Observation au MET en champ clair du matériau REF1-04 : A) couche de platine ; B) couche d'oxyde ; C) cœur de la matière.

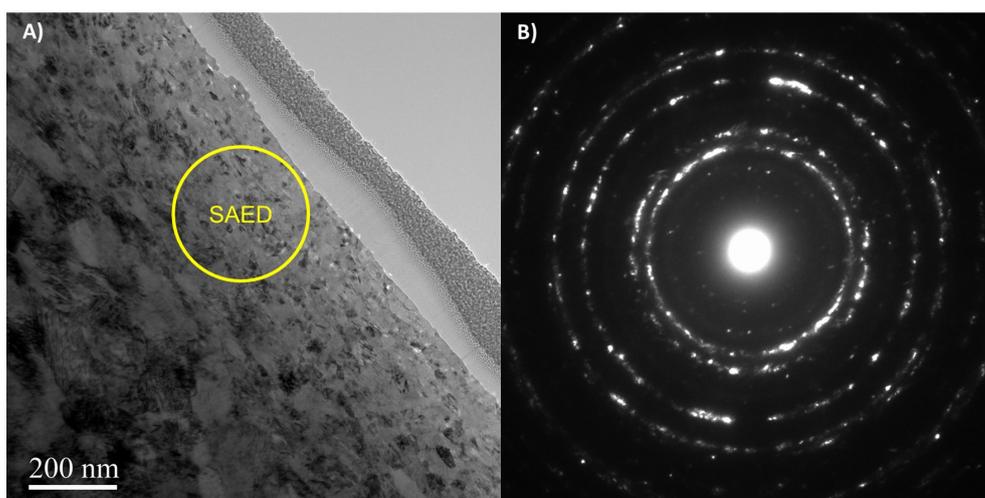


FIGURE 5.24 – Analyse de diffraction localisée d'électron (SAED) : A) localisation de la zone d'analyse ; B) cliché de diffraction FFT associé.

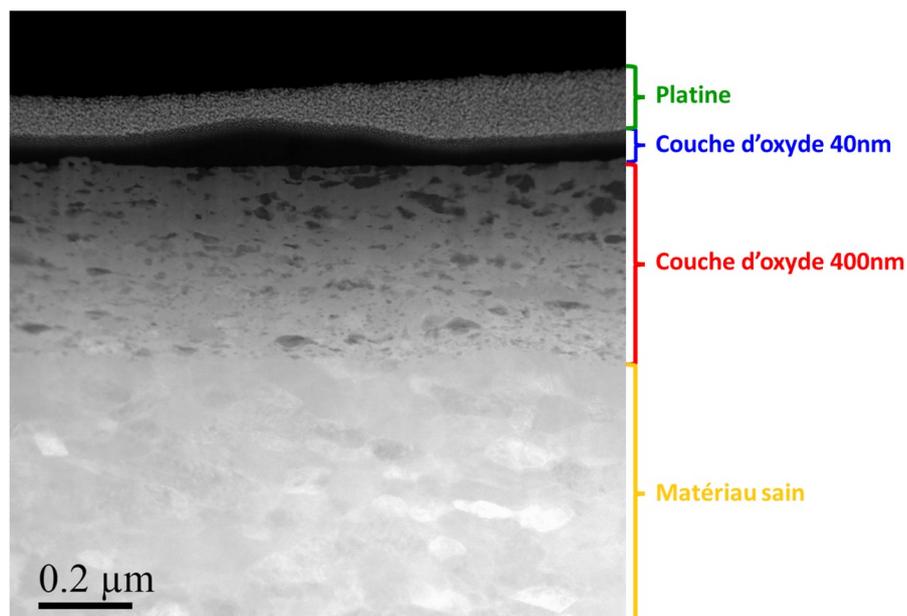


FIGURE 5.25 – Analyse STEM HAADF de la même zone que sur la Figure 5.24. Présence de deux couches d'oxydes.

L'observation de l'échantillon en mode scanning (analyse STEM) avec une diffraction en grand-angle sur champ clair (HAADF) a permis l'obtention de la Figure 5.25. Cette analyse permet de mettre en évidence la présence de trois zones distinctes en surface de l'échantillon. Une première zone d'environ 40 *nm* juste en dessous de la couche de platine, suivi d'une deuxième zone de 400 *nm* avant d'arriver à la partie saine du matériau. Cette analyse montre la présence de deux couches d'oxyde distinctes à la surface du matériau.

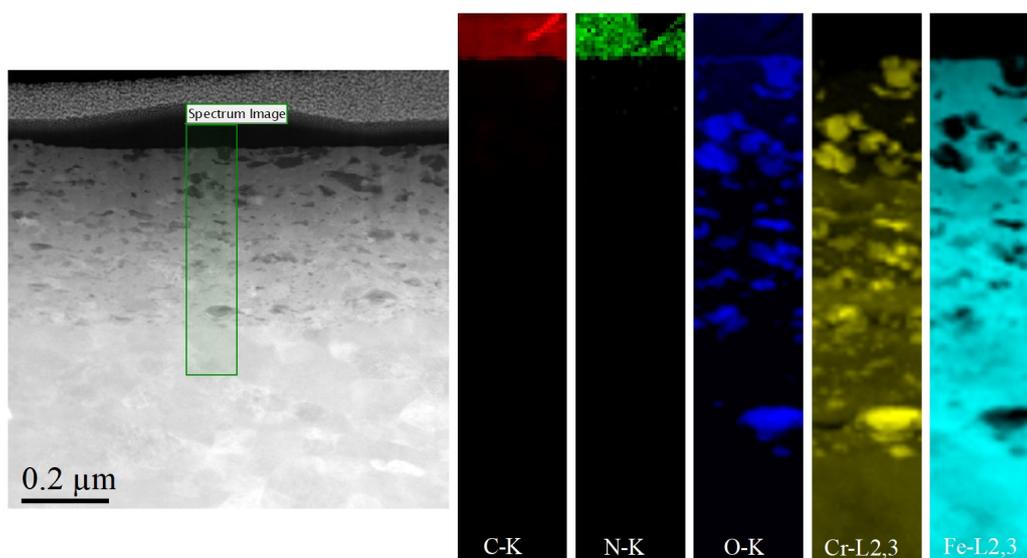


FIGURE 5.26 – Analyse par perte d'énergie des électrons (EELS) de la zone encadrée extraite de la Figure 5.25.

La réalisation d'une analyse par spectroscopie à perte d'énergie des électrons (EELS)

permet une identification des différentes zones repérées. Les cartographies réalisées à partir des spectres EELS (Figure 5.26) montrent la présence d'une couche composée de carbone et d'azote en surface du matériau. Une deuxième couche principalement composée d'oxyde de chrome est présente entre la couche de surface et le matériau sain en dessous.

Des pointés EDS ont été réalisés pour déterminer plus précisément la composition de chacune des trois zones identifiées.

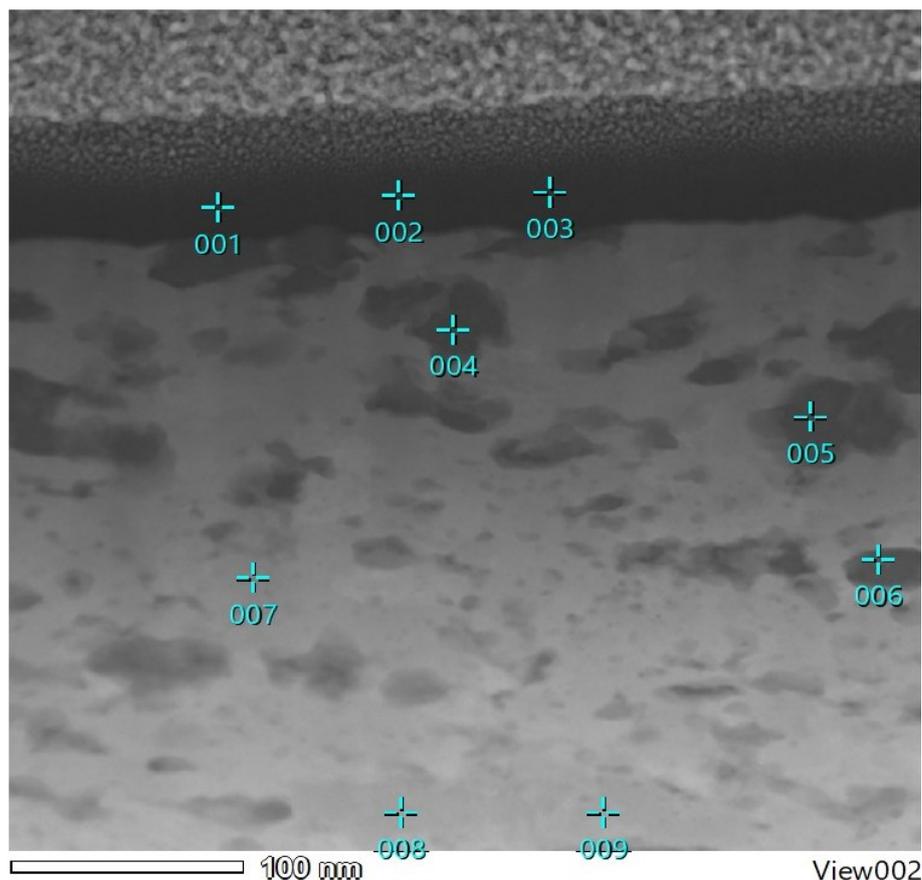


FIGURE 5.27 – Localisation des différents pointés EDS sur la Figure 5.25.

La Figure 5.27 montre la localisation des différents pointés et les résultats d'analyse sont présentés dans le Tableau 5.10.

Les pointés 1, 2 et 3 réalisés dans la couche de surface montrent la présence d'azote, de molybdène, de fer et d'oxygène.

Les pointés 4, 5 et 6 ont été réalisés au cœur de différents grains présents dans la deuxième couche. Ces derniers sont principalement composés de chrome et d'oxygène. Du fer et du silicium sont présents en plus faible quantité.

Ces grains font partie d'une matrice (pointé 7) ayant une composition proche du cœur de la matière (pointés 8 et 9) et qui se rapproche de la composition initiale du lot de poudre 316L provenant du fournisseur.

TABLE 5.10 – Résultats d'analyse des différents pointés EDS.

| Num | <i>N</i> | <i>O</i> | <i>Si</i> | <i>Cr</i> | <i>Fe</i> | <i>Ni</i> | <i>Mo</i> | Total (Atom%) |
|---------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| 1 | 57,08 | 33,12 | 0 | 0,75 | 4,64 | 0 | 4,41 | 100 |
| 2 | 54,6 | 35,55 | 3,73 | 0,31 | 2,97 | 0 | 2,84 | 100 |
| 3 | 54,27 | 38,43 | 1,44 | 0,07 | 1,82 | 0 | 3,98 | 100 |
| 4 | 2,18 | 56,51 | 2,46 | 31,69 | 6,74 | 0 | 0,43 | 100 |
| 5 | 0,74 | 59,36 | 3,41 | 26,87 | 7,97 | 0,57 | 1,08 | 100 |
| 6 | 1,03 | 63,9 | 8,07 | 24,24 | 2,11 | 0,15 | 0,49 | 100 |
| 7 | 3,19 | 2,63 | 0,75 | 15,06 | 67,03 | 10,05 | 1,3 | 100 |
| 8 | 1,88 | 0 | 1,06 | 17,59 | 68,31 | 9,74 | 1,42 | 100 |
| 9 | 0,2 | 0 | 0,99 | 18,25 | 69,01 | 10,03 | 1,53 | 100 |
| Lot Carpenter | - | - | 0,63 | 16,2 | 69,65 | 10,1 | 2,1 | |

Deux couches d'oxydation se sont donc formées à la surface de la matière. La première couche est principalement composée de carbone, d'azote, de molybdène, de fer et d'oxygène, et la deuxième couche est constituée d'une matrice dont la composition est proche de celle de l'alliage et contenant des grains riches en chrome, oxygène, fer et avec aussi du silicium.

D'après Olsson et Landolt [114] et Peng [113], la passivation du 316L provoque un enrichissement en molybdène sur l'extrême surface du film passif. Ceci explique donc la présence de ces deux éléments en extrême surface de l'échantillon dû aux différentes synergies entre le molybdène et l'azote [133]. Le fer et l'oxygène présents dans la couche supérieure correspondent à la première couche d'oxyde formée par l'acier 316L comme vu au Chapitre 4. Ceci est confirmé par la deuxième couche d'épaisseur plus importante (400 nm) qui est principalement composée d'oxyde de chrome. Le nickel est principalement présent en dessous des deux couches d'oxydes, comme présenté dans la littérature par Soulas [112], Okamoto [115], Dumerval [116] dans leurs travaux.

5.5 Evolution des phases.

Comme présenté au Chapitre 4, les particules de poudre possèdent principalement une phase austénitique. Cependant, les plus fines particules subissent un refroidissement suffisamment rapide lors de l'atomisation pour que la phase δ soit présente. L'alliage 316L étant un acier inoxydable austénitique, une analyse de phase a été réalisée sur les échantillons de cycles interrompus du lot Aubert & Duval pour suivre l'évolution de la phase δ . Comme le montre la Figure 5.28 et le Tableau 5.11, elle disparaît progressivement au cours du cycle de compaction de la poudre A&D pour former un matériau entièrement austénitique à la fin du cycle.

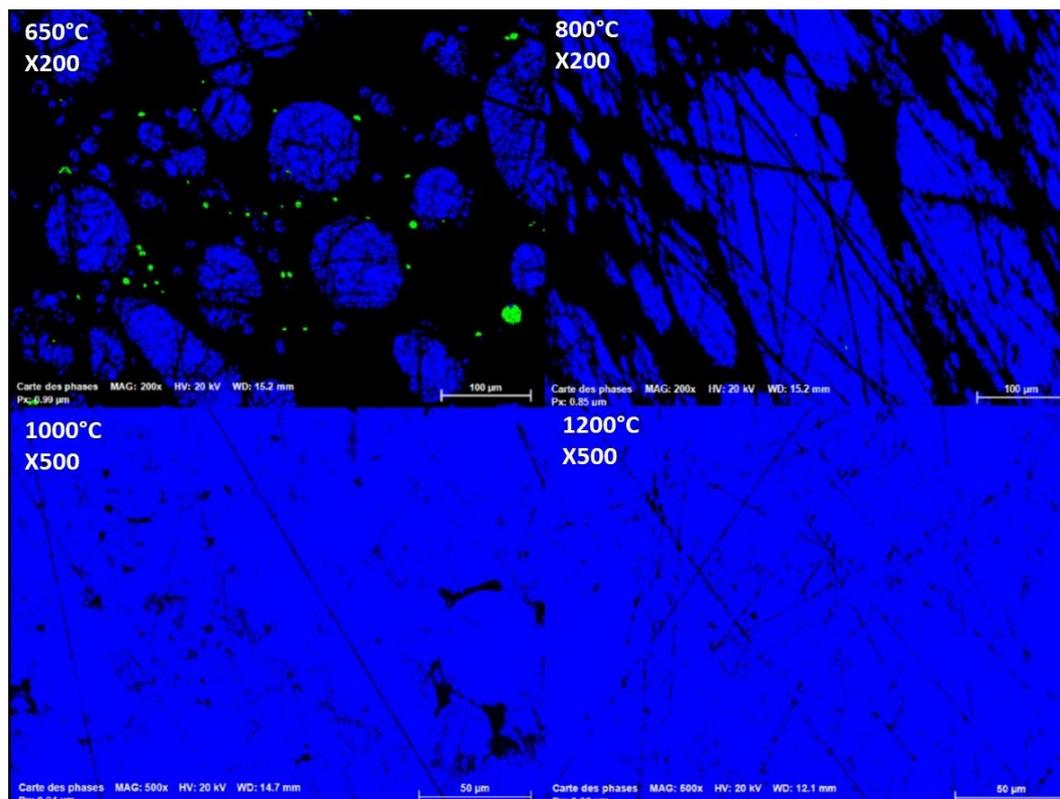


FIGURE 5.28 – Cartographie des phases par analyse EBSD des cycles interrompus du lot A&D.

TABLE 5.11 – Evolution des proportions des phases présentes en cours de densification. Analyse EBSD après essais CIC interrompus à différentes températures.

| | Phase | 650°C | 800°C | 1000°C | 1200°C |
|--|-------------|-------|----------|--------|--------|
| | Austénite | 98 % | 99,993 % | 100 % | 100 % |
| | Alpha/Delta | 2 % | 0,007 % | 0 % | 0 % |

La cartographie des phases réalisée sur un échantillon A&D en fin de compaction (Figure 5.29) montre la présence d'une phase correspondant au carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ qui est en accord avec les résultats de spectroscopie Raman. L'observation de la cartographie sans la phase austénitique (Figure 5.30) montre que ces carbures sont localisés au niveau des joints de grains et aussi aux joints de macles. Il est à noter qu'ils sont présents en faible quantité d'après le Tableau 5.12.

TABLE 5.12 – Proportions de phases par analyse EBSD de l'échantillon A&D après CIC.

| | Phase | A&D après CIC |
|--|--------------|---------------|
| | Austénite | 98,3 % |
| | Alpha/Delta | 0,329 % |
| | $Cr_{23}C_6$ | 0,837 % |

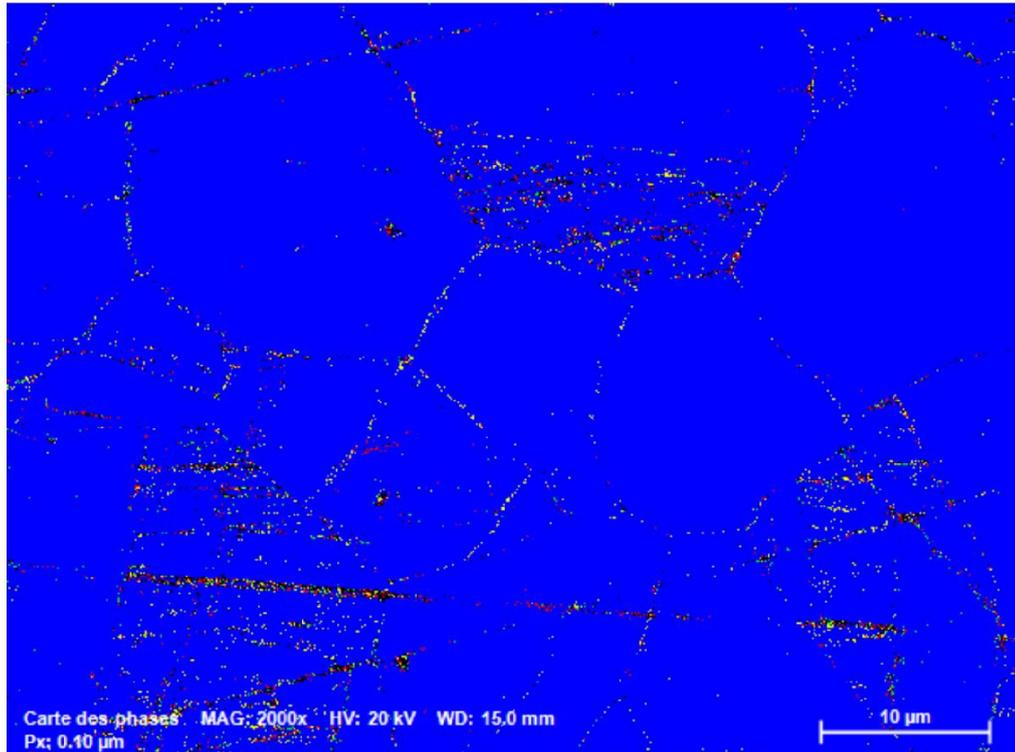


FIGURE 5.29 – Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon A&D en fin de compaction.

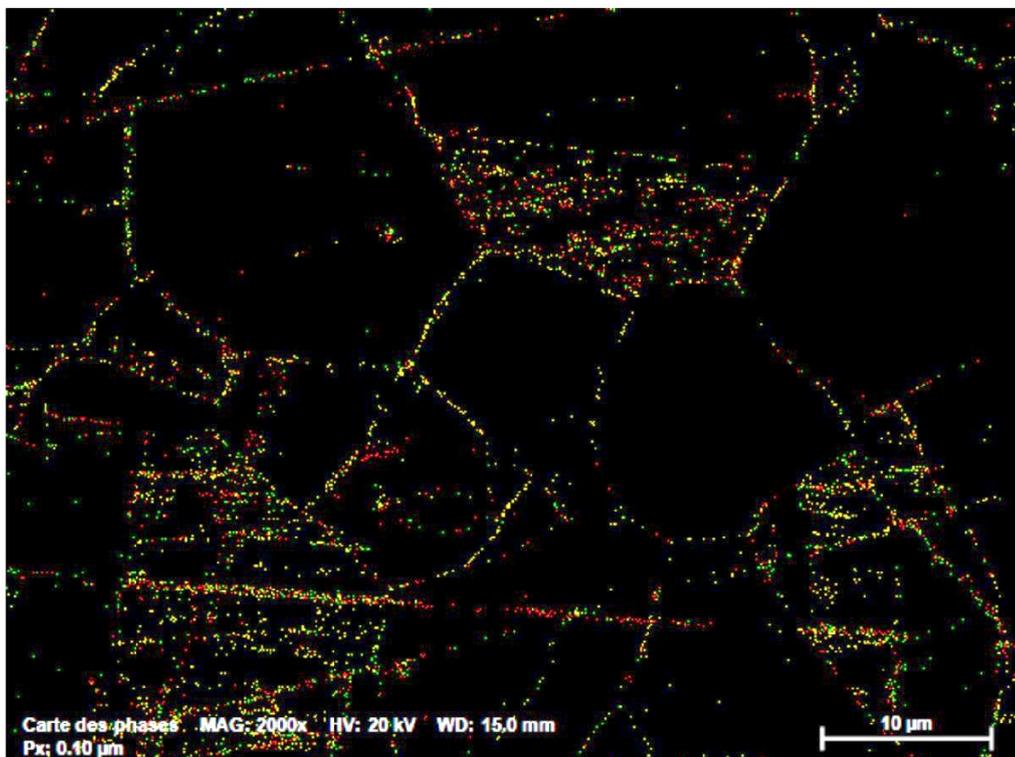


FIGURE 5.30 – Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon A&D en fin de compaction sans la phase austénitique.

5.6 Evolution de la microstructure.

Comme présenté dans le Chapitre 2, les évolutions de pression et température vont engendrer un réarrangement des particules de poudre pendant le cycle de compaction, suivi d'une déformation viscoplastique par fluage pour finir par de la diffusion.

L'observation des échantillons des cycles interrompus permet de suivre l'évolution de la microstructure au cours du cycle de compaction. La Figure 5.31 met en évidence le phénomène de déformation viscoplastique jusqu'à 1000°C. Puis au-delà de 1000°C, l'apparition progressive du phénomène de diffusion commence avec le remplacement progressif de la microstructure des particules de poudres par la microstructure finale pour une température de 1200°C qui correspond au début du palier de maintien en température et pression.

Une analyse de la taille des grains a été réalisée sur les différents lots de poudre ainsi que sur les pièces compactées issues de ces lots par analyse EBSD. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.13.

TABLE 5.13 – Tailles de grains mesurées par EBSD.

| Conteneurs | Lots | Taille de grains initiale dans les particule de poudre [μm] | Taille de grains finale sur pièce [μm] |
|---------------------|-----------|--|---|
| A&D après CIC | A&D | 19,8 | 21,9 |
| REF1-04 hypertrempé | Carpenter | 15,7 | 47,2 |
| REF1-19 hypertrempé | Lermps | 5,8 | 10,8 |

Le matériau A&D n'ayant pas été hypertrempé, il n'est pas comparable aux deux autres. D'après le Tableau 5.13, la taille de grains de la pièce finale dépend de la taille de grains initiale présente dans les particules de poudre.

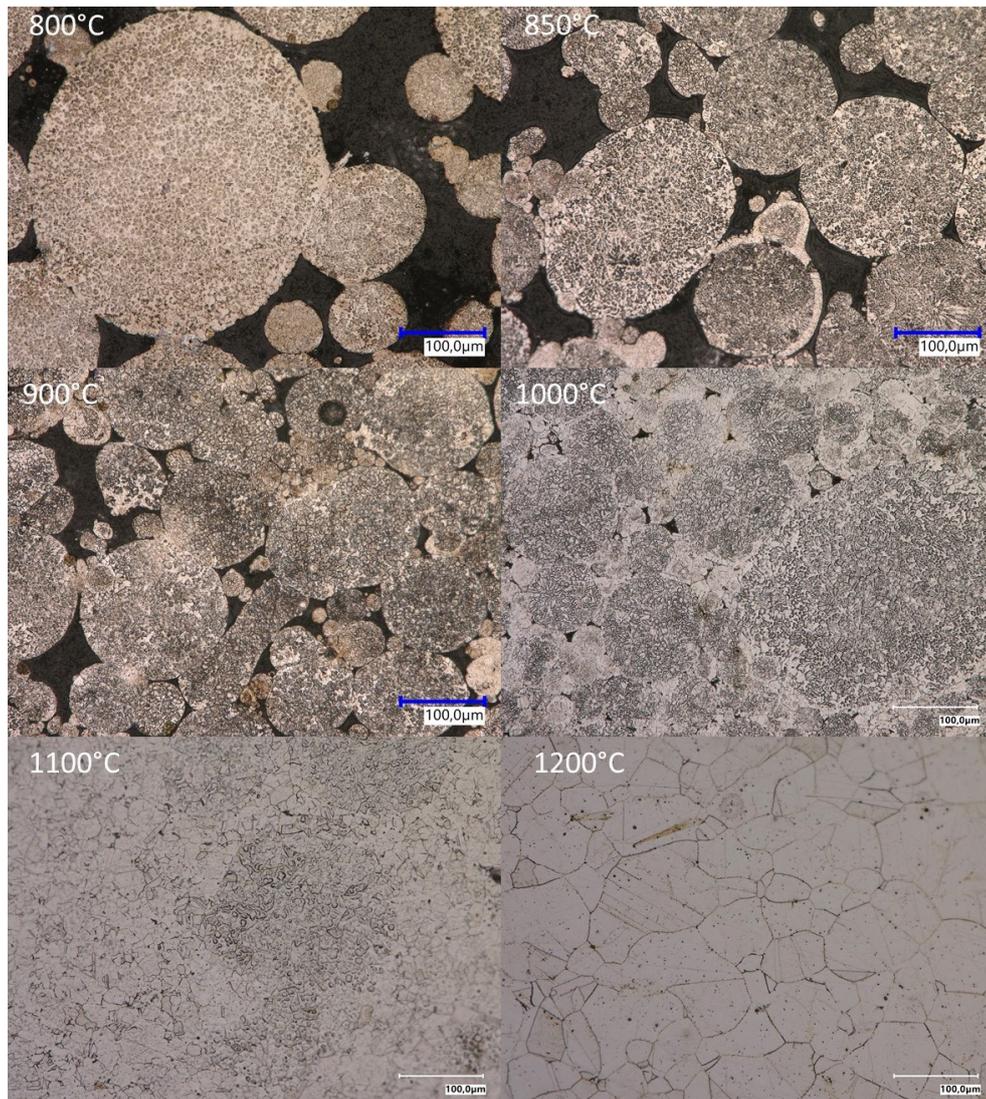


FIGURE 5.31 – Evolution de la microstructure de la poudre A&D au cours de la montée en pression et en température durant le cycle de compaction, observée au microscope optique après essais CIC interrompus.

5.7 Conclusion

Dans cette partie, plusieurs résultats ont été mis en évidence. Le premier concerne le taux d'oxygène. En effet, il est reconnu que les propriétés mécaniques des pièces issues de CIC sont dépendantes du taux d'oxygène du matériau précurseur. Une augmentation de celui-ci entraîne une diminution de la résilience du matériau.

De plus, l'observation des faciès de résilience a montré que les matériaux élaborés par CIC présentent une rupture ductile, quelle que soit la température. L'analyse de ces faciès a permis de mettre en évidence la présence de nodules au fond des cupules. Ces derniers ont ensuite pu être observés au cœur de la matière, où ils sont majoritairement localisés au niveau des joints de macles et de grains, avec certains présents dans les grains.

Les différentes analyses de compositions ont démontré la présence de plusieurs types de nodules : des oxydes du type MnO , $(Mn, Fe)SiO_3$ ou spinelles de fer et de chrome ; des sulfures de fer et de manganèse ainsi que des carbures de chrome.

L'interruption du cycle de CIC à différentes températures a permis de mettre en évidence l'origine de la formation de ces différents nodules et les différentes étapes de leur apparition. Les oxydes et spinelles de fer et de chrome se forment en premier et sont suivis par la formation des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ à partir de 800°C . À partir de 950°C , on assiste à la formation des pyroxènes du type $MSiO_3$, pour finir avec la formation des sulfures aux alentours des 1000°C . Comme l'a montré le suivi des principaux éléments chimiques constituant ces composés ainsi que les analyses présentées au Chapitre 4, tous les éléments proviennent de la surface des particules de poudre. Lors du frittage, le comblement de l'espace restant entre les particules de poudre va concentrer ces éléments à des endroits précis et ainsi favoriser la formation des composés évoqués plus haut.

Le suivi des différentes phases aux cours du cycle de compaction des poudres industrielles a montré une homogénéisation de la phase austénitique et une disparition progressive de la ferrite.

Ces résultats importants mettent en évidence que l'état du matériau précurseur (gradient de composition, oxydations, phases présentes...) influence directement les propriétés du matériau fritté. Une meilleure compréhension et un contrôle des phénomènes d'atomisation sont donc nécessaires pour limiter la formation des nodules, contrôler la formation des phases et améliorer les propriétés des pièces frittées.

6

LIEN ENTRE LA GRANULOMÉTRIE ET LES PROPRIÉTÉS DES PIÈCES

Ce chapitre présente l'influence de la granulométrie du matériau précurseur sur les propriétés des pièces réalisées par Compaction Isostatique à Chaud.

Contents

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1 | Influence de la granulométrie sur la densité relative. | 141 |
| 6.2 | Influence de la granulométrie sur les déformations. | 151 |
| 6.3 | Influence de la granulométrie sur les propriétés mécaniques. | 155 |
| 6.4 | Influence des conditions de remplissage sur les propriétés mécaniques. . . | 159 |
| 6.5 | Conclusion | 162 |

Les travaux de Rigal [1] et Van-Nguyen et al. [21] montrent que la déformation du conteneur lors du cycle de CIC dépend de la densité de remplissage au sein de ce dernier. Lors du cycle de compaction, une pression est appliquée de manière isotrope sur le conteneur grâce à un gaz. Cette pression va entraîner la déformation du conteneur, qui va alors transmettre cette pression aux particules de poudre. Ces dernières vont se réorganiser et se déformer afin de combler les espaces présents entre les particules de poudre jusqu'à former un matériau massif. Plus la densité relative du tas de poudre est faible, plus il y a d'espace entre les particules. À l'inverse, plus la densité relative est élevée et moins il y a d'espace entre les particules de poudre. Un conteneur avec une densité de poudre élevée se déformera donc moins qu'un conteneur rempli avec une faible densité, permettant ainsi un contrôle de la déformation lors du cycle de CIC et la réalisation de pièces au plus près de la forme finale ("Near net shape"). Les cours de Mines-Albi-Carmaux [22] montrent que la densité relative d'une poudre dépend de la morphologie des particules, mais aussi de la répartition granulométrique du lot.

Comme présenté par Van-Nguyen et al. [21], il est important de noter que des variations de densité relative de poudre au sein d'un même conteneur peut conduire à une déformation incontrôlée du conteneur lors du cycle de compaction, comme l'illustre la Figure 6.1. Les variations de densité au sein du conteneur ont entraîné un gauchissement du cylindre. Un manque local de poudre a aussi entraîné la formation d'une pliure qui est présente sur toute la hauteur du conteneur. La maîtrise de la densité de remplissage est donc essentielle pour la réalisation de pièces "Near net shape", mais son influence sur les propriétés mécaniques des pièces est inconnue.



FIGURE 6.1 – Déformation non contrôlée d'un conteneur lors du cycle de compaction due à une densité non homogène au remplissage.

6.1 Influence de la granulométrie sur la densité relative.

Différents modèles mathématiques ont montré que la densité relative la plus élevée est obtenue lorsqu'un empilement est formé de deux tailles de sphères et que la différence de taille est telle que les petites sphères peuvent s'intercaler dans les interstices entre les plus grosses sphères, comme l'illustre la Figure 6.2.

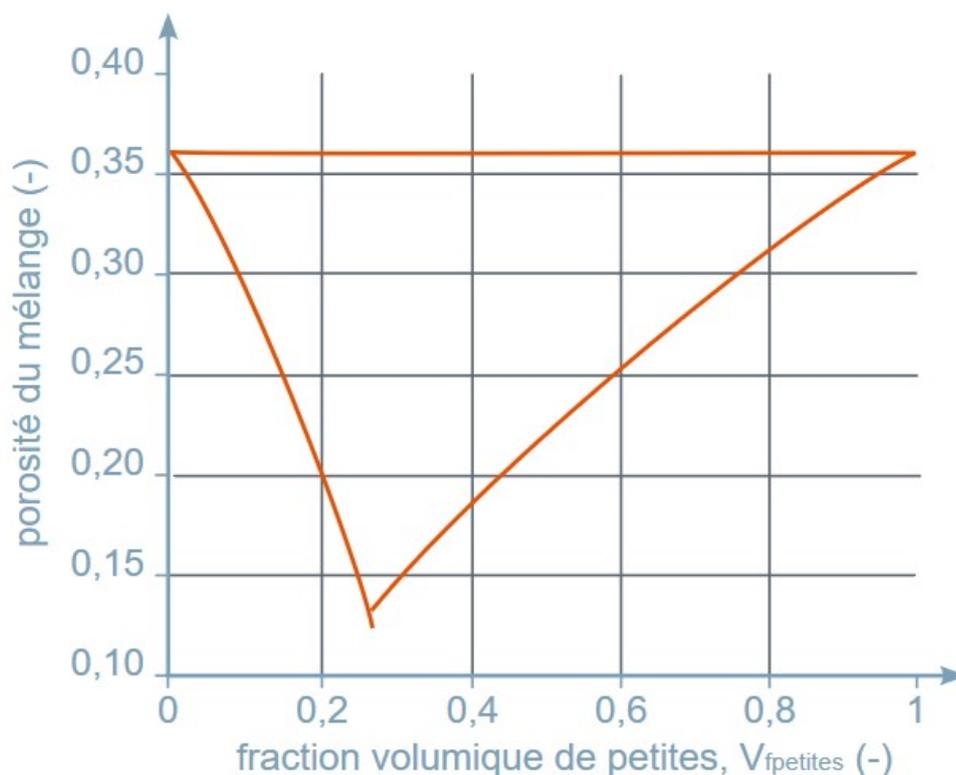


FIGURE 6.2 – Porosité d'un mélange binaire de sphères en fonction de la proportion de petites sphères avec un rapport de taille de 8,7 entre les particules [22].

Les poudres utilisées pour la compaction isostatique à chaud sont issues d'atomisation au gaz. Cette dernière permet l'obtention de particules sphériques (Chapitre 3). Ce qui est le cas pour les lots de poudres utilisés, comme le montre les analyses du Chapitre 4.

Dans le but d'augmenter la densité relative de la poudre et ainsi limiter la déformation des pièces issues de CIC, différents mélanges de poudres de granulométries différentes ont été réalisés. Les mélanges ont ensuite été compactés puis traités thermiquement suivant le protocole présenté au Chapitre 4.

Pour ce faire, le lot de poudre Carpenter a été tamisé pour constituer cinq lots de granulométries différentes (Figure 6.3 et Tableau 6.1).

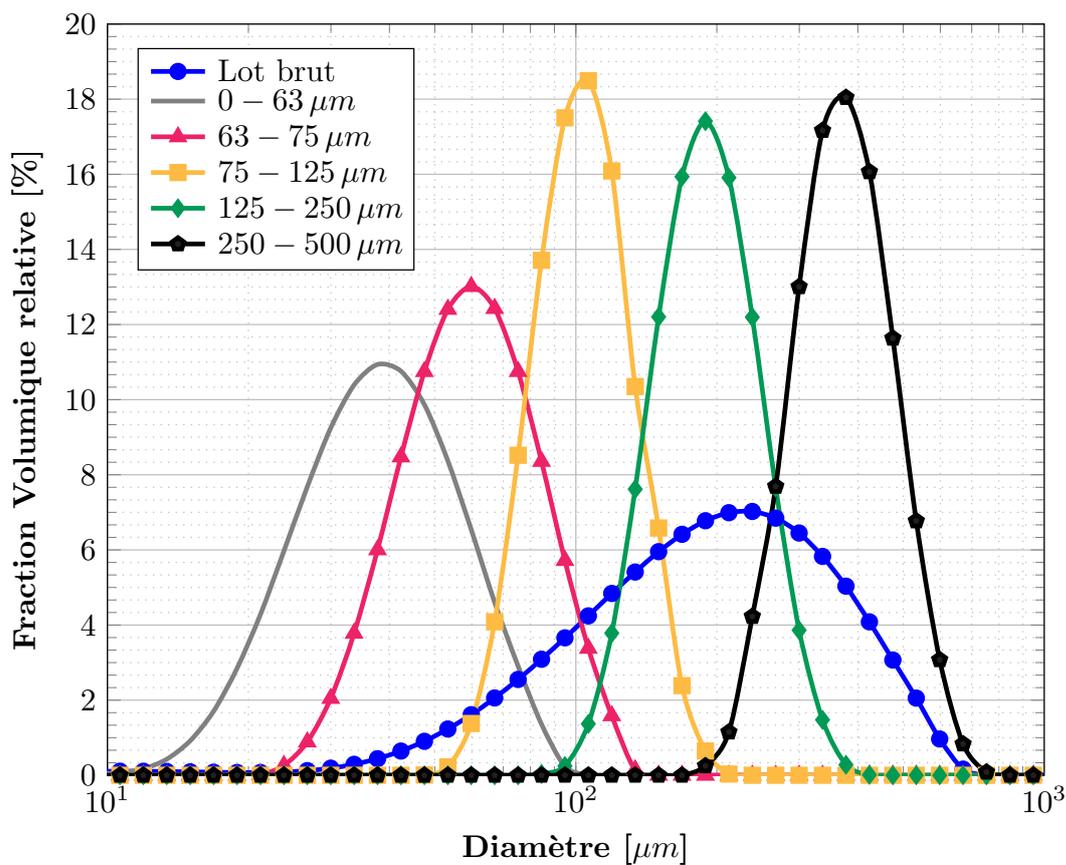


FIGURE 6.3 – Répartition granulométrique des différents lots de poudre issus du lot Carpenter.

TABLE 6.1 – Répartition granulométrique des lots tamisés.

| Lots | D10 [μm] | D50 [μm] | D90 [μm] | D90/D10 | σ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------|----------|
| < 63 μm | 22 | 38 | 62 | 2,82 | 1,07 |
| 63-75 μm | 38 | 59 | 91 | 2,4 | 0,89 |
| 75-125 μm | 76 | 103 | 141 | 1,86 | 0,63 |
| 125-250 μm | 136 | 189 | 263 | 1,93 | 0,67 |
| 250-500 μm | 270 | 371 | 507 | 1,88 | 0,61 |

Comme vu au Chapitre 4, la droite d'Henry permet de dire si les valeurs suivent une répartition gaussienne. Les droites d'Henry des différents lots de poudres montrent que les répartitions granulométriques sont très resserrées avec des courbes pratiquement verticales ce qui est caractéristique d'un tamisage (Figure 6.4).

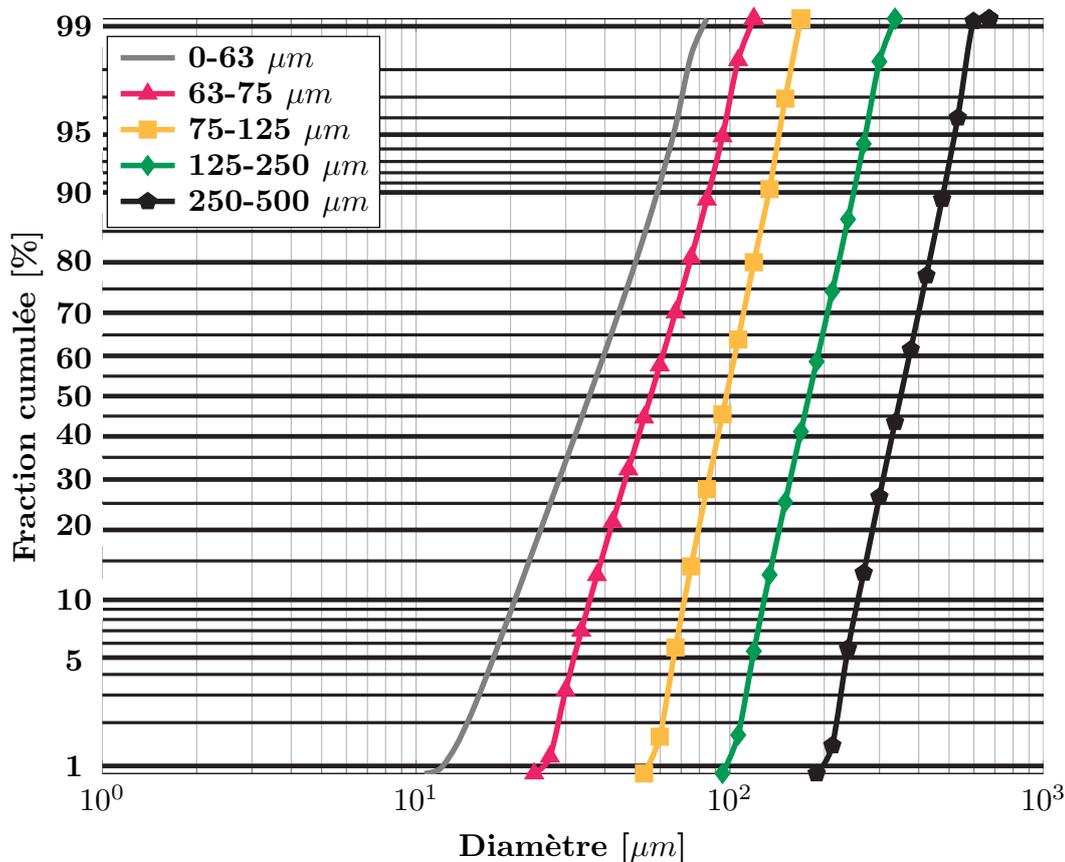


FIGURE 6.4 – Droites d'Henry des lots tamisés

Différents mélanges de particules fines et particules grossières ont été réalisés avec ces poudres de tailles moyennes différentes. La porosité a été mesurée pour voir si un comportement similaire au modèle mathématique du mélange de deux populations de sphères de taille différentes peut être obtenu. La porosité du mélange est obtenue en soustrayant la densité relative de la poudre à la densité relative du matériau dense (100 %). Comme le montre Figure 6.5, les différents mélanges testés présentent bien une évolution de la porosité en fonction de la proportion des deux poudres constituant ce dernier. On remarque aussi qu'un minimum peut être atteint pour chaque mélange permettant ainsi de maximiser la densité. Ces trois différents mélanges présentant des taux de porosité plus ou moins élevés, une optimisation doit être réalisée pour un mélange quelconque.

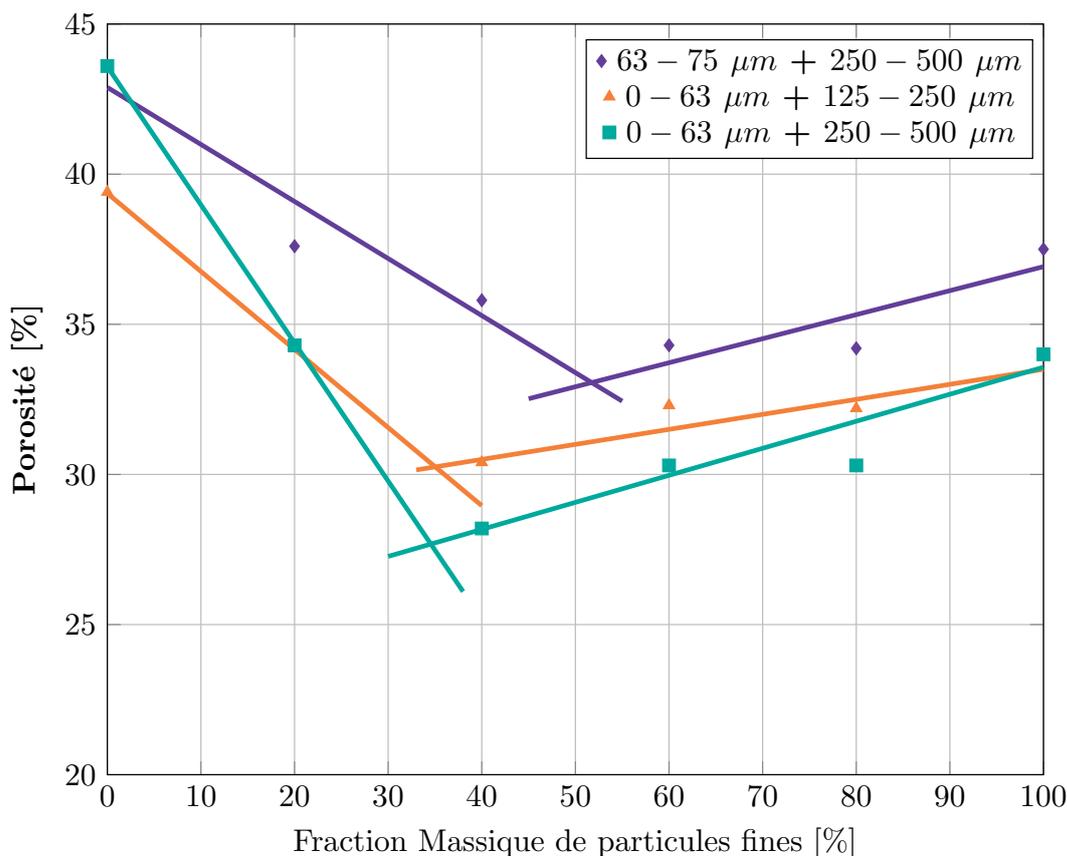


FIGURE 6.5 – Evolution de la porosité d'un mélange en fonction de la proportion de population de la plus fine poudre de différents mélanges.

Pour déterminer facilement la densité d'un mélange de poudre à partir des 5 lots présentés ci-dessus, un modèle phénoménologique a été réalisé en se basant sur la loi des mélanges. Pour tester la robustesse du modèle, ce dernier est défini à partir d'un lot de poudre d'inconel 625 séparé en 5 sous lots selon la même procédure et a ensuite été appliqué au lot Carpenter. Pour limiter les incertitudes de mesure de densification de la poudre, la taille des échantillons analysés a été portée à 100 g (limitée à 50 g suivant les normes ISO 3923 [73] et ISO 3953 [75]). Dans un plan d'expérience classique (plans factoriels), les différents facteurs sont indépendants les uns des autres ; chacun peut donc être choisi indépendamment des autres. Ce n'est cependant pas le cas pour une loi des mélanges. Les facteurs d'études sont les proportions de chaque constituant. Comme la somme des proportions est toujours égale à 100 %, la proportion du dernier constituant est imposée par la somme des pourcentages des premiers composés du mélange. Les facteurs ne sont donc pas indépendants. Plusieurs niveaux de complexité de la loi des mélanges peuvent être choisis.

Loi des mélanges de degrés 1 à 5 constituants.

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5, \sum_{i=1}^5 x_i = 1 \quad (6.1)$$

Loi des mélanges de degrés 2 à 5 constituants.

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{15}x_1x_5 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{25}x_2x_5 + b_{34}x_3x_4 + b_{35}x_3x_5 + b_{45}x_4x_5, \sum_{i=1}^5 x_i = 1, \quad (6.2)$$

Avec :

- y la densité relative du mélange.
- b_i et b_{ij} les coefficients du modèle.
- x_i les proportions de chaque constituant.

Comme présentés précédemment, les mélanges binaires de poudres permettent d'obtenir les densités tassées les plus élevées. Un modèle de second degré a été choisi (Équation 6.2). Il permet la prise en compte des interactions entre deux constituants contrairement à un modèle de degré 1 (Équation 6.1) qui ne permet pas de prendre en compte des résultats présentés Figure 6.5. Les modèles de degrés supérieurs prennent en compte les interactions entre plusieurs constituants (> 2). Les mélanges étudiés étant binaires, ces coefficients sont égaux à 0 et n'ont donc pas d'influence sur le résultat.

Le modèle utilisé est défini suivant l'équation 6.2. Les constituants sont définis dans le Tableau 6.2.

TABLE 6.2 – Valeurs de I.

| I= | Constituant |
|----|-----------------|
| 1 | $< 63 \mu m$ |
| 2 | $63-75 \mu m$ |
| 3 | $75-125 \mu m$ |
| 4 | $125-250 \mu m$ |
| 5 | $250-500 \mu m$ |

Le plan d'expérience utilisé pour la construction du modèle est présenté dans le Tableau 6.3. 10 mélanges du plan d'expérience ont été choisis aléatoirement et n'ont pas été utilisés dans la définition du modèle (en rouge dans le Tableau 6.3) afin de servir de contrôle et ainsi, valider le modèle (Figure 6.6).

TABLE 6.3 – Plan d'expérience utilisé pour les mélanges de poudres.

| Echantillons n° | Proportion de chacune des classes (% massique) | | | | | Densité relative mesurée [%] | Incertitude densité relative [%] |
|-----------------|---|-------|--------|---------|---------|---------------------------------------|---|
| | 0-63 | 63-75 | 80-125 | 125-250 | 250-500 | | |
| 1 | 100 | - | - | - | - | 64,08 | 1,39 |
| 2 | - | 100 | - | - | - | 62,58 | 1,32 |
| 3 | - | - | 100 | - | - | 61,56 | 1,29 |
| 4 | - | - | - | 100 | - | 59,24 | 1,19 |
| 5 | - | - | - | - | 100 | 56,49 | 1,08 |
| 6 | 80 | - | 20 | - | - | 67,70 | 1,59 |
| 7 | 60 | - | 40 | - | - | 65,74 | 1,49 |
| 8 | 40 | - | 60 | - | - | 67,75 | 1,58 |
| 9 | 20 | - | 80 | - | - | 63,99 | 1,42 |
| 10 | 80 | - | - | 20 | - | 63,22 | 1,39 |
| 11 | 60 | - | - | 40 | - | 69,65 | 1,67 |
| 12 | 40 | - | - | 60 | - | 64,88 | 1,45 |
| 13 | 20 | - | - | 80 | - | 65,92 | 1,51 |
| 14 | 80 | - | - | - | 20 | 67,9 | 1,59 |
| 15 | 60 | - | - | - | 40 | 69,95 | 1,67 |
| 16 | 40 | - | - | - | 60 | 71,65 | 1,77 |
| 17 | 20 | - | - | - | 80 | 65,73 | 1,51 |
| 18 | - | 80 | - | 20 | - | 64,12 | 1,43 |
| 19 | - | 60 | - | 40 | - | 65,62 | 1,41 |
| 20 | - | 40 | - | 60 | - | 64,20 | 1,41 |
| 21 | - | 20 | - | 80 | - | 63,2 | 1,39 |
| 22 | - | 80 | - | - | 20 | 64,05 | 1,42 |
| 23 | - | 60 | - | - | 40 | 67,79 | 1,58 |
| 24 | - | 40 | - | - | 60 | 64,88 | 1,45 |
| 25 | - | 20 | - | - | 80 | 6,07 | 1,51 |
| 26 | - | - | 80 | - | 20 | 62,5 | 1,35 |
| 27 | - | - | 60 | - | 40 | 63,39 | 1,38 |
| 28 | - | - | 40 | - | 60 | 64,08 | 1,41 |
| 29 | - | - | 20 | - | 80 | 61,68 | 1,32 |
| 30 | 80 | 20 | - | - | - | 65,75 | 1,51 |
| 31 | 60 | 40 | - | - | - | 65,77 | 1,49 |
| 32 | 40 | 60 | - | - | - | 64,96 | 1,43 |
| 33 | 20 | 80 | - | - | - | 64,24 | 1,43 |
| 34 | - | 80 | 20 | - | - | 62,28 | 1,35 |
| 35 | - | 60 | 40 | - | - | 57,98 | 1,25 |
| 36 | - | 40 | 60 | - | - | 61,53 | 1,30 |
| 37 | - | 20 | 80 | - | - | 62,37 | 1,35 |

| | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|-------|------|
| 38 | - | - | 80 | 20 | - | 60,86 | 1,29 |
| 39 | - | - | 60 | 40 | - | 60,79 | 1,27 |
| 40 | - | - | 40 | 60 | - | 60,75 | 1,27 |
| 41 | - | - | 20 | 80 | - | 61,06 | 1,29 |
| 42 | - | - | - | 80 | 20 | 59,3 | 1,22 |
| 43 | - | - | - | 60 | 40 | 60,02 | 1,24 |
| 44 | - | - | - | 40 | 60 | 59,31 | 1,21 |
| 45 | - | - | - | 20 | 80 | 57,83 | 1,16 |
| 46 | 50 | 50 | - | - | - | 65,8 | 1,49 |
| 47 | 50 | - | 50 | - | - | 66,84 | 1,53 |
| 48 | 50 | - | - | 50 | - | 69,72 | 1,67 |
| 49 | 50 | - | - | - | 50 | 71,69 | 1,77 |
| 50 | - | 50 | 50 | - | - | 63,10 | 1,37 |
| 51 | - | 50 | - | 50 | - | 66,78 | 1,53 |
| 52 | - | 50 | - | - | 50 | 67,68 | 1,57 |
| 53 | - | - | 50 | 50 | - | 61,71 | 1,27 |
| 54 | - | - | 50 | - | 50 | 64,06 | 1,41 |
| 55 | - | - | - | 50 | 50 | 60,78 | 1,27 |

Les valeurs obtenues pour les différents coefficients sont données dans le Tableau 6.4. Les coefficients b_{23} , b_{34} et b_{45} ont peu d'influence au vu de leurs valeurs vis-à-vis des autres coefficients. Ces coefficients font le lien entre des granulométries proches et qui se comportent donc comme une répartition granulométrique continue et non plus comme un mélange. Le modèle est donné avec un R^2 égal à 86,8 % d'après le logiciel de calcul.

TABLE 6.4 – Coefficients b_i

| Coefficient b | Valeurs | Incertitude sur le coefficient |
|---------------|---------|--------------------------------|
| 1 | 63,33 | 1,37 |
| 2 | 61,25 | 1,29 |
| 3 | 61,22 | 1,28 |
| 4 | 59,45 | 1,21 |
| 5 | 57,91 | 1,15 |
| 12 | 14,37 | 0,67 |
| 13 | 17,89 | 0,85 |
| 14 | 24,65 | 1,14 |
| 15 | 42,08 | 1,91 |
| 23 | -0,31 | 0,15 |
| 24 | 21,21 | 0,97 |
| 25 | 30,02 | 1,33 |
| 34 | 2,55 | 0,18 |
| 35 | 18,06 | 0,82 |
| 45 | 4,5 | 0,25 |

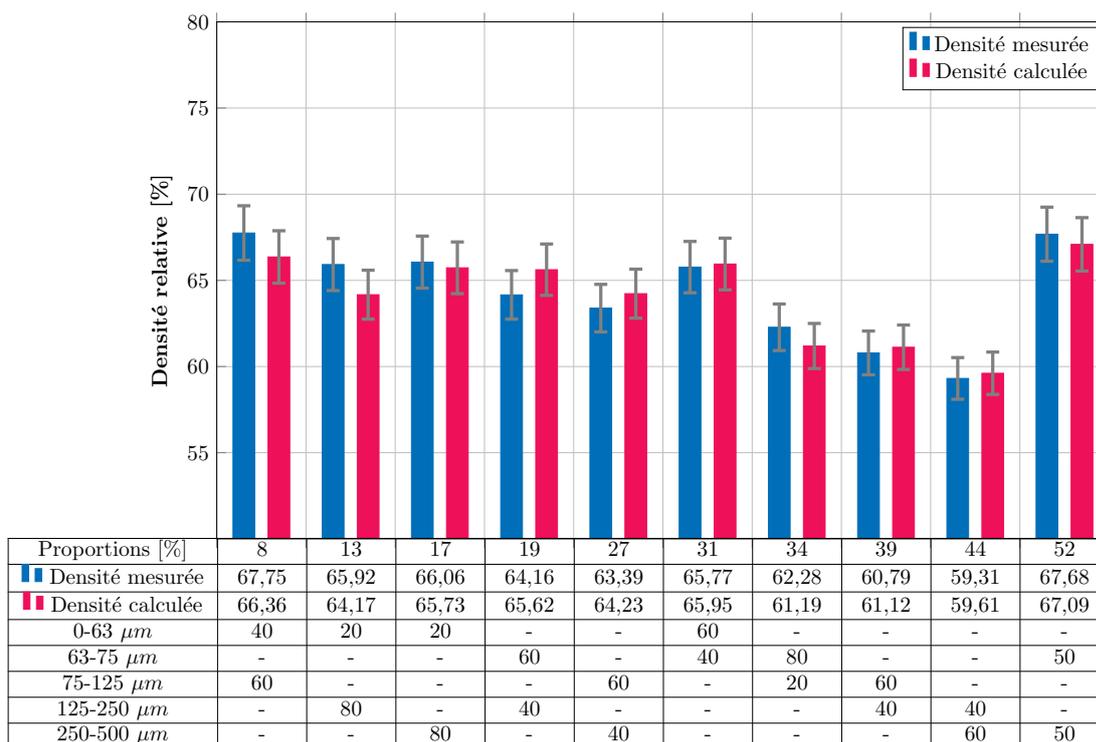


FIGURE 6.6 – Validation du modèle sur les dix mélanges éliminés du paramétrage.

Une bonne corrélation des résultats peut être observée sur les mélanges qui n'ont pas été pris en compte pour paramétrer le modèle (Figure 6.6). L'analyse montre que les écarts sont inférieurs à 3,5 pp (Figure 6.7).

Deux mélanges présentent cependant un décalage supérieur à 3,5 pp :

- 80 % de poudre de taille 0-63 μm + 20 % de poudre de taille 125-250 μm
- 60 % de poudre de taille 63-75 μm + 40 % de poudre de taille 75-125 μm

La densité relative mesurée pour ce premier mélange est de 63,22 % et se rapproche de la densité relative de la classe 0-63 μm qui est de 64,1 %. Le modèle estime la densité relative de ce mélange à 66,5 %. Ce mélange se comporte comme un lot continu de granulométrie 0-63 μm . La quantité de grosses particules (125-250 μm) ne semble pas suffisante et désorganise le tas de poudre (diminution de la densité vis-à-vis de la classe 0-63 μm).

Le deuxième mélange est constitué de particules de taille très proches les unes des autres puisque les deux granulométries se suivent. Cette combinaison ne permet pas une bonne organisation des particules, diminuant ainsi la densité relative mesurée (57,98 %) vis-à-vis de la densité relative de chacun des deux lots (respectivement 62,58 et 61,56 %) et de la densité relative estimée par le modèle (61,16 %).

Le modèle étant basé sur la densité relative des mélanges de poudre, il n'est pas influencé

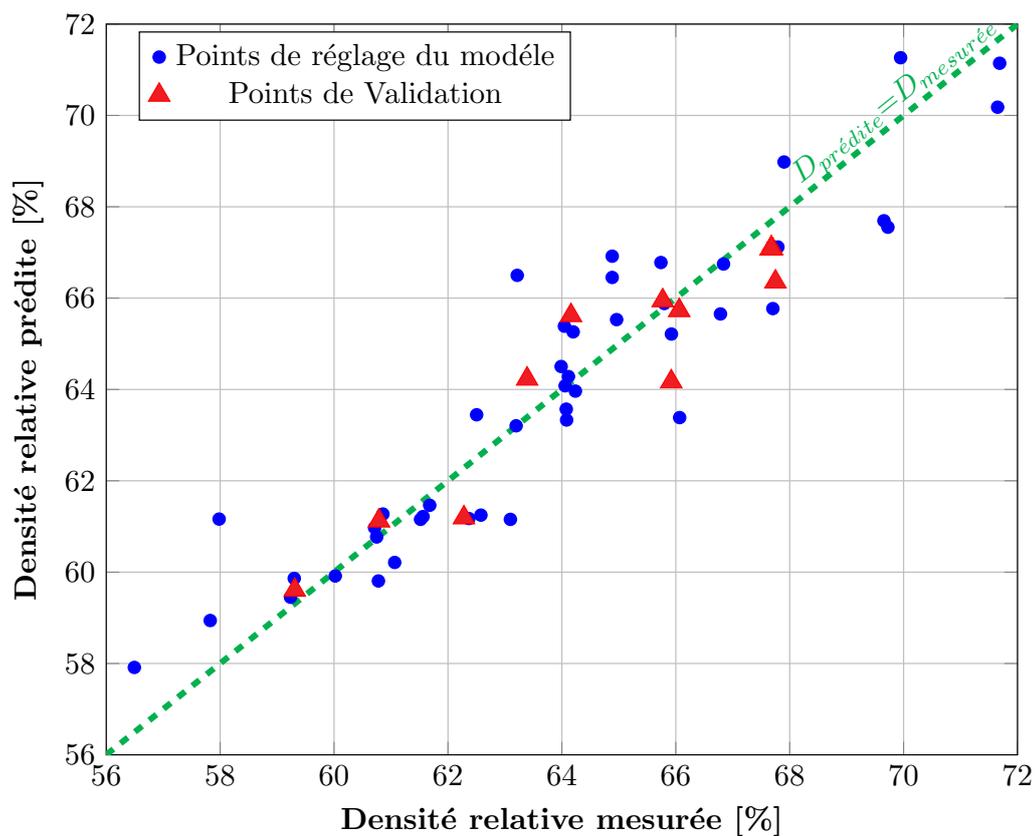


FIGURE 6.7 – Représentativités du modèle.

par la densité du matériau et peut donc être transposé d'une nuance à une autre. La comparaison des répartitions granulométrique des différents constituants du mélange entre les deux nuances de poudre (inconel 625 et 316L Carpenter) a montré que les répartitions de tailles des particules sont comparables. Ceci est illustré sur les Figure 6.8 et 6.9.

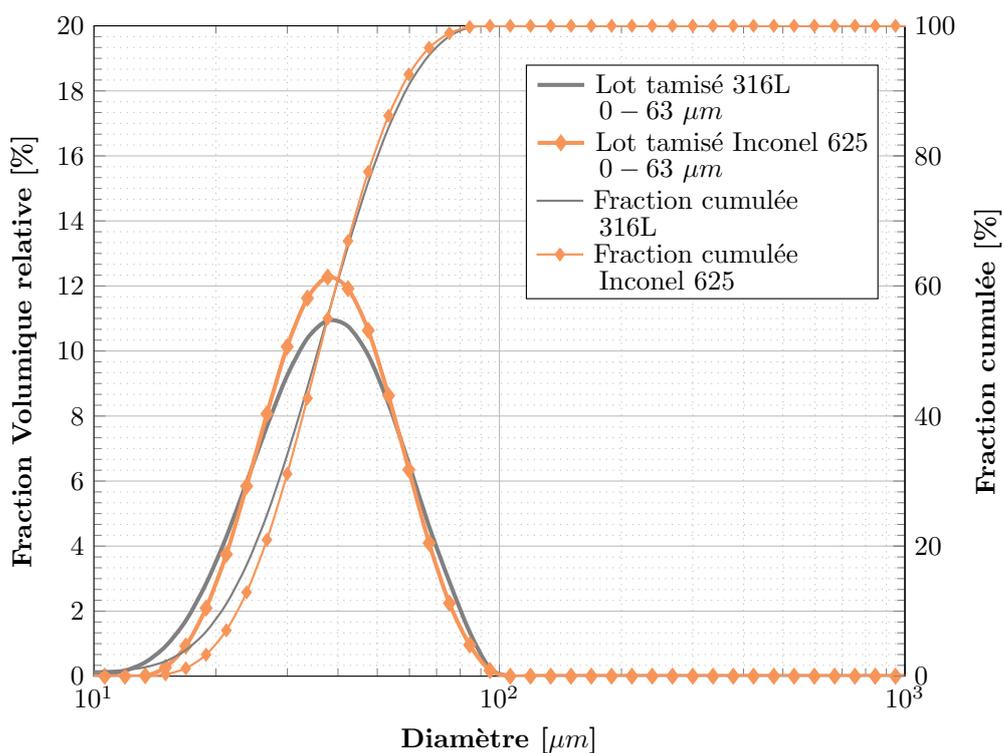


FIGURE 6.8 – Comparaison des répartitions granulométriques des lots Inconel 625 et 316L Carpenter pour la classe 0-63 μm .

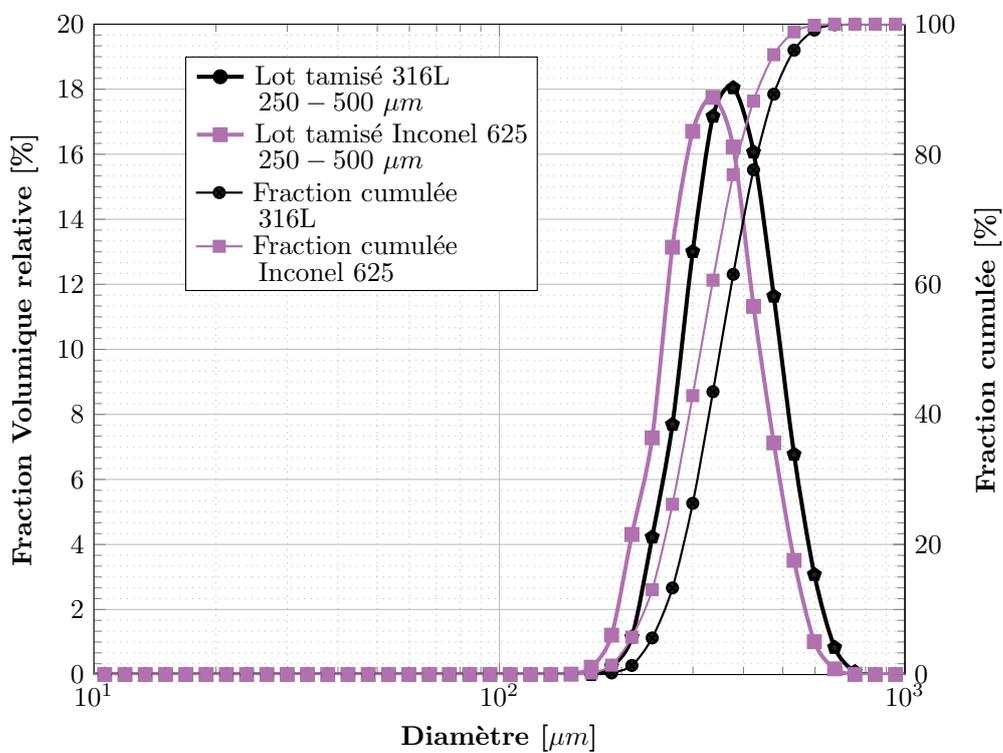


FIGURE 6.9 – Comparaison des répartitions granulométriques des lots Inconel 625 et 316L Carpenter pour la classe 250-500 μm .

Comme le montre la Figure 6.10, les résultats du modèle sont en corrélation avec les résultats obtenus pour des mélanges de poudres réalisés avec le lot Carpenter. Le modèle est donc transposable d'une nuance à une autre sous réserve que les granulométries des différents constituants du modèle soient comparables.

Il est donc possible d'estimer la densité relative et donc le taux de compaction que subira un lot de poudre en CIC en fonction de sa granulométrie.

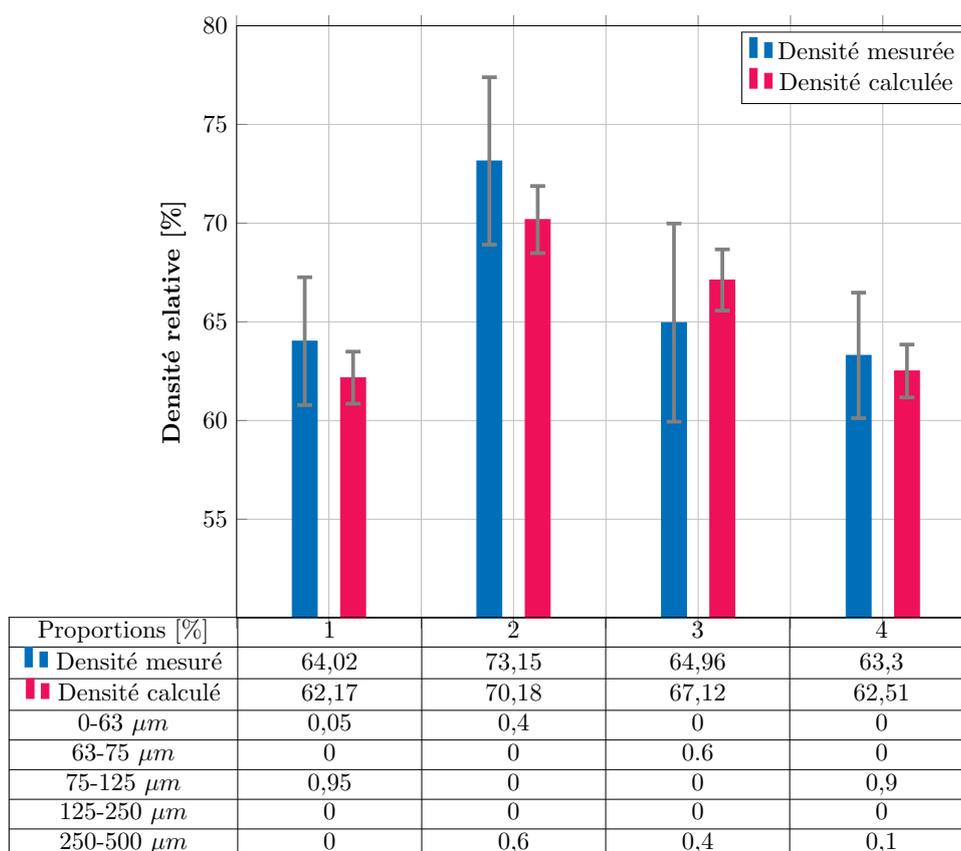


FIGURE 6.10 – Application du modèle au mélange de poudres du lot 316L Carpenter.

6.2

Influence de la granulométrie sur les déformations.

Comme présenté dans le Chapitre 5, l'oxygène a une forte influence sur les propriétés mécaniques des pièces élaborées par compaction. Il a été démontré dans le Chapitre 4 que le taux d'oxygène des particules évolue en fonction de la taille de ces dernières. La réalisation de mélanges peut donc favoriser une augmentation ou une diminution du taux d'oxygène suivant les classes granulométriques qui sont utilisées.

Afin de supprimer l'influence du taux d'oxygène et de n'étudier que l'influence de la répartition granulométrique des lots sur les déformations et propriétés mécaniques des pièces, des mélanges de poudres ont été préparés en essayant d'avoir un taux d'oxygène le plus constant

possible (Tableau 6.5).

TABLE 6.5 – Présentation des différents mélanges de poudres envisagés avec en vert les mélanges retenus en vue d'une densification par CIC.

| Granulométrie [μm] | Densité relative [%] | Taux d'oxygène mesuré [ppm] |
|--|-------------------------|--------------------------------|
| 0-63 μm (5 %) + 125-250 μm (95 %) | 67,09 | 156 |
| 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) | 73,15 | 194 |
| 63-75 μm (60 %) + 250-500 μm (40 %) | 64,96 | 185 |
| 75-125 μm (90 %) + 250-500 μm (10 %) | 63,30 | 188 |
| 63-75 μm (5 %) + 125-250 μm (95 %) | 63,29 | 172 |
| 0-63 μm (5 %) + 75-125 μm (95 %) | 64,02 | 186 |
| 63-75 μm (55 %) + 250-500 μm (45 %) | 65,82 | 204 |

Comme le montre le Tableau 6.5, le mélange qui a la meilleure densité (0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %)) présente un taux d'oxygène supérieur au taux d'oxygène mesuré sur le lot Carpenter complet ($153 \pm 20 \text{ ppm}$). Cette valeur est à la limite du taux d'oxygène préconisé par Cooper et al. [2] : 200 ppm. L'influence du taux d'oxygène sur les propriétés mécaniques du matériau élaboré avec ce mélange devrait donc être limitée. Pour permettre une comparaison de plusieurs mélanges, les deux autres mélanges choisis ont un taux d'oxygène équivalent au premier. Pour optimiser les chances d'observer une influence d'un mélange de poudre vis-à-vis d'un lot continu sur les propriétés du matériau compacté, les mélanges contenant moins de 10 % (massique) de l'un des deux lots ont été écartés.

Les mesures de densité tassée des différents mélanges sont présentées dans le Tableau 6.6. On observe une évolution de la densité relative de la poudre au remplissage selon la granulométrie du lot.

A partir de la densité relative initiale, il est possible d'estimer le taux de compaction attendu de la poudre puisque le matériau présente une densité de 100 % après compaction. Le conteneur utilisé pour le mélange 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) sera donc rempli par 73,15 % de matière et 26,85 % de vide. Pour atteindre une densité de 100 %, le volume interne du conteneur subira une réduction de 26,85 % .

En mesurant le volume exact des conteneurs avant de les remplir et en connaissant la masse de poudre introduite, il est possible de calculer la densité de poudre introduite et donc d'estimer le taux de remplissage effectif des conteneurs, comme le montre le Tableau 6.7. Des décalages allant jusqu'à 5 % peuvent être constatés entre les taux de remplissage estimés lors de la caractérisation des lots et les taux de remplissage obtenus lors de la préparation des conteneurs.

Ces différences sont dues à un changement d'échelle. Les mesures de densités réalisées sur la poudre sont réalisées suivant la norme ISO 3953 [75]. La mesure du volume de la poudre est alors réalisée à l'aide d'une éprouvette graduée de 150 ml qui présente un

TABLE 6.6 – Mesure de densité relative des mélanges de poudres prévus pour compaction.

| | | | |
|--------------------------------------|--|---|---|
| Granulométrie | 63-75 μm (60 %) + 250-500 μm (40 %) | 75-125 μm (90 %) + 250-500 μm (10 %) | 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) |
| Densité relative, tassée mesurée [%] | 64,96 | 63,30 | 73,15 |
| Taux de compaction attendu [%] | 35,04 | 36,7 | 26,85 |

TABLE 6.7 – Taux de remplissage des conteneurs pour les trois mélanges de poudres.

| Conteneur | Granulométrie | Taux de remplissage |
|-----------|--|---------------------|
| REF1-36 | 63-75 μm (60 %) + 250-500 μm (40 %) | 70,2 % |
| REF1-37 | 75-125 μm (90 %) + 250-500 μm (10 %) | 64,0 % |
| REF1-38 | 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) | 75,7 % |

diamètre de 16,5 mm. Les conteneurs présentent un diamètre initial intérieur de 72 mm. L'influence du bord du cylindre est donc moins importante que dans l'éprouvette.

Comme attendu, la Figure 6.11 montre que plus le taux de remplissage du conteneur est élevé, moins ce dernier se déforme lors du cycle de compaction. Le volume de chaque pièce a ensuite été mesuré à l'aide d'un scan 3D. En comparant ce volume au volume initial du conteneur, il est possible de déterminer le taux de compaction qu'a subi la poudre lors du cycle de CIC. Le volume de matière constituant le conteneur (mesuré par pesée) est pris en compte pour estimer le volume de poudre à partir du volume mesuré de l'enveloppe extérieure du conteneur.



FIGURE 6.11 – Comparaison visuelle des déformées des conteneurs de mélanges de poudre après CIC. Un conteneur avant CIC (sans couche de chromine) est présenté à gauche.

Les taux de compactations réels sont dans les incertitudes de mesure des taux estimés à partir des mesures directes de densité relative des lots de poudre (Figure 6.12). Il est donc possible d'estimer le taux de compaction d'une pièce en fonction de la poudre qui sera utilisée. Le taux de compaction estimé suite au remplissage du conteneur est très proche du taux de compaction final de la pièce ($< 2\%$) permettant ainsi une vérification avant le cycle de compaction.

Une bonne corrélation des résultats peut être observée entre le taux de compaction attendu lors de la caractérisation du lot de poudre et le modèle phénoménologique. On constate cependant, un important décalage entre le taux de compaction prédit par le modèle et le taux de compaction final de la pièce. Comme le montre la Figure 6.12, les incertitudes de mesure directe de la densité relative sur les poudres sont importantes. Le modèle étant conçu à partir de ces mesures, ces dernières ont une forte influence sur le modèle ce qui peut expliquer les importants décalages entre le taux de compaction prédit par le modèle et le taux de compaction réel des pièces (jusqu'à 5%). La prédiction du taux de compaction final d'une pièce à partir de la caractérisation du lot et/ou du modèle nécessite d'être amélioré. Le taux de compaction estimé après remplissage étant très proche du taux de compaction des pièces, le problème de la caractérisation de la poudre proviendrait du changement d'échelle entre l'échantillon de caractérisation (50 g suivant la norme et 100 g pour la réalisation du modèle) et la pièce de 3 kg pour les conteneurs de caractérisations.

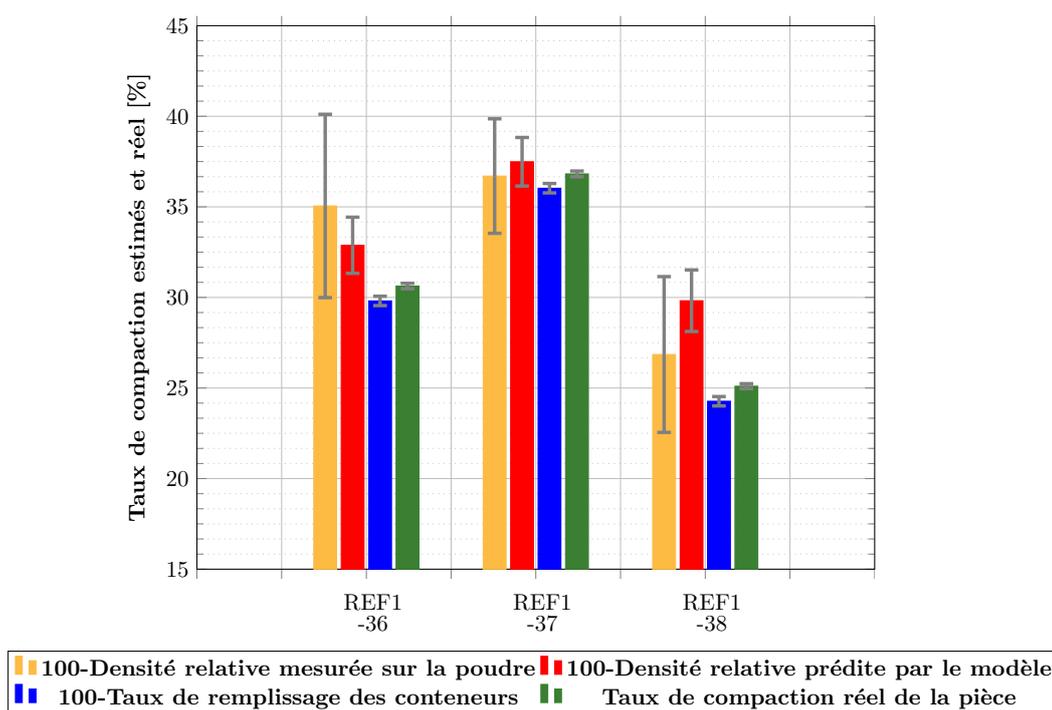


FIGURE 6.12 – Taux de compaction ($\frac{V_{final}-V_{initial}}{V_{initial}}$) estimés à partir des densités relatives des mélanges de poudre ; mesurée, estimée par le modèle et taux de remplissage réel des conteneurs. Comparaison avec les taux de compaction réels mesurés par scan 3D après CIC.

6.3

Influence de la granulométrie sur les propriétés mécaniques.

D'après Rigal [1] et Atkinson et Davies [19], les pièces réalisées par CIC présentent une limite d'élasticité et une ductilité supérieures à celles du matériau forgé de même composition chimique. Ces propriétés sont attribuées à une microstructure plus fine et isotrope du matériau compacté.

Une analyse de taille de grains a donc été réalisée par microscopie optique sur les différentes granulométries de poudres compactées (voir Tableau 6.8 pour le rappel des références) pour voir l'influence de la granulométrie sur la microstructure du matériau final. La Figure 6.13 montre que les répartitions de tailles de grains des différents échantillons sont proches. Une analyse de variabilité de l'écart-type (Figure 6.14) montre que les analyses de tailles de grains réalisées sont représentatives des échantillons.

Une comparaison de la taille moyenne des grains (Tableau 6.8) montre que malgré des granulométries de poudres très différentes avant la compaction, les pièces ont une taille de grains similaire.

La réalisation de différents mélanges de poudre n'a pas d'influence sur la taille de grains des pièces finales si les poudres utilisées proviennent d'un même lot de poudre et donc d'une même atomisation.

La différence de taux d'oxygène entre les plus fines et les plus grosses particules ne semble

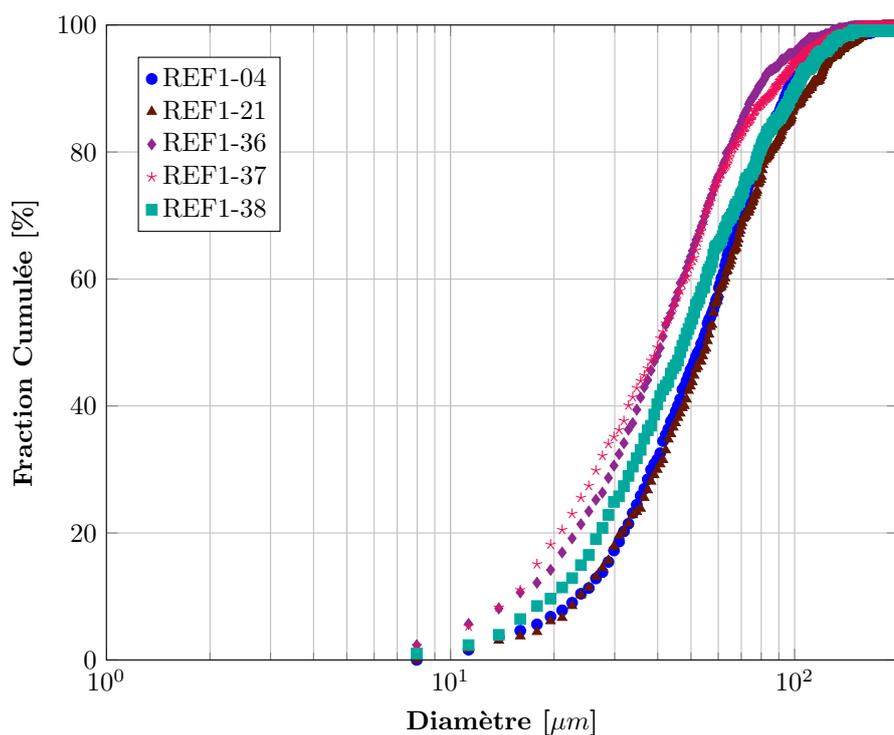


FIGURE 6.13 – Répartition de la taille des grains des différents mélanges de poudres après CIC.

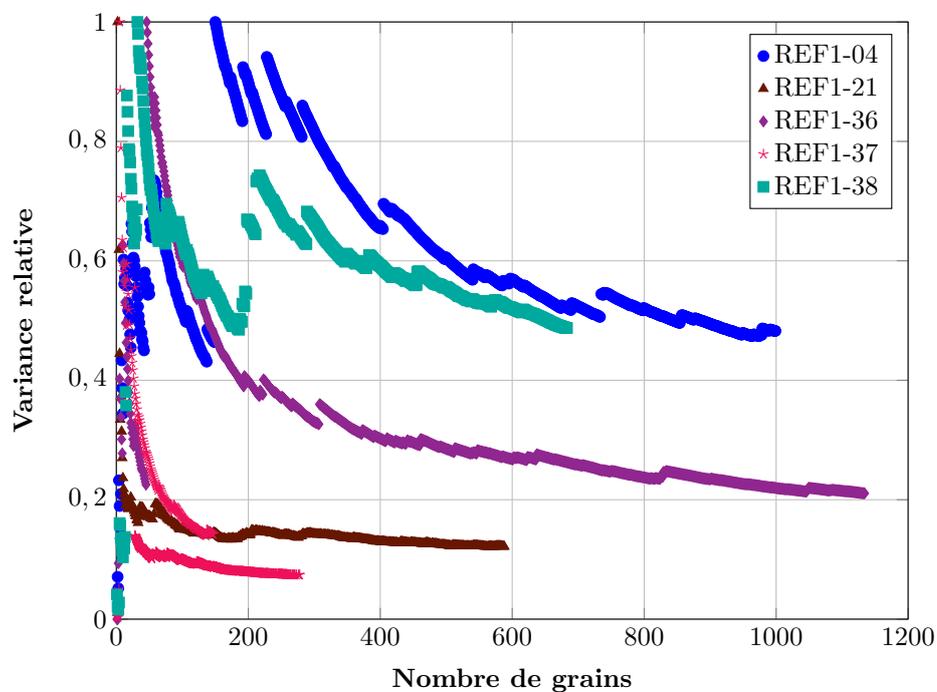


FIGURE 6.14 – Analyse de variabilité de l'écart type de l'analyse de taille de grains en fonction du nombre de grains analysés.

TABLE 6.8 – Comparaison de la taille de grains des différents mélanges de poudres.

| Pièce | Granulométrie initiale [μm] | Taille de grains sur pièce [μm] | Taille de grains sur pièce [ASTM] |
|---------|---|--|-----------------------------------|
| REF1-04 | 0-500 μm | 66,8 \pm 10,2 | 4,52 \pm 0,5 |
| REF1-21 | 32-125 μm | 57,9 \pm 10,1 | 4,93 \pm 0,5 |
| REF1-36 | 63-75 μm (60 %) + 250-500 μm (40 %) | 52,4 \pm 9,1 | 5,22 \pm 0,5 |
| REF1-37 | 75-125 μm (90 %) + 250-500 μm (10 %) | 51,2 \pm 8,9 | 5,29 \pm 0,5 |
| REF1-38 | 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) | 61,6 \pm 10,7 | 4,75 \pm 0,5 |

pas non plus avoir d'influence sur la taille de grains des pièces.

L'utilisation de mélanges de poudres de granulométries différentes peut favoriser une classification des particules lors du remplissage et donc des hétérogénéités dans le conteneur. Les mesures de tailles de grains ont donc été réalisées à différents endroits dans le conteneur ; en bas, à mi-hauteur et en haut (Tableau 6.9).

TABLE 6.9 – Mesure de la taille de grains à différents endroits dans les conteneurs.

| Zones d'analyse | Tailles de grains | Pièce | | |
|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | | REF1-36 | REF1-37 | REF1-38 |
| Bas | [μm] | 53,7 \pm 9,3 | 52,7 \pm 9,2 | 58,5 \pm 10,2 |
| | [ASTM] | 5,15 \pm 0,5 | 5,2 \pm 0,5 | 4,9 \pm 0,5 |
| Mis Hauteur | [μm] | 52,4 \pm 9,1 | 51,2 \pm 8,9 | 61,6 \pm 10,7 |
| | [ASTM] | 5,2 \pm 0,5 | 5,3 \pm 0,5 | 4,8 \pm 0,5 |
| Haut | [μm] | 50,6 \pm 8,8 | 60,1 \pm 10,5 | 71,5 \pm 12,5 |
| | [ASTM] | 5,3 \pm 0,5 | 4,8 \pm 0,5 | 4,3 \pm 0,5 |

Comme le montre le Tableau 6.9, si des variations peuvent être observées entre les différents niveaux des conteneurs, aucune tendance ne se dégage entre les trois et au vu des incertitudes de mesures, la taille de grains peut être considérée comme homogène sur la hauteur de chaque pièce.

Comme le montre la Figure 6.15, la granulométrie des poudres utilisées en compaction isostatique à chaud n'a pas d'influence sur la résistance mécanique des pièces ni sur leur allongement à la rupture qui sont proches d'un matériau à l'autre. Il est à noter que les valeurs sont toutes supérieures aux spécifications des normes ASTM pour le 316L forgé.

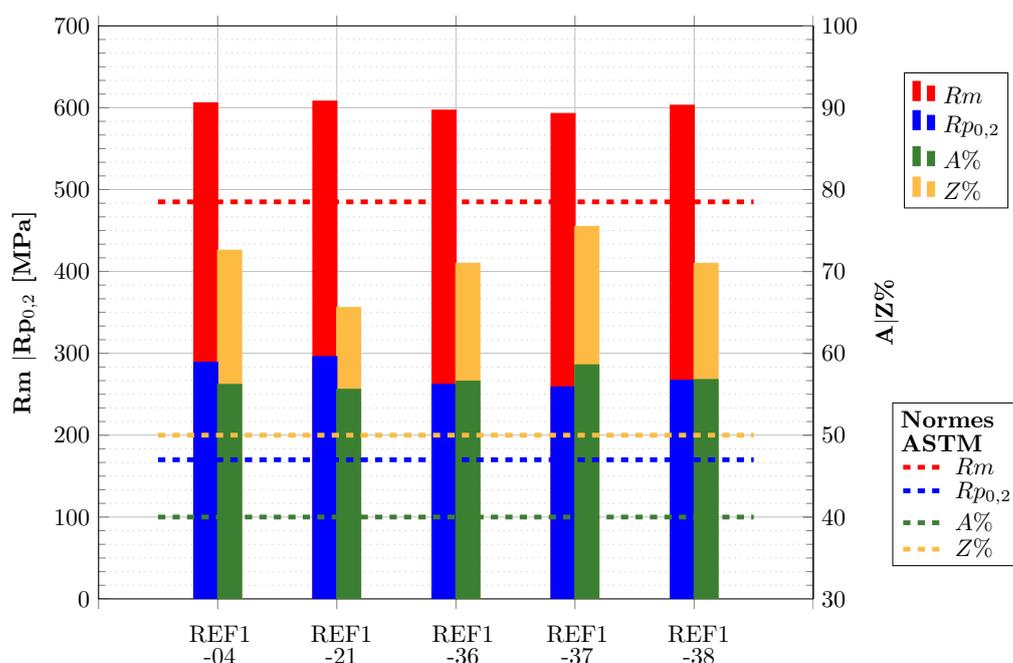


FIGURE 6.15 – Essais de traction sur les éprouvettes issues des mélanges de poudres après CIC et comparaison avec les valeurs des Normes ASTM A182/A [134], A473-01 [135] et A965 [136].

Comme le montre la Figure 6.16, les pièces réalisées avec des mélanges de poudres (REF1-36, REF1-37 et REF1-38) ont une énergie de rupture supérieure à celle de la pièce réalisée à partir de lot complet (REF1-04). Seule la granulométrie plus resserrée (32-125 μm , REF1-21) présente une énergie de rupture plus faible.

Le taux d'oxygène a été mesuré sur les pièces finales (Tableau 6.10). Les valeurs de résilience diminuent lorsque le taux d'oxygène augmente pour les lots continus (REF1-04 et REF1-21) (Tableau 6.10 et Figure 6.16). On ne constate pas le même phénomène sur les mélanges de poudres. L'augmentation du taux d'oxygène ne semble pas influencer la résilience des pièces qui est supérieure à celle des lots continus.

Les valeurs de résilience des pièces issues des mélanges de poudre étant proches les unes des autres, il n'est pas possible de déterminer si les résultats sont influencés par le taux d'oxygène ou par la population de particules fines plus riches en oxygène que les plus grosses.

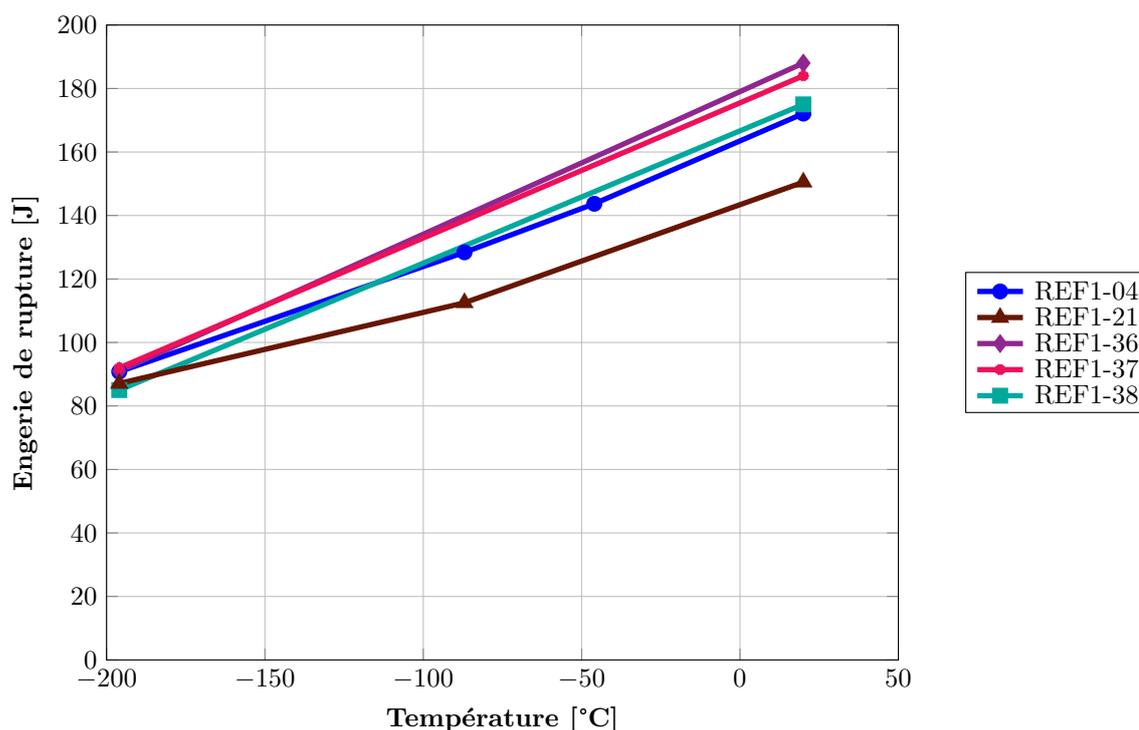


FIGURE 6.16 – Influence de la granulométrie des mélanges de poudres sur l'énergie de rupture des pièces finales en fonction de la température.

TABLE 6.10 – Comparaison des propriétés mécaniques des différents mélanges de poudres.

| Pièce | Granulométrie initiale [μm] | Taux d'oxygène sur pièce [ppm] |
|---------|---|------------------------------------|
| REF1-04 | 0-500 μm | 153 \pm 20 |
| REF1-21 | 32-125 μm | 215 \pm 20 |
| REF1-36 | 63-75 μm (60 %) + 250-500 μm (40 %) | 217 \pm 20 |
| REF1-37 | 75-125 μm (90 %) + 250-500 μm (10 %) | 177 \pm 20 |
| REF1-38 | 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) | 233 \pm 20 |

6.4

Influence des conditions de remplissage sur les propriétés mécaniques.

Comme l'a montré la Figure 6.12 et les travaux de Van-Nguyen et al. [21], le remplissage du conteneur est une étape importante du procédé de compaction. Il arrive que le taux de remplissage du conteneur soit inférieur à celui attendu après caractérisation de la poudre, suite à des problèmes de remplissage. Un conteneur a donc été rempli sans vibration pour étudier l'influence du taux de remplissage sur les propriétés mécaniques des matériaux. Une

étude bibliographique sur le comportement des poudres lors du remplissage des conteneurs a été réalisée et est présentée en annexe. Le conteneur rempli sans vibration présente un taux de remplissage inférieur à celui rempli avec la même poudre avec vibration (respectivement 63,9 % contre 67,2 %).

Comme le montre le Tableau 6.11, le conteneur rempli sans vibration présente une taille de grains proche de celle de son homologue rempli avec vibration. Ils présentent aussi des propriétés mécaniques similaires malgré cette différence de préparation des poudres (Figure 6.17,6.18).

TABLE 6.11 – Taille de grains des pièces en fonction du taux de remplissage.

| Pièce | Granulométrie initiale [μm] | Taux de remplissage [%] | Taux d'oxygène [ppm] | Taille de grains sur pièce [μm] | Taille de grains sur pièce [ASTM] |
|---------|------------------------------------|-------------------------|----------------------|--|-----------------------------------|
| REF1-04 | 0-500 μm | 67,2 % | 153 | 66,8 \pm 10,2 | 4,52 \pm 0,5 |
| REF1-39 | 0-500 μm | 63,9 % | 240 | 56,2 \pm 9,8 | 5,02 \pm 0,5 |

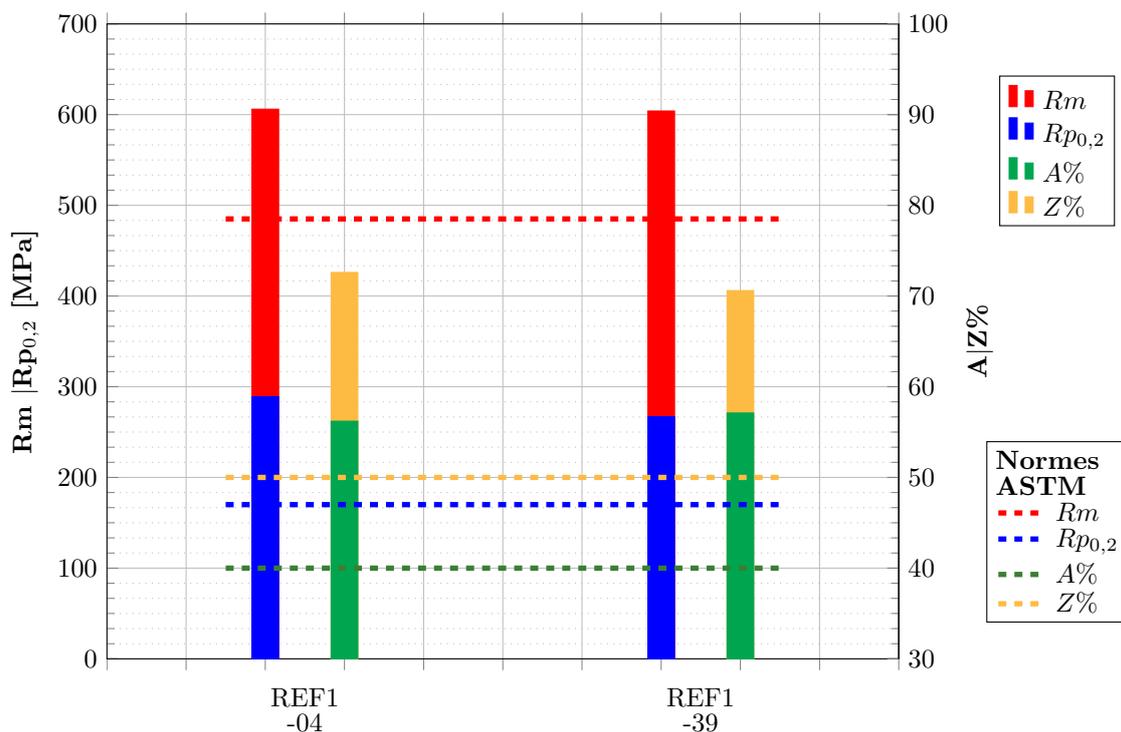


FIGURE 6.17 – Influence du remplissage sur les propriétés mécaniques et comparaison avec les valeurs des Normes ASTM A182/A [134], A473-01 [135] et A965 [136].

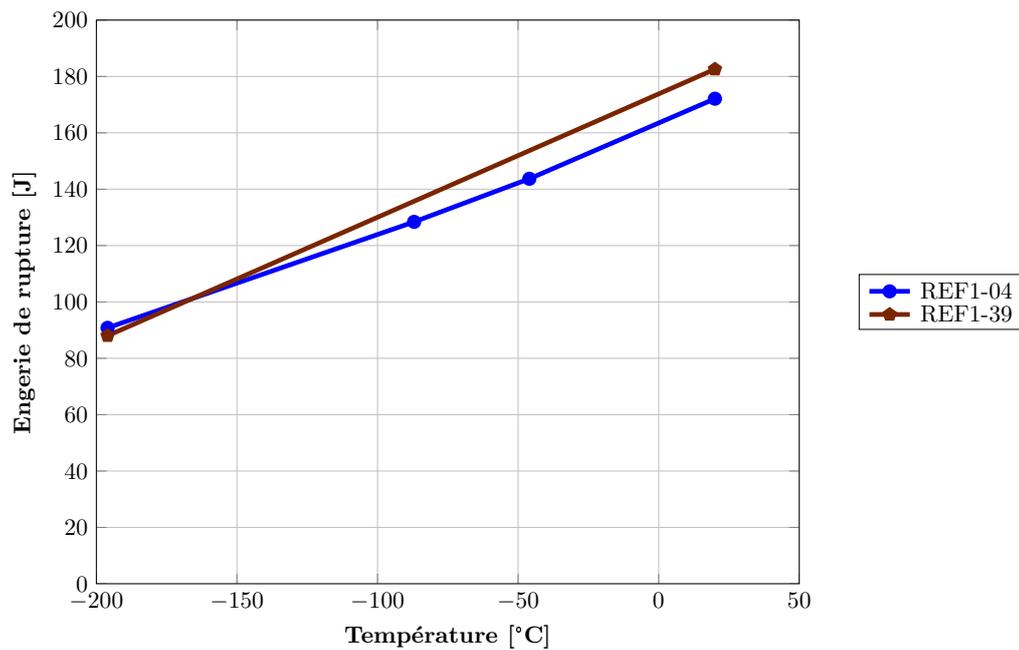


FIGURE 6.18 – Energie de rupture après compaction en fonction de la température avec (REF1-04) et sans (REF1-39) vibration de la poudre au remplissage du conteneur.

Malgré un taux d'oxygène plus élevé dû aux deux années de stockage entre la réalisation des deux conteneurs (comme vu au Chapitre 4) Tableau 6.11), le matériau réalisé avec la poudre non vibrée dans le conteneur présente des résultats de résilience un peu plus élevés que le conteneur qui a été vibré. Le plus faible taux de remplissage ne semble donc pas affecter les propriétés mécaniques en traction, ni, de façon inexplicée la résilience malgré un taux d'oxygène plus élevé.

6.5

Conclusion

La maîtrise de la densité de remplissage des conteneurs est un élément essentiel pour la réalisation de pièces au plus près de la forme finale ("Near net shape"). En effet, il a été montré que le taux de compaction de la préforme lors du cycle de CIC dépend du taux de remplissage du conteneur.

Les taux de remplissage les plus élevés étant obtenus par la réalisation d'un mélange de deux tailles de particules (40 % de 0-63 μm + 60 % de 250-500 μm avec un taux de remplissage de 75,7 %) , un modèle a été développé pour prédire la densité relative d'un mélange en fonction des granulométries mélangées. Il a été montré que ce modèle est prédictif. L'utilisation de la densité tassée relative permet de transposer ce modèle d'un alliage à un autre sous réserve que les granulométries des différentes classes soient identiques. Un décalage peut néanmoins être observé entre les valeurs des taux de compacions estimés à partir des densités relatives des mélanges de poudre et les valeurs mesurées sur la pièce après compaction. Le modèle est basé sur les mesures de densité de la poudre qui présentent une incertitude élevée. La propagation de ces incertitudes au sein du modèle engendre ce décalage entre le taux de compaction final estimé et celui mesuré sur pièce.

Il a été démontré que les propriétés mécaniques des pièces ne dépendent pas de la granulométrie de la poudre utilisée, à un taux d'oxygène constant (environs ≈ 200 ppm). Le taux d'oxygène reste néanmoins un paramètre important à surveiller. Ce dernier augmentant lorsque la taille des particules diminue, certains mélanges peuvent engendrer des taux très importants susceptibles de faire chuter l'énergie de rupture des pièces.

Il a été montré qu'un faible taux de remplissage du conteneur, obtenu sans vibration, n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques de la pièce réalisée. Néanmoins, une plus grande déformation de la pièce en cours de CIC que celle utilisée pour concevoir la forme du conteneur ne permettra pas la réalisation d'une pièce "near net shape". De plus, le risque d'inhomogénéité de densité relative, lorsque le taux de remplissage diminue, peut conduire à des distorsions non contrôlées.

7

INFLUENCE DU POST TRAITEMENT D'HYPERTREMPE

Ce chapitre présente l'influence du post traitement sur les propriétés des pièces réalisées par CIC.

Contents

| | | |
|-----|--|-----|
| 7.1 | Le traitement d'hypertrempe | 164 |
| 7.2 | Evolution des carbures au cours du traitement thermique. | 165 |
| 7.3 | Evolution de la porosité au cours du traitement d'hypertrempe. | 173 |
| 7.4 | Influence de l'hypertrempe sur la taille de grains | 179 |
| 7.5 | Influence de l'hypertrempe sur les propriétés mécaniques | 181 |
| 7.6 | Conclusion | 183 |

L'utilisation de pièces réalisées par CIC pour la réalisation de pièces critiques comme dans les secteurs Oil & Gas, aérospatiales ou nucléaires [1] impose le suivi d'un certain nombre de protocoles et normes. Ces dernières ont été définies et éprouvées au fil du temps pour des procédés traditionnels comme le forgeage. Un traitement thermique d'hypertrempe est réalisé sur les pièces en acier 316L forgé pour permettre une mise en solution, ainsi qu'un détentionnement du matériau. Pour répondre aux différentes normes, les pièces compactées sont traitées thermiquement dans les mêmes conditions que les pièces forgées pour un matériau donné. Ceci pose de nombreux problèmes de qualification du procédé, car de tels traitements ne sont pas sans effet sur la microstructure du matériau compacté et impactent donc ses propriétés mécaniques.

7.1 Le traitement d'hypertrempe

Le traitement d'hypertrempe est un traitement thermique de modification structurale qui est typiquement appliqué aux aciers inoxydables austénitiques comme le 316L. Il consiste en un maintien à haute température (1000 à 1300°C) suivi d'un refroidissement rapide [137]. Il permet d'obtenir une phase austénitique homogène à température ambiante en mettant en solution tous les éléments, notamment le carbone et l'azote ou des composés comme des carbures (M_7C_3 ou $M_{23}C_6$) ou des carbonitrides de chrome qui peuvent précipiter à basse température. Ces composés favorisent la corrosion intergranulaire en appauvrissant les joints de grains en chrome. Il est donc nécessaire de les remettre en solution pour assurer une bonne tenue mécanique et à la corrosion des pièces.

La phase austénitique des aciers inoxydables est stable à une température comprise entre 1000 et 1100°C en général. Un refroidissement rapide permet de conserver cette phase à la température ambiante. Différentes phases intermétalliques de type σ où χ peuvent se former dans les aciers austénitiques entre 600 et 1050°C, selon la vitesse de refroidissement.

La phase σ est un intermétallique à base de chrome et de molybdène qui se forme lors d'un refroidissement lent. Cette phase fragilise le matériau. Elle précipite lorsque la concentration en chrome est supérieure à 20 % massique [138].

La phase χ est une phase intermétallique à base de fer, de chrome et de molybdène qui contrairement à la phase σ n'est pas à l'état d'équilibre thermodynamique. Elle est généralement absorbée par la croissance de la phase σ . Cette phase précipite lorsque la concentration en chrome est supérieure à 15 % massique [139].

Ces phases se forment généralement à l'interface entre la phase ferritique δ et la phase austénitique γ lors de la transformation eutectoïde de la phase δ vers la phase γ [140].

Les phases χ et σ provoquent une diminution locale de la teneur en chrome et en molybdène, provoquant une diminution des propriétés du matériau en ductilité et ténacité et favorisant la corrosion intergranulaire. D'après Sassoulas [137] ce sont les phases les plus

stables jusqu'à 1050°C.

Pour assurer une bonne remise en solution du carbone et de l'azote, une température de traitement supérieur à 1050°C est nécessaire. Cependant, certaines compositions d'acier inoxydable favorisent la présence de la phase ferritique δ à partir de 1100°C qui augmente les risques de fragilisation du matériau. Dans le cas de l'acier inoxydable 316L, cette transition a lieu à 1250°C (cf diagramme d'équilibre du 316L du Chapitre 4 Figure 4.38). Cette phase correspond à la phase stable du fer qui présente une structure cubique centrée à cette température.

Ne pouvant empêcher la présence de variations locales de la composition (nodules présents dans la matière), la plage de température permettant la remise en solution du carbone et la stabilisation de la phase austénitique s'étend de 1050°C à 1100°C. Les conditions d'hypertrempe retenues sont un maintien de 2h à 1070°C à l'air, suivi d'un refroidissement par tempe à l'eau.

7.2

Evolution des carbures au cours du traitement thermique.

Comme vu précédemment dans le Chapitre 5, des carbures de chrome de type $Cr_{23}C_6$ se forment au cours du cycle de compaction et sont présents dans la pièce finale. L'intérêt du traitement d'hypertrempe étant la remise en solution de ces carbures, différentes analyses ont été réalisées suite au traitement thermique.

La cartographie des phases réalisée sur un échantillon REF1-04 après traitement thermique (Figures 7.1 et 7.2 et Tableau 7.1) montrent que le matériau à une phase austénitique avec des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ au niveau des joints de grains et sur les joints de macles.

TABLE 7.1 – Proportions de phases par analyse EBSD de l'échantillon REF1-04 après traitement thermique.

| | Phase | REF1-04 après hypertrempe |
|--|--------------|---------------------------|
| | Austénite | 99,1 % |
| | Alpha/Delta | 0,14 % |
| | $Cr_{23}C_6$ | 0,559 % |

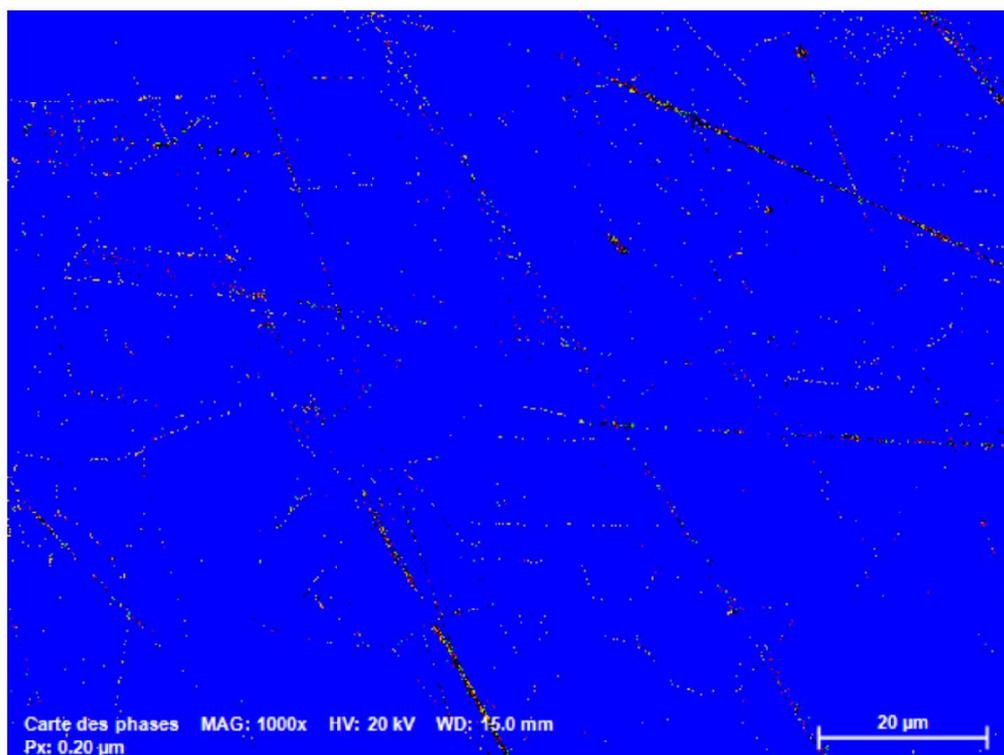


FIGURE 7.1 – Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon REF1-04 après traitement thermique.

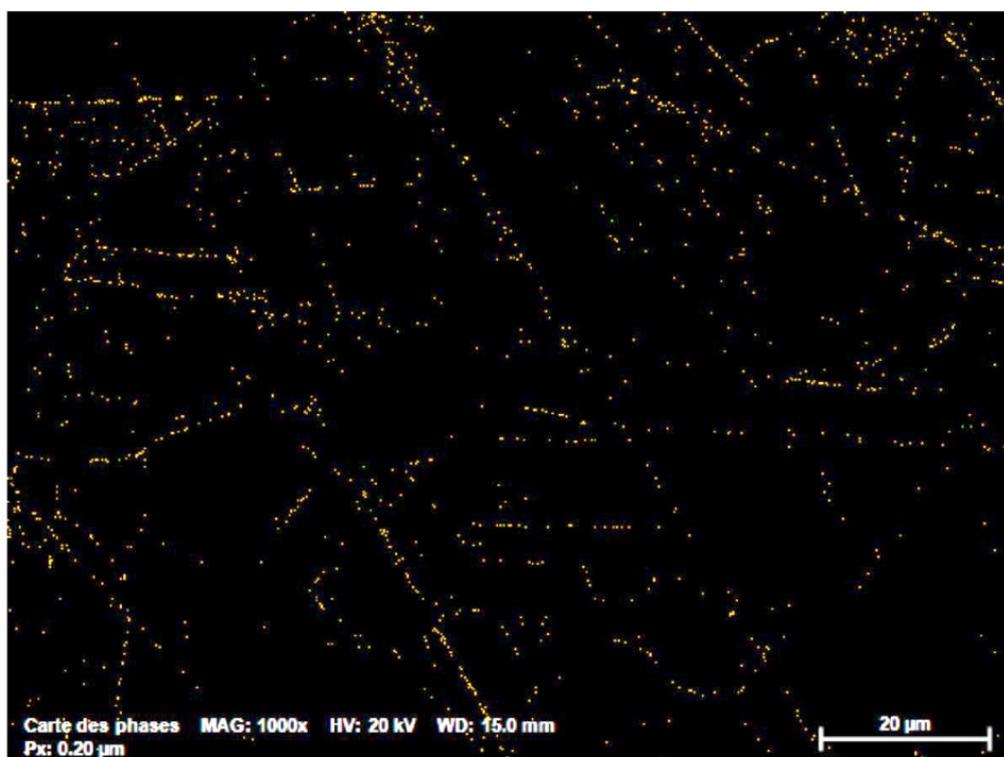


FIGURE 7.2 – Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon REF1-04 après traitement thermique sans la phase austénitique.

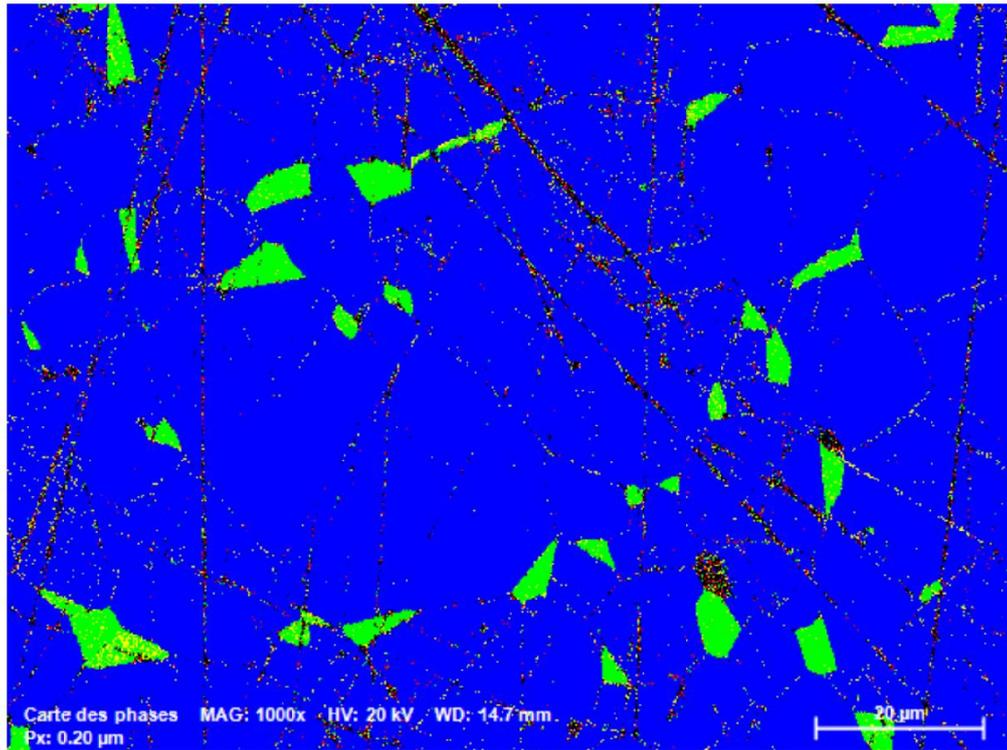


FIGURE 7.3 – Cartographie des phases par analyse EBSD du matériau REF1-19 (lot Lermps) après traitement thermique.

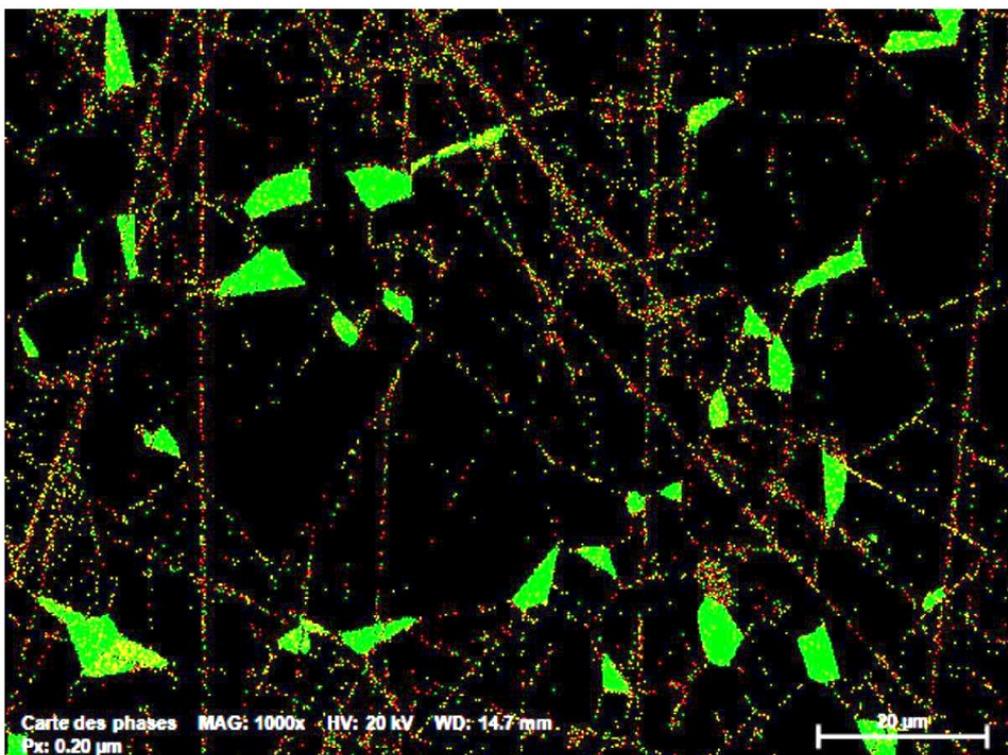


FIGURE 7.4 – Cartographie des phases par analyse EBSD du matériau REF1-19 (lot Lermps) après traitement thermique sans la phase austénitique.

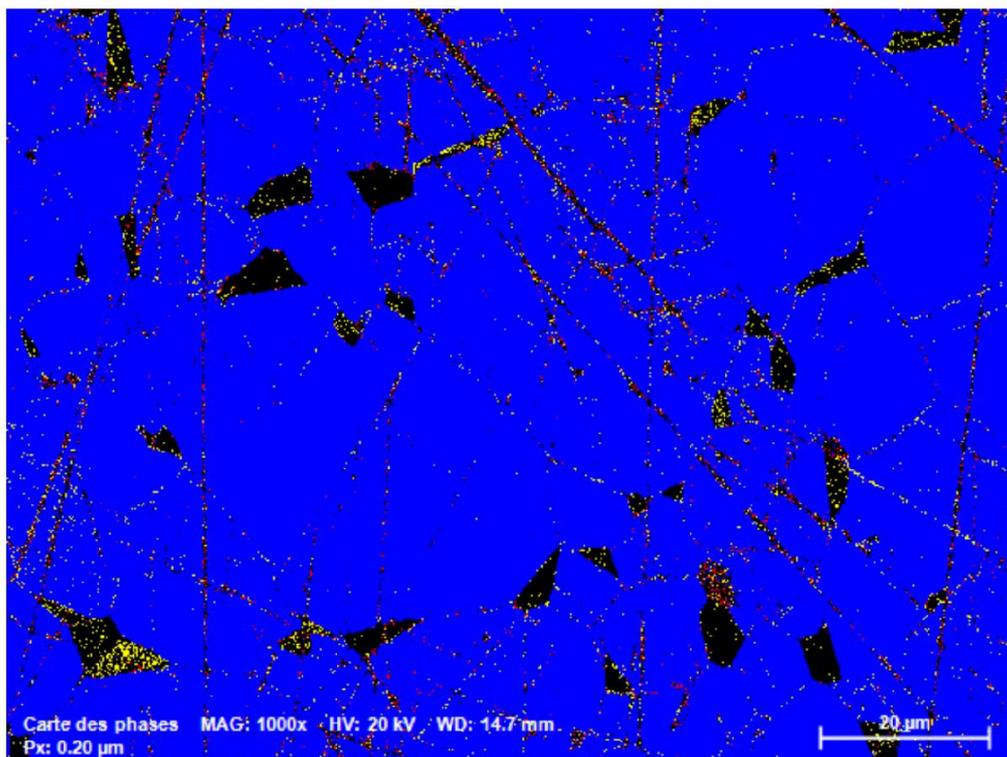


FIGURE 7.5 – Cartographie des phases par analyse EBSD du matériau REF1-19 (lot Lermps) après traitement thermique sans la phase ferritique.

On remarque que sur la cartographie des phases de l'analyse EBSD du matériau REF1-19 (lot Lermps), la phase δ est encore présente après le cycle de compaction et le traitement d'hypertrempe (Tableau 7.2 et Figure 7.3 et 7.4). Il est à noter que la cartographie réalisée sans la phase ferritique met en évidence la présence de carbure de chrome au niveau des joints de macles et grains, mais aussi au sein de certains grains de ferrite (Figure 7.5).

TABLE 7.2 – Résultats d'analyse EBSD du conteneur REF1-19 après traitement thermique.

| | Phase | REF1-19 |
|--|--------------|---------|
| | Austénite | 92,9 % |
| | Alpha/Delta | 4,34 % |
| | $Cr_{23}C_6$ | 1,71% |

Les cartographies des phases réalisées par EBSD sur l'échantillon REF1-38 (mélange de poudre 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %)) avant et après le traitement d'hypertrempe montrent la présence de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ au niveau des joints de macles et joints de grains (Figures 7.6 et 7.7 et Tableau 7.3). Le traitement d'hypertrempe ne semble donc pas avoir d'influence sur les carbures de chrome.

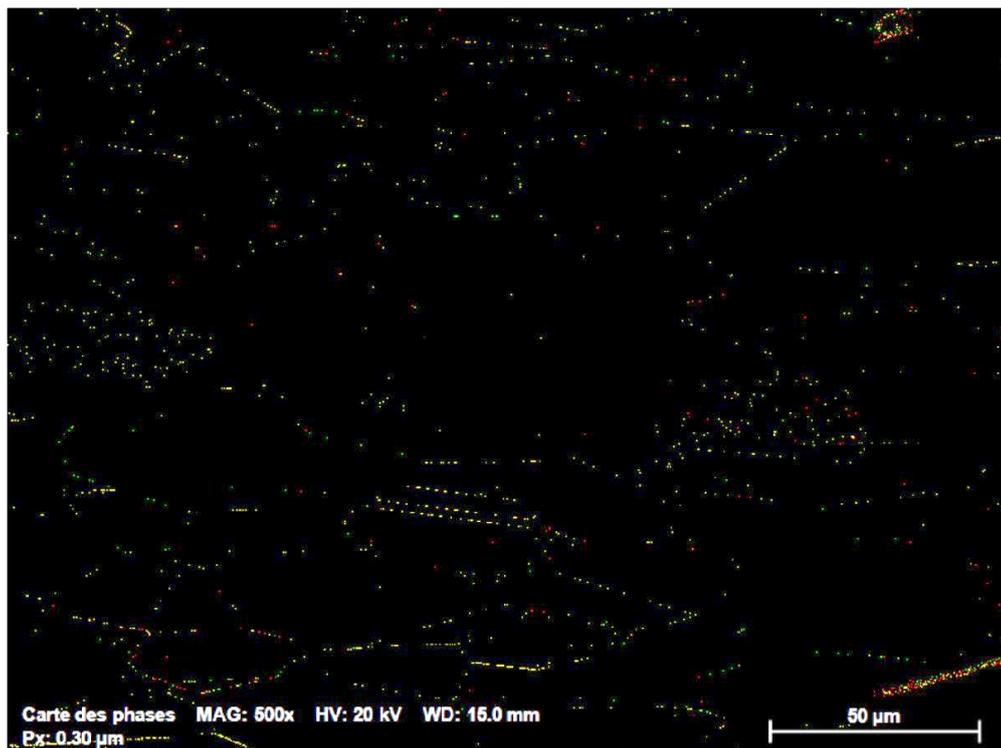


FIGURE 7.6 – Cartographie EBSD des carbures dans le matériau compacté REF1-38 avant traitement thermique avec masquage de l'austénite.

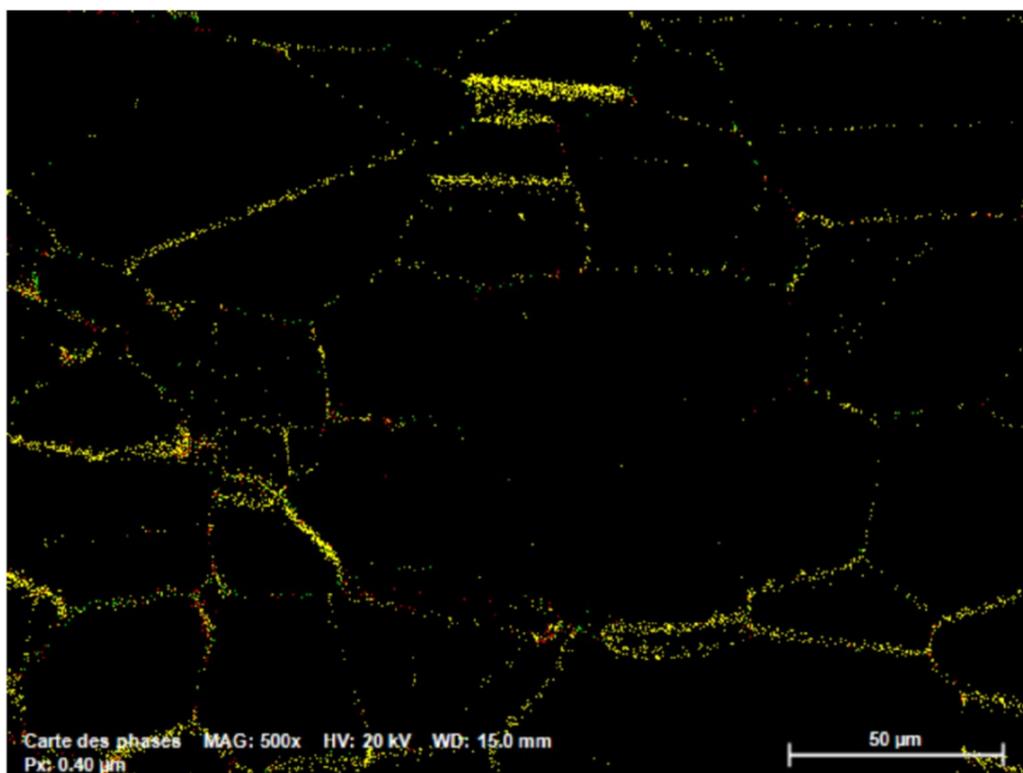


FIGURE 7.7 – Cartographie EBSD du matériau REF1-38 après traitement thermique avec masquage de l'austénite.

TABLE 7.3 – Proportions des phases présentes sur les analyses EBSD de l'échantillon REF1-38.

| | Phase | Avant TTH | Après TTH |
|--|--------------|-----------|-----------|
| | Austénite | 99,7 % | 98,3 % |
| | $Cr_{23}C_6$ | 0,27 % | 1,42 % |

Pour compléter ces résultats, des analyses XPS, DRX et par spectroscopie Raman ont été réalisés. Du carbone a pu être observé sur les spectres d'analyses XPS. La position du pic C1s (283,8 eV) correspond à la présence de carbures dans l'échantillon [100].

Les analyses montrent la présence d'oxygène et de composés $Fe2p$, $Cr2p$ et $Fe3p$ sur les échantillons. Ils sont caractéristiques de la présence d'oxyde de fer et de chrome. Une attention particulière doit être portée concernant la préparation métallographique. En effet, l'analyse XPS n'ayant pu être réalisée directement après la préparation métallographique de l'échantillon, une couche de passivation s'est formée en surface de l'échantillon comme démontré par analyses MET au Chapitre 5.

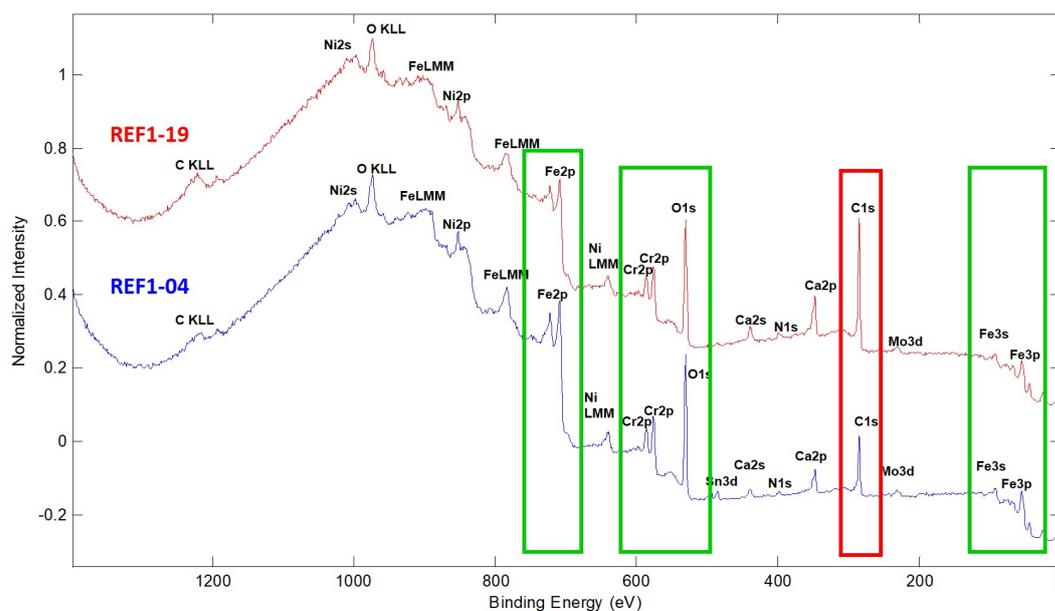


FIGURE 7.8 – Analyse XPS des matériaux REF1-04 (Carpenter) et REF1-19 (Lermps) après hypertrempe.

L'analyse DRX des matériaux REF1-04 et REF1-19 après hypertrempe (Figure 7.9) montre la présence d'un pic peu marqué à $\approx 46^\circ$ et un deuxième à $50,5^\circ$. D'après les travaux de Fabas et al. [141], ces pics correspondent à la présence de carbures. Cependant, aux vues de l'intensité des pics, ces composés semblent être présents en faible quantité dans l'alliage.

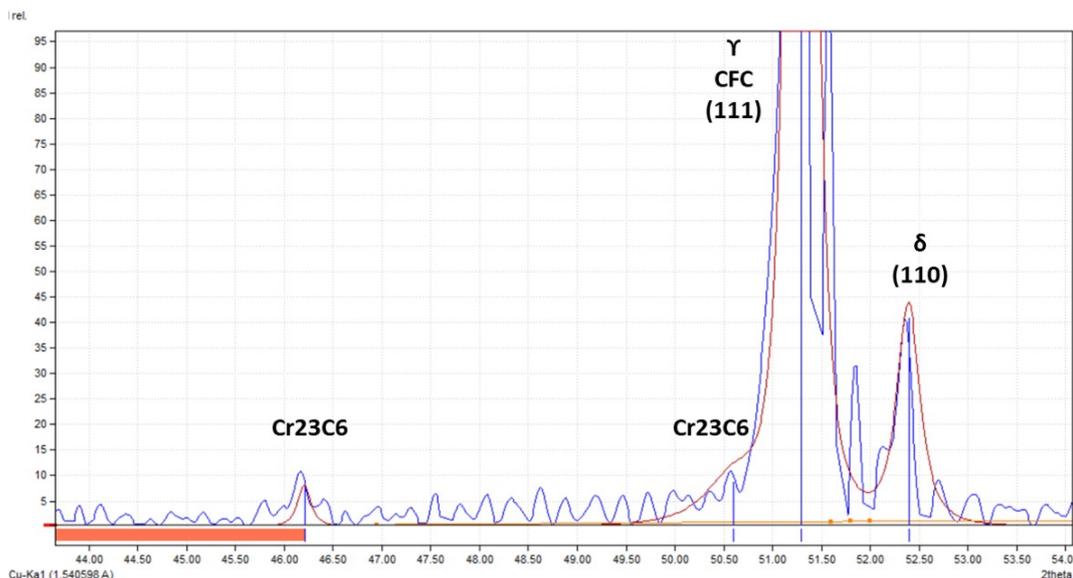


FIGURE 7.9 – Analyse DRX du matériau REF1-19 (Lermps) après hypertrempe, pics de faibles intensités.

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur le matériau REF1-04 après le traitement d'hypertrempe et sont présentées sur la Figure 7.10 et le Tableau 7.4.

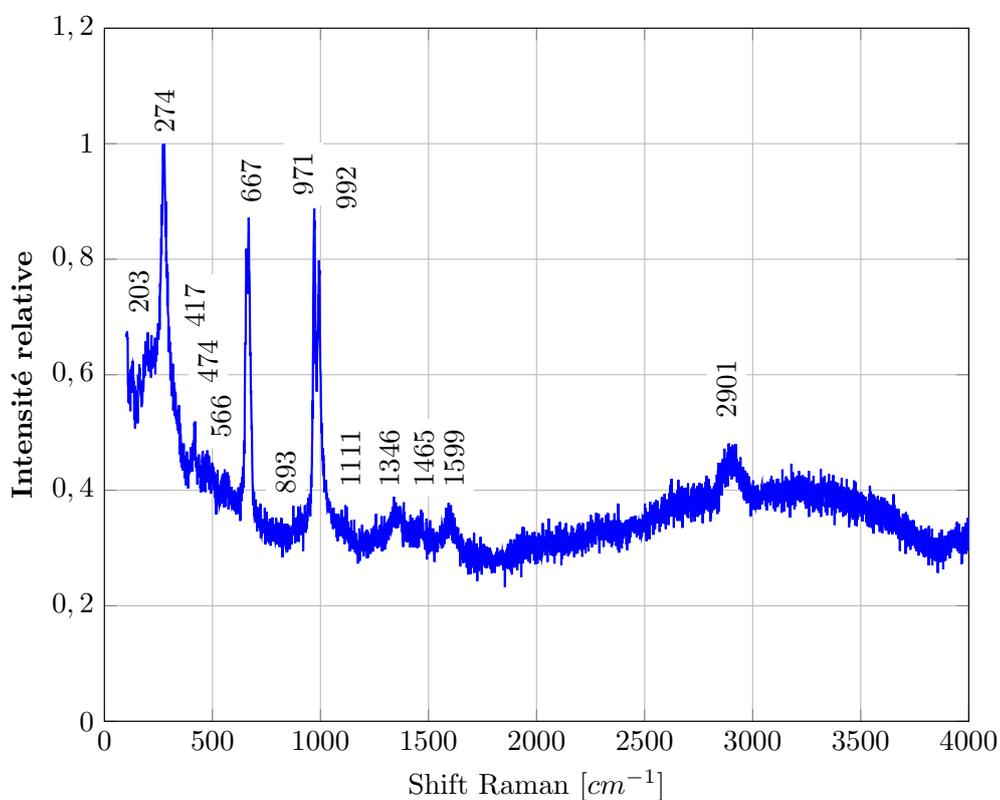


FIGURE 7.10 – Analyse Raman du matériau REF1-04 après hypertrempe.

TABLE 7.4 – Résultats d'analyses Raman du matériau REF1-04 après hypertrempe.

| Composés | Pics mesurés [cm^{-1}] | Positions des pics littérature [cm^{-1}] | Sources |
|-------------------------------------|-------------------------------|---|------------|
| <i>FeS</i> | 203 | - | [120] |
| | - | 254 | |
| | <u>274</u> | <u>298</u> | |
| <i>MnS</i> | - | 221 | [121] |
| | <u>274</u> | <u>288</u> | |
| | 474 | 473 | |
| <i>(Mn, Fe)SiO₃</i> | 417 | 418 | [122–124] |
| | - | 508 | |
| | <u>566</u> | <u>567</u> | |
| | <u>667</u> | <u>668</u> | |
| | 893 | 881 | |
| | - | 918 | |
| | <u>971</u> | <u>975</u> | |
| | <u>992</u> | <u>994</u> | |
| | 1111 | 1050 | |
| <i>Cr₂₃C₆</i> | <u>1346</u> | <u>1340</u> | [130, 142] |
| | <u>1465</u> | <u>1450</u> | |
| | <u>1599</u> | <u>1570</u> | |
| | <u>2901</u> | <u>2950</u> | |
| | | | |

L'analyse par spectroscopie Raman d'un échantillon issu du conteneur REF-04 après traitement thermique met en évidence la présence des différents composés déjà repérés en fin de cycle de compaction au Chapitre 5. Le sulfure de fer est toujours présent, accompagné de *(Mn, Fe)SiO₃* comme le montrent la Figure 7.10 et le Tableau 7.4.

L'analyse du carbone par spectroscopie Raman met en évidence la présence de plusieurs bandes (pic) de réponses. Une bande G (1599 cm^{-1}) qui correspond au mode vibratoire de la structure organisé du carbone et une bande D ($1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) produite par des défauts dans la microstructure. Les trois premiers pics (bande G, D et le pic intercalé entre les deux) correspondent au carbure de chrome [130].

Le pic observé à 2901 cm^{-1} correspond à une bande D du carbone. L'absence de la bande G directement associée, indique que le carbone présent n'est pas sous forme de composé carbone-carbone. Le pic à 2901 cm^{-1} peut donc être associé à la présence du carbure de chrome.

Les matériaux REF1-04, REF1-38 et REF1-19 ont été compactés en utilisant les mêmes paramètres (1200°C, 1020 bar) et ont subi également un traitement d'hypertrempe identique (mise en solution à 1100°C pendant 2h puis trempe à l'eau). Ces traitements permettent la remise en solution des différentes phases et carbures initialement présents dans la poudre. Les résultats montrent que du carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ est encore présent dans le matériau après le traitement thermique. Cela a déjà été observé sur des échantillons de 316L, mais après déformation à froid [143, 144].

Ce phénomène serait dû à un gradient de composition en carbone et en chrome entre les carbures et la matrice environnante. Ceci limiterait le phénomène de diffusion des éléments à l'interface [145, 146]. Comme présenté au Chapitre 5, pour rappel, le carbone n'est présent qu'en surface des particules de poudre, en périphérie de la couche d'oxyde. Ainsi, durant le cycle de compaction, le carbone semble être bloqué dans les interstices entre les particules de poudres et comme il est entouré d'oxydes, une faible quantité de carbone va alors pouvoir diffuser dans la matrice, favorisant ainsi la stabilisation à haute température de carbures.

Il est à noter que le matériau REF1-19 possède encore une phase ferritique après l'hypertrempe. Cette dernière étant déjà présente dans la poudre (Chapitre 4), les différents traitements n'ont donc pas eu d'effet sur le matériau.

Ces résultats montrent que le traitement d'hypertrempe ne permet pas la remise en solution des carbures de chrome et de la phase δ dans l'acier inoxydable 316L compacté. Ces derniers étant déjà présents dans le matériau en fin de compaction, le procédé de CIC provoque leurs stabilisations.

Une adaptation du traitement d'hypertrempe sera donc nécessaire pour les pièces issues de compaction isostatique à chaud comme une augmentation de la température de mise en solution et/ou une augmentation du temps de traitement.

7.3**Evolution de la porosité au cours du traitement d'hypertrempe.**

Le principe de la CIC étant de fermer toute porosité en maintenant l'échantillon à haute température sous haute pression, l'application ultérieure d'un traitement thermique à haute température sans application de pression, comme c'est le cas pour l'hypertrempe, est susceptible de faire croître des pores résiduels s'ils contiennent du gaz non dissout. Une analyse de la densité de cavités présentes sur les échantillons après préparation métallurgique a été réalisée sur différents échantillons avant et après traitement thermique. Comme le montre la Figure 7.12, le taux de porosité est multiplié par un facteur 2,5 à 5 lors du traitement thermique.

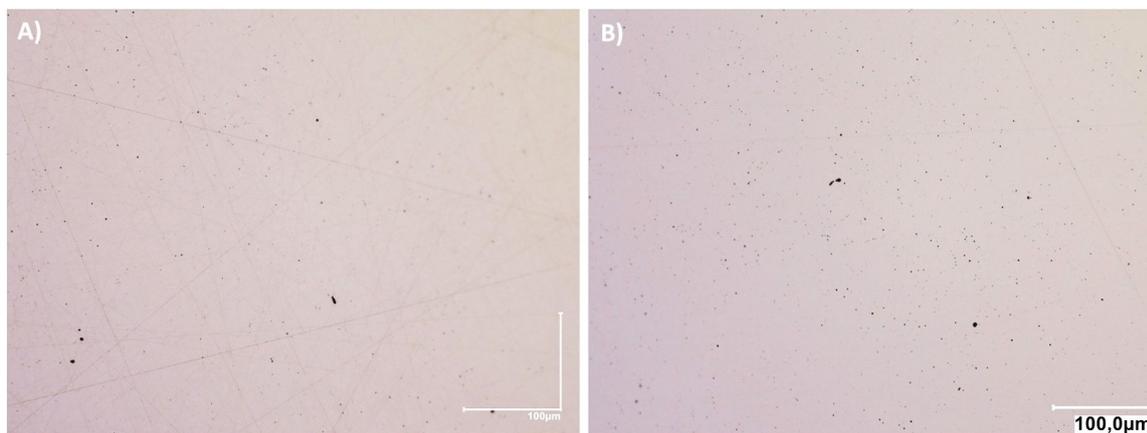


FIGURE 7.11 – Micrographie matériau REF1-38 A) avant traitement thermique ; B) après hypertrempe.

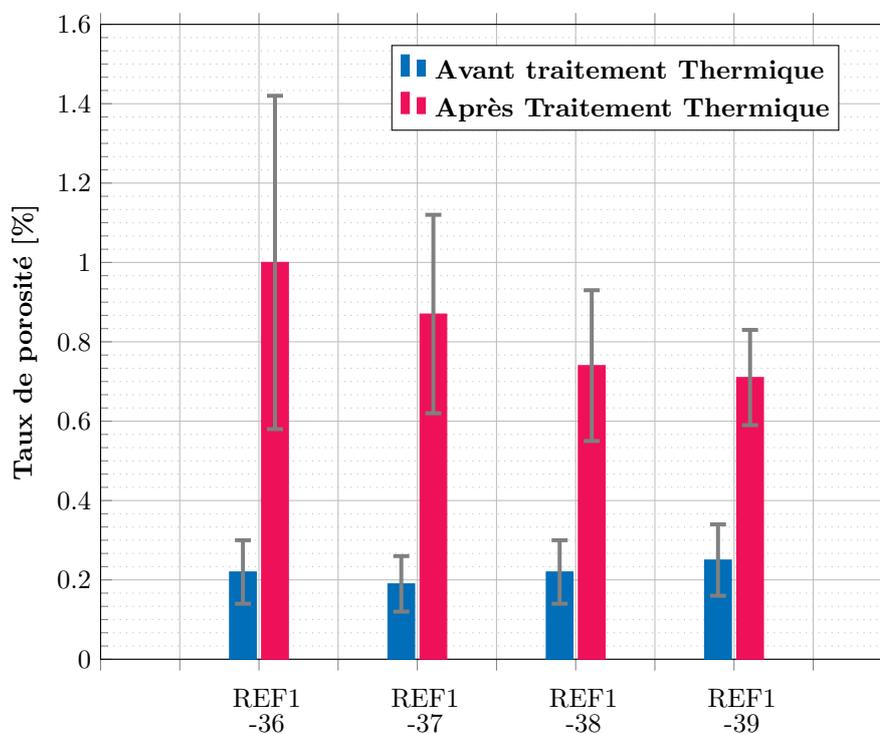


FIGURE 7.12 – Taux de porosité sur pièce avant et après l'hypertrempe.

Un modèle a été conçu par l'équipe du laboratoire pour essayer de comprendre le phénomène. Une loi de fluage a été appliquée sur une sphère creuse. La sphère est soumise aux conditions d'un cycle standard de compaction puis aux conditions de l'hypertrempe. Elle contient initialement du gaz dont on néglige la dissolution possible dans la matière.

La sphère est de rayon interne a soumis à la pression interne P_a est externe b soumis à la pression appliquée P (pression du cycle de CIC).

La loi de comportement utilisée est la loi de Norton :

$$\dot{\epsilon}_{\acute{e}q} = A(T)\sigma_{\acute{e}q}^n \quad (7.1)$$

Avec :

- $\dot{\epsilon}_{\acute{e}q}$: la vitesse de déformation équivalente.
- $\sigma_{\acute{e}q}$: la contrainte équivalente de Von Mises.
- $A(T)$: un paramètre matériau suivant une loi d'Arrhenius soumis à des pressions isostatiques qui dépend de la température.

Les paramètres utilisés pour le 316L sont issus d'un projet FUI (projet HIPPI) et ont été fournis par le CEA LITEN.

L'objet d'étude étant une sphère, le champ de vitesse est radial et ne dépend que de r :

$$\vec{v} = v(r)\vec{e}_r \Rightarrow \dot{\epsilon}_r = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\epsilon}_\theta = \dot{\epsilon}_\varphi = \frac{v}{r} \quad (7.2)$$

La conservation du volume conduit à :

$$Tr(\dot{\bar{\epsilon}}) = div\vec{v} = 0 = \frac{dv}{dr} + 2\frac{v}{r} \quad (7.3)$$

dont la solution générale est :

$$\Rightarrow v = -\frac{\lambda}{r^2} \quad (7.4)$$

Avec $\lambda > 0$ puisque le champ de vitesse est centripète.

L'épaississement de la paroi de la sphère se traduit par :

$$\dot{\epsilon}_r = 2\frac{\lambda}{r^3} > 0 \quad (7.5)$$

Le rétrécissement de la sphère se traduit par :

$$\dot{\epsilon}_\theta = \dot{\epsilon}_\varphi = -\frac{\lambda}{r^3} < 0 \quad (7.6)$$

$$\Rightarrow \dot{\epsilon}_{\acute{e}q} = \sqrt{\frac{2}{3} \sum_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}^2} = \sqrt{\frac{2}{3} \left(\dot{\epsilon}_r^2 + \frac{\dot{\epsilon}_r^2}{4} + \frac{\dot{\epsilon}_r^2}{4} \right)} = \dot{\epsilon}_r = 2\frac{\lambda}{r^3} \quad (7.7)$$

D'après la loi d'écoulement plastique (corps de Von Mises) il y a proportionnalité entre le tenseur des vitesses de déformation et le déviateur des contraintes \bar{s} ($= \bar{\sigma} - \sigma_m \bar{I}d$ avec $\sigma_m = \frac{Tr(\bar{\sigma})}{3}$)

$$\bar{s} = \alpha \dot{\bar{\varepsilon}} \quad \alpha > 0 \quad \Rightarrow \quad s_r = -2s_\theta = -2s_\varphi \quad (7.8)$$

$$\Rightarrow \quad \sigma_{\acute{e}q} = \sqrt{\frac{3}{2} \sum s_{ij}^2} = \sqrt{\frac{3}{2} \left(\dot{s}_r^2 + \frac{\dot{s}_r^2}{4} + \frac{\dot{s}_r^2}{4} \right)} = \frac{3}{2} s_r \quad (7.9)$$

$$\Rightarrow \quad s_r = \frac{2}{3} \sigma_{\acute{e}q} \quad (7.10)$$

Les équations 7.1 et 7.7 permettent alors d'écrire :

$$\Rightarrow \quad s_r = \frac{2}{3} \left(\frac{\dot{\varepsilon}_{\acute{e}q}}{A} \right)^{1/n} = \frac{2}{3} \left(\frac{2\lambda}{Ar^3} \right)^{1/n} > 0 \quad (7.11)$$

L'équation d'équilibre permet de déterminer σ_r :

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{2s_r - s_\theta - s_\varphi}{r} = 0 \quad (7.12)$$

D'après les équations 7.8 et 7.11

$$\Rightarrow \quad \frac{d\sigma_r}{dr} = -3 \frac{s_r}{r} = -\frac{2}{r} \left(\frac{2\lambda}{Ar^3} \right)^{1/n} \quad (7.13)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d\sigma_r}{dr} = -2 \left(\frac{2\lambda}{A} \right)^{1/n} r^{-3/n-1} \quad (7.14)$$

$$\Rightarrow \quad \sigma_r = -2 \left(\frac{2\lambda}{A} \right)^{1/n} \left(-\frac{n}{3} \right) r^{-3/n} + \mu \quad (7.15)$$

$$\Rightarrow \quad \sigma_r = \frac{2n}{3} \left(\frac{2\lambda}{A} \right)^{1/n} \frac{1}{r^{3/n}} + \mu \quad (7.16)$$

où μ est une constante.

L'application des conditions aux limites donne :

— en b :

$$\sigma_r(r = b) = -P \quad \Rightarrow \quad \sigma_r = -P + \frac{2n}{3} \left(\frac{2\lambda}{A} \right)^{1/n} \left[\frac{1}{r^{3/n}} - \frac{1}{b^{3/n}} \right] \quad (7.17)$$

— en a :

$$\sigma_r(r = a) = -P_a \quad \Rightarrow \quad -P_a = -P + \frac{2n}{3} \left(\frac{2\lambda}{A} \right)^{1/n} \left[\frac{1}{a^{3/n}} - \frac{1}{b^{3/n}} \right] \quad (7.18)$$

$$\Rightarrow \quad \lambda = \frac{Aa^3b^3}{2} \left[\frac{3(P - P_a)}{2n(b^{3/n} - a^{3/n})} \right]^n \quad (7.19)$$

Il est alors possible de déterminer l'évolution des dimensions de la sphère :

$$\dot{a} = \dot{\varepsilon}_r(a) = -\frac{\lambda}{a^2} \quad \dot{b} = \dot{\varepsilon}_r(b) = -\frac{\lambda}{b^2} \quad (7.20)$$

L'évolution des dimensions de la sphère peut être simplement simulée à l'aide d'un tableau en appliquant la méthode d'Euler où le temps est discrétisé avec un pas Δt .

$$a(t + \Delta t) = a(t) + \dot{a}(t)\Delta t \quad b(t + \Delta t) = b(t) + \dot{b}(t)\Delta t \quad (7.21)$$

L'évolution de la pression interne (à quantité de gaz emprisonné constant) est donnée par :

$$\frac{PV}{T} = C^{te} \Rightarrow \frac{P_a a^3}{T} = \frac{P_{a_0} a_0^3}{T_0} \Rightarrow P_a = P_{a_0} \frac{a_0^3 T}{a^3 T_0} \quad (7.22)$$

P_{a_0} est la pression initiale prise égale à la pression de tirage au vide des conteneurs.

L'évolution de la porosité est alors donnée par :

$$porosité = \frac{a^3}{b^3} \quad (7.23)$$

Le résultat est indépendant des dimensions choisies pour la sphère, $(a_0/b_0)^3$ est pris égal à la densité relative au remplissage.

La dimension initiale de la sphère est donnée par la densité relative atteinte dans le conteneur REF1-38 au remplissage (75,73 %), et la pression initiale dans la sphère est de 35 *mbar*. Cette valeur de pression correspond à la capacité de pompage de la pompe utilisée pour la mise au vide du conteneur REF1-38 avant compaction.

L'application du modèle permet d'obtenir le graphique de la Figure 7.13. On constate que pendant la CIC, la porosité tend vers une valeur non nulle due à un équilibre entre la pression appliquée et la pression interne qui atteint 980 bar. D'après le modèle, les pores résiduels sont soumis à une pression interne de 200 bar après CIC et refroidissement. L'application

du traitement d'hypertrempe à haute température $T=1070^{\circ}\text{C}$ va permettre à nouveau à la matière de fluer, conduisant au gonflement de la sphère sous l'effet de la pression interne. Celle-ci est ensuite relaxée au cours du traitement.

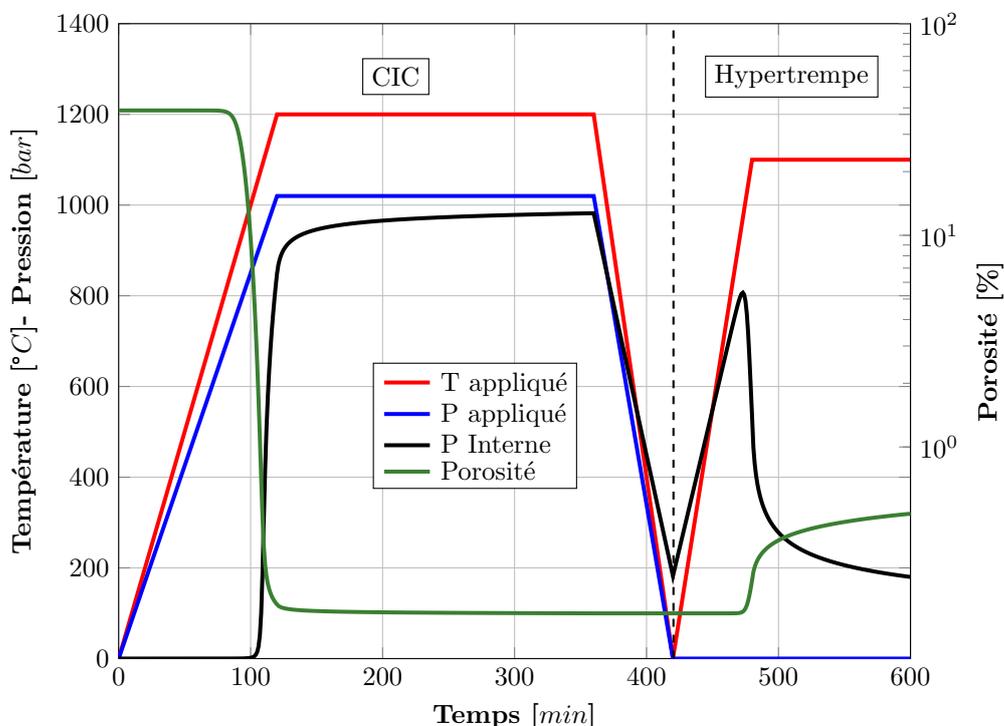


FIGURE 7.13 – Application des conditions de compaction et de traitement thermique au fluage d'une sphère creuse. Les conditions sont celles utilisées pour le conteneur REF1-38.

D'après le modèle de fluage, le taux de porosité lors du traitement thermique est multiplié par 3. L'augmentation du taux de cavité observée sur les pièces lors du traitement thermique semble donc due au phénomène de fluage et au gaz emprisonné, même après tirage au vide.

Le modèle a été confronté au taux de porosité mesuré sur plusieurs échantillons de poudre compactés provenant du même conteneur (REF1-38) et qui ont subi des traitements d'hypertrempe de durées différentes. Les échantillons ont tous été chauffés à 1080°C en 1h. Ils ont ensuite été maintenus à cette température pendant différentes durées avant d'être retirés du four et refroidis par trempe à l'eau.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.5. Le taux de porosité est multiplié par un facteur supérieur à 2 entre l'échantillon qui a été porté à 1080°C et refroidit et celui qui est resté 2h à 1080°C .

En superposant les mesures de taux de porosité et le modèle, on remarque que les valeurs mesurées suivent le modèle de prédiction (Figure 7.14), ce qui confirme que l'augmentation du taux de porosité dans la matière lors du traitement thermique est due au phénomène de fluage et une relaxation du matériau du fait de la pression résiduelle dans les pores après CIC.

TABLE 7.5 – Durée du traitement thermique et taux de porosité associée.

| Temps de maintien à 1080°C [min] | Taux de porosité mesuré [%] |
|----------------------------------|-----------------------------|
| 0 | 0,20 |
| 5 | 0,21 |
| 10 | 0,21 |
| 15 | 0,29 |
| 20 | 0,37 |
| 30 | 0,38 |
| 60 | 0,39 |
| 120 | 0,45 |

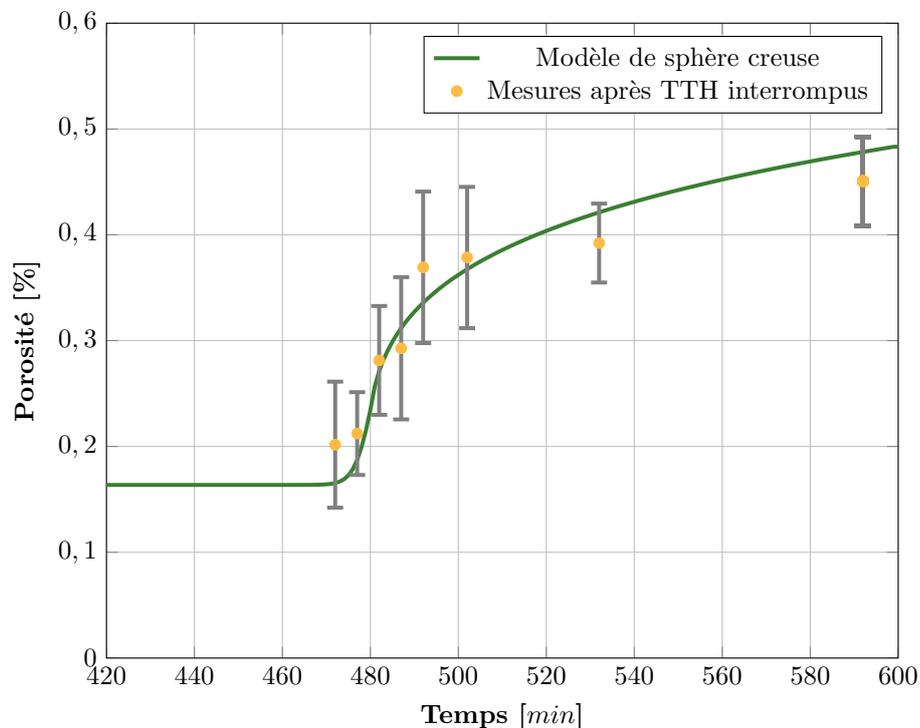


FIGURE 7.14 – Comparaison du taux de porosité mesuré en fonction de la durée du traitement thermique d'hypertrempe et le modèle de prédiction.

7.4

Influence de l'hypertrempe sur la taille de grains

Comme évoqué précédemment, le traitement thermique permet une homogénéisation des phases du matériau. Cette homogénéisation est due à une évolution de la microstructure de la pièce lors du traitement. Les tailles de grains de différentes pièces ont donc été analysées avant et après traitement thermique pour voir l'influence de ce dernier sur la microstructure.

Les variations de tailles de grains qui peuvent être observées sur les échantillons avant et après traitement thermique sont inférieures aux incertitudes de mesures établies par la

TABLE 7.6 – Influence du traitement thermique d'hypertrempe après CIC sur la taille de grains.

| Matériau | Granulométrie de la poudre [μm] | Tailles de grains avant TTH | | Tailles de grains après TTH | |
|----------|---|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| | | [μm] | ASTM $\pm 0,5$ | [μm] | ASTM $\pm 0,5$ |
| REF1-36 | 63-75 μm (60 %) + 250-500 μm (40 %) | 58,5 \pm 10,2 | 4,9 | 48,9 \pm 8,5 | 5,42 |
| REF1-37 | 75-125 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) | 58,8 \pm 10,2 | 4,89 | 51,8 \pm 9,0 | 5,26 |
| REF1-38 | 0-63 μm (40 %) + 250-500 μm (60 %) | 53,3 \pm 9,3 | 5,15 | 63,2 \pm 11,0 | 4,68 |
| REF1-39 | 0-500 μm | 55,9 \pm 9,7 | 5,03 | 56,2 \pm 9,8 | 5,02 |
| REF1-43 | 0-500 μm | 48,55 \pm 8,5 | 5,44 | 53,39 \pm 9,3 | 5,17 |

norme avec la méthode d'analyse de taille de grains utilisée (Tableau 7.6). Le traitement d'hypertrempe ne semble donc pas modifier la taille des grains des pièces issues de compaction isostatique à chaud dans les conditions présentées précédemment.

Les mesures de taille de grains entre le matériau A&D compacté et les matériaux REF1-04 et REF1-19 traités thermiquement, réalisés au Chapitre 5 peuvent donc être comparées (Tableau 7.7).

TABLE 7.7 – Tailles de grains mesurées par EBSD.

| Matériaux | Lots | Taille de grains initiale dans les particule de poudre [μm] | Taille de grains finale sur pièce [μm] |
|--------------------|-----------|--|---|
| A&D après CIC | A&D | 19,8 | 21,9 |
| REF1-04 hypertempé | Carpenter | 15,7 | 47,2 |
| REF1-19 hypertempé | Lermps | 5,8 | 10,8 |

Comme le montre le Tableau 7.7, la taille de grains des particules de poudre ne semble pas avoir d'influence sur la taille de grains finale de pièce. En, effet, les lots de poudre Carpenter et Aubert & Duval ont une taille de grains très proche l'une de l'autre alors que les matériaux frittés issus de ces poudres ont une taille de grains très différente.

Comme le rappelle le Tableau 7.8, les trois lots de poudres en sortie d'atomisation présentent différentes proportions de plusieurs phases.

D'après les résultats de ces deux Tableaux (7.7 et 7.8), la taille de grains du matériau final augmente lorsque la proportion de ferrite dans le matériau précurseur diminue.

TABLE 7.8 – Proportions des différentes phases présentes dans la poudre (analyse EBSD).

| Lots de poudre | Phases | |
|----------------|-----------|-------------|
| | Austénite | Alpha/Delta |
| Carpenter | 100 % | 0,01 % |
| A&D | 95,8 % | 4,18 % |
| Lermps | 54,6 % | 45,4 % |

7.5

Influence de l'hypertrempe sur les propriétés mécaniques

Des essais de traction et de résilience ont été réalisés sur des échantillons issus du conteneur REF1-43 avant et après le traitement d'hypertrempe. Ce conteneur a été rempli avec de la poudre du lot Carpenter ayant une granulométrie 0-500 μm . Cet essai reprend les mêmes conditions que pour le conteneur REF1-04 afin de permettre la comparaison avec ce conteneur de référence pour lequel les propriétés mécaniques n'avaient pas été mesurées avant traitement thermique.

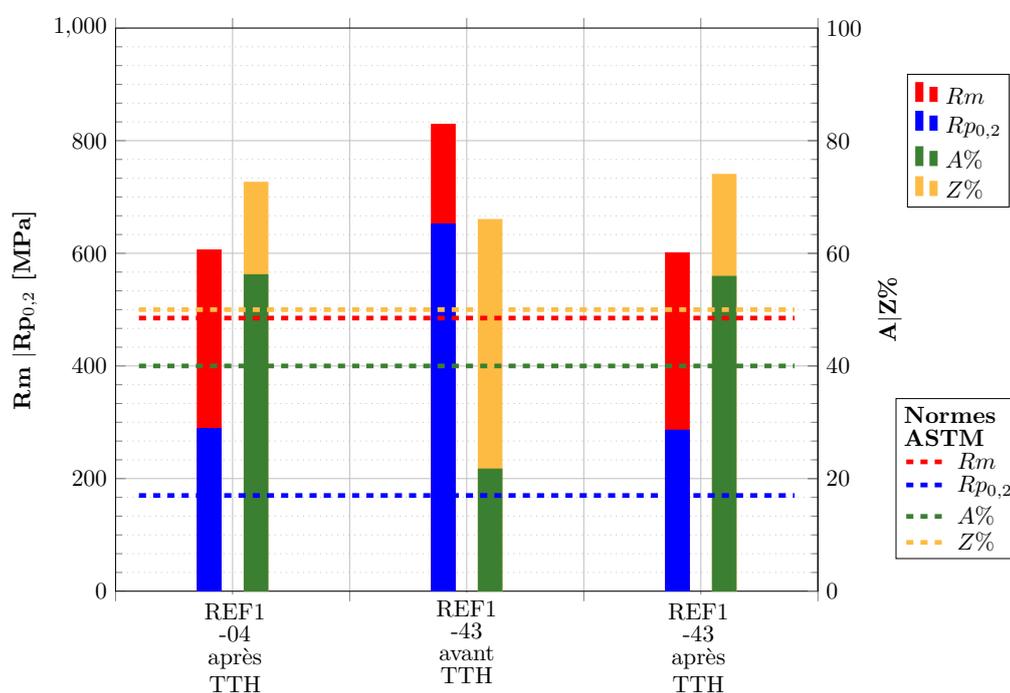


FIGURE 7.15 – Influence du traitement d'hypertrempe sur le comportement en traction du 316L élaboré par CIC (lot Carpenter).

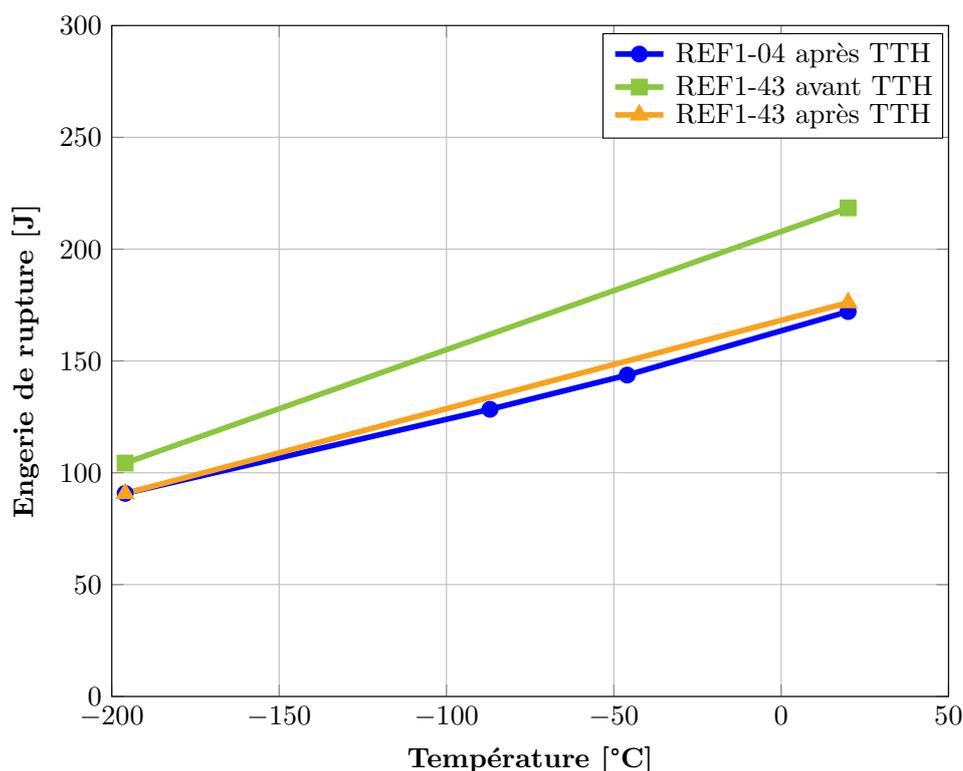


FIGURE 7.16 – Influence du traitement d'hypertrempe sur l'énergie de rupture par choc du 316L élaboré par CIC (lot Carpenter).

Les résultats de traction (Figure 7.15) et de résilience (Figure 7.16) montrent que la pièce avant traitement thermique présente une résistance mécanique beaucoup plus élevée, associée à une perte de ductilité, l'allongement à la rupture ne répondant pas aux attentes de la norme.

Le traitement d'hypertrempe homogénéise les propriétés mécaniques des pièces. En effet, les matériaux REF1-04 et REF-43 présentent des propriétés mécaniques similaires après le traitement thermique. Ceci peut expliquer que peu de variations ont été observées sur les propriétés mécaniques des matériaux réalisés à partir de différentes granulométries au Chapitre 6. Le traitement thermique diminue la résistance à la rupture et l'énergie de rupture de la pièce, mais augmente sa capacité d'allongement.

Comme vu précédemment, les tailles de grains avant et après traitement thermique étant similaires, elles ne permettent pas d'expliquer ces variations. La présence de carbures de chrome au sein du matériau compacté (comme vu précédemment) peut expliquer l'augmentation de la résistance mécanique et la diminution de l'allongement. Il a été montré que les carbures de chrome présent dans le 316L élaboré par CIC sont stabilisés du fait de leur présence après le traitement thermique. Cependant, les essais réalisés ne permettent pas de quantifier les carbures avant et après traitement thermique. Il est donc probable que des carbures de chromes (les précipités les plus petits) soient remis en solution au cours du traitement thermique. Ce qui ferait diminuer la résistance mécanique du matériau en augmentant sa capacité d'allongement comme il est observé sur la Figure 7.15.

Il a été vu que le taux de porosité augmente au cours du traitement thermique (Figure 7.14). Cette augmentation peut expliquer la diminution de l'énergie de rupture du matériau avec le traitement thermique. L'augmentation de porosité dans le matériau augmente la proportion de discontinuités qui facilitent la rupture du matériau en étant des sites d'amorçage.

7.6

Conclusion

Le traitement d'hypertrempe habituellement utilisé sur les pièces en 316L ne permet pas de remplir tous ses objectifs. En effet, ce dernier n'a pas permis de stabiliser la phase austénitique avec une remise en solution de la phase ferritique dans la poudre Lermps, ni des carbures qui sont encore présents au sein du matériau après le traitement thermique. La CIC semble donc stabiliser les carbures.

L'analyse de la porosité avant et après le traitement thermique a montré que ce dernier favorise la réouverture des pores. Au vu des résultats du modèle de prédiction, l'augmentation de la porosité au cours du traitement d'hypertrempe est en accord avec un piégeage de gaz présent après tirage au vide des conteneurs dans les pores résiduels.

Une légère augmentation de la taille des grains peut être observée avec l'application du traitement thermique. Néanmoins, les variations étant inférieures aux incertitudes de mesure, il n'est pas possible de conclure à une influence du traitement thermique sur la taille de grains. Il est à noter que la taille des grains métallurgiques des pièces finales est d'autant plus petite que la proportion de ferrite dans le matériau précurseur est élevée.

Il a cependant été constaté une forte influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des pièces. Le traitement thermique permet une amélioration de la capacité à l'allongement du matériau associé à une diminution de la résistance mécanique permettant ainsi de répondre aux attentes des différentes normes de références contrairement au matériau brut de CIC. Ce post-traitement permet d'homogénéiser les propriétés mécaniques entre les différentes pièces et d'obtenir des propriétés mécaniques répétables d'une pièce à l'autre.

8

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Ce chapitre présente les conclusions de ces travaux de recherche ainsi que les perspectives qu'ils restent à étudier.

Contents

| | |
|-----------------------------------|------------|
| 8.1 Conclusion | 186 |
| 8.2 Perspectives | 189 |

8.1 Conclusion

La réalisation de pièces par Compaction Isostatique à Chaud nécessite l'utilisation de modèles pour faciliter la conception de conteneurs et obtenir des pièces au plus près de la forme finale, mais aussi l'utilisation d'un matériau précurseur de qualité. Une caractérisation fine du matériau ainsi qu'une bonne compréhension des phénomènes présents lors de sa fabrication et de son utilisation sont nécessaires pour la réalisation de pièces de qualité.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des caractéristiques des poudres sur les propriétés des pièces réalisées par Compaction Isostatique à Chaud ainsi que l'influence du procédé d'atomisation sur certaines caractéristiques des particules.

La caractérisation fine de la poudre a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence l'influence du procédé d'atomisation sur certaines propriétés des particules. Il a été montré que l'utilisation d'une buse d'atomisation "Nanoval" favorise l'obtention de particules de granulométrie fine en comparaison avec le procédé "Free fall". De plus, ce procédé contribue à la formation d'une forte porosité incluse provenant de l'emprisonnement de gaz lors de l'atomisation.

Elle a permis, dans un second temps, une caractérisation de l'oxydation des particules de poudre. En effet, une couche d'oxyde amorphe est présente en surface des particules. Cette couche est constituée de nodules d'oxyde de manganèse et de silicium à sa surface, une première couche d'oxyde de fer puis une couche d'oxyde de chrome. Une accumulation de nickel est observée à l'interface entre le cœur de la particule et la couche d'oxyde. Du carbone est aussi observé en surface des particules. Il a été démontré que l'épaisseur de cette couche d'oxyde dépendait de la taille des particules de poudres. La microstructure de la couche d'oxyde étant amorphe, cette dernière ne protège pas le matériau des phénomènes d'oxydations ce qui explique l'augmentation du taux d'oxygène sur les poudres de 316L lors de leur stockage.

La compréhension de l'oxydation des particules a permis d'élaborer un modèle permettant d'estimer le taux d'oxygène d'un lot de poudre en fonction de sa granulométrie.

Elle a aussi permis un suivi des différents éléments au cours du cycle de compaction grâce à des essais de CIC interrompus et ainsi de comprendre l'origine des différents nodules d'oxydes présents au sein de la matière compactée. Les oxydes de manganèse et de silicium observés en surface des particules vont avec l'augmentation de la pression et de la température s'associer au fer pour former un composé $(Mn, Fe)SiO_3$ à partir de 1000°C. Les oxydes de fer et de chrome vont se développer pour former différentes spinelles et le carbone présent en surface des particules va se rapprocher du chrome pour former des carbures de chrome qui seront principalement présents au niveau des joints de grains du matériau. Le soufre est généralement associé au manganèse dans l'acier 316L cependant, le manganèse s'étant associé au silicium et n'étant plus disponible, le soufre va former des sulfures de fer. Cette variété de compositions explique les variations qui ont pu être observées entre les nodules au sein de la matière (différence de couleur en MEB rétrodiffusé) et dans les faciès de rupture (variation de composition entre les nodules).

Ceci permet de mieux comprendre les phénomènes d'oxydation des particules de poudre et comment l'oxygène impacte les propriétés mécaniques des pièces réalisées par CIC.

Le taux de compaction des pièces lors du cycle de CIC dépend de la quantité de "vide" présent dans le conteneur et donc de la densité tassée de la poudre. Cette dernière faisant partie des paramètres d'entrée des modèles de déformation, elle représente un paramètre critique du procédé pour la réalisation de pièce au plus près des cotes. L'optimisation de ce paramètre peut aussi permettre de contrôler le taux de déformation d'une pièce.

Les mélanges binaires de différentes tailles de particules facilitent l'organisation des particules et donc une augmentation de la densité tassée d'un lot. Par conséquent, un modèle phénoménologique a été élaboré pour prédire la densité d'un lot de poudre en fonction des différents mélanges binaires de granulométries qui ont été réalisés.

Les résultats ont mis en évidence que la répartition granulométrique de la poudre influence la densité tassée d'un lot et donc la déformation ultérieure de la pièce. Mais elle n'influence pas les propriétés mécaniques des pièces. En effet, les différents matériaux frittés réalisés avec différentes répartitions granulométriques, mais avec des taux d'oxygène équivalents présentent des propriétés en traction et de résilience similaires. Les tailles de grains ainsi que les phases présentes sont là aussi similaires.

Un plus faible taux de remplissage d'un conteneur et la densité du lot de poudre n'influencent que les paramètres géométriques du conteneur mais pas les caractéristiques mécaniques.

Des traitements thermiques sont habituellement appliqués sur les pièces métalliques issues des différents procédés de mise en forme pour permettre un relâchement des différentes contraintes résiduelles dû aux procédés thermomécaniques, dissoudre les phases indésirables et permettre l'option de la microstructure désirée (phases, tailles de grains...). Le traitement d'hypertrempe étant le plus courant pour les pièces en 316L réalisées par forgeage, son influence sur les pièces réalisées par CIC a été déterminée dans cette étude.

Au regard des différents résultats, ce traitement thermique ne permet pas de remplir tous ses objectifs. En effet, la phase austénitique n'a pas pu être stabilisée par la remise en solution de la phase ferritique (sur un échantillon) et des carbures de chrome sont toujours présents après le traitement. Les variations observées sur la taille des grains étant inférieures aux incertitudes de mesures, il n'est pas possible de conclure à une influence de l'hypertrempe sur la taille des grains.

Il a été montré que le traitement thermique augmente le taux de porosité de la pièce en favorisant la réouverture des pores. La corrélation du modèle de prédiction avec les différents essais semble indiquer que les pores encore présents dans la pièce suite au cycle de compaction sont remplis de gaz sous haute pression qui se détendent par fluage lors du traitement thermique.

Le traitement d'hypertrempe permet néanmoins d'améliorer la capacité à l'allongement du matériau associée à une diminution de la résistance mécanique permettant ainsi de répondre aux attentes des différentes normes. Il permet aussi de lisser les propriétés mécaniques entre les différentes pièces et d'obtenir des propriétés répétables et reproductibles d'une pièce à l'autre. Il accentue cependant la diminution de la résilience à basse température,

observée sur les matériaux élaborés par CIC en comparaison avec des matériaux forgés.

En résumé, cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des caractéristiques de lots de poudre et du traitement thermique sur les propriétés mécaniques de pièces réalisées par CIC. Elle a permis d'observer différents phénomènes qui sont peu documentés dans la littérature, à savoir :

- l'oxydation des particules de poudres.
- l'origine et la formation des différents oxydes.
- l'influence de la granulométrie sur les propriétés des pièces élaborées par CIC.
- la formation de la porosité dans la poudre et dans la pièce finale.
- l'influence du traitement d'hypertrempe après CIC.

Elle a aussi permis de mettre en place différents modèles permettant d'optimiser les propriétés des pièces, de leur conception à leur réalisation, qui sont des outils essentiels pour pouvoir optimiser la production industrielle de pièces par CIC.

8.2 Perspectives

À travers l'ensemble de ces résultats, la démarche fournit des éléments de réponse permettant la maîtrise des propriétés mécaniques des pièces de la production de la poudre à sa compaction par CIC. Des perspectives d'amélioration restent encore à explorer pour une meilleure compréhension des phénomènes et une optimisation des procédés.

Il a été vu que le lot de poudre réalisé au laboratoire présente une phase ferritique qui n'a été dissoute ni au cours du cycle de compaction, ni par hypertrempe. Les résultats actuels ne permettent pas de déterminer l'origine de cette phase et son influence sur la pièce finale. En effet, cette phase peut être due à la pollution de l'alliage durant la mise en fusion avant l'atomisation, la composition de l'alliage qui est différente de celle des lots industriels, ou encore du système d'atomisation. Les lots industriels ont montré la présence de phase ferritique sur les plus fines particules ($< 5 \mu m$). Le système "Nanoval" mettant en contact le métal liquide et le gaz au sein même de la buse, les conditions thermodynamiques peuvent favoriser un refroidissement plus important que pour les systèmes "Free Fall" et la formation de certaines phases. La réalisation d'atomisations d'aciers 316L 1.4404 et 1.4435 permettrait de déterminer l'origine de cette phase ferritique. Si l'un de ces nouveaux lots présente une phase ferritique sans pollution à l'oxygène, il sera alors possible d'apporter des éléments de réponse sur l'influence de cette phase sur les propriétés mécaniques des pièces réalisées par CIC et potentiellement d'expliquer pourquoi cette phase n'a pu être remise en solution lors du cycle de compaction (stabilisation de la phase par des oxydes et carbures, compositions de l'alliage qui favorise la formation de cette phase...).

L'oxyde qui se forme en surface des particules de poudre présente une organisation similaire à celle de l'oxydation à chaud du 316L massif (une couche d'oxyde de chrome recouverte par une couche d'oxyde de fer avec du carbone sur sa surface et du nickel présent à l'interface entre l'oxyde et le matériau sain). Cela semble indiquer que l'oxydation des particules de poudre a lieu au moment de l'atomisation, mais les essais réalisés ne permettent pas de confirmer cette hypothèse. L'analyse de particules prélevées lors de l'atomisation et conservées sous vide pourrait apporter des éléments de réponses. La couche d'oxyde habituellement présente sur l'acier 316L présente une microstructure cristalline. La couche d'oxyde sur les particules étant amorphe, cette dernière continue vraisemblablement à se développer. L'analyse de particules après un traitement de vieillissement permettrait de voir si l'oxydation de la poudre a une limite (couche d'oxyde cristalline) ou si l'organisation particulière de la matière due au refroidissement lors de l'atomisation empêche la formation de cette couche d'oxyde protectrice. Les différentes mesures réalisées n'ont pas permis de déterminer l'origine du carbone en surface des particules ni sous quelle forme cet élément est présent (carbure, carbone libre...). Des analyses plus poussées sont nécessaires pour comprendre les phénomènes qui rentrent en jeu lors de l'atomisation de la poudre et qui font que le carbone se retrouve en surface des particules (conditions thermodynamiques qui repoussent le carbone hors de l'alliage, carbone attiré par l'oxygène résiduel présent dans la chambre d'atomisation...).

Le modèle de densité développé permet de donner une tendance quant à la densité d'un mélange de poudres donné. Des décalages peuvent être observés entre la densité tassée obtenue lors du remplissage des pièces et celle donnée par le modèle. Ce décalage semble provenir de la différence de densité qui est constatée entre l'échantillon analysé et celle mesurée lors du remplissage. Malgré la modification des conditions d'analyses lors de la caractérisation (augmentation de la quantité de poudre analysée, changement de la taille de l'éprouvette...), les essais réalisés n'ont pas permis de réduire l'influence du facteur d'échelle et d'améliorer la représentativité de l'analyse. La réalisation et l'implémentation d'une base de données avec les mesures de densité de différents types de pièces permettront la mise en place d'un correctif au modèle qui améliorera sa représentativité soit globale, soit par modèle de pièces.

Il a été montré que le traitement d'hypertrempe permet une augmentation du taux de porosité des pièces réalisées par CIC. Le modèle associé montre que cette augmentation proviendrait de gaz emprisonné dans la pièce lors de son remplissage et qui formerait des cavités sous pression lors du cycle de compaction. Le modèle est basé sur l'hypothèse qu'il n'y a pas de phénomène de dissolution du gaz dans l'alliage en phase solide, ce qui ne peut pas être vérifié avec les résultats obtenus. Un suivi d'isotopes lors des différentes étapes apporterait peut-être des réponses et une possible amélioration du modèle.

Les résultats ont démontré que le traitement d'hypertrempe après CIC ne répond pas à toutes les attentes. De nouveaux essais mécaniques sur des échantillons ayant reçu différents traitements thermiques sont nécessaires pour déterminer le traitement le plus adapté aux pièces issues de compaction isostatique à chaud et améliorer les propriétés des pièces. De plus, des analyses complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les différents phénomènes qui favorisent la précipitation des carbures et leur stabilisation à haute température.

Une partie de l'étude a été axée sur l'influence de la granulométrie de la poudre sur sa densité tassée et son impact sur les propriétés des pièces de CIC. Les poudres utilisées présentent toute une morphologie sphérique avec peu de défauts. La compaction d'une poudre réalisée par broyage ou d'autres procédés permettraient de voir l'influence de la morphologie des particules sur les propriétés des pièces. Cela permettrait de déterminer si la morphologie de la poudre est un critère discriminant pour son utilisation en CIC vis-à-vis des propriétés mécaniques.

Cette étude a été menée sur l'acier inoxydable 316L pour permettre d'identifier et de comprendre les différents phénomènes mis en jeu dans les procédés (atomisation et CIC) et faciliter la caractérisation et la mise en œuvre d'autres nuances comme des inconels ou encore des aciers duplex, qui présentent des microstructures plus complexes et donc plus sensibles aux variations de certains paramètres process.

TABLE DES FIGURES

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Schéma du procédé de compaction isostatique à chaud et ses différentes étapes [3]. | 8 |
| 2.2 | Schéma des différentes étapes de densification d'une poudre en frittage sous charge [9]. | 9 |
| 2.3 | Mesure in situ de la réduction de diamètre d'un conteneur rempli de poudre d'acier inoxydable [1]. | 10 |
| 2.4 | Carte de déformation du 316L en fonction de la contrainte et de la température pour une taille de grains de $50 \mu m$ (μ : module de cisaillement) [12]. | 10 |
| 2.5 | Carte de densification par compaction isostatique à chaud d'un acier à outil en fonction de la pression appliquée et de la densité relative à une température donnée [8]. | 11 |
| 2.6 | Influence de l'uniformité du champ de température sur la forme finale d'une pièce en CIC : a) Densification uniforme ; b) Avec front de densification [16]. | 12 |
| 2.7 | Influence de la pression appliquée sur la porosité résiduelle d'un acier inoxydable obtenu par CIC à $1030^{\circ}C$: a) 60 MPa ; b) 100 MPa [6]. | 13 |
| 2.8 | Evolution du ratio des pressions intérieur/extérieur en fonction du matériau et du ratio des rayon intérieur/rayon extérieur : a) Alumine (150 MPa à $1350^{\circ}C$) ; b) Cuivre (150 MPa à $550^{\circ}C$) ; c) Acier (150 MPa à $1150^{\circ}C$) [18]. | 13 |
| 2.9 | Densité relative en section transversale d'un conteneur cylindrique : a) remplissage en 2 fois + 10 min de vibration à 40 Hz ; b) remplissage en 2 fois + 10 min de vibration à 75 Hz ; c) remplissage en 5 fois + 10 min de vibration à 75 Hz ; d) remplissage en 5 fois + 2 min de vibration à 75 Hz + 6000 tapes horizontales [21]. | 16 |
| 2.10 | Résultats d'essai Charpy en fonction de la température pour 5 lots d'acier 316L avec augmentation du taux d'oxygène et comparaison avec un échantillon forgé [2]. | 17 |
| 2.11 | Champ de vitesses d'une poudre (coin d'un conteneur cylindrique) en cours de compaction [30]. | 18 |
| 2.12 | Influence de l'épaisseur du conteneur sur la pièce finale avec une densité initiale homogène de 63 % : a) tube fin / fonds épais ; b) tube épais / fonds fins [21]. | 19 |
| 2.13 | a) Conteneur avec raidisseur : 1) Raidisseur ; 2) Membrane ; 3) Couvercle. b) Raidisseur en fond de conteneur A) raidisseur [29]. | 19 |
| 2.14 | Modèle 3D d'un moule de turbine avec noyaux (core) [31]. | 20 |
| 2.15 | Exemple de géométrie de conteneur mécanosoudé pour compaction isostatique à chaud visant à limiter l'impact des soudures : 1) tube ; 2) couvercle supérieur ; 3) paroi ; 4) couvercle inférieur ; avec en rouge l'emplacement des soudures [mm] [28]. | 21 |
| 2.16 | Conteneur avec tubes reliés aux systèmes de remplissage et de dégazage [10]. | 22 |
| 2.17 | Soudage par diffusion entre la poudre et le conteneur. Poudre d'acier 316L (lot Lermps) et conteneur en acier 304L (REF1-19). | 22 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.18 | Chauffage des tubes de tirage au vide avant Queusotage [10]. | 24 |
| 2.19 | Conditions de température et de pression lors d'un cycle CIC appliqué à l'ICB pour l'acier 316L. | 24 |
| 2.20 | Exemple de particules de poudre céramique obtenue par broyage [39]. | 25 |
| 2.21 | Régimes d'atomisation par centrifugation a) directe ; b) formation de filaments ; c) formation d'un film [43]. | 26 |
| 2.22 | Schéma de principe de l'atomisation par électrode tournante par arc électrique avec une électrode en tungstène [42]. | 27 |
| 2.23 | Principe de l'atomisation par ultrason [43]. | 27 |
| 2.24 | Particules de poudre obtenue par atomisation à l'eau [39]. | 28 |
| 2.25 | Système d'atomisation aux gaz : A) "Free Fall" ; B) "Close Coupled" [44]. | 29 |
| 2.26 | Système d'atomisation "Close Coupled" : a) Buse USGA ; b) Buse HPGA [45]. | 30 |
| 2.27 | Schéma d'une buse d'atomisation Nanoval (Ma : nombre de Mach = $\frac{V}{V_{son}}$) [44]. | 30 |
| 2.28 | Comparaison de la taille des particules obtenues avec le système Nanoval et avec un système "Close Coupled" [44]. | 31 |
| 2.29 | Energie de fusion nécessaire pour surmonter la tension de surface en fonction de la taille des particules [43]. | 32 |
| 2.30 | Mode de rupture d'une colonne de liquide à différentes vitesses (eau avec un orifice de 0,5 mm de diamètre U_L : débit du métal liquide, U_G : vitesse du gaz) [43]. | 35 |
| 2.31 | Effet de la vitesse d'un écoulement gazeux sur le mode de rupture d'un jet de granules ; débit = 0,0133 kg/s a) $U_G=12,4$ m/s ; b) $U_G=29,8$ m/s ; c) $U_G=44,7$ m/s [48]. | 35 |
| 2.32 | Mécanismes de rupture d'une goutte de liquide en atomisation secondaire [49]. | 38 |
| 2.33 | Type de rupture secondaire en fonction du nombre de Weber et du nombre Ohnesorge [50]. | 39 |
| 2.34 | Région de rupture secondaire avec comme exemples $x=Mg$ et $\diamond=Fe$ où $(200,500)$ = différence de vitesse $200ms^{-1}$ et taille de la goutte $500\mu m$ [43]. | 40 |
| 2.35 | Porosité occluse dans une poudre d'acier 316L observée en coupe au microscope optique (poudre Lermps). | 42 |
| 2.36 | Images (FEGSEM) à différents grossissements de particules de poudre 316L < $45\mu m$: nodules d'oxyde présents en surface [58]. | 43 |
| 2.37 | Image (SEM) avec pointés d'analyses AES des nodules présents en surface d'une particule de poudre d'acier 316L atomisée au gaz [58]. | 43 |
| 2.38 | a) Spectres d'analyse XPS en surface de particules ; b) Analyses de profil de profondeur de concentrations d'éléments pour les poudres 316L [59]. | 44 |
| 2.39 | Analyse par microscope électronique en transmission de la couche d'oxyde en surface d'une particule de poudre de 316L [59]. | 44 |
| 3.1 | Schéma d'échantillonnage suivant la norme ISO 3954 [61]. | 48 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.2 | Plan de prélèvement des éprouvettes d'essais mécaniques : Partie A : éprouvettes de traction ; parties D et E : éprouvette pour essais Charpy ; parties B et C : chute pour autres analyses. | 49 |
| 3.3 | Principe de la diffraction laser pour la mesure de la taille d'une particule sphérique [66]. | 51 |
| 3.4 | Compacité d'un lot de poudre en fonction de la sphéricité des particules [22]. | 51 |
| 3.5 | Définition des paramètres géométriques des méthodes de calcul de la taille d'une particule d'après le Morphogranulomètre Camsizer XT [69]. | 52 |
| 3.6 | Entonnoir de Hall suivant la norme ISO 4490 pour la mesure de la coulabilité d'une poudre [71]. | 53 |
| 3.7 | Schéma des interactions électrons/matière[79]. | 55 |
| 3.8 | Schéma de la loi de Bragg [80]. | 57 |
| 3.9 | Les processus de diffusion de la lumière : Diffusion de Rayleigh, diffusion Raman Stokes et diffusion Anti-Stokes [81]. | 58 |
| 4.1 | Granulométrie Laser des lots Carpenter et Aubert & Duval. | 64 |
| 4.2 | Granulométrie Laser du lot Lermmps. | 64 |
| 4.3 | Droites d'Henry des différents lots de poudre. En représentation gaussarithmétique, une distribution gaussienne se caractérise par une droite. . . . | 65 |
| 4.4 | Observation au MEB des particules de poudre du lot Carpenter. | 67 |
| 4.5 | Observation au MEB des particules de poudre du lot A&D. | 67 |
| 4.6 | Observation au MEB des particules de poudre du lot Lermmps. L'échelle est différente entre les Figures 4.4 et 4.5. | 68 |
| 4.7 | Mesure de sphéricité par Morphogranulomètre Camsizer XT sur le Lot Aubert & Duval. | 69 |
| 4.8 | Mesure de sphéricité par Morphogranulomètre Camsizer XT sur le Lot Carpenter. | 69 |
| 4.9 | Mesure de sphéricité par Morphogranulomètre Camsizer XT sur le Lot Lermmps. | 70 |
| 4.10 | Défaut d'analyse du morphogranulomètre. | 71 |
| 4.11 | Vue en coupe des particules de poudre du lot A&D. | 72 |
| 4.12 | Vue en coupe des particules de poudre du lot Carpenter. | 72 |
| 4.13 | Vue en coupe des particules de poudre du lot Lermmps. | 73 |
| 4.14 | Surface des échantillons solidifiés dans les conditions de température de l'atomisation pour l'étude de l'influence du creuset. | 74 |
| 4.15 | Plan de découpe des échantillons pour l'étude de l'influence du creuset. . . | 75 |
| 4.16 | Observation au MEB d'une particule du lot Carpenter A) Grossissement x 1500, la structure dendritique est visible à la surface ; B) Grossissement x 30000 : nodules nanométriques d'oxydes observables à la surface. | 77 |
| 4.17 | Cartographies élémentaires EDS d'une particule de poudre du lot Lermmps. . | 78 |
| 4.18 | Spectres XPS des analyses en surface des particules. | 79 |
| 4.19 | Spectres XPS des analyses au cœur des particules. | 80 |
| 4.20 | Schéma de l'analyse XPS des particules de poudre en coupe. | 80 |
| 4.21 | Analyses XPS en surface des particules du lot du Lermmps : pics de fer et de chrome. | 81 |

| | |
|--|-----|
| 4.22 Spectres Raman réalisés à cœur et en surface de particules de la poudre Carpenter. | 82 |
| 4.23 Dépôt de platine et découpe d'une lame mince depuis la surface d'une particule au FIB. | 83 |
| 4.24 Lame mince prélevée, après amincissement. | 84 |
| 4.25 Micrographie MET en champ clair de la couche d'oxyde à la surface d'une particule à différents grossissements avec 1) le dépôt de platine ; 2) la couche d'oxyde et 3) le cœur de la particule. | 84 |
| 4.26 Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde par micrographie MET-BF de particules de diamètre A) 55,8 μm ; B) 132,4 μm ; C) 505,9 μm | 85 |
| 4.27 Zone d'analyse et cliché de diffraction FFT A) du cœur d'une particule ; B) de la couche d'oxyde en surface d'une particule. | 86 |
| 4.28 Micrographie à grand-angle de diffraction, schéma de l'analyse et cartographies élémentaires en rayons X correspondantes. | 87 |
| 4.29 Cartographies élémentaires en rayon X de la couche d'oxyde avec la présence d'un nodule en surface de la particule de poudre. | 88 |
| 4.30 Localisation sur la micrographie des zones d'analyse des différents spectres EELS et spectres associés. | 88 |
| 4.31 Analyse par DRX du lot A&D. | 90 |
| 4.32 Analyse par DRX du lot Carpenter. | 91 |
| 4.33 Analyse par DRX du lot Lermmps. | 91 |
| 4.34 Analyse EBSD du Lot A&D (bleu : austénite, vert : ferrite). | 92 |
| 4.35 Analyse EBSD du Lot Carpenter : absence de ferrite (bleu : austénite, vert : ferrite). | 92 |
| 4.36 Analyse EBSD du Lot Lermmps : ferrite majoritaire (bleu : austénite, vert : ferrite). | 93 |
| 4.37 Positionnement des lots sur le diagramme de Schaeffler [118]. | 94 |
| 4.38 A) Diagramme d'équilibre du 316L ; B) Diagramme métastable du 316L avec identification des différentes spinelles [117]. | 95 |
| 4.39 Evolution de l'épaisseur mesurée au MET de la couche d'oxyde pour différentes tailles de particules et interpolation. | 98 |
| 4.40 Interpolation de la concentration d'oxygène en fonction de la taille des particules de poudres à partir des estimations tirées de la Figure 4.39. | 99 |
| 4.41 Application du modèle à différentes classes granulométriques du lot Carpenter | 101 |
| 4.42 Application du modèle au lot A&D. | 102 |
| 5.1 Influence du taux d'oxygène sur l'énergie de rupture du 316L à différentes températures [2]. | 106 |
| 5.2 Comparaison des énergies de ruptures des pièces REF1-04-19-21-24 aux résultats de Cooper et al. [2]. | 108 |
| 5.3 Observation au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette de résilience à 20°C de la référence REF1-04. | 109 |
| 5.4 Observation au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette de résilience à 20°C de la référence REF1-19. | 110 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.5 | Observation au microscope numérique après polissage mécanique du matériau REF1-04, grossissement X500. | 111 |
| 5.6 | Observation au MEB du matériau REF1-04 après polissage électrolytique. | 112 |
| 5.7 | Observation au MEB en mode rétrodiffusé du matériau REF1-04 après un polissage électrolytique. | 113 |
| 5.8 | Image au microscope optique en mode shadow du matériau REF1-04. | 113 |
| 5.9 | Cartographies EDS élémentaires du matériau REF1-19. Identification des éléments dans les cavités. | 114 |
| 5.10 | Spectroscopies Raman de deux cavités (A et B) du matériau REF1-04. | 115 |
| 5.11 | Spectroscopies Raman de trois cavités (C, D et E) du matériau REF1-19. | 116 |
| 5.12 | A) Transformation de phase de la chromite en fonction de la pression et de la température [127]; B) Evolution du spectre raman en fonction de la composition de la spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_x$ avec $x=0,0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ et $2,0$ [128]. | 118 |
| 5.13 | Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à $650^{\circ}C$ | 119 |
| 5.14 | Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à $800^{\circ}C$ | 120 |
| 5.15 | Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à $900^{\circ}C$ | 120 |
| 5.16 | Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à $1000^{\circ}C$ | 121 |
| 5.17 | Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à $1100^{\circ}C$ | 121 |
| 5.18 | Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après un cycle interrompu à $1200^{\circ}C$ | 122 |
| 5.19 | Image MEB et cartographie EDS du silicium, du manganèse et du soufre dans les échantillons après cycle interrompu à $900^{\circ}C$, grossissement $x1500$ | 123 |
| 5.20 | Spectres Raman des échantillons des cycles interrompus de $650^{\circ}C$ à $950^{\circ}C$ | 124 |
| 5.21 | Spectres Raman des échantillons des cycles interrompus de $1000^{\circ}C$ à $1200^{\circ}C$ | 125 |
| 5.22 | Préparation de la lame mince : A) Dépôt de platine en surface; B) Découpe de la lame; C) Début de l'amincissement et D) Lame amincie. | 129 |
| 5.23 | Observation au MET en champ clair du matériau REF1-04 : A) couche de platine; B) couche d'oxyde; C) cœur de la matière. | 130 |
| 5.24 | Analyse de diffraction localisée d'électron (SAED) : A) localisation de la zone d'analyse; B) cliché de diffraction FFT associé. | 130 |
| 5.25 | Analyse STEM HAADF de la même zone que sur la Figure 5.24. Présence de deux couches d'oxydes. | 131 |
| 5.26 | Analyse par perte d'énergie des électrons (EELS) de la zone encadrée extraite de la Figure 5.25. | 131 |
| 5.27 | Localisation des différents pointés EDS sur la Figure 5.25. | 132 |
| 5.28 | Cartographie des phases par analyse EBSD des cycles interrompus du lot A&D. | 134 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.29 | Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon A&D en fin de compaction. | 135 |
| 5.30 | Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon A&D en fin de compaction sans la phase austénitique. | 135 |
| 5.31 | Evolution de la microstructure de la poudre A&D au cours de la montée en pression et en température durant le cycle de compaction, observée au microscope optique après essais CIC interrompus. | 137 |
| 6.1 | Déformation non contrôlée d'un conteneur lors du cycle de compaction due à une densité non homogène au remplissage. | 140 |
| 6.2 | Porosité d'un mélange binaire de sphères en fonction de la proportion de petites sphères avec un rapport de taille de 8,7 entre les particules [22]. | 141 |
| 6.3 | Répartition granulométrique des différents lots de poudre issus du lot Carpenter. | 142 |
| 6.4 | Droites d'Henry des lots tamisés | 143 |
| 6.5 | Evolution de la porosité d'un mélange en fonction de la proportion de population de la plus fine poudre de différents mélanges. | 144 |
| 6.6 | Validation du modèle sur les dix mélanges éliminés du paramétrage. | 148 |
| 6.7 | Représentativités du modèle. | 149 |
| 6.8 | Comparaison des répartitions granulométriques des lots Inconel 625 et 316L Carpenter pour la classe 0-63 μm | 150 |
| 6.9 | Comparaison des répartitions granulométriques des lots Inconel 625 et 316L Carpenter pour la classe 250-500 μm | 150 |
| 6.10 | Application du modèle au mélange de poudres du lot 316L Carpenter. | 151 |
| 6.11 | Comparaison visuelle des déformées des conteneurs de mélanges de poudre après CIC. Un conteneur avant CIC (sans couche de chromine) est présenté à gauche. | 154 |
| 6.12 | Taux de compaction ($\frac{V_{final}-V_{initial}}{V_{initial}}$) estimés à partir des densités relatives des mélanges de poudre ; mesurée, estimée par le modèle et taux de remplissage réel des conteneurs. Comparaison avec les taux de compaction réels mesurés par scan 3D après CIC. | 155 |
| 6.13 | Répartition de la taille des grains des différents mélanges de poudres après CIC. | 156 |
| 6.14 | Analyse de variabilité de l'écart type de l'analyse de taille de grains en fonction du nombre de grains analysé. | 156 |
| 6.15 | Essais de traction sur les éprouvettes issues des mélanges de poudres après CIC et comparaison avec les valeurs des Normes ASTM A182/A [134], A473-01 [135] et A965 [136]. | 158 |
| 6.16 | Influence de la granulométrie des mélanges de poudres sur l'énergie de rupture des pièces finales en fonction de la température. | 159 |
| 6.17 | Influence du remplissage sur les propriétés mécaniques et comparaison avec les valeurs des Normes ASTM A182/A [134], A473-01 [135] et A965 [136]. | 160 |
| 6.18 | Energie de rupture après compaction en fonction de la température avec (REF1-04) et sans (REF1-39) vibration de la poudre au remplissage du conteneur. | 161 |

| | | |
|------|--|-----|
| 7.1 | Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon REF1-04 après traitement thermique. | 166 |
| 7.2 | Cartographie des phases par analyse EBSD d'un échantillon REF1-04 après traitement thermique sans la phase austénitique. | 166 |
| 7.3 | Cartographie des phases par analyse EBSD du matériau REF1-19 (lot Lermeps) après traitement thermique. | 167 |
| 7.4 | Cartographie des phases par analyse EBSD du matériau REF1-19 (lot Lermeps) après traitement thermique sans la phase austénitique. | 167 |
| 7.5 | Cartographie des phases par analyse EBSD du matériau REF1-19 (lot Lermeps) après traitement thermique sans la phase ferritique. | 168 |
| 7.6 | Cartographie EBSD des carbures dans le matériau compacté REF1-38 avant traitement thermique avec masquage de l'austénite. | 169 |
| 7.7 | Cartographie EBSD du matériau REF1-38 après traitement thermique avec masquage de l'austénite. | 169 |
| 7.8 | Analyse XPS des matériaux REF1-04 (Carpenter) et REF1-19 (Lermeps) après hypertrempe. | 170 |
| 7.9 | Analyse DRX du matériau REF1-19 (Lermeps) après hypertrempe, pics de faibles intensités. | 171 |
| 7.10 | Analyse Raman du matériau REF1-04 après hypertrempe. | 171 |
| 7.11 | Micrographie matériau REF1-38 A) avant traitement thermique ; B) après hypertrempe. | 174 |
| 7.12 | Taux de porosité sur pièce avant et après l'hypertrempe. | 174 |
| 7.13 | Application des conditions de compaction et de traitement thermique au fluage d'une sphère creuse. Les conditions sont celles utilisées pour le conteneur REF1-38. | 178 |
| 7.14 | Comparaison du taux de porosité mesuré en fonction de la durée du traitement thermique d'hypertrempe et le modèle de prédiction. | 179 |
| 7.15 | Influence du traitement d'hypertrempe sur le comportement en traction du 316L élaboré par CIC (lot Carpenter). | 181 |
| 7.16 | Influence du traitement d'hypertrempe sur l'énergie de rupture par choc du 316L élaboré par CIC (lot Carpenter). | 182 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|------|---|-----|
| 2.1 | Températures et pressions usuellement utilisées pour la CIC de différents matériaux [19]. | 14 |
| 4.1 | Lots de poudres. | 63 |
| 4.2 | Répartitions granulométriques des lots. | 63 |
| 4.3 | Comparaison de la composition chimique des différents lots à la norme AISI du 316L. | 66 |
| 4.4 | Comparaison de la composition chimique du lot Lermps à la nuance 1.4435. | 66 |
| 4.5 | Taux d'oxygène des différents lots de poudres (analyseur Leco TC400). | 73 |
| 4.6 | Composition chimique des creusets d'atomisation. | 74 |
| 4.7 | Taux d'oxygène dans le 316L fondu en contact avec les deux types de creusets. | 75 |
| 4.8 | Analyse EDS de l'échantillon fondu dans le creuset en zircone. | 75 |
| 4.9 | Taux d'oxygène en fonction de la classe granulométrique. | 76 |
| 4.10 | Comparaison des positions des pics obtenus par XPS en surface et au cœur des particules avec la littérature. | 79 |
| 4.11 | Positions et identification des différents pics Raman. | 82 |
| 4.12 | Evolution du taux d'oxygène dans la poudre Carpenter. | 90 |
| 4.13 | Proportions des différentes phases. | 91 |
| 4.14 | Chrome et Nickel équivalent | 94 |
| 4.15 | Grandeurs mesurées et calculées aux différentes étapes du modèle pour chaque classe granulométrique. | 100 |
| 5.1 | Présentations des différentes pièces réalisées. | 107 |
| 5.2 | Résultats des essais de traction. | 108 |
| 5.3 | Analyses EDS du faciès de rupture de la figure 5.3, REF1-04. | 109 |
| 5.4 | Analyses EDS du faciès de rupture de la figure 5.4, REF1-19. | 110 |
| 5.5 | Identification des différents pics Raman. | 115 |
| 5.6 | Identifications des différents pics Raman. | 117 |
| 5.7 | Température et pression d'interruption des cycles de compaction interrompus. La rampe de montée en température est la même pour tous. | 118 |
| 5.8 | Résultats d'analyses Raman des cycles interrompus. | 126 |
| 5.9 | Résumé des composés identifiés par spectroscopie Raman. | 128 |
| 5.10 | Résultats d'analyse des différents pointés EDS. | 133 |
| 5.11 | Evolution des proportions des phases présentes en cours de densification. Analyse EBSD après essais CIC interrompus à différentes températures. | 134 |
| 5.12 | Proportions de phases par analyse EBSD de l'échantillon A&D après CIC. | 134 |
| 5.13 | Tailles de grains mesurées par EBSD. | 136 |
| 6.1 | Répartition granulométrique des lots tamisés. | 142 |
| 6.2 | Valeurs de I. | 145 |
| 6.3 | Plan d'expérience utilisé pour les mélanges de poudres. | 146 |
| 6.4 | Coefficients b_i | 147 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.5 | Présentation des différents mélanges de poudres envisagés avec en vert les mélanges retenus en vue d'une densification par CIC. | 152 |
| 6.6 | Mesure de densité relative des mélanges de poudres prévus pour compaction. | 153 |
| 6.7 | Taux de remplissage des conteneurs pour les trois mélanges de poudres. . . . | 153 |
| 6.8 | Comparaison de la taille de grains des différents mélanges de poudres. . . . | 157 |
| 6.9 | Mesure de la taille de grains à différents endroits dans les conteneurs. . . . | 157 |
| 6.10 | Comparaison des propriétés mécaniques des différents mélanges de poudres. | 159 |
| 6.11 | Taille de grains des pièces en fonction du taux de remplissage. | 160 |
| 7.1 | Proportions de phases par analyse EBSD de l'échantillon REF1-04 après traitement thermique. | 165 |
| 7.2 | Résultats d'analyse EBSD du conteneur REF1-19 après traitement thermique. | 168 |
| 7.3 | Proportions des phases présentes sur les analyses EBSD de l'échantillon REF1-38. | 170 |
| 7.4 | Résultats d'analyses Raman du matériau REF1-04 après hypertrempe. . . . | 172 |
| 7.5 | Durée du traitement thermique et taux de porosité associée. | 179 |
| 7.6 | Influence du traitement thermique d'hypertrempe après CIC sur la taille de grains. | 180 |
| 7.7 | Tailles de grains mesurées par EBSD. | 180 |
| 7.8 | Proportions des différentes phases présentes dans la poudre (analyse EBSD). | 181 |

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] E. Rigal. Compression Isostatique à Chaud. *Techniques de l'ingénieur, Matériaux | Etudes et propriétés des matériaux*, 2017. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-metalliques-avances-42660210/compression-isostatique-a-chaud-m3310/technologie-de-la-compression-isostatique-a-chaud-m3310niv10001.html>. (Cité aux pages 2, 9, 10, 140, 155, 164 et 193).
- [2] A. J. Cooper, N. I. Cooper, J. Dhers, et A. H. Sherry. Effect of Oxygen Content Upon the Microstructural and Mechanical Properties of Type 316L Austenitic Stainless Steel Manufactured by Hot Isostatic Pressing. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 47A :4467–4475, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-016-3612-6>. (Cité aux pages 4, 16, 17, 73, 96, 106, 107, 108, 111, 152, 193 et 196).
- [3] D. Bouvard. *Métallurgie des poudres*. Hermes, 2001. ISBN 2746202999. (Cité aux pages 8 et 193).
- [4] J. Xu et R.M. McMeeking. An analysis of the can effect in an isostatic pressing of copper powder. *International Journal of Mechanical Sciences*, 34(2) :167–174, February 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-7403\(92\)90081-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0020-7403(92)90081-Q). (Cité à la page 9).
- [5] H.S. Kim. Densification mechanisms during hot isostatic pressing of stainless steel powder compacts. *Journal of Materials Processing Technology*, page 4, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00104-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00104-8). (Cité à la page 9).
- [6] G. Liu, Q. Shi, Y. Wei, et P. Xue. Simulation of pressure effects on hot isostatic pressing of stainless steel powder. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 19(1) :55–62, January 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s11771-012-0972-y>. (Cité aux pages 12, 13 et 193).
- [7] R. Govindarajan et N. Aravas. Deformation processing of metal powders : Part II—Hot isostatic pressing. *International Journal of Mechanical Sciences*, 36(4) :359–372, April 1994. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-7403\(94\)90041-8](http://dx.doi.org/10.1016/0020-7403(94)90041-8). (Cité à la page 11).
- [8] L. Delaey, editor. *Hot isostatic pressing '93 : proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing - HIP '93, Antwerp, Belgium, 21 - 23 April, 1993*. Elsevier, Amsterdam, 1994. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-09158-2>. (Cité aux pages 9, 10, 11 et 193).
- [9] C. Van Nguyen, S.K. Sistla, et S.V. Kempen. A comparative study of different sintering models for *al2o3*. *Journal of the Ceramics Society of Japan*, pages 301–312, 2016. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.124.P4-1>. (Cité aux pages 9 et 193).
- [10] *Automating Canister Design for Powder HIP*, 2017. <https://www.epma.com/document-archive/sectoral-groups/eurohip/644-pm2017-eurohip-open-meeting-automating-canister-design-for-powder-hip/file>. (Cité aux pages 9, 17, 22, 23, 24, 193 et 194).
- [11] M.F Ashby. A first report on deformation-mechanism maps. *Acta Metallurgica*, 20(7) :887–897, July 1972. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90082-X](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(72)90082-X). (Cité à la page 9).
- [12] H. J. Frost et M. F. Ashby. *Deformation-Mechanism Maps for Pure Iron, Two Austenitic Stainless Steels, and a Low-Alloy Ferritic Steel*, pages 27–65. Springer US, 1977. doi : 10.1007/978-1-4684-2421-8_2. (Cité aux pages 10 et 193).
- [13] K. Essa, R. Khan, H. Hassanin, M. M. Attallah, et R. Reed. An iterative approach of hot isostatic pressing tooling design for net-shape IN718 superalloy parts. *Int J Adv Manuf Technol*, 83(9-12) :1835–1845, April 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-015-7603-3>. (Cité à la page 11).

- [14] W.X. Yuan, J. Mei, V. Samarov, D. Seliverstov, et X. Wu. Computer modelling and tooling design for near net shaped components using hot isostatic pressing. *Journal of Materials Processing Technology*, 182(1-3) :39–49, February 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.07.006>. (Cité aux pages 11, 19 et 21).
- [15] J. Besson et M. Abouaf. Behaviour of cylindrical hip containers. *International Journal of Solids and Structures*, 28(6) :691–702, 1991. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-7683\(91\)90150-E](http://dx.doi.org/10.1016/0020-7683(91)90150-E). (Cité aux pages 11 et 14).
- [16] W-B. Li, M.F. Ashby, et K.E. Easterling. On densification and shape change during hot isostatic pressing. *Acta Metallurgica*, 35(12) :2831–2842, December 1987. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90282-3](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(87)90282-3). (Cité aux pages 11, 12 et 193).
- [17] M.B. Olevsky, E.A. Shtern et V.V. Skorohod. Macroscopic simulation of consolidation during hot isostatic. *HOT ISOSTATIC PRESSING '93*, pages 45–52, 1994. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-89959-0.50010-4>. (Cité à la page 11).
- [18] W. B. Li, K. E. Easterling, et M. F. Ashby. Instantaneous and residual stresses developed in hot isostatic pressing of metals and ceramics. *MTA*, 22(5) :1071–1078, May 1991. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02661100>. (Cité aux pages 13, 14 et 193).
- [19] H. V. Atkinson et S. Davies. Fundamental aspects of hot isostatic pressing : An overview. *Metall and Mat Trans A*, 31(12) :2981–3000, December 2000. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-000-0078-2>. (Cité aux pages 14, 15, 23, 155 et 201).
- [20] H.N.G. Wadley, R.J. Schaefer, A.H. Kahn, M.F. Ashby, R.B. Clough, Y. Geffen, et J.J. Wlassich. Sensing and modeling of the hot isostatic pressing of copper pressing. *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(5) :979–986, May 1991. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90298-F](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(91)90298-F). (Cité aux pages 14 et 18).
- [21] C. Van-Nguyen, A. Bezold, et C. Broeckmann. Anisotropic shrinkage during hip of encapsulated powder. *Journal of Materials Processing Technology*, 226 :134–145, December 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.06.037>. (Cité aux pages 14, 15, 16, 18, 19, 140, 159 et 193).
- [22] Mines-Albi-Carmaux. “cours de l'école des mines d'albi-carmaux”, 2019. Sciences et technologies des poudres, <http://nte.mines-albi.fr/STP/co/ucInfluenceFormeParticules.html>. (Cité aux pages 15, 51, 140, 141, 195 et 198).
- [23] J. Lind, A. Sundström et A. Peacock. The effect of reduced oxygen content powder on the impact toughness of 316 steel powder joined to 316 steel by low temperature HIP. *Fusion Engineering and Design*, 75-79 :979–983, 2005. <http://doi:10.1016/j.fusengdes.2005.06.301>. (Cité à la page 16).
- [24] G. Appa Rao, M. Srinivas, et D.S. Sarma. Effect of oxygen content of powder on microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718. *Materials Science and Engineering : A*, 435-436 :84–99, November 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.053>. (Cité à la page 16).
- [25] Miyamoto Y. Tanihata K. Kawai T. et Nishida K. Gas-pressure combustion sintering (shs/hip) using silicon fuel. *Hot Isostatic Pressing '93*, pages 275–282, 1994. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-89959-0.50032-3>. (Cité à la page 17).
- [26] Hans T. Larker. Hot isostatic pressing of ceramics - an overview. *Hot Isostatic Pressing '93*, pages 343–354, 1994. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-89959-0.50040-2>. (Cité à la page 17).

- [27] P. Weimar et W. Krauss. Hot isostatic compaction of high tc -superconductors : Bulk specimen and wires. *Hot Isostatic Pressing '93*, pages 465–470, 1994. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-89959-0.50056-6>. (Cité à la page 17).
- [28] A. G. Tsipunov, Yu. F. Bokii, et L. N. Marchenko. Production and sealing of capsules for the hot isostatic pressing of powders. *Powder Metall Met Ceram*, 16(8) :649–651, August 1977. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00790748>. (Cité aux pages 17, 18, 19, 20, 21, 23 et 193).
- [29] G. S. Garibov, B. A. Druyanov, A. R. Pirumov, D. B. Raikh, et V. N. Samarov. Calculation of process parameters of the hot isostatic pressing of granulated materials in sheaths. *Powder Metall Met Ceram*, 18(7) :432–436, July 1979. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00797243>. (Cité aux pages 18, 19 et 193).
- [30] Shun Zhou, Bo Song, Pengju Xue, Chao Cai, Jie Liu, et Yusheng Shi. Numerical simulation and experimental investigation on densification, shape deformation, and stress distribution of Ti6Al4V compacts during hot isostatic pressing. *Int J Adv Manuf Technol*, 88(1-4) :19–31, January 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-016-8687-0>. (Cité aux pages 18 et 193).
- [31] Q.S. Wei, P.J. Xue, G.C. Liu, H. Lu, J. Huang, et Y.S. Shi. Simulation and verification of near-net shaping a complex-shaped turbine disc by hot isostatic pressing process. *Int J Adv Manuf Technol*, 74(9-12) :1667–1677, October 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-014-6111-1>. (Cité aux pages 20 et 193).
- [32] K. Torssell. HIP Steel Components for the Manufacturing Industry. In M. Koizumi, editor, *Hot Isostatic Pressing— Theory and Applications*, pages 195–208. Springer Netherlands, Dordrecht, 1992. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2900-831>. (Cité à la page 20).
- [33] G.H. Gessinger, editor. *Powder Metallurgy of Superalloys*. Elsevier, Amsterdam, 1984. <http://dx.doi.org/10.1016/C2013-0-06291.3>. (Cité à la page 20).
- [34] P. Lipetzky, J.F. Perez, et E.A. Kosol. Endplate for hot isostatic pressing canister, hot isostatic pressing canister, and hot isostatic pressing method. ., 2013. US 20130142686A1. (Cité à la page 21).
- [35] H D Hanes. HOT ISOSTATIC PROCESSING. *High-Pressure Science and Technology*, page 18, 1979. ISBN 978-0935470031. (Cité à la page 22).
- [36] A. Zouaghi. *Étude de la compaction isostatique à chaud de l'acier inox 316L : Modélisation numérique à l'échelle mésoscopique et caractérisation expérimentale*. PhD thesis, École nationale supérieure des mines de Paris, 2013. (Cité à la page 23).
- [37] M. Boncoeur, F. Valin, G. Raïsson, et H. Michaud. *Properties of Hot Isostatically Pressed Tantalum*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1992. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2900-838>. (Cité à la page 23).
- [38] J. Besson, F. Valin, P. Lointier, et M. Boncoeur. Densification of titanium diboride by hot isostatic pressing and production of near-net-shape components. *JMEP*, 1(5) :637–649, October 1992. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02649245>. (Cité à la page 23).
- [39] L. Dembinski. “cours de fabrication additive de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard”, 2017. (Cité aux pages 25, 28 et 194).
- [40] J. Livage. Les procédés sol-gel, 2000. Sciences et technologies des poudres, <http://www.institutduverre.fr/>. (Cité à la page 26).
- [41] Larousse, editor. *Dictionnaire Larousse*. Larousse, . <http://www.larousse.fr>. (Cité à la page 26).

- [42] Y. Millet. Fabrication de poudres métalliques par la méthode PREP®. *Technique de l'ingénieur*, page 11, 2015. <https://doi.org/10.51257/a-v1-in221>. (Cité aux pages 26, 27 et 194).
- [43] J. Dunkley et Andrew.J. Yule. *Atomization of Melts for Powder Production and Spray Deposition*. Clarendon Press Oxford, 1994. ISBN 0-19-856258-6. (Cité aux pages 26, 27, 31, 32, 35, 40, 51, 93 et 194).
- [44] N.A. Yefimov et S. Naboychenko. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders : Technologies and Applications*. Elsevier, 2009. SBN : 9780081005439. (Cité aux pages 29, 30, 31, 51, 54 et 194).
- [45] I.E. Anderson, R.S. Figliola, et H. Morton. Flow mechanisms in high pressure gas atomization. *Materials Science and Engineering : A*, 148(1) :101–114, November 1991. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90870-S](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(91)90870-S). (Cité aux pages 30 et 194).
- [46] H. Liu. Fundamental Phenomena and Principles in Droplet Processes. In *Science and Engineering of Droplets*, pages 121–237. Elsevier, 1999. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-081551436-7.50004-6>. (Cité à la page 32).
- [47] J. Eggers et E. Villiermaux. Physics of liquid jets. *Rep. Prog. Phys.*, 71(3) :036601, March 2008. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/71/3/036601>. (Cité à la page 34).
- [48] H. Liu, W. Cao, J. Xu, W. Li, et Z. Sun. Dispersion mode of granular jet in a coaxial air jet. *Powder Technology*, 217 :566–573, February 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.022>. (Cité aux pages 34, 35 et 194).
- [49] M. Pilch et C.A. Erdman. Use of breakup time data and velocity history data to predict the maximum size of stable fragments for acceleration-induced breakup of a liquid drop. *International Journal of Multiphase Flow*, 13(6) :741–757, November 1987. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-9322\(87\)90063-2](http://dx.doi.org/10.1016/0301-9322(87)90063-2). (Cité aux pages 37, 38 et 194).
- [50] H. Faeth. Drop deformation and breakup due to shock wave and steady disturbances. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, page 13, 1994. [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(94\)00095-2](https://doi.org/10.1016/0301-9322(94)00095-2). (Cité aux pages 39 et 194).
- [51] A. Zambon. Nitrogen versus helium : effects of the choice of the atomizing gas on the structures of fe50ni30si10b10 and fe32ni36ta7si8b17 powders. *Materials Science & Engineering*, 11(A 375-377) : 630–637, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.236>. (Cité aux pages 40 et 41).
- [52] S. Ozbilen. Influence of atomising gas pressure on particle shape of al and mg powders. *Powder Technology*, 102 :109–119, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00200-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00200-9). (Cité aux pages 40 et 41).
- [53] R. Metz, C. Machado, M. Houabes, J. Pansiot, M. Elkhatib, R. Puyane, et Hassanzadeh M. Nitrogen spray atomization of molten tin metal : Powder morphology characteristics. *Materials Processing Technology*, 189 :132–137, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.014>. (Cité à la page 40).
- [54] F. Pengjun, X. Yi, L. Xinggang, et C. Ya. Influence of Atomizing Gas and Cooling Rate on Solidification Characterization of Nickel-based Superalloy Powders. *Rare Metal Materials and Engineering*, 47(2) : 423–430, February 2018. [http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30082-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30082-1). (Cité à la page 41).
- [55] P.Grgac M.Behulova, J.Mesarsova. 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 :217–223, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.174>. (Cité à la page 41).

- [56] Yu.F. Ternovoi, A.G. Tsipunov, S.B. Kuratchenko, O.M. Kuimova, et K.V. Kondakova. Pore formation in atomized powders. *Poroshkovaya Metallurgiya, No 1(265)*, 615 :10–14, 1985. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00792199>. (Cité à la page 41).
- [57] M. Viskanta, V. Bianchi, et A. Raymond. Gas segregation during solidification processes. *Elsevier Science*, pages 10–14, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(96\)00283-9](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(96)00283-9). (Cité à la page 41).
- [58] Y Hedberg, M Norell, J Hedberg, P Szakálos, P Linhardt, et I Odnevall Wallinder. Surface characterisation of fine inert gas and water atomised stainless steel 316L powders : formation of thermodynamically unstable surface oxide phases. *Powder Metallurgy*, 56(2) :158–163, April 2013. <http://dx.doi.org/10.1179/1743290112Y.0000000041>. (Cité aux pages 42, 43 et 194).
- [59] J. Yan, Y. Zhou, R. Gu, X. Zhang, W. Quach, et M. Yan. A Comprehensive Study of Steel Powders (316L, H13, P20 and 18Ni300) for Their Selective Laser Melting Additive Manufacturing. *Metals*, 9 (1) :86, January 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/met9010086>. (Cité aux pages 42, 43, 44 et 194).
- [60] D. Riabov, M. Rashidi, E. Hryha, et S. Bengtsson. Effect of the powder feedstock on the oxide dispersion strengthening of 316L stainless steel produced by laser powder bed fusion. *Materials Characterization*, 169 :110582, November 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110582>. (Cité à la page 42).
- [61] . ISO 3954 :2007 :poudre pour emploi en métallurgie des poudres - échantillonnage. standard, International Organization for Standardization, 2007. (Cité aux pages 48 et 194).
- [62] . ASTM A370-20 standard test method and definitions for mechanical testing of steel products. standard, ASTM International, 2020. <http://dx.doi.org/10.1520/A0370-20>. (Cité aux pages 48 et 49).
- [63] . ISO 6892-1 :2019 : Matériaux métalliques - essai de traction - partie 1 : méthode d'essai à température ambiante. standard, International Organization for Standardization, 2019. (Cité à la page 48).
- [64] . ISO 148-1 :2017 : Matériaux métalliques - essai de flexion par choc sur éprouvette charpy - partie 1 : méthode d'essai. standard, International Organization for Standardization, 2017. (Cité à la page 49).
- [65] . ASTM E301 standard guide for preparation of metallographic specimens. standard, ASTM International, 2017. <http://dx.doi.org/10.1520/E0003-11R17>. (Cité à la page 50).
- [66] Malvern-Instruments. Mastersizer s, mastersizer 2000 and mastersizer 3000 : Method transfer - how to get the same results on all three systems. Technical report, Malvern-Instruments, 2015. www.malvern.com. (Cité aux pages 51 et 195).
- [67] . ISO 13320 :2020 particle size analysis — laser diffraction methods. standard, International Organization for Standardization, 2020. (Cité à la page 51).
- [68] . ISO 13322-1 :2014 et 13322-2 :2021 Analyse granulométrique - Méthodes par analyse d'images. standard, International Organization for Standardization, 2014. (Cité à la page 52).
- [69] Microtrac. Microtrac camsizer, 2021. <https://www.microtrac.fr/fr/produits/analyse-taille-forme-des-particules/analyse-dynamique-des-images/camsizer-x2/>. (Cité aux pages 52 et 195).
- [70] . ISO 9276-6 :2008 :représentation de données obtenues par analyse granulométrique-partie 6 : Description et représentation quantitative de la forme et de la morphologie des particules. standard, International Organization for Standardization, 2008. (Cité à la page 52).

- [71] . ISO 4490 :2018 :poudre métalliques détermination du temps d'écoulement au moyen d'un entonnoir calibré (appareil de hall). standard, International Organization for Standardization, 2018. (Cité aux pages 53 et 195).
- [72] . ASTM B213 standard test method for flow rate of metal powders 1. standard, ASTM International, 2020. <http://dx.doi.org/10.1520/B0213-20>. (Cité à la page 53).
- [73] . ISO 3923 :2018 :poudre métalliques détermination de la masse volumique apparente. standard, International Organization for Standardization, 2018. (Cité aux pages 53 et 144).
- [74] . ASTM B329-06 standard test method for apparent density of metal powders and compounds using the scott volumeter. standard, ASTM International, 2006. <http://dx.doi.org/10.1520/B0329-06>. (Cité à la page 53).
- [75] . ISO 3953 :2011 :poudre métalliques détermination de la masse volumique après tassement. standard, International Organization for Standardization, 2011. (Cité aux pages 53, 144 et 152).
- [76] . ASTM B527-20 standard test method for tap density of metal powders and compounds. standard, ASTM International, 2020. <http://dx.doi.org/10.1520/B0527-20>. (Cité à la page 53).
- [77] . ASTM E1382-97 standard test methods for determining average grain size using semi-automatic and automatic image analysis. standard, ASTM International, 2015. <http://dx.doi.org/10.1520/E1382-97R15>. (Cité à la page 55).
- [78] . ASTM E112-13 standard test methods for determining average grain size. standard, ASTM International, 2021. <http://dx.doi.org/10.1520/E0112-13R21>. (Cité à la page 55).
- [79] C. Decroix. *Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion*. PhD thesis, Université Jean Monnet, 12 2019. (Cité aux pages 55 et 195).
- [80] Fisher Scientific. Thermofisher scientific, . <https://www.thermofisher.com>. (Cité aux pages 57 et 195).
- [81] Y. Almadori. *Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : Etude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2013. (Cité aux pages 58 et 195).
- [82] . AISI316. standard, American Iron and Steel Institute, 1908. (Cité à la page 62).
- [83] . NF EN 10088 aciers inoxydables. standard, AFNOR, 2014. (Cité aux pages 62, 66 et 103).
- [84] D.Landolt. *Taité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, volume 12. Presse Polytechniques et universitaires romandes, 1993. ISBN 2-88074-245-5. (Cité à la page 62).
- [85] M. Durand-Charre. *Microstructure of Steels and Cast Irons*. Engineering Materials and Processes. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-08729-9>. (Cité à la page 62).
- [86] B. Baroux et D Gorse. The respective effects of passive films and non metallic inclusions on the pitting resistance of stainless steels - consequences on the pre-pitting noise and the anodic current transients. *Modelling Aqueous Corrosion*, pages 161–182, 1994. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-1176-8_8. (Cité à la page 62).
- [87] P.J. Cunat. Aciers inoxydables - propriétés. résistance à la corrosion. *Technique de l'ingénieur*, 2000. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-conception-et-production-tiagc/archive-1/aciers-inoxydables-m4541/>. (Cité à la page 62).

- [88] R. Harzallah. *Étude du comportement mécanique et tribologique des aciers austénitiques au manganèse : application aux coeurs de voies ferroviaires*. PhD Thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 11 2010. (Cité à la page 62).
- [89] S.K. Sarna. www.ispatguru.com, 2014. <http://www.ispatguru.com/manganese-in-steels/>. (Cité à la page 62).
- [90] Juan Valencia et Peter Quedsted. *ASM Handbook Casting : Thermophysical Properties*, volume 15. ASM International, 2008. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v15.a0005240>. (Cité à la page 71).
- [91] A. Pokorny et J. Pokorny. Inclusions non métalliques dans l'acier. *Technique de l'ingénieur*, page 45, 1998. <https://doi.org/10.51257/a-v2-m220>. (Cité à la page 75).
- [92] D. Riabov, E. Hryha, M. Rashidi, S. Bengtsson, et L. Nyborg. Effect of atomization on surface oxide composition in 316L stainless steel powders for additive manufacturing. *Surface and Interface Analysis*, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.6846>. (Cité à la page 79).
- [93] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, et R. S. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Cr and Mn and Fe and Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257 :2717–2730, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>. (Cité à la page 79).
- [94] M. Oku, K. Hirokawa, et S. Ikeda. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF MANGANESE-OXYGEN SYSTEMS. *Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 7 :465–473, 1975. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(75\)85010-9](https://doi.org/10.1016/0368-2048(75)85010-9). (Cité à la page 79).
- [95] D. K. Mann, J. Xu, N. E. Mordvinova, V. Yannello, Y. Ziouani, N. Gonzalez-Ballesteros, J. P. Sousa, O. L. Lebedev, Y. V. Kolen'ko, et M. Shatrak. Electrocatalytic water oxidation over AlFe₂B₂. *Chemical Science*, 10 :2796–2804, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/c8sc04106g>. (Cité à la page 79).
- [96] N. S. McIntyre et D. G. Zetaruk. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. *Analytical Chemistry*, 49 no 11 :1521–1529, 1977. <https://doi.org/10.1021/ac50019a016>. (Cité à la page 79).
- [97] R. D. Leapman, L. A. Grunes, et P. L. Fejes. Study of the L₂₃ edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *PHYSICAL REVIEW B*, 26 no 1 :614–636, 1982. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.614>. (Cité à la page 79).
- [98] D. Gentet. *COMPRÉHENSION ET MODÉLISATION DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE CYCLIQUE ANISOTHERME DE L'ACIER AUSTÉNITIQUE AISI 316L(N)*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2010. (Cité aux pages 79 et 84).
- [99] W. L. Mao et E. Boulard. Nanoprobes for Deep Carbon. *Mineralogy and Geochemistry*, 75 :423–448, 2013. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.13>. (Cité à la page 79).
- [100] T. Scientific. “xpssimplified”, 2013. <https://www.jp.xpssimplified.com/periodictable.php>. (Cité aux pages 79 et 170).
- [101] H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, et G. Van Tendeloo. "Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS". *Ultramicroscopy*, 116 :24–33, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.03.002>. (Cité à la page 79).
- [102] T. L. Daulton et B. J. Little. Determination of chromium valence over the range Cr(0)–Cr(VI) by electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 106 :561–573, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.02.005>. (Cité à la page 79).

- [103] M. Bouchard. *Evaluation des capacités de la microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et physicochimique de matériaux archéologiques : métaux, vitraux & pigments*. PhD thesis, MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE Laboratoire de Minéralogie, 2007. (Cité à la page 81).
- [104] N. Micronova-Ulmane, A. Kuzmin, V. Skvortsova, G. Chikvaidze, I. Sildos, J. Grabis, D. Jan-kovica, A. Dindune, et M. Maiorov. Synthesis and Vibration Spectroscopy of Nano-Sized Manganese Oxides. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 133 no 4 :1013–1016, 2018. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1013>. (Cité à la page 82).
- [105] M.-C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, B. V. Thi, et S. Cordoba de Torresi. Electrochromic Reactions in Manganese Oxides : I. Raman Analysis. *J. Electrochem. Soc.*, 140(11) :3065–3070, November 1993. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2220986>. (Cité à la page 82).
- [106] P. K. Chu et L. Li. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96 :253–277, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>. (Cité aux pages 82 et 83).
- [107] V. S. Osipov, N. A. Besedina, P. G. Gabdullin, O. E. Kvashenkina, et A. V. Arhipov. Study of nanocarbon thin-film field-electron emitters by Raman spectroscopy. *Journal of Physics : Conference Series*, 1236, 2019. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1236/1/012005>. (Cité à la page 83).
- [108] A. Serovaiskii et V. Kutcherov. The role of iron carbide in the abyssal formation of hydrocarbons in the upper mantle. *Geosciences*, 11, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/geosciences11040163>. (Cité aux pages 82 et 83).
- [109] A. Ehlerding, I. Johansson, S. Wallin, et H. Ostmark. Resonance-Enhanced Raman Spectroscopy on Explosives Vapor at Standoff Distances. *International Journal of Spectroscopy*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/158715>. (Cité aux pages 82, 89 et 126).
- [110] G.W Han, I.P Jones, et R.E Smallman. Direct evidence for Suzuki segregation and Cottrell pinning in MP159 superalloy obtained by FEG(S)TEM/EDX. *Acta Materialia*, 51(10) :2731–2742, June 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00359-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00359-2). (Cité aux pages 84 et 89).
- [111] H. Suzuki. Segregation of solute atoms to stacking faults. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17 : 322–325, 1962. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.17.322>. (Cité à la page 84).
- [112] R. Soulas. *Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316 L*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013. (Cité aux pages 89 et 133).
- [113] H. Peng. *"Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique : effet du molybdène"*. PhD Thesis, "Université Pierre et Marie Curie", 2015. (Cité à la page 133).
- [114] C.O.A. Olsson et D. Landolt. Passive films on stainless steels- Chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, 48 :1093–1104, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1). (Cité à la page 133).
- [115] G. Okamoto. Passive Film of 18-8 Stainless Steel Structure and Its Function. *Corrosion Science*, 13 :471–489, 1973. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(73\)90031-0](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(73)90031-0). (Cité à la page 133).
- [116] M. Dumerval. *"Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée"*. PhD Thesis, "Université de Grenoble", 2014. (Cité aux pages 89 et 133).
- [117] F. Yan, W. Xiong, E. Faierson, et G. B. Olson. Characterization of nano-scale oxides in austenitic stainless steel processed by powder bed fusion. *Scripta Materialia*, 155 :104–108, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.06.011>. (Cité aux pages 93, 95 et 196).

- [118] . soudeurs.com, . <https://soudeurs.com/site/comment-utiliser-efficacement-le-diagramme-de-schaeffler-ou-de-delong-320/>. (Cité aux pages 94 et 196).
- [119] M.-C. Bernard, A. H. Le Goff, et V. Vu Thi. Electrochromic Reactions in Manganese Oxides. *ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 140 no 11 :3065–3070, 1993. (Cité à la page 115).
- [120] A. Romaine. *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2015. (Cité aux pages 115, 116, 117, 126, 127 et 172).
- [121] M. Fernandez, J.R. Souza-Parise et P.C. Morais. Structural characterization and simulation of colloidalMnS. *Materials Research Express*, 2, 2015. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/2/9/095019>. (Cité aux pages 115, 116, 117, 126, 127, 128 et 172).
- [122] A. Buzatu et N. Buzgar. THE RAMAN STUDY OF SINGLE-CHAIN SILICATES. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" din Iasi. Seria Geologie*, LVI :107–125, 2010. <https://www.researchgate.net/publication/228812383>. (Cité aux pages 115, 116, 127 et 172).
- [123] ENS-Lyon. Lithothèque ens de lyon, . <https://lithotheque.ens-lyon.fr/Raman/spectrum.php?recup=46>. (Cité à la page 116).
- [124] Rruff project website containing an integrated database of raman spectra, x-ray diffraction and chemistry data for minerals, . <https://rruff.info/>. (Cité aux pages 115, 116, 126, 127 et 172).
- [125] Alian Wang, Brad L. Jolliff, Larry A. Haskin, Karla E. Kuebler, et Karen M. Viskupic. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 86(7-8) :790–806, July 2001. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2001-0703>. (Cité à la page 116).
- [126] W. V. Maresch et A. Mottana. The pyroxmangite-rhodonite transformation for the MnSiO₃ composition. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 55(1) :69–79, 1976. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00372755>. (Cité à la page 116).
- [127] C. Wang Y. Zhang. High-pressure phase transitions of natural chromite from tibetan ophiolites. *Lithos*, 320-321 :20–27, August 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.038>. (Cité aux pages 117, 118 et 197).
- [128] K.F. Mccarty et D.R. Boehme. A raman study of the systems $fe_3 - xcrxo_4$ and $fe_2 - xcrxo_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 79 :19–27, 1989. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90245-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90245-4). (Cité aux pages 117, 118, 126, 127 et 197).
- [129] P. Colomban, G. Sagon, A. Louhichi, H. Binous, et N. Ayed. Identification par microscopie Raman des tessons et pigments de glaçures de céramiques de L’Ifriqiya (Dougga, XI-XVIIIèmes siècles). *arsci*, 25 (1) :101–112, 2001. <http://dx.doi.org/10.3406/arsci.2001.1005>. (Cité à la page 117).
- [130] A. Michau, F. Maury, F. Schuster, R. BOICHOT, M. Pons, et E. Monsifrot. Chromium carbide growth at low temperature by a highly efficient dli-mocvd process in effluent recycling mode. *Surface and Coatings Technology*, 332, 09 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.077>. (Cité aux pages 125, 126 et 172).
- [131] G. Liu, Y.-L. Xu, C.-X. Yang, X.-S. Xiao, X.-M. Chen, X.-K. Zhang, et X.-J. Meng. Effects of alloy elements on oxidation resistance and stress-rupture property of p92 steel. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28 :129–138, 02 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s40195-014-0172-x>. (Cité à la page 126).

- [132] E.P. Tomasini, C.M. Favier Dubois, N.C. Little, S.A. Centeno, et M.S. Maier. Identification of pyroxene minerals used as black pigments in painted human bones excavated in northern patagonia by raman spectroscopy and xrd. *Microchemical Journal*, 121 :157–162, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.03.003>. (Cité à la page 126).
- [133] Y.C. Lu, M.B. Ives, et C.R. Clayton. Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion Science*, 35(1) :89–96, 1993. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90137-6](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(93)90137-6). (Cité à la page 133).
- [134] . ASTM A182/A182M-21 standard specification for forged or rolled alloy and stainless steel pipe flanges, forged fittings, and valves and parts for high-temperature service. standard, ASTM International, 2021. <http://dx.doi.org/10.1520/A0182A0182M-21>. (Cité aux pages 158, 160 et 198).
- [135] . ASTM A473-01 standard specification for stainless steel forgings. standard, ASTM International, 2013. <http://dx.doi.org/10.1520/A0473-01R09>. (Cité aux pages 158, 160 et 198).
- [136] . ASTM A965/A965M-21a standard specification for steel forgings, austenitic, for pressure and high temperature parts. standard, ASTM International, 2021. <http://dx.doi.org/10.1520/A0965A0965M-21A>. (Cité aux pages 158, 160 et 198).
- [137] H. Sassoulas. Traitements thermiques des aciers inoxydables. *Techniques de l'ingénieur*, 1997. <https://doi.org/10.51257/a-v3-m1155>. (Cité à la page 164).
- [138] J.B. Hudon. "Etude du rechargement hétérogène avant et après martelage de l'acier E2209 déposé sur l'acier S41500". PhD Thesis, "Université du Québec", 2020. (Cité à la page 164).
- [139] Foundry-Technologies-&-Engineering-GmbH. Foundry lexicon, 2004. <https://www.giessereilexikon.com/en/>. (Cité à la page 164).
- [140] M. Pohl, O. Storz, et T. Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 58(1) :65–71, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>. (Cité à la page 164).
- [141] A. Fabas, D. Monceau, S. Doublet, et A. Rouaix-Vande Put. Modelling of the kinetics of pitting corrosion by metal dusting. *Corrosion Science*, 98 :592–604, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.061>. (Cité à la page 170).
- [142] O.A. Maslova. *Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes*. PhD Thesis, Université d'Orléans, 2014. (Cité à la page 172).
- [143] P.Marshall. *Austenitic stainless steels : microstructure and Mechanical properties*. Elsevier applied science publisher, 1984. ISBN : 9780853342779. (Cité à la page 173).
- [144] B. Weiss et R. Stickler. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical Transactions*, 3 :851–866, 1971. (Cité à la page 173).
- [145] H. Wiegand et M. Doruk. Einflub von kohlenstoff und molybdän auf die ausscheidungs Vorgänge, besonders auf die bildung intermetallischer phasen in austenitischen chrom-nickel-stählen. *Eisenhüttenwesen*, 8, 1962. (Cité à la page 173).
- [146] M. Bouzouni S. Papaefthymiou et R.H. Petrov. Study of carbide dissolution and austenite formation during ultra-fast heating in medium carbon chromium molybdenum steel. *Metals*, 8, 2018. doi : 10.3390/met8080646. (Cité à la page 173).

A

ANNEXES

Contents :

-
- Annexe 1** Etude sur le comportement à l'écoulement d'un milieu granulaire.
Annexe 2 Etude sur le comportement d'un milieu granulaire soumis à des vibrations.
-

Objet : Synthèse sur le comportement à l'écoulement d'un milieu granulaire

Date : 07/04/2020

Comportement à l'écoulement d'un milieu granulaire

Table des matières

| | |
|---|----|
| Principaux Paramètres et phénomènes influençant l'écoulement..... | 2 |
| Lot de poudre | 2 |
| Frottement granulaire | 3 |
| Cohésion et forces interparticulaires | 3 |
| Forces de Van Der Waals..... | 4 |
| Ponts liquides | 5 |
| Ponts solides..... | 5 |
| Force électrostatique | 5 |
| Dilatance et Densité | 5 |
| Blocage d'écoulement..... | 6 |
| Chaîne de force et voûte..... | 6 |
| Écoulement granulaire | 7 |
| Écoulement en Silos / Entonnoir/ Réservoir de poudre | 8 |
| Écoulement en conduite verticale | 9 |
| Écoulement en sortie de conduite | 15 |
| Écoulement en tas | 16 |
| Ségrégation des particules..... | 17 |
| Formation de tas de poudre | 17 |
| Remplissage de silos | 18 |
| Vidange de silo..... | 21 |
| Débit de poudres | 22 |
| Loi de Beverloo..... | 22 |
| Adaptation de la loi de Beverloo..... | 22 |
| Dimensionnement de silo de Jenike..... | 23 |
| Perspectives..... | 24 |
| Références | 25 |

On trouve de nombreux travaux de simulation de comportement à l'écoulement de milieux granulaires. Cependant, les modèles existants sont encore empiriques, car les phénomènes mis en jeu sont complexes et ne sont pas tous connus.

Une citation de Andrew W. Jenike résume le niveau de connaissances dans le domaine : « Le degré de mauvaises compréhensions que nous avons des écoulements de grains peut se mesurer au nombre de bosses que l'on peut voir sur les parois d'un silo métallique : la meilleure façon de rétablir l'écoulement d'un silo bloqué est effectivement d'appliquer de violents coups de masse sur les parois extérieures ».

Principaux Paramètres et phénomènes influençant l'écoulement

De nombreux paramètres influencent les écoulements granulaires comme les caractéristiques des particules, les frottements, les forces de cohésion, la densité ...

Lot de poudre

Un lot de poudre présente différentes caractéristiques qui influencent l'écoulement :

- La répartition granulométrique du lot qui est en lien direct avec de nombreux paramètres.
- La densité des particules qui va déterminer l'effet de la gravité sur chacune d'entre elles.
- La morphologie des particules souvent étudiée par la sphéricité qui correspond au rapport entre l'aire superficielle d'une sphère qui a le même volume que la particule considérée et sa surface réelle. Des particules sphériques vont plus facilement glisser/rouler les unes sur les autres que de particules anguleuses.
- La compacité ou taux de remplissage qui correspond au rapport du volume des particules par le volume occupé par les particules. Le terme de compacité est principalement utilisé pour des milieux granulaires en écoulement. Dans le cas statique (tas de poudre/ lit de poudre) on parle plutôt de densité relative aérée ou tassée.
- La porosité interstitielle (taux de vide du milieu) est aussi un paramètre important qui se recoupe avec le paramètre précédent. Elle est définie par le rapport entre le volume de vide entre les particules et le volume total occupé par les particules dans un milieu donné. Ces deux paramètres sont directement influencés par la granulométrie du milieu granulaire.

Un milieu granulaire est un ensemble de particules dont l'espace inter particulaire est rempli d'un fluide gazeux. Les composants de ce milieu sont toujours soumis à l'action de la gravité, mais des interactions entre les particules existent.

Grâce à ses interactions, le milieu granulaire peut transférer des contraintes. Si ces interactions ne sont plus suffisantes pour maintenir les particules du tas en équilibre, celui-ci s'effondre.

Frottement granulaire

D'après les études de Coulomb réalisé à la fin du XVIII^e siècle, la forme des tas de particules dépend de la propriété entre grains. Coulomb a observé que la terre et le sable ne se remblaient pas en talus avec la même pente. Un angle caractéristique peut être observé entre la pente du talus et l'horizontale.

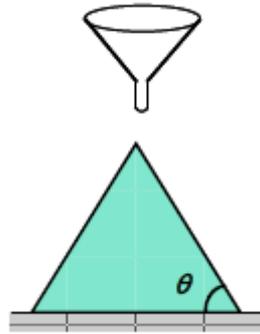


Figure 1 Principe de l'angle de talus étudié par Coulomb. (Condotta 2005)

L'analogie faite par Coulomb avec la friction solide permet de relier cet angle maximum à un frottement solide entre grains. L'hypothèse est faite que les grains de la surface du tas se mettent en mouvement lorsque la force de friction statique n'est plus suffisante pour les maintenir en place.

Cohésion et forces interparticulaires

Une poudre cohésive est définie comme une poudre qui ne s'écoule pas librement. Cette poudre présente des interactions interparticules plus importantes que le simple effet de la gravité sur les particules. Dans le cas d'un écoulement gravitaire, si le poids des particules n'est pas suffisant pour vaincre cette cohésion et rompre les interactions entre les particules, l'écoulement n'a pas lieu. La Figure 2 présente l'impact des différentes interactions généralement présentes dans un milieu granulaire.

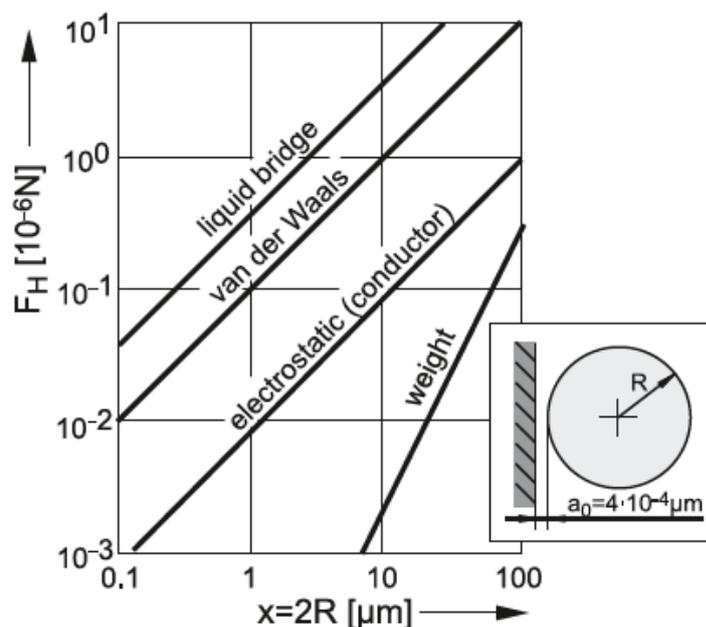


Figure 2 Influence de la taille des particules, x , sur la force de cohésion F_h entre une particule sphérique et une surface plane (graphique repris de (Schubert H 2003) (H 1975) où sont données les conditions de calcul).

Forces de Van Der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives entre particules qui décroissent avec la distance selon une loi puissance. Ces forces sont faibles, mais non négligeables pour les poudres très fines, quand on les compare à la force gravitationnelle d'après (Tüzün 1997).

La force de Van der Waals développée par deux particules de même diamètre (D_p) est proportionnelle à la taille des particules :

$$F = \frac{A}{12a^2} \left(\frac{D_p}{2} \right)$$

Avec

A : la constante de Hamaker a une valeur comprise entre 10^{-19} et 10^{-20} J pour la plupart des matériaux comme montré dans le Tableau 1

a : la distance entre les particules

D_p : le diamètre des particules

Tableau 1 Valeur de la constante de Hamaker pour différents matériaux (Van der Waals Forces between Particles and Surfaces 2011)

| Medium | Dielectric Constant ϵ | Refractive Index n | Absorption Frequency ν_e (10^{15} s^{-1}) | Hamaker Constant A (10^{-20} J) | | |
|---|--------------------------------|----------------------|---|---|------------------------------|-------------------------|
| | | | | Eq. (13.16) $\epsilon_3 = 1$ | Exact solutions ^a | Experiment ^b |
| Liquid He | 1.057 | 1.028 | 5.9 | 0.057 | | |
| Water | 80 | 1.333 | 3.0 | 3.7 | 3.7–5.5 | |
| <i>n</i> -Pentane (C_5H_{12}) | 1.84 | 1.349 | 3.0 | 3.8 | 3.75 | |
| <i>n</i> -Octane | 1.95 | 1.387 | 3.0 | 4.5 | 4.5 | |
| <i>n</i> -Dodecane | 2.01 | 1.411 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | |
| <i>n</i> -Hexadecane | 2.05 | 1.423 | 2.9 | 5.1 | 5.2 | |
| Hydrocarbon (crystal) | 2.25 | 1.50 | 3.0 | 7.1 | | 10 |
| Diamond | 5.66 | 2.375 | 2.6 | 28.9 | 29.6 | |
| Cyclohexane (C_6H_{12}) | 2.03 | 1.426 | 2.9 | 5.2 | | |
| Benzene (C_6H_6) | 2.28 | 1.501 | 2.1 | 5.0 | | |
| Carbon tetrachloride (CCl_4) | 2.24 | 1.460 | 2.7 | 5.5 | | |
| Acetone (CH_3) ₂ CO | 21 | 1.359 | 2.9 | 4.1 | | |
| Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) | 26 | 1.361 | 3.0 | 4.2 | | |
| Polystyrene | 2.55 | 1.557 | 2.3 | 6.5 | 6.6–7.9 | |
| Polyvinyl chloride | 3.2 | 1.527 | 2.9 | 7.5 | 7.8 | |
| PTFE (Teflon) | 2.1 | 1.359 | 2.9 | 3.8 | 3.8 | |
| Silica (SiO_2) | 3.8 | 1.448 | 3.2 | 6.3 | 6.5 | 5–6 |
| Mica | 5.4–7.0 | 1.60 | 3.0 | 10 | 7–10 | 13.5 |
| CaF_2 | 7.4 | 1.427 | 3.8 | 7.0 | 7.0 | |
| Silicon (Si) | 11.6 | 3.44 | 0.80 | 18 | 19–21 | |
| Silicon nitride (Si_3N_4) | 8 | 1.98 | 2.45 | 17 | 17 | |
| Silicon carbide (SiC) | 10.2 | 2.65 | 1.8 | 25 | 25 | |
| α -Alumina, sapphire (Al_2O_3) | 10.1–11.6 | 1.75 | 3.2 | 15 | 15 | |
| Zirconia (<i>n</i> - ZrO_2) | 18 | 2.15 | 2.1 | 18 | 20 | |
| Zinc sulfide (ZnS) | 8.5 | 2.26 | 1.6 | 16 | 15–17 | |
| Metals (Au, Ag, Cu) | ∞ | — | 3–5 | 25–40 | 20–50 | |

^aExact solutions computed by Hough and White (1980), Parsegian and Weiss (1981), H. Christenson (1983, thesis), Velamakanni (1990, thesis), Senden et al., (1995), French et al., (1995), Bergström et al., (1996), Bergström (1997), Parsegian (2006).

^bExperimental values from Israelachvili and Tabor (1972), Derjaguin et al., (1978), and other literature sources.

De plus, pour les particules en contact, la force de Van der Waals diverge ($a=0$). Cependant, la distance de séparation reste limitée à la rugosité de l'ordre moléculaire des particules.

La poudre acquiert un comportement cohésif quand la force d'interaction entre ses particules devient plus importante que leur poids. Ce qui devient le cas lorsque le diamètre des particules est inférieur à 50-100 μm .

Ponts liquides

Lorsque du liquide est présent dans un milieu granulaire, un autre mode d'interaction est présent : c'est le pont liquide aussi appelé force capillaire.

La force d'interaction entre les particules a alors des origines différentes. La composante axiale de la tension superficielle de l'interface solide/liquide/gaz ; et la force résultante de la pression hydrostatique du ménisque (Tüzün 1997)

Pour les liquides complètement mouillants, la valeur maximale de la force capillaire est observée pour des particules sphériques lisses, lorsque ces particules sont en contact direct.

Ponts solides

Les ponts solides peuvent avoir plusieurs origines : par transfert de matière du volume ou de la surface de grains vers le contact lorsque la température est proche de la température de fusion ; par des processus de fusion recristallisation qui la encore conduisent à un transfert de matière ou encore par fluage des matériaux si les contraintes aux points de contact dépassent le seuil plastique.

Ces interactions sont les plus fortes observées pour les milieux granulaires.

Force électrostatique

Les particules peuvent aussi présenter des interactions du type électrostatiques. Les particules accumulent des charges électriques conduisant à des interactions attractives ou répulsives. L'application industrielle où l'on observe très souvent ce type de phénomène est le transport pneumatique. En effet, ce procédé favorise les nombreuses collisions entre particules ou avec la paroi, permettant ainsi une accumulation de charge par triboélectrification.

Dilatance et Densité

A la fin du XIX^e siècle, Reynolds a constaté qu'une masse de poudre enveloppée par une pellicule flexible augmente de volume quand l'enveloppe est déformée. Ce comportement a été nommé dilatance. (Condotta 2005)

En déformant un volume de poudre, un changement d'empilement granulaire est initié. Pour qu'un empilement dense se modifie, il est nécessaire que le volume occupé par le milieu augmente pour que les particules passent les unes au-dessus des autres. Ce phénomène provoque l'augmentation des interstices du milieu granulaire.

Les milieux granulaires peuvent se dilater jusqu'à une certaine densité dite critique qui ne dépend que de la densité initiale de l'empilement. Si la densité initiale est proche d'une valeur critique, le phénomène de dilatance n'est pas présent. Si la densité initiale est plus faible que la valeur critique, l'échantillon se contracte lors de la déformation.

Blocage d'écoulement

Le phénomène de blocage d'un écoulement peut intervenir en présence d'obstacles du fait de la formation de voûtes, mais plus généralement lorsque la contrainte de cisaillement devient inférieure à une contrainte seuil (Coussot 2005).

Une façon simple de mettre en évidence le phénomène de blocage consiste à considérer un écoulement sur plan incliné, pour lequel les contraintes varient en fonction de l'inclinaison du plan incliné. Partant d'un écoulement stationnaire, et diminuant progressivement l'inclinaison, les lois de frottement identifiées en cisaillement homogène prédisent une diminution de l'écoulement jusqu'à un angle d'arrêt. Cet angle correspond à la pente du tas de sable selon la loi de Coulomb. Différentes études ont montré [(Da_Cruz 2004) ; (Pouliquen 1999)] que l'angle d'arrêt est fortement influencé par l'épaisseur de l'écoulement.

D'après (Chevoir 2008), les blocages sont causés par la formation d'agrégats dans l'écoulement. Leurs travaux ont montré une augmentation notable de la taille des agrégats de particules présents dans l'écoulement lorsque les contraintes se rapprochent des contraintes de seuil d'écoulement. Au fur et à mesure que l'inclinaison de la pente diminue, l'écoulement ralenti et les agrégats rigides voient leur taille augmenter. Lorsque leur taille atteint celle de l'épaisseur de la couche en écoulement, ces agrégats se trouvent piégés par la rugosité et le frottement et l'écoulement s'arrête.

Chaîne de force et voûte

Comme présenté par (Bertho 2003) la distribution des forces au sein d'un matériau granulaire est très hétérogène. Comme le montre la Figure 3.

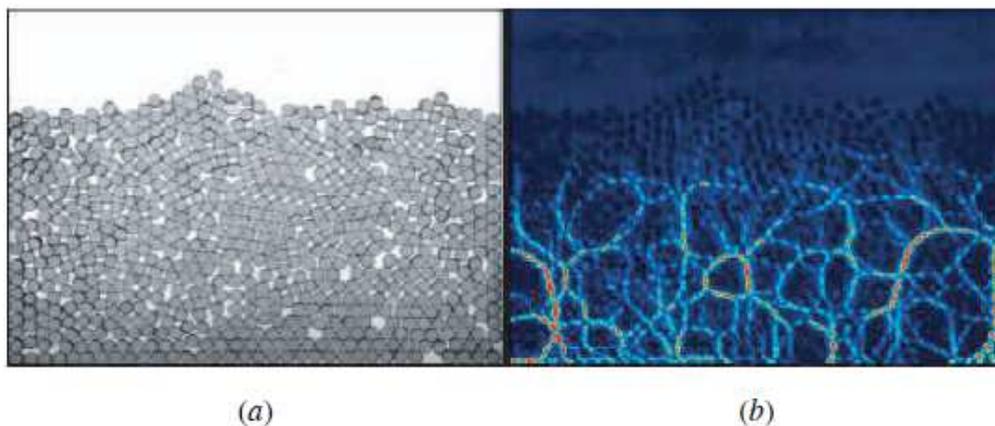


Figure 3 a) Empilement bidimensionnel de disques biréfringents. b) Le même empilement placé entre polariseurs croisés de façon à mettre en évidence les chaînes de forces. Les disques sont d'autant plus lumineux qu'ils sont soumis à des contraintes importantes. (R.R. Hartley 2000)

La Figure 3 représente un empilement bidimensionnel de disques biréfringents. Les forces se propagent suivant des chemins de particules appelées chaînes de force. Les disques situés hors des chaînes de force les plus intenses sont peu sollicités. Ce réseau de forces est extrêmement sensible au moindre réarrangement ou à la moindre déformation de l'arrangement.

Le terme de voûte, emprunté au monde architectural, est très souvent utilisé pour décrire ces chaînes de forces. En effet, la spécificité des chaînes de forces se retrouve dans les voûtes : les pierres qui les constituent s'appuient les unes sur les autres pour défléchir le poids vers les piliers latéraux.

Il n'est pas rare que lors d'un écoulement, des chaînes de forces se développent à partir des parois jusqu'à se rencontrer dans la zone centrale du silo pour former des voûtes. Si la chaîne devient stable, alors l'écoulement est bloqué malgré le poids du matériau sus-jacent. Comme le montre la Figure 4.

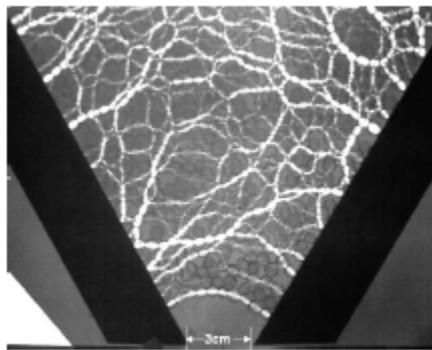


Figure 4 Voûtes se formant lors du blocage d'un écoulement en silo (Mollon 2015)

Écoulement granulaire

Les écoulements granulaires ont été classifiés en trois régimes distincts en fonction de la fraction volumique des particules, définie comme le rapport du volume occupé par les particules sur le volume total de l'empilement (Audard 2016) :

- Régime dilué : lorsque la fraction volumique est très faible ($<0,01\%$), le mouvement des particules est principalement contrôlé par l'interaction avec la turbulence du fluide environnant.
- Régime cinétique : la fraction volumique est comprise entre $0,01\%$ et 10% . Les propriétés de transport de la phase solide sont influencées par les fluctuations de vitesse des particules avec une échelle de longueur pilotée par la compétition entre les collisions interparticulaires et l'entraînement par le fluide.
- Régime dense : il se caractérise par une compacité élevée ($>10\%$). Du fait de l'augmentation de la concentration, les échanges entre les particules dont le mouvement est gouverné par l'écoulement porteur viennent modifier les caractéristiques moyennes et turbulentes du gaz. Ce régime peut être décomposé en deux sous-régimes :
 - o Régime collisionnel : l'écoulement est rapide et la dynamique des phases particulaires est pilotée par les collisions interparticulaires
 - o Régime quasi statique : l'écoulement est lent. Les contacts entre les particules peuvent être longs et créent un effet frictionnel.

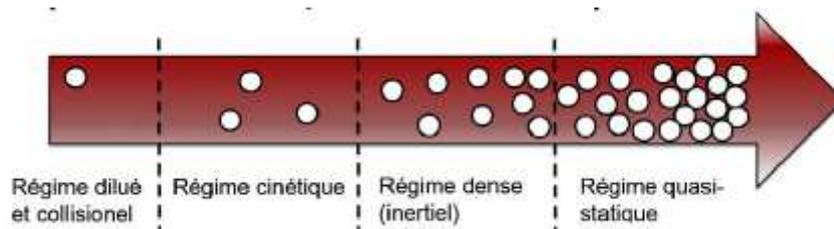


Figure 5 Classification des régimes d'écoulement en fonction de la fraction volumique de solide. (Audard 2016)

Écoulement en Silos / Entonnoir/ Réservoir de poudre

Lorsque le silo est clos, le milieu granulaire est au repos et n'est pas soumis à un cisaillement externe. Il est dans un état quasi statique. A l'ouverture du silo, en fonction de la géométrie du silo, certaines zones restent statiques tandis que dans d'autres zones, les particules sont mises en mouvement par la gravité. Un écoulement dense se forme alors. (Degouet 2005)

L'écoulement dans le silo peut alors se comporter de différentes façons (Figure 6) en fonction des caractéristiques de la poudre, mais aussi de la forme du silo et de son état de surface :

- Écoulement en masse : toutes les particules sont en mouvement, mais pas forcément à la même vitesse.
- Écoulement en cheminée : le matériau situé au-dessus de l'orifice est en mouvement. Laissant de part et d'autre de la trémie des zones appelées zones mortes ou zones stagnantes. Les particules situées dans ces zones mortes ne pourront s'écouler qu'une fois que le reste du silo sera vidangé. D'après (Watson 1996), cet écoulement peut être divisé en écoulement interne et en écoulement semi-masse (qui est l'écoulement intermédiaire entre l'écoulement en cheminée interne et l'écoulement en masse).

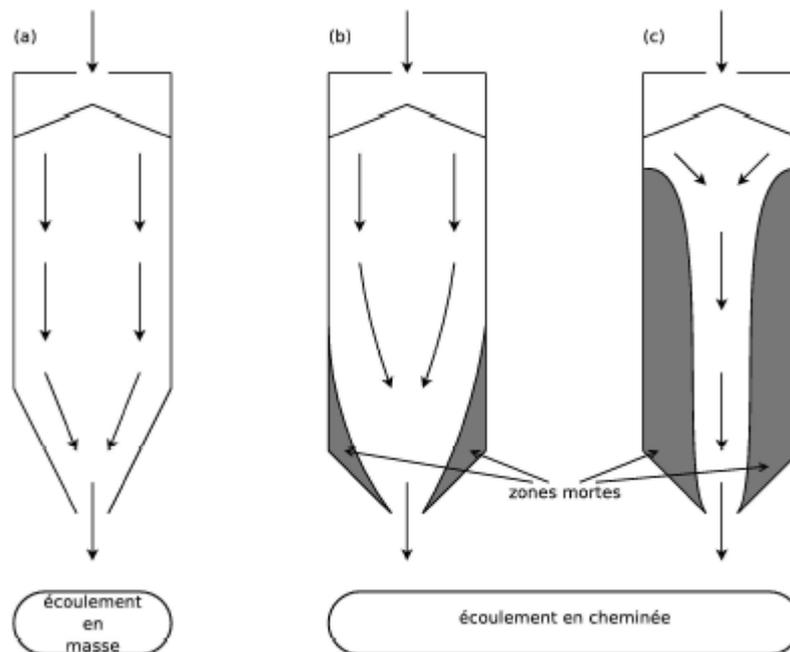


Figure 6 Représentation des modes d'écoulement en silo : a) Écoulement en masse ; b) Écoulement en semi-masse et c) Écoulement interne (Degouet 2005)

La géométrie du silo est déterminée à partir de l'angle de frottement interne de la poudre et d'abaques qui permettent de faire le lien entre le type d'écoulement, la forme du silo et les propriétés de la poudre. (Bernard s.d.) (Degouet 2005) (D.Schulze 2008).

Durant la vidange, cinq zones d'écoulement peuvent être observées d'après (J. s.d.) et sont illustrées par la Figure 7.

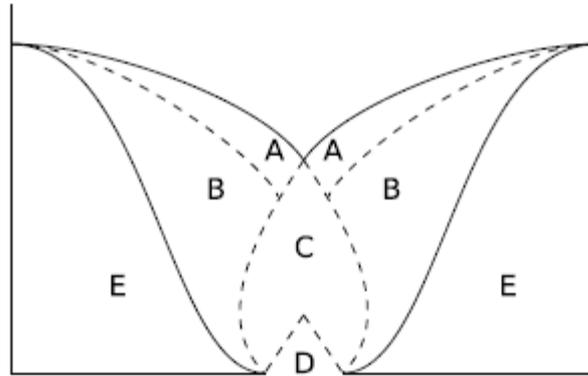


Figure 7 les différentes zones d'écoulement en sortie de silo

Les particules roulent librement le long de la couche A, qui elle-même se déplace rapidement comme un bloc au-dessus de la couche B qui se déplace très lentement.

La zone E qui est présente dans un certain nombre de Silos ne bouge pas du tout, c'est la zone morte.

Dans le cas où la zone E serait présente, l'inclinaison du plan de séparation entre les zones B et E est plus importante que l'angle de talus.

En arrivant dans la zone C, les particules sont accélérées, pour au final perdre le contact avec leurs voisines et tomber librement au niveau de la zone D.

Au début de l'écoulement, les Zones D, C, A et B se forment les unes après les autres.

On parle ici de silo, car c'est l'élément le plus utilisé à ce jour dans l'industrie pour le stockage de milieu granulaire, notamment au niveau alimentaire (grains de blé, soja...). Les mêmes phénomènes peuvent être observés sur les entonnoirs ou fûts de stockage de poudres, les volumes de matières sont juste plus faibles.

Écoulement en conduite verticale

Lors de l'écoulement d'un matériau granulaire dans un tube, les propriétés de surface du tube influencent le champ de vitesse de la poudre. Une zone de cisaillement apparaît entre la paroi du tube et l'écoulement granulaire. Les travaux de (Bertho 2003) ont montré que pour une Rugosité $R=1$ (la rugosité est définie comme étant le rapport du diamètre des aspérités de surface et du diamètre des particules), le largeur de la zone de cisaillement est de l'ordre de 6 à 7 grains. Il n'est alors que de 3 ou 4 grains pour $R=0,6$. Les champs de vitesses qui peuvent être obtenus sont présentés sur Figure 8 et y sont comparés à l'écoulement d'un fluide.

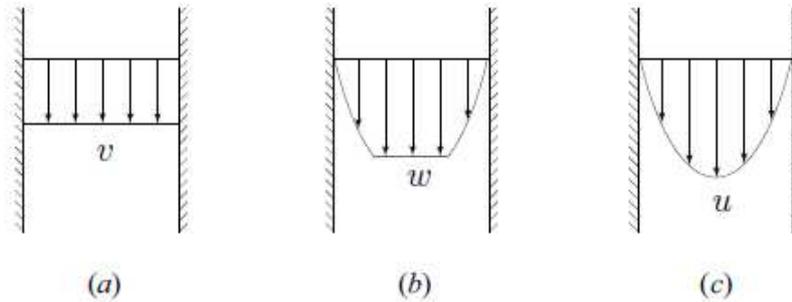


Figure 8 a) Écoulement bouchon dans un tube non rugueux, b) Écoulement de bille dans un tube rugueux : une zone de cisaillement est observée près des parois du tube, c) Profil parabolique de Poiseuille caractéristique de l'écoulement d'un fluide dans une conduite

Tous les résultats suivants ont été obtenus par (Bertho 2003) dans un tube en verre considéré comme lisse.

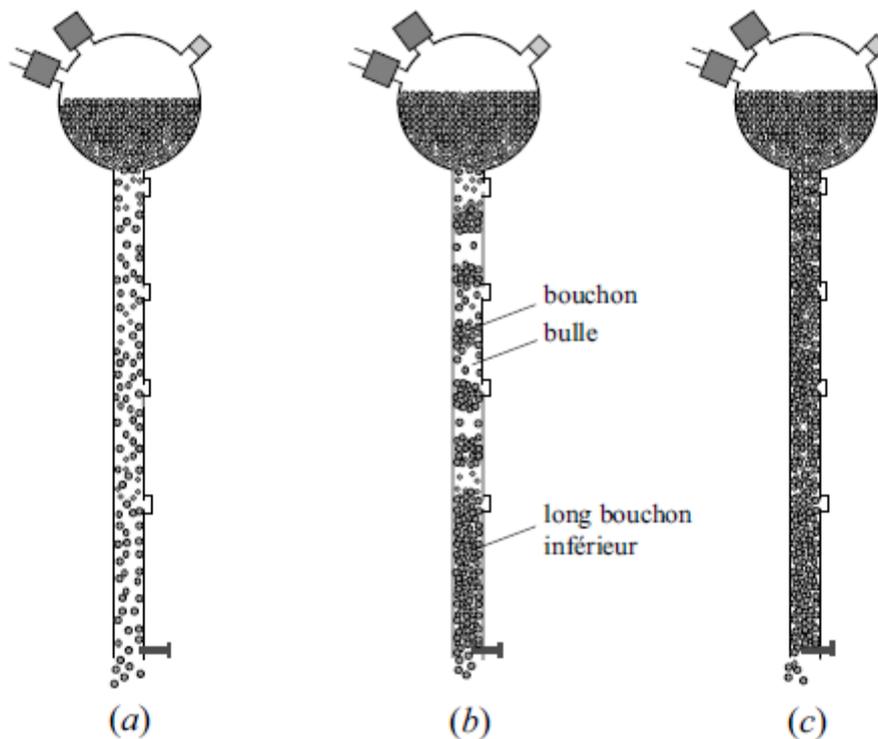


Figure 9 trois types d'écoulement sont mis en évidence en fonction du débit de grains imposé à l'extrémité inférieure du tube : a) écoulement en chute libre ; b) écoulement d'ondes de densité ; c) écoulement compact (Bertho 2003)

Lors d'un écoulement de matériaux granulaires dans un tube vertical, on peut observer trois dynamiques d'écoulement distinctes en fonction du débit de particules imposé à la sortie du système (Bertho 2003) (Y. Bertho 2003) (Y. Bertho 2002) (T. Raafat 1997) (J.-P. a. T. Raafat 1996):

- Écoulement en chute libre (Figure 9 a) : le tube est entièrement ouvert, les particules sont en régime cinétique. La compacité diminue avec l'augmentation de la distance avec le réservoir de poudre jusqu'à devenir constante. Les grains atteignent donc une vitesse limite. Des analyses ont montré la présence d'une forte dépression (≈ 3000 Pa d'après (Bertho 2003)) dans la zone d'accélération des grains. Puis la pression croît linéairement jusqu'à la pression atmosphérique dans la région où vitesse et compacité du milieu sont constantes.

Durant l'écoulement, une force de frottement visqueux s'exerce entre les particules et l'air. Les particules entraînent donc de l'air avec elles, créant une circulation d'air vers le bas du tube. Au début du tube, l'air se déplace plus rapidement que les particules du fait de la compacité du milieu, ce qui fait accélérer les particules. Quand la compacité devient plus faible, les grains ont une vitesse de chute plus élevée que la vitesse de l'air dans le tube qui va donc freiner leurs chutes. Le flux d'air à travers le lit de poudre du récipient de stockage étant limité, une dépression apparaît dans le haut du tube, ce qui est en corrélation avec la loi de Darcy pour les milieux poreux : « lors de l'écoulement d'un fluide dans un matériau poreux, on peut admettre que les gradients de pression engendrés sont proportionnels à la vitesse de l'écoulement dans les pores ». Cette analyse est synthétisée sur les Figure 10 & Figure 11.

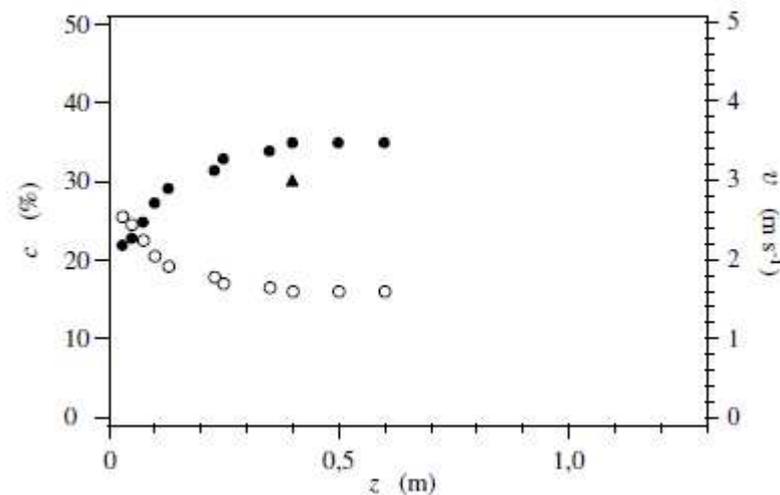


Figure 10 (○) Profil de compacité c en fonction de la distance z au haut du tube (comptée positivement vers le bas) ; (●) Vitesse des grains déterminée à partir des valeurs expérimentales de compacité (▲) vitesse de petits amas de grains obtenue à partir des diagrammes spatio-temporels. Vitesse superficielle des grains $q=0,56\text{m/s}$ (Bertho 2003)

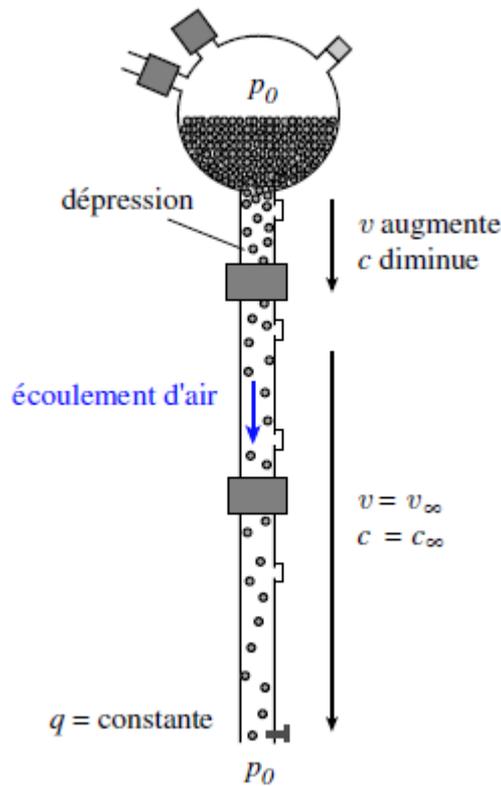


Figure 11 principale caractéristique de l'écoulement en chute libre

- Écoulement d'onde de densité (Figure 9 b): Lorsque le flux de grains en bas du tube est réduit, un écoulement d'ondes de densité apparaît. Cet écoulement peut être considéré comme une succession de cellules élémentaires constituées d'un bouchon (région de forte compacité) et d'une bulle (zone de faible compacité). Ses cellules se déplacent vers le bas du tube à vitesse constante. Un long bouchon final peut être observé à l'extrémité inférieure du tube. Il est d'autant plus long que le débit est faible. Une étude de la pression montre qu'elle augmente progressivement jusqu'au sommet du bouchon final pour décroître rapidement et revenir à la pression atmosphérique à la sortie du tube comme le montre la Figure 12.

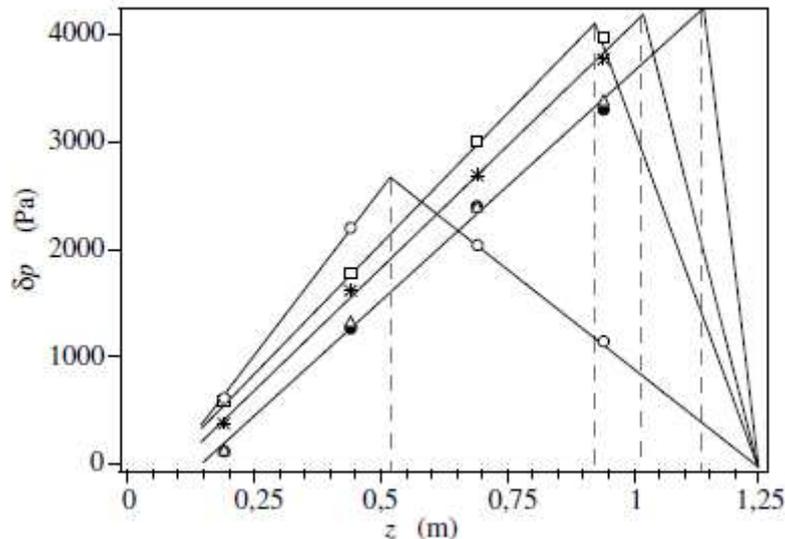


Figure 12 Profils d'écart de pression δp par rapport à la pression atmosphérique en fonction de la distance z au haut du tube (comptée positivement vers le bas). Ces courbes représentent différentes vitesses superficielles des bouchons : (\circ) $q=0,11$ m/s (\square) $q=0,13$ m/s ($*$) $q=0,16$ m/s (\bullet) $q=0,19$ m/s (Δ) $q=0,20$ m/s. Pour chaque vitesse superficielle, la ligne pointillée délimite la région d'ondes de densité et le long bouchon inférieur. (Bertho 2003)

Le bouchon inférieur en bas du tube limite le flux d'air dans le tube et empêche l'établissement d'un écoulement en chute libre. Au début du tube, une zone diluée peut être observée. A la sortie de l'entonnoir, la vitesse des particules croît. De petit agglomérats vont alors se former et grandir pour former un bouchon, du fait du faible débit de gaz et des pressions mises en jeu. Les cellules bouchon et bulles se déplacent alors à vitesse constante à travers le tube. Il est remarqué que des particules se détachent du bas des bouchons, accélèrent à travers la bulle et sont brutalement arrêtées par le bouchon suivant. Les particules qui constituent un bouchon ne sont donc jamais les mêmes. Le bouchon final présente quant à lui un écoulement stationnaire (vitesse de l'air, vitesse des grains et compacité sont constantes) qui ne dépend que de l'ouverture en sortie du tube. Lorsque le flux d'air vers le bas devient trop important, les structures en bouchon sont détruites et une transition vers le régime un écoulement en chute libre peut être constaté.

- Écoulement compact (Figure 9 c): ce régime est observé pour une forte constriction à l'extrémité inférieure du tube. Le tube est entièrement rempli de particules dont la vitesse moyenne est très faible. Une compacité très élevée s'approchant de la densité aérée d'un empilement statique de grains peut être observée. Deux régimes peuvent alors être observés : un régime compact continu (les particules se déplacent à vitesse constante) ; un régime compact intermittent (l'écoulement à lieu par saccade avec une alternance de chute et d'immobilité des particules).
 - o Régime compact intermittent : différentes phases peuvent être identifiées comme le montre la Figure 13.

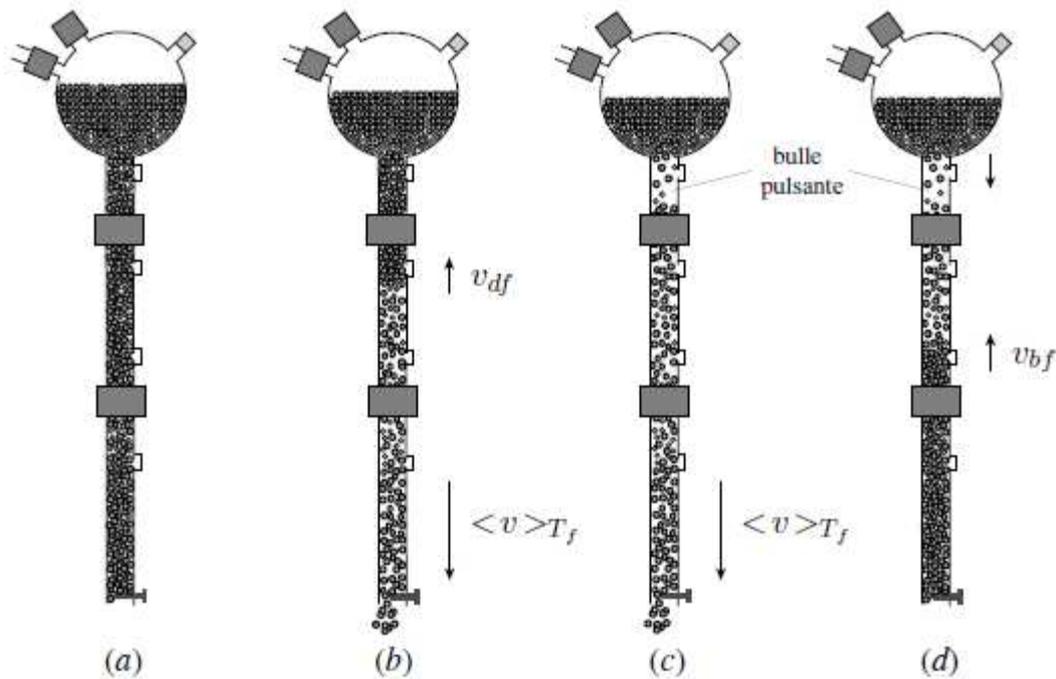


Figure 13 Principe d'apparition de la bulle pulsante dans l'écoulement compact intermittent (Bertho 2003)

Lorsque le tube est rempli (Figure 13 a), un écoulement dense va se produire en partie basse du tube. Un front de décompactions va alors se propager du bas vers le haut du tube (Figure 13 b). Une zone de compacité réduite va alors se former en dessous de l'entonnoir (bulle) (Figure 13c). L'écoulement se bloque à nouveau, un front de compaction se propage alors du bas vers le haut du tube (Figure 13 d). Ce cycle a lieu de façon régulière. L'ouverture et la fermeture de la bulle sont souvent associées avec une onde sonore audible, due à la compressibilité de l'air, d'où le nom de bulle pulsante.

Le régime compact intermittent est un régime d'écoulement très dense. La compacité oscille entre 60,5 et 62,5%. Lors du démarrage/redémarrage de l'écoulement, la compacité des grains diminue légèrement, conformément au principe de Dilatance. Le volume occupé par l'air augmente et crée ainsi une dépression dans le tube (3000Pa). Cette dépression engendre alors un flux d'air vers le bas. Pendant l'écoulement, la dépression augmente jusqu'à ce que le gradient de pression dans le tube soit suffisant pour stopper l'écoulement. La pression diffuse lentement à travers l'empilement poreux jusqu'à atteindre une valeur permettant le redémarrage de l'écoulement. Un refoulement d'air a pu être mesuré dans le tube lors de la relaxation de la pression.

- Régime compact continu : dans certaines conditions, un écoulement continu peut être observé. Aucune variation de débit ne peut être observée sur toute la hauteur du tube. Les pressions mesurées sont constantes au cours du temps à une altitude fixé. Le gradient de pression enregistré dans le tube n'excède jamais 100 Pa/m. Cet écoulement est généralement observé lorsque l'hydrométrie de l'air est très faible (< 40% ; environ 50% dans l'air en Europe).

Écoulement en sortie de conduite

Différents comportements de la poudre peuvent être observés à la sortie de la conduite comme le montre la Figure 14.

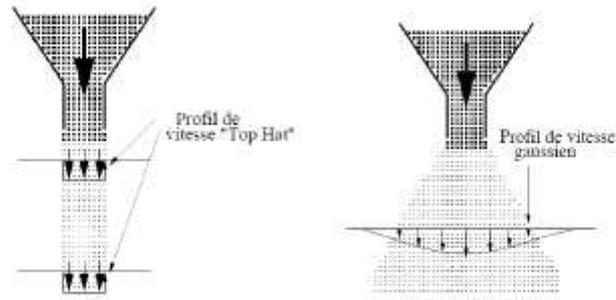


Figure 14 Comportement extrême lors de l'écoulement d'un jet granulaire tombant. À gauche, les particules tombent en masse seulement par la gravité, à droite les particules se dispersent en panache dès la sortie de l'injecteur (Ansart 2007)

Lors de la chute en masse, l'interaction entre le gaz et les particules est faible, ne permettant pas à l'air de pénétrer dans le jet. D'après (R. Ansart 2009), si la fraction volumique de particules dans le jet est proche de la fraction volumique maximale, le profil des vitesses des particules et de l'air sont pratiquement confondus signifiant que l'air ne pénètre pas au sein du jet. Inversement, si la fraction volumique est faible, l'air est facilement entraîné.

La dispersion en panache est obtenue lorsque le rapport entre le diamètre des particules et le diamètre de l'orifice est faible (Prado. 2012). Peu de particules se déversent alors dans l'enceinte.

Les travaux de (R. Ansart 2009), (Arnold. 1995), (Hemeon. 1962) et (Z. Liu 2007) sur un écoulement intermédiaire ont montré que le taux d'air induit dans le jet est intrinsèquement lié à l'expansion du panache (Figure 14). Plus ce taux d'air est important, plus le jet aura la facilité à se disperser. Cet air induit correspond à l'air pénétrant au sein du jet de poudre permettant la diminution de la compacité et donc l'ouverture du jet. Les différentes recherches ont montré que le taux d'air entraîné augmente avec l'augmentation de la hauteur de chute et dépend du débit et de la compacité du jet de poudre.

- ⇒ L'apparition de ces comportements dépend principalement du rapport entre le diamètre d'orifice D et le diamètre des particules d_p . La diminution de ce rapport favorise l'entrée d'air dans le jet et donc l'ouverture de ce dernier (sous réserve d'un écoulement dense).

Écoulement en tas

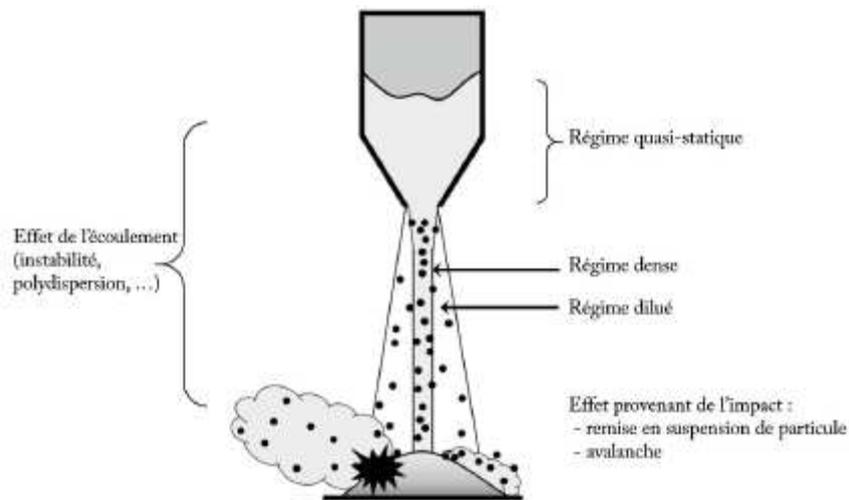


Figure 15 Schémas représentant les effets et les régimes du matériau granulaire lors de la vidange d'un silo (Audard 2016)

A leurs arrivées sur le talus, les particules peuvent provoquer plusieurs effets (Figure 15). Les particules peuvent :

- S'enfoncer dans le tas
- Se remettre en suspension, soit en raison des collisions entre les particules, soit du fait du cisaillement du gaz sur le tas
- Se retrouver à glisser à la surface. Le glissement de surface s'effectue en écoulement dense.

En étudiant la formation d'un tas de poudre, on constate la présence de deux pentes critiques. En ajoutant des particules sur le tas, elles s'accumulent pendant quelque temps et la pente dépasse localement l'angle de tas. Une fois que la pente atteint un angle maximum, les particules se mettent en mouvement et dévalent la pente, c'est l'angle de début d'écoulement. La pente va alors diminuer jusqu'à un angle minimal pour lequel l'écoulement se fige, c'est l'angle d'arrêt. (Condotta 2005)

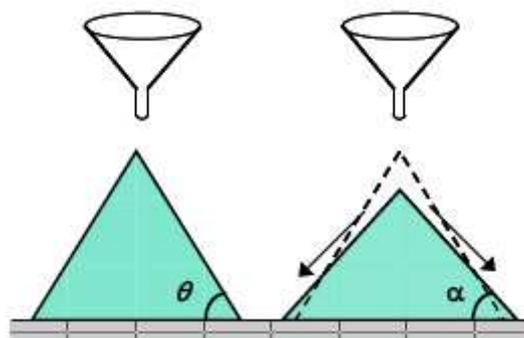


Figure 16 Tas de poudre formée par écoulement dans un entonnoir. L'angle θ est l'angle maximal observé lors de la formation du tas, et l'angle α est l'angle pour lequel l'écoulement se fige lorsque la pente du tas a dépassé l'angle θ . (Condotta 2005)

Sur un tas de poudre, le régime d'écoulement est contrôlé uniquement par le débit. (Chevoir 2008). En dessous d'un certain débit critique, l'écoulement est intermittent, ce qui se traduit par un phénomène d'avalanche. Le tas de poudre se formera suivant le cycle présenté auparavant.

L'écoulement devient continu avec l'augmentation du débit. L'apport de matière fait que la surface libre du matériau est inclinée d'un angle supérieur à l'angle d'arrêt de la poudre. La poudre s'écoule donc continuellement.

L'écoulement est localisé près de la surface libre sur une dizaine de grains d'épaisseur.

Ségrégation des particules

Formation de tas de poudre

Tableau 2 Valeurs de l'angle de repos et des masses volumiques pour différents échantillons (Condotta 2005)

| Echantillon | Angle Talus (°) | Masse Vol. Aérée (kg/m ³) | Porosité ϵ | Masse Vol. Tassée (kg/m ³) |
|--|-----------------|---------------------------------------|---------------------|--|
| Echantillon 1 : 63 μ m | 49,7 | 490 | 0,638 | 685 |
| Echantillon 2 : 63 - 200 μ m | 40,4 | 680 | 0,499 | 800 |
| Echantillon 3 : 200 - 315 μ m | 36,4 | 700 | 0,483 | 745 |
| Echantillon 4 : 315 - 400 μ m | 34,5 | 690 | 0,491 | 725 |
| Echantillon 5 : 400 - 1600 μ m | 29,3 | 670 | 0,494 | 685 |
| Echantillon 6 : Brute ($d < 1600\mu$ m) | 43,1 | 730 | 0,538 | 800 |

Comme le montre (Condotta 2005) dans le Tableau 2, on remarque que les différentes tailles de particules présentes dans un lot ont des angles de talus différents. Les particules de tailles différentes ne vont donc pas s'arrêter suivant les mêmes angles ce qui favorise une ségrégation des particules. Sur un tas de poudre, on constate que cette ségrégation se fait généralement sous la forme d'une stratification.

Les particules roulent sur toute la surface du talus (Figure 17 a). Progressivement, les particules les plus fines vont se bloquer dans les interstices des couches précédentes. Lorsque l'écoulement atteint le bas du talus, un bourrelet se forme avec les grosses particules encore présentes dans l'écoulement (Figure 17 b). Deux couches vont alors se former en parallèle (une couche de fines particules et une couche de plus grosses particules) et vont croître jusqu'au sommet du talus (Figure 17 c). Le cycle se répétera ensuite en permettant la ségrégation des particules.

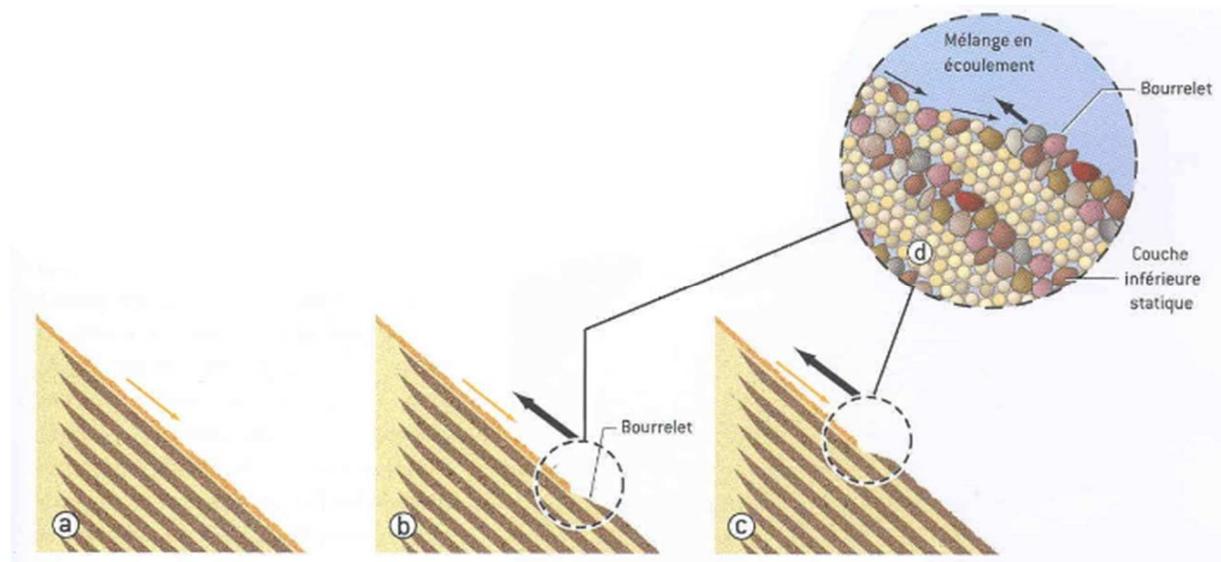


Figure 17 Phénomènes de ségrégation de poudre en talus (Lycée JJ Henner s.d.)

Remplissage de silos

Lors du remplissage d'un silo, le gaz environnant peut favoriser le tri des particules et rendre ainsi le lit de poudre hétérogène. En effet, la vitesse des particules, notamment les plus fines, est fortement influencée par la résistance à l'air de ses dernières.

Toutes les particules du milieu n'allant pas à la même vitesse, elles vont présenter des trajectoires différentes et donc se trier. Figure 18 & Figure 19.

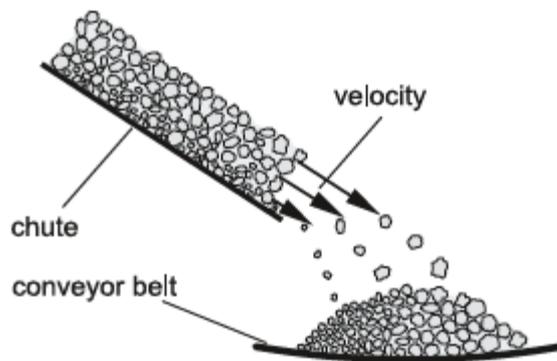


Figure 18 Ségrégation sur un convoyeur chargé latéralement (D.Schulze 2008)

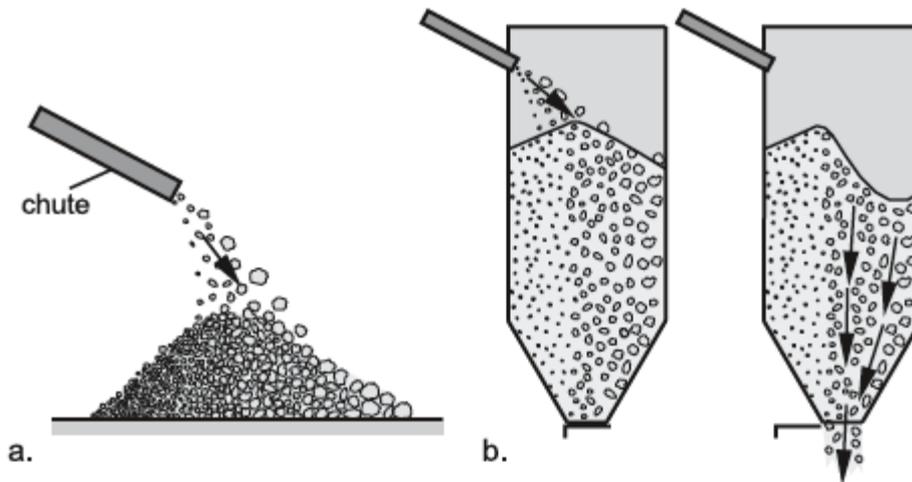


Figure 19 Trajectoire de ségrégation ; a) ségrégation lors de la formation d'un tas par décharge d'une goulotte ; b) chargement et déchargement d'un silo ; écoulement excentrique dû à la ségrégation. (D.Schulze 2008)

Les particules les plus fines peuvent aussi être entraînées par l'air mis en mouvement par la chute du matériau granulaire comme le montre la Figure 20.

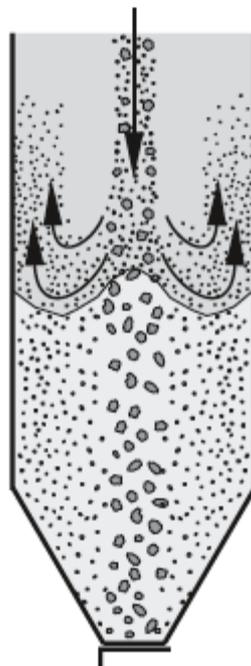


Figure 20 Ségrégation résultant de l'entraînement des particules fines dans le flux d'air (le flux d'air peut résulter d'un transport pneumatique ou d'un entraînement dans le flux de particules en chute libre). (D.Schulze 2008)

Différentes stratégies sont généralement employées pour limiter l'effet de la ségrégation en silo :

- Modification de la densité du lit de poudre afin de limiter sa capacité à se ségréger (généralement fait en ajoutant un liquide au lot de poudre ou en limitant l'étalement de la granulométrie).
- Remélanger le matériau dans le silo
- Optimiser le processus de remplissage.

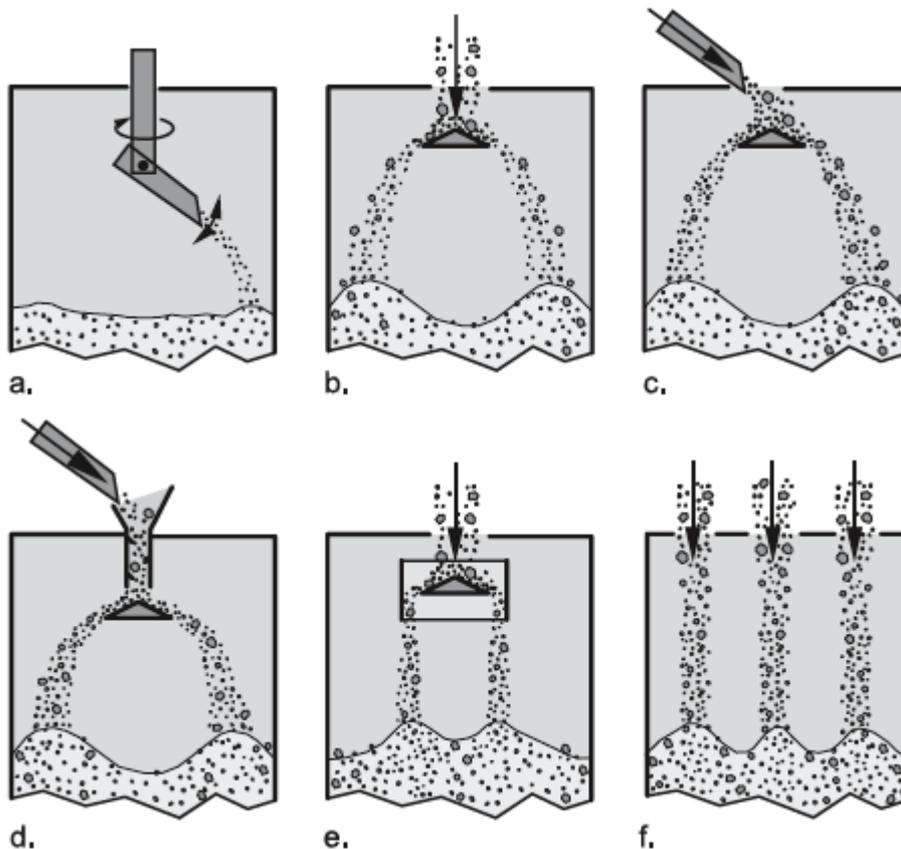


Figure 21 Méthodes de remplissage homogène : a) chute en rotation avec inclinaison variable ; b) baffle de dispersion avec écoulement verticale ; c) cas défavorable : baffle de dispersion avec chargement latéral ; d) baffle de dispersion avec tube de mélange ; e) baffle de dispersion avec jupe cylindrique ; f) multiples points de remplissage. (D.Schulze 2008)

Pour éviter la ségrégation en tas, la poudre doit être chargée de façon uniforme dans le silo. La méthode utilisée dans les hauts fourneaux est le système de chute rotative (Figure 21 a). Une version alternative est moins coûteuse est le système de dispersion par baffle. L'écoulement de poudre est alors distribué aléatoirement sur une surface plus importante. Il est nécessaire que l'écoulement soit vertical pour éviter le tri des particules. (Figure 21 b,c)

Si l'écoulement initial n'est pas vertical, un système d'entonnoir peut alors être utilisé pour rediriger le flux avant le baffle et ainsi limiter la ségrégation (Figure 21 d).

En cas de ségrégation radiale des particules dû à des vitesses de chutes différentes, un cylindre peut être ajouté autour du baffle pour contraindre le matériau afin que la chute soit verticale et homogène (Figure 21 e).

Une dernière méthode consiste à multiplier les flux d'entrées pour que le phénomène de ségrégation soit confiné à un niveau local (Figure 21 f).

D'autres méthodes sont possibles, mais nécessitent l'utilisation de convoyeur pneumatique auquel vont être adaptés des systèmes de cyclone pour limiter le tri des particules.

Vidange de silo

La ségrégation des particules lors du remplissage ne pouvant être que limitée, les phénomènes mis en jeu lors de la vidange du silo peuvent être utilisés pour remélanger le matériau de façon naturelle.

Dans le cas d'une ségrégation radiale des particules, un écoulement en masse permet de remélanger la poudre puisque toute la section de poudre du silo s'écoule.

Un écoulement en cheminée va quant à lui accentuer le tri. En effet, les particules au centre du silo vont s'écouler avant les zones mortes.

Comme l'illustre la Figure 22.

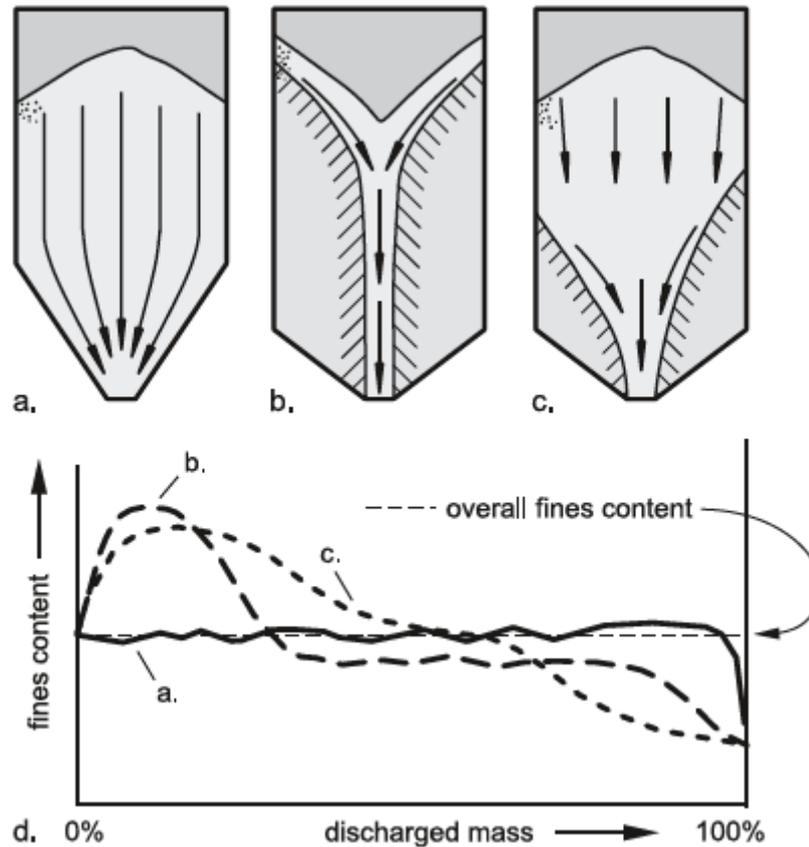


Figure 22 a. écoulement en masse ; b. écoulement en tunnel avec différentes zones stagnantes ; d) proportion de particules fines dans l'écoulement de déchargement en fonction du type d'écoulement. (D.Schulze 2008)

Dans le cas d'une ségrégation verticale, le mode d'écoulement n'a aucun effet sur le tri des particules.

Débit de poudres

Loi de Beverloo

La loi de Beverloo (1961) est une loi empirique la plus utilisée dans les milieux granulaires qui permet de déterminer le débit d'un écoulement granulaire. Elle met en évidence que le débit est essentiellement lié à la surface de l'ouverture.

$$\dot{m} = C\rho\sqrt{g}(d - kx)^{5/2}$$

Avec :

- \dot{m} le débit massique
- C la compacité de l'écoulement
- ρ la densité du matériau
- g la gravité
- $d - kx$ correspond au diamètre effectif de l'écoulement réduit de quelques tailles de grains
- d le diamètre de l'orifice
- $kx = k \cdot dp$
 - o dp diamètre des particules
 - o k coefficient généralement supérieur à 1,5 dans la littérature

D'après (Perge 2011) la loi de Beverloo est vérifiée pour une gamme de rapports de diamètre dp/d comprise entre 0,02 et 0,07.

Cependant, cette loi comprend deux limites :

- le rapport entre l'orifice et la taille de particules ne doit pas être trop petit sinon le débit s'annule (si $d = kdp$). Mais les essais ont aussi montré que dès que $d = 10dp$, des phénomènes d'intermittences apparaissent. L'écoulement n'est plus continu, donc la loi de Beverloo ne s'applique plus.
- Cette loi ne prend pas en compte les phénomènes de cohésions de grains et de flux d'air, qui ont un effet non négligeable sur les écoulements à partir d'une taille de grains inférieure à $100\mu\text{m}$

Adaptation de la loi de Beverloo

Une adaptation de la loi de Beverloo est présentée par (D.Schulze 2008). Elle permet de prendre en considération le gradient de pression qui s'oppose à l'écoulement du milieu granulaire.

$$\dot{m} = C\rho_b \sqrt{g + \frac{1}{\rho_b} \frac{dp}{dz}} \cdot (d - kx)^{2.5}$$

Le gradient de pression ne peut pas être évalué avec précision. En effet, des valeurs exactes de la compacité et de la perméabilité seraient nécessaires. Du fait de l'inhomogénéité des milieux granulaires. De plus, la pression du gaz dans le solide en vrac peut changer avec le temps comme vu précédemment. Différents modèles peuvent néanmoins permettre une estimation du gradient de pression : (Z.H.Gu 1993) (R.M- NEDDERMAN 1983).

Dimensionnement de silo de Jenike

La méthode de Jenike permet de dimensionner les silos afin de favoriser les écoulements denses et constants et de limiter les conditions favorisant la formation d'arches qui bloquent l'écoulement. Cette méthode nécessite cependant de connaître certaines caractéristiques du milieu granulaire :

- Densité tassée
- L'angle effectif de frottement interne φ_e
- La limite d'élasticité non confinée σ_c
- L'angle de frottement de la paroi φ_x

Jenike a développé une cellule d'analyse permettant d'obtenir ces caractéristiques. (Degouet 2005)

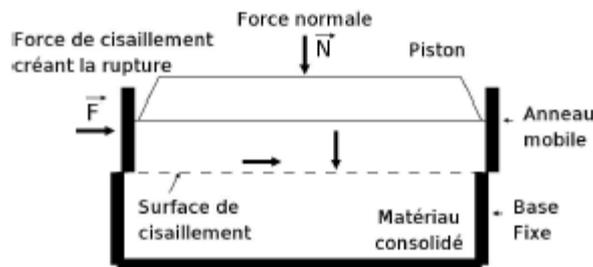


Figure 23 Schémas d'une boîte de cisaillement basé sur la méthode de Jenike (D.Schulze 2008)

- De la poudre est placée dans une boîte de cisaillement constitué d'une partie fixe et d'une partie mobile.
- Le lit de poudre est amené à un état de consolidation critique qui est nécessaire à la reproductibilité des résultats. Pour ce faire une charge normale σ_c est appliquée.
- Une contrainte de cisaillement est alors appliquée. La contrainte augmente jusqu'à ce que le matériau cède et se mette en écoulement.

A ce stade, l'état de consolidation critique est atteint.

- Pour continuer l'analyse, la contrainte tangentielle est annulée et la charge normale retirée.
- Une charge normale σ_s , inférieure à la charge de consolidation est ensuite appliquée.
- Lors de ce cisaillement, le matériau résiste, puis cède pour une autre valeur de contrainte notée τ_s
- Ce processus est alors répété pour différentes charges normales.

Les différents couples (τ_s, σ_s) constituent les points du lieu cinématique de Rupture ou LCR.

La représentation graphique du LCR permet d'obtenir un certain nombre de caractéristiques du milieu granulaire :

- Angle de frottement interne. Il caractérise le frottement entre les particules se déplaçant les unes par rapport aux autres.
- La cohésion qui correspond à la résistance en cisaillement pur d'un matériau granulaire.
- La contrainte de cohésion qui traduit l'aptitude d'un matériau à former une voûte stable.
- Angle de frottement à la paroi.
- La fonction d'écoulement d'un matériau granulaire souvent utilisée pour classer leurs capacités à l'écoulement.

Perspectives

Les installations doivent présenter des surfaces lisses qui seront en contact avec la poudre dans le but de favoriser les écoulements denses et homogènes et de limiter la formation de voûte.

Les changements de diamètres sont à éviter, car ils feront l'effet d'une sortie de silo et modifieront l'écoulement et donc le débit de la conduite.

La longueur des conduites verticales n'a aucun effet sur l'écoulement. En effet, une fois l'écoulement établi (après 40cm en moyenne), ce dernier est homogène et constant sur toute la hauteur de la conduite.

Des vibrations peuvent être appliquées aux différents éléments dans le but de fluidiser le lit granulaire. Cependant, des vibrations mal appliquées, ou appliquées aux mauvais éléments peuvent favoriser une ségrégation des particules.

Les gaz ont un effet négatif sur les écoulements de milieux granulaires. Comme vu précédemment, ils rendent les écoulements instables, ils peuvent favoriser la présence de voûte ainsi qu'une ségrégation des particules lors du remplissage de silos ou de conteneurs.

Le travail des poudres sous vide permettrait peut-être de limiter les effets vus précédemment.

Cependant, aucune recherche relatant d'écoulement sous vide n'a été trouvée dans le cadre de cette bibliographie. De plus, de la poudre est régulièrement stockée sous vide au laboratoire et nécessite un tamisage pour casser les agglomérats à la sortie du sac. L'origine exacte de la formation de ces agglomérats n'est pas connue. Ils peuvent être simplement l'effet de la mise au vide ou peuvent être dus à une différence de pression entre le milieu granulaire et le milieu environnant.

Des mesures complémentaires sont nécessaires sur les différents lots de poudre pour déterminer les contraintes internes. Ces mesures permettront un dimensionnement des installations de stockage de la poudre déjà envisagé à Manoir Bouzonville.

Elles permettront aussi de déterminer les conditions permettant de limiter les risques de formation d'arches bloquant l'écoulement (diamètre des conduites de transport de poudre, angle des entonnoirs...).

Références

- Ansart, Renaud. *Emission de poussières lors de la manipulation de poudre: Interaction entre les particules en mouvement et l'air ambiant*. Toulouse: Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- Arnold., P. Cooper and P. «Air entrainment and dust generation from a falling.» *KONA Powder and Particle Journal* 13(0) (1995): 125-134.
- Audard, François. *Modélisation Eulérienne de la vidange d'un silo et de l'expansion du panache*. Toulouse: Université de Toulouse, 2016.
- Bernard, Jean. *Process's : Ecoulement dans les silos*. s.d. <http://processs.free.fr/Pages/VersionClassique.php?page=1120> (accès le 04 02, 2020).
- Bertho, Yann. *Dynamiques d'écoulements Gaz-Particules en conduite verticale*. Ecole Polytechnique, 2003.
- Chevoir, François. «Écoulements Granulaires.» Rapport d'Habilitation à diriger la Recherche, 2008.
- Condotta, Rodrigo. «Coulabilité des poudres cohésives: Mesures au faibles contraintes, granulaires humides et application à une poudre industrielle.» Toulouse, 2005.
- Coussot, Ph. «Rheometry of pastes, suspensions and granular materials.» (Wiley) 2005.
- D.Schulze. *Powder and Bulk Solids*. Springer, 2008.
- Da_Cruz, F. *Écoulements de grains secs: Frottement et blocage*. Ecole nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- Degouet, Cédric. *Caractérisation de matériaux granulaires et de leurs écoulements dans les silos verticaux*. Brest: IUT Brest, 2005.
- H, Rumpf. *Mechanische Verfahrenstechnik*. München und Wien: Cal Hanser Verlag, 1975.
- Hemeon., W. «Plant and process ventilation.» *The Industrial Press New York*, 1962: 120-161.
- J., Schewedes. «Flow patterns. In Silos Fundamentals of theory, behaviour and design.» Dans *Flows in Silos*, 112-117. C.Brown & J. Nielsen, s.d.
- Lycée JJ Henner, Altkirch. *La Physique des milieux granulaires*. s.d. https://odpf.org/images/archives_docs/17eme/memoires/gr-24/memoire.pdf (accès le 04 03, 2020).
- Malloggi, Florent G.J. *Etudes expérimentales d'avalanches granulaires*. Hal archives ouvertes.fr, 2006.
- Mollon, Guilhem. *Mécanique des matériaux granulaires*. Lyon: INSA Lyon, 2015.
- Perge, Christophe. *Contraintes et débit lors de la vidange d'un silo de grains*. Lyon: Ecole Centrale de Lyon, 2011.
- Pouliquen, O. «On the shape of granular fronts down rough inclined plane.» In *Physic Fluids 11*, 1956-1958. 1999.
- Prado., G. *Propriétés de jets granulaires denses et mesure d'une tension de*. Bordeaux: Rapport de thèse, 2012.
- R. Ansart, A. de Ryck, J. A. Dodds, M. Roudet, D. Fabre, and F. Charru. «Dust emission by powder handling : comparison between numerical analysis.» *Powder Technology*, n° 190 (2009): 274-281.
- R.M- NEDDERMAN, U_ Tüzün and R.B. Thorpe. «The effect of interstitial air pressure gradients on the discharge from Bins.» Édité par Elsevier Sequoia. *Powder Technology* 35 (1983): 69-81.
- R.R. Hartley, R.P. Behringer, E.Kolb, G. Ovarlez and E.Clement. «Force chains in a granular piston.» *APS* 45 (2000).
- Schubert H, Liepe F, Schönert K. «Mechanische Grundvorgänge.» *Schubert H (Ed) Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*, (WILEY-VCH Verlag), 2003.

- T.Raafat. *Etude des écoulements granulaires dans un tube vertical*. Paris VI: Université Pierre & Marie Curie, 1997.
- T.Raafat, J.-P.Hulin and H.J. Herrmann. *Density waves in dry granular media falling through a vertical pipe*. Vol. 53, chez *Phys Rev*, 4345-4350. 1996.
- Tüzün, J.P.K. «Processing of the Particulate Solids.» Dans *Powder Technology Series*, 384. Seville: Blackie Academic & Professional, 1997.
- «Van der Waals Forces between Particles and Surfaces.» Dans *Intermolecular and Surface Forces, 3e Edition*. Elsevier, 2011.
- Watson, G.R. & Rotter, J.M. *A finite element kinematic analysis of planar granular solids flow*. Vol. 51, chez *Chemical Engineering Science*, 3967-3978. 1996.
- Y. Bertho, F.Giogiutti-Dauphiné and J.-P Hulin. *Intermittent dry granular flow in a vertical pipe*. Vol. 15, chez *Phys. Fluids*, 3358-3369. 2003.
- Y.Bertho, F.Giogiutti-Dauphiné,T.Raafat, E.J Hinch, H.J Herrmann and J.-P.Hulin. *Powder flow down a vertical pipe: the effect of the air flow*. Vol. 459, chez *Fluid Mech*, 317-345. 2002.
- Z. Liu, P. Cooper, and P. W. Wypych. «Experimental investigation of air entrainment.» *Particulate Science and Technology : An international Journal* 25 (2007): 357-373.
- Z.H.Gu, P.C. Arnold and A.G. McLean. «A simplified model for predicting the particle flowrate from mass flow bins.» *Powder Technology* 74 (1993): 153-158.

Objet : Synthèse sur le comportement d'un milieu granulaire soumis à des vibrations

Date : 17/03/2020

Comportement d'un milieu granulaire soumis à des vibrations

Synthèse réalisée à partir des thèses :

- « Comportement d'un milieu granulaire soumis à des vibrations horizontales : Études numériques et expérimentales » de Sébastien Nadler tel-00782361
- « Étude du comportement des milieux granulaires vibrés horizontalement : application au remplissage des fusibles » de Ahmed Raihane

Table des matières

| | |
|--|----|
| Contexte | 1 |
| Phénomènes | 2 |
| Type de vibration | 3 |
| Influence de l'accélération sur la densité | 5 |
| Influence de la fréquence de vibration | 7 |
| Influence du conteneur | 8 |
| Remplissage d'un conteneur fermé | 8 |
| Résumé | 11 |
| Corrélation pièces Manoir | 12 |

Contexte

Le milieu granulaire étudié dans ses travaux est du sable (quartz) de granulométrie 200-900 μ m avec :

$d_{10} = 421\mu\text{m}$; $d_{50} = 581\mu\text{m}$; $d_{90} = 806\mu\text{m}$ et un span de 0,66

Le milieu granulaire présente une densité apparente de 57,5%.

Les résultats présentés ont été réalisés dans des récipients ouverts (pas de face supérieure).

Phénomènes

La fluidisation du milieu granulaire et l'apparition de mouvements convectifs favorisent le réarrangement des particules et permettent d'obtenir une densité relative plus élevée.

Les études ont montré qu'une accélération relative inférieure à 1 ne produit qu'un frémissement en surface de la poudre. Les particules se réorganisent localement permettant une stabilisation du milieu.

Avec une accélération relative proche de 1, un mouvement désordonné des particules peut être observé à la surface. Ce mouvement s'intensifie en augmentant l'accélération, mais il s'ordonne également petit à petit. Les particules en surfaces adoptent un mouvement collectif ordonné vers les parois du récipient.

À partir d'une accélération « critique », un mouvement descendant des particules s'initie au niveau des parois. L'empilement se divise alors en deux zones : une partie inférieure avec un comportement solide et une couche superficielle où s'écoulent les particules. Ses mouvements granulaires sont toujours accompagnés d'une diminution de la hauteur totale de l'empilement, donc d'une densification.

Différents modèles de convection peuvent alors se mettre en place comme le montre les Figure 1, Figure 2 et Figure 3.

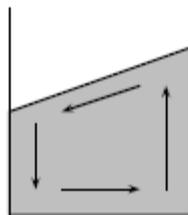


Figure 1 Schémas de la formation d'une pente à la surface libre d'un lit de poudre avec un transport convectif des grains et un flux constant de grains qui tombent en avalanches le long de la pente.

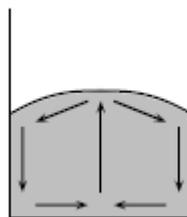


Figure 2 Schémas de la formation d'un dôme à deux dimensions.

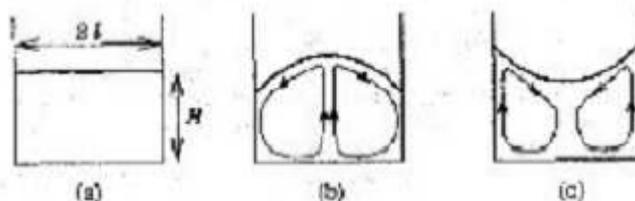


Figure 3 Schémas de deux types de convection du milieu granulaire soumis à des vibrations. a) à l'instant initial, b) en phase descendante "dôme" c) en phase montante "vallée".

De nombreux paramètres interviennent sur cette valeur d'accélération « critique » : densité du matériau, granulométrie, morphologie des particules, friction interparticules, friction avec les parois, humidité, forme de conteneur, dimension du lit de poudre, distance entre la source de vibration et la poudre fluidisée, fréquence de vibration

En augmentant encore l'accélération, de nouveaux phénomènes vont alors se produire. Lorsque l'énergie apportée au milieu granulaire est suffisante, la poudre se décolle du fond du récipient et « rebondi ». Dans cette phase, toutes les particules se déplacent comme si elles ne formaient qu'un seul bloc : c'est le mouvement cohérent. Le milieu granulaire monte et descend dans le récipient tout en préservant une même densité.

Lorsque l'énergie apportée est suffisante, les particules vont se détacher du milieu granulaire et vont rebondir en surface. Les particules en surface ont une vitesse plus importante ce qui leur permet d'aller plus haut dans le récipient et donc d'occuper un volume plus important. Il en résulte une diminution de la densité globale du lit de poudre ; c'est la phase d'expansion.

Type de vibration

Différentes vibrations peuvent être appliquées à un milieu granulaire : les vibrations verticales et les vibrations horizontales.

Dans un milieu vibré verticalement, le contenant se soulève, les particules sont plaquées contre le fond et aucun réarrangement n'est possible (régime passif). Quand le conteneur est accéléré vers le bas (accélération supérieure à la pesanteur), un décollement du milieu granulaire et une fluidisation du milieu peut être observé, c'est le régime actif.

L'origine de la fluidisation dans un milieu vibré horizontalement est plus complexe. Les vibrations vont créer un espace entre les parois et le milieu granulaire (largueur d'un grain, lorsque l'accélération est suffisante). Les grains en surface vont alors tomber dans ses espaces vides contre les parois. Cette arrivée continue de particules va pousser les particules déjà présentes au fond de la zone fluidisé et va les faire remonter à la surface (comme le montrent les Figure 1 et Figure 2). C'est l'installation du mouvement convectif. Les vibrations horizontales sont les plus étudiées.

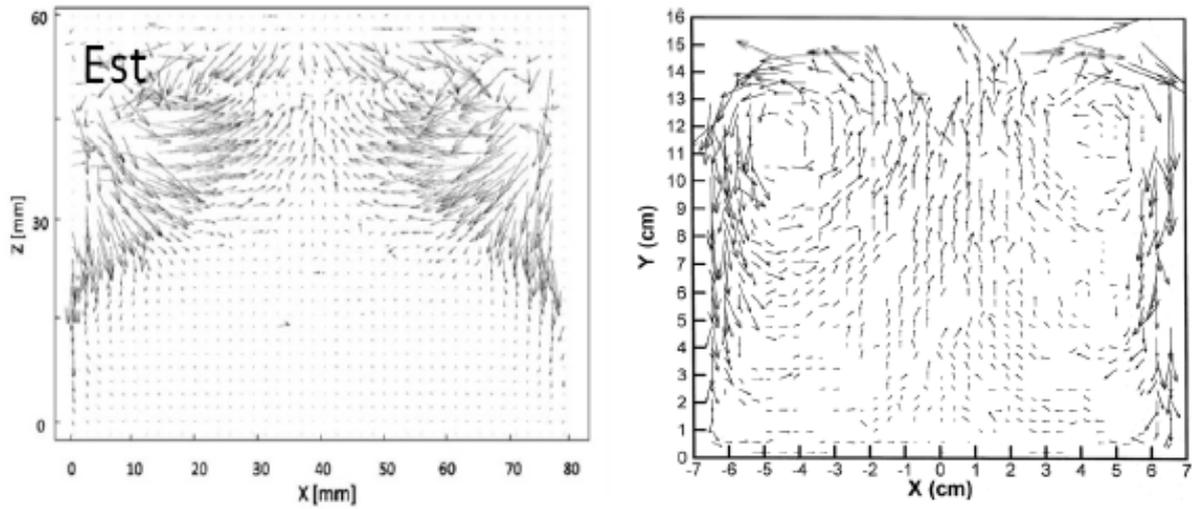


Figure 4 à gauche, vibrations horizontales, champ de vitesse visualisé sur la Face Est. $\Gamma=4,2$, $f=50\text{Hz}$. À droite, vibrations verticales $\Gamma=3$, $f=11\text{Hz}$, Vitesses typiques de convection dans les deux situations : 0-30mm/s.

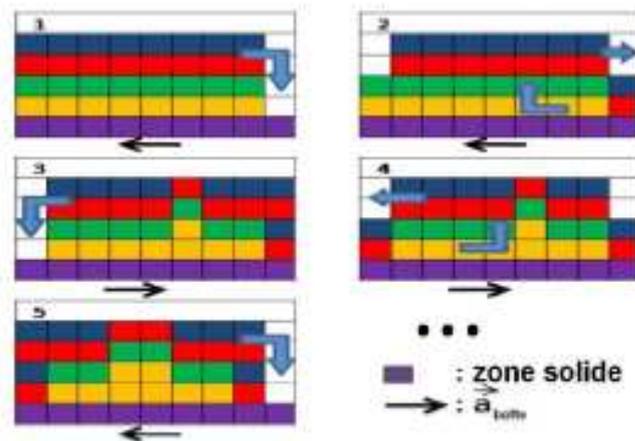


Figure 5 Schémas illustrant l'apparition des rouleaux de convection en vibration horizontale pour $\Gamma > 1$.

Influence de l'accélération sur la densité

Trois périodes peuvent être distinguées : avant la vibration, pendant la vibration et après la vibration (état relaxé).

L'évolution de la compacité avec l'accélération présente deux branches suivant l'histoire de l'empilement : irréversible et réversible.

La branche irréversible est obtenue à partir d'un empilement initial peu dense en augmentant simplement l'accélération à partir de zéro. La compacité augmente avec l'accélération jusqu'à atteindre un maximum pour une valeur d'accélération donnée (Γ_{\max}), puis elle diminue comme le montre la Figure 6.

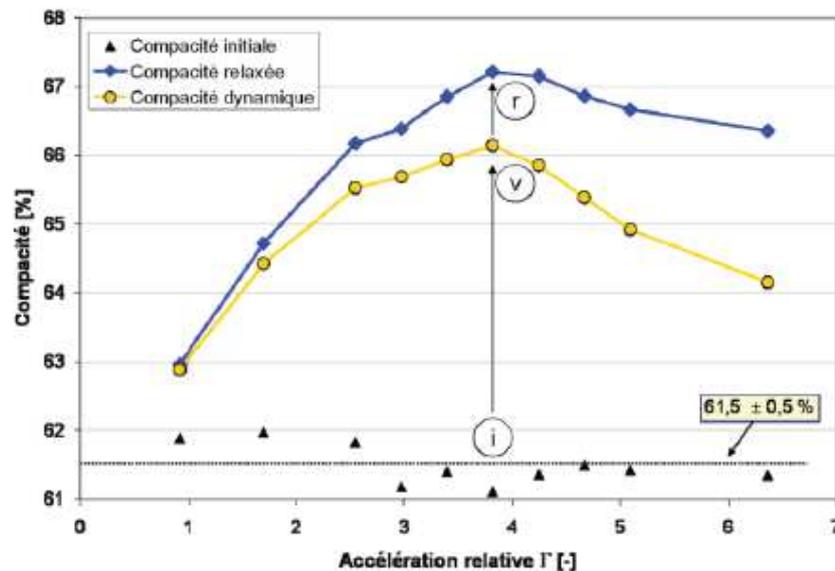


Figure 6 Évolution de la densité en fonction de Γ pour un milieu granulaire initial lâche ($C_{ini}=61,5\%$). Sont présentées la densité initiale (i), vibrée (v) et relaxée (r). $H_{ini}=60\text{mm}$, $L_x=40\text{mm}$, $L_y=80\text{mm}$.

La branche réversible est obtenue en diminuant l'accélération à partir d'une valeur supérieure à Γ_{\max} jusqu'à une valeur proche de zéro. La compacité augmente alors en diminuant l'accélération, ce qui permet d'obtenir des compacités supérieures à la compacité atteinte avec Γ_{\max} . Si on recommence le cycle de vibration, la compacité évolue suivant cette branche réversible. Comme le montre le graphique de la Figure 7.

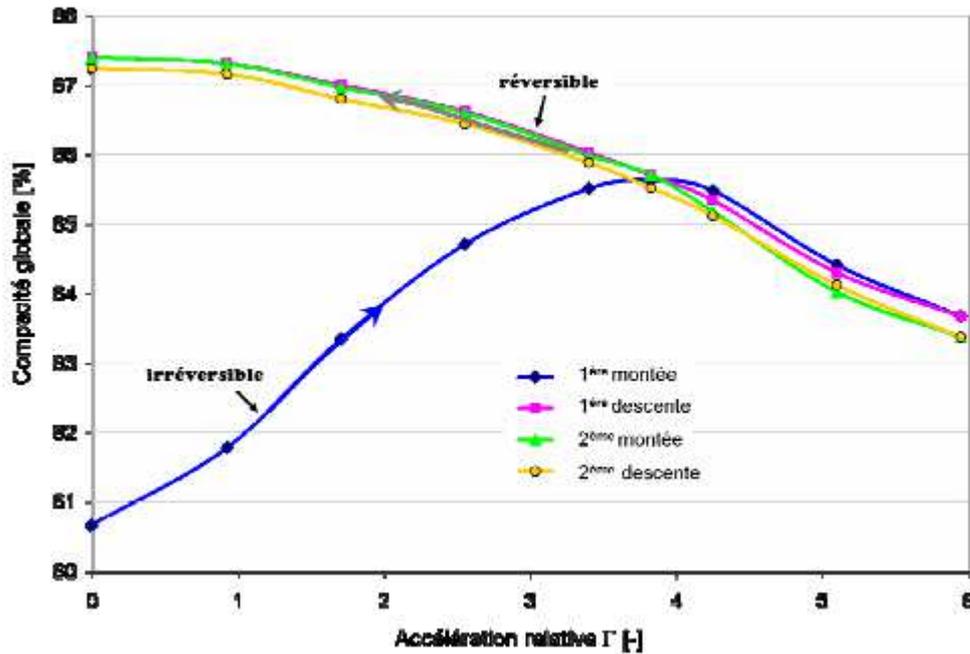


Figure 7 Évolution de la compacité de l'empilement au cours d'un cycle de croissance et décroissance de l'accélération. $L_x \times L_y \times H_i = 40 \times 80 \times 60 \text{ mm}^3$ vibré à 50 Hz.

L'épaisseur de poudre fluidisée dépend de plusieurs paramètres :

- La hauteur initiale du milieu granulaire va directement impacter l'épaisseur de poudre qui sera fluidisée comme le montre la Figure 8

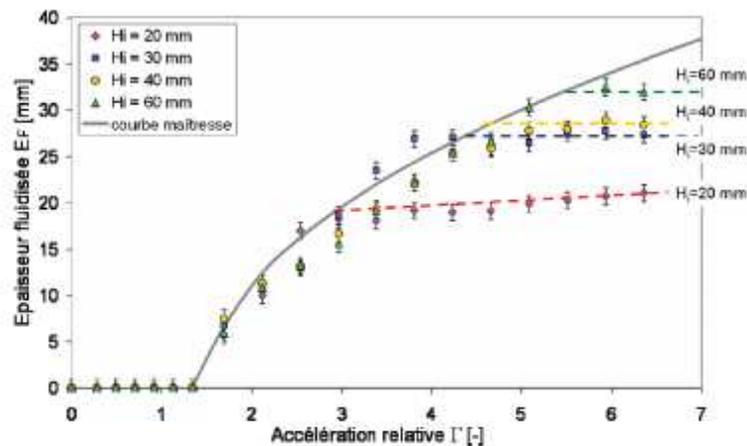


Figure 8 Variations de l'épaisseur fluidisée E_f en fonction de Γ . E_f est calculée pour une vitesse critique $v_c = 0,18 \text{ mm/s}$ pour des empilements de hauteur initiale H_{ini} variables, mais de mêmes densités initiales $C_i = 60\%$ vibrés à une fréquence de 50 Hz.

- La taille et la forme des particules, comme le montre la Figure 9

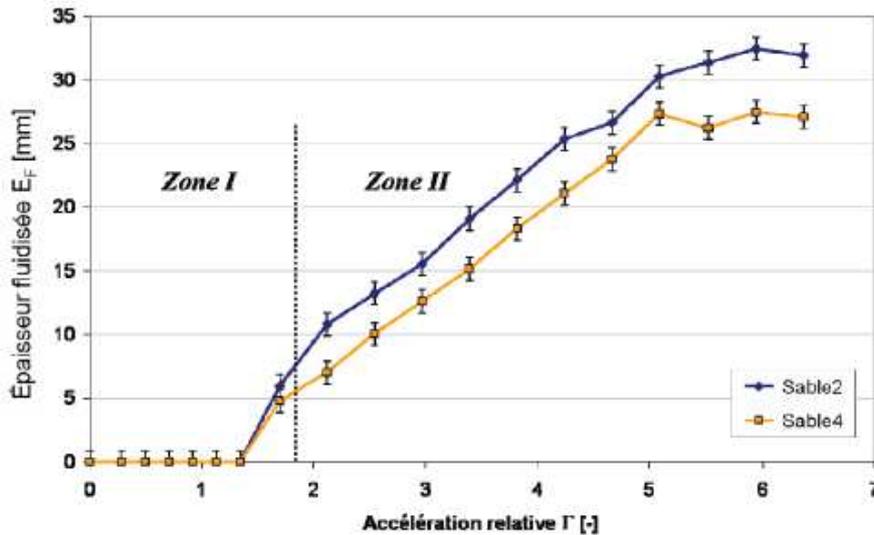


Figure 9 Influence du type de sable sur l'épaisseur fluidisée. Sable 2 : $d_{50}=517\text{mm}$, particules arrondies. Sable 4 $d_{50}=393\text{mm}$, particules peu anguleuses

- Les phénomènes de friction (interparticules, particules/parois...)

Influence de la fréquence de vibration

L'accélération est un paramètre important, mais il peut être facilement influencé par la fréquence de vibration comme le montre la Figure 10

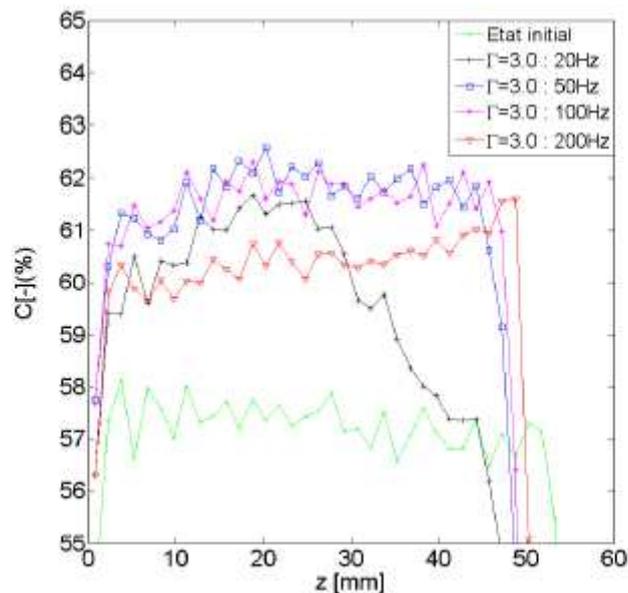


Figure 10 Profil de compacité pour les fréquences 20Hz, 50Hz, 100Hz et 200Hz avec $\Gamma=3$

Dans les conditions de l'essai, une fréquence comprise entre 50 et 100Hz est la plus appropriée, car elle permet d'obtenir une compacité élevée peu importe l'épaisseur du lit de poudre.

Influence du conteneur

Les dimensions du conteneur impacté aussi le phénomène de tassement de la poudre. Comme le montre la Figure 11.

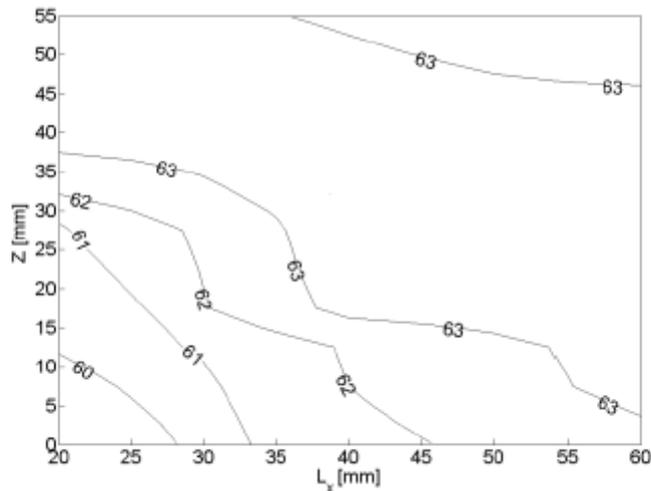


Figure 11 Diagramme des compacités relaxées en fonction de la longueur L_x de la boîte et de l'altitude z . $f=50\text{Hz}$ et $\Gamma=3$, étude numérique

Remplissage d'un conteneur fermé

La position des tubes de remplissage a une grande influence sur la densité qui pourra être obtenue dans le lit de poudre. En effet, les études ont montré que lorsque le tube de remplissage est placé au centre de la pièce, il est rapidement en contact avec le milieu granulaire à cause de l'effet de dôme induit par les vibrations. Un blocage des grains dans l'entonnoir se produit alors que subsistent des espaces vides sur les côtés supérieurs de la boîte, ce qui diminue le taux de remplissage.

Si le tube est placé proche des parois du conteneur, il va se retrouver éloigné de l'effet de dôme dû aux vibrations. Il sera alors possible de remplir plus longtemps le conteneur avant que l'entonnoir soit bouché.

Comme le montre la Figure 12.

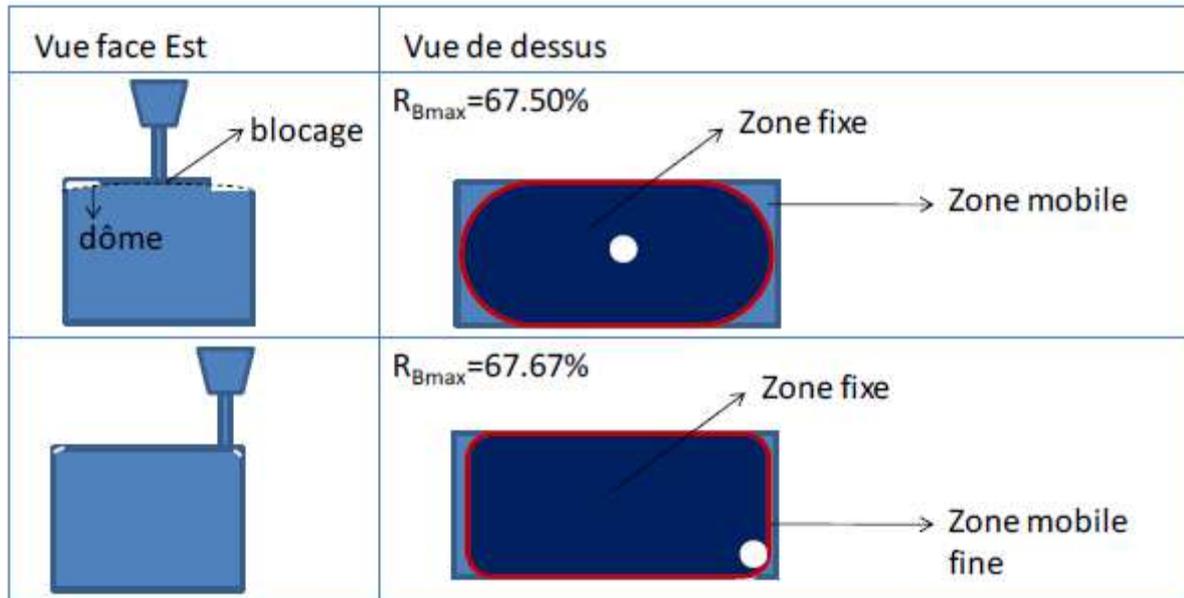


Figure 12 Test de remplissage, par le côté du couvercle à 5mm de chaque bord et par le centre du couvercle. $f=50\text{Hz}$ $\Gamma=3$

Lors du remplissage d'un conteneur fermé (possédant un couvercle), le remplissage peut être divisé en deux phases distinctes.

Tant que l'empilement granulaire n'est pas en contact avec la face supérieure du conteneur, la phénoménologie est la même que celle présentée précédemment sur les conteneurs ouverts. La durée du remplissage est alors directement impactée par l'accélération comme le montre Figure 13.

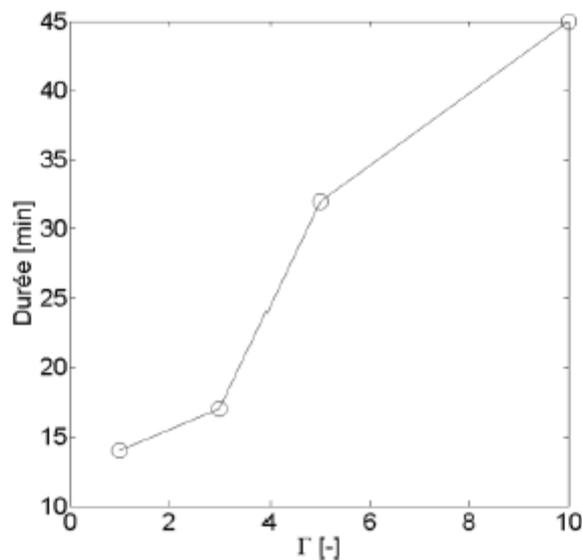


Figure 13 Temps de remplissage en fonction de l'accélération adimensionnée délivrée.

Il semblerait que la durée plus longue pour les fortes accélérations est principalement due à la forte fluidisation de la couche de surface. La pression induite par le nuage de particules empêche le libre écoulement de la poudre à la sortie de l'entonnoir.

La deuxième phase du remplissage commence lorsque l'empilement granulaire entre en contact avec la face supérieure. L'existence d'un confinement réduit progressivement le débit d'alimentation jusqu'à ce qu'il s'annule.

La présence d'une face supérieure en contact avec le milieu granulaire va modifier le comportement de ce dernier.

En effet, les faibles accélérations ne vont plus avoir d'effet sur le milieu granulaire, car l'énergie apportée aux particules n'est pas suffisante pour les projeter contre les parois du conteneur. Un blocage se produit alors au niveau de l'orifice d'alimentation et des espaces vides subsistent en bord du conteneur. Comme l'illustre la

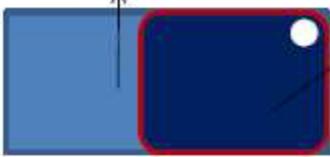
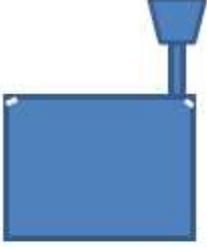
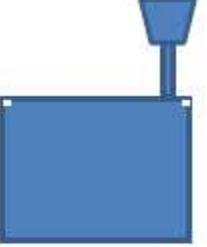
| Vue face Est | Vue de dessus |
|---|--|
|  | $R_{Bmax}=65.9\%$ $\Gamma=1$ Zone mobile  |
|  | $R_{Bmax}=67.67\%$ $\Gamma=3$  |
|  | $R_{Bmax}=67.72\%$ $\Gamma=5$  |
|  | $R_{Bmax}=67.85\%$ $\Gamma=10$  |

Figure 14.

En milieu ouvert, la très forte accélération produit une fluidisation qui diminue la compacité. En présence d'un toit, ses accélérations élevées vont permettre d'envoyer les particules contre les parois et de remplir les vides. Ce qui permet d'obtenir une compacité globale du conteneur supérieur. La compacité locale ne semble pas être impactée.

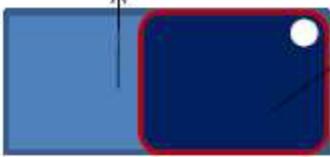
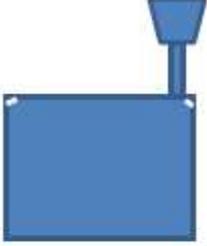
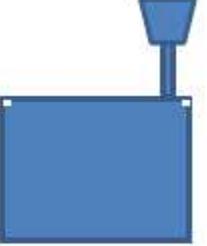
| Vue face Est | Vue de dessus | |
|---|---|-----------------------------------|
|  |  | $R_{Bmax}=65.9\%$ $\Gamma=1$ |
|  |  | $R_{Bmax}=67.67\%$ $\Gamma=3$ |
|  |  | $R_{Bmax}=67.72\%$ $\Gamma=5$ |
|  |  | $R_{Bmax}=67.85\%$ $\Gamma=10$ |

Figure 14 Aspect de l'empilement à la fin du remplissage en fonction de Γ , $f=50\text{Hz}$

Résumé

Placer les queusots de remplissage proche des bords de la pièce permettrait d'ajouter plus de poudre dans les conteneurs en limitant les zones vides sur les extrémités de la face supérieure et ainsi augmenter la densité du remplissage.

D'après les résultats présentés, il est possible de définir un protocole de remplissage pour obtenir les densités les plus élevées :

- Remplir le conteneur d'une quantité de poudre correspondant à la hauteur de fluidisation de la poudre

- Faire vibrer le conteneur en augmentant progressivement l'accélération (de 0 à une valeur supérieure à Γ_{max})
- Arrêter la vibration en diminuant progressivement l'accélération
- Recommencer le cycle (les valeurs de hauteurs et d'accélération peuvent évoluer au cours du remplissage)
- Lorsque la poudre atteint la surface supérieure. Continuer le cycle en augmentant significativement la valeur de l'accélération.

Dans le cas d'un remplissage continu, une accélération Γ_{max} est à appliquer, car c'est la valeur d'accélération qui permettra d'obtenir la densité la plus élevée.

Des essais sont nécessaires pour vérifier que l'apport continu de poudre ne gêne pas la fluidisation et permet bien la densification. En effet, les courbes présentées sur la Figure 7 partent d'une accélération nulle pour atteindre la valeur de Γ_{max} . L'apport de matière à une accélération donnée n'a pas été étudié.

Les valeurs d'accélération Γ_{max} , d'accélération finale, de fréquence de vibration et de hauteur de lit fluidisé sont à définir en fonction des lots de poudre utilisés, de la forme des conteneurs et de la distance entre le lit fluidisé et la source vibrante.

Corrélation pièces Manoir

Les résultats de remplissages de différentes pièces Manoir semblent en accord avec les principes présentés précédemment.

Le conteneur REF1-26 présente la densité la plus élevée (70,5%) obtenue avec la poudre AISI 4340 de LSN Diffusion. Les autres conteneurs remplis avec cette poudre (REF1-35 et REF2-02) présentent des densités plus faibles (respectivement 67,9% et 68,3%) alors que le protocole de remplissage appliqué était le même. Les conteneurs évoqués sont illustrés par la Figure 15.

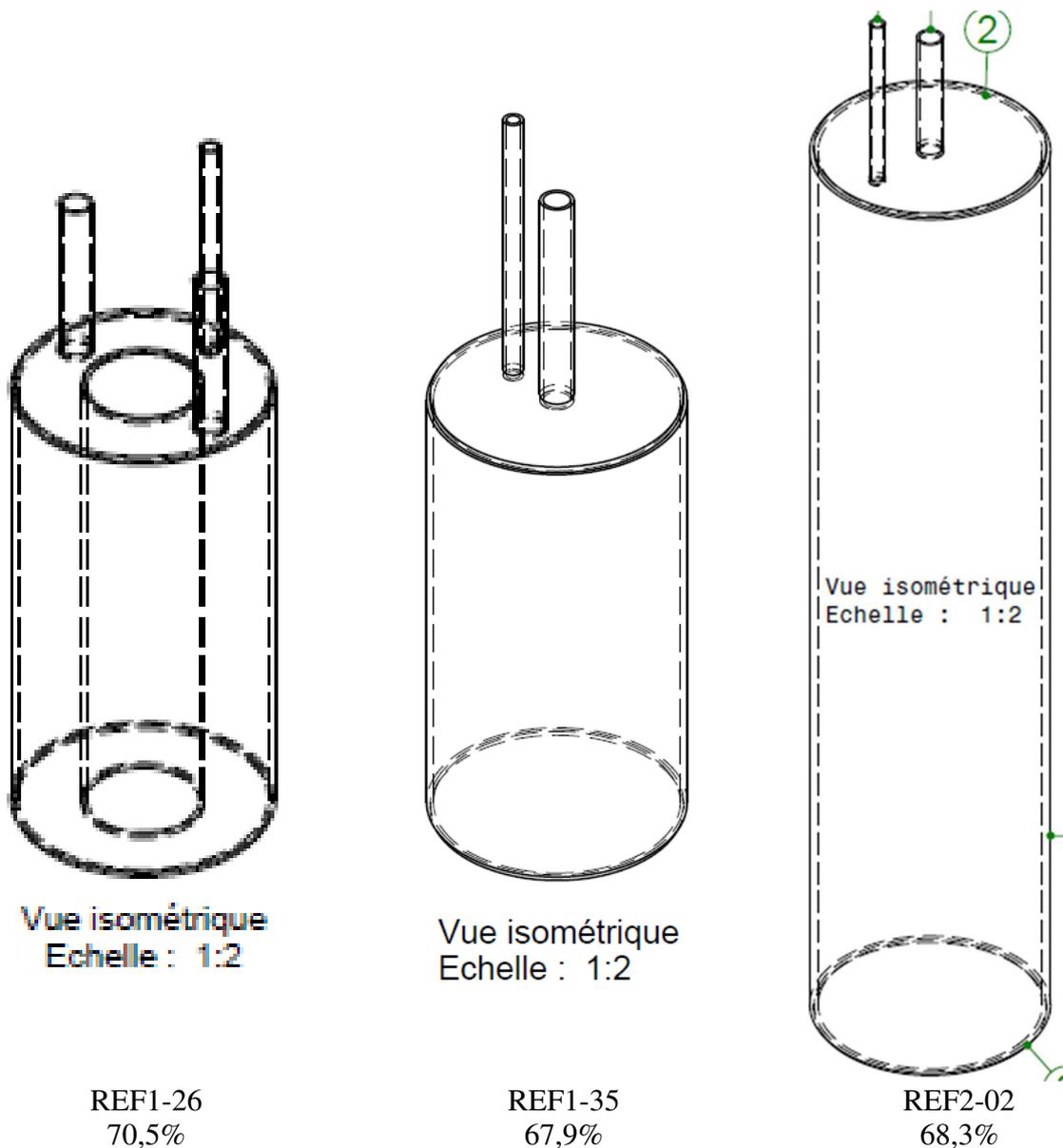


Figure 15 Schéma des conteneurs REF1-26, REF1-35 et REF2-02 avec les densités relatives obtenus lors du remplissage.

Contrairement aux deux autres conteneurs, le conteneur REF1-26 présente des queues à proximité des parois et une largeur de lit de poudre plus faible. Ce qui a permis d'obtenir un meilleur remplissage de la pièce.

La pièce REF2-02 présente un meilleur remplissage que la pièce REF1-35. Cela peut-être dû au fait que pour la pièce 35, la surface libre du lit de poudre a atteint plus rapidement la paroi supérieure ce qui a changé plus rapidement les conditions de densification contrairement à la pièce REF2.

La distance entre la surface libre et la source vibrante étant plus importante sur la fin du remplissage de la pièce REF2, cela a pu jouer un rôle sur la densification.

Titre : Influences du procédé d'atomisation et du matériau précurseur sur les mécanismes de compaction et les propriétés métallurgiques de pièces élaborées par CIC.

Mots clés : 316L — Compaction Isostatique à Chaud (CIC) — Atomisation — Poudre — Oxydes

Résumé : La compaction isostatique à chaud est une technologie basée sur le frittage de poudre métallique pour obtenir des pièces denses, au plus près de la forme "Near net shape" et avec des propriétés mécaniques supérieures à une pièce forgée du même matériau. Les propriétés des pièces étant dépendantes des caractéristiques du matériau précurseur, l'influence de ce dernier a été étudiée.

La caractérisation des particules de poudres ainsi que le suivi des différents éléments et composé au cours du cycle de compaction a permis de mieux comprendre les différents phénomènes d'oxydations et leurs influences sur les propriétés mécaniques des pièces.

La comparaison de différents lots de poudre de granulométrie ou de composition identiques a mis en évidence que la composition de l'alliage influence les phases présentes et la taille des grains alors que la granulométrie n'influence que le taux de compaction des pièces.

Ces résultats permettent d'optimiser la déformation des pièces pour permettre la réalisation de pièces au plus près de la forme tout en conservant les propriétés mécaniques des pièces. Les différents modèles réalisés permettent d'identifier les possibilités d'un lot de poudre suivant ses propriétés.

Title : Influence of atomization process and precursor material on the compaction mechanisms and the metal parts produced by HIP.

Keywords : 316L — Hot Isostatic Pressing (HIP) — Atomization — Powder — Oxides

Abstract : Hot Isostatic pressing process is based on the densification of metals powders to near net shape parts with higher mechanical properties than forged chemical equivalent. The precursor material can influence the parts properties. Thus the aims of this these is to understand the influence of the powder properties on the HIP parts.

The particles characterization and the elements and compound monitoring during the HIP cycle allowed to understand the different oxidations phenomenons and their impact on the mechanical properties of parts.

The comparison of differents powders batches

with identical particles size repartition or identical chemical composition showed that the chemical composition affect the phases and the grains size of the material while the particle grains size repartition only affect the compaction rate.

These results bring a possibility of deformations optimization during HIP to manufactured near net shape part whit high mechanical properties. Models developed in this study allow an identification of the batch utilization in accordance with its properties.