

THESE

présentée à
L'Ecole Nationale Polytechnique
pour obtenir le titre de
MAGISTER de l'Ecole Nationale Polytechnique

Option : Métallurgie

par

Malika AKKOU

sur le thème :

ELABORATION DES CERMETS WC-CO PAR FRITTAGE EN PRESENCE D'UNE PHASE LIQUIDE

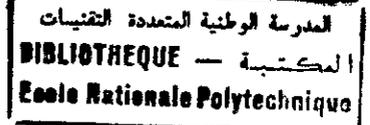
soutenue le Mardi 27 Mai 1997 devant la commission d'examen :

Président : M. BALL.....Professeur à l'école nationale polytechnique.
Examineurs : MM. TAZAIRT.....Professeur à la faculté centrale d'Alder.
ATI.....Maître de conférences à l'U. S. T. H. B.
DAIMELLAH..Chargé de cours à l'école nationale polytechnique.
Rapporteur : M. YEFSAH.....Professeur à l'université Mouloud Mammeri.
Invités d'honneur : MM. LADJOUZ.....Directeur général de la société ALDIM.
KASSER.....Chargé de cours à l'école nationale polytechnique.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique


**A tout ce que
nous n'avons pas
réalisé..!**
Malika... 

AVANT-PROPOS



Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Monsieur le Professeur **S. YEFSAH**, de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, a été aimable en acceptant d'assurer la direction de ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir prodigué encouragements, conseils et aide constante tout le long de cette recherche.*

*J'exprime toute ma gratitude à Messieurs **N. HALEM** et **S. AZEM**, respectivement Docteur d'état de La Faculté des sciences de Limoges et Maître-assistant de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir guidé dans mes travaux.*

*Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **J. JARRIGE**, de la Faculté des sciences de Limoges, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi qu'à Monsieur **O. SECK**, Docteur de la Faculté des sciences de Limoges, qui a eu l'amabilité de suivre mon travail. Je remercie également tous les membres du laboratoire, permanents ou non, dont j'ai pu apprécier l'esprit d'amicale entraide.*

*Ce travail n'aurait pas abouti sans l'aide précieuse de la chaleureuse équipe de l'Unité ALDIM de fabrication de trépan de forage coiffée par son Directeur général, Monsieur **LADJOUZ**. Tout l'honneur me revient de les remercier très vivement pour avoir cordialement mis à ma disposition savoir et équipements.*

*Je n'oublierai pas de transmettre mes remerciements à l'équipe du laboratoire de physique de l'E.N.E.L. d'Azazga, en particulier Monsieur **B. KAB**, qui m'a aidé dans la mesure de la microdureté des frittés WC-Co.*

Que Messieurs les examinateurs, dont :

BALI, professeur à l'école nationale polytechnique;

TAZAIRT, professeur à la faculté centrale d'Alger;

ATI, maître de conférences à l'U.S.T.H.B. ;

DAIMELLAH, chargé de cours à l'école nationale polytechnique;

KASSER, chargé de cours à l'école nationale polytechnique;

trouvent ici l'expression de mes meilleurs remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

*Tous mes remerciements vont également à mes amis et collègues de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, qui m'ont particulièrement encouragé et soutenu ainsi qu'à Mesdemoiselles **S. BOUABDELLAH** et **T. BOUDARENE** du Laboratoire de Chimie Analytique qui m'ont été d'une grande aide.*

Je remercie surtout tous ceux qui ont amicalement et tendrement collaboré à la réalisation de cette thèse.

LISTE DES FIGURES

- Figure 1:** Diagramme d'équilibre pseudo binaire WC-Co, page 2.
- Figure 2:** Section verticale du système ternaire W-C-Co à 16% de cobalt, page 3.
- Figure 3:** Diffractogramme WC type 170-200 (présence de WC), page 8.
- Figure 4:** Diffractogramme WC type 170-200 (présence de W_2C), page 9.
- Figure 5:** Poudre de carbure de type 170-200 observée au microscope métallographique, page 9.
- Figure 6:** Diffractogramme WC type -200/+400CWT (présence de WC), page 10.
- Figure 7:** Diffractogramme WC type -200/+400CWT (présence de W_2C), page 10.
- Figure 8:** Poudre de carbure de type -200/+400CWT observée au microscope métallographique, page 11.
- Figure 9:** Diffractogramme WC récupérée (présence de WC), page 11.
- Figure 10:** Diffractogramme WC récupérée (présence de W_2C), page 12.
- Figure 11:** Diffractogramme WC récupérée (présence de W), page 12.
- Figure 12:** Diffractogramme WC récupérée (présence de Fe-Cr), page 13.
- Figure 13:** Diffractogramme WC récupérée (présence de Cu_3 , 8Ni), page 13.
- Figure 14:** Poudre récupérée de carbure de tungstène observée au microscope métallographique, page 14.
- Figure 15:** Mélange de poudres B'(WC-10%Co) observé au microscope métallographique, page 20.
- Figure 16:** Mélange de poudres C'(WC-15%Co) observé au microscope métallographique, page 20.
- Figure 17:** Mélange de poudres D'(WC-20%Co) observé au microscope métallographique, page 20.
- Figure 18:** Mélange de poudres E'(WC-25%Co) observé au microscope métallographique, page 21.

- Figure 19:** Mélange de poudres B(WC-10%Co) observé au microscope métallographique, page 21.
- Figure 20:** Mélange de poudres E'(WC-25%Co) observé au microscope électronique à balayage, page 22.
- Figure 21:** Mélange de poudres E'(WC-25%Co) observé au microscope électronique à balayage (formation d'un " pont " entre grains WC), page 22.
- Figure 22:** Répartition granulométrique des mélanges de poudres B et B', page 23.
- Figure 23:** Répartition granulométrique des mélanges de poudres C et C', page 23.
- Figure 24:** Répartition granulométrique des mélanges de poudres D et D', page 24.
- Figure 25:** Répartition granulométrique des mélanges de poudres E et E', page 24.
- Figure 26:** $M_v = f(P)$ des mélanges A(fine répartition granulométrique) et A'(large répartition granulométrique), page 28.
- Figure 27:** $M_v = f(P)$ des mélanges de poudres B et B', page 29.
- Figure 28:** $M_v = f(P)$ des mélanges de poudres C et C', page 29.
- Figure 29:** $M_v = f(P)$ des mélanges de poudres D et D', page 31.
- Figure 30:** $M_v = f(P)$ des mélanges de poudres E et E', page 31.
- Figure 31:** $M_v = f(P)$ des mélanges broyés pendant 4 heures, page 32.
- Figure 32:** $M_v = f(P)$ des mélanges broyés pendant 8 heures, page 32.
- Figure 33:** Différence ($\rho_R - \rho_0$) en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures, page 33.
- Figure 34:** Différence ($\rho_R - \rho_0$) en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures, page 33.
- Figure 35:** Représentation de Heckel des mélanges A(F) et A'(L), page 35.
- Figure 36:** Transformées de Heckel des mélanges A(F) et A'(L), page 36.
- Figure 37:** Représentation de Heckel des mélanges B et B', page 36.
- Figure 38:** Représentation de Heckel des mélanges C et C', page 37.
- Figure 39:** Représentation de Heckel des mélanges D et D', page 37.
- Figure 40:** Représentation de Heckel des mélanges E et E', page 38.

Figure 41: Transformées de Heckel des mélanges B et B', page 38.

Figure 42: Transformées de Heckel des mélanges C et C', page 39.

Figure 43: Transformées de Heckel des mélanges D et D', page 39.

Figure 44: Transformées de Heckel des mélanges E et E', page 40.

Figure 45: Transformées de Heckel des mélanges B, C, D et E, page 40.

Figure 46: Transformées de Heckel des mélanges B', C', D' et E', page 41.

Figure 47: Point de rupture de pente en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures, page 41.

Figure 48: Point de rupture de pente en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures, page 42.

Figure 49: Comprimé B(WC-10%Co) observé au microscope électronique à balayage, page 44.

Figure 50: Schéma représentatif de la formation de " ponts " et de " voûtes ", page 45.

Figure 51: Retrait volumique en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures, page 50.

Figure 52: Retrait volumique en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures, page 51.

Figure 53: Retrait volumique en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres A et A', page 52.

Figure 54: Taux de densification en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures, page 53.

Figure 55: Taux de densification en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures, page 54.

Figure 56: Taux de densification en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres A et A', page 54.

Figure 57: Retrait volumique en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures, page 55.

Figure 58: Retrait volumique en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures, page 56.

Figure 59: Diffractogramme du fritté B'(présence de W_3Co_3C), page 57.

Figure 60: Diffractogramme du fritté C'(présence de W_3Co_3C), page 57.

Figure 61: Diffractogramme du fritté D'(présence de W_3Co_3C), page 58.

Figure 62: Diffractogramme du fritté E'(présence de W_3Co_3C), page 58.

Figure 63: Echantillon B'(WC-10%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à $1450^{\circ}C$ pendant une heure, page 59.

Figure 64: Echantillon C'(WC-15%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à $1450^{\circ}C$ pendant une heure et observé en lumière polarisée, page 60.

Figure 65: Echantillon D'(WC-20%Co) non attaqué, fritté à $1430^{\circ}C$ pendant une heure, page 60.

Figure 66: Surface de l'échantillon E'(WC-25%Co) non attaqué, fritté à $1400^{\circ}C$ pendant une heure, page 60.

Figure 67: Coeur de l'échantillon D'(WC-20%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à $1430^{\circ}C$ pendant une heure, page 61.

Figure 68: Coeur de l'échantillon E'(WC-25%Co) non attaqué, fritté à $1320^{\circ}C$ pendant une heure, page 61.

Figure 69: Surface de l'échantillon E'(WC-25%Co) non attaqué, fritté à $1400^{\circ}C$ pendant une heure, page 61.

Figure 70: Coeur de l'échantillon E'(WC-25%Co) non attaqué, fritté à $1400^{\circ}C$ pendant une heure, page 62.

Figure 71: Surface de l'échantillon B'(WC-10%Co) non attaqué, fritté à $1550^{\circ}C$ pendant une heure, page 62.

Figure 72: Echantillon B'(WC-10%Co) attaqué au MURAKAMI, fritté à $1400^{\circ}C$ pendant une heure, page 62.

Figure 73: Echantillon B'(WC-10%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à $1400^{\circ}C$ pendant une heure, page 63.

Figure 74: Echantillon E'(WC-25%Co) attaqué au MURAKAMI, fritté à $1400^{\circ}C$ pendant une heure, page 63.

Figure 75: Echantillon E'(WC-25%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à $1400^{\circ}C$ pendant une heure, page 63.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1:** Mélanges WC-Co à différentes teneurs en cobalt, page 18.
- Tableau 2:** Durées de broyage des différents mélanges WC-Co, page 19.
- Tableau 3:** Taille moyenne des agglomérats WC-Co étudiés, page 24.
- Tableau 4:** Caractéristiques des comprimés, page 27.
- Tableau 5:** Masse volumique des mélanges de poudres A et A', page 28.
- Tableau 6:** Valeur de la densité apparente ρ_0 des mélanges étudiés, page 30.
- Tableau 7:** Ecart $\Delta\rho_R$ des mélanges WC-Co broyés pendant 4 et 8 heures, page 30.
- Tableau 8:** Valeurs des pentes des mélanges WC-Co étudiés, page 39.
- Tableau 9:** Points de rupture de pente des mélanges étudiés, page 41.
- Tableau 10:** Caractéristiques des mélanges WC-Co comprimés, page 43.
- Tableau 11:** Conditions de traitement des pastilles WC-Co étudiées, page 48.
- Tableau 12:** Densités relatives des comprimés frittés, page 48.
- Tableau 13:** Variation relative du volume en fonction de la température de frittage, page 49.
- Tableau 14:** Taux de densification en fonction de la température de frittage, page 52.
- Tableau 15:** Caractéristiques mécaniques de microdureté HV des produits frittés WC-Co, page 65.

LISTE DES SYMBOLES

λ : longueur d'onde, en m.

d_{hkl} : distance interréticulaire, en Å.

θ : angle de diffraction, en degrés.

\varnothing : diamètre de la particule, en Å.

v : vitesse de sédimentation de la particule, en m / s.

μ : viscosité du liquide dispersant, en m^2 / s .

ρ : masse volumique de la particule, en g / cm^3 .

ρ_0 : masse volumique du liquide, en g / cm^3 .

g : accélération de la pesanteur, en m / s^2 .

P : pression appliquée, en MPa.

V_r : volume relatif égal à $V_{\text{comprimé}} / V_{\text{métal solide}}$, en %.

D : rapport de la masse volumique apparente " d " du matériau à sa masse volumique réelle " dt ", en %.

ρ_R : densité relative, en %.

m : masse de l'échantillon comprimé, en g.

h : hauteur du comprimé, en mm.

ρ_T : densité théorique du mélange de poudres WC-Co, en %.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

POSITION DU PROBLEME DE FABRICATION DES CARBURES

WC-Co. ..1

CHAPITRE1: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

1-1 Techniques expérimentales.....	4
1-1-1 Microscopie optique.....	4
1-1-2 Microscopie électronique à balayage.....	5
1-1-3 Diffractométrie de rayons-X.....	5
1-1-4 Sédigraphie.....	6
1-1-5 Compression unilatérale.....	6
1-1-6 Frittage des comprimés.....	7
1-1-7 Microdureté.....	7
1-2 Matières premières.....	8
1-2-1 Poudre de carbure de type 170-200.....	8
1-2-2 Poudre de carbure de type -200/+400CWT.....	9
1-2-3 Poudre récupérée de carbure de tungstène	11
1-2-4 Poudre de cobalt.....	14

CHAPITRE 2: COMPRESSIBILITE DES MELANGES WC-Co



2-1 Lois de comportement.....	15
2-1-1 Loi de Bal'shin.....	15
2-1-2 Loi de Heckel.....	16
2-2 Elaboration de comprimés.....	17
2-2-1 Etape de pesée.....	17
2-2-2 Etape de broyage.....	18
2-2-3 Etape de compression.....	25
2-3 Compressibilité des mélanges WC-Co.....	27
2-3-1 Courbes masse volumique-pression.....	27
2-3-2 Courbes $\ln\{1/[1-(d/dt)]\}$ -P.....	34
2-4 Discussion des résultats.....	44

CHAPITRE 3: FRITTAGE ET CARACTERISATION DES PRODUITS WC-Co

3-1 Frittage des comprimés WC-Co.....	47
3-1-1 Influence de la température sur le retrait volumique.....	49
3-1-2 Influence de la température sur le taux de densification.....	52
3-1-3 Influence de la teneur en cobalt.....	55

3-2 Caractérisation des produits frittés.....	56
3-2-1 Analyse par diffraction de rayons-X.....	56
3-2-2 Examen métallographique.....	59
3-2-3 Microdureté.....	64
3-2 Discussion des résultats.....	65

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I: MECANISMES DE FRITTAGE DES CARBURES WC-Co

ANNEXE II : RECUPERATION DE LA POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE AU SEIN DE LA SOCIETE ALDIM

INTRODUCTION

Bien que récente, l'industrie des carbures est de plus en plus utilisée; cela pour des raisons économiques mais aussi parce qu'elle constitue des réussites techniques difficiles à surpasser. Le développement de ce type de matériau a pris un essor remarquable depuis son invention en 1923. Cela étant illustré par la multiplication des nuances et leur large emploi dans différents domaines : les métaux durs WC-Co constituent en particulier les deux tiers de l'ensemble des outils en carbures fabriqués dans le monde. Pourtant, à notre connaissance, aucune étude concernant son élaboration n'a encore été entreprise en Algérie bien que son utilisation s'avère des plus importantes.

En ce sens, il nous a semblé important de nous intéresser aux fondements théoriques et pratiques du procédé d'élaboration du carbure de tungstène allié au cobalt. Cependant, il est impératif de souligner que les techniques de la métallurgie des poudres, qui en constituent une méthode de fabrication irremplaçable, exigent la connaissance des propriétés des poudres de départ ainsi que la relation existant entre les caractéristiques du produit final et la composition de départ. Il importe donc de bien connaître les conditions de chaque étape du processus d'élaboration et surtout de savoir les maîtriser vu que les propriétés physiques et mécaniques du carbure de tungstène allié au cobalt en dépendent.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la compressibilité des mélanges de poudres WC-Co pour différents teneurs en cobalt. Le modèle de Heckel a permis de distinguer les différentes étapes de la compression. L'étude systématique du frittage des comprimés WC-Co obtenus a été effectuée dans un second temps. L'influence des conditions de compression et de frittage sur la microstructure et la microdureté des mélanges de poudres WC-Co a été abordée.

POSITION DU PROBLEME DE FABRICATION DES CARBURES WC-Co

Les métaux durs constituent une classe d'alliages relativement récente. A une époque encore plus récente, les applications des métaux durs se sont considérablement étendues dans les domaines de fabrication de filières destinées à l'étirage, de laminoirs en vue du laminage et de matrices utilisées dans l'emboutissage à chaud. Ils sont introduits presque en même temps dans l'usinage de matières de toutes natures comme métaux de coupe de très haut rendement. Les cas d'utilisation les plus caractéristiques sont : le tournage, le fraisage et le perçage. Les métaux durs trouvent ensuite, en dehors des procédés de formage et d'usinage, un domaine d'application très large : l'exploitation minière et pétrolière où les outils sont exposés non seulement aux efforts habituels de l'usure mais aussi à d'énormes efforts de percussion. L'emploi de métaux durs conduit alors à de bons résultats au point de vue économique. Toutefois, l'apport de ces métaux dans ces domaines demeure une charge coûteuse pour les usines Algériennes, cela pour deux causes :

↳ - **les métaux durs sont largement utilisés. Dans le domaine de la coupe des métaux, par exemple, la Société Nationale de Véhicules Industriels (S.N.V.I.) a consommé, entre les années 1989 et 1992, environ :**

- * 205223 plaquettes en carbure allié WC-Co;
- * 18880 plaquettes revêtues;

↳ - **les capitaux investis dans ce domaine sont très élevés.**

Il apparaît donc que l'industrie des métaux durs repose sur l'intime dépendance du degré d'utilisation des installations avec la rentabilité de la production de ces matériaux. D'autre part, une bonne maîtrise des facteurs technologiques entraîne une meilleure exploitation économique. Parmi ces paramètres qui conditionnent, en grande partie, les propriétés des métaux durs, on distingue :

↳ le choix judicieux de la composition notamment la nature et les proportions carbure / liant;

↳ les modifications de structure telles que la répartition des grains, leur forme, la constitution de cristaux mixtes, la répartition de la phase liante, la composition et l'état de cette phase, ... etc.

A cet effet, le diagramme d'équilibre pseudo binaire de la **Figure 1** ci-dessous permet de distinguer les différentes phases qui collaborent à la constitution des carbures WC-Co.

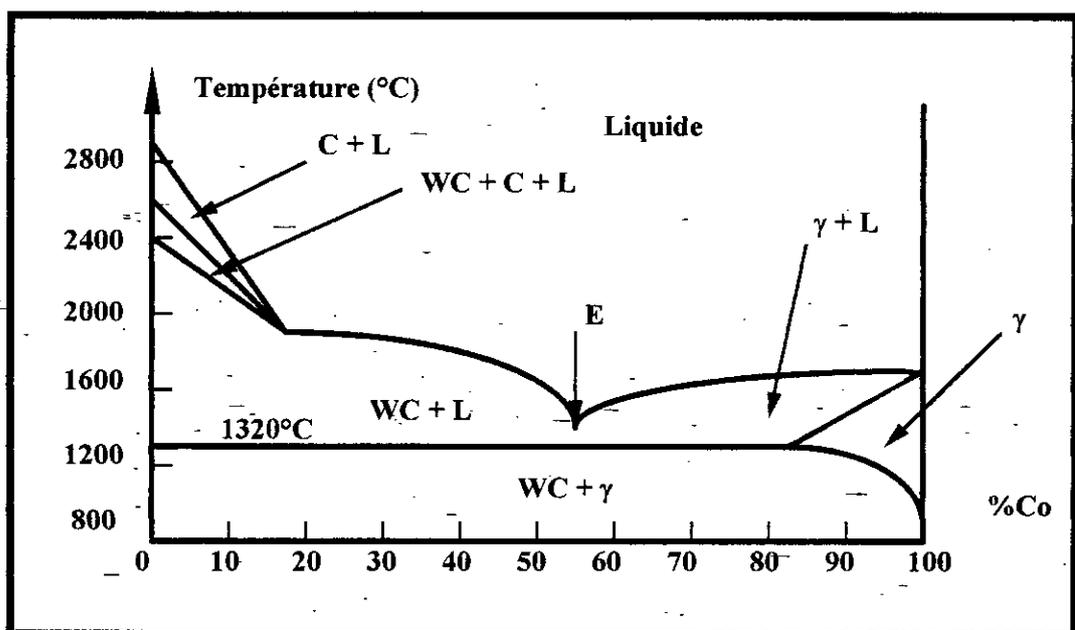


Fig.1: Diagramme d'équilibre pseudo binaire WC-Co [1].

Ce diagramme révèle l'existence :

↳ d'une phase eutectique (point E) de composition 45%WC et 55%Co fondant à 1320°C;

↳ d'une solution solide de carbure WC dans le cobalt (phase γ) dont la composition varie avec la température; la solubilité maximale étant atteinte à 1320°C vers 18% de carbure dissous dans le cobalt.

La section verticale du système ternaire W-C-Co à 16% de cobalt de la **Figure 2** ci-dessous révèle l'influence de la composition en carbone lié sur la structure des métaux durs WC-Co.

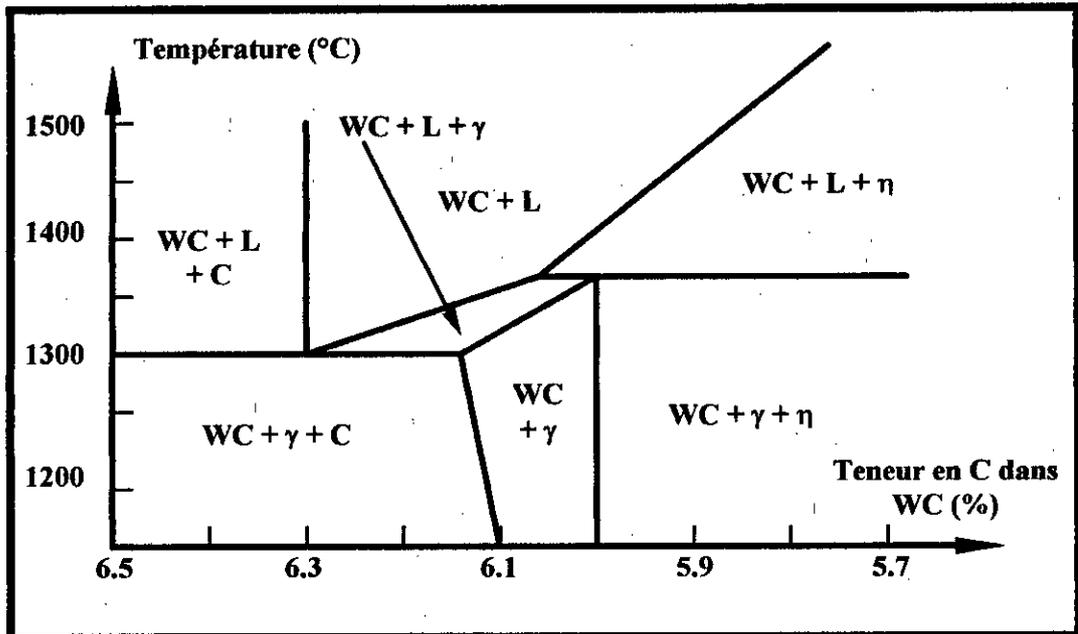


Fig.2: Section verticale du système ternaire W-C-Co à 16% de cobalt [2].

Ce diagramme fait apparaître un domaine d'existence de la phase eutectique ($WC+\gamma$) très étroit. La teneur en carbone lié est comprise entre 6,0 et 6,1%. Par conséquent, une teneur inférieure à 6,0% entraîne l'apparition d'un carbure ternaire de composition approximative W_3Co_3C connu sous le nom de phase η , très dur mais très fragile. Cette phase entraîne un grossissement excessif des grains de carbure [2] et une diminution prononcée de la dureté. La structure micrographique est également liée aux propriétés mécaniques. Enfin, on signalera l'amélioration des propriétés mécaniques des métaux durs WC-Co par l'adjonction d'autres carbures tels que le carbure de titane (TiC), le carbure de tantale (TaC) et le carbure de niobium (NbC) [3].

CHAPITRE 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET

MATIERES PREMIERES

Nous avons utilisé certaines techniques qui permettent, entre autres, de caractériser les poudres, de les comprimer et de les fritter.

1-1 Techniques expérimentales

1-1-1 Microscopie optique

L'appareil utilisé est du type axioplan ZEISS. Il est muni de :

↳- différents objectifs qui servent à observer la microstructure de l'échantillon;

↳- un polariseur de lumière qui sert à distinguer les différentes phases.

Afin de mettre en évidence la microstructure ainsi que les diverses phases en présence, l'échantillon à observer doit impérativement suivre différentes étapes de préparation. L'échantillon est d'abord incrusté dans de la résine afin de faciliter sa manipulation durant les opérations de polissage. Ce dernier est réalisé à l'aide d'une polisseuse de type STRUERS-PEDEMAX2 sur un disque en diamant puis sur du papier abrasif de différentes granulométries. Le refroidissement de l'échantillon est assuré par un filet d'eau. Le polissage de finition complète ces opérations; le papier abrasif y est remplacé par un feutre imbibé d'une solution d'alumine. Après quoi, l'échantillon est lavé à l'eau par traitement aux ultrasons. Il est ensuite poli et nettoyé à l'alcool et est enfin attaqué à l'aide de solutions chimiques pendant quelques secondes.

Au bout de ce temps, il est lavé à l'eau par traitement aux ultrasons pour éliminer toute impureté résultant de l'attaque chimique, puis séché. L'échantillon est ainsi prêt pour l'observation microscopique.

1-1-2 Microscopie électronique à balayage

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS. Avant toute observation, les échantillons sont métallisés avec un film d'or à l'aide d'un évaporateur sous vide pour assurer la conduction électronique (déplacement des électrons) de l'échantillon soumis au bombardement du faisceau d'électrons. Les grossissements que nous avons utilisé sont compris entre 400 et 1000.

1-1-3 Diffractométrie de rayons-X

L'analyse radiocristallographique a été effectuée par un diffractomètre de marque SIEMENS muni d'un logiciel de type DIFFRACT AT V3.0 permettant l'acquisition des diffractogrammes, l'indexation des raies et la recherche des phases. L'anticathode utilisée est en cuivre. L'échantillon, après broyage et tamisage, est réparti de façon homogène sur une plaque en Plexiglas de forme circulaire. Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons-X de telle façon que certains plans réticulaires du cristal soient abordés sous l'angle de diffraction selon la relation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

- n : nombre entier;
- λ : longueur d'onde de la raie;
- d_{hkl} : distance interréticulaire;
- θ : angle de diffraction.

1-1-4 Sédigraphie

L'étude statique de la répartition granulométrique des particules a été effectuée par un compteur électronique de particules de marque SEDIGRAPH 5000. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la vitesse de sédimentation " v " des particules en suspension dans un milieu dispersif. Le diamètre des particules est calculé sur la base de la loi de Stokes suivante :

$$\varnothing = k \cdot v^{1/2} \quad (2)$$

$$k = \{ (18 \cdot \mu) / [(\rho - \rho_0) \cdot g] \}^{1/2} \quad (2')$$

- \varnothing : diamètre des particules;
- v : vitesse de sédimentation;
- μ : viscosité du liquide dispersant;
- ρ : masse volumique des particules;
- ρ_0 : masse volumique du liquide;
- g : accélération de la pesanteur.

La cellule de sédimentation contenant la poudre en suspension dans un liquide dispersif (pour notre étude, nous avons utilisé de l'éthylène glycol) se déplace de bas en haut devant un faisceau fin de rayons-X. La circulation continue de la suspension à travers la cellule est assurée par un système de pompage. Le nombre et la grosseur des particules sont mesurés par la position de la cellule en fonction du temps et de l'intensité du faisceau transmis, respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur papier quadrillé semi logarithmique sous forme d'une distribution des pourcentages cumulés en poids.

1-1-5 Compression unilatérale

Les mélanges de poudres WC-Co réalisés sont mis en forme dans une matrice en acier allié de forme cylindrique et de diamètre égal à 10mm. La presse utilisée, à cet effet, est une machine universelle de traction-compression à simple action

SCHENCK-TREBEL de type Dy 26. Elle fonctionne avec une force maximale de 200kN en mode semi-automatique. La force appliquée est mesurée grâce à une cellule équipée de jauges de contraintes et placées sur la traverse mobile. Un capteur de déplacement relié à un micro-ordinateur permet d'enregistrer la descente de la traverse et la diminution de la hauteur des échantillons lors de la compression. L'acquisition des courbes charge appliquée-hauteur de la pastille est assurée par un logiciel de type ADAMEL LHOMARGY LOGITRAC. Tous les échantillons ont été comprimés dans les mêmes conditions.

1-1-6 Frittage des comprimés

Le traitement thermique a été effectué dans un four sous vide convertible OF 823 type V.A.S.(Vide Appareillages Scientifiques). Ses caractéristiques sont :

- ↪- **température maximale : 2400°C;**
- ↪- **précision de régulation : $\leq \pm 0,25\%$;**
- ↪- **résistor en graphite de puissance égale à 20 kVA;**
- ↪- **refroidissement par eau avec un débit de 10 litres / min.;**
- ↪- **alimentation du four assurée par :**
 - * un transformateur de puissance utile 25kVA et d'intensité 550A;
 - * une commande de puissance;
 - * une régulation et programmation de température;
 - * un indicateur numérique permettant la mesure de la température.

1-1-7 Microdureté

La mesure de la microdureté a été effectuée sur une machine universelle de marque WOLPERT. Les charges appliquées sont de 200 et 500 grammes et le grossissement de 400 fois. Toutes les mesures ont été prises sur des échantillons polis à l'aide de papier " EMERI " de granulométries 180,..., 1200. Une finition au feutre et pâte diamantée de granulométrie de 3 microns complète ces opérations.

On fera remarquer que ces échantillons ont été au préalable enrobés dans de la résine sous une pression de 5MPa et à une température de 150°C. Une trentaine (30) de mesures, par échantillon, ont été effectuées afin d'avoir une valeur représentative.

1-2 Matières premières

1-2-1 Poudre de carbure de type 170-200

La poudre de carbure de tungstène de codification 170-200 nous a été fournie par la Société ALDIM. Sa composition est la suivante :

- Ti.....< 0,1 %.
- Ta.....< 0,1 %.
- C combiné.....3,8 à 4 %.
- C libre.....0,1 %.

L'analyse aux rayons-X (**Figures 3 et 4**) identifie deux carbures : WC et W_2C . On rappelle que la présence de l'hémicarbure W_2C , selon F.V. Lenel [2], est néfaste au mélange WC-Co du fait qu'il s'oppose à l'opération de compression. De ce fait, on démontre l'importance de la pureté de la poudre de carbure de tungstène de départ. En effet, une poudre oxydée ou impure entraîne un défaut en carbone dans le carbure.

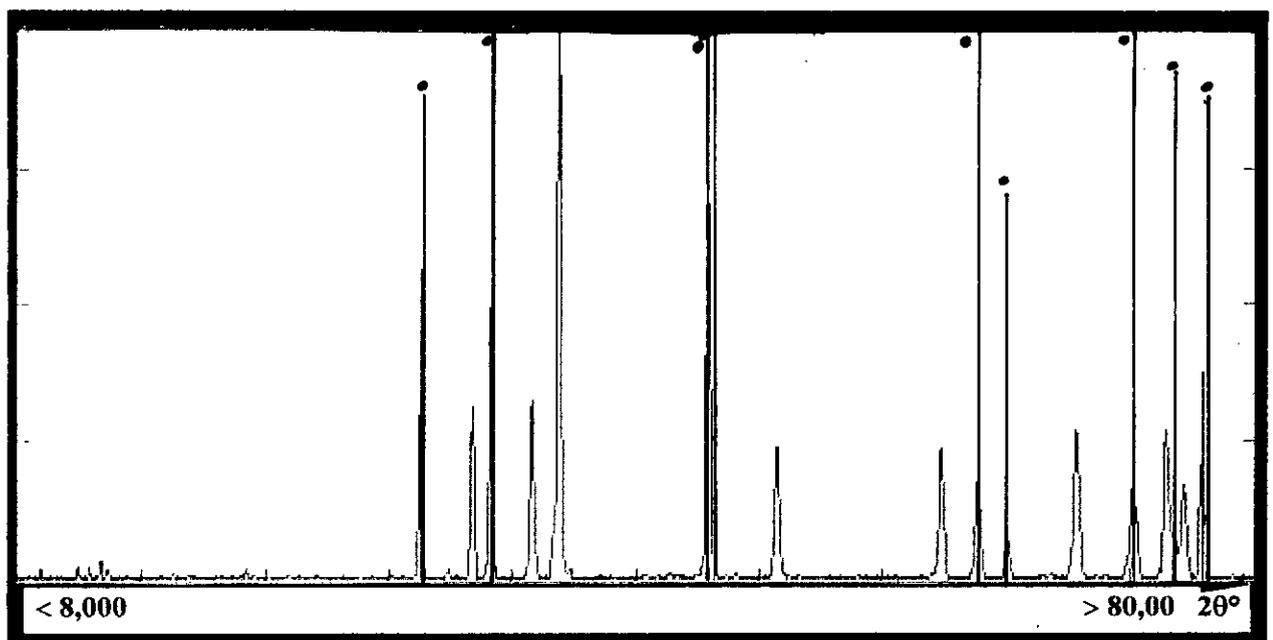


Fig.3: Diffractogramme WC type 170-200 (présence de WC).

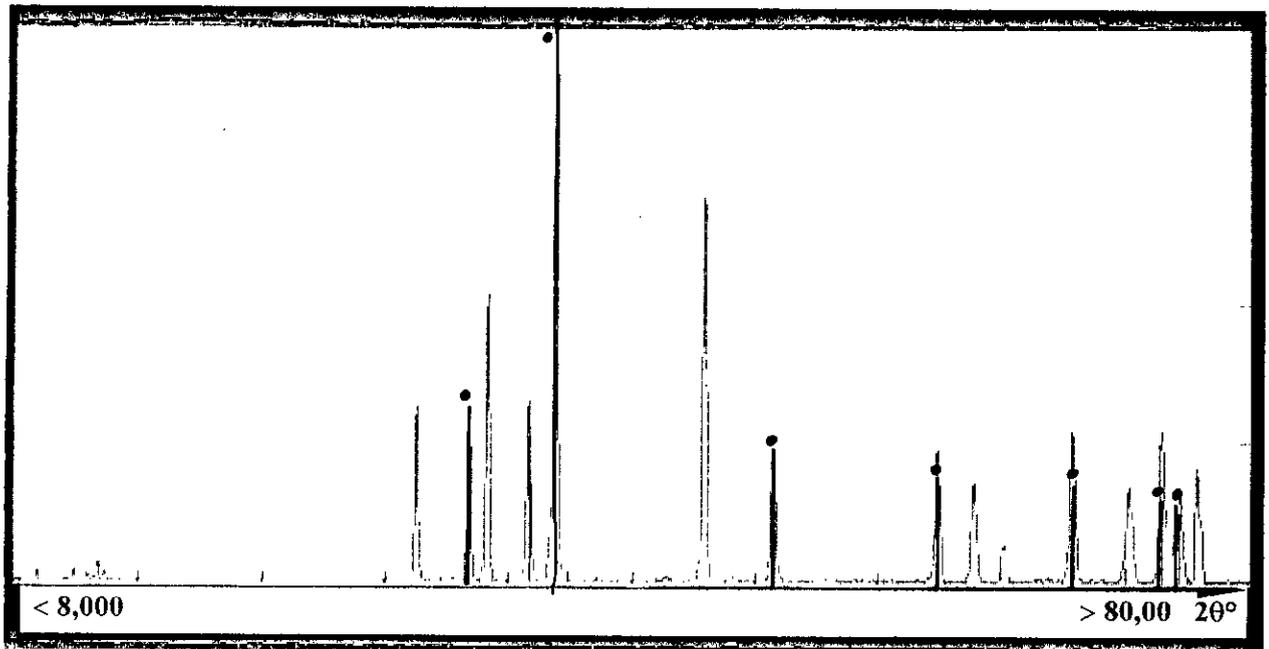


Fig.4: Diffractogramme WC type 170-200 (présence de W_2C).

La structure des grains de carbure de tungstène (WC), observée au microscope métallographique, est prismatique (cf. **Figure 5**). Sa masse volumique est égale à $15,75 \text{ g/cm}^3$. Sa répartition granulométrique est comprise entre 100 et $80 \mu\text{m}$.

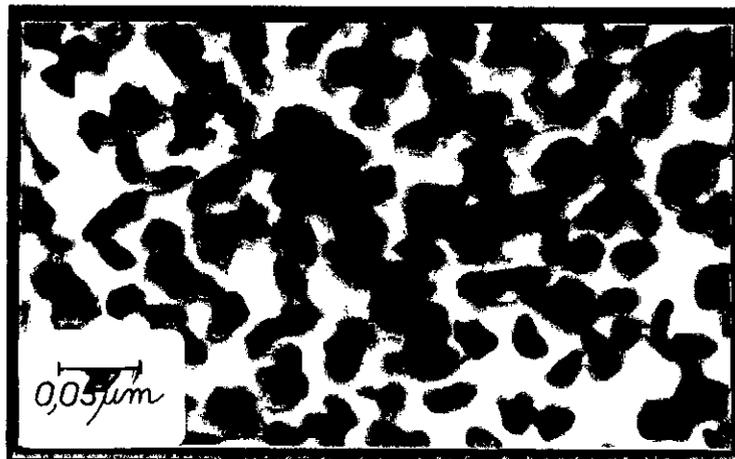


Fig.5: Poudre de carbure de type 170-200 observée au microscope métallographique.

1-2-2 Poudre de carbure de type -200/+400CWT

La poudre de carbure de tungstène codifiée sous le numéro -200/+400CWT nous a été fournie par la Société ALDIM. Sa composition en éléments essentiels est la suivante :

- Ti.....< 0,1 %.
- Ta.....< 0,1 %.
- C combiné.....3,8 à 4 %.
- C libre.....0,1 %.

Les diffractogrammes des **Figures 6** et **7** montrent l'existence de monocarbure de tungstène WC et du carbure W_2C .

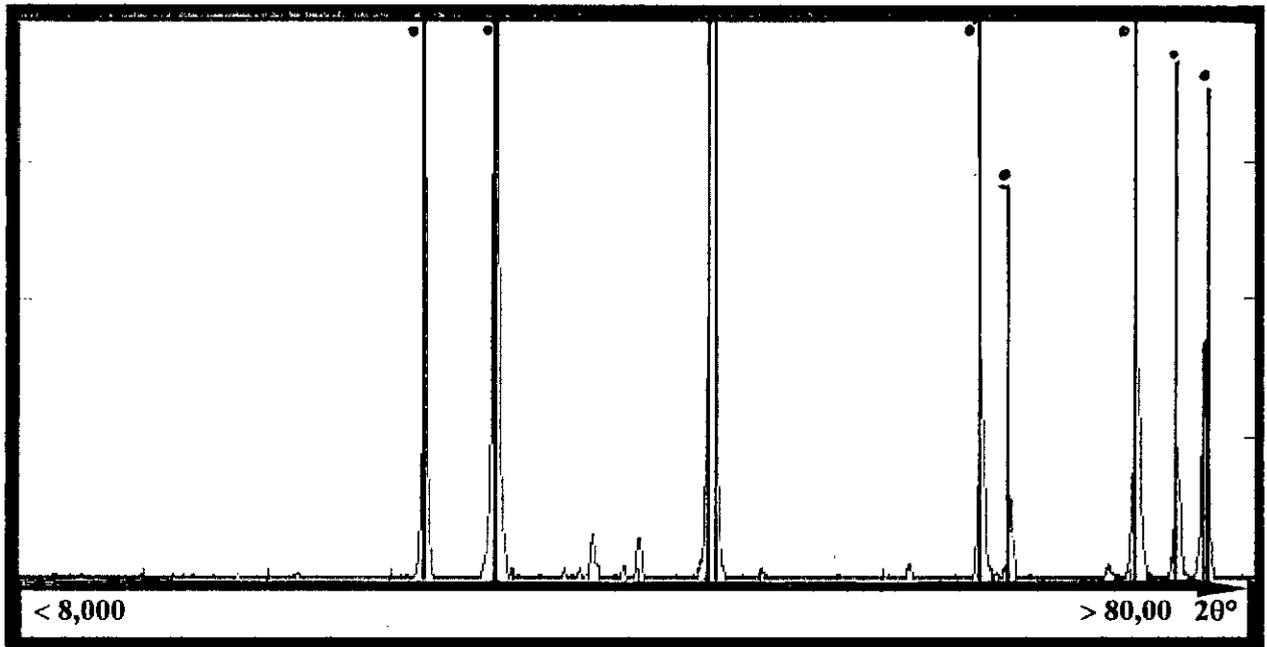


Fig.6: Diffractogramme WC type -200/+400CWT (présence de WC).

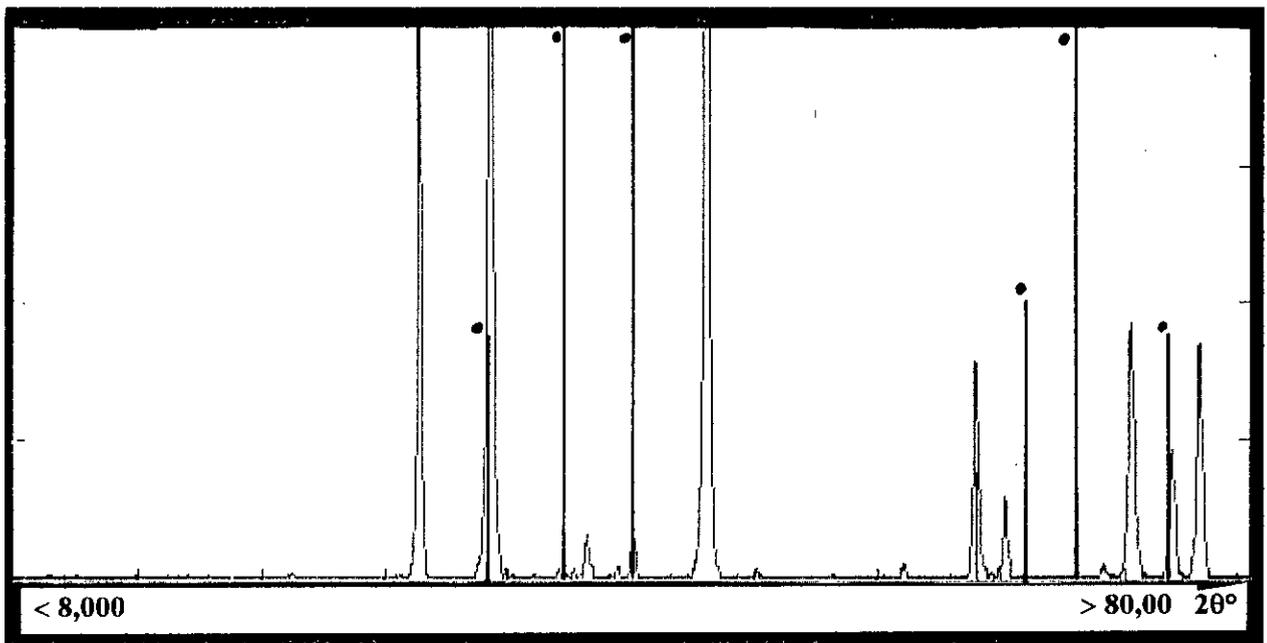


Fig.7: Diffractogramme WC type -200/+400CWT (présence de W_2C).

L'observation de la poudre -200/+400CWT révèle une forme polyédrique des grains de carbure WC (cf. **Figure 8**). Sa masse volumique a été évaluée à $15,75 \text{ g/cm}^3$. Sa répartition granulométrique est comprise entre $80 \mu\text{m}$ et $38 \mu\text{m}$.



Fig.8: Poudre de carbure de type -200/+400CWT observée au microscope métallographique.

1-2-3 Poudre récupérée de carbure de tungstène

Cette poudre, très rugueuse, nous a été fournie par la Société ALDIM. Sa composition est inconnue et son analyse par diffraction de rayons-X donne les résultats des **Figures 9, 10 et 11**. On fera remarquer que l'utilisation de cette poudre est actuellement limitée au remplissage des couches internes des trépan de forage.

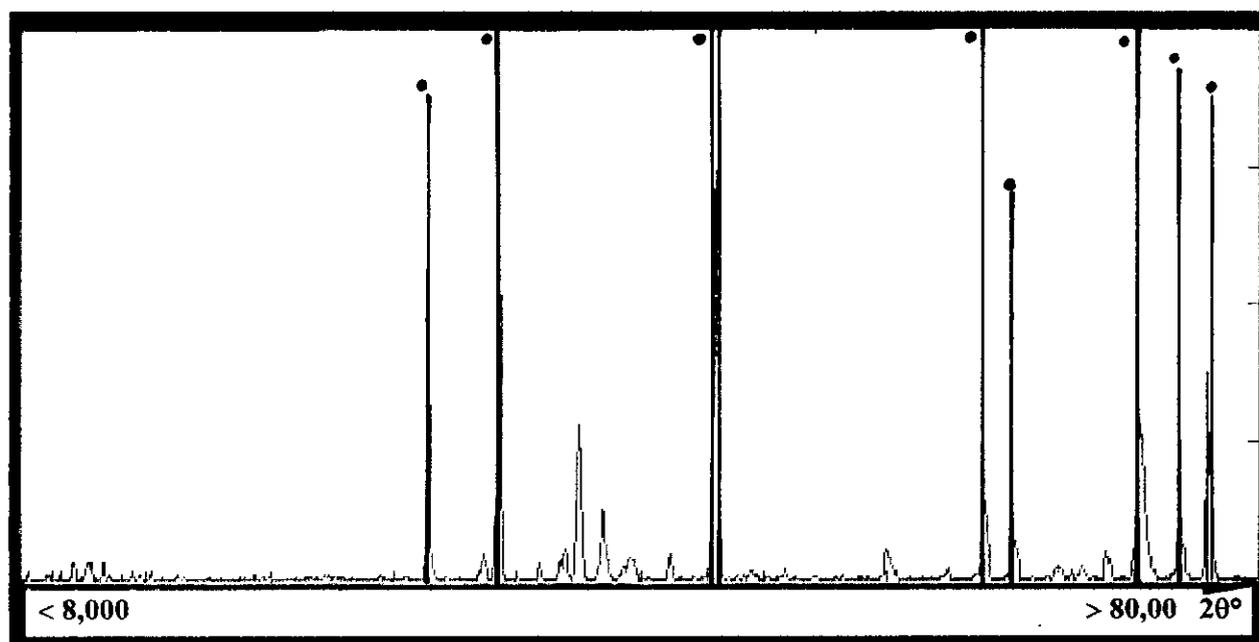


Fig.9: Diffractogramme WC récupérée (présence de WC).

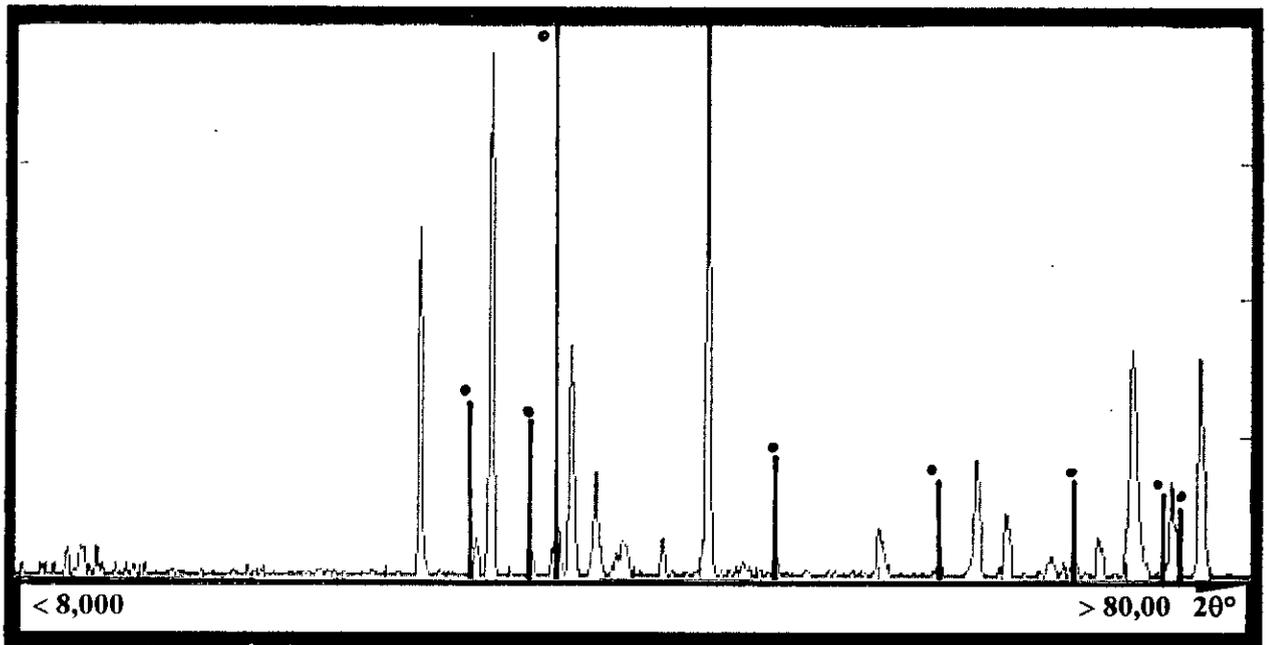


Fig.10: Diffractogramme WC récupérée (présence de W_2C).

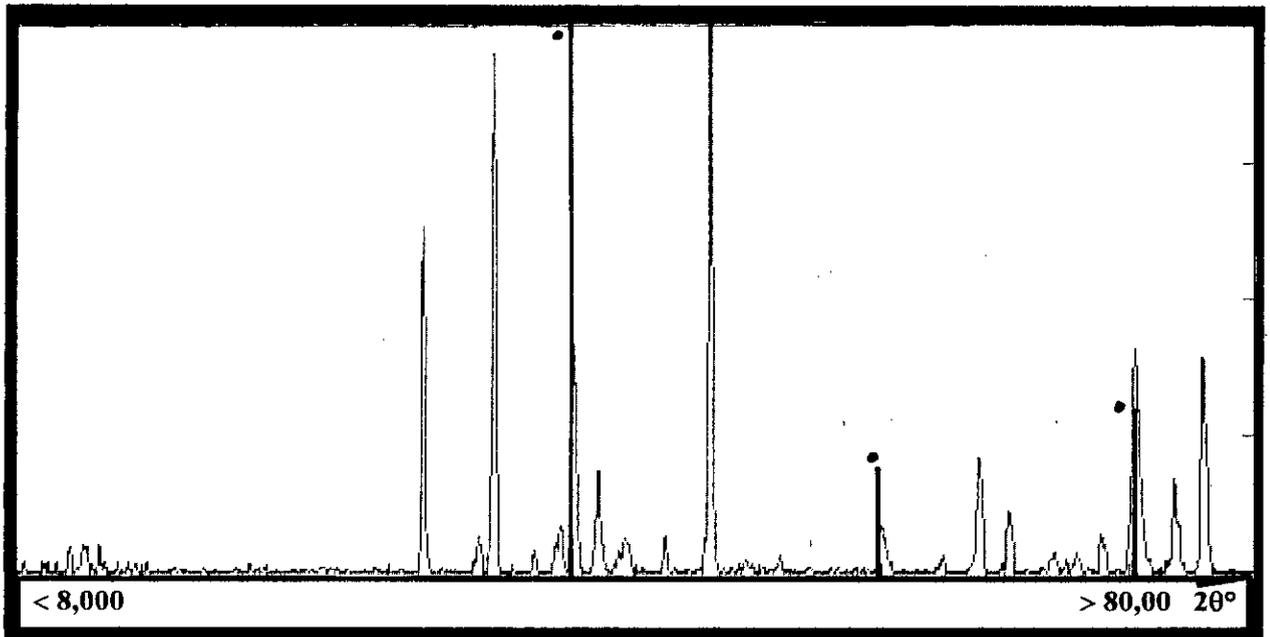


Fig.11: Diffractogramme WC récupérée (présence de W).

Elles révèlent l'existence d'une quantité importante de WC et W_2C mais aussi une faible quantité de tungstène. En outre, elle contient des impuretés raison pour laquelle elle subit une réduction à l'hydrogène pour éliminer éventuellement l'oxyde de tungstène et le carbone libre. Quant aux impuretés ferromagnétiques telles que les composés Fe-Cr et $(Cu_3 ; 8Ni)$ (cf. **Figures 12 et 13**), elles sont séparées par voie magnétique à l'aide d'un appareil de marque IKA-COMBIMAG RCO. Leur teneur excède 2% sans quoi elles ne seraient pas détectées par cette technique d'analyse.

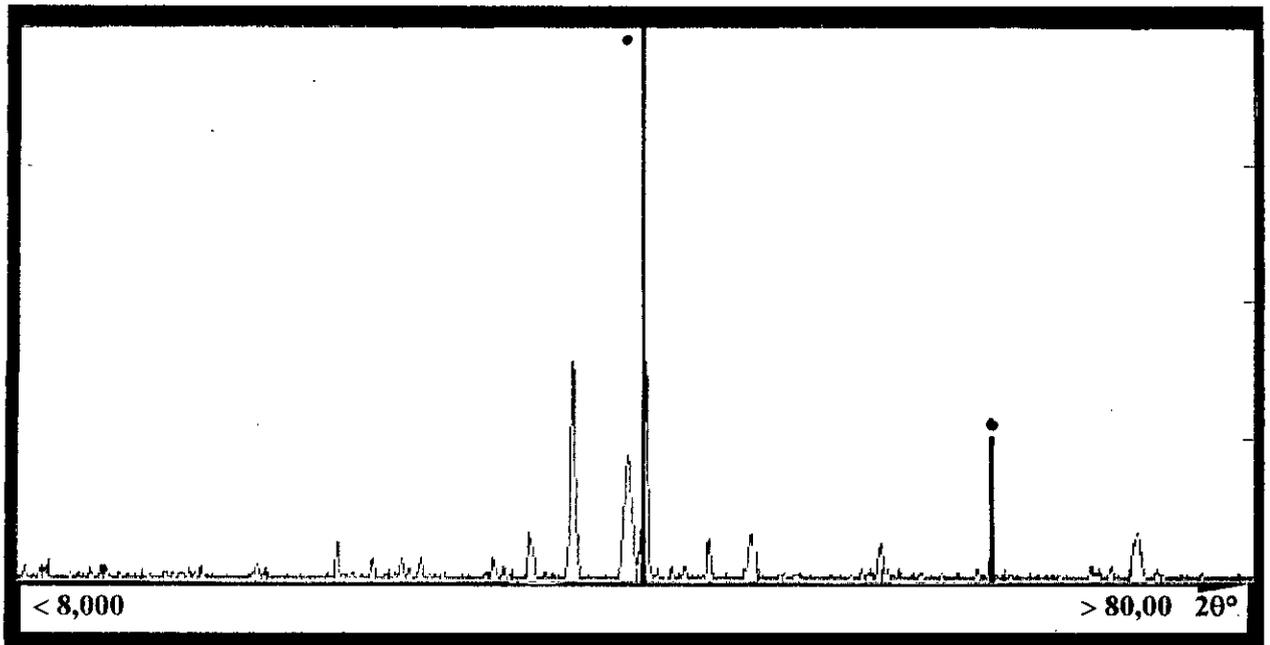


Fig.12: Diffractogramme WC récupérée (présence de Fe-Cr).

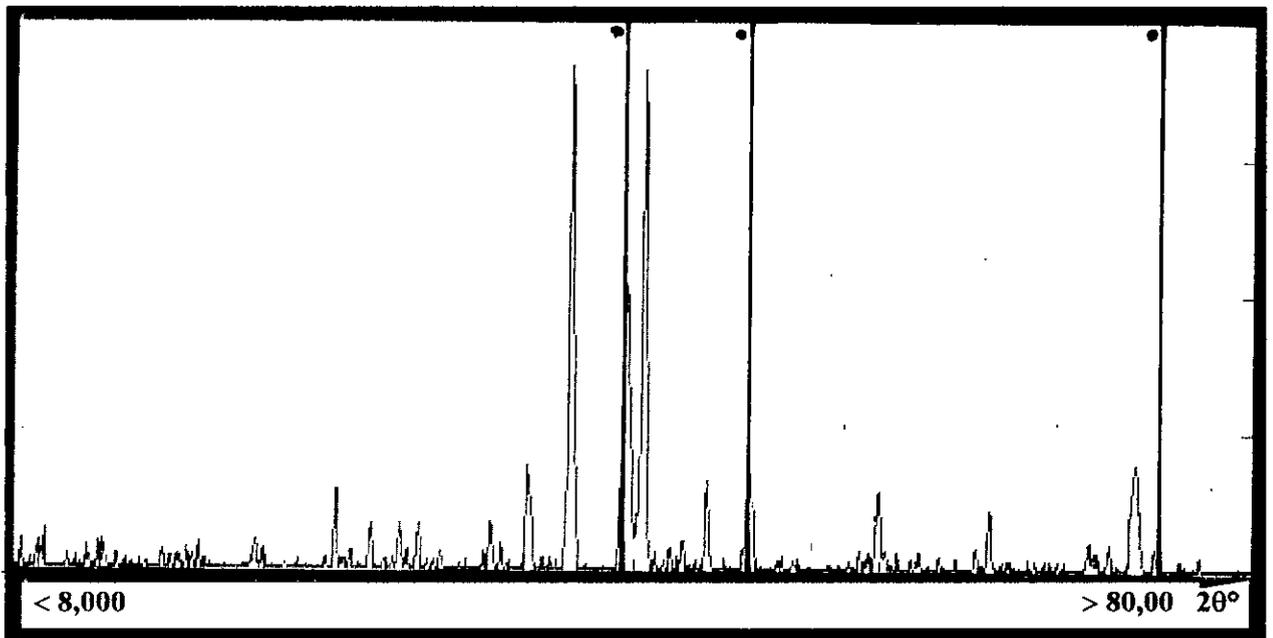


Fig.13: Diffractogramme de WC récupérée (présence de Cu_3 ; 8Ni).

Les grains de carbure de tungstène observés au microscope métallographique montre une forme plutôt sphérique que prismatique (cf. **Figure 14**). Cette forme est peu être du soit au type de processus d'élaboration utilisé, soit à l'opération de purification de la poudre de carbure de tungstène après sa récupération.

Sa masse volumique a été déterminée par pycnométrie, La valeur moyenne est égale à $15,43 \text{ g/cm}^3$ [4]. La distribution des grains de carbure de tungstène récupéré montre une taille des grains comprise entre 63 et 100 μm [4].

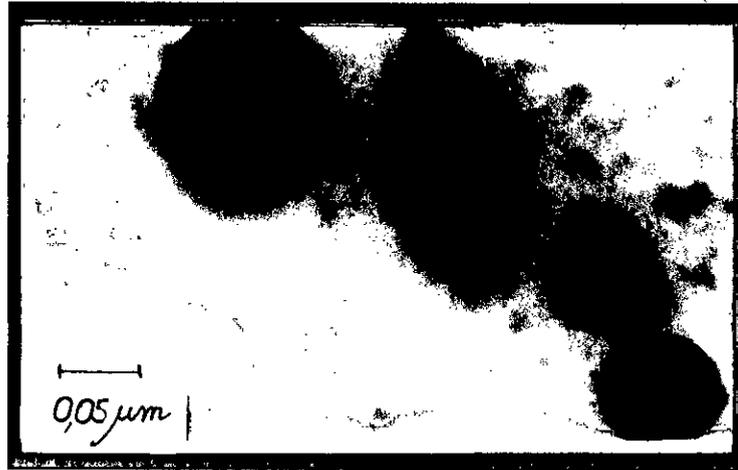


Fig.14: Poudre récupérée de carbure de tungstène observée au microscope métallographique.

1-2-4 Poudre de cobalt

La poudre de cobalt codifiée sous le numéro 12930 est une poudre commercialisée de marque Riedel-deHaën et de composition suivante :

- Co.....**99,5%**
- Ni.....**0,2%**
- Fe.....**0,2%**
- Cu.....**0,02%**

Sa masse volumique est égale à $8,79 \text{ g/cm}^3$.

CHAPITRE 2

COMPRESSIBILITE DES MELANGES

WC-Co

Les aspects physico-chimiques de la mise en forme de poudres sont importants. C'est dans ce sens que de nombreuses investigations ont été menées pour décrire, au moyen de diverses équations, la compressibilité des poudres.

2-1 Lois de comportement

La complexité des phénomènes observés lors de la mise en forme des poudres a été largement abordée dans la littérature [5]. Afin de comprendre la compression des poudres, des descriptions phénoménologiques ont été faites et de nombreuses équations empiriques ont été proposées. La majorité de ces équations a été établie pour des poudres métalliques. Leur extension aux poudres céramiques et éventuellement aux mélanges de poudres céramique-métal doit se faire avec beaucoup de prudence étant donné que les conditions expérimentales sont différentes d'un auteur à l'autre. Certains calculent la densité relative après démoulage intégrant ainsi la relaxation lors de l'éjection qui dépend de plusieurs facteurs (nature de la poudre, nombre de points de contact, ...etc.) et d'autres négligent cette relaxation.

2-1-1 Loi de Bal'shin

Travaillant sur des poudres métalliques, Y. Bal'shin [6] a suggéré une équation donnant la relation entre la pression appliquée et le volume relatif du comprimé :

$$\ln P = A \cdot V_r + B \quad (3)$$

- P : pression appliquée;
- V_r : volume relatif. C'est le rapport du volume du comprimé au volume du matériau sans porosité;
- A : constante considérée par Bal'shin comme le " module " de compression;
- B : constante d'intégration.

Néanmoins, cette équation ne peut être utilisée qu'aux faibles pressions (inférieures à 3MPa) du fait que le volume relatif devient insignifiant lorsque la pression de compression évolue.

2-1-2 Loi de Heckel

En supposant que la variation de la densité en fonction de la pression est proportionnelle à l'écart entre la masse volumique pratique du matériau et la masse volumique théorique du comprimé, R.W. Heckel [5] a montré que, pour des pressions suffisamment grandes, il est possible de linéariser la courbe de tassement des poudres métalliques par l'équation donnant la relation entre la pression appliquée et la porosité (1-D) :

$$P = (1/B) \cdot \{ \text{Ln}[1/ (1-D)] + A \} \quad (4)$$

- P : pression appliquée;
- A et B : constantes;
- D : rapport de la masse volumique pratique " d " du matériau à sa masse volumique théorique " dt ".

La courbe représentative de cette équation est une droite aux hautes pressions. Mais, celle-ci s'incurve aux basses pressions. Ce qui n'est pas très compatible avec les données de Heckel. D'après cet auteur, la partie linéaire de la courbe $P\text{-Ln}\{1/[1-(d/dt)]\}$ est caractéristique du " frittage à froid interparticules " (troisième stade de la compression) et B, qui représente la pente de la courbe, est le reflet de

l'aptitude du matériau à se déformer par déformation plastique des particules. Ainsi, une pente relativement importante est caractéristique d'un corps dont les particules sont facilement " déformables ", tandis qu'une pente plus faible représente un corps qui se tasse difficilement [7,8].

Gonthier [6] ajoute un second terme à l'équation (4) afin de traduire le phénomène aux basses pressions :

$$1 - D = A \cdot \exp(-B \cdot P) + \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot P) \quad (5)$$

- α et β : constantes.

Ce modèle traduit ainsi les trois stades de la compaction [3, 4, 5, 6] :

- ↳ - glissement et réarrangement des particules sans fragmentation;
- ↳ - début de la déformation plastique et fragmentation des particules;
- ↳ - fragmentation des particules avec déformation plastique dominante.

2-2 Elaboration des comprimés

Dans ce chapitre, nous donnerons l'ordre chronologique des différentes étapes de la compaction des mélanges WC-Co.

2-2-1 Etape de pesée

Elle consiste à prélever, dans les poudres de carbure de tungstène codifiées sous les numéros 170-200 et -200/+400CWT ainsi que dans les poudres de carbure récupéré et de cobalt, des quantités variables. Ce prélèvement doit se faire avec beaucoup de prudence car toute erreur dans la pesée des masses de carbure et de cobalt pourrait impérativement influencer sur la densification des alliages WC-Co. Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la compressibilité du mélange de poudres WC-Co, nous avons préparé dix (10) lots à diverses teneurs en cobalt.

Une balance de précision de type SARTORIUS nous permet d'effectuer ces différentes pesées à 0,1 mg près. Les mélanges obtenus sont consignés dans le **Tableau 1** ci-dessous. On fera remarquer que les mélanges A et A' sont de natures différentes.

Tableau 1: Mélanges WC-Co à différentes teneurs en cobalt.

Désignation	Nature du mélange	Type de WC
Mélange A	WC-6%Co	170-200
Mélange A'	WC-6%Co	(170-200) et (-200 / +400CWT) en proportions égales
Mélange B	WC-10%Co	poudre récupérée
Mélange B'	WC-10%Co	poudre récupérée
Mélange C	WC-15%Co	poudre récupérée
Mélange C'	WC-15%Co	poudre récupérée
Mélange D	WC-20%Co	poudre récupérée
Mélange D'	WC-20%Co	poudre récupérée
Mélange E	WC-25%Co	poudre récupérée
Mélange E'	WC-25%Co	poudre récupérée

2-2-2 Etape de broyage

L'opération de broyage a pour objectif de :

- ↳ - réduire la taille des particules de carbure par formation de nouvelles surfaces par fragmentation grâce à l'apport d'une énergie mécanique;
- ↳ - incorporer le liant et le lubrifiant destinés à faciliter la compression;
- ↳ - homogénéiser le mélange et faire adhérer le cobalt aux grains WC.

Nous avons utilisé un broyeur rotatif à " billes ". Il est constitué d'un cylindre en acier allié dont la surface interne est recouverte par une fine couche de carbure de tungstène. Le cylindre contient des galets de forme prismatique et de différentes tailles; ces derniers sont également en carbure de tungstène. Le volume du broyeur est d'environ 1dm³. Compte tenu de la densité du carbure et de la masse du broyeur, nous introduisons à chaque broyage une quantité équivalente à 9% du volume du broyeur.

Au terme du broyage, les produits sont séchés dans une étuve de marque MEMMERT-EDELSTAHL ROST FREI à la température de 50°C. Les durées de broyage sont consignées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Durées de broyage des différents mélanges WC-Co.

Mélanges broyés pendant 4 heures	
Mélange B	WC-10%Co
Mélange C	WC-15%Co
Mélange D	WC-20%Co
Mélange E	WC-25%Co
Mélanges broyés pendant 8 heures	
Mélange B'	WC-10%Co
Mélange C'	WC-15%Co
Mélange D'	WC-20%Co
Mélange E'	WC-25%Co

La structure des mélanges de poudres broyées B' (WC-10%Co), C' (WC-15%Co), D' (WC-20%Co) et E' (WC-25%Co) a été mise en évidence par microscopie optique. Les résultats de ces observations sont représentés dans les **Figures 15 à 18**. Ces résultats révèlent une forme des grains WC d'autant plus prismatique et plus fine que la teneur en cobalt est plus faible. Ainsi, pour de fortes teneurs en cobalt, les grains WC sont bien enveloppés dans le métal ductile; ce qui amortit leur choc et augmente leur résistance à l'usure lors du broyage. Les gros agglomérats qui se forment présentent alors une structure déchiquetée et un aspect rugueux. Dans le cas échéant, les particules dures se cassent par chocs entre elles. Ce qui entraîne la formation de petits agglomérats. La forme est par conséquent prismatique et les arêtes des grains WC vives. En outre, lorsque l'on compare deux mélanges identiques à faible teneur en cobalt (B et B', par exemple) mais ayant été broyés à des temps différents (4 et 8 heures), on note l'étalement de la distribution granulométrique des particules dures quand le temps de broyage augmente (cf. **Figures 15 et 19**). Ce résultat est important en ce sens qu'il nous permet de postuler pour des broyages plus prolongés de la poudre récupérée de carbure de tungstène que nous avons utilisée. Ce qui améliorera

éventuellement la répartition granulométrique des mélanges WC-Co. On rappelle que la poudre de carbure de tungstène que nous avons broyée est une poudre usagée.



Fig.15: Mélange de poudres B' (WC-10%Co) observé au microscope métallographique.

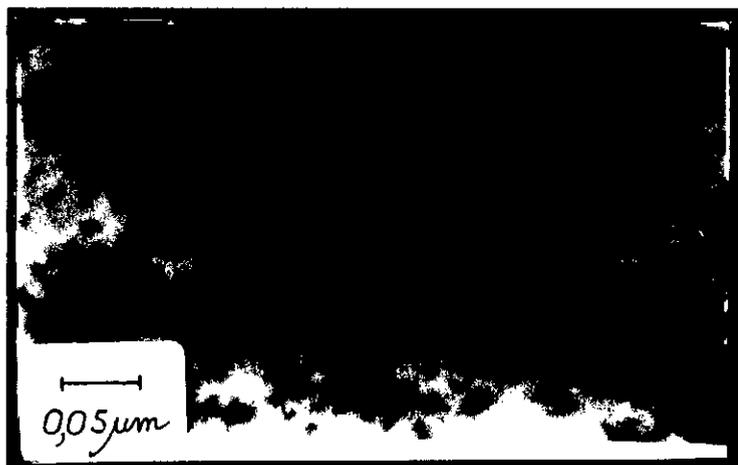


Fig.16: Mélange de poudres C' (WC-15%Co) observé au microscope métallographique.

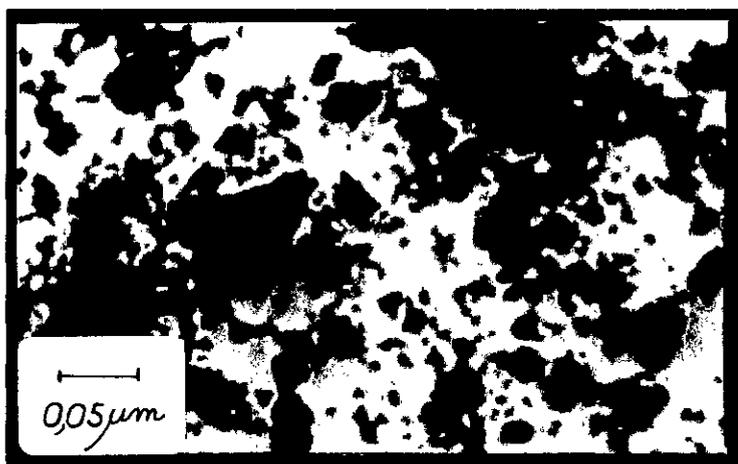


Fig.17: Mélange de poudres D' (WC-20%Co) observé au microscope métallographique.



Fig.18: Mélange de poudres E' (WC-25%Co) observé au microscope métallographique.

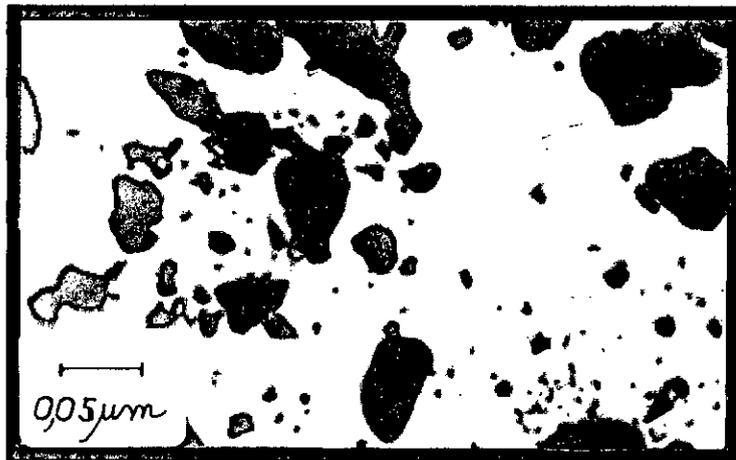


Fig.19: Mélange de poudres B(WC-10%Co) observé au microscope métallographique.

Les agglomérats qui ont été mis en évidence par microscopie optique ont été observés au microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont portés sur les **Figures 20** et **21**. Elles distinguent nettement de grosses particules de carbure sur lesquelles se sont accrochées des particules plus petites formant ainsi de gros agglomérats selon la quantité de cobalt. On note également la formation de " ponts " entre grains de carbure enveloppés dans du cobalt métallique. Ce qui amortit les chocs entre les particules dures et donc contrecarre l'amenuisement de leurs arêtes vives. Ce résultat est compatible avec ceux établis par ailleurs dans la littérature [9]. En effet, lorsque l'on broie un mélange de poudres dont l'une est ductile l'autre est fragile, il y a formation d'agglomérats de taille plus ou moins importante selon la quantité de métal ductile présente. La formation de " ponts " entre grains devient alors probable et le réarrangement est contrecarré.

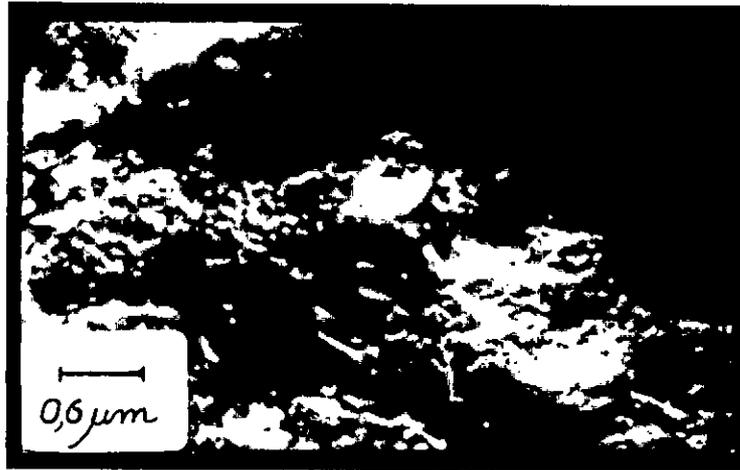


Fig.20: Mélange de poudres E' (WC-25%Co) observé au microscope électronique à balayage.



Fig.21: Mélange de poudres E' (WC-25%Co) observé au microscope électronique à balayage (formation d'un " pont " entre grains WC).

Leur répartition granulométrique a été déterminée par sédigraphie. Les résultats de cette analyse sont présentés dans les Figures 22 à 25. Ces courbes montrent clairement un pourcentage de grains fins qui diminue à mesure que la quantité de cobalt augmente. En outre, la répartition granulométrique est du type bimodal.

On fera remarquer que la répartition granulométrique des mélanges A et A' n'a pas été déterminée du fait que la poudre utilisée dans ce cas est très dense et la taille de grains de carbure plutôt grossière; celle-ci ne peut pas être facilement véhiculée par le liquide dispersif se trouvant dans la cellule de sédimentation. De plus, il est impératif de noter que l'analyse de cette poudre dense (le carbure de tungstène, en l'occurrence) par la méthode utilisée est quelque peu difficile du fait de sa grande densité. Afin de pallier à cette difficulté, nous avons utilisé une solution de forte densité, en l'occurrence l'éthylène glycol. En outre, on remarque que la taille des agglomérats WC-Co est d'autant plus importante que le temps de broyage passe 4 heures à 8 heures.

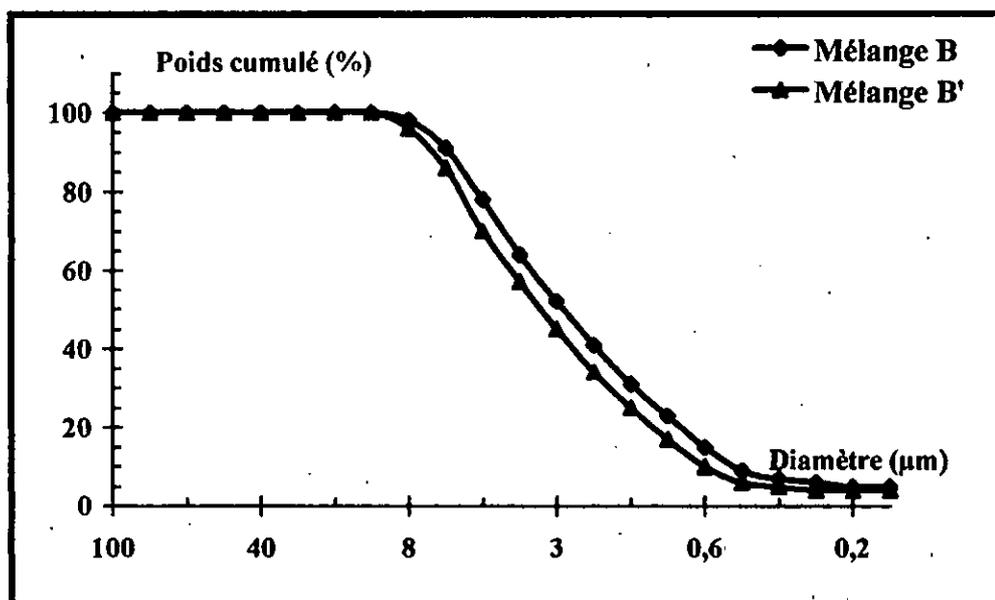


Fig.22: Répartition granulométrique des mélanges de poudres B et B'.

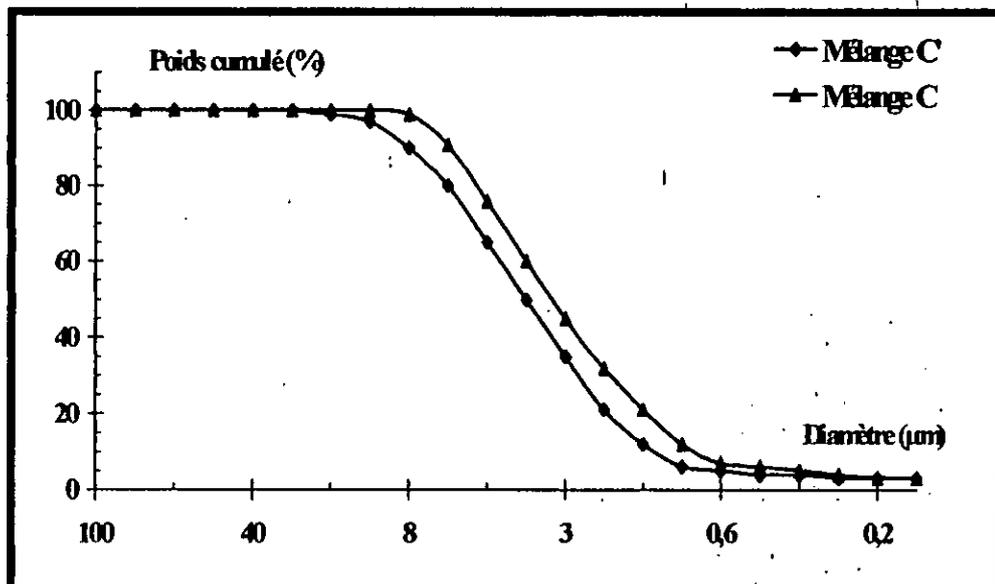


Fig.23: Répartition granulométrique des mélanges de poudres C et C'.

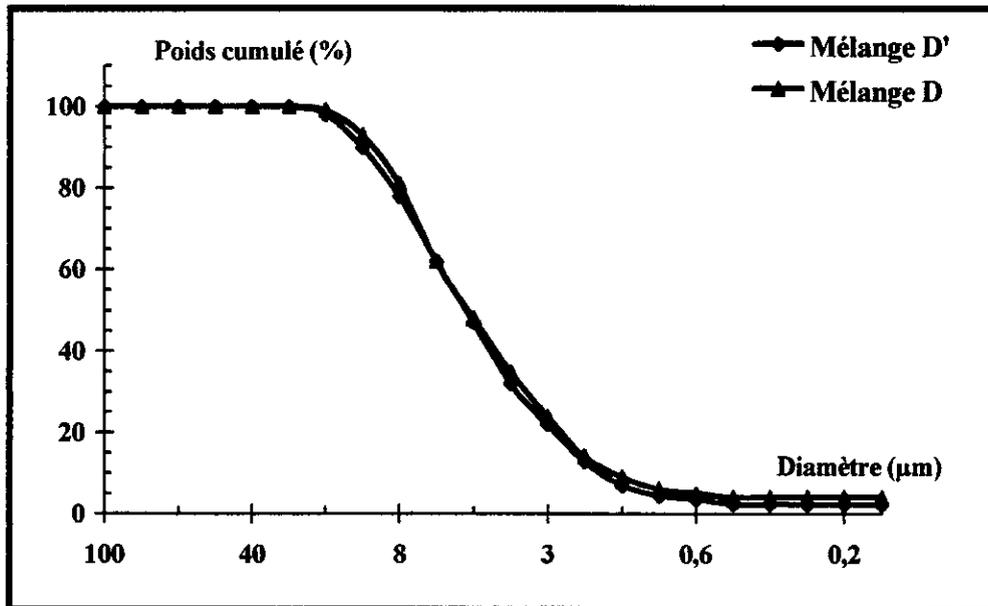


Fig.24: Répartition granulométrique des mélanges de poudres D et D'.

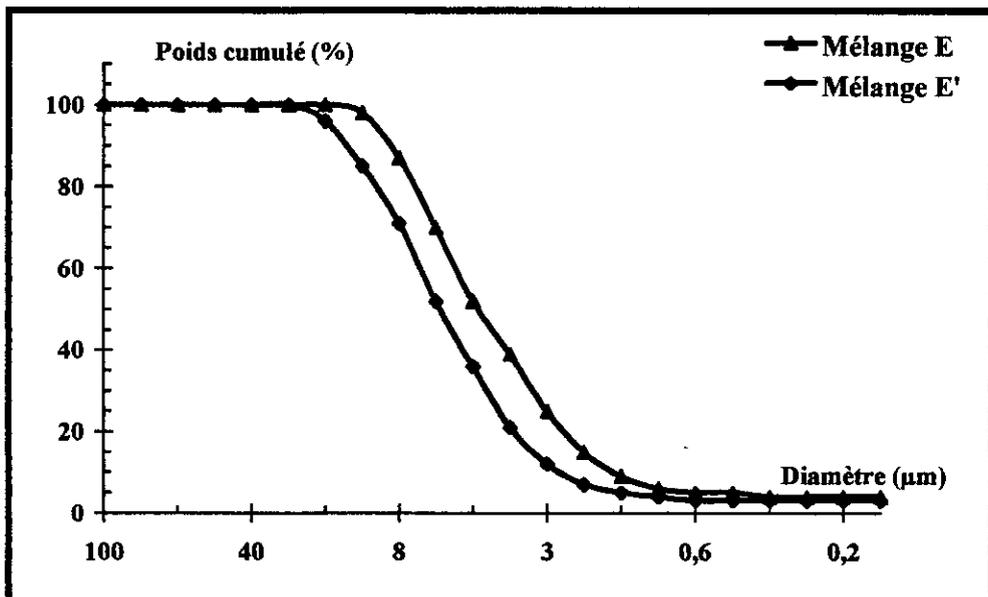


Fig.25: Répartition granulométrique des mélanges de poudres E et E'.

En outre, la sédigraphie nous a permis de montrer une taille moyenne (50% de cumul) des agglomérats WC-Co assez grossière comme il est consigné dans le **Tableau 3**.

Tableau 3: Taille moyenne des agglomérats WC-Co étudiés.

Type de mélange	B	B'	C	C'	D	D'	E	E'
Taille moyenne (µm)	2,8	3,3	3,2	4	5,2	5,2	4,7	5,9

On note que :

↳- le diamètre des agglomérats WC-Co augmente lorsque la teneur en cobalt évolue (cf. Figures 15 à 19);

↳- le temps de broyage influe sur la taille des agglomérats.

Ces conclusions sont intéressantes en ce sens qu'elles nous permettent de mieux comprendre le comportement des mélanges WC-Co lors de leur broyage. En effet, travaillant sur l'effet du temps de broyage sur la réduction de la taille de carbure de tungstène et l'amélioration de l'homogénéité du mélange WC-Co, Z. Alpugan et T. Baykara [10] ont montré qu'aux premiers stades du broyage, une réduction rapide de la taille des particules dures WC se produit. Toutefois, le mélange WC-Co paraît encore hétérogène avec une phase de cobalt dispersée et tendant à former des agglomérats. Au lieu d'envelopper les grains WC, les particules de cobalt se rassemblent donc pour former des granulats plus ou moins grossiers, ce qui entraîne a fortiori la diminution de la teneur en particules fines dans les mélanges étudiés. De ce fait, il est logique d'avancer que l'état stationnaire de la valeur du diamètre moyen des particules constituant les mélanges WC-Co étudiés est directement lié à la présence de gros agglomérats qui, par défaut de broyage, n'ont pas permis la fragmentation des grains durs WC. En outre, les particules de cobalt tendent fortement à former des agglomérats dans lesquels sont noyés les grains de carbure durant le procédé de broyage. A ces remarques s'ajoutent la formation de ces " ponts " observées au microscope électronique à balayage (cf. Figures 20 et 21). Sur ces figures, nous détectons facilement de grosses particules de WC sur lesquelles se sont accrochées des grains de cobalt.

2-2-3 Etape de compression

Des pesées de cinq (05) grammes sont puisées dans les mélanges. Une balance de précision de type SARTORIUS permet d'effectuer ces pesées. L'échantillon de poudres est ensuite versé dans une matrice de diamètre de 10mm dont les parois sont préalablement lubrifiées à la zircone afin d'atténuer les forces de frottements. La surface est égalisée avant de poser délicatement le poinçon supérieur sur la poudre.

La traverse mobile de la machine de traction-compression est amenée au contact du poinçon supérieur et le capteur de déplacement repère cette position comme étant la position zéro. Dans un premier temps, la pression de compression a été fixée à 400MPa. Mais, un phénomène connu sous le nom de " phénomène de stratification " apparaît. Selon Samsonov et al. [11], ce défaut est détecté pour des pressions allant de 300 à 400MPa pour le cas des composés non-oxydes. Ceci résulte du fait que les composés réfractaires ne sont pas plastiques et conservent leur état de contrainte en fin de compression. Il y a donc un " post effet " élastique à l'éjection de la pièce de la matrice, effet qui croît entre 100 et 200MPa puis décroît au-delà en raison de la rupture et de l'arrangement des grains, puis croît de nouveau au-delà de 300 à 400MPa par suite de l'apparition du phénomène de stratification. Afin d'éviter ce phénomène, nous avons travaillé à la pression de 256MPa. La vitesse de descente de la traverse mobile est fixée à 2mm/min. La variation instantanée de la hauteur de la poudre est enregistrée en fonction de la pression par un capteur électrique solidaire de la traverse mobile. L'acquisition des courbes est assurée par un micro-ordinateur. Les déformations enregistrées tiennent compte de la correction liée à la déformation élastique obtenue dans un essai à blanc (poinçon contre poinçon). Le comprimé est enfin éjecté de la matrice à 20mm/min. La densité relative est obtenue par pesée et mesure des dimensions des pastilles au palmer de précision juste après leur éjection. Les résultats sont consignés dans le **Tableau 4**. La relation (6) a été utilisée pour effectuer ce calcul:

$$\rho_R = (4 \cdot m) / (h \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \rho_T) \quad (6)$$

- ρ_R : densité relative;
- m et h : masse et hauteur de l'échantillon, respectivement;
- ρ_T : masse volumique théorique du mélange de poudres WC-Co.

La masse volumique théorique est calculée en connaissant les masses volumiques des poudres de carbure et de cobalt ainsi que leurs paramètres cristallins et les fractions molaires utilisées pour chaque mélange obtenu (par exemple, le mélange B contient 10% de cobalt, le mélange C, 15%, ...).

Tableau 4: Caractéristiques des comprimés.

Type de comprimé	Masse (g)	Hauteur (mm)	ρ_R (%)
Mélange A	4,9701	6,34	66,38
Mélange A'	4,9750	6,03	69,87
Mélange B	4,9733	6,29	69,01
Mélange B'	4,9847	6,10	71,29
Mélange C	4,9811	6,76	66,64
Mélange C'	4,9793	6,42	70,15
Mélange D	4,9639	6,93	67,08
Mélange D'	4,9910	6,72	69,55
Mélange E	4,9861	6,90	69,16
Mélange E'	4,9349	6,91	69,98

2-3 Compressibilité des mélanges WC-Co

Nous avons étudié la compressibilité des mélanges de poudres de différentes compositions. Le modèle de Heckel qui exprime les phénomènes se produisant aux basses et hautes pressions, respectivement, permet de donner une approche sur le comportement à la compression des mélanges WC-Co, mais surtout d'approcher au mieux la réalité physique de la compression de ces mélanges " céramique-métal ".

2-3-1 Courbes masse volumique-pression

Nous avons enregistré sur les Figures 26 à 30 la variation de la masse volumique des comprimés en fonction de la pression. Dans ce qui suit, nous allons considérer séparément l'étude de la variation de la masse volumique en fonction de la pression de compression des mélanges A et A' (poudre de carbure non usagée), d'une part, et celle des mélanges de poudres WC-Co broyées pendant 4 et 8 heures, d'autre part. En outre, nous mettrons en évidence l'importance du broyage du carbure de tungstène récupéré que nous avons utilisé. On fera noter que l'objectif de l'opération de broyage est justement d'améliorer la distribution de ces grains qui sont, au départ, très grossiers et irréguliers.

a)- Mélanges A et A'

La Figure 26 ci-dessous montre qu'aux faibles pressions, la masse volumique de chaque comprimé augmente rapidement. Aux hautes pressions, la courbe tend vers une asymptote horizontale.

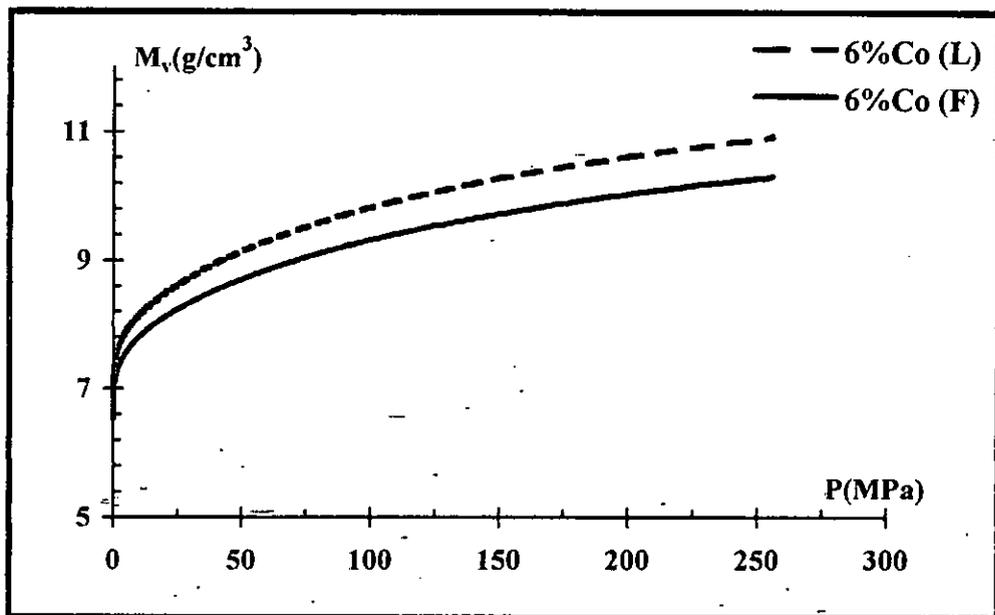


Fig.26: $M_v=f(P)$ des mélanges A (fine répartition granulométrique) et A' (large répartition granulométrique).

D'autre part, pour les deux mélanges A et A' de répartitions granulométriques différentes, comprimés dans les mêmes conditions, la densité relative est différente d'un comprimé à l'autre selon la granulométrie du carbure WC utilisée (Tableau 5).

Tableau 5: Masse volumique des mélanges de poudres A et A'.

Type de mélange	Masse volumique (g/cm ³)	ρ_R (%)
Mélange A	9,98	66,38
Mélange A'	10,50	69,87

b)- Mélanges B, B', C, C', D, D', E et E'

Nous avons compacté des mélanges WC-Co à 10, 15, 20 et 25% de cobalt préalablement broyés pendant 4 et 8 heures. Les courbes obtenues sont portées sur les Figures 27 à 30 ci-dessous.

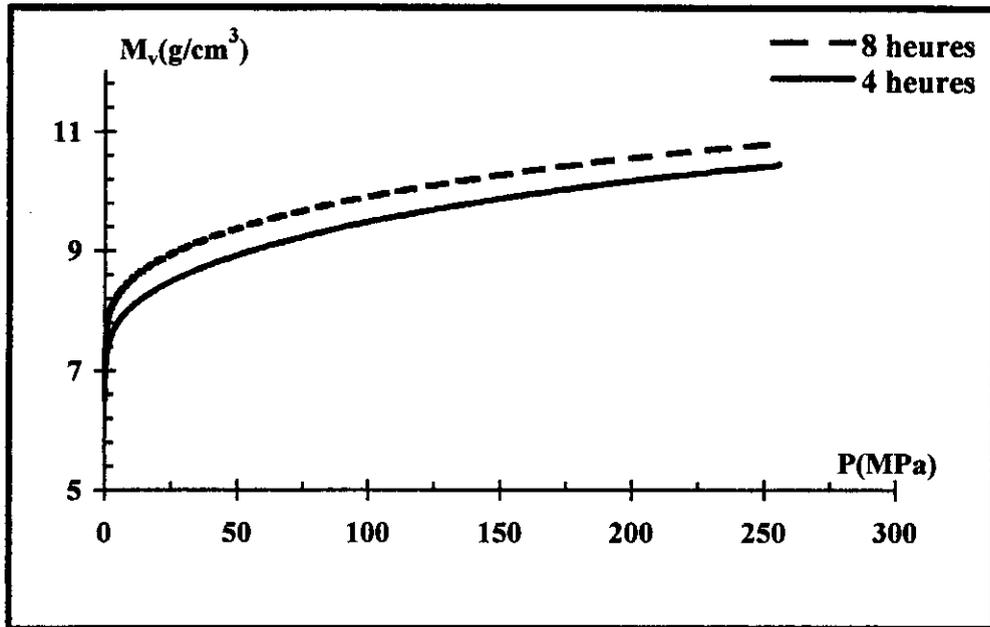


Fig.27: $M_v=f(P)$ des mélanges B et B'.

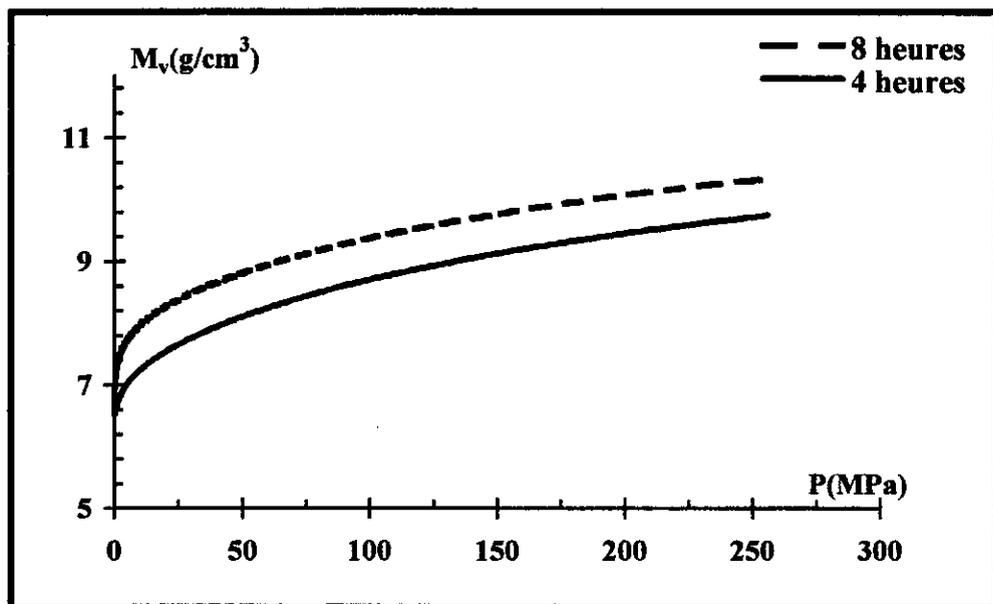


Fig.28: $M_v=f(P)$ des mélanges C et C'.

A la même pression de compression finale (256MPa) et pour une même teneur en cobalt, les courbes témoignent d'une nette amélioration de la compacité lorsque le temps de broyage passe de 4 à 8 heures. Autrement dit, les mélanges longuement broyés donnent le meilleur taux de densification. En outre, on note une évolution décroissante de la densité relative à pression nulle ρ_0 dans les deux cas de figure comme l'illustre le **Tableau 6**. Cependant, les durées choisies (4 heures et 8 heures) demeurent insuffisantes du fait que la taille moyenne des particules de carbure de tungstène reste grossière.

Tableau 6: Valeur de la densité apparente ρ_0 des mélanges étudiés.

Type de comprimé	$\rho_0(\%)$
Mélange A	—
Mélange A'	—
Mélange B	50,80
Mélange B'	53,31
Mélange C	48,41
Mélange C'	51,80
Mélange D	46,94
Mélange D'	48,28
Mélange E	42,60
Mélange E'	47,15

La densité relative à pression nulle telle que révélée par le tableau ci-dessus passe de 50,80% à 42,60% pour les mélanges B, C, D et E, et de 53,31% à 47,15% pour les mélanges B', C', D' et E'. Contrairement, la densité relative à pression maximale ($P=256\text{MPa}$) diminue à mesure que la teneur en cobalt augmente. Comparativement, l'écart $\Delta\rho_R$ décroît comme il est consigné dans le **Tableau 7**.

Tableau 7: Ecart $\Delta\rho_R$ des mélanges WC-Co broyés pendant 4 et 8 heures.

Type de mélange	B-B'	C-C'	D-D'	E-E'
$\Delta\rho_R(\%)$	2,28	3,51	1,47	0,82

On fera remarquer que cet écart est positif pour les quatre cas mais est différent des résultats obtenus sur les courbes relatives aux mélanges de poudres broyées pendant 4 et 8 heures. Cela étant probablement dû à l'une des causes suivantes :

- ↳ - **relaxation de l'échantillon lors de son extraction de la matrice;**
- ↳ - **erreurs liées aux conditions de compression.**

De plus, on note que la relaxation d'un comprimé se produit chaque fois que les forces de frottements sont importantes. De ce fait, elles agissent sur l'échantillon emprisonné à l'intérieur de la matrice qui se dilate lors de la " décompression ".

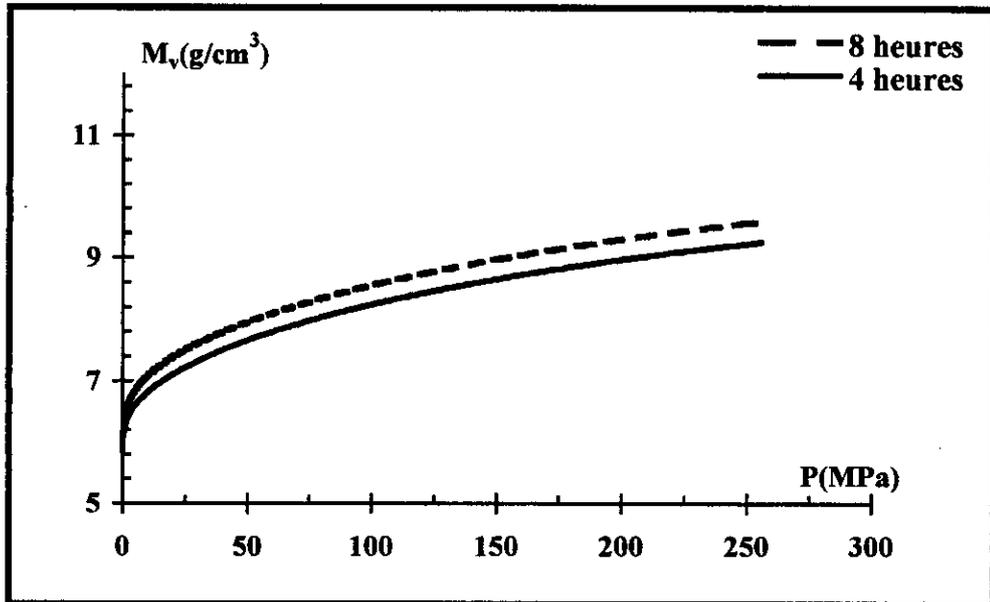


Fig.29: $M_v = f(P)$ des mélanges D et D'.

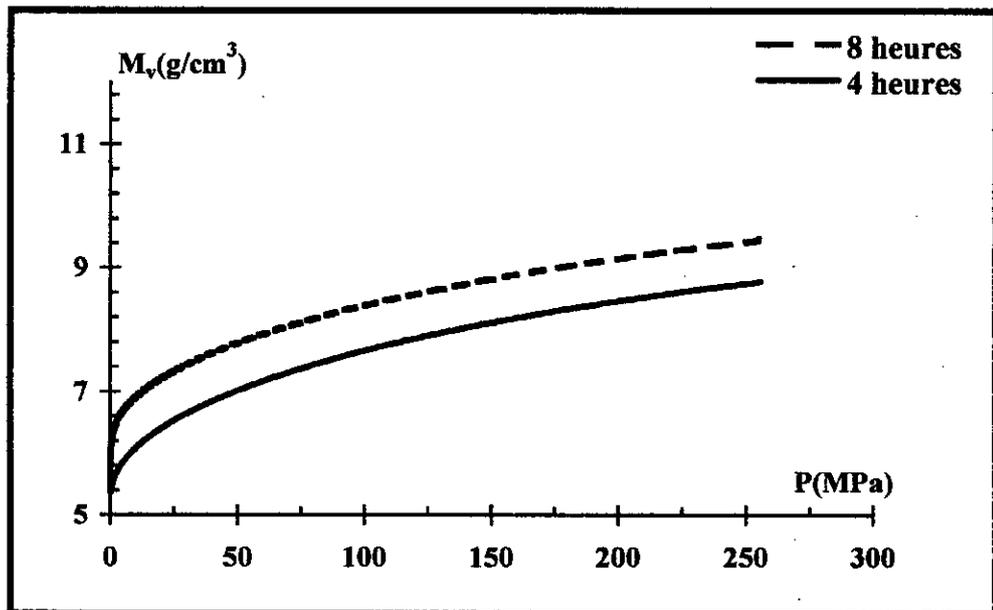


Fig.30: $M_v = f(P)$ des mélanges E et E'.

De même, les Figures 31 et 32 rapportent une amélioration de la densification lorsque la teneur en cobalt diminue. Ce résultat est aussi valable dans le cas de l'augmentation du temps de broyage des mélanges de poudres B à E'. Ce qui justifie l'importance du broyage de la poudre de carbure de tungstène. On rappelle que le principal objectif de cette opération est l'amélioration de la distribution des particules dures. Les figures ci-dessus révèlent une amélioration de la masse volumique aux pressions nulle et maximale. Ce qui signifie l'augmentation de la densité relative. Ce qui traduit un meilleur tassement des particules dures WC lorsque la teneur en cobalt augmente. Ce résultat fort intéressant implique l'importance d'une répartition des grains de la

phase dure assez large. On rappelle qu'un mélange de particules grossières et de particules fines entraîne une meilleure densification du mélange de poudres à comprimer [12]. Ceci résulte du fait que, dans ce cas précis, les petites particules s'insèrent facilement dans les vides laissés par les plus grosses [13].

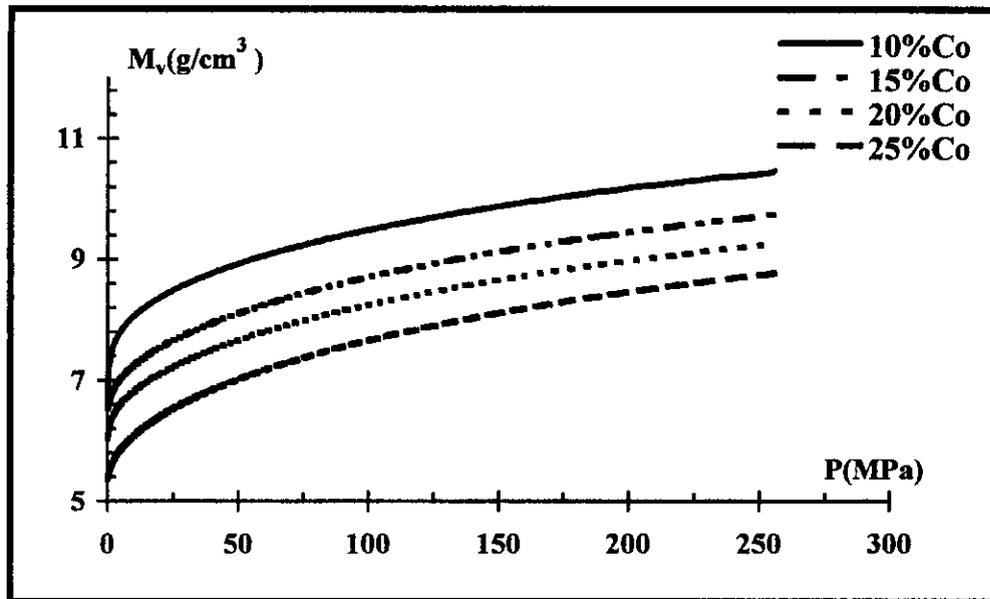


Fig.31: $M_v=f(P)$ des mélanges broyés pendant 4 heures.

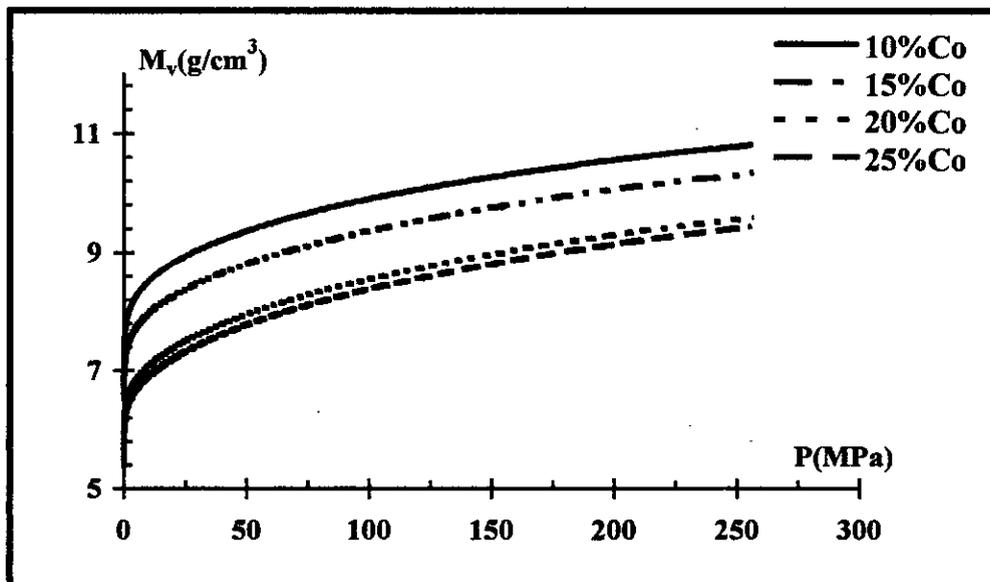


Fig.32: $M_v=f(P)$ des mélanges broyés pendant 8 heures.

D'autre part, la différence ($\rho_R - \rho_0$) entre les densités à pression maximale (cf. Tableau 4) et à pression nulle (cf. Tableau 6) nous renseigne sur l'aptitude du mélange WC-Co à se densifier. Elle est représentée sur les Figures 33 et 34 pour les

mélanges de poudres broyées pendant 4 et 8 heures. Ces figures montrent une évolution linéaire de cette différence au fur et à mesure que la teneur en cobalt évolue. On note une pente égale à 0,542 pour les mélanges broyés pendant 4 heures et une pente de 0,367 pour ceux broyés pendant 8 heures. Ce qui laisse présager une déformation plastique dominante d'autant plus facile que la teneur en cobalt est plus importante. Cela est dû au fait que le métal ductile enveloppe le carbure pour amortir les chocs, atténuer la friction et faciliter le glissement des grains WC.

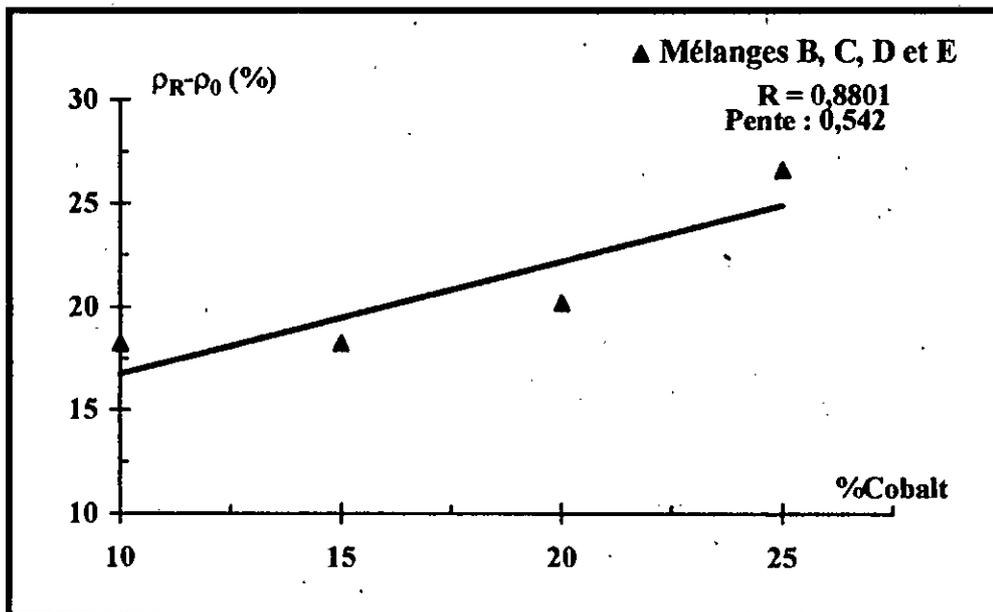


Fig.33: Différence ($\rho_R - \rho_0$) en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures.

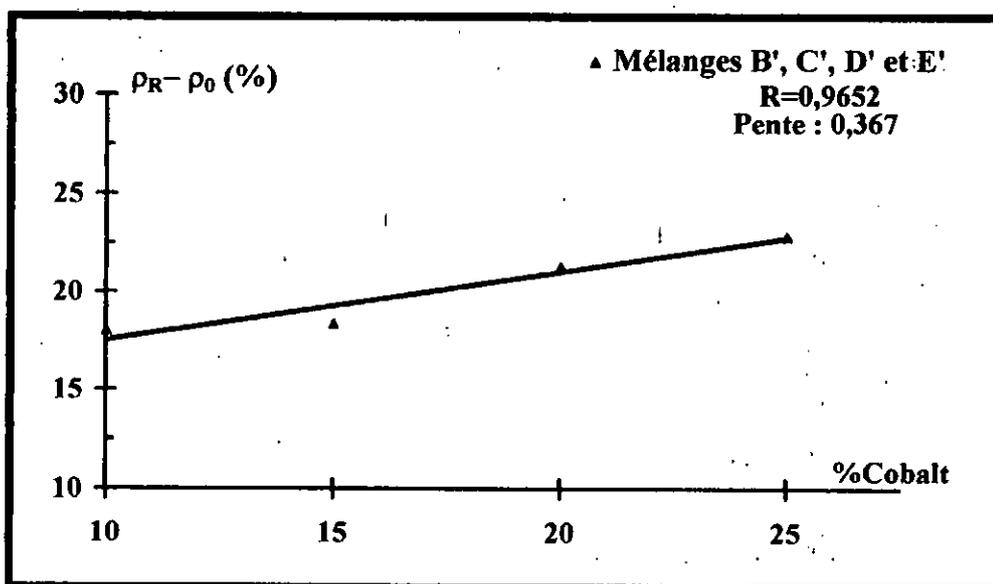


Fig.34: Différence ($\rho_R - \rho_0$) en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures.

2-3-2 Courbes $1/\{1-\ln[1-(d/dt)]\}-P$

Compte tenu du domaine de pressions utilisées lors la compression des mélanges de poudres WC-Co et afin de comprendre le comportement de ces derniers à la compression, nous avons opté pour le modèle de Heckel. Cet auteur a travaillé sur des poudres métalliques. Il a montré qu'il est possible de linéariser la courbe de tassement dans un domaine de pressions suffisamment grand, selon la relation (4) précédemment établie :

$$\ln [1/(1-D)] = N' \cdot P + K' \quad (12)$$

- $K' = (A/B)$ et $N' = (1/B)$: constantes;

- $D = d /dt$: rapport de la masse volumique apparente " d " du matériau à sa masse volumique réelle " dt ".

Pour le tracé des graphes, nous avons calculé la valeur de "dt", elle est égale à $15,75 \text{ g/cm}^3$ et la masse volumique apparente "d" a été obtenue grâce à l'enregistrement effectué à partir du micro-ordinateur durant la compression. Nous avons effectué en moyenne cinq (05) essais pour mieux reproduire les résultats. Les courbes $\ln[1/(1-D)]=f(P)$ traduiront de ce fait l'existence d'une proportionnalité entre le taux de changement de la densité relative D avec le taux de compression (dD/dP) et la fraction poreuse ($1-D$) du comprimé cru :

$$(dD/dP) \propto (1-D) \quad (13)$$

$$[dD/(1-D)] = N' \cdot dP \quad (13')$$

a) Mélanges A et A'

Les résultats de la compression des mélanges A et A' sont donnés sur les Figures 35 et 36. Les courbes de Heckel (cf. Figure 35), des deux mélanges WC-6%Co (A et A') montrent une élimination de la porosité très rapide au départ puis, progressive vers les hautes pressions.

Ceci laisse présager un comportement du mélange de poudres différent d'une étape à l'autre. En outre, la densification s'en trouve améliorée lorsqu'on passe du mélange A au mélange A' ceci du fait d'un étalement de la répartition granulométrique.

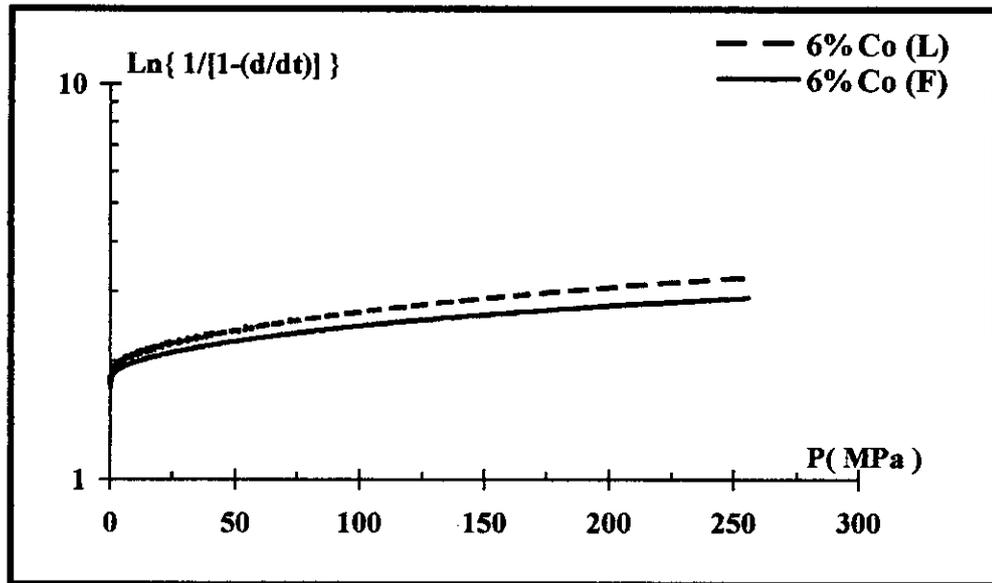


Fig.35: Représentation de Heckel des mélanges A(F) et A'(L).

Ce résultat est conforté par le tracé des transformées de Heckel (cf. **Figure 36**) qui révèlent deux demi-droites de pentes différentes respectivement égales à :

↳ - pente1: 0,025 ; pente2: $3,87 \cdot 10^{-3}$ pour le mélange A;

↳ - pente1: 0,027 ; pente2: $4,34 \cdot 10^{-3}$ pour le mélange A'.

Les courbes de la **Figure 36** montrent aussi un déplacement du point de rupture de pente vers les basses pressions lorsque l'on passe du mélange A (répartition granulométrique serrée) au mélange A' (large répartition) : elle va de 87MPa pour le mélange A à 83MPa pour le mélange A'. Ce résultat implique l'existence d'un rapport " petites particules / grosses particules " relativement important dans le mélange A' et, de toute évidence, une distribution de la taille des grains de carbure assez adéquate. De ce fait, ces données rejoignent ceux énoncés par plusieurs auteurs [9,10,14], qui stipulent qu'un choix judicieux de la quantité de grosses et fines particules entraînent un bon déroulement du processus de compression.

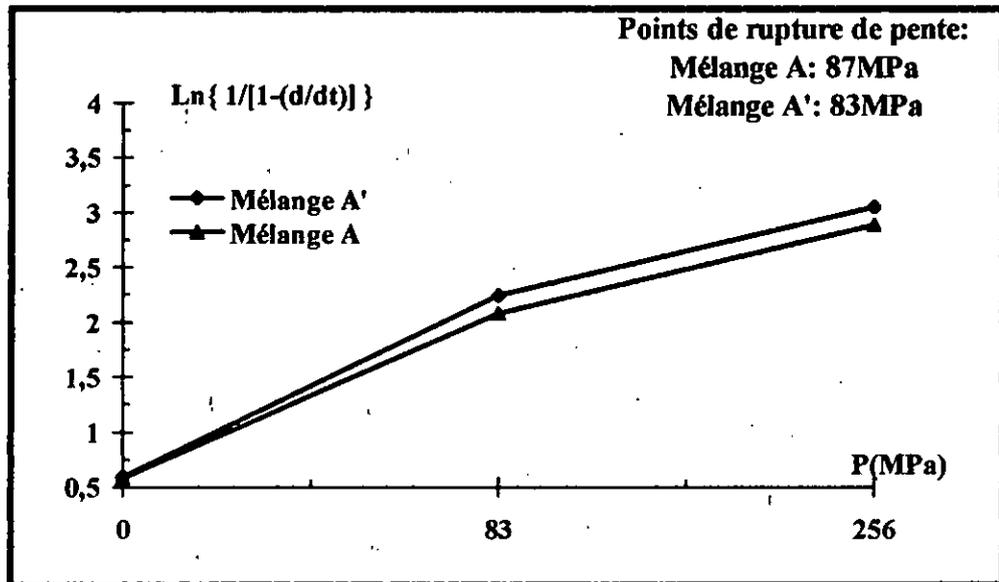


Fig.36: Transformées de Heckel des mélanges A(F) et A'(L).

b) Mélanges B, B', C, C', D, D', E et E'

Les courbes de Heckel relatives aux mélanges B à E' sont portées dans les Figures 37 à 40 ci-dessous.

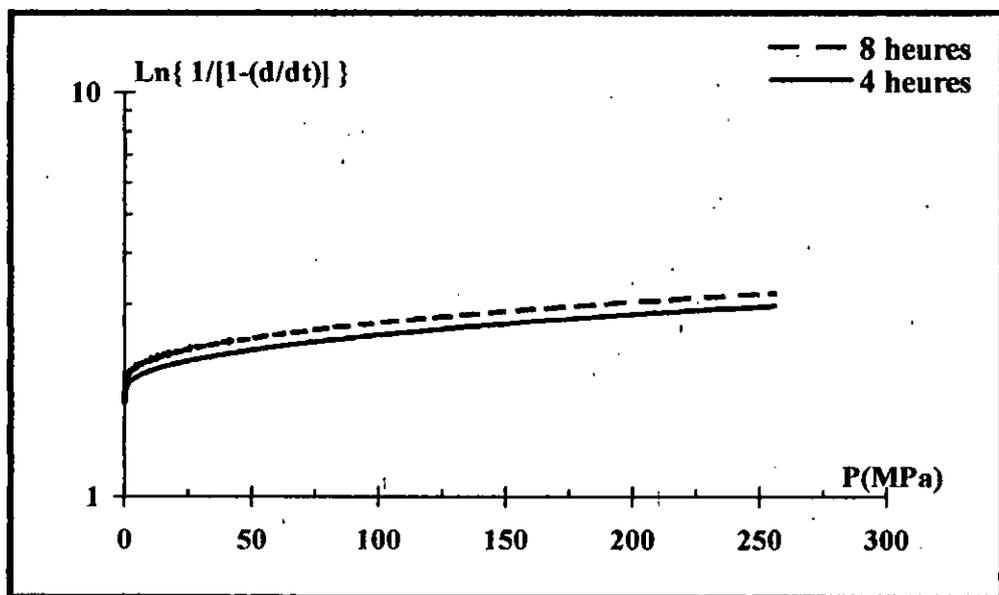


Fig.37: Représentation de Heckel des mélanges B et B'.

Elles révèlent une amélioration de la densité lorsque le temps de broyage passe de 4 à 8 heures. De même, l'amélioration de la densification va dans le sens de la diminution de la teneur en cobalt. Cela est dû au fait que le métal ductile (le cobalt, en l'occurrence) joue, à la fois, le rôle de liant et " d'amortisseur ". En effet, le cobalt permet de lier les particules de carbure de tungstène par formation de " ponts " entre

elles d'une part, et d'envelopper les grains WC par formation d'agglomérats plus ou moins gros lors de l'opération de broyage, d'autre part. Au fait, ce qui se passe lors de l'opération de broyage des grains de carbure de tungstène est, soit :

- ↳ - une cassure de ces particules par formation de nouvelles surfaces;
- ↳ - un enveloppement de ces grains durs par les particules ductiles.

A partir de ces remarques, il est évident de constater que le processus de réarrangement des grains est favorisé dans le premier cas.

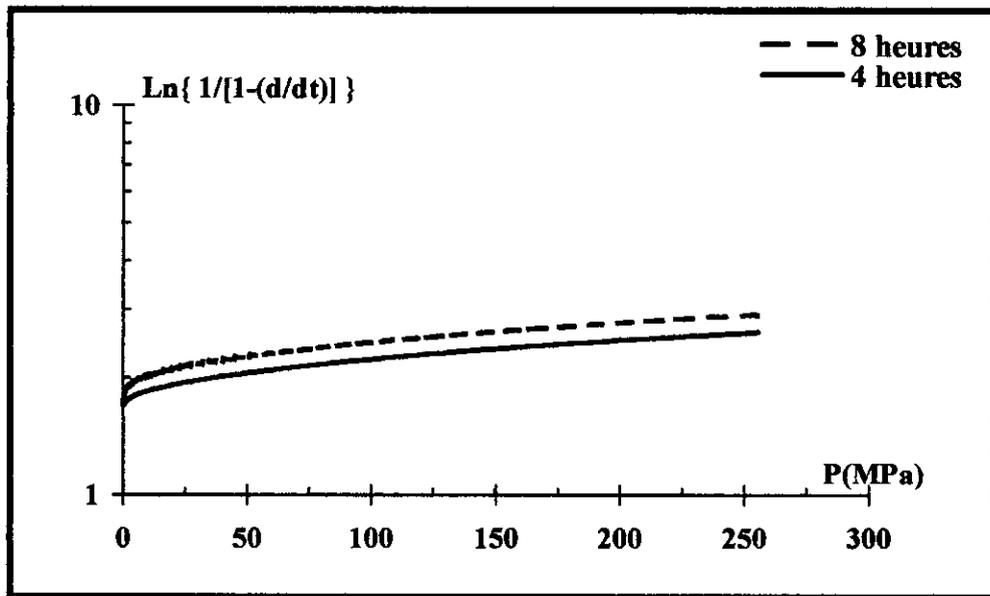


Fig.38: Représentation de Heckel des mélanges C et C'.

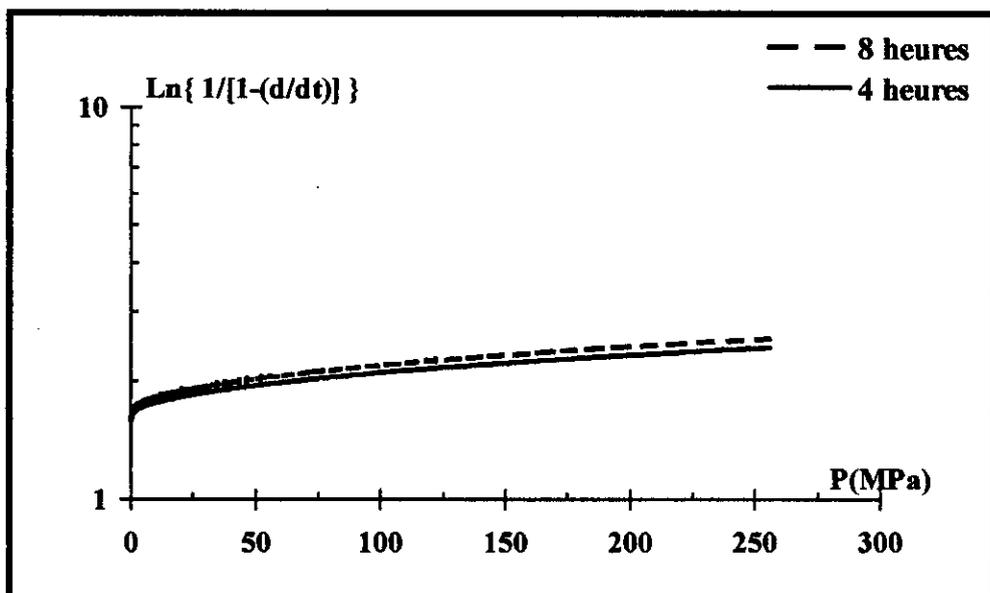


Fig.39: Représentation de Heckel des mélanges D et D'.

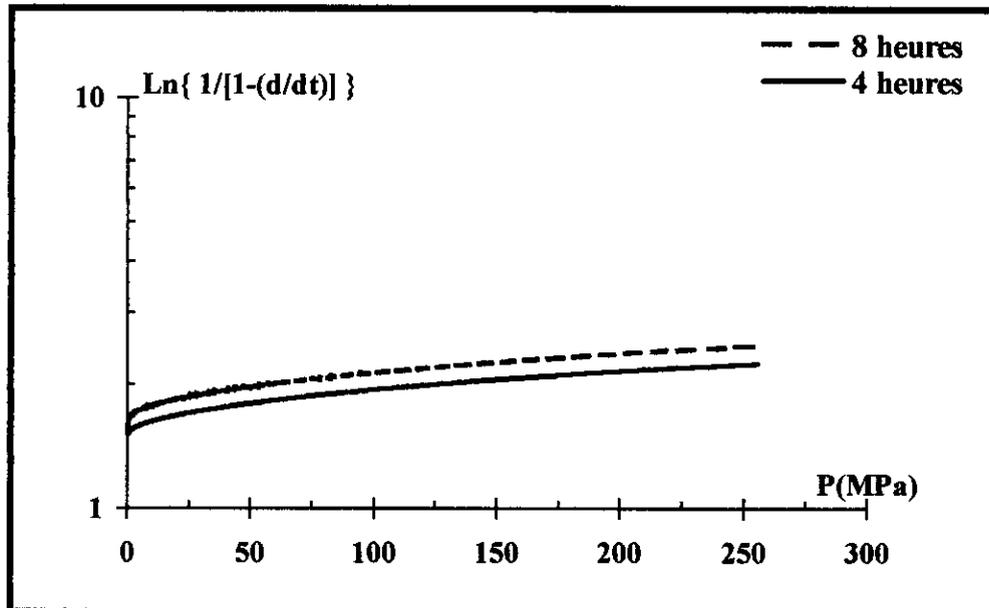


Fig.40: Représentation de Heckel des mélanges E et E'.

Les transformées des courbes de Heckel relatives à ces mélanges sont représentées dans les **Figures 41 à 44**. Elles illustrent des courbes présentant deux demi-droites de pentes différentes. Le point de rupture évolue vers les faibles pressions lorsque le pourcentage en cobalt augmente et le temps de broyage est multiplié par deux. En outre, nous constatons que la pente est plus importante dans le domaine situé à gauche du point de rupture (domaine des faibles pressions) et est plus faible dans le domaine situé à droite de ce point (domaines des hautes pressions). Heckel [5] stipule que le maximum de densification qui s'effectue lors du stade de réarrangement (faibles pressions) se manifeste par une pente de droite importante.

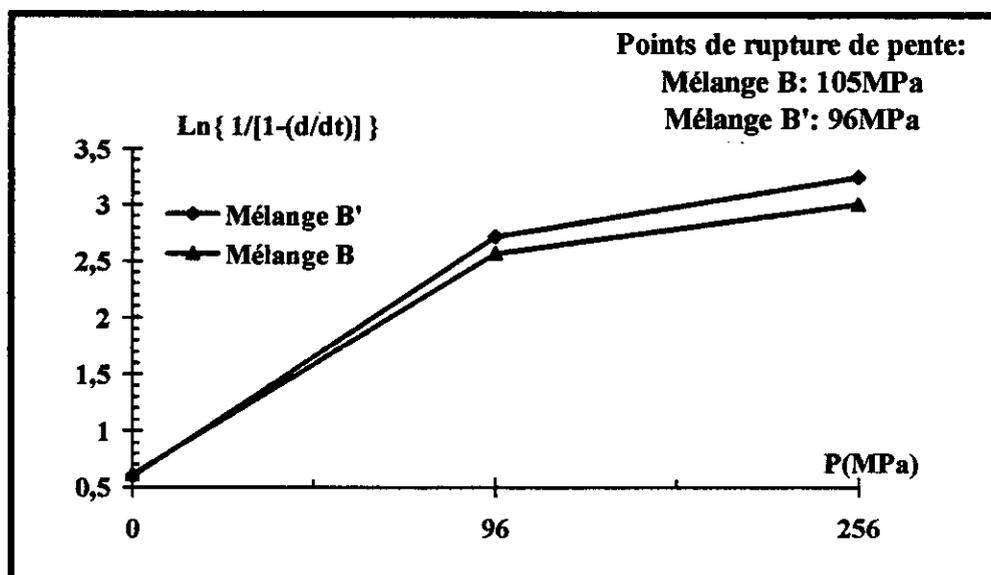


Fig.41: Transformées de Heckel des mélanges B et B'.

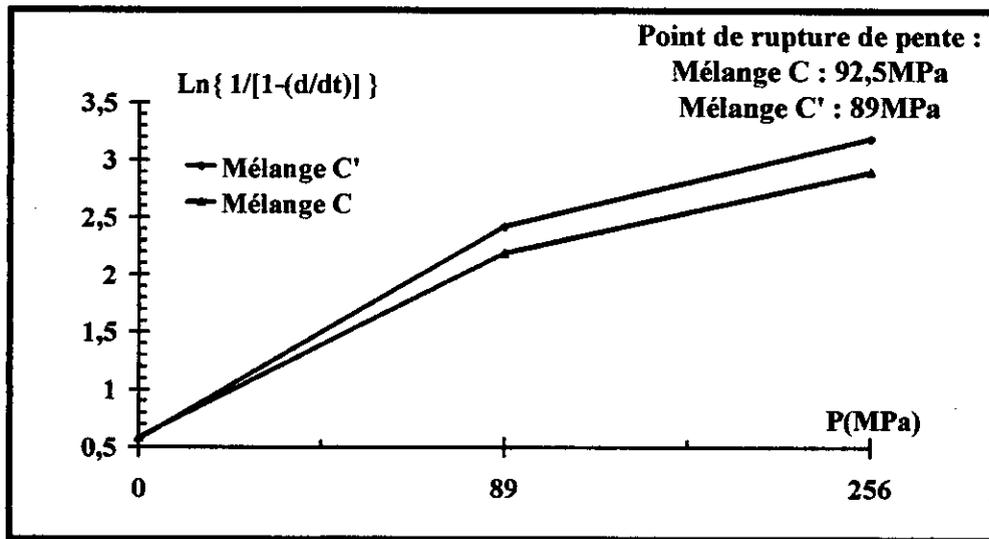


Fig.42: Transformées de Heckel des mélanges C et C'.

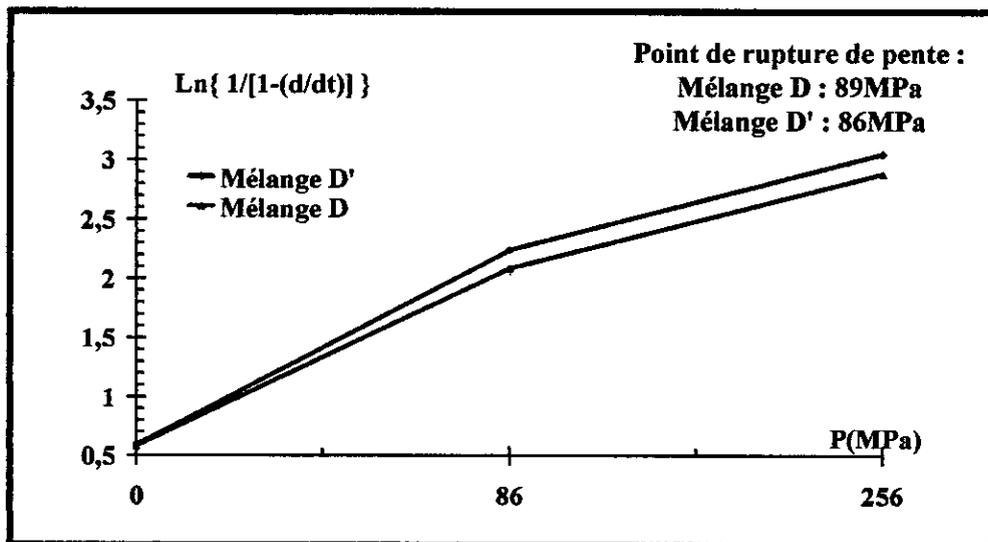


Fig.43: Transformées de Heckel des mélanges D et D'.

Les valeurs des pentes des transformées de Heckel sont différentes d'un mélange à l'autre. Elles sont consignées dans le **Tableau 8**. Elles sont d'autant plus croissante que le pourcentage en cobalt est plus important lors du réarrangement des grains WC. Le phénomène s'inverse lors de la déformation plastique.

Tableau 8: Valeurs des pentes des mélanges WC-Co étudiés.

Mélange type	B. 10^{-2}	B'. 10^{-2}	C. 10^{-2}	C'. 10^{-2}	D. 10^{-2}	D'. 10^{-2}	E. 10^{-2}	E'. 10^{-2}
Pente n°1	2,38	2,81	1,74	2,08	1,69	1,92	1,38	1,54
Pente n°2	0,033	0,031	0,435	0,461	0,475	0,477	0,615	0,614

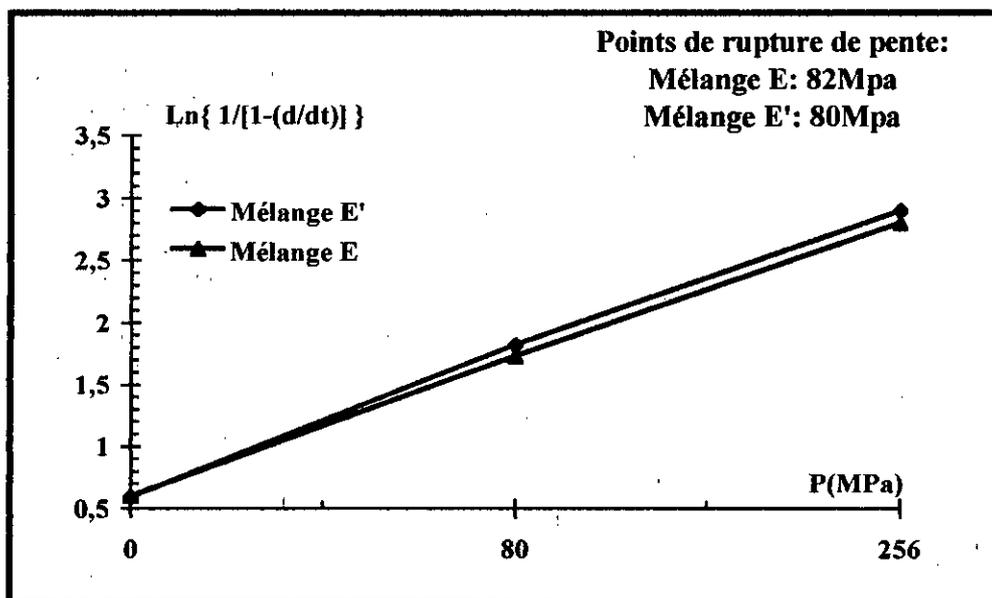


Fig.44: Transformées de Heckel des mélanges E et E'.

↳ - Pour le cas des mélanges B, C, D et E : la Figure 45 montre une évolution décroissante de la valeur du point de rupture lorsque celle de la teneur en cobalt augmente (cf. Tableau 9). Ce qui justifie une déformation plastique dominante de plus en plus facilitée.

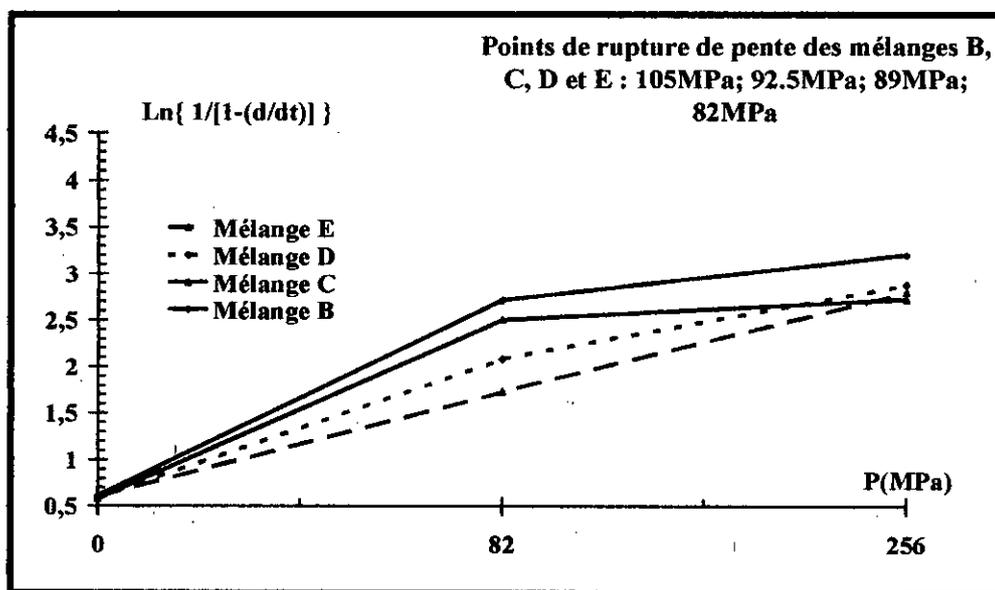


Fig.45: Transformées de Heckel des mélanges B, C, D et E.

↳ - Pour le cas des mélanges B', C', D' et E' : la Figure 46 montre la même évolution, autrement dit, le déplacement du point de rupture de pente se fait vers les faibles valeurs lorsque la teneur en cobalt augmente.

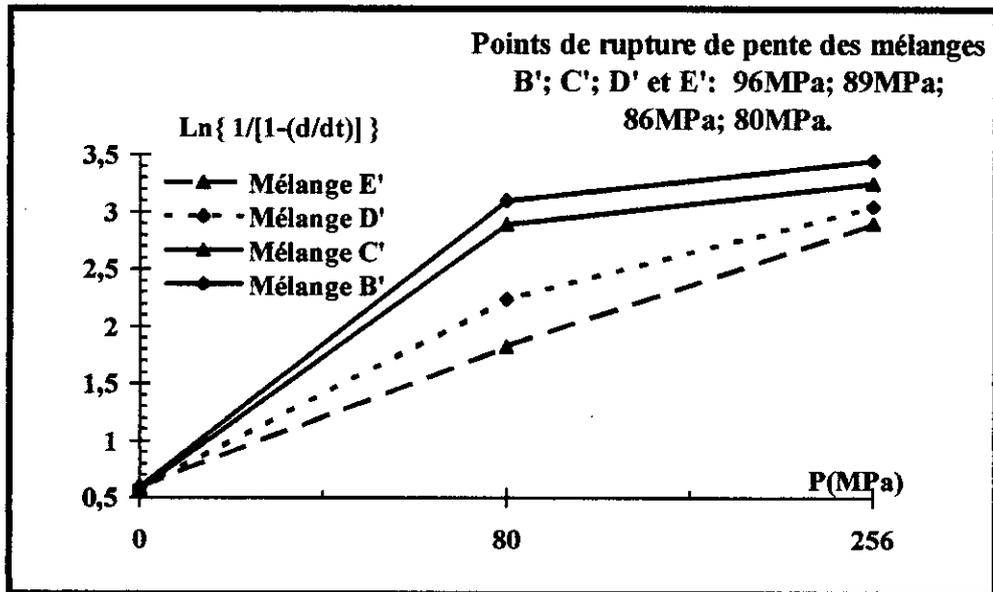


Fig. 46: Transformées de Heckel des mélanges B', C', D' et E'.

Les abscisses des points de rupture pour les différents mélanges (cf. **Tableau 9.**) sont représentés dans les **Figures 47 et 48** ci-dessous. Elles illustrent une décroissance progressive avec des valeurs de pente relativement identiques. Mais, il est clair de souligner que cette évolution signifie que la densification devient de plus en plus facilitée à mesure que la teneur en cobalt augmente dans le mélange WC-Co.

Tableau 9: Points de rupture de pente des mélanges étudiés.

Type de mélange	B	B'	C	C'	D	D'	E	E'
Points de rupture de pente (MPa)	105	96	92,5	89	89	86	82	80

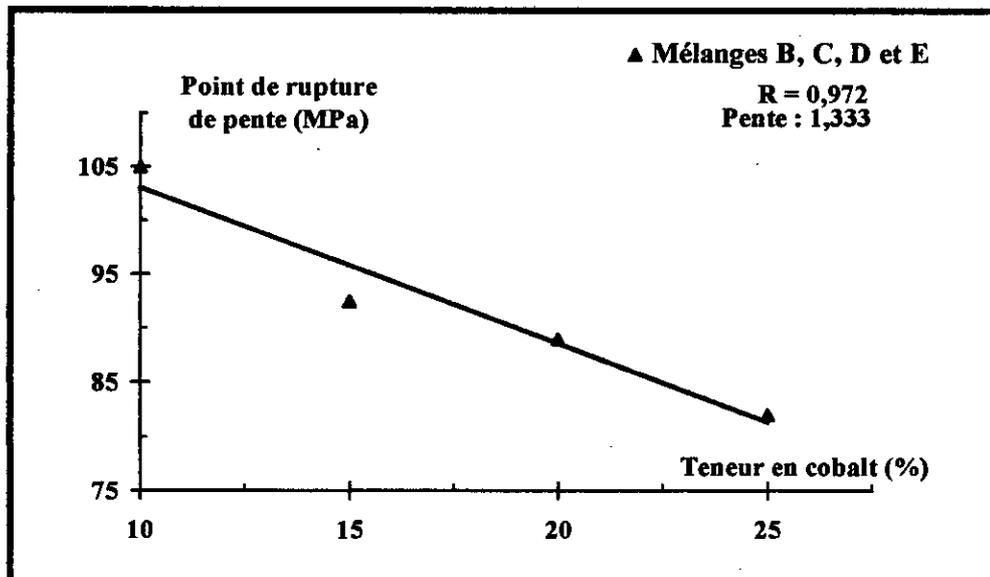


Fig.47: Point de rupture de pente en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures.

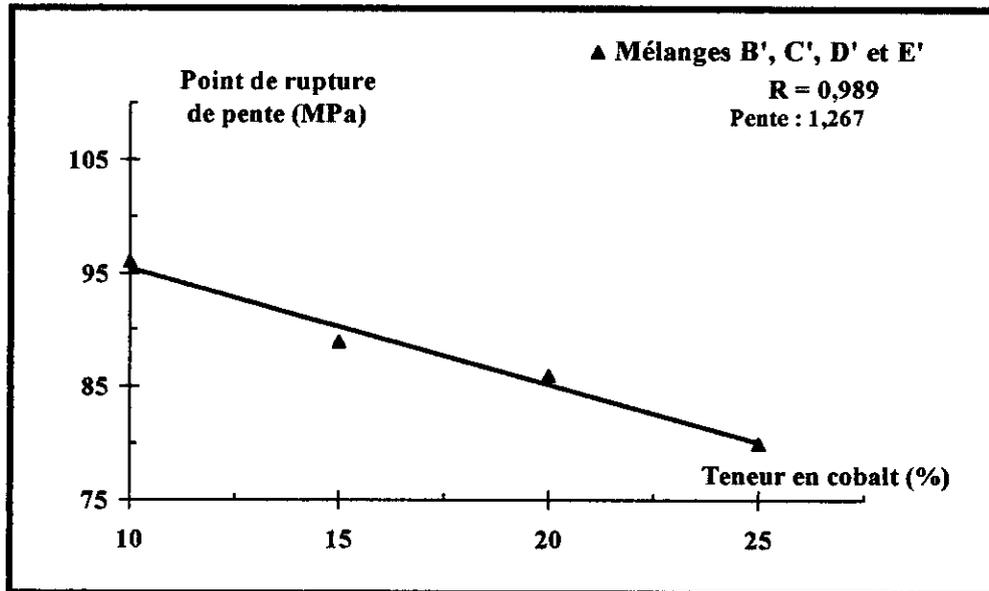


Fig.48: Point de rupture de pente en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures.

De ce fait, les figures étudiées qui traduisent le comportement du mélange WC-Co à la compression distinguent clairement trois (03) stades :

↳ - **Le stade I** : qui caractérise la densification obtenue après le remplissage de la matrice dont la densité " d " est prise à la pression zéro;

↳ - **Le stade II** : durant lequel la densification se fait par le mouvement individuel des particules et le réarrangement à basses pressions;

↳ - **Le stade III** : qui représente la densification par déformation plastique des particules. Cette densification est caractérisée par la pente K'.

Les constantes K' et N' ont été déterminées à partir de la courbe représentative de l'équation de Heckel $\ln[1/(1-D)] = N'.P + K'$. Pour permettre l'étude des trois stades de la compression des mélanges WC-Co étudiés, nous avons aussi calculé le rapport $(d/dt) = D$, appelé indice de Hausner, de l'équation de Heckel. Le **Tableau 10** ci-dessous réunit ces résultats. Ce tableau montre que la valeur du coefficient N' est d'autant plus élevée que la teneur en cobalt est plus élevée et que le temps de broyage passe de 4 à 8 heures. Cela est dû à la présence d'une grande quantité de particules dures WC dans le mélange B (WC-10%Co), qui augmenteraient la résistance à la déformation plastique des comprimés de poudre et, de cette façon, réduiraient la valeur du coefficient N'.

Tableau 10: Caractéristiques des mélanges WC-Co comprimés.

Type de mélange	$10^{-3} \cdot N'$ (MPa ⁻¹)	K'	D=(d/dt)
Mélange B	2,91	2,40	0,957
Mélange B'	3,31	2,55	0,967
Mélange C	4,35	2,05	0,958
Mélange C'	4,60	2,29	0,969
Mélange D	4,75	1,98	0,959
Mélange D'	6,20	2,00	0,972
Mélange E	6,15	1,82	0,966
Mélange E'	6,90	1,98	0,976

Ce résultat est confirmé par C. Colin et al. [9] qui ont travaillé sur la compressibilité de mélanges WC-Co à différentes teneurs en cobalt. Ils ont trouvé que, pour deux mélanges de poudres WC-10%Co et WC-20%Co ($\varnothing_{WC} = 1,00 \mu m$), la valeur du coefficient N' était égale à $0,12 \cdot 10^{-3}$ et $0,17 \cdot 10^{-3} MPa^{-1}$, respectivement.

Cependant, on note une assez grande différence entre les valeurs trouvées et celles établies par C. Colin et al. Cet écart est probablement dû à la répartition granulométrique des particules de WC de départ. En effet, une large répartition associée à une faible taille des grains WC sont autant de facteurs qui amélioreraient la compressibilité des mélanges WC-Co. Ces auteurs établissent une corrélation entre N' et l'inverse de la contrainte limite, $\sigma_{y0,2\%}$, pour les matériaux WC-Co :

$$N' = (a / \sigma_{y0,2\%}) + b \quad (14)$$

- a et b sont des constantes.

Ils ont conclu que la contrainte limite est sensiblement liée à la pureté des poudres de départ ainsi qu'aux conditions de compression.

2-4 Discussion des résultats

La connaissance du comportement des mélanges de poudres étudiés à la compression exige celle de la nature de ces poudres ainsi que leur répartition granulométrique. Pour cela, la diffraction de rayons-X nous a révélé la présence de deux types de carbure de tungstène : WC et W₂C.

D'autre part, il apparaît que le pourcentage en cobalt augmente la taille des grains mesurée par sédigraphie. L'opération de broyage des mélanges WC-Co a donc permis aux grains fins de cobalt d'adhérer aux faces des grains de carbure de tungstène et former des " ponts " entre eux pour aboutir à d'assez gros agglomérats (cf. **Figures 20** et **21**). Outre la formation d'agglomérats, la présence de cobalt limite la fragmentation des gros grains de carbure et entraîne l'apparition de " voûtes " géantes telle que révélée sur la **Figure 49** ci-dessous.

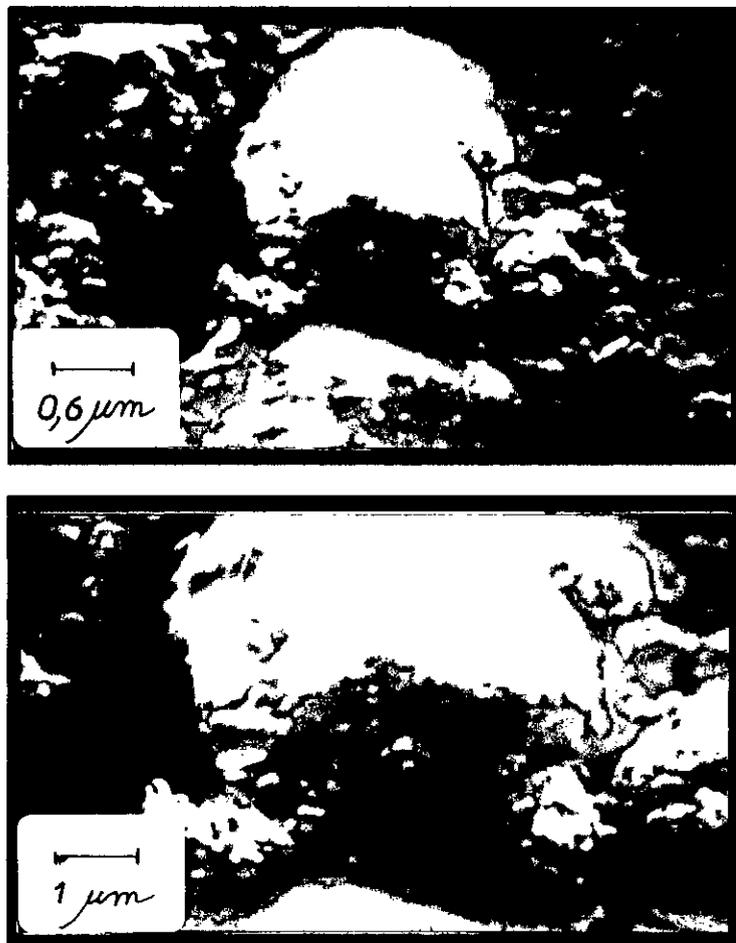
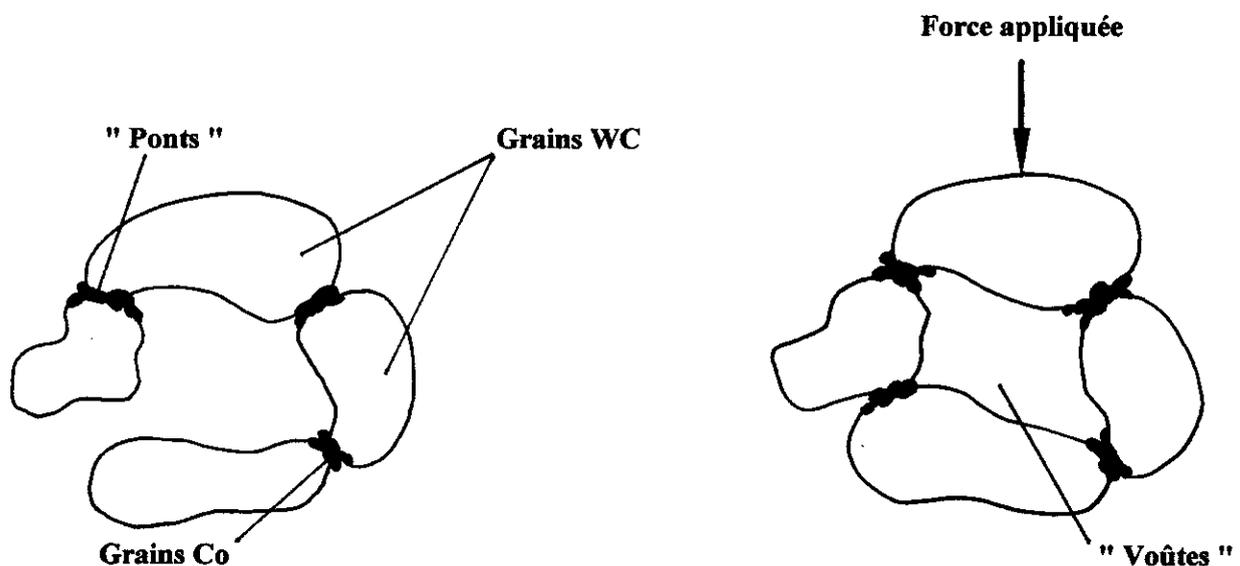


Fig.49: Comprimé B(WC-10%Co) observé au microscope électronique à balayage.

A un pourcentage de cobalt équivalent, on note une légère augmentation du diamètre moyen avec le temps de broyage (cf. **Tableau 3** , page 24). De plus, la présence d'agglomérats explique la diminution des valeurs de densité relative à pression nulle (cf. **Tableau 6**, page 30) lorsque la quantité de cobalt augmente. La proportion de porosité devenant de plus en plus élevée (celle-ci est engendrée par la présence d'agglomérats) nous renseigne alors sur l'amélioration de la compressibilité à mesure que la quantité de particules dures augmente. En effet, lorsque l'on applique la pression, lors de la compression, les " ponts " et " voûtes " cassent et permettent ainsi un meilleur réarrangement des grains en limitant les frictions entre les grains de carbure. Ce résultat est représenté sur le schéma de la **Figure 50** ci-dessous.



a : Formation de " ponts " lors de l'opération de broyage des mélanges WC-Co.

b : Apparition de " voûtes " durant l'étape de compression des mélanges de poudres broyées WC-Co.

Fig. 50: Schéma représentatif de la formation de " ponts " et de " voûtes ".

De là, on comprend la raison pour laquelle le stade de déformation plastique (troisième stade de la compression) apparaît à des pressions plus basses lorsque le pourcentage en cobalt augmente. D'ailleurs, les valeurs des pentes relatives au stade de déformation plastique dominante augmente avec la teneur en liant. Par conséquent, la friction entre

grains de carbure devient plus faible. En outre, nous avons montré, dans ce domaine des faibles pressions, que l'indice de Hausner " d/dt " est une caractéristique importante pour les mélanges de poudres : plus la teneur en cobalt augmente, plus grande est la valeur de " d/dt ", autrement dit plus importants deviennent les processus de réarrangement et de friction " interparticules ". Ce résultat est confirmé par C. Colin et al. [9] Cependant, les valeurs que nous avons obtenues diffèrent de celles établies par cet auteur, ce qui est probablement dû à la nature de la poudre de carbure de tungstène utilisée mais aussi aux conditions de compression.

Enfin, J. Rigaud [12] écrit qu'il est nécessaire d'éliminer les vides en broyant une substance donnée jusqu'à obtention d'une granulométrie convenable. L. Gion [11] confirme qu'une poudre doit avoir, de préférence, une proportion élevée de grains fins (2 à 3 μm) comprise entre deux limites assez étroites. Des broyages contrôlés et parfois des sélections pour éliminer une grande partie de la population de grains trop gros ou trop fins permettent de régler convenablement la granulométrie. Il y a là une certaine difficulté technologique et, toutes choses égales par ailleurs, une relation étroite entre la répartition des grains et la plus ou moins grande facilité de réaliser des masses denses par pressage.

CHAPITRE 3

FRITTAGE ET CARACTERISATION DES PRODUITS WC-Co

Dans ce qui suivra, nous aborderons le traitement thermique des comprimés obtenus en faisant varier la température de frittage, la teneur en cobalt et la répartition granulométrique des mélanges de poudres WC-Co.

3-1 Frittage des comprimés WC-Co

Le frittage des pastilles s'effectue selon le mode opératoire suivant : une nacelle en nitrure d'aluminium de forme cylindrique (le diamètre intérieur et la hauteur sont respectivement égaux à 45 et 25mm environ) permet de contenir les comprimés. Nous plaçons dix (10) échantillons par fournée. Afin d'éviter l'interaction de ces derniers avec le résistor en graphite du four, nous déposons un couvercle, également en nitrure d'aluminium, sur la nacelle. L'ensemble est disposé soigneusement, pour éviter un éventuel choc entre les échantillons, dans la zone chaude du four. Avant la mise en température du four, le vide à froid est réalisé à l'aide d'une pompe à vide à la pression égale à 10^{-3} bar pendant une trentaine de minutes. Après quoi, le four est mis en montée jusqu'à environ 700°C tout en maintenant le vide; cela dure 30 minutes environ. Au terme de ce temps et lorsque la température de la zone chaude du four avoisine 700°C, nous arrêtons le vide et envoyons un courant d'argon sous une pression de 1 bar et avec un débit de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. La mise en régime du four se fait à une vitesse de 5°C/min. Après un temps de palier d'une heure, la température qui varie d'une expérience à l'autre est ramenée à l'ambiante à la vitesse de 20°C/min. La mesure de la température se fait par pyrométrie. Les conditions de travail pour chaque cycle thermique sont rassemblées dans le **Tableau 11** ci-dessous.

Tableau 11: Conditions de traitement des pastilles WC-Co étudiées.

Température (°C)	Type de mélange
1320	A, A', B, B', C, C', D, D', E, E'
1350	A, A', B, B', C, C', D, D', E, E'
1400	A, A', B, B', C, C', D, D', E, E'
1430	C, C', D, D', E, E'
1450	A, A', B, B', C, C', D, D', E, E'
1500	A, A', B, B', C
1550	A, A', B, B'

La température minimale de frittage a été fixée à 1320°C. Elle correspond à la réaction eutectique suivante [3] :



- γ : solution solide de WC dans le cobalt.

Enfin, nous avons calculé la densité relative des échantillons sur la base de la relation 6 (cf. chapitre 2-2-3, page 26). La densité relative est une moyenne de cinq (05) mesures. Les valeurs obtenues sont consignées dans le **Tableau 12**.

Tableau 12: Densités relatives des comprimés frittés.

Mélange n°	T(°C)	$\rho_R(\%)$	$\rho'_R(\%)$
Mélange A	1550	69,87	68,61
Mélange A'	1550	66,38	71,97
Mélange B	1450	69,01	70,91
Mélange B'	1500	71,29	73,56
Mélange C	1430	66,64	67,90
Mélange C'	1430	70,15	71,79
Mélange D	1320	67,08	68,74
Mélange D'	1400	69,55	71,69
Mélange E	1400	69,16	68,35
Mélange E'	1400	69,98	72,17

Dans ce qui suit, nous avons envisagé l'étude systématique des principaux paramètres qui interviennent au cours du frittage, soit : la température et le pourcentage de la phase liante pour les poudres broyées pendant 4 et 8 heures.

3-1-1 Influence de la température sur le retrait volumique

L'expérimentation a porté sur des pastilles de diverses teneurs en cobalt. Ce traitement a été réalisé dans le domaine de températures [1320-1550°C] sur des échantillons comprimés dans les mêmes conditions de pressage (cf. chapitre 2-2-3, page 25). L'étude de l'influence de la température porte sur le retrait volumique $\Delta V/V$. Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13: Variation relative du volume en fonction de la température de frittage.

T (°C)	1320	1350	1400	1430	1450	1500	1550
Mélange A	1,8	3,1	-4,6	–	-3,3	-2,8	-0,3
Mélange A'	0,17	0,6	0,6	–	3,8	7,0	9,2
Mélange B	0,0	0,3	1,1	–	4,3	2,2	-12,2
Mélange B'	1,8	2,3	-0,5	–	4,1	4,9	4,1
Mélange C	-1,6	2,2	3,3	3,5	-0,7	-3,5	–
Mélange C'	-0,9	-0,9	2,8	21,5	-4,8	–	–
Mélange D	-3,0	-3,4	3,6	fondu	fondu	–	–
Mélange D'	-2,8	-3,9	4,0	fondu	fondu	–	–
Mélange E	-5,1	3,8	6,6	fondu	fondu	–	–
Mélange E'	-3,6	-4,1	5,6	fondu	fondu	–	–

Ces résultats sont représentés sur les courbes des **Figures 51 à 53** des mélanges de poudres WC-Co broyées pendant 4 et 8 heures ainsi que les mélanges A et A'. Dans ce sens, nous traiterons séparément les mélanges de poudres broyées pendant 4 et 8 heures et les mélanges A et A' de granulométries différentes mais de teneur en cobalt identique (6% de cobalt).

a)- Cas des mélanges broyés pendant 4 heures

le retrait volumique augmente faiblement entre 1320 et 1470°C (cf. **Figure 51**) pour le mélange B et de 1320 et 1390°C environ pour le mélange C puis, diminue brusquement. Cette diminution traduit un gonflement. Dans ce sens, le diagramme de la **Figure 1** (cf. page 2) prévoit un changement de phase à 1320°C pour les mélanges dont la teneur en cobalt est inférieure à 82%. Pour les mélanges D et E, on observe une augmentation progressive du retrait jusqu'à des valeurs égales à 3,6 et 6,6%, respectivement. Au-delà, la fusion des pastilles se produit à la température de 1430°C. Cette dernière est du même ordre de grandeur que celle de la fusion du cobalt (1495°C). En outre, les mélanges D et E présentent un retrait plus faible dans le domaine de températures [1320-1350°C].

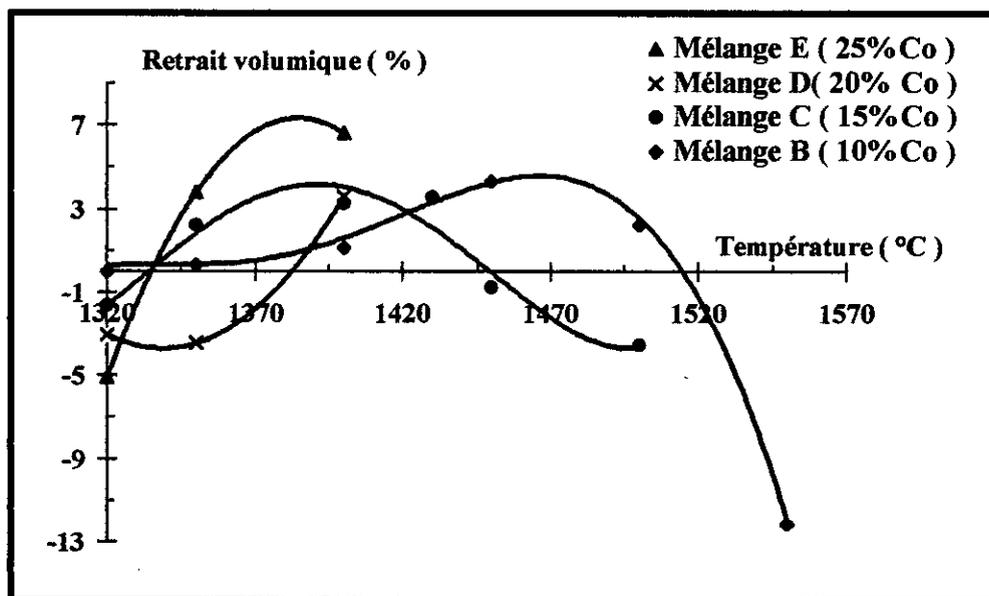


Fig.51: Retrait volumique en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures.

b)- Cas des mélanges broyés pendant 8 heures

Le retrait volumique du mélange B' (cf. **Figure 52**) augmente dans le domaine de températures [1320-1520°C] puis diminue. Sa valeur maximale est de l'ordre de 6% à la température de 1520°C. Pour le mélange C', la courbe présente deux maximums M_1 et M_2 aux températures de 1330 et 1430°C environ ($M_1 \approx 5\%$ et $M_2 \approx 21\%$) et un minimum m à la température de 1370°C environ ($m \approx -9\%$).

Pour le cas des mélanges D' et E', nous constatons une évolution croissante jusqu'à 1430°C, température à laquelle les comprimés fondent comme les mélanges D et E. Nous rappelons, à cet effet, que les mélanges D et D', E et E' ont des compositions identiques. Cependant, quelque soit le pourcentage en cobalt et la température de traitement, le retrait volumique demeure faible.

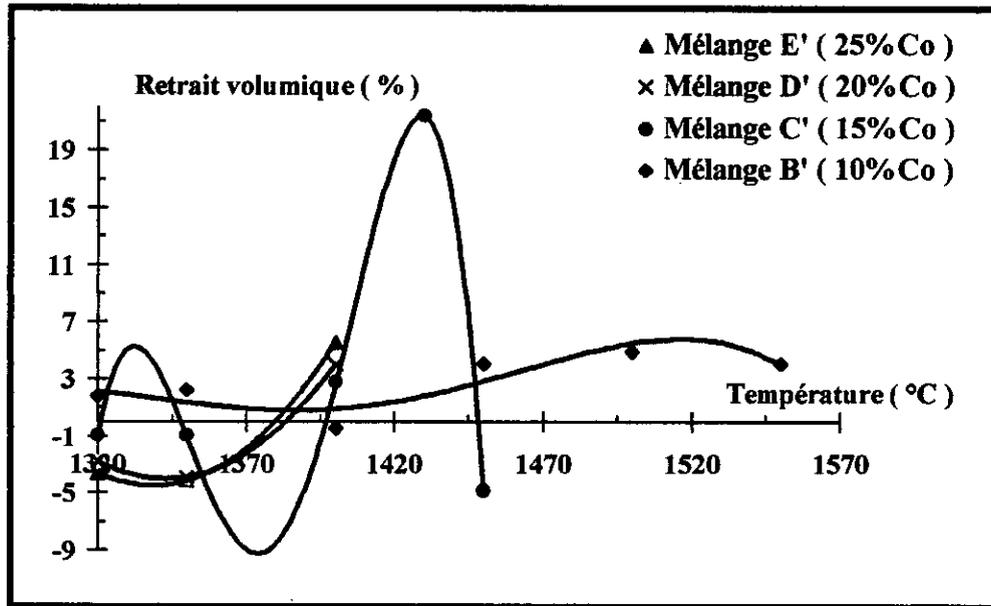


Fig.52: Retrait volumique en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures.

c)- Cas des mélanges A et A'

Le mélange A, de granulométrie serrée, (cf. **Figure 53**) présente un retrait de l'ordre de 3% à la température de 1350°C puis diminue brusquement en avoisinant -5% vers 1400°C pour enfin reprendre sa croissance; la valeur maximale est évaluée à -0,3% pour 1550°C. Le mélange A', de granulométrie plus étalée, présente un retrait croissant jusqu'à environ 9% pour la température de 1550°C. On notera que la faible quantité de cobalt dans le mélange de départ (WC-6%Co) serait à l'origine du faible retrait volumique. Cependant, ce qui est évident de constater est que tout élargissement de la répartition granulométrique, soit par l'utilisation d'une série de granulométries (fine, moyenne et grossière), soit par le broyage d'une poudre préalablement grossière, entraîne une meilleure densification qui est caractérisée par un retrait volumique relativement important.

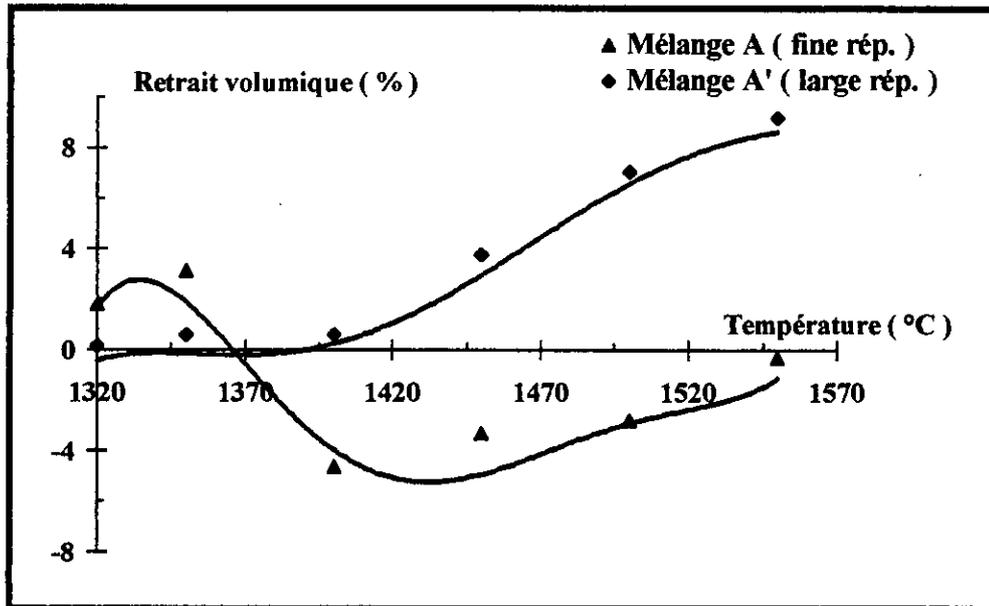


Fig.53: Retrait volumique en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres A et A'.

3-1-2 Influence de la température sur le taux de densification

Afin de montrer l'influence de la température sur le taux de densification, les échantillons sont pesés à la sortie du four et mesurés au palmer de précision. Le Tableau 14 consigne les valeurs de retrait volumique obtenues.

Tableau 14: Taux de densification en fonction de la température de frittage.

Température (°C)	1320	1350	1400	1430	1450	1500	1550
Mélange A	67,57	66,68	66,73	–	66,79	67,98	68,61
Mélange A'	65,69	65,44	65,88	–	68,62	70,65	71,97
Mélange B	68,01	67,92	68,94	–	70,91	69,26	60,41
Mélange B'	69,20	68,47	69,70	–	73,16	73,56	72,81
Mélange C	66,78	62,72	67,68	67,90	64,79	–	–
Mélange C'	69,99	68,88	71,14	71,79	fondu	–	–
Mélange D	68,66	68,45	68,50	fondu	fondu	–	–
Mélange D'	69,22	69,44	71,69	fondu	fondu	–	–
Mélange E	67,27	66,78	68,35	fondu	fondu	–	–
Mélange E'	71,05	71,37	72,17	fondu	fondu	–	–

a)- Cas des mélanges broyés pendant 4 heures

Pour le cas des mélanges B et C, le minimum est évalué à 1345°C environ pour les mélanges B ($m_1 \approx 67,5\%$) et C ($m_2 \approx 63\%$). Ces résultats sont représentés sur la **Figure 54**. Le maximum est atteint à 1450°C pour le mélange B ($M_1 \approx 71\%$) et environ 1420°C ($M_2 \approx 68,5\%$). La variation du retrait est croissante pour les mélanges D et E qui fondent vers 1430°C. Le meilleur taux de densification obtenu est de l'ordre de 71% et correspond au mélange de poudres B (WC-10%Co) tandis que la valeur médiocre est attribuée au mélange E (WC-25%Co). Mais, ces valeurs restent en-deçà des résultats généralement obtenus dans le cas d'un frittage en présence d'une phase liquide.

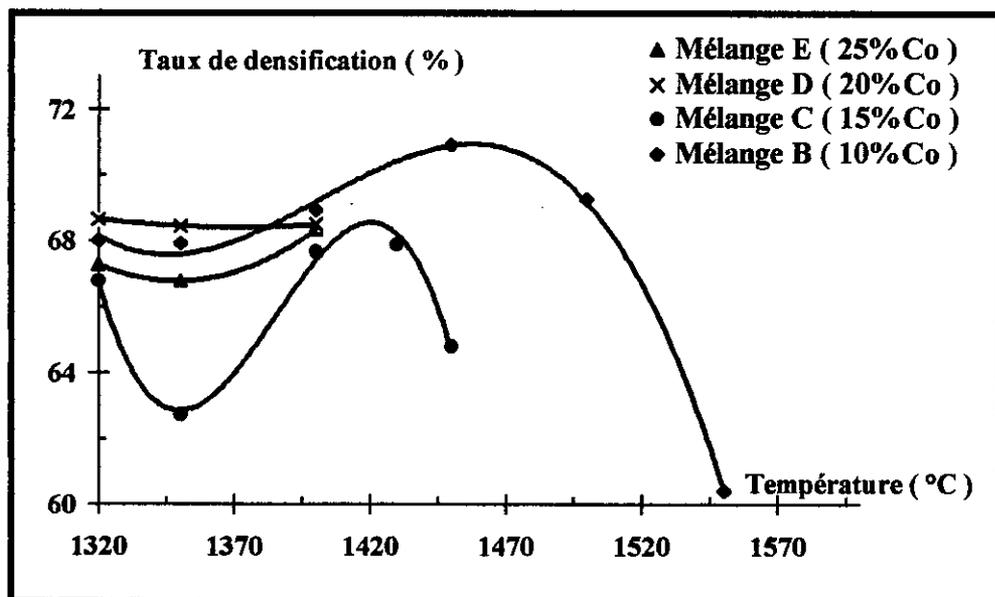


Fig.54: Taux de densification en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures.

b)- Cas des mélanges broyés pendant 8 heures

On note, sur la **Figure 55**, une amélioration par rapport aux mélanges de poudres broyées pendant 4 heures. En effet, le mélange WC-10%Co passe d'un minimum $m_1 \approx 68,50\%$ environ pour une température de 1350°C à un maximum $M_1 \approx 74\%$ pour 1500°C. Dans le cas du mélange C', les valeurs minimale ($m_2 \approx 69\%$) et maximale ($M_2 \approx 72\%$) correspondent à des températures de 1350°C et 1450°C, respectivement.

Le taux de densification des mélanges D' et E' est amélioré : il passe de 68% environ pour les mélanges D et E à 72% pour les mélanges D' et E' pour une même température de traitement thermique de 1400°C.

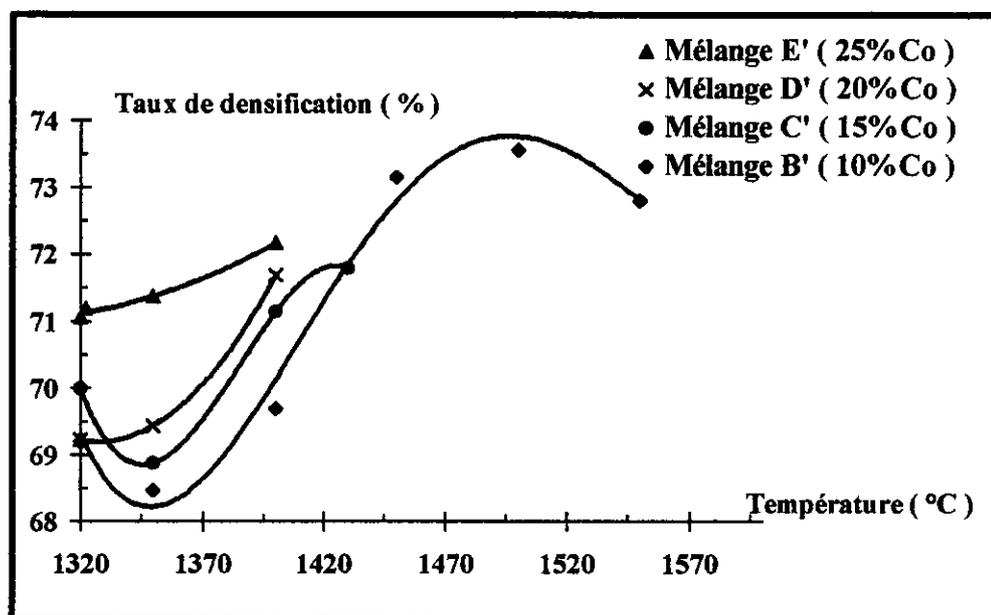


Fig.55: Taux de densification en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures.

c)-Cas des mélanges A et A'

Si l'on compare les Figures 53 et 56, on note que le taux de densification est d'autant plus important que le retrait volumique est plus élevé.

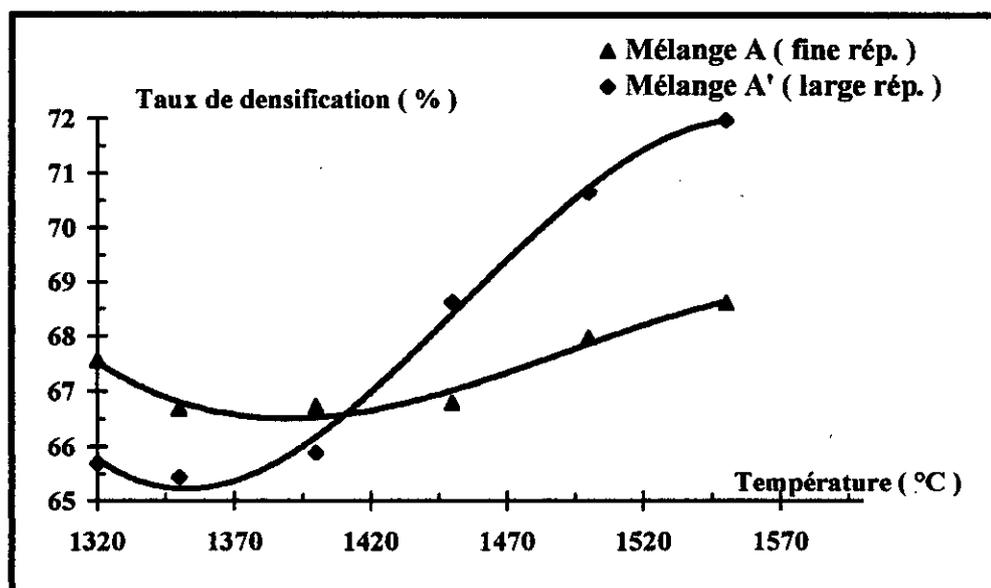


Fig.56: Taux de densification en fonction de la température de frittage des mélanges de poudres A et A'.

Celui ci est amélioré dans le cas d'une répartition granulométrique de plus en plus étalée (mélange A'). Ce qui est en faveur d'un meilleur réarrangement des particules WC, en ce sens que les petites particules de carbure WC viennent s'insérer dans les vides laissés par les grosses.

3-1-3 Influence de la teneur en cobalt

Afin de suivre l'étude de l'influence de la quantité de phase liquide, nous avons élaboré quatre (04) lots de pastilles de différentes compositions (10, 15, 20 et 25% de cobalt). Chaque composition comporte deux échantillons dont le mélange de poudres de départ a été broyé pendant 4 et 8 heures, respectivement. De plus, nous avons traité ces échantillons de 1320 à 1400°C pendant une heure. Des retraits volumiques ont été observés et calculés pour toutes les compositions. Les résultats sont consignés dans les Figures 57 et 58 ci-dessous.

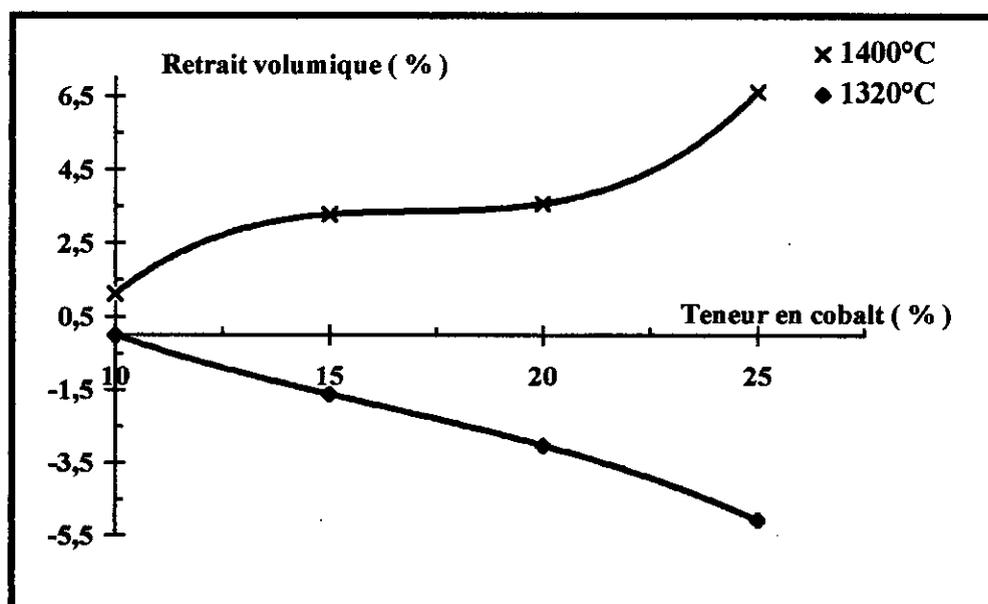


Fig.57: Retrait volumique en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 4 heures.

Les courbes de la Figure 57 montrent une variation parabolique pour les mélanges de poudres traités à 1350 et 1400°C tandis que l'allure de la courbe des mélanges de poudres frittés à 1320°C montre une évolution décroissante. Un gonflement est révélé pour le mélanges de poudres contenant 20% de cobalt et frittés à 1320 et 1350°C.

Cette composition correspond à la limite de solubilité du cobalt dans les cristaux WC à quelques unités près (la **Figure 1** du diagramme WC-Co précédemment établi fixe une limite de solubilité du cobalt dans le carbure de tungstène à 18%).

En revanche, le frittage des mélanges WC-Co à différentes teneurs en cobalt à la température de 1320°C entraîne un gonflement. L'évolution du retrait volumique pour les poudres broyées pendant 8 heures (cf. **Figure 58**) présente la même allure que celle des poudres broyées pendant 4 heures. En dessous de 1350°C, on note un gonflement des échantillons, à 1400°C un retrait volumique du même ordre de grandeur.

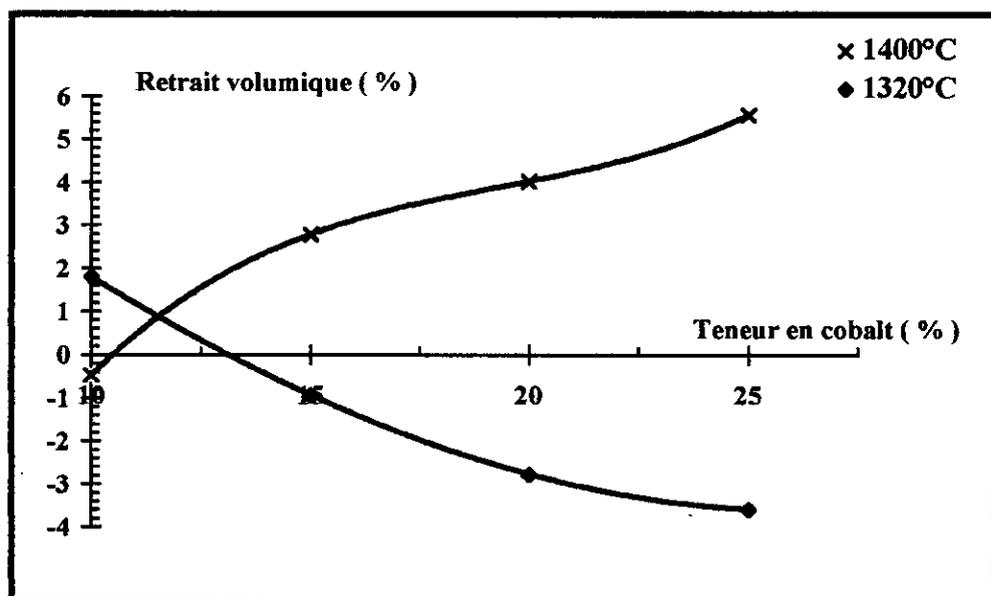


Fig.58: Retrait volumique en fonction de la teneur en cobalt des mélanges de poudres broyées pendant 8 heures.

En outre, ces différentes observations sont confortées par une analyse dilatométrique d'un échantillon E' contenant 25% de cobalt (temps de broyage : 8 heures) et traité à 1320°C. Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans la **Figure 59** ci-dessous. Cette dernière révèle une courbe $dL/L_0=f(T)$ qui croît régulièrement jusqu'à atteindre un rapport $dL/L_0 \approx 1,5\%$ pour une température de traitement thermique avoisinant 910°C. Au delà de cette valeur, la courbe chute à son plus bas point ($\approx -3,5\%$; $\approx 1320^\circ\text{C}$). Ce qui traduit l'absence de l'étape de réarrangement des grains durs de carbure de tungstène WC successive à l'apparition de la phase liquide.

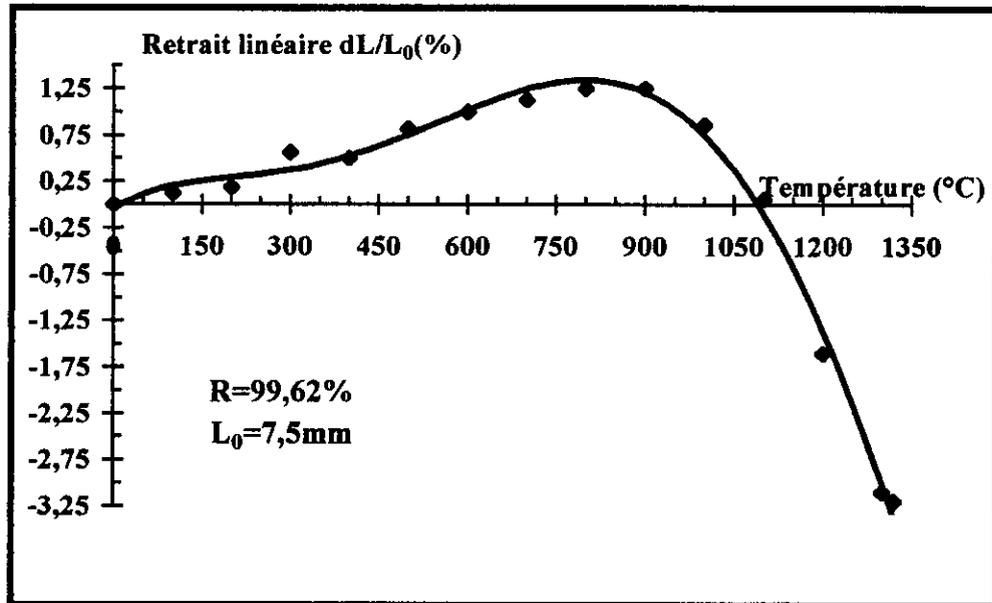


Fig.59: Analyse dilatométrique du mélange E' (atmosphère de frittage: balayage d'argon, vitesse de montée et de descente: 5°C/min.).

3-2 Caractérisation des produits frittés

Les échantillons frittés ont été caractérisés par diffraction de rayons-X, microscopie optique et microdureté.

3-2-1 Analyse par diffraction de rayons-X

Les pastilles frittées à différentes températures de traitement thermique pendant une heure ont été analysées au diffractomètre à rayons-X. Les résultats de cette analyse sont portés sur les Figures 60 à 63. Ces figures révèlent, en plus du carbure de tungstène WC, la présence de la phase non stoechiométrique W_3Co_3C appelée phase η . Ce résultat est valable quelques soient la température de traitement thermique et la teneur en cobalt. On rappelle que la phase fragilisante η se forme à chaque fois que le monocarbure WC contient une quantité relativement importante de W_2C [3,15,16]. En outre, la présence de l'hémicarbure W_2C est due à un défaut de carbone dans la poudre de carbure de tungstène WC de départ. Ce défaut pourrait être provoqué soit par un apport de graphite insuffisant lors de l'opération de carburation du tungstène [3,17], soit par l'oxydation de la poudre de carbure lors du stockage ou encore lors de l'opération de traitement thermique.

Il est évident que ce ne sont pas les seules causes responsables de la non densification des frittés. La présence d'impuretés peut aussi être source de porosité. Celles ci modifient les propriétés de mouillabilité du cobalt métallique après sa fusion. En effet, certains auteurs [3,17] rapportent que la présence d'impuretés est à l'origine du changement de la tension interfaciale WC- γ . Ce qui traduit la baisse de la tension capillaire responsable du réarrangement des particules dures de carbure de tungstène.

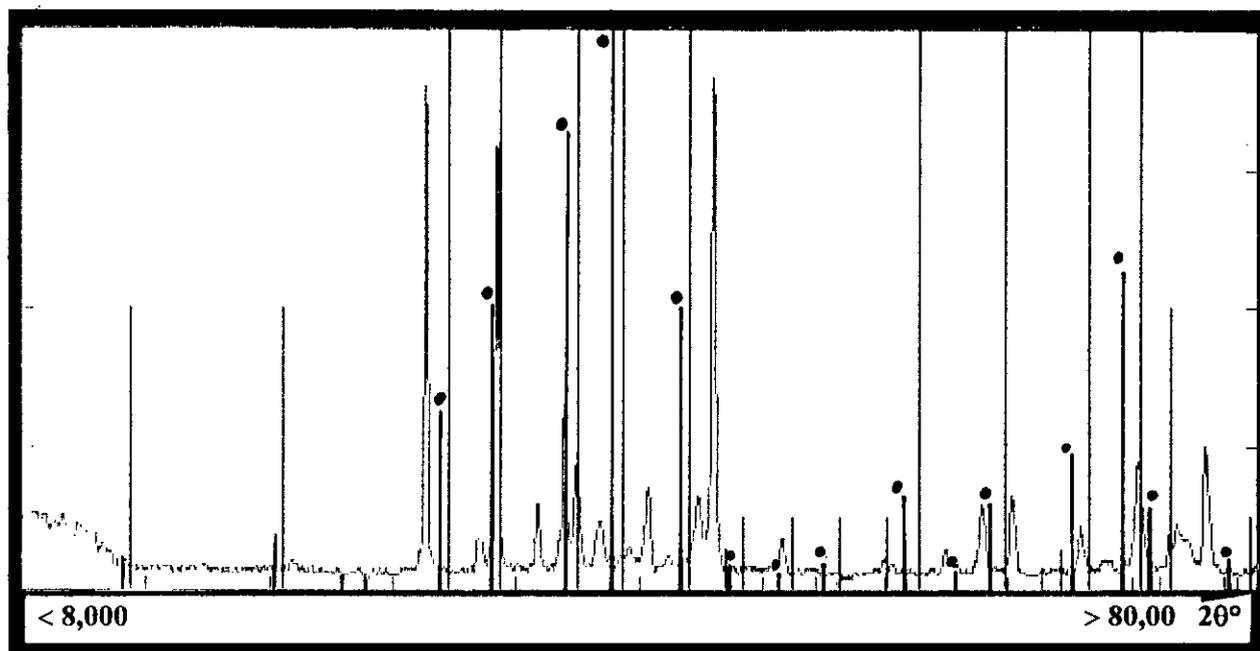


Fig.60: Diffractogramme du fritté B' (présence de W_3Co_3C).

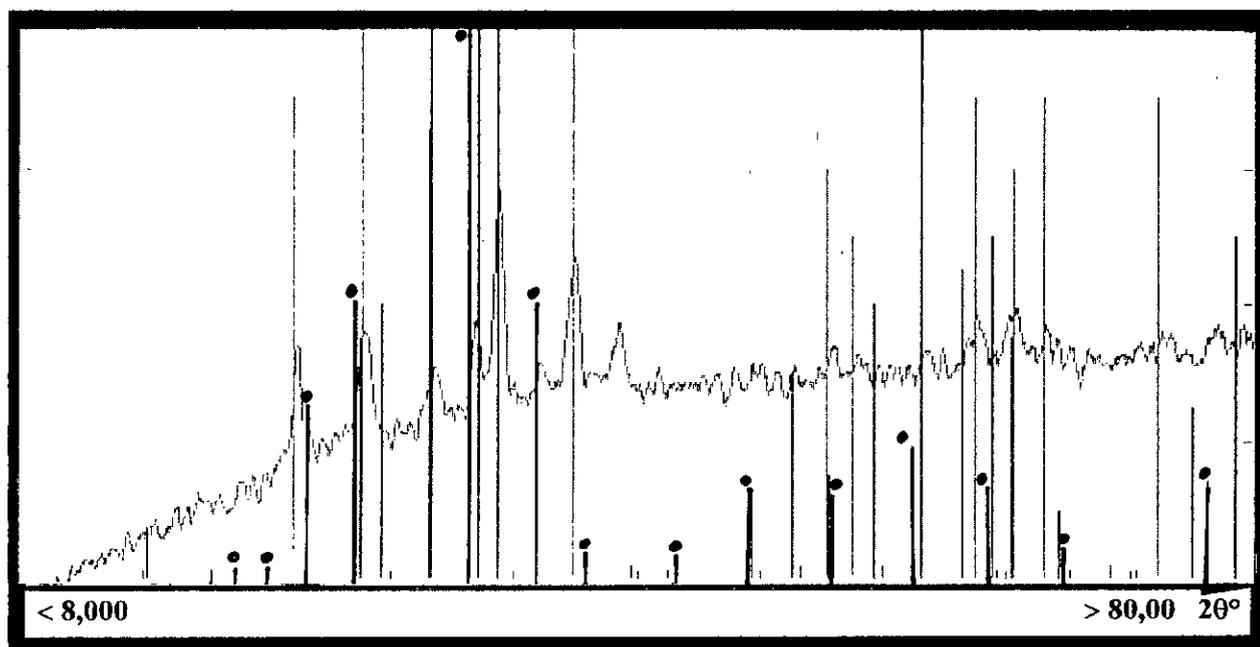


Fig.61: Diffractogramme du fritté C' (présence de W_3Co_3C).

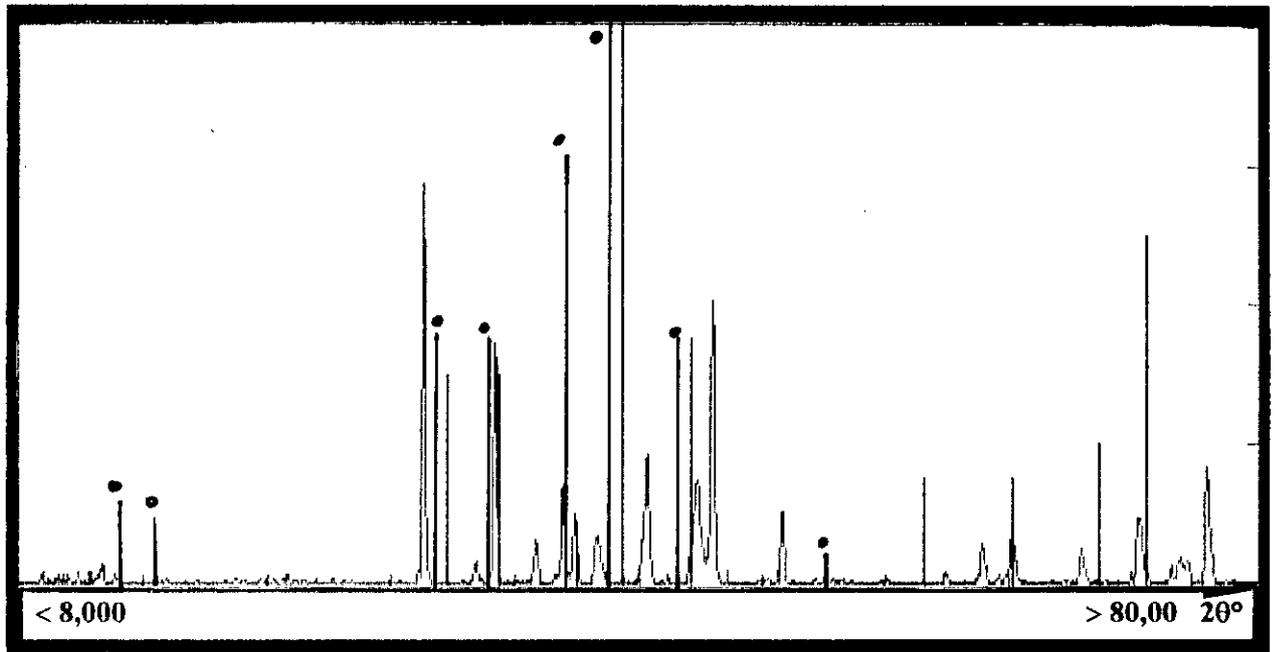


Fig.62: Diffractogramme du fritté D' (présence de W_3Co_3C).

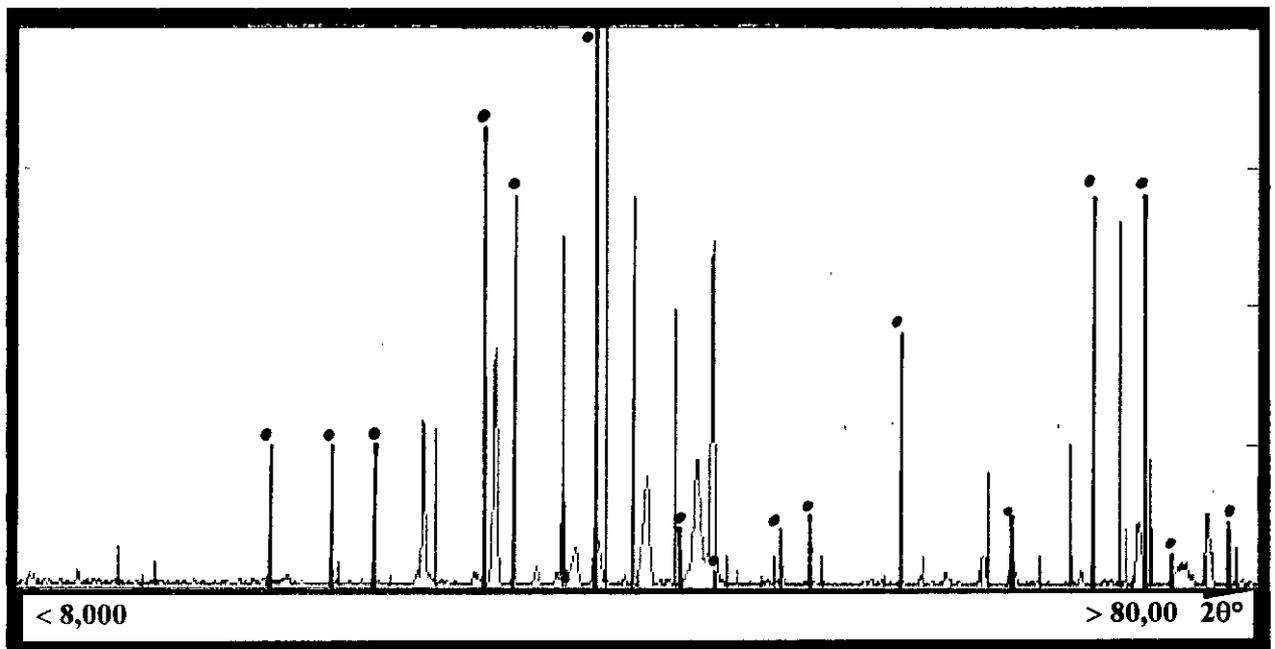


Fig.63: Diffractogramme du fritté E' (présence de W_3Co_3C).

3-2-2 Examen métallographique

Après un polissage de finition à l'alumine, les échantillons sont attaqués au réactif de MURAKAMI (ferricyanure de potassium) ou à l'eau régale en fonction des phases recherchées [1,16]. Le réactif de MURAKAMI met en évidence deux (02) phases distinctes :

↳- phase γ : c'est une solution solide de carbure de tungstène dans le cobalt. Dans cette phase, les grains de carbure présentent une forme polyédrique;

↳- phase β : c'est la phase cobalt. Elle n'est pas attaquée par le réactif de MURAKAMI.

Lorsque la phase η est présente, le ferricyanure de potassium la colore en brun foncé. Elle peut être aussi décelée par l'eau régale. Les micrographies des pastilles attaquées révèlent une structure qui diffère selon le pourcentage initial de cobalt. En effet, les échantillons B' (WC-10%Co) et C' (WC-15%Co) (cf. **Figures 64 et 65**) présentent une forme des grains de carbure prismatique et quelque fois allongée tandis que les mélanges D' (WC-20%Co) et E' (WC-25%Co) (cf. **Figures 66 et 67**) révèlent une forme des grains WC plutôt arrondie. En ce qui concerne les échantillons D' (WC-20%Co) et E' (WC-25%Co), on observe une porosité importante aussi bien en surface (cf. **Figures 66 et 67**) qu'au coeur des échantillons (cf. **Figures 68 et 69**). Il est évident que cette porosité se localise particulièrement dans la phase β (phase liquide). Ce qui laisse présager un non accomplissement de son rôle de " ciment " vis à vis des grains durs de carbure de tungstène WC. En outre, on note une forme plutôt arrondie des grains durs WC (cf. **Figure 70**) ainsi que la formation d'un " pont " entre deux grains de carbure WC dans le cas du fritté E' (cf. **Figure 71**). On rappelle que ce " pont " se forme lors du stade de " dissolution-précipitation " des particules dures.

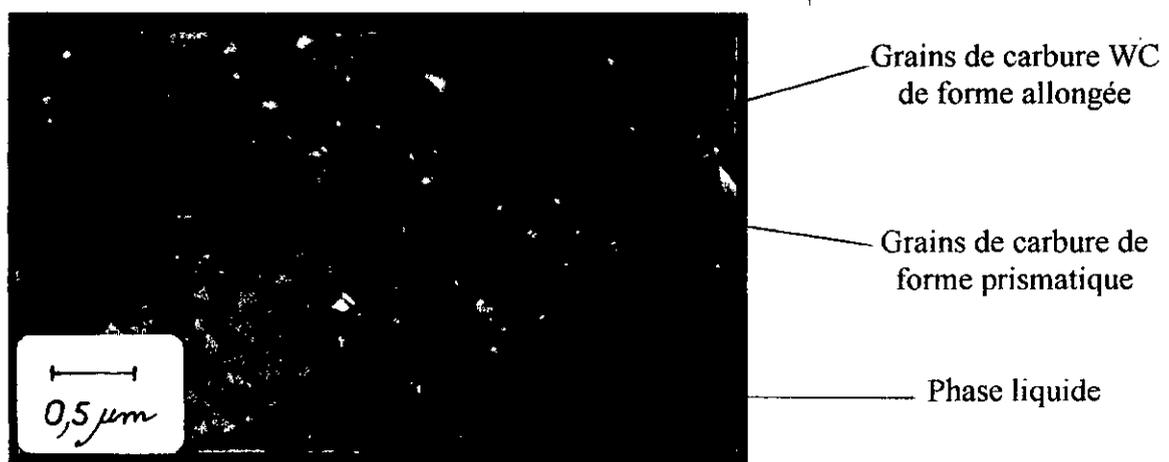


Fig.64: Echantillon B' (WC-10%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à 1450°C pendant une heure.

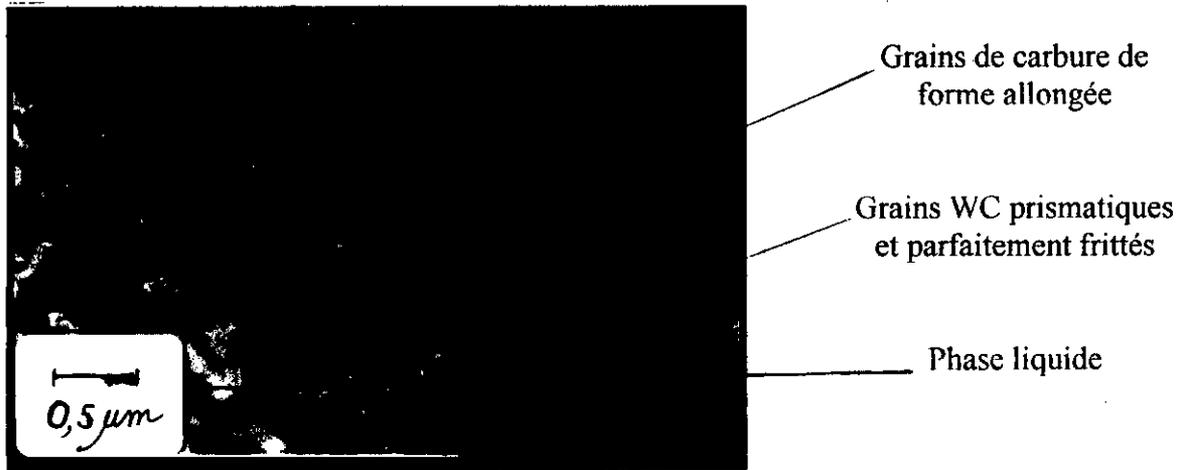


Fig.65: Echantillon C' (WC-15%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à 1450°C pendant une heure et observé en lumière polarisée.

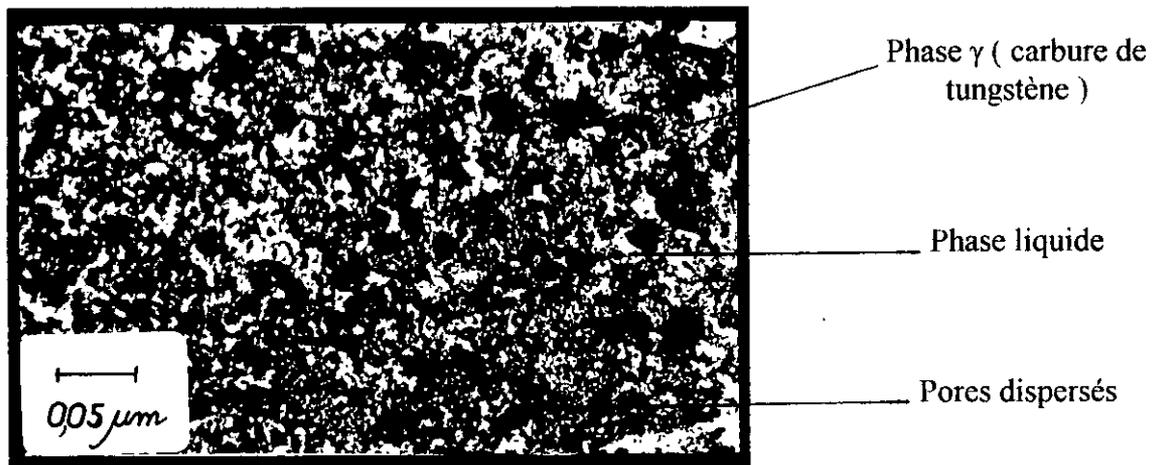


Fig.66: Surface de l'échantillon D' (WC-20%Co) non attaqué, fritté à 1430°C pendant une heure.

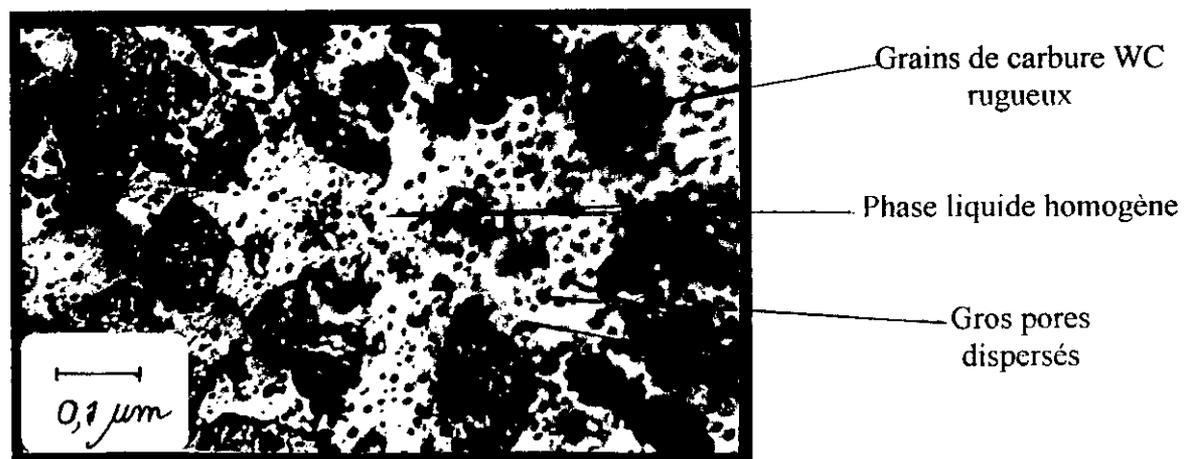


Fig.67: Surface de l'échantillon E' (WC-25%Co) non attaqué, fritté à 1400°C pendant une heure.

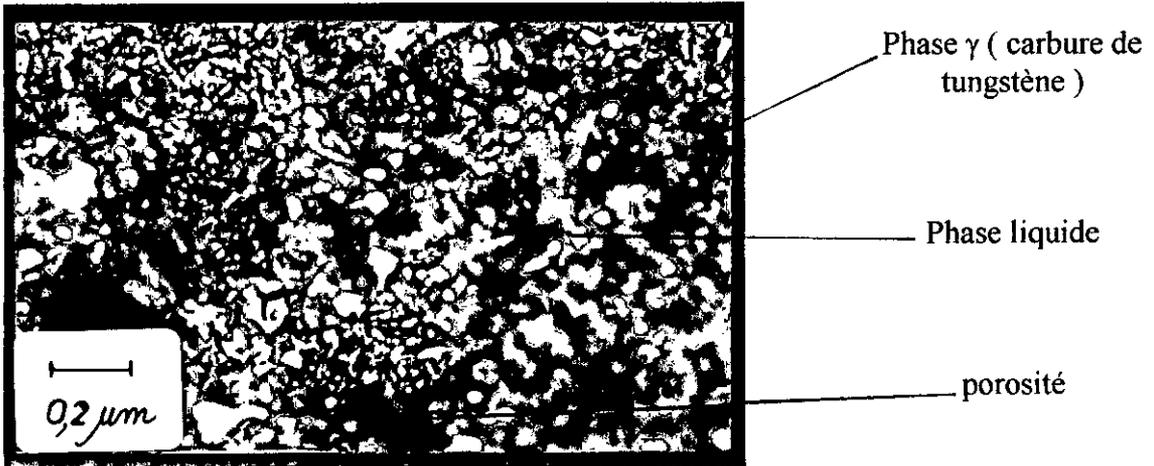


Fig.68: Coeur de l'échantillon D' (WC-20%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à 1430°C pendant une heure.

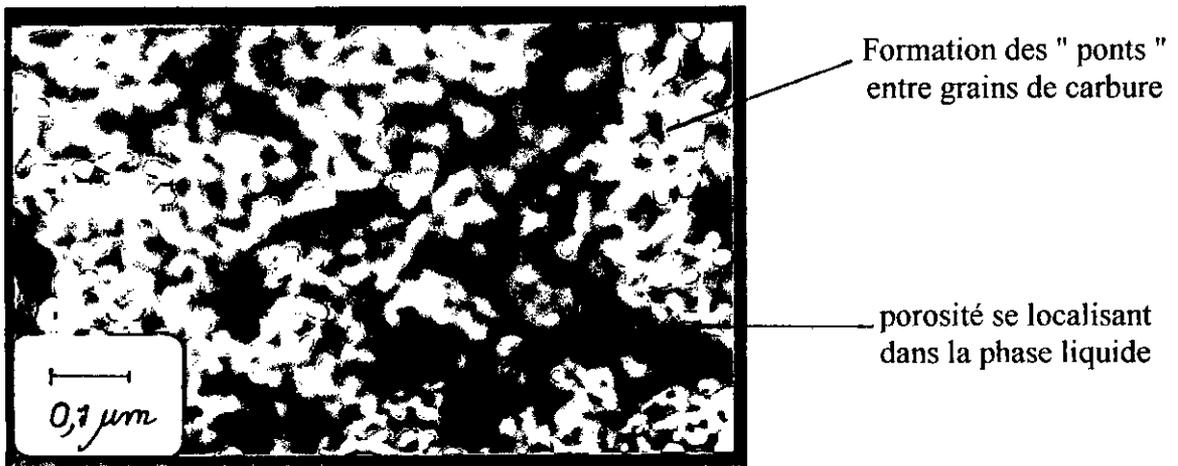


Fig.69: Coeur de l'échantillon E' (WC-25%Co) non attaqué, fritté à 1320°C pendant une heure.

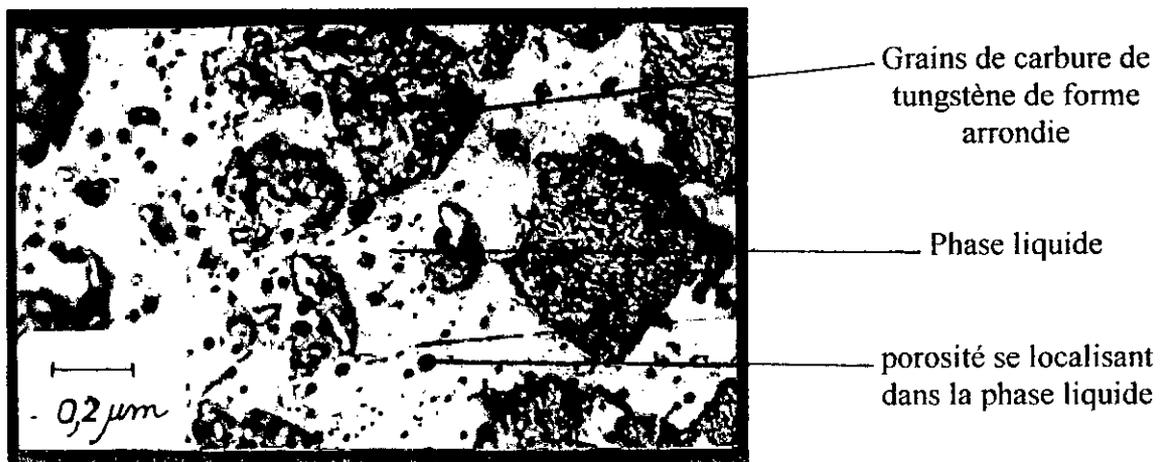


Fig.70: Surface de l'échantillon E' (WC-25%Co) non attaqué, fritté à 1400°C pendant une heure.

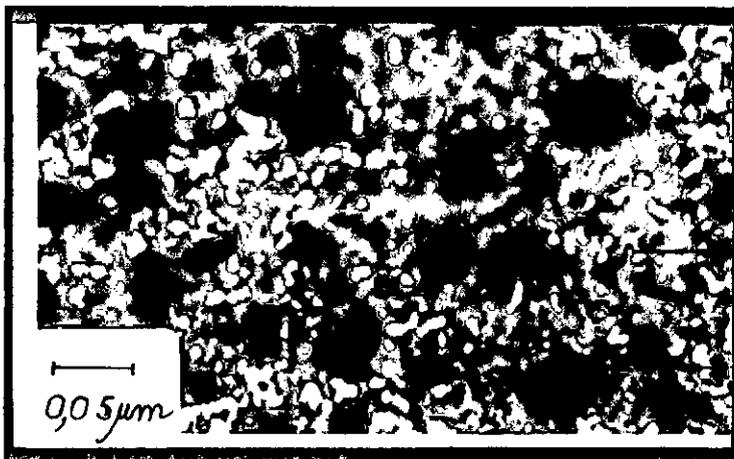


Formation d'un " pont " entre grains de carbure

Phase liquide

porosité se localisant dans la phase liquide

Fig.71: Coeur de l'échantillon E' (WC-25%Co) non attaqué, fritté à 1400°C pendant une heure.



Phase γ (Carbure de tungstène)

Phase liquide

porosité se localisant dans la phase liquide

Fig.72: Surface de l'échantillon B' (WC-10%Co) non attaqué, fritté à 1550°C pendant une heure.



Phase η colorée en brun foncé régulièrement répartie

Gros pores

Phase liquide

Fig.73: Echantillon B'(WC-10%Co) attaqué au MURAKAMI, fritté à 1400°C pendant une heure.



Phase η colorée en brun foncé en faible quantité

Pores

Grains de carbure WC

0,5 μm

Fig.74: Echantillon B' (WC-10%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à 1400°C pendant une heure.



Phase η en lamelles rappelant la structure de la perlite

Joints de grains de la phase dure

Gros pore

0,5 μm

Fig.75: Echantillon E' (WC-25%Co) attaqué au MURAKAMI, fritté à 1400°C pendant une heure.



Phase η en lamelles colorée en brun foncé

Joints de grains de la phase η

Porosité

0,5 μm

Fig.76: Echantillon E' (WC-25%Co) attaqué à l'eau régale, fritté à 1400°C pendant une heure.

La **Figure 71**, en particulier, révèle des grains de carbure dont la structure rappelle étrangement celle de la perlite ou de la martensite. Ce qui montre que l'accomplissement du stade de dissolution-précipitation soit contrecarré par l'accaparement des grains W_2C d'une quantité de phase liquide d'autant plus importante que la teneur en cobalt présente dans l'échantillon à fritter est élevée. En outre, les particules W_2C s'opposent au réarrangement de celles de WC durant le premier stade du frittage. Mais, il n'est pas exclu que la porosité se retrouve aussi dans les échantillons à faible teneur en cobalt (B' ($WC-10\%Co$, à titre d'exemple)) comme il est illustré dans la **Figure 72**. Sur certaines pages, on distingue des grains à structure lamellaire. Cette structure, rappelant étrangement celle de la perlite ou de la martensite, pourrait être la phase dure W_3Co_3C (cf. **Figures 73 à 76**).

3-2-3 Microdureté

Les échantillons B', C' et E' ont été testés au microduromètre. De cette analyse, il ressort trois (03) groupes de valeurs qui sont consignées dans le **Tableau 15**. Ces valeurs représentent une moyenne arithmétique de trente (30) mesures. Les faibles valeurs correspondent à la phase supposée être la phase γ (solution solide de carbure de tungstène dans le cobalt). Elle est illustrée par les **Figures 67 à 71**. La dureté de cette phase évolue de 211,45Hv à 305,20Hv lorsque la teneur initiale en cobalt varie de 10 à 25%.

Tableau 15: Caractéristiques mécaniques de microdureté HV des produits frittés WC-Co.

n° de phase Type de mélange	Phase n°1	Phase n°2	Phase n°3	Teneur en cobalt (%)	Valeurs Hv de la microdureté établies par H. Pastor [3]
Mélange B'	305,200	612,917	1386,714	10	1290-1450
Mélange C'	215,000	605,368	1104,660	15	1090-1200
Mélange E'	211,448	413,692	959,333	25	890-980

Lorsque la mesure se fait sur les grains de carbure, on obtient deux groupes de valeurs : les valeurs élevées peuvent être attribuées à la phase WC. Celle-ci étant mise en évidence par les microstructures des **Figures 64, 65, 67 et 70**. Les valeurs de la microdureté diminuent de 1386,71Hv à 959,33Hv à mesure que le pourcentage de cobalt passe de 10 à 25%. Ces dernières sont du même ordre de grandeur que celles données par H. Pastor [3]. Les valeurs moyennes de la microdureté correspondraient à la phase lamellaire mise en évidence par les micrographies des **Figures 75 et 76**. Les valeurs de la microdureté confirment les trois phases mises en évidence par les diffractomètres à rayons-X.

3-3 Discussion des résultats

Le taux de densification médiocre que nous avons observé lors du traitement thermique de frittage peut s'expliquer d'une part par une répartition granulométrique inadéquate, poudre de carbure de départ grossière et distribution de ces grains très étroite, et, d'autre part, par la formation d'agglomérats. Cela est évident lorsque l'on sait que le broyage du carbure de tungstène en présence de cobalt métallique favorise l'apparition d'agglomérats de taille plus ou moins importante : la taille de ces amas dépend de la teneur en cobalt du diamètre de la particule dure de départ, et limite la fragmentation des grains de carbure. D'ailleurs, les micrographies précédentes, observation au microscopes optique et électronique, révèlent de gros grains de carbure durs incrustés dans des grains très fins. On note que des résultats comparables aux nôtres ont été obtenus par Z. Alpugan et T. Baykara [10]. La valeur de la densité relative est inférieure ou égale à 72%. Par conséquent, la densification de ce type de matériau nécessite une granulométrie de la poudre de départ relativement fine (autour de $1\mu\text{m}$) comme le rapportent F. Y. Wang [19] et S. Yefsah [20]. D'autre part, l'existence de l'hémicarbone W_2C dans la poudre de départ est un handicap à la densification [3,7,16] car celui-ci réagit avec le cobalt lors du processus de frittage pour former la phase fragilisante η de formule chimique approximative $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$. Le ferrycyanure de potassium colore la phase η en brun foncé [16]. En outre, cette réaction diminue la quantité de cobalt dans le comprimé et par conséquent, de la

phase liquide. Certains auteurs rapportent que l'apparition de ce carbure ternaire empêche la densification, même par frittage sous charge, du carbure de tungstène [22]. Le frittage en phase liquide est caractérisé, entre autres, par l'étape de réarrangement qui est en grande partie responsable de l'élimination de la porosité ouverte dans le comprimé. Cette étape ne se produit pas dans notre cas même pour les pourcentages élevés de cobalt (20 et 25%). Un tel résultat s'explique soit par la distribution grossière des grains de carbure de tungstène, soit par la modification, par les impuretés non magnétiques, des propriétés de mouillabilité du WC par le cobalt à l'état liquide. Par ailleurs, l'atmosphère de traitement thermique est un paramètre très important puisque certains auteurs [15,18,19] conseillent le frittage sous vide ou dans une atmosphère d'hydrogène.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'élaborer un matériau dur sur la base d'une poudre de carbure de tungstène usagée.

Après l'étude de la compressibilité du mélange de poudres WC-Co, on constate que son comportement sous l'effet de la pression peut être décrit par la loi de Heckel. En revanche, ni la température de traitement thermique ni le pourcentage de cobalt ne favorise la densification de la poudre puisqu'on ne dépasse pas 72% de taux de densification. En outre, les temps de broyage utilisés (4 et 8 heures) sont insuffisants quant à l'obtention d'une distribution des grains de carbure assez étalée. Par conséquent, il apparaît que l'augmentation de la densité par la compression n'est pas le paramètre déterminant. En effet, il semble que la granulométrie de la poudre de WC de départ et la présence de W_2C sont les paramètres les plus importants. L'atmosphère de frittage est également déterminante.

La suite de notre travail portera essentiellement sur l'étude de ces paramètres, qui influent en grande partie sur la densification du fritté, dont on distingue :

- ↳ - purification de la poudre récupérée de carbure WC;
- ↳ - distribution granulométrique de la poudre WC de départ. Dans ce sens, nous allons opérer un broyage de cette poudre seule et surtout prolonger le temps de broyage (de 24 heures à plusieurs jours);
- ↳ - atmosphère de frittage (utiliser le vide dynamique ou mieux encore le frittage sous hydrogène);

Les techniques de fabrication de ce matériau dur et résistant résident enfin dans la façon de faire mais surtout dans le choix des paramètres de compression et de frittage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **R.MEYER.** Métallurgie des poudres; chapitre 2 : métaux durs. Techniques de l'ingénieur. M868.1; pp. 1-15. Edition 1990.
- [2] **F.V. LENEL.** Powder metallurgy; principles and applications. Edition 1980.
- [3] **H. PASTOR.** Fabrication et propriétés d'utilisation des cermets carbure de tungstène-cobalt; perspective dans le domaine de la coupe. Matériaux et techniques; décembre 1984; pp. 433-450.
- [4] **T. DOUAR, A. TAMDA.** Frittage en phase liquide du carbure de tungstène en présence de cobalt. Thèse d'ingénieur. Tizi-Ouzou 1994.
- [5] **R.W. HECKEL.** An analysis of powder compaction phenomena. Transactions of the metallurgical society of AIME; volume 221; october 1961; pp. 1001-1008.
- [6] **E. EMERUWA.** Compressibilité des poudres, influence de la morphologie des poudres et action d'une impulsion ultrasonore. Thèse de doctorat; Limoges 1989.
- [7] **H. PASTOR.** Le frittage et la compression à chaud des composés réfractaires non oxydes, borures, carbures, nitrures et siliciures. Extrait de l'industrie céramique; 1968-1971-1972-1973; pp.87-102.
- [8] **J. PEYSSOU.** Procédés d'activation et de régulation durant le frittage. Extrait de l'industrie céramique; 1968-1971-1972-1973; pp.42-48.
- [9] **C. COLIN, N. FARVOT, F. LI, G. BARBIER, F. DELANNAY.** Compressibility of WC-Co powder mixtures. Powder metallurgy world congress; volume 1; pp. 141-145. Editions de physique.
- [10] **Z. ALPUGAN, T. BAYKARA.** Some observations on the milling characteristics of hardmetal powders. Powder metallurgy world congress; volume 1; pp. 95-101. Editions de physique.

- [11] **L.GION.** Aspect théorique et pratique du frittage des oxydes purs. Extrait de l'industrie céramique; 1968-1971-1972-1973; pp.71-77.
- [12] **J. RIGAUD.** Détection et mesure de paramètres de frittage. Extrait de l'industrie céramique; 1968-1971-1972-1973.
- [13] **R.GRISCHIG.** Métallurgie des poudres. Revue d'optique. Edition 1951.
- [14] **T.J. WHALEN, M. HUMENIK.** Proceedings of international conference held in june 1965 at university of notre dame.
- [15] **V.N. EREMENKO.** Liquid phase sintering. Edition consultants bureau; 1970.
- [16] **PASCAL.** Nouveau traité de chimie minérale; tome 10; premier fascicule. Edition 1965.
- [17] **D. BERNACHE-ASSOLANT.** Chimie physique du frittage. Editions Hermès 1993.
- [18] **J. PEYSSOU.** Fusion, dissolution, recristallisation. Extrait de l'industrie céramique; 1968-1971-1972-1973; pp. 129-133.
- [19] **F. Y. WANG.** Treatise on materials science and technology. Vol.9; ceramic fabrication processes. Academic press, 1976.
- [20] **S. YEFSAH.** Frittage du nitrure d'aluminium en présence d'ajouts. Thèse docteur ès sciences physiques. Limoges; 1984.
- [21] **S. AZEM.** Frittage en phase liquide d'un mélange Fe-Cu en présence de graphite. Thèse magister. Tizi-Ouzou; 1992.
- [22] **S. AZEM.** Frittage du carbure de tungstène WC en présence de graphite. Thèse docteur d'état. Travail en cours.

ANNEXE I

MECANISMES DE FRITTAGE DES CARBURES WC-Co

Le frittage est un traitement thermique qui a pour objectif la consolidation d'un comprimé de poudre. Il consiste à porter la pièce comprimée à une température inférieure à la température de fusion du métal le plus fusible dans une atmosphère réductrice ou neutre, ou encore sous vide.

On distingue, en général, deux types de frittage :

↳ **frittage en phase solide** : dans ce cas, les constituants du comprimé restent à l'état solide. La consolidation est alors assurée :

- * soit par les phénomènes classiques de diffusion (cas d'un métal pur);
- * soit par frittage des grains de poudres de même nature (cas de métaux totalement immiscibles);
- * soit par frittage mutuel des grains de poudres de natures différentes (cas de métaux susceptibles de former des solutions solides).

↳ **frittage en phase liquide** : il est observé uniquement dans le cas d'un mélange de poudres où l'un des éléments fusionne en formant une phase liquide; celle ci accélère les phénomènes de diffusion et permet la dissolution partielle de la phase solide. Le frittage en phase liquide peut être soit :

- * homogène : lorsque la phase liquide apparaît transitoirement et disparaît avant la fin du frittage par formation de solution solide;
- * hétérogène : lorsque la phase liquide est présente tout le temps du frittage et ne se solidifie que lors du refroidissement de l'alliage, ce qui permet une parfaite consolidation des particules demeurées solides lors du frittage (cas des carbures WC-Co).

I-1 PRINCIPES GENERAUX DU FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE

Le frittage en phase liquide est un processus complexe constituant en une série de phénomènes physico-chimiques interdépendants. D'un point de vue thermodynamique, il peut être considérée comme un processus au cours duquel le système tend à atteindre un état d'équilibre correspondant à une énergie libre minimale qui se traduit par une diminution de la surface libre.

Dépendant en grande partie de la quantité de phase liquide présente ainsi que de sa répartition dans la phase solide, le frittage avec phase liquide est conditionné par :

- ↪ - **les tensions de surface et interfaciales;**
- ↪ - **les phénomènes de capillarité;**
- ↪ - **la mouillabilité du solide par le liquide;**
- ↪ - **l'angle dièdre formé par les particules.**

Pratiquement, on distingue deux étapes du frittage en phase liquide :

↪ - **étape précédant l'apparition de la phase liquide, caractérisée par :**

- * le frittage de la phase liante par diffusion en contact. On fera remarquer que le bon déroulement des phénomènes de diffusion exige un temps de maintien suffisant; ce dernier permettant une bonne infiltration de la phase liante dans les pores;
- * l'élimination des agents plastifiants ou liants. La température et la vitesse de chauffe permettant leur départ sont choisies selon le type et la quantité de lubrifiant utilisé (on utilise généralement 1 à 20 % en masse de paraffine avec une vitesse de chauffe de 15 à 20°C / min. et une atmosphère d'hydrogène pour les carbures WC-Co);
- * la réduction des oxydes qui dépend également de la vitesse de chauffe (elle doit être suffisamment lente pour permettre une bonne densification);
- * la transformation structurale de la phase liante. Celle ci est entraînée par les forces capillaires entre les grains de carbure et se dispersent lentement;
- * la diffusion du carbure dans la phase liante entraînant un retrait important du comprimé:

↳ - étape suivant l'apparition de la phase liquide, caractérisée par un échange constant entre atomes mobiles et atomes moins mobiles [15].

Au fait, les mécanismes qui régissent le processus de frittage avec phase liquide sont, généralement, réunis dans trois stades distincts :

I-1-1 PREMIER STADE : REARRANGEMENT DES PARTICULES

En dépit de leur petite durée, les changements induits durant ce stade sont souvent les plus significatifs. En effet, le réarrangement des particules conduit à un retrait rapide dès que le liquide apparaît, au même temps qu'une densification notable. Ce stade affiche trois (03) phénomènes successifs :

↳ - formation de la phase liquide;

↳ - remplissage des pores;

↳ - réarrangement proprement dit des particules.

La formation du liquide est liée aux caractéristiques thermodynamiques du système. Dans le cas des carbures WC-Co, les composants WC et Co sont partiellement miscibles (le diagramme d'équilibre pseudo binaire WC-Co présente, en effet, un point eutectique à la température eutectique $T_e = 1320^\circ\text{C}$, voir figure 1, page 2). Dans ce cas, il se produit une interdiffusion des composants WC et Co à partir des points de contact WC-Co. Il se développent alors des zones d'interdiffusion qui peuvent atteindre la composition eutectique. Dès que la température eutectique est atteinte, ces zones fusionnent.

Si l'on maintient le système à une température supérieure à la température eutectique, un liquide de composition eutectique est d'abord en contact avec les deux solutions solides <WC> et <Co>. Les transferts de matière en phase liquide étant rapides, l'homogénéisation du liquide est rapide, la dissolution des composants WC et Co se poursuivant jusqu'à ce que la phase liante soit épuisée. On fera remarquer qu'à la fusion, les gouttes qui se forment constituent des ponts entre les grains WC. Ces ponts créent des forces capillaires entre ces particules. Ces forces sont soit attractives, soit répulsives selon la quantité de liquide et la mouillabilité du solide par le liquide.

S'il y a attraction, les particules se rapprochent jusqu'à ce que la force capillaire soit contrebalancée par la contrainte de compression des particules. La distance entre particules décroît entraînant une densification par rapprochement. S'il y a répulsion, un gonflement de l'échantillon est observé. La force capillaire et la densification dépendent de nombreux facteurs, parmi lesquels les plus importants :

↳ - **la fraction volumique du liquide** : c'est le rapport du volume de phase liquide au volume total de matière (solide + liquide). Si le volume du liquide est suffisant, il pourra remplir toute la porosité et atteindre la densification totale. Si la fraction de liquide est supérieure à 35%, le liquide remplira tous les pores et la densification totale est atteinte par simple réarrangement. Si, par contre, la fraction de liquide est inférieure à cette valeur, une porosité résiduelle subsistera après le réarrangement et d'autres mécanismes doivent intervenir pour l'éliminer. A cet effet, la **Figure I** suivante montre l'influence de la quantité de phase liquide sur le retrait.

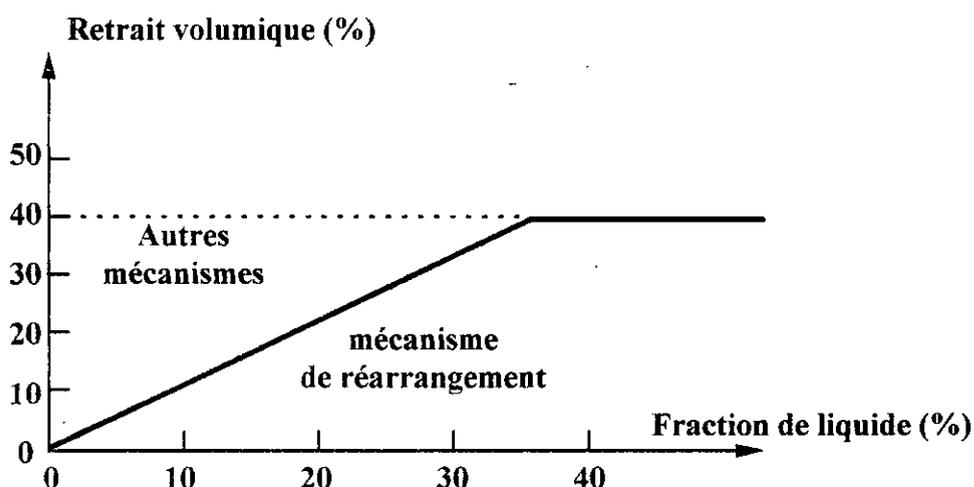


Fig. I: Retrait dû au processus de réarrangement en fonction de la teneur en liquide [17].

On remarque que le retrait volumique est une fonction linéaire de la fraction de liquide.

↳ - **la mouillabilité** : le mouillage d'un solide par un liquide est caractérisé par deux angles :

* angle de contact θ qui marque l'équilibre entre les phases solide, liquide et vapeur;

* angle dièdre Φ qui caractérise l'équilibre entre deux grains solides et le liquide. La **Figure II** ci-dessous illustre ces deux angles.

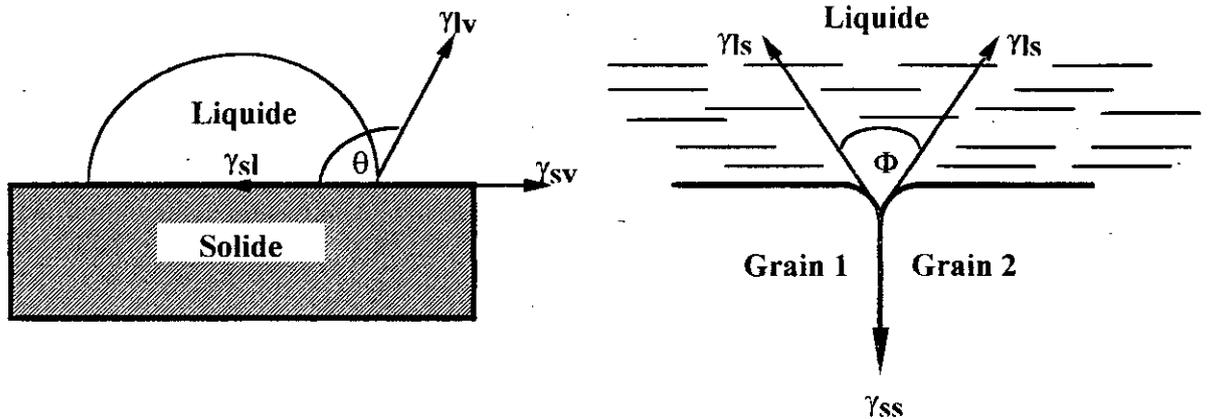


Fig. II: Angle de contact et angle dièdre [17].

Les angles θ et Φ sont définis par les relations suivantes :

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad \text{(I)}$$

et,

$$\cos (\Phi / 2) = \gamma_{ss} / 2\gamma_{sl} \quad \text{(II)}$$

Où :

γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} , γ_{ss} sont les énergies libres superficielles solide - vapeur, solide - liquide, liquide - vapeur, solide - solide, respectivement.

On remarque que la valeur de l'angle θ dépend des énergies libres superficielles solide - vapeur, solide - liquide et liquide - vapeur. Ainsi,

- Si γ_{lv} est supérieure à $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$, l'angle θ s'écarte de la valeur nulle et la mouillabilité est alors mauvaise.

- Si, par contre, γ_{lv} est inférieure à $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$, l'angle θ s'approche de la valeur nulle et la mouillabilité est alors parfaite.

On remarque également que la valeur de l'angle Φ dépend des énergies libres superficielles solide - solide et solide - liquide. Ainsi,

- Si γ_{ss} est supérieure à $2\gamma_{sl}$, aucune valeur de Φ ne satisfait l'équation (II). Le contact entre les grains est alors rompu, la phase liquide pénètre complètement entre les grains en les séparant.

- Si, par contre, γ_{ss} est inférieure ou égale à $2\gamma_{sl}$, l'angle Φ peut varier entre 0 et 180° , la phase liquide pénètre légèrement entre les grains mais n'arrive pas à les séparer, le contact solide - solide persiste.

↳ - **la solubilité** : une bonne solubilité de la phase solide dans la phase liquide entraîne une densification rapide et complète. Cela est dû essentiellement à la formation de ponts solides entre les grains. Ces ponts empêchent ou gênent le réarrangement et ne sont éliminés que lorsqu'une solubilité du solide dans le liquide existe.

↳ - **les énergies interfaciales** : la densification correspond à une diminution de l'énergie interfaciale totale. Les tensions interfaciales ont donc une importance majeure dans la conduite du frittage en présence d'une phase liquide. Cependant, ces grandeurs sont difficiles à mesurer du fait de leur anisotropie.

↳ - **la taille et la forme des particules** : ces deux grandeurs déterminent la mobilité des particules en présence de la phase liquide. Parfois, qu'un défaut de retrait volumique de l'échantillon soit observé. Ce défaut est généralement attribué à la grande mobilité des particules. De plus, le frittage des particules fines est plus rapide que celui des grosses particules.

En résumé, il apparaît que le processus de réarrangement des particules engage la formation de la phase liquide. Il contribue énormément à la densification durant le frittage lorsqu'une quantité suffisante de liquide est présente. En outre, des propriétés telles que : tensions interfaciales, solubilité du solide dans le liquide, taille et forme des particules et quantité de phase liante déterminent, dans une très large mesure, l'étendue du retrait qui se produit lors du stade de réarrangement.

I-1-2 DEUXIEME STADE : DISSOLUTION - PRECIPITATION

Le second stade correspond à une continuation beaucoup plus lente de la densification. Il peut être caractérisé par deux étapes essentielles :

↳ - **étape de dissolution des particules dans le liquide jusqu'à saturation de ce dernier. Elle dure, en général, de quelques secondes à quelques minutes : un réarrangement massif des particules se produit accentué par leur dissolution (en surface pour les plus grosses, complète pour les plus fines) et l'action lubrifiante du liquide;**

↳ - **étape de précipitation de ces mêmes particules sur les plus grosses.**

On fera remarquer que, durant ces deux étapes, la force motrice est due à la différence du potentiel chimique entre les petites particules et les plus grosses. En effet, la diminution de l'énergie libre du système, associée à la réaction de dissolution suivante :



est nettement supérieure à la force motrice. Par conséquent, l'influence de la réaction chimique sur la densification est prépondérante durant ce stade. Cela peut être mis en évidence par le frittage des alliages durs WC-Co représentés par le diagramme pseudo binaire de la figure 1 (voir page 2) : lorsque le mélange de poudres WC et Co est porté à la température de frittage, l'interdiffusion des composants WC et CO se produit. Une zone dite d'interdiffusion apparaît, dont la composition évolue jusqu'à atteindre la ligne du solidus. A ce moment, la première fusion locale se produit. Lorsque la phase liquide est formée, pendant que se produit le premier stade de réarrangement, elle dissout le solide pour atteindre rapidement la composition d'équilibre C_{éq.}, alors que le solide est encore à l'état de composant WC et peu être loin de la solution solide α . L'équilibre solide - liquide n'est donc pas atteint et il reste une force motrice d'origine chimique. On précisera que durant l'étape de précipitation, le phénomène d'aplatissement des points de contact, dit encore d'accommodation de forme, est généralement considéré comme le principal phénomène de densification. Ce mécanisme considère l'influence de la pression hydrostatique entre les particules comme il est illustré sur la **Figure III** ci-dessous :

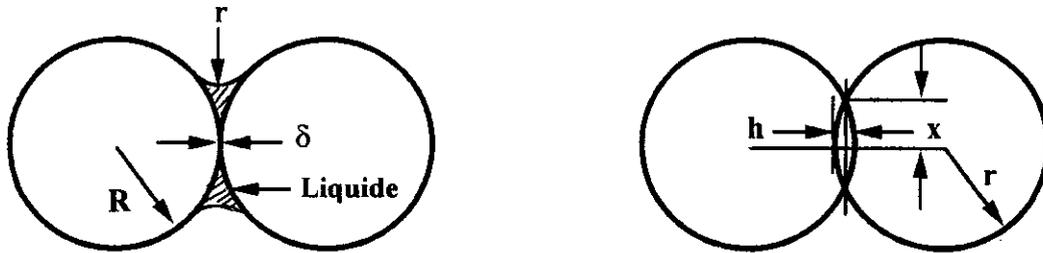


Fig. III : Mécanisme d'aplatissement des points de contact durant le deuxième stade du frittage [14].

Les parties des grains en contact sont soumises à cette compression et l'énergie libre dans le solide y est localement plus importante qu'aux autres points de la surface des grains. Ce qui conduit à une dissolution des grains aux contacts, à une diffusion du soluté dans le liquide et à une précipitation sur les surfaces libres des grains. Les contacts s'aplatissent et on observe un rapprochement des centres des grains, donc un retrait macroscopique.

On fera remarquer que le bon déroulement de ce processus exige un angle de contact et un angle dièdre nuls. Il a été avancé, à cet effet, que la solubilité aux points de contact entre particules est plus importante qu'à d'autres surfaces solides et ce, à cause des contraintes de compression générées par la pression hydrostatique.

Cependant, le modèle décrit ci-dessus ne tient pas compte du changement de la taille de la particule avec le temps ainsi que de la distribution de la taille des ponts. Par conséquent, le rapprochement des centres des particules les unes par rapport aux autres n'est pas une condition nécessaire pour la densification si le nombre de particules diminue.

I-1-3 TROISIEME STADE : CROISSANCE DES GRAINS

La croissance des grains est souvent présentée comme le phénomène principal de la phase d'évolution microstructurale. Ainsi, il apparaît qu'au cours de ce stade, la substance est lentement consolidée. La force motrice est l'énergie interfaciale solide - liquide ; celle-ci est proportionnelle à l'aire interfaciale totale et sa diminution

est assurée par une croissance de la taille des grains. Les mécanismes principaux de cette étape du frittage avec phase liquide sont :

↳ - la coalescence;

↳ - le mûrissement d'Ostwald.

Le mécanisme de coalescence, qui contribue au grossissement moyen du grain, est, par définition, la fusion de deux particules en une seule après formation entre elles d'une joint de grains. Le phénomène de coalescence engage, en général, des changements structuraux qui sont observés après densification complète. Il caractérise le processus par lequel les particules croissent ensemble durant le frittage pour former de grosses particules. L'une des conditions pour que puisse se produire ce mécanisme est que l'angle dièdre soit plus grand que zéro : plus faible est la quantité de liquide présent, plus grande est l'étendue de la coalescence des particules. Au fait, même si l'angle dièdre est faible voire nul, il existe toujours des orientations entre les grains pour lesquelles le joint de grains est plus stable que deux surfaces solide - liquide. Ce qui permet à la coalescence de se produire. D'autre part, plus petit est l'angle dièdre, plus grande sera l'aire interfaciale liquide - solide pour un volume donné de liquide.

Le mûrissement d'Ostwald est le grossissement moyen des particules par un mécanisme de dissolution des plus petites particules, de diffusion et de précipitation sur les plus grosses. Dans le cas des métaux durs WC-Co, ce mécanisme prend le nom de frittage en phase solide avec formation du squelette rigide. La formation de ce dernier se définit, dans ce cas, comme la diminution de la surface totale des particules par dissolution des plus petites pour augmenter la taille des plus grosses. La force motrice de ce mécanisme est donc une diminution de l'énergie de surface γ_{sl} .

L'énergie d'une particule par unité de volume est définie par :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 k T \ln\left(\frac{C_r}{C_0}\right) + 4\pi r^2 \gamma_{sl} \quad (III)$$

Où :

- r : rayon de la particule;

- k : constante de Boltzmann;
- T : température absolue;
- C_r : concentration de la phase carbure au voisinage d'une particule de carbure de rayon r ;
- C_0 : concentration de la phase carbure au voisinage d'une particule de carbure de rayon infini;
- γ_{sl} : tension superficielle solide - liquide.

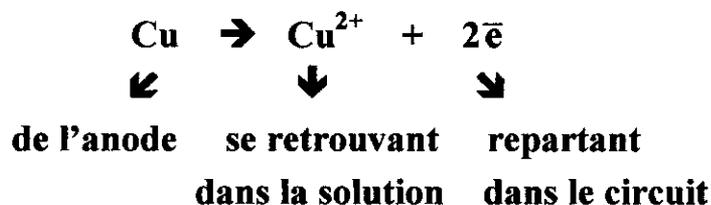
On remarque qu'une diminution du rayon de la particule correspond à une diminution de l'énergie ΔG_v . Cela entraîne la dissolution de la particule. Dans la pratique, on essaie d'éviter ce stade qui est très préjudiciable aux propriétés mécaniques du produit fritté [3].

ANNEXE II

RECUPERATION DE LA POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE AU SEIN DE LA SOCIETE ALDIM

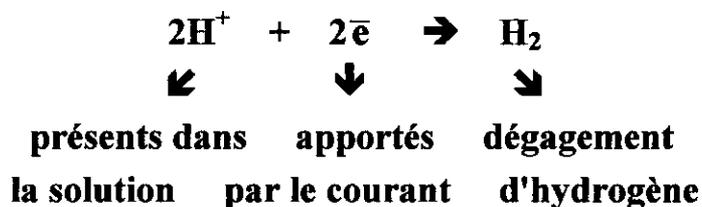
Spécialisée dans la fabrication de trépan de forage pétrolifère et minier, la Société ALDIM tente de récupérer tant les diamants noyés dans la matrice du trépan que la poudre de carbure de tungstène, constituant essentiel de cette matrice. On fera remarquer, qu'auparavant, ces diamants sont sertis dans la matrice, qui contient également du tungstène, du nickel,...etc., par infiltration d'une phase liquide (le cuivre, en l'occurrence) dans le noyau du trépan. L'opération de dessertissage est réalisée par " électrolyse ". Le trépan usagé est placé dans un bac en plomb qui contient une solution aqueuse à 2% d'acide chlorhydrique. Il est branché à la borne positive (anode) d'un générateur de courant (I = 1,5A et V = 12V) tandis que le bac y est branché à la borne négative (cathode). La circulation du courant entraîne la formation d'un dépôt de poudre sur la cathode et la contraction du volume du trépan. Ainsi,

↳ - à l'anode, se produit une oxydation:



qui libère de la sorte des particules WC ainsi que les diamants du fond de la cuve.

↳ - à la cathode, est provoquée une réduction:



N° d'ordre.....

MOTS-CLES :

- poudre de carbure de tungstène
- broyage
- diffractométrie à rayons-X
- sédiographie
- répartition granulométrique
- compression
- frittage sous vide
- microstructure
- microdureté

RESUME

La poudre récupérée de carbure de tungstène a été broyée avec différents teneurs en cobalt métallique pendant 4 et 8 heures. Les mélanges broyés ont subi une compression sous une pression de 256MPa. La courbe densité relative en fonction de la pression a été tracée. Il semble qu'elle est d'autant plus importante que le temps de broyage est élevé donc que la répartition des grains est plus étalée.

Il s'ensuit que le frittage sous vide suivi d'une atmosphère dynamique d'argon influe négativement sur la densification. En effet, la poudre de carbure de départ est impure et oxydée comme le révèlent les diffractogrammes-X.

Les micrographies mettent en évidence l'existence de la phase dure η nocive aux propriétés mécaniques et physico-chimiques du produit fritté.

ABSTRACT

The tungsten carbide recuperate powder was cruched with different contents in metallic cobalt during 4 and 8 hours. The obtaind mixtures were compressed under a pressure 256MPa. The curve relative density in function of the pressure was scribed. It seems that it is more important than the time of grinding is elevated therefore that the granulometric distribution is more displayed.

It ensues that the sintering under vacuum followed by dynamic atmosphere of argon influences negatively on the densification. Indeed, the tungsten carbide recuperate powder is impure and oxidized like reveals it the X-diffractograms.

The micrographies put the existence of the η phase noxious for the mechanical and physico-chemical properties of the sintering product.

