

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**Ecole Doctorale Matériaux et Mécanique productique**

**Option**  
**Sciences Des Matériaux**

## **Mémoire de Magister**

Présenté par :  
GOUSMINE Mokrane, ingénieur d'état en mécanique

THEME

**Caractérisation physico-chimique d'un  
multi-matériau WC -W-Ni infiltré par deux  
Bronzes industriel. Application aux outils  
imprégnés de forage**

Soutenu publiquement le **04/07/2012** devant le jury composé de :

Mr CHITROUB Mohamed	PROFESSEUR (ENP)	PRESIDENT
Mr. DEMRI Boualem	MAITRE DE CONFERENCES/A, (ENP)	RAPPORTEUR
Mr. MIROUD Djamel	MAITRE DE CONFERENCE/A (USTHB)	EXAMINATEUR
Mr. YOUSFI Hamid	MAITRE DE CONFERENCES/A, (ENP)	EXAMINATEUR
Mr. KASSER Abdelmadjid	MAITRE DE CONFERENCES/A, (ENP)	EXAMINATEUR

Année 2012

# Dédicaces

**Je dédie ce mémoire de magistère :**

**A**

**Mon très cher père et ma très chère mère**

En témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation

**A**

**Mes chères frères et sœurs**

Pour leur affection, compréhension et patience

**A**

**Ma chère femme**

Pour son aide, soutien et patience

**A**

Tous ceux qui ont une relation de proche ou de loin avec la réalisation du présent rapport.

# REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu, mon Dieu tout puissant de m'avoir aidé, et sa miséricorde et sa bénédiction qui m'ont encouragée à aboutir ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué dans le cadre d'obtention du diplôme de Magistère, sous la direction du Dr. B.DEMRI, à qui je tiens à adresser mes plus vifs remerciements pour avoir dirigé cette étude. Je lui exprime également ma sincère gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail;

Je remercie Le Professeur Mr CHITROUB Mohamed d'avoir accepté d'être le président de jury et les membres du jury Mr MIROUD Djamel, Mr YOUSFI Hamid et Mr KASSER Abdelmadjid qui me font l'honneur de juger ce modeste travail;

Je remercie également tous les professeurs qui m'ont enseigné pendant l'année théorique, sans oublier de remercie mes collègues de la Post Graduation.

Enfin, à tous ceux et celles qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail, je dis merci.

## ملخص

إن البحث عن النفط والغاز في التكوينات الصخرية في تطور مستمر أكثر وأكثر و تعمق غير متجانسة، بحيث هذه التكوينات الصخرية صلبة و كاشطة تتطلب صناعة أدوات حفر متطورة في تقدمها و زيادة طول مدة حياتها. في هذا المجال، الأدوات المخصصة تمثل حياة طويلة تحت سرعة دورانية عالية (في التوربينات)، ويبدو أنها هي الأفضل ولكن يجب تحسين سرعت التقدم. هذه الأدوات تعمل على الكشط و طحن الصخور في شكل مساحيق وتصنع إما من مصفوفة كربيد التنغستن متسلل (متكلس بالمرحلة السائلة طريقة « SILP » Sintering by Infiltration of an appropriate mixture of Loose Powders) ويهدف هذا العمل لتطوير المصفوفة (WC-W-Ni) بواسطة الأسلوب الصناعي SILP ابتداء من مزيج من مسحوق فضفاضة (بدون استعمال الضغط) ودراسة هذا المتعدد المواد المتشكل مع إبراز تأثير النسب المختلفة من النيكل والتفاعل بينها وبين المتسلل (Cu-Mn-P et Cu-Sn-Ni) تقنيات مختلفة للدراسة المتوفرة في المختبر LSGM سيتم استخدامها. نذكر على وجه الخصوص، ATD، المجهر الضوئي (المعدنغرافيا - تحليل الصورة) le MEB مقرون EDS (دراسة نقطية، ملامح التركيز والخرائط) والدراسة الميكانيكية (الصلابة HRA و الصلابة الصغرى HV0.1) وستكون المناقشات أساسا على تأثير مختلف خصائص التكوين على التطورات المجهرية التي تشمل مختلف خصائص مثل حجم الجزيئات وبنيتها، توزيعه وكذا التفاعلات المحيطة للرابط المعدني (الانحلال، نسبة التبلل، انحلال الداخلي و رد ود فعله مع المحيط الهوائي) مع معدن حشو.

كلمات المفتاحية / طريقة SILP ، مزيج من مساحيق حرة، متعدد المواد.

## Résumé

La recherche d'hydrocarbures dans des formations rocheuses de plus en plus profondes, hétérogènes, dures et abrasives demande l'élaboration d'outils de forage performants tant en avancement qu'en durée de vie. Dans ce domaine, les outils imprégnés présentant une grande longévité sous grande vitesse de rotation (sur turbine), apparaissent comme étant les meilleurs candidats sous réserve toutefois d'améliorer leur vitesse d'avancement. Ces outils travaillent par meulage en abrasif la roche sous la forme de fines poudres et sont composés soit d'une matrice en carbure de tungstène infiltrée frittée en phase liquide par le procédé d'infiltration SILP (Sintering by Infiltration of an appropriate mixture of Loose Powders) recouverte d'une croûte formée d'un mélange de diamant et de carbure de tungstène soit de segments frittés enchâssés dans la matrice.

Ce travail a pour objectif d'élaborer une matrice (WC-W-Ni) par le procédé d'infiltration industrielle SILP à partir de mélanges de poudres libres (sans compactage) et de caractériser ce multi-matériau ainsi formé en mettant en évidence l'influence des différentes proportions de nickel et sa réactivité avec les infiltrants (Cu-Mn-P et Cu-Sn-Ni).

Différentes techniques de caractérisation disponibles au niveau du laboratoire LSGM seront utilisées. Nous citons particulièrement, l'ATD, la microscopie optique (métallographie-analyse d'image), le MEB couplé à l'EDS (analyse ponctuelle, profils de concentration et cartographies) et la caractérisation mécanique (Dureté HRA et microdureté HV0.1).

Les discussions concerneront essentiellement l'effet des différents paramètres d'élaboration sur les évolutions microstructurales impliquant différents paramètres tels que la taille des particules et leur morphologie, leur distribution ainsi que les interactions locales du liant métallique (solubilité, mouillabilité, inter-dissolution et réactions avec l'atmosphère) avec le métal d'apport.

Mots clés procédé SILP, mélange de poudres libres, frittage, multi-matériau

## Summary:

The search for hydrocarbons in rock formations deeper and deeper, heterogeneous, hard and abrasive wanted to make development tools for efficient drilling both progress penetration and duration of his life. In this domain, tools impregnated offer a long service life in the high speed working (on turbine), appear to be the best candidates provided, however, to improve their speed of penetration. These tools work by abrading by grinding the rock in the form of fine powders and consist of either a matrix of sintered tungsten carbide infiltrated by the liquid-phase infiltration method SILP (Sintering by Infiltration of An Appropriate mixture of Loose Powders) covered with a crust made of a mixture of diamond and tungsten carbide is sintered or segments assembled in the matrix.

This work aims to develop a matrix (WC- W-Ni) by the method of infiltration industrial SILP from powder mixtures free (without compression) and to characterize the multi-material formed by highlighting the influence of different proportions of nickel and its reactivity with infiltrate (Cu-Mn-P et Cu-Sn-Ni).

Different characterization techniques available in the laboratory LSGM will be used. We cite in particular, the ATD, optical microscopy (metallography, image analysis), the SEM coupled with EDS (ad hoc analysis, concentration profiles and maps) and mechanical characterization (hardness HRA and microhardness HV0.1).

The discussions will mainly concern the effect of different processing parameters on the microstructural changes involving different parameters such as particle size and morphology, distribution and local interactions of the binder metal (solubility, wettability, and dissolution reactions inter- with the atmosphere) with the filler metal.

Keywords : SILP process, a mixture of loose powders, sintering, multi material

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

## Chapitre I:

I.1	Introduction	3
I.2	Le forage et les outils utilisés	4
I.3	Les différents types d'outils de forage	5
I.3.1	Les outils détruisant la roche	5
	<i>Les tricônes à molettes</i>	6
I.3.2	Les outils diamantés	6
	<i>Outils diamant naturel (Outils de type serti ou imprégné)</i>	6
	<i>Outils PDC et Outil TSP</i>	6
I.4	Conception de la matrice d'un outil de forage	8
I.4.1	Choix de l'outil	8
	<i>Les outils imprégnés</i>	10
I.4.2	Les éléments utilisés pour la fabrication des outils de forage	10
I.5	Place du procédé d'infiltration non conventionnel dans la conception d'un outil de forage	10
I.5.1	Infiltration et frittage en phase liquide	10
I.5.1.1	frittage avec phase liquide	11
I.5.1.2	L'infiltration	11
I.5.1.2.1	Techniques conventionnelles d'infiltration	12
	<i>Infiltration spontanée</i>	12
	<i>Infiltration sous pression</i>	14
I.5.2	Mécanismes d'infiltration conventionnelle	15
I.6	Le procédé d'infiltration spontanée de poudres libres	17
I.6.1	Avantages du procédé	17
I.6.2	Processus	18
I.6.3	Conditions et paramètres de l'infiltration spontanée de poudres libres	19
I.6.4	Possibilités d'amélioration de la mouillabilité	20
I.7	Approche théorique de l'infiltration spontanée de poudres libres et mécanismes de densification par frittage en phase liquide	21
I.7.1	Frittage en phase liquide	22
I.7.2	Différents stades de frittage en phase liquide	22
I.7.3	Avantage du frittage en phase liquide	23
	<i>Forces motrices du frittage (aspect théorique)</i>	24
	<i>Force motrice globale</i>	24
	<i>Force capillaire (Force motrice locale)</i>	25
	<i>Modèle à deux sphères (modèle de Headie et Cahn)</i>	25
I.7.4	Facteurs déterminants dans la densification par frittage en phase liquide	27
I.7.4.1	Facteurs de microstructure	27
	<i>Porosité</i>	27
	<i>Taille des particules dures du mélange</i>	29
	<i>Autres facteurs</i>	30
I.7.4.2	Facteurs de composition	31
	<i>Matrices WC-Ni/W-Ni</i>	31
I.7.4.3	Effet du nickel sur l'activation du frittage de W en phase solide	32
	<i>Facteurs thermodynamiques et cinétiques</i>	36
	<i>Energie surfacique</i>	36
	<i>Mouillabilité</i>	36
	<i>Ségrégation</i>	36
	<i>Capillarité</i>	37
	<i>Solubilité</i>	37
I.8	Conclusion	37

## Chapitre II

II.1	Introduction	38
II.2	Caractéristique physicochimique des poudres	39
II.2.1	Poudres de base (WC, W, Ni)	39
II.2.1.1	Compositions chimiques	41
II.2.1.2	Morphologie des poudres	42
	<i>Poudre de carbure de tungstène (WC)</i>	43
	<i>Poudre de tungstène (W)</i>	44
	<i>Poudre de nickel (Ni)</i>	45
II.2.2	Caractéristique du mélange laboratoire des poudres <i>ML (WC-20W-20Ni)</i>	45
II.3	Caractérisation physico-chimiques des Liants brute	46
II.4	Détermination de la température d'infiltration des liants Li1 et Li 2 analyse thermique différentiel (ATD)	47
II.5	Elaboration des échantillons par le procédé d'infiltration	48
II.5.1	Préparation de moule d'élaboration	48
II.5.1.1	Fours d'élaboration	51
	<i>Description de l'installation pour infiltration sous hydrogène</i>	51
	<i>Déroulement du cycle d'infiltration</i>	52
II.5.1.2	Utilisation du fondant (flux- Borax)	53
II.5.2	Opération de frittage	54
II.5.2.1	Le choix et détermination de la température de frittage	54
II.5.2.2	Cycle thermique du frittage	55
II.6	Etude métallographique des échantillons infiltrés	55
II.6.1	Polissage des échantillons	55
II.7	Caractérisation mécanique	56
II.7.1	Essais de dureté HV30	56
II.7.2	Essai de la microdureté	56
II.6.2.1	Principe de la microdureté	57
II.6.2.2	Profils de microdureté HV0.1	57
II.8	Conclusion	57

## Chapitre III

III.1	Introduction	59
III.2	Caractérisation des liants utilisés	59
III.2.1	Le liant Li1 (Cu-30Mn-3P)	60
III.2.1.1	Microstructure du liant Li1 (Cu-30Mn-3P)	60
III.2.1.2	Cartographie du liant Li1 (Cu-30Mn-3P)	61
III.2.1.3	Identification des phases par la diffraction des Rayons X	61
III.2.1.4	Micro-dureté HV0.1 des phases constituant le liant Li1 (Cu-30Mn-3P)	62
III.2.2	Le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)	63
III.2.2.1	Microstructure du liant Li 2(Cu-15Sn-5Ni) utilisé	63
III.2.2.2	Cartographie du liant Li2	64
III.2.2.3	Identification de la Diffraction des Rayons X de liant Li2(Cu-15Sn-5Ni)	64
III.2.2.4	Niveaux des Microduretés dans le sens de l'infiltration de liant Li2 infiltré	65
III.2.3	Comparatif entre les deux liants Li1 (Cu-30Mn-3P) et Li2 (Cu-15Sn-5Ni)	65
III.3	Infiltration des poudres de Base	66
III.3.1	Infiltration de la poudre de Nickel	66
III.3.1.1	Evolution de la Microstructure de l'échantillon EN1 (Ni infiltré par le liant Li1)	67
III.3.1.1.1	Effet de la dissolution du nickel sur la phase riche en Phosphore P	68
III.3.1.2	Evolution de la dissolution de Ni en présence du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)	71
III.3.1.2.1	Effet de la dissolution du nickel sur la microdureté des phases	73

<b>III.3.1.3</b>	Effet de la dissolution du nickel sur les niveaux de dureté HRA comparés des consolidés EN1 et EN2	<b>74</b>
<b>III.3.2</b>	Infiltration de la poudre de tungstène (W)	<b>75</b>
<b>III.3.2.1</b>	Caractérisation de l'échantillon EW1 [(infiltration de la poudre de (W) par le liant Li1 [Cu30Mn3P])]	<b>75</b>
<b>III.3.2.1.1</b>	Niveaux de Microdureté HV0.1 des phases de la poudre de tungstène (W) par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) dans le sens de l'infiltration.	<b>76</b>
<b>III.3.2.2</b>	Infiltration de la poudre de tungstène EW2 [poudre W infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)]	<b>77</b>
<b>III.3.2.2.1</b>	Niveaux de Microdureté HV0.1 des phases de l'échantillon (poudre de W infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)) dans le sens de l'infiltration.	<b>79</b>
<b>III.3.3</b>	Infiltration du WC	<b>80</b>
<b>III.3.3.1</b>	Infiltration du WC par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P)	<b>80</b>
<b>III.3.3.1.1</b>	Cartographie de l'échantillon EC1 (poudre de WC infiltré par le Li1)	<b>81</b>
<b>III.3.3.1.2</b>	Microdureté de la poudre EC1 (WC infiltré par le Li1 à 1030°C/20 mn)	<b>82</b>
<b>III.3.3.2</b>	Infiltration de EC2 [WC par le liant Li2 (Cu15 Sn5Ni)]	<b>83</b>
<b>III.3.3.2.1</b>	Cartographie de l'échantillon EC2 (WC infiltré par le liant Li2)	<b>84</b>
<b>III.3.3.2.2</b>	Microdureté de WC infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)	<b>85</b>
<b>III.3.3.3</b>	Effet de la composition des liants sur les niveaux de dureté de EC1 et EC2 dans les mêmes conditions d'infiltration	<b>86</b>
<b>III.4</b>	Caractérisation du mélange laboratoire ML1 et ML2 [(WC-20W-20Ni) infiltré par les Liant Li1 et Li2]	<b>86</b>
<b>III.4.1</b>	Le Mélange laboratoire ML1 [poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li1(Cu30Mn5Ni)]	<b>87</b>
<b>III.4.2</b>	Le Mélange laboratoire ML2 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)]	<b>89</b>
<b>III.4.3</b>	Dureté de l'échantillon ML1 et ML2	<b>92</b>
<b>III.5</b>	Conclusion	<b>93</b>

## Liste des figures et les tableaux

### Liste des figures :

<b>Fig. I.1</b>	Schéma illustratif d'une station de forage par percussion avec ces principaux organes dynamiques.	<b>4</b>
<b>Fig. I.2</b>	Le tricône (outil à 3 molettes), (a) avec des dents usinées dans le cône. (b) avec des picots de carbure de tungstène emmanchés en force dans des perçages à la surface du cône	<b>5</b>
<b>Fig. I.3</b>	Schéma détailler des différents composants des Outils de forage pétrolier type PDC, diamants naturels et cône	<b>7</b>
<b>Fig. I.4</b>	Outil de forage pétrolier type PDC, (A) le corps en acier, (B) la matrice en WC-Ni-Cu.	<b>7</b>
<b>Fig. I.5</b>	Les différentes techniques d'infiltration par capillarité Selon Kieffer	<b>14</b>
<b>Fig. I.6</b>	Retrait linéaire dû aux stades de frittage d'un alliage lourd W-Ni-Cu en fonction du temps.	<b>22</b>
<b>Fig. I.7</b>	Stades classiques du frittage en phase liquide d'un mélange des poudres	<b>23</b>
<b>Fig. I.8</b>	Forces motrices de densification, contrainte de frittage	<b>25</b>
<b>Fig. I.9</b>	Sphères en contact par l'intermédiaire d'un liquide	<b>26</b>
<b>Fig. I.10</b>	Effet de la capillarité (deux cas extrêmes d'angle de contact) sur la mouillabilité. (a) force répulsive, faible mouillabilité (b) force attractive, mouillabilité élevée	<b>26</b>
<b>Fig. I.11</b>	Influence du diamètre de grain moyen de carbure de tungstène sur la résistance à la compression, la dureté et la résistance à la flexion des cermets WC-Co, pour diverses teneurs en cobalt	<b>29</b>
<b>Fig. I.12</b>	Variation de la flexion en fonction du libre parcours moyen dans le cobalt	<b>31</b>
<b>Fig. I.13</b>	Angles de contact solide/liquide/vapeur définissant le sens de mouillabilité	<b>37</b>
<b>Fig. II.1</b>	Matériel utilisé pour le malaxage des poudres ; <b>(a)</b> Flacons de poudres, <b>(b)</b> Mélangeur TURBULA 3D.	<b>40</b>
<b>Fig. II.2</b>	Organigramme montrant la nomenclature de différentes Combinaisons des poudres utilisées.	<b>41</b>
<b>Fig. II.3</b>	Aspect de la poudre de WC de morphologie irrégulière	<b>42</b>
<b>Fig. II.4</b>	Spectre de diffraction de RX de la poudre de W et WC	<b>42</b>
<b>Fig. II.5</b>	Forme polygonale des particules de W observées en électron secondaire.	<b>43</b>
<b>Fig. II.6</b>	Raies caractéristiques du spectre de diffraction de RX de la poudre de W	<b>43</b>
<b>Fig. II.7</b>	Morphologies sphero-granulaire de Ni (électron secondaire), <b>(a)</b> forme sphérique lisse, <b>(b)</b> forme sphérique en 'choux fleurs'	<b>44</b>
<b>Fig. II.8</b>	Raies caractéristiques du spectre de diffraction de RX de la poudre de Nickel	<b>45</b>
<b>Fig. II.9</b>	Micrographie en MEB (électron secondaire) Montrant l'aspect particulier des particules de WC/W <sub>2</sub> C, W et le Ni du mélange <b>ML</b>	<b>45</b>
<b>Fig. II.10</b>	Spectre de diffraction de RX de mélange laboratoire ML1	<b>46</b>
<b>Fig. II.11</b>	Forme des deux liants utilisés à l'état brute de livraison. (a) Le liant Li1 en forme de barreau ; (b) Le liant Li2 en granulés.	<b>46</b>
<b>Fig. II.12</b>	Thermographes de l'analyse thermique différentielle <b>(ATD)</b> du liant Li1	<b>48</b>
<b>Fig. II.13</b>	Thermographes de l'analyse thermique différentielle <b>(ATD)</b> du liant Li2	<b>48</b>
<b>Fig. II.14</b>	Demi-moule inférieur (Galette) ; <b>(1)</b> avant le remplissage par la pate, <b>(2)</b> après le remplissage	<b>50</b>
<b>Fig. II.15</b>	le demi-moule supérieur (Funelle).	<b>50</b>
<b>Fig. II.16</b>	Détail du moule en graphite servant à l'élaboration des échantillons	<b>51</b>
<b>Fig. II.17</b>	Four à hydrogène et son installation : (A) vue d'ensemble de l'installation, (B) base de chargement, (C) cloche mobile, (D) Armoire de commande, (E) panneaux des gaz, (F) la mise du four sur la cloche fermé	<b>53</b>
<b>Fig. II.18</b>	« Flux- Borax » poudre fine blanche utilisée pour éviter l'oxydation et aider à l'infiltration	<b>54</b>
<b>Fig. II.19</b>	Emplacements des Thermocouple et le dispositif d'élaboration au four à hydrogène NEW BOREL	<b>55</b>
<b>Fig. II.20</b>	Machine de la dureté « Duromètre »	<b>57</b>
<b>Fig. II.21</b>	Machine de la microduromètre.	<b>58</b>

<b>Fig. III.1</b>	Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie du liant Li1 (Cu-30Mn-3P) montrant la répartition des éléments Cu, Mn et P (1030°C/20 mn). La phase eutectique est constituée principalement de Mn-P	<b>60</b>
<b>Fig. III.2</b>	Spectre de diffraction de RX du liante Li 1 (Cu-30Mn-3P)	<b>62</b>
<b>Fig. III.3</b>	Microdureté HV0.1 moyenne établit dans trois zones de l'échantillon du liant Li1(Cu-30Mn-3P) dans le sens vertical (infiltration)	<b>62</b>
<b>Fig. III.4</b>	Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la structure dendritique grossière du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni). Contraste clair ainsi que la répartition des éléments chimiques de la zone (a), axes en contraste sombre zone (b) et espace inter-dendritique en zone (c) dans la structure dendritique et inter-dendritique du liant Li2	<b>63</b>
<b>Fig. III.5</b>	Spectre de diffraction de Rayon X du liante Li 2 (Cu-15Sn-5Ni)	<b>64</b>
<b>Fig. III.6</b>	Microduretés HV0.1 moyenne établies dans deux zones de l'échantillon du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) (sens vertical/infiltration)	<b>65</b>
<b>Fig. III.7</b>	Dureté HRA établit dans le sens (vertical) des liants Li1 (Cu-30Mn-3P) et Li2 (Cu-15Sn-5Ni) infiltré à 1030°C/20mn	<b>66</b>
<b>Fig. III.8</b>	Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé issu de l'infiltration de la poudre de nickel par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn. Structure semblable au celle du liant Li1 après la dissolution totale de Ni	<b>67</b>
<b>Fig. III.9</b>	Profil linéaire de concentration chimique (A-B, figure III.8) établi par EDS dans la microstructure du nickel infiltré par Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn	<b>68</b>
<b>Fig. III.10</b>	Micrographie en électrons rétrodiffusés a fort grossissement montrant l'aspect cellulaire de la microstructure du consolidé de la poudre de nickel liant après une infiltration à 1030°C/20mn par le biais du liant Li1 (Cu-30Mn-3P). L'analyse ponctuelle EDS donne la proportion importante dans la phase Mn-P (A et C) ; (A) : Phase riche en Ni et/ou Mn, (B) : Phase riche en cuivre Cu, (C) : Phase riche en Mn, P et/ou Ni	<b>69</b>
<b>Fig. III.11</b>	Cartographie EDS établie au milieu de l'échantillon Ni infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P). La répartition des éléments chimiques dans la structure montre l'affinité entre les trois éléments Ni-Mn-P	<b>70</b>
<b>Fig. III.12</b>	Microduretés HV0.1 moyenne de la poudre de Nickel infiltré par le liant Li1 (Cu 30Mn3P) établie dans le sens de l'infiltration	<b>70</b>
<b>Fig. III.13</b>	Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de Ni infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20 minutes (a); Répartition des éléments chimiques dans le composé de Ni (b).	<b>71</b>
<b>Fig. III.14</b>	Profil linéaire de concentration chimique (A-D, figure III.13-(b)) établi par EDS dans la microstructure du nickel infiltré par Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn	<b>72</b>
<b>Fig. III.15</b>	Cartographie de la zone (-b- figure III.13) montrant la répartition des éléments chimiques dans la structure après une infiltration à 1030°C/20mn	<b>73</b>
<b>Fig. III.16</b>	Microduretés HV0.1 moyenne établit dans trois zones de l'échantillon Ni infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) (sens vertical/infiltration).	<b>74</b>
<b>Fig. III.17</b>	Graphe de la dureté des échantillons EN1 et EN2 issu respectivement par l'infiltration de la poudre de Nickel par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) et le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn	<b>75</b>
<b>Fig. III.18</b>	Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de W infiltrée par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20 minutes	<b>76</b>
<b>Fig. III.19</b>	Microdureté HV0.1 moyenne établi dans trois zones de l'échantillon EW1 [poudre W infiltré par le liant Li1] (sens vertical/infiltration)	<b>76</b>
<b>Fig. III.20</b>	Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de W infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20 minutes. (C) : phase riche en étain Sn, (D) : phase riche en cuivre Cu, (E) : graine de W.	<b>77</b>
<b>Fig. III.21</b>	Profil linéaire de concentration chimique (A-B, figure III.20) établi par EDS dans la microstructure du W infiltré par Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn	<b>78</b>
<b>Fig. III.22</b>	Microdureté HV0.1 moyenne établie dans trois zones de l'échantillon EW1(Poudre W infiltrée par le liant Li1) (sens vertical/infiltration).	<b>79</b>
<b>Fig. III.23</b>	Graphe de la dureté de l'échantillon des poudres des échantillons EW1 et EW2	<b>80</b>

<b>Fig. III.24</b>	Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de WC infiltrée par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C pour un temps de maintien de 20 minutes. (A) :Phase riche en cuivre, (B) : graine de WC	<b>81</b>
<b>Fig.III.25</b>	cartographie de la zone ( <b>figure III. 24</b> ) montrant la répartition des éléments chimiques dans la structure après une infiltration à 1030°C et un temps de maintien de 20 mn.	<b>82</b>
<b>Fig.III.26</b>	cartographie obtenu par de la poudre de base WC infiltré par le liant Li1(Cu-30Mn-3P)	<b>82</b>
<b>Fig.III.27</b>	Microdureté HV0.1 moyenne établie dans trois zones (sens vertical/infiltration) de l'échantillon WC infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P)	<b>82</b>
<b>Fig.III.27</b>	Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de Ni infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C pour un temps de maintien de 20 minutes (a). (C) : Phase riche en étain Sn, (D) : Graine de WC, (E) : Phase riche en Cu	<b>83</b>
<b>Fig.III.28</b>	Profil linéaire de concentration chimique (A-B, figure III.27) établi par EDS dans la microstructure du WC infiltré par le liant Li2 à 1030°C/20mn	<b>84</b>
<b>Fig. III.29</b>	Cartographie obtenu par de la poudre de base WC infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C et un temps de maintien de 20 mn	<b>85</b>
<b>Fig. III.30</b>	Microdureté HV0.1 moyenne établit dans trois zones de l'échantillon de EC2 [infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) (sens vertical/infiltration)]	<b>85</b>
<b>Fig. III.31</b>	Graphe de la dureté de l'échantillon EC1 et EC2 issu de l'infiltration de la poudres de WC respectivement par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) et Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn	<b>86</b>
<b>Fig. III.32</b>	Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé et la cartographie en EDS montrant la répartition des éléments chimiques au milieu de l'échantillon Issu de l'infiltration du mélange ML 1 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn], (a) Phase riche en Cuivre de Cu, (b) Particule de WC	<b>88</b>
<b>Fig. III.33</b>	Spectre de diffraction de RX de l'échantillon ML1 [mélange des poudres [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn]	<b>88</b>
<b>Fig. III.34</b>	Niveaux moyens de microdureté HV0.1 établi dans le sens de l'infiltration (vertical) de l'échantillon ML 1 [(WC-20W-20Ni) infiltré parle liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn]	<b>89</b>
<b>Fig. III.35</b>	Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé et cartographie en EDS montrant la répartition des éléments chimiques au milieu de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange ML2, [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn], (A) phase riche en Sn, (E) riche en Cuivre Cu	<b>90</b>
<b>Fig.III.36</b>	Spectre de diffraction de RX du mélange de poudres ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn]	<b>91</b>
<b>Fig.III.37</b>	Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé issu de l'infiltration du mélange ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn]	<b>92</b>
<b>Fig.III.38</b>	Niveaux moyens de microdureté HV0.1 établi dans le sens de l'infiltration (vertical) de l'échantillon ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C /20 mn]	<b>93</b>
<b>Fig.III.39</b>	Dureté HRA des composés ML1 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1] et ML2 [(WC-20W - 20Ni) infiltré par le liant Li2]	<b>94</b>

### **Liste des tableaux :**

<b>Tab. I.1</b>	Procédés de fabrication en métallurgie des poudres	<b>11</b>
<b>Tab. II.1</b>	Analyse élémentaire des poudres de base	<b>39</b>
<b>Tab. II.2</b>	Proportions massique du mélange laboratoire par rapport aux poudres de Base	<b>40</b>
<b>Tab. II.3</b>	Composition chimique des liants utilisés	<b>47</b>
<b>Tab. II.4</b>	Différentes propriétés de la matière et des Moules utilisés pour l'infiltration	<b>49</b>
<b>Tab. II.5</b>	Cycle d'infiltration imposé a nos échantillons.	<b>56</b>
<b>Tab. III.1</b>	Analyse effectuée par EDS des différentes zones représentatives du liant Li1 (Cu-30Mn-3P) issu de la solidification dans les mêmes conditions d'infiltration à 1030°C/20 mn.	<b>61</b>

<b>Tab. III.2</b>	Résultats de l'analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de l'échantillon issu de la solidification de liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) dans les mêmes conditions d'infiltration à 1030°C/20mn.	<b>63</b>
<b>Tab. III.3</b>	Analyse ponctuelle établit par EDS Au milieu de l'échantillon issu de l'infiltration de la poudre de base Ni par le liant Li1(Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn	<b>68</b>
<b>Tab. III.4</b>	Analyse ponctuelle établie par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration de la poudre de nickel par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn	<b>69</b>
<b>Tab. III.5</b>	Analyse ponctuelle établie par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du Nickel Ni par le liant Li2 (Cu15Sn 5Ni) à 1030°C/20mn	<b>72</b>
<b>Tab. III.6</b>	Analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon EW2 issu de l'infiltration du W par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn.	<b>78</b>
<b>Tab. III.7</b>	Analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange WC par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn	<b>81</b>
<b>Tab. III.8</b>	Analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange WC par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn	<b>84</b>
<b>Tab. III.9</b>	Analyse ponctuelle établie par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn]	<b>90</b>
<b>Tab.III.10</b>	Analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn]	<b>92</b>

### NOMENCLATURE

Nomenclature	Elaboration
<b>Li 1</b>	Le liant <b>(Cu-30Mn-3P)</b> infiltré à 1030°C/20mn
<b>Li 2</b>	Le liant <b>(Cu-15Sn-5Ni)</b> infiltré à 1030°C/20mn
<b>EN1</b>	Poudre de Nickel infiltré par le liante <b>Li1</b> à 1030°C/20mn
<b>EN2</b>	Poudre de Nickel infiltré par le liante <b>Li2</b> à 1030°C/20mn
<b>EW1</b>	Poudre de Tungstène W infiltré par le liante <b>Li1</b> à 1030°C/20mn
<b>EW2</b>	Poudre de Tungstène W infiltré par le liante <b>Li2</b> à 1030°C/20mn
<b>EC1</b>	Poudre de carbure de tungstène <b>WC</b> infiltré par le liante <b>Li1</b> à 1030°C/20mn
<b>EC2</b>	Poudre de carbure de tungstène <b>WC</b> infiltré par le liante <b>Li2</b> à 1030°C/20mn
<b>ML1</b>	Poudre de <b>(WC-20W-20Ni)</b> infiltré par le liante <b>Li1</b> à 1030°C/20mn
<b>ML2</b>	Poudre de <b>(WC-20W-20Ni)</b> infiltré par le liante <b>Li2</b> à 1030°C/20mn

## INTRODUCTION GENERALE :

Le succès des techniques de fabrication associées à la Métallurgie des Poudres réside incontestablement dans les taux de productivité à ce jour inégalés lors de la mise en forme de pièces métalliques aux géométries complexes. Ainsi pour certaines catégories de pièces, la métallurgie des poudres se place de plus en plus comme une alternative de qualité à d'autres procédés plus classiques tels que le moulage, le forgeage et l'usinage. En éliminant les reprises d'usinage, la Métallurgie des Poudres permet de réaliser des économies substantielles. Ce procédé de fabrication permet également l'élaboration et la mise en œuvre de nouveaux matériaux avec des propriétés physico-chimiques améliorées grâce aux différents mélanges de poudres qu'il est possible de combiner.

Les propriétés de service dans le domaine du forage pétrolier nécessitent la mise au point de nouveaux matériaux, plus performant, possédant une très grande résistance à l'usure et à l'érosion (compromis dureté-ténacité). Les carbures cémentés sont les mieux placés pour satisfaire à ces exigences.

Le potentiel d'exploitation qu'offre le procédé d'infiltration non conventionnel de poudres libres est inégalé à ce jour, malgré l'émergence des nouveaux procédés combinant les techniques d'usinage de l'acier, la projection thermique, le rechargement dur et le brasage.

Les éléments utilisés pour la fabrication des parties actives des outils de forage (notre référence) sont généralement fabriqués à partir de mélanges de poudres libres (matrice) à base de WC/W-Ni. La présence de ces éléments dans le composite consolidé par infiltration spontanée lui confère une résistance à l'érosion et à l'abrasion considérables. Ce procédé d'infiltration offre une grande possibilité de formes grâce au moulage. Il permet en outre d'avoir une densité d'éléments de coupe et de renforts très élevée.

Ce procédé fait intervenir la capacité d'un liquide métallique à infiltrer parfaitement un mélange de poudres. *Le choix du couple poudre-liant reste néanmoins tributaire d'une adaptation permanente et continue pour atteindre une densification totale du consolidé.*

Ce travail a pour objectif d'élaborer des composites à partir de mélange de poudres libres (sans compactage) par le procédé d'infiltration industriel (SILP), en utilisant deux bronzes industriels comme infiltrant (Cu-Mn-P et Cu-Sn-Ni). Afin de mettre en évidence le comportement du mélange de référence WC/W<sub>2</sub>C-W-Ni avec ces deux liants, dans les

conditions d'infiltration, nous aborderons la partie expérimentale par l'étude de la consolidation des poudres de base WC/W<sub>2</sub>C, W et Ni.

Nous aborderons cette étude, à travers le *chapitre* I par les notions théoriques nécessaires à la description du comportement du matériau granulaire au cours de la densification en phase liquide par infiltration. Nous donnerons une définition plus précise du frittage, en distinguant les différents mécanismes de transport de matière qui conduisent à la consolidation thermique d'un matériau granulaire.

Dans le *Chapitre* II nous exposons les techniques expérimentales utilisées dans nos investigations. Il s'agit, de la caractérisation des poudres et l'élaboration des échantillons (poudres de base et des mélanges) qui serviront à notre étude, en respectant les conditions de frittage imposées à l'échelle industriel (infiltration). Nous passerons en revue toutes les techniques utilisées pour la caractérisation microstructurale et mécanique suivant les normes des essais et d'analyse en vigueur. Nous citons particulièrement, l'ATD, le MEB couplé à l'EDS (analyse ponctuelle, profils de concentration et cartographies) et la caractérisation mécanique (Dureté HRA et microdureté HV0.1).

Le *Chapitre* III sera consacré à la synthèse des résultats obtenus. Il s'agit de comprendre les phénomènes impliqués la densification par infiltration des poudres de base Ni, W, WC/W<sub>2</sub>C. Un volet non négligeable sera consacré à l'étude des composés ML1 et ML2 (mélange WC-W-Ni) et infiltré respectivement par les liants Li1 et Li2.

Les discussions concerneront essentiellement l'effet des différents paramètres d'élaboration sur les évolutions microstructurales impliquant différents paramètres tels que la taille des particules et leur morphologie, leur distribution ainsi que les interactions locales du liant métallique (mouillabilité, inter-dissolution et réactions avec l'atmosphère) avec les liants.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion qui rassemble les points forts de notre étude et ouvre de nouvelles perspectives. Des annexes placées à la fin du manuscrit rassemblent les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du programme mais non présentés dans le corps du manuscrit.

# CHAPITRE I

# Chapitre I

## Etude Bibliographique

### I.1 Introduction :

La récupération des ressources naturelles de la croûte terrestre est une activité économique importante dans laquelle les multi-matériaux, particulièrement les carbures cémentés (généralement WC fritté en phase liquide avec un métal de transition (Co, Ni, Fe)), jouent un rôle crucial.

Le forage Rotary est universellement utilisé depuis la mise au point au début du siècle dernier en utilisant la combinaison d'un outil rotatif et l'injection contenue de boue [1]. Profitant des améliorations apportées sur la conception (aspect hydraulique et mécanique), le procédé d'élaboration (infiltration) et la recherche de nouveaux matériaux constituant, les outils diamantés trouvent de plus en plus des applications sévères aussi bien en prospection (carottage des gisements) qu'en exploitation (production).

Pour mettre en évidence dans ce contexte technologique pur, l'apport du procédé d'infiltration et la maîtrise des combinaisons des mélanges de poudres-liants métalliques sur le progrès dans le domaine du forage, nous allons essayer de répondre, à travers cette synthèse bibliographique, aux questions suivantes:

1. Quel est le lien entre le forage et les outils utilisés?
2. Quels sont les types d'outils utilisés?
3. Quel sont les paramètres nécessaires pour la conception d'un outil de forage?
4. Quels sont les éléments utilisés pour la fabrication des têtes actives des outils de forage?
5. Quelle est la place du procédé d'infiltration non conventionnel dans cette conception?
6. Quels sont les mécanismes qui interviennent dans la densification par infiltration des mélanges de poudres libres pour former la matrice en multi-matériaux WC-W-Ni?
7. Pouvons-nous identifier ces mécanismes par rapport à ceux intervenant dans le frittage classique en phase liquide?
8. Quel est l'effet des additions de certains éléments sur les propriétés des matrices constituant la tête active de l'outil?

## I.2 Le forage et les outils utilisés :

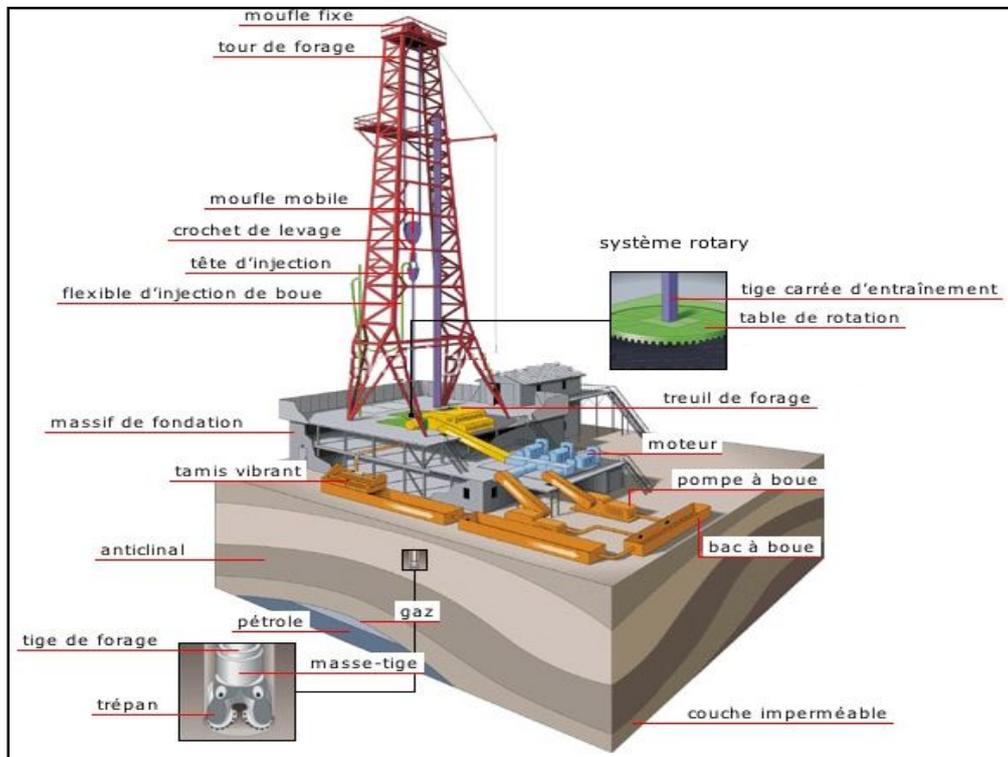
Les techniques d'exploitation pétrolières (minières) recouvrent un ensemble de spécialités qui peuvent être regroupées dans trois activités principales, à savoir : le gisement, le forage et la production. Ces activités font appel à de nombreux spécialistes des sociétés opératrices, de service ou aux fournisseurs de matériels auxquels manque souvent une information globale sur l'ensemble de ces techniques [1].

On classe les forages en trois types:

- Forage par rotation (rodage)
- Forage par percussion (battage)
- Forage souterrain de plateures.

### *Le principe du forage Rotary [1]:*

La méthode Rotary consiste à utiliser des trépan à dents type tricône ou des trépan monoblocs comme les outils diamant ou PDC. L'avantage de cette technique est de pouvoir injecter un fluide au niveau de l'outil destructif de la formation pour emporter les débris hors du trou grâce au courant ascensionnel de ce fluide vers la surface.



**Fig. I. 1:** Schéma illustratif d'une station de forage par percussion avec ses principaux organes dynamiques.

### I.3 Les différents types d'outils de forage :

**Les outils de forage et leur matrice:** le choix s'articule essentiellement sur la nature du sol à forer et le type d'activités utilisées. On peut utiliser :

- des outils détruisant la roche
- des outils de carottage

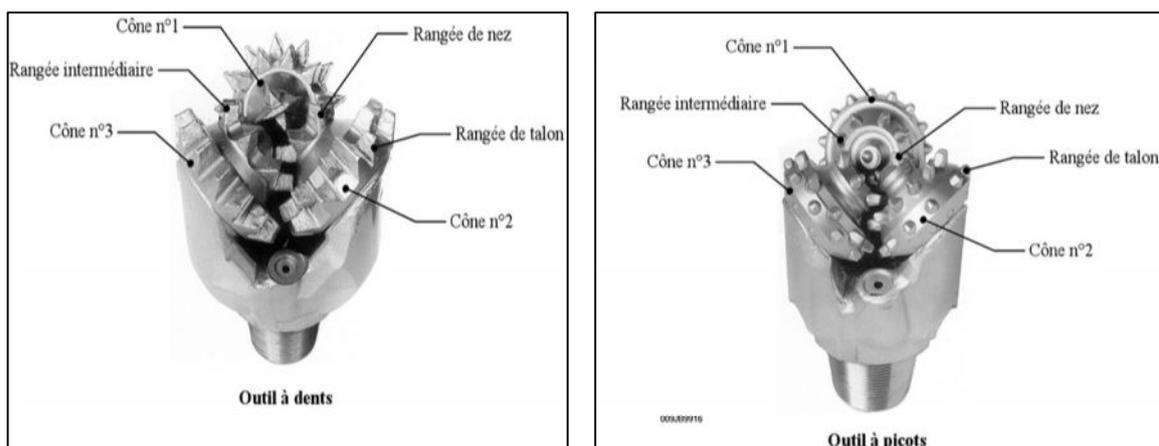
#### I.3.1 Les outils détruisant la roche :

Deux genres d'outils sont communément utilisés, à savoir les outils à molettes et les outils diamant.

##### *Les tricônes à molettes :*

Le tricône (outil à 3 molettes) est le plus utilisé. Les éléments de coupe font partie de la molette; ce sont : des dents usinées dans le cône ou des picots de carbure de tungstène emmanchés en force dans des perçages à la surface du cône. Ces outils ont permis d'améliorer les performances de forage dans les formations dures.

Les picots de carbure et les paliers de friction ont permis d'appliquer des poids de plus en plus importants sur l'outil et d'augmenter la durée de vie des outils dans les formations dures. La durée de vie de ces outils est pratiquement trois fois plus longue que celle des outils à dents et à roulements à rouleaux.



**Fig. I.2:** Le tricône (outil à 3 molettes), (a) avec des dents usinées dans le cône.  
(b) Avec des picots de carbure de tungstène emmanchés en force dans des perçages à la surface du cône [2]

### ***1.3.2 Les outils diamantés [1] :***

Les outils diamantés sont de trois types :

- à diamant naturels
- à taillants PDC (Polycristalline Diamand Compact)
- à taillants TSP (diamants polycristallins thermostables)

Ces trois type sont spécifiques par la nature des éléments de coupe qui détruisent la roche de manière mécaniquement différente : le diamant naturel abrase la roche et travaille comme une macro meule, les diamants polycristallins cisailent la roche en découpant des copeaux comme un outil de tournage des métaux. La forme de tous ces outils de forage est monobloc ce qui leur confère une certaine solidité.

***Outils diamant naturel (Outils de type serti ou imprégné) [1] :*** Pour les formations dures, la taille, le type et la quantité de diamants pour un outil donné dépendent de la vitesse d'avancement prévue, de la taille des déblais et de l'homogénéité de la formation à forer. Pour les formations plus tendres des diamants plus grands sont utilisés pour arracher un volume de roche plus gros, et avoir plus d'espace pour le passage des déblais (Figure I.3).

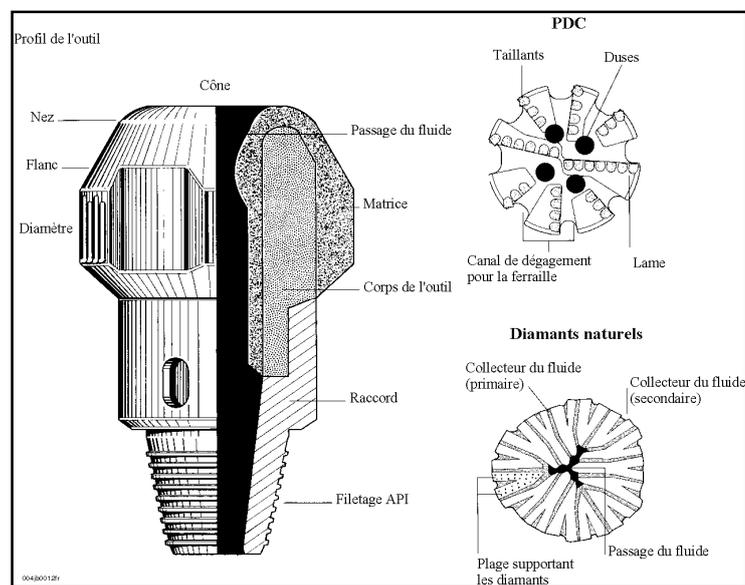
***Outils PDC et Outil TSP [1] :*** Les outils à pastilles de diamants polycristallins existent soit avec corps en acier, soit avec matrice. Les corps en acier sont usinés puis recouverts de carbure de tungstène par une technique de rechargement (hardfacing) pour limiter l'érosion. Les corps en matrice sont fabriqués par le procédé d'infiltration à partir des mêmes mélanges de poudres (base carbure de tungstène) et liants utilisés dans la fabrication des outils aux diamants naturels.

L'inconvénient majeur des PDC est de ne pas supporter des températures au-delà de 800 C (phénomène de graphitisation du diamant synthétique). Ceci interdit de les enchâsser dans une matrice carbure comme les diamants naturels. Il faut donc les fixer sur la matrice par brasure dans des logements prévus au moulage. Dans le cas des corps aciers, les pastilles PDC sont également brasées sur les plots cylindriques qui seront ensuite sertis dans des perçages.

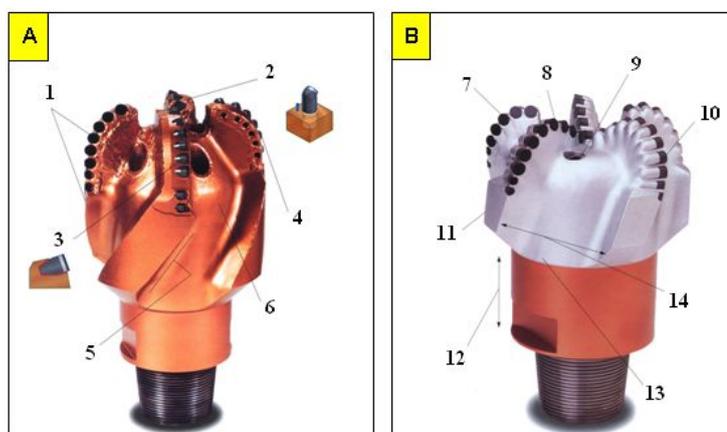
Le développement de ces produits élargi se cesse les applications des outils PDC, la fourchette de dureté des formations adaptées situe entre mi-dur à tendre. Les limitations qui peuvent apparaître sont la résistance au terrain abrasif et l'efficacité hydraulique pour le nettoyage des pastilles PDC.

L'outil de forage type PDC (Polycristalline Diamond Compact) matrice est constitué d'un ensemble de deux parties ; le corps et la matrice (Figure I.3 et Figure I.4):

- **la matrice** : elle est constituée d'un alliage à base de carbure de tungstène, de nickel et de cuivre ayant un point de fusion suffisamment bas pour ne pas endommager les diamants. Elle est obtenue par moulage. Les diamants peuvent être enchâssés, brasés ou en imprégnation ;
- **le corps en acier** : il est réalisé d'une seule pièce (le filetage est taillé directement sur le corps), L'usinage, contrôlé par ordinateur, permet d'obtenir une plus grande précision et des formes plus répétitives que par moulage, mais moins complexes.



**Fig. I.3:** schéma détaillé des différents composants des outils de forage pétrolier type PDC, diamants naturels et cône [2].



**Fig.I.4:** Outil de forage pétrolier type PDC, (A) le corps en acier, (B) la matrice en WC-Ni-Cu [2].

### **Annotation :**

- 1 - *Strata coat II offre une résistance face à Bard fiables à l'érosion et améliore la rétention Gage*
- 2 - *Cinq axes de fraisage CNC pour les emplacements coupe exacte et ajustement serré de précision.*
- 3 - *coupeurs de propriété permet de régler coupe plus dense.*
- 4 - *Griffe et les coupeurs de griffes disponibles pour améliorer la durabilité.*
- 5 - *la conception Gage spirale augmente le contact paroi périphérique et améliore la résistance tourbillon.*
- 6 - *revêtement anti Balling améliore le nettoyage par inversion de charge cationique.*
- 7 - *la technologie exclusive dont la griffe cutter et coupe griffe anneau*
- 8 - *avancée des processus de collage coupe-à-corps et les procédures d'inspection.*
- 9 - *Fiable, propriétaires interchangeables systèmes tuyère.*
- 10 - *lames spiralées et les plaquettes Gage d'améliorer le transport des boutures et la résistance tourbillon*
- 11 - *lisse, à faible coussinets Gage couple améliorer la résistance à tourbillon. Carbure de protection peut être Renforcée avec le diamant*
- 12 - *longueur de la tige réduit pour le contrôle directionnel amélioré.*
- 13 - *bits matrice est moulé et coulé à partir de carbure de tungstène résistant à l'érosion.*
- 14 - *Breveté pleine fentes à rebuts communiqué améliorer le nettoyage.*

Contrairement au PDC, les TSP (diamants poly cristallins thermostables) ont subi un traitement pour éliminer les éléments incompatibles d'un point de vue dilatation thermique, ils pourront donc supporter les températures de fabrications d'une matrice carbure. Leur forme est triangulaire. Leur utilisation est souvent associée à l'action de diamants naturels

## **I.4 Conception de la matrice d'un outil de forage:**

### **I.4.1 Choix de l'outil :**

En raison de la grande variété de la dureté des formations et de la très grande variété des types d'outils, il n'est pas facile de choisir le meilleur outil pour le terrain que l'on traverse. Il est donc impératif d'avoir une vision claire sur le profil géologique. L'étape du forage d'exploration du terrain est un facteur inconnu et les variations adaptées parfaitement l'outil à la roche. Le géologue est en effet qualifié pour interpréter tout changement de terrain (description lithologique) et prévoir la nature et l'épaisseur de la nouvelle formation [1].

Les paramètres d'utilisation des outils de forage dépendent de sa conception ils sont soit mécaniques soit hydrauliques. Il est évident que pour détruire des roches ayant de telles différences de *forabilité*, on utilisera des outils qui travaillent selon des principes différents.

La matrice d'un outil diamanté doit avoir elle même une résistance à l'abrasion élevée ainsi qu'une résistance à l'érosion exercées par les particules de roches évacuées. Elle doit contenir un constituant très dur, tel que le WC (et le W<sub>2</sub>C dans le cas du mélange quasi-eutectique) la résistance est d'autant plus élevée que chaque particule de WC est capable d'exercer une résistance à l'abrasion (poudre de taille importante). Trois types de matrice sont utilisées soit

pour travailler indépendamment, soit en formant un matériau multi-constitué ou un multi-matériau. Ces matrices sont consolidées par infiltration pour former soit des alliages lourds type W-Ni, soit des cermets type WC-Ni, ou une combinaison de deux composés durs (WC/W<sub>2</sub>C et W) alliés au nickel.

Pour un compromis entre la dureté et la résilience de la matrice des multi-matériaux sont élaborés en un seul bloc suivant deux à trois couches dans le profil de la tête active de l'outil.

La couche extérieure peut être un cermet et combiner les propriétés typiques favorables des deux phases. En général, la phase céramique confère au cermet la dureté, le caractère réfractaire et la résistance à la corrosion, tandis que la phase métallique apporte la ténacité et l'aptitude à la déformation plastique. Les cermets combinent ces propriétés selon la distribution des phases, mais aussi selon la nature de liaison qui s'établit entre elles. La métallurgie des poudres est pratiquement la seule voie d'élaboration des cermets et notamment par le frittage en présence de phase liquide.

Pour éviter la graphitisation du diamant, des éléments tels que, le tungstène, molybdène, titane et le vanadium sont utilisés. La création des conditions favorable permet la formation d'une interface entre le diamant et la matrice (formation des carbures VC, WC, Mo C, TiC...). La présence de W nécessite une température de frittage élevée. La présence de Ni à l'état liquide est nécessaire pour la diminuer. En outre l'addition de Cu au Ni forment une phase liquide, comme dans le cas des alliages lourds (W-Ni-Cu) permet de faire descendre la température du cycle considérablement. Les alliages Cu-Ni ont des T<sub>l</sub> comprise entre 1083°C et 1455°C respectivement, T<sub>f</sub> du Cu et de Ni, mais possèdent une mouillabilité faible au diamant. L'utilisation d'alliage Cu -Sn, sont pour cette raison utilisés, pour permette de dissoudre le Ni et augmente la mouillabilité d'un alliage Cu-Sn-Ni, contenant 14% Sn et 20% Ni, à savoir, la température de liquides. La température de liquide d'un alliage Cu- Sn (14%) correspond à 892°C, la température d'infiltration ≈ 1150°C [3, 4].

Le point de fusion du liant se situe entre 400 et 1 400°C selon sa composition et varie selon la dureté de la matrice que l'on veut obtenir. La température ne doit pas excéder la température de début de graphitisation du diamant naturel (il se transforme superficiellement en graphite à 1450°C). Les profils de base d'outils correspondent à la forme la mieux adaptée à un cas spécifique est un compromis pratique entre la durée de vie maximale de l'outil et la vitesse d'avancement maximale [1].

### ***Les outils imprégnés :***

*Ils sont* très utilisés en mines et sont spécifiques par le fait que les diamants ne sont plus sertis dans la matrice. La concrétion diamantée est un ensemble constitué d'un mélange de poudre à base de carbure de tungstène et de diamants de très petites tailles et d'un liant métallique. Les diamants sont répartis dans la masse sur une épaisseur de 5 à 10 mm. Lors du travail de l'outil, les diamants usés se déchaussent mais laissent apparaître d'autres couches de diamants.

#### **I.4.2 Les éléments utilisés pour la fabrication des outils de forage :**

Les éléments utilisés pour la fabrication des outils de forage sont soit à base de WC ou W car ils présentent les avantages suivants sur le corps en acier :

- L'alliage est plus résistant à l'érosion et à l'abrasion que l'acier.
- Tous les types de diamants peuvent être montés sur ce type de matrice.
- Ils offrent une plus grande possibilité de formes grâce au moulage.
- Les corps en acier ne permettent pas d'avoir une densité d'éléments de coupe et de renforts très élevée.

#### **I.5 Place du procédé d'infiltration non conventionnel dans la conception d'un outil de forage :**

Pour comprendre les phénomènes intervenant dans le processus de densification par infiltration, nous devons les situer par rapport aux phénomènes intervenant en phase liquide, à savoir, ceux relatifs au frittage en phase liquide largement traitées dans la bibliographie.

Le tableau **I.1** regroupe d'une façon sommaire les différents procédés dans l'industrie de la métallurgie des poudres. L'infiltration, telle qu'elle est définie dans cet organigramme, correspond à une étape post-formage, nécessaire pour améliorer la densité d'un corps poreux (comprimé ou pré-fritté). Ce schéma général est très représentatif pour l'essentiel du tonnage annuel produit et correspond plutôt aux produits réalisés par les techniques conventionnelles. Il ne met pas en évidence la place des procédés non conventionnels comme l'infiltration spontanée de poudres libres très utilisée dans les manufactures des outils de forage (pétrolier et minier).

**Tableau I.1.** Procédés de fabrication en métallurgie des poudres [5].

ETAPE	A FROID	A CHAUD
<b>FORMAGE</b>	<b>COMPACTAGE</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ isostatique</li> <li>▪ injection</li> </ul>	<b>COMPACTAGE</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ isostatique</li> <li>▪ extrusion</li> </ul>
<b>MELANGE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Poudre élémentaire ou préalliée ;</li> <li>▪ Additifs (lubrifiants, graphite, etc.).</li> </ul>	
<b>FRITTAGE</b>	Sous vide ou atmosphérique	Pas de frittage
<b>ETAPES OPTIONNELLES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Re-compression</li> <li>▪ post-frittage</li> <li>▪ forgeage</li> <li>▪ <b>infiltration</b></li> </ul>	
<b>FINITION</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ traitement thermique</li> <li>▪ calibrage</li> <li>▪ usinage</li> </ul>	

### I.5.1. Infiltration et frittage en phase liquide :

**I.5.1.1 Le frittage avec phase liquide :** (*de l'anglais Liquid Phase Sintering ou LPS*) c'est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de poudres ayant au moins deux constituants : l'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage, permettant ainsi la présence d'une phase liquide qui assure la densification du matériau.

Ce procédé est utilisé depuis le début du XXème siècle pour élaborer les "alliages lourds" W-Ni, W-Ni-Cu, W-Ni-Fe. En comparaison avec le frittage en phase solide, les mécanismes du frittage avec phase liquide paraissent relativement simples, l'écoulement du liquide par capillarité assurant l'élimination de la porosité.

Les principes du frittage en phase liquide ont été formulés en 1938 par Price et al. [6] dans une étude du frittage des pseudo-alliages W-Ni-Cu. Des études ultérieures furent réalisées pour améliorer la compréhension des mécanismes de ce mode de frittage mais ce n'est qu'en 1959 que Kingery [7] présenta la première approche quantitative des mécanismes, ouvrant la voie à une orientation plus théorique des recherches.

- **Identification des mécanismes :** Les mécanismes mis en jeu sont encore loin d'être parfaitement compris, les systèmes se révélant en fait très complexes : au moins deux phases et deux constituants, des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement du liquide par capillarité, de réarrangement des grains solides et d'élimination

de la porosité dans un milieu triphasé de géométrie aléatoire. Nous verrons que les phénomènes sont en général décrits à partir de trois grandes étapes, comportant chacune des mécanismes multiples.

- **Choix des nuances** : Les applications industrielles du frittage avec phase liquide et de ses différentes variantes comme le frittage avec phase liquide transitoire sont nombreuses : alliages lourds, carbures "cémentés" et de nombreuses céramiques [6]. La température de frittage peut être très inférieure à la température de fusion des composants les plus réfractaires et constitue le premier intérêt de cette méthode d'élaboration, notamment pour élaborer des matériaux denses à base de tungstène.

**I.5.1.2 L'infiltration**: Le mécanisme de ce procédé est semblable au frittage en phase liquide, dans lequel l'un des constituants de la poudre fond et se disperse dans tout le compacté. Les pores sont remplis par le retrait volumique et le réarrangement des grains. Durant l'infiltration, le liquide (métal en fusion de composition différente du corps poreux) vient de l'extérieur pour remplir sous l'effet *forces capillaires*, le système de pores interconnectés du corps poreux. La réduction de l'énergie totale du système est pré requise pendant l'infiltration [8, 3].

#### **I.5.1.2.1 Techniques conventionnelles d'infiltration :**

Différents procédés de frittage en phase liquide de matériaux multiphasés sont développés dans l'industrie pour réaliser des outils de coupe. Le procédé d'infiltration occupe une place importante permettant de produire des éléments avec une densité élevée et un minimum de changement dimensionnel. Il consiste à infiltrer soit un corps poreux (opération en poste-formage) soit un mélange de poudres libres (formage directe) avec un infiltrant liquide adéquat. Plusieurs techniques ont été développées.

Plusieurs techniques d'infiltration furent utilisées tout au long des processus de développement de la technologie d'infiltration cependant, selon le système concerné et les caractéristiques de qualité du produit, des outils, des dispositifs, ou du type de moulages utilisés peut nous amener à choisir l'une ou l'autre technique [9].

##### **I.5.1.1.1 Infiltration spontanée [10] :**

**Infiltration par immersion partielle** : le corps squelettique est en partie immergé dans un bain de métal en fusion contenu dans un creuset (**fig. I. 5-a**). Le liquide est aspiré et s'élève dans le matériau compacté sous l'action des forces capillaires. Cette montée de fluide expulse les

gaz contenus dans les pores. Le bain peut être dosé pour remplir exactement le volume occupé par les pores dans le solide.

**Infiltration par immersion totale :** le squelette est complètement immergé dans le métal liquide (**fig. I. 5-b**). La pénétration du liquide se produit de tous les côtés vers le cœur du matériau.

Pour éviter l'emprisonnement des gaz dans le corps infiltré, cette immersion doit être effectuée lentement ou par étapes. Cette infiltration peut être réalisée sous vide pour faciliter le dégazage.

**Infiltration par contact :** l'infiltrant est initialement placé en contact avec le matériau à infiltrer. Après la fusion de l'infiltrant, un film de liquide se forme et pénètre les pores. Si l'infiltrant est placé au dessus du corps squelettique (**fig. I. 5-c**), la tension superficielle peut répandre le film au-dessus de toutes les faces du squelette avant que la pénétration vers l'intérieur ne se produise.

L'évacuation des gaz contenus dans les pores est facilitée en mettant l'infiltrant sous le squelette ou sous vide. La quantité exacte du métal infiltrant pour remplir les pores peut être calculée, de ce fait on doit utiliser un réservoir contenant le métal liquide. Cette méthode est une adaptation de frittage classique en phase liquide.

**Infiltration sous gravité :** dans cette méthode, des forces capillaires sont augmentées par la pression externe due à la présence d'un réservoir contenant l'infiltrant en fusion au-dessus du matériau à infiltrer qui à son tour est contenu dans un moule.

La force auxiliaire est une fonction de la quantité du liquide contenue dans le réservoir ; si cette quantité est assez importante, plusieurs pièces peuvent être infiltrées en même temps.

La séparation du produit infiltré de l'infiltrant est parfois nécessaire pour éviter la présence d'une quantité de flux assez importante. Cette séparation peut être soit en graphite, soit une couche de poudres assez grossière, ou un feutre pour faciliter la canalisation et le passage du métal liquide.

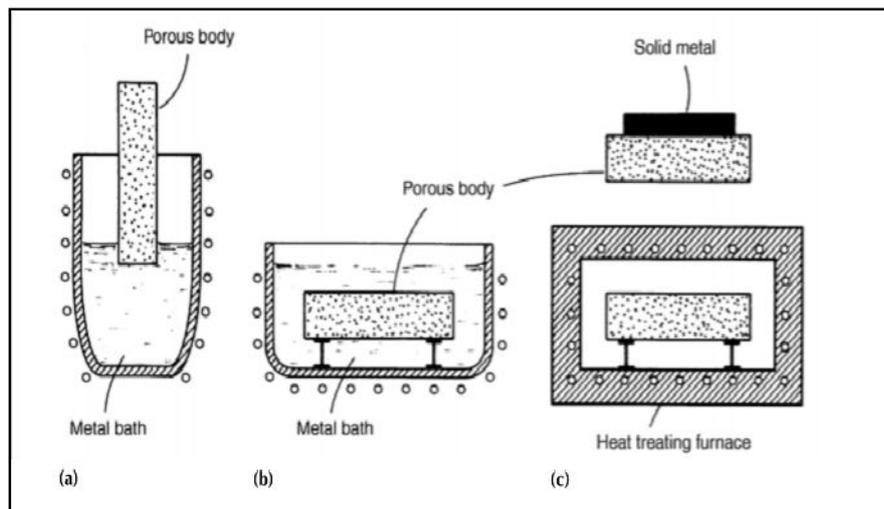
Si cette séparation a la même composition chimique que le matériau à infiltrer, le liquide peut dissoudre une partie de celle-ci et devenir partiellement saturé en élément d'alliage, de ce fait il empêche l'érosion extérieure du produit infiltré. Ce procédé convient à la production de pièces de précision comme les lames de turbine [11].

### I.5.1.2. Infiltration sous pression [10, 12]:

Quand les forces capillaires sont insuffisantes en raison d'une mauvaise mouillabilité, de la taille et de la distribution peu convenable de pores, ou de la grande viscosité du liquide, le corps solide peut être infiltré par le métal en fusion uniquement avec l'aide d'une force externe considérable. Cette force peut être assurée par un gaz ou un liquide pressurisé, ou un piston et doit exercer une pression sur le métal liquide.

L'infiltrant en fusion peut être injecté sur n'importe quel côté du matériau à infiltrer, bien que le dessus ou le bas sont habituellement les surfaces de contact les plus utilisées. Le métal liquide doit être contenu dans un récipient à pression approprié avant et pendant l'imprégnation.

Cette méthode s'applique aux systèmes dans lesquels l'infiltrant en fusion se solidifie avant que la pénétration soit complète, en raison des changements de la composition causés par la diffusion.



**Figure I. 5** : les différentes techniques d'infiltration par capillarité Selon Kieffer [13].

Le Tableau I.2 regroupe quelques exemples de systèmes réalisés par les différentes techniques d'infiltration. Nous l'avons établi à partir de quelques références bibliographiques (ANNEXE (I.1) [10].

Les paramètres traités dans ces références concernent essentiellement trois axes :

- l'étude de l'évolution de la microstructure ;
- l'effet des paramètres physiques des poudres (répartition granulométrique, taille,

densités, etc.) sur la densification ;

- l'effet du cycle d'infiltration (température, temps et atmosphère) ;
- l'étude des mécanismes de densification : mouillabilité, force capillaire, effet chimique du liant, etc.

### **I.5.2. Mécanismes d'infiltration conventionnelle :**

Les principes de base et les mécanismes d'infiltration conventionnelle ont été établis et discutés dans la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. La synthèse de l'infiltration conventionnelle est établie à partir des études de référence des auteurs suivants: K. A. Semlak et al.[14], P. Schwarzkopf [15], W.D. Jones[16], A.J. Sheler [17]et C.G. Goetzl[18, 10].

La vitesse de l'infiltration est liée à la loi de Poiseuille qui définit le débit ou l'élévation d'un liquide dans un tube en verre [14]. Cette loi a été confirmée pour les premières étapes de l'infiltration pour un certain nombre de systèmes.

Cependant, les formes irrégulières des réseaux de pores (ce ne sont pas des tubes rectilignes) ont rendu la comparaison avec les tubes capillaires droits du modèle presque impossible.

En outre, pour un certain nombre de systèmes métalliques, la pénétration est suivie d'une deuxième étape, à savoir la réactivité avec le corps solide poreux.

L'infiltration réussie exige que l'énergie libre surfacique du système après infiltration soit inférieure à celle d'avant. Cette énergie doit inclure les énergies libres surfaciques des phases solides et liquides aussi bien que l'énergie interfaciale solide/liquide. Cette relation est exprimée par (voir frittage en phase liquide):

$$\gamma (sg) = \gamma (sl) + \gamma (lg) \cos \theta \quad [I.1]$$

Avec  $\gamma(sl)$  énergie de surface solide-liquide,  $\gamma(sl)$  et  $\gamma(lg)$  sont les énergies libres surfaciques respectives du solide et du liquide ;  $\theta$  correspond à l'angle de contact ou de mouillage.

***Un faible angle de contact est essentiel pour l'infiltration :*** La vitesse et la profondeur de l'infiltration du corps infiltré, comme nous le verrons plus loin, peuvent être améliorées en abaissant l'angle de contact avec l'utilisation des détergents [3, 19].

Avec un angle de contact suffisamment petit, les tensions superficielles vont diminuer, ce qui favorise l'étalement (mouillabilité) du métal liquide sur les faces extérieures du corps poreux. Les forces capillaires interviennent à ce stade pour tirer le métal liquide à l'intérieur.

Une bonne infiltration implique l'optimisation de certains paramètres. Nous discuterons dans ce qui suit l'effet des plus importants [20, 10].

**Le squelette** : la matrice de poudre compactée (squelette) doit maintenir son réseau de particules ou de grains à l'état solide tout au long du processus d'infiltration. Il devrait fournir un système de pores interconnectés et des canaux d'une certaine taille afin de faciliter l'action de la capillarité. Les pores fermés pouvant entraver le passage du liquide, doivent être évités dans la plupart des cas.

**Infiltrant** : il doit avoir une température de fusion plus basse que celle du squelette. Une fluidité élevée du liquide est souhaitable. Les caractéristiques de la dilatation thermique de l'infiltrant peut affecter éventuellement les propriétés mécaniques du corps infiltré. Si la couche de l'infiltrant qui entoure le corps solide se dilate pendant la solidification rapide, la résistance du produit fini peut être réduite; l'inverse peut être observé si la couche de l'infiltrant se contracte durant le refroidissement. Ce phénomène a été observé pour le fer infiltré avec le cuivre et le bismuth, respectivement [21].

**Compatibilité de système** : l'infiltrant liquide idéal devrait avoir un angle de contact proche du zéro. Les réactions solide-liquide doivent être minimisées.

Quelques systèmes de métaux réfractaires remplissent cette condition. Si les produits de réaction formés pendant l'infiltration (des composés intermétalliques, eutectiques ou des solutions solides) occupent un certain volume qui est égal ou plus grand que le volume initial (squelette et infiltrant), la pénétration du liquide est arrêtée avant qu'elle ne soit accomplie [8, 10] On observe le même phénomène, si les produits de réaction sont dissous dans la phase liquide ce qui rend l'infiltrant moins fluide (plus visqueux). Dans un cas ou dans l'autre, l'infiltrant reste à l'extérieur du compacté et la densification n'est pas réalisée (les pores restent vides).

**Solubilité** : dans le cas où la formation de solution solide entre les composants est minimale à de basses températures et les conditions d'équilibre à la température d'infiltration conduisent à une dissolution minimale du squelette solide; les effets de la solubilité sont généralement avantageux. Dans ce cas une température plus basse suffit largement pour assurer une bonne

infiltration. Elle peut être légèrement au-dessus du liquidus de l'alliage infiltrant. Des liens intenses aux interfaces entre les deux phases sont formés et une bonne densification est obtenue. Si l'infiltrant dissout beaucoup plus d'éléments du squelette, la vitesse d'infiltration peut être abaissée et un temps plus long est nécessaire pour que la pénétration soit achevée. En outre, au contact, l'infiltrant liquide peut éroder la surface extérieure du corps. La présaturation de l'infiltrant avec les éléments métalliques du squelette peut remédier à ce problème. Le système cuivre-fer est un exemple typique. Quand la solubilité du solide dans le liquide est élevée, elle entraînera une détérioration de la stabilité du compacté. ***dans ce cas un réseau de pores plus grands et un temps d'infiltration plus court sont préconisés.***

***Microstructure :*** l'intégrité structurale du corps infiltré est intimement liée à la microstructure. Si l'angle de dièdre à l'intersection entre deux grains et de la phase liquide est proche du zéro, le métal liquide tend à pénétrer le long du joint de grain. C'est l'exemple du système d'alliage W-Ni-Cu. Pendant l'étape de pénétration de l'infiltrant (alliage de nickel-cuivre), les pores fermés peuvent se remplir. Ce mécanisme peut détruire les contacts entre les grains de tungstène et entraîne une perte de cohésion du squelette.

En conséquence, l'expansion de volume peut se produire pendant l'infiltration alors que certains des pores originaux restent non remplis. De nouveaux pores peuvent également être produits par le réarrangement des particules ou par les réactions entre les phases liquide-solides [22].

***Infiltration sous vide :*** L'infiltration capillaire peut être améliorée sous vide. Les impuretés volatiles sont plus aisément évacuées de l'infiltrant et de la surface libre du solide. En raison de sa pression de vapeur élevée pouvant provoquer une élévation de température de solidus (donc une solidification prématurée dans le canal), l'aspiration de l'air doit être évitée. La pression doit être appliquée dans un conteneur scellé pendant la pénétration de l'infiltrant en fusion dans le squelette.

## **I.6. Le procédé d'infiltration spontanée de poudres libres**

### **I.6.1. Avantages du procédé :**

Plusieurs auteurs ont étudié les mécanismes de densification intervenant au cours de l'infiltration conventionnelle de corps poreux dans le domaine de la métallurgie des poudres [14, 10, 8, 23] ou dans la technologie des composites. Ils proposent des corrélations microstructure-propriétés mécaniques en mettant en évidence l'effet des réactions locales

(solubilité, dissolution solide-liquide), des paramètres physiques et de la cinétique de l'infiltration sur la densification. Cependant, rares sont les auteurs qui ont étudié les mécanismes intervenant dans la consolidation de poudres libres multi-constituées [4, 3].

Ce procédé non conventionnel offre d'énormes avantages économiques dans la fabrication d'outils de forage en PDC (Polycrystalline Diamond Compact) ayant une géométrie complexe, résistant à l'érosion et aux abrasions, sans compromettre leurs propriétés mécaniques ni leur état de surface. Sous l'effet des forces capillaires, le métal liquide (généralement un bronze allié) est introduit pour remplir le système de pores interconnectés des mélanges poudres libres constituées généralement de W-Ni, WC-Ni ou W-WC-Ni [24, 25, 26, 4, 3]. La structure des composites obtenus, pour le même alliage, est semblable à celle consolidée par frittage en phase liquide ; selon les trois stades décrits par les modèles de Kingery [8, 27, 10] ou de Lee- Kang [28, 29].

L'effet de la force supplémentaire exercée par l'infiltrant liquide sous gravité, pouvant engendrer des ségrégations [30, 31, 32, 33] et le nombre important d'interactions locales, comme la mouillabilité, l'inter-dissolution, les réactions chimiques au niveau du contact des particules ou les différentes réactions avec l'atmosphère [34] compliquent davantage la description des phénomènes mis en jeu lors de la densification des matériaux à multi-phases. L'influence des phases dispersées devient capitale Par rapport à l'infiltration conventionnelle, les poudres ne forment pas initialement un squelette. Elles auront donc un comportement différent au contact de l'infiltrant liquide En pratique, l'infiltration spontanée sous gravité est la plus adéquate à la réalisation des outils de forage. Chauffés en même temps, les granulés de l'infiltrant métallique sont séparés du mélange de poudres par une cavité, généralement en graphite.

### ***1.6.2. Processus :***

Les pores interconnectés des poudres libres (non compactées) sont remplis avec un métal ou alliage ayant un bas point de fusion. L'attraction capillaire devient la force motrice de l'infiltration causant la réduction de l'énergie surfacique interfaciale. Le liquide recouvre la phase solide des poudres de la matrice. Ce processus peut prendre place sans retrait substantiel [3, 4]. Ils est recommandé pour des matériaux ayant une très faible compressibilité et une résistance à vert nulle. La quantité de l'infiltrant introduite dépend étroitement du système de pores interconnectés ; elle est d'autant plus importante que le volume du système est important. Mais une porosité excessive peut freiner l'infiltration. Elle peut créer des

imperfections grossières et réduire l'angle de contact et la viscosité de l'infiltrant. Des différentes études disponibles sur le phénomène, il en ressort l'effet :

- De la prédominance du mécanisme de la capillarité dynamique de l'infiltration;
- Le processus d'infiltration s'installe exclusivement par le phénomène de capillarité si les granulés d'infiltrant (liant) fusionnent doucement [3];
- Contrairement à des taux de fusion élevés, les granulés de l'infiltrant deviennent liquide rapidement, ceci est traduit par un écoulement rapide où apparaissent des forces dynamiques pouvant déplacer les particules des poudres entre elles.

La prédominance du flux hydrostatique du liquide (gravitationnel) est usuellement défavorable, provoque une distribution hétérogène des particules solides, empêchant ainsi, la pénétration du liquide (spécialement si la poudre est fine). Cependant, en pratique, les granulés de l'infiltrant ayant des dimensions allant de 1 à 15mm passent à l'état liquide à différents moments. Usuellement les taux d'infiltration sont assez faibles pour conduire à une prédominance du flux capillaire

### I.6.3. Condition et paramètre de l'infiltration spontanée de poudres libres

L'assurance des conditions optimales pour le flux capillaire imposent :

- une porosité du mélange de poudre : usuellement, la plus faible porosité est requise dans ce genre de procédé. Elle est réalisée avec une distribution granulométrique adéquate nécessitant des vibrations lors du remplissage du moule ;
- une durée d'infiltration courte: il est défini par la forme des particules ainsi que par leur surface spécifique. Dans le cas de particule sphérique (b-Figure I.5) correspond à une valeur faible. Il est plus favorable d'utiliser des poudres de formes irrégulières, auxquelles correspondent des énergies surfacique élevées, pouvant amorcer la fusion du liant dans le processus de frittage ;
- une mouillabilité la plus élevée possible du solide par l'infiltrant liquide: la mouillabilité d'un solide par un liquide prend place quand la nouvelle interface qui se forme (solide-liquide et/ou liquide -vapeur) possède une énergie plus faible que celle d'origine (solide-vapeur)

C'est-à-dire :  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \leq \gamma_{SV}$  ;

$$\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \leq \gamma_{SL}$$

Où  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$   $\gamma_{SV}$  correspondent respectivement aux énergies surfaciques solide- liquide, liquide-vapeur et solide-vapeur

Dans ce procédé, la mouillabilité est affectée par les mêmes paramètres affectant le corps poreux dans le cas de l'infiltration conventionnelle. Elle est déterminée par la nature des particules solides du mélange des poudres, des caractéristiques physico-chimiques du liant et de l'atmosphère du traitement. Une infiltration réussie implique une mouillabilité complète. Comme dans le cas de l'infiltration conventionnelle de corps poreux, elle est en générale favorable si le solide et le liquide sont chimiquement compatibles. Cette compatibilité existe lorsque le liquide est capable de fournir une solution avec le mélange solide ou des composés sont formés à l'interface [4]

#### **I.6.4. Possibilités d'amélioration de la mouillabilité :**

Dans plusieurs systèmes, une bonne mouillabilité est difficile à atteindre, à cause de la tension superficielle élevée du métal en fusion. Plusieurs techniques sont utilisés pour améliorer la mouillabilité .Elles sont basées sur la possibilité d'augmenter la probabilité à satisfaire la relation [I.1]

- Augmenter l'énergie surfacique du solide  $\gamma_{SV}$ ;
- Diminuer l'énergie surfacique du solide/ liquide  $\gamma_{SL}$ ;
- Diminuer l'énergie surfacique du liquide  $\gamma_{LV}$ .

**1. Augmenter l'énergie de surface des particules solides de la poudre :** Les gaz absorbés spécialement l'oxygène, la ségrégation en impuretés et les couches des composés (spécialement les oxydes) ont un effet prononcé sur la diminution de l'énergie de surface. Par conséquent, le frittage doit être effectué dans des fours à atmosphère inertes ou sous vide. Les surfaces doivent être nettoyées par des détergents et des fondants (*flux* en anglais : comme le composé  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaF}$  ou *Borax*) qui peuvent être utilisés pour augmenter  $\gamma_{SV}$  [3, 4, 19]. Ce fondant peut être mélangé avec la poudre ou avec les granulés du liant.

**2. Diminuer l'énergie surfacique du solide-liquide  $\gamma_{SL}$  :** sa valeur peut être diminuée par des additions dans le mélange de poudres ou dans la composition de l'infiltrant, d'éléments ayant une affinité élevée à l'oxygène (Ni, Cu, Mo, etc.). Ces éléments peuvent être ségrégués aux interfaces des particules solides du mélange et affaiblissent les couches d'oxydes [35].

**3. Diminuer l'énergie surfacique du liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ :** en ajoutant à l'infiltrant des éléments réactifs (Li, Mg, Ca, Ti, Zr, P etc.) capables de former des composés ou des réactions avec l'oxygène [3].

### **I.7. Approche théorique de l'infiltration spontanée de poudres libres et mécanismes de densification par frittage en phase liquide**

Par rapport au frittage en phase liquide, étape incontournable dans le processus classique de métallurgie des poudres, l'infiltration spontanée de poudres libres englobe des phénomènes plus complexes. Il ressort à travers la synthèse de la bibliographie disponible [9] que les mécanismes s'articulent sur quatre étapes, à savoir:

**1. Consolidation à l'état solide :** selon la compatibilité des éléments solides constituant le mélange, une diffusion ou inter-diffusion est très probable. Le système de poudres libres se comportera comme un consolidé poreux soumis à un frittage simple à l'état solide.

**2. Fusion du liquide** (sans contact du mélange de poudre) : les propriétés de l'infiltrant métallique sont très importantes dans le choix du cycle thermique d'infiltration. Sa composition définit la température d'infiltration pratique, généralement prise à 100° jusqu'à 140°C de sa température de liquidus [3]. De ces qualités de mouillabilité dépendra la durée de l'infiltration. Une attention particulière sera donnée au rôle de la phase liante dans l'exposé des mécanismes de base du frittage en phase liquide (§ I.5.3) [9].

**3. Infiltration spontanée :** le liant liquide (infiltrant métallique) ne se forme pas in-situ au sein du mélange de poudres libres à la température du traitement mais, arrive de l'extérieur et remplit le système de pores interconnecté. La question qui va se poser est la suivante : est-ce que les mécanismes intervenant dans la densification sont les mêmes que ceux relatifs au frittage en phase liquide

**4. Solidification du composite :** ce stade n'a jamais été traité, à notre connaissance, dans les différents travaux disponibles sur le frittage en phase liquide ou sur l'infiltration. Ce stade est conditionné par la cinétique de solidification imposée par la phase liante (liant liquide + Ni en dissolution).

La microstructure finale du composite obtenu est semblable à celle obtenue par frittage en phase liquide pour le même type de système (système W-Ni-Cu en frittage classique et W-Ni/bronze en infiltration [10, 8, 4, 25, 36].

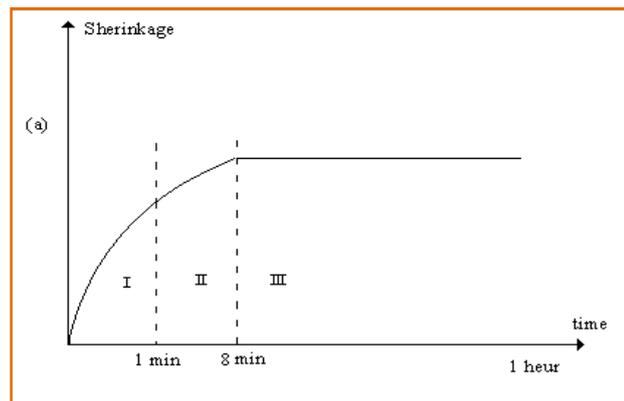
### 1.7.1 Frittage en phase liquide :

Le frittage avec phase liquide débute par la fusion du constituant à plus bas point de fusion, ou liant. Le liquide s'écoule dans la porosité. Les particules du solide se réarrangent sous l'action des forces capillaires, ce qui provoque le retrait par élimination de la porosité.

La force motrice du réarrangement est la diminution de l'énergie interfaciale, liée à la diminution des aires inter faciales solide /gaz et liquide / gaz [37, 8].

### 1.7.2 Différents stades de frittage en phase liquide :

Le frittage en phase liquide est généralement décrit comme un processus comportant trois stades (Fig.1.7), les deux premiers étant responsables de la densification du matériau.



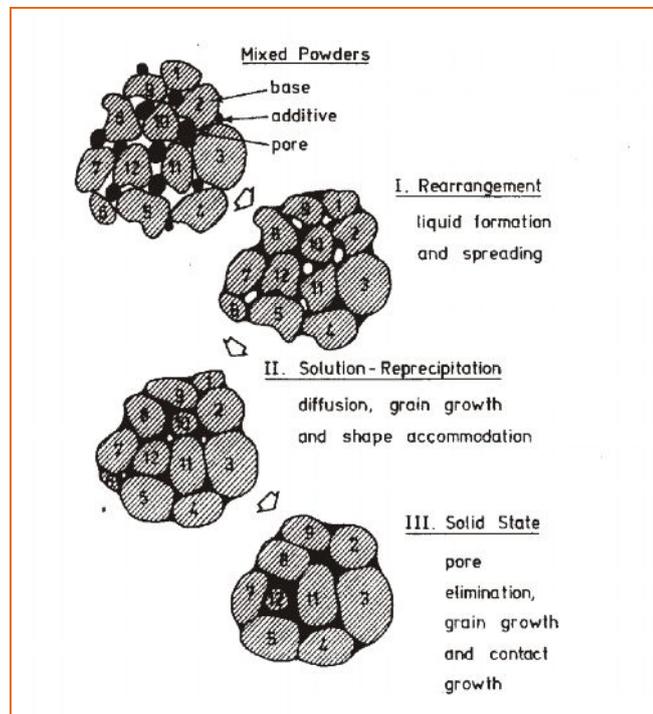
**Fig 1. 6 :** Retrait linéaire dû aux stades de frittage d'un alliage lourd W-Ni-Cu en fonction du temps [37].

**Stade 1 : réarrangement des particules :** Lorsque le liant fond, un retrait rapide se produit dû au déplacement des particules solides, sous l'action des forces capillaires. Cette première étape, appelée réarrangement, conduit à un retrait important dans un temps court, de l'ordre de la minute pour des systèmes tels que WC-Co, W-Ni-Fe ou W-Ni-Cu.

**Stade 2 : dissolution et précipitation :** En fin de premier stade, les particules solides forment un empilement de grains en contact qui ne pourrait plus évoluer par simple réarrangement. Si la phase solide est soluble dans la phase liquide, des phénomènes de dissolution précipitation, constituant la seconde étape, peuvent se produire : dissolution du solide aux contacts entre

particules, diffusion dans le liquide et précipitation sur les surfaces libres du solide. Il s'ensuit un rapprochement des centre des particules (donc une densification), et une accumulation de la force de ces dernières. A l'issu de cette seconde étape, qui dure quelques minutes, la porosité résiduelle est faible [35, 38, 8].

**Stade 3 : *mûrissement d'Ostwald*** : L'étape, dite d'évolution microstructurale, regroupe des processus plus lents des ceux décrits précédemment et qui n'apportent presque pas de retrait, à savoir : la croissance des grains par la dissolution précipitation, mûrissement d'Ostwald ; et la coalescence qui est la formation de grains plus gros, voire d'un squelette rigide de grains par formation de ponts interarticulaires. Cette étape peut être responsable d'un léger retrait (de l'ordre du pourcent) grâce à l'élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface [37,8].



**Fig.1. 7** : Stades classiques du frittage en phase liquide d'un mélange des poudres [8].

### I.7.3 Avantage du frittage en phase liquide :

les avantages de ce procédé de frittage résident dans le fait que la durée de l'opération est en général courte et que la pression utilisée peut être faible puisque, pour une teneur convenable en éléments à plus bas point de fusion, la phase liquide remplit entièrement les cavités comprises entre les granules du constituant à point de fusion élevé. Il résulte d'ailleurs de

cette dernière propriété que la densité obtenue par frittage en phase liquide est souvent très voisine de la densité théorique [39].

Dans la plupart des cas. Le frittage s'accompagne d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction du volume de la pièce). Le retrait est d'autant plus important que la porosité et/ou la quantité de phases volatiles dans la pièce a cru est importante [40, 41].

La compréhension des processus physicochimiques qui régissent le frittage doit permettre de maîtriser à la fois les variations dimensionnelles et l'évolution de la microstructure, donc les propriétés du matériau final, ainsi que l'analyse des forces motrices qui guident l'évolution macroscopique et microstructurale.

Pour comprendre le frittage, il convient d'analyser les forces motrices qui guident l'évolution macroscopique et microstructurale et nous commencerons par décrire ces forces.

### **Forces motrices du frittage** (*aspect théorique*)

#### ***Force motrice globale*** [37] :

La force motrice globale du frittage est la réduction de l'énergie inter faciale. Dans un matériau monophasé, l'énergie inter faciale  $E$  fait intervenir une contribution des interfaces solide-gaz d'aire  $S_{SG}$ , et d'énergie libre inter faciale (ou tension superficielle)  $\gamma_{sg}$  ainsi qu'une contribution des interfaces solide-solide. (Joints de grains). D'aire  $S_{ss}$  et d'énergie libre interfaciale  $\gamma_{ss}$  (ou tension interfaciale).

$$E = (\gamma_{sg} \times S_{ss}) + (\gamma_{ss} \times S_{SG}) \quad [1.1]$$

En début de frittage, l'énergie interfaciale diminue par la formation de joints de grains entre particules (remplacement d'interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide), qui sont dans la plupart des cas moins énergétiques. La croissance des joints de grains au détriment des interfaces solide-gaz s'accompagne généralement d'une réduction de la porosité, donc d'un retrait (densification) à l'échelle macroscopique.

Parallèlement, la croissance des grains tend également à réduire l'énergie interfaciale en diminuant l'aire globale des interfaces (**Fig.1.8**).

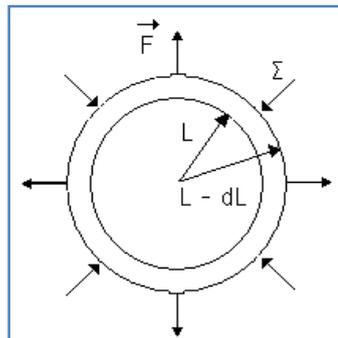
On peut donner une expression de la force motrice globale pour le retrait. Considérons en effet la variation d'énergie interfaciale  $dE$  d'un élément de volume du matériau qui subit un retrait isotrope  $dL$  par frittage. On peut calculer l'intensité de la force  $F$  qui, appliquée uniformément à la surface  $S$  de l'élément de volume, annulerait ce retrait.

$$F \times dL = dE \quad F = dE / dL \quad [1.2]$$

La force motrice du frittage à un instant donné est la force opposée à  $F$  et de même intensité. En ramenant cette force à l'unité de surface, on définit une contrainte hydrostatique  $\Sigma$  qui ne dépend pas du volume de matière considéré, si le matériau est homogène :

$$\Sigma = - (dE/dV) \quad [1.3]$$

$dV = S dL$  est la variation de volume associée au retrait.  $\Sigma$  est appelée contrainte de frittage ou potentiel de frittage. Elle peut être calculée à l'aide des relations [1.1] et [1.3], à condition de faire des hypothèses sur l'évolution des aires interfaciales, c'est-à-dire de la microstructure, avec le retrait [37].



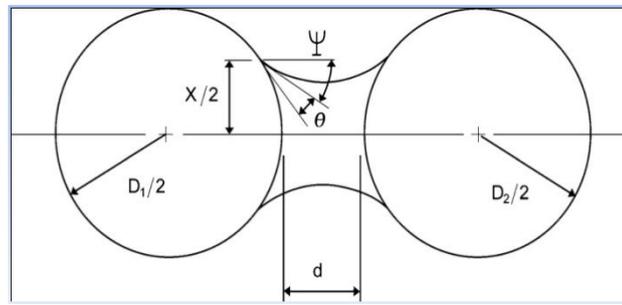
**Fig 1.8** : Forces motrice de densification, la contrainte de frittage [37].

**Force capillaire (Force motrice locale) :**

Après fusion et écoulement les grains solides sont séparés par des ponts liquides.

Le mouvement des particules se fait sous l'action des forces induites par la présence de ces ponts liquide.

**Modèle à deux sphères** (modèle de Headie et Cahn [8]) : ils proposent un modèle dans le cas de deux particules sphériques de même taille séparées par un pont liquide (**Fig. 1.9**) :



**Fig.1.9** : Sphères en contact par l'intermédiaire d'un liquide [38, 37, 8].

La force F entre les particules s'écrit :

$$F = 2 \pi r_c \gamma_{LV} \cos \Phi - \pi r_c^2 \Delta P$$

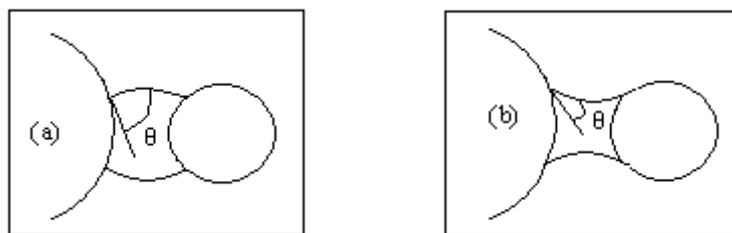
Le premier terme est dû à la tension superficielle  $\gamma_{LV}$ , et le second à sa surpression dans le liquide :

$$P_{liq} = P_{atm} + \Delta P$$

Avec :  $\Delta P = \gamma_{LV} / r_m$  ou  $\Delta P = 2\gamma_{LV} (\cos \theta / d)$

Deux cas de figures se présentent :

- Si F est positif, il y a répulsion des particules (**Fig 1.10 (a)**)
- Si F est négatif, il y a attraction des particules (**Fig 1.10 (b)**)



**Fig. 1.10** : Effet de la capillarité (deux cas extrêmes d'angle de contact) sur la mouillabilité. force répulsive, faible mouillabilité (b) force attractive, mouillabilité élevée [37, 8].

Les paramètres agissant sur cette force capillaire sont donc :

- L'angle de contact ' $\theta$ '
- La distance entre les particules ' $d$ '
- Le rayon de courbure du ménisque ' $r_m$ '

- *La fraction volumique de liquide 'V<sub>L</sub>'*

Dans le cas d'un bon mouillage (6°C à 8°C) [37, 8] on constate que F diminue quand la distance interréticulaire croît, et que :

- si  $d < 5\mu\text{m}$ , alors F décroît quand V<sub>L</sub> augmente
- si  $d > 5\mu\text{m}$ , alors F augmente quand V<sub>L</sub> croît [37].

Dans le cas d'un mauvais mouillage (8° à 85°) l'augmentation de la distance entre les particules favorise l'attraction, et quelle que soit dF chute quand V<sub>L</sub> augmente [37, 8].

#### **1.7.4 Facteurs déterminants dans la densification par frittage en phase liquide :**

Ce sont essentiellement la porosité, la taille des grains de carbure, le libre parcours moyen dans la phase cobalt, la contiguïté de la phase carbure.

##### **1.7.4.1 Facteurs de microstructure :**

*La porosité* : les principales causes de la porosité sont :

- une teneur en carbone insuffisante ;
- un broyage insuffisant ;
- la présence d'hétérogénéités résultant d'un mélange insuffisant et d'irrégularités de densité de la poudre ;
- la présence de gaz occlus ;
- la présence d'impuretés.

Ces causes peuvent être indépendantes ou liées. Une teneur en carbone trop faible inhibe le frittage, probablement du fait que la formation de la phase η mobilise une partie du cobalt de la phase liquide. Le manque de phase liquide peut alors, surtout dans les alliages à faible teneur en cobalt, se traduire par la formation de porosités.[37, 8, 40].

- **Porosité due au broyage** : Le broyage confère à la poudre d'alliage une certaine « activité » de nature encore mal connue. Un broyage insuffisant se traduit par une « activation » insuffisante d'où un retrait insuffisant engendrant ainsi des porosités.

Les broyages permettent également de mélanger intimement les constituants. Un broyage insuffisant peut conduire à une répartition hétérogène du cobalt liant. Des particules de cobalt trop grosses, donc insuffisamment broyées, sont la cause de pores dans le squelette de carbure.

En effet lorsque ces particules fondent, le cobalt est aspiré par capillarité dans le squelette de carbure environnant, d'où création d'un pore. des irrégularités de densité dans un comprimé (agglomérats durs insuffisamment broyés par exemple) sont également sources de porosité, les retraits volumique n'étant pas les mêmes au niveau et aux alentours de l'hétérogénéité [40].

- **Porosité due au gaz** : La présence de gaz occlus est rarement à l'heure actuelle une cause de porosité car les fours modernes assurent une atmosphère de frittage pure. Ce n'étant pas le cas dans les fours anciens ou de l'oxyde de carbone ou de l'azote pouvaient rester occlus lors du refroidissement de la phase liquide [40].
- **Porosité due aux impuretés** : Les impuretés sont toujours causes de porosité. Elles peuvent être variées, par exemple : cendre de cigarettes, débris ligneux poils de pinceaux, débris de ciment ou de plâtre, écailles de peinture, débris de plastique de toiles de tamis, boulons écrous, etc..... les matériaux qui s'introduisent avant broyage, le subissent et sont ainsi généralement bien répartis.

Les matériaux organiques et les débris métalliques conduisent toujours à de gros pores, qu'ils se soient introduits avant ou après broyage [40].

Une teneur insuffisante en carbone, un broyage insuffisant ou la présence de gaz occlus conduisent généralement à des pores de moins de 25  $\mu\text{m}$ . La présence d'hétérogénéités donne des pores de 25 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre ; tandis que la présence d'impuretés peut conduire à des pores de 25 à 500  $\mu\text{m}$  [40].

La présence de 0.1 % de pores en volume ferait chuter la résistance à la flexion d'environ 5%, tandis qu'à 0.2% on atteint une chute de 10%. Il faut mentionner que des pores de cette taille jouent le rôle de criques de Griffith en mécanique de la rupture et sont à éliminer totalement pour certaines utilisations.

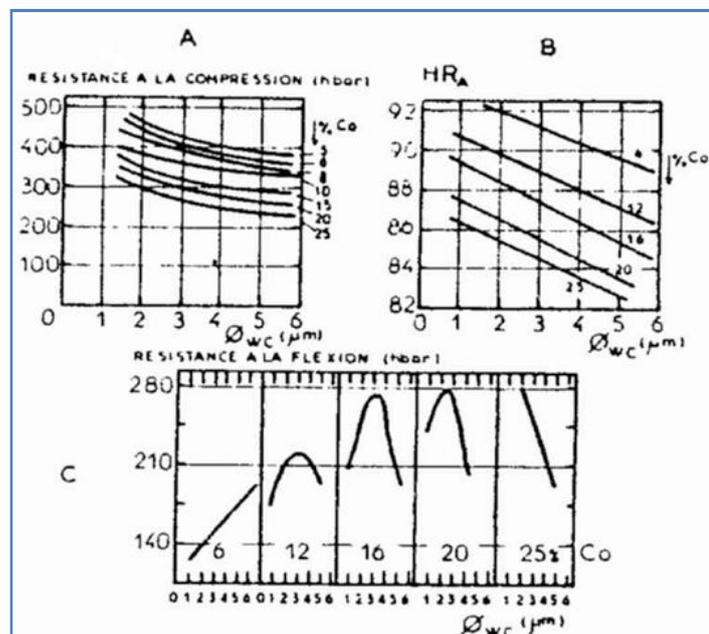
Le taux et l'importance des porosités peuvent être réduits en opérant dans des conditions industrielles de grande propreté et par l'utilisation de la compression isostatique à chaude [40].

### Taille des particules dures du mélange:

Dans les cermets type WC-Co, la résistance à la compression et la dureté décroissent lorsque la taille moyenne des grains de carbure croît, comme le montrent les **Fig.1.11**. La résistance à la flexion passe par un maximum pour une taille moyenne de grain d'environ 3  $\mu\text{m}$  et pour une teneur en cobalt comprise entre 12 et 20% pds. Le maximum peut s'expliquer par la théorie de propagation des fissures.

Dans les alliages à grains fins ( $\varnothing < 3\mu\text{m}$ ) la rupture se produit principalement dans la phase cobalt, tandis que dans les alliages à gros grains ( $\varnothing > 3\mu\text{m}$ , elle se produit préférentiellement à travers les grains de carbure. Le maximum de résistance mécanique est obtenu lorsque les deux phases ont des résistances équivalentes [40, 8].

Les répartitions granulométriques du carbure de tungstène et du cobalt dans l'alliage fritté sont déterminées par les conditions de broyage et la répartition initiale de la poudre de départ. La résistance à la flexion peut être accrue, toutes choses égales par ailleurs (y compris la taille moyenne de grain de carbure de tungstène) par l'utilisation de poudre de carbure de tungstène à répartition granulométrique très resserrée [40].



**Fig.1.11** : Influence du diamètre de grain moyen de carbure de tungstène sur la résistance à la compression, la dureté et la résistance à la flexion des cermets WC-Co, pour diverses teneurs en cobalt [40].

### *Autres facteurs :*

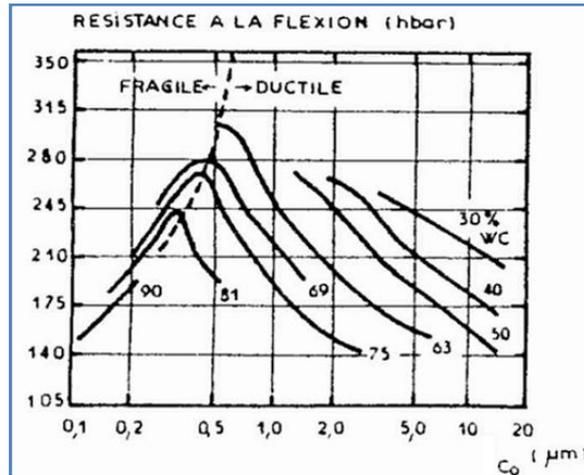
- **Libre parcours moyen dans la phase liante :** Le libre parcours moyen (ou corde moyenne) Ico est une mesure de l'épaisseur moyenne de la phase cobalt entre grains de carbure et dépend à la fois de la teneur en cobalt et de la taille des grains de carbure [40, 8].

En première approximation, la dureté décroît linéairement lorsque la corde moyenne Ico augmente. Mais un examen plus approfondit de la bande d'incertitude révèle que d'autres paramètres (taille des grains de carbure ou teneur en cobalt) sont nécessaires pour décrire cette décroissance de façon plus précise [8, 42]. La résistance à la flexion passe par un minimum lorsque la corde moyenne Ico croît (**Fig.1.12**). La taille moyenne de grain de carbure et la teneur en cobalt doivent aussi être précisées à mesure que l'écoulement plastique devient plus facile, de sorte que l'instauration et la propagation de fissures sont entravées. La portion descendante des courbes (partie droite des figures) s'explique par un modèle de renforcement par dispersion : l'effet de renforcement s'atténue lorsque la distance entre particules dispersées croît. A ces effets se superpose la fragilité du carbure lui-même dont la probabilité de rupture est relativement d'autant plus grande que la taille de grain est plus grande.

- **La contiguïté de la phase carbure :** C'est une mesure du degré de la formation d'un squelette de carbure dans le fritté définie comme le rapport de la surface des joints de grains (interfaces WC/WC), à la surface totale (interfaces WC/WC + interfaces WC/Co), soit

$$C = (S_{jg} / S_t) = 1 - (N_{Co} / N_{WC})$$

Où NCo (ou WC) est le nombre de grains de phase Co (ou WC) coupés par une ligne, en analyse Lorsque la contiguïté croît, la dureté croît, tandis que la résistance à la flexion décroît à peu près linéairement [8].



**Fig.1.12** : Variation de la flexion en fonction du libre Parcours moyen dans le cobalt [40].

#### 1.7.4.2 Facteurs de composition :

**Matrices WC-Ni/W-Ni** : une exploitation maximale des propriétés des diamants dans le domaine d'outils est son utilisation avec des matrices métalliques ayant des propriétés mécaniques élevées et une bonne résistance à la corrosion. Pour cette raison ce type d'outils ayant des formes complexe sont produits par le procédé SILP (sintering by infiltration of loose powders) pour les outils ayant des dimensions grandes et moyennes :

- compactage à froid et frittage (CPS : cold pressing-sintering) ;
- compactage à chaud (HP : hot pressing) pour les petites dimensions ou pour la fabrication des outils de grandes dimension.

Dans tous ces cas de figure, la matrice est formée in situ à partir du mélange de poudre et du liant métallique, assurant densification aux températures les plus basses possible Usuellement, les mélanges de poudre sont formées de WC (fusion tungstène carbide FTC), tungstène et nickel ; le liant est essentiellement, un alliage à base de cuivre (Cu-Sn,Cu-Zn, Cu-Mn) qui requiert une température dans l'intervalle 1120 -1250°C (SILP) et 1000-1150°C (CP-S et HP respectivement).

Pour des raisons économiques, le diamant naturel est remplacé partiellement ou complètement par le diamant synthétique, sans pour autant, diminuer les performances fonctionnelles des outils. En principe, les diamants naturels et synthétiques ont les mêmes

propriétés mécaniques, mais la stabilité thermique et chimique des diamants synthétiques sont plus faibles que celle des diamants naturels.

La solubilité mutuelle des éléments constitutifs du liquide et du solide est alors soit nulle (W-Cu), soit relativement faible. Si elle est nulle, le liquide apparaît très exactement à la température de fusion du fondant. Par contre, si la solubilité est partielle, comme c'est le cas des systèmes les plus courants tels que les métaux "lourds" à base de W (W-Ni-Fe) constitués majoritairement de grains sphéroïdaux, ou les cermets à base de WC (WC-Co) constitués de grains facettés, une diffusion à l'état solide lors de la montée en température permet la formation d'un liquide à partir de solutions solides. Ce liquide se formera à une température inférieure à celle du fondant si toutefois le diagramme de phase présente une réaction eutectique (**Annexe I.2 - figure A.I.2**).

On s'intéresse dans ce qui suit à mettre en évidence l'effet des variations des teneurs de certains éléments soit sur la matrice (composée de W, WC, Ni), soit sur l'infiltrant (liant). Les propriétés mécaniques des alliages durs résultent du compromis entre la dureté élevée des particules du carbure de tungstène (et/ou du tungstène) et la ténacité du liant (Co, Ni, bronze spécial, etc.). il est donc important de voir le rôle de ces différents éléments dans la formation des phases susceptibles de consolider ce compromis.

- **Effet du tungstène W** : Les matrices à base de WC peuvent préparer 'dures' (plus flexibles) en ajoutant la poudre de tungstène, ceci ne changera pas les conditions de frittage mais réduit à sa vie en augmentant la vitesse de coupe [44, 27].
- **Effet du nickel sur la matrice** : Le nickel peut être utilisé comme adoucisseur des matrices qui contiennent le WC/W/Co. Par contre, il durcit les matrices qui contiennent Cu/Zn/Sn (bronze spécial au zinc). Le diagramme binaire W-Ni (**Annexe A.I.3.1 -Figure A.I.3**) présente la solubilité maximale du tungstène dans le nickel au environ de 970°C° est de 38,1% pds

Un eutectique de composition 39,9% pds de tungstène et l'existence d'un composé intermétallique Ni W. La présence du composé Ni<sub>4</sub>W à été mise en évidence par Eremenko [34].

#### **I.7.4.3. Effet du nickel sur l'activation du frittage de W en phase solide :**

Dans leurs investigations sur l'effet de Ni (dopage) sur l'activation du frittage en phase solide W. I.H.Moon et al. [45, 46, 47] établirent que l'activation dépend fortement de la géométrie

entre W et Ni et de l'état chimique de Ni. La croissance directionnelle et l'accommodation de forme correspondent au mécanisme d'activation de frittage similaire à celui mis en jeu dans le cas du frittage en phase liquide [48, 45]. Pour J.-M. Messiaen [34], le mécanisme de glissement des joints de grains peut être activé aussi par la réduction de taille des particules et l'adaptation des cycles de frittage. Les travaux récents de V.K. Gupta et al. [49] sur le dopage de W par le Ni ont montré qu'en fonction de la température, la densité de W peut atteindre 78 à 81% entre 1100° et 1150°C pour une addition de 1%Ni. Pour un système similaire (Mo-Ni) N.M. Hwang et al. [50] ont établi qu'une addition de 1.5 pds% de Mo peut améliorer la densité après frittage de 13.4% (de 82.1 à 95.5%).

L'effet du nickel sur l'activation du frittage en phase solide et la croissance de grains de W sont mis en évidence. Ajouté au W, il diminue la température de frittage et accentue le transport de masse dans les interfaces désordonnées des particules [49]. La progression des réactions en phase solide dépend du taux de Ni et de son état physique [51, 48, 50].

Pour des teneurs en nickel élevées, l'effet de mouillabilité à l'état solide est beaucoup plus accentué. Les activateurs peuvent être :

- le volume de phase secondaire pénétrant à travers les joints de grains;
- la ségrégation sans précipitation de phases discrètes dans des nano-régions inter-faciales qui n'apparaissent pas dans le diagramme de phases [49].

Le système binaire W-Ni n'est pas très utilisé dans l'industrie à cause du grossissement du grain et la ségrégation du Ni [50]. Cependant, le frittage en phase liquide peut être activé par l'addition d'un métal de transition (Cu ou Fe). La phase liquide aura un rôle similaire à celui des activateurs en phase solide.

Snowball et al. [52] montrent qu'une importante densification peut avoir lieu en phase solide dans le cas du système WC-Co : un alliage à 9 % de Co (correspondant à 25 vol% de liquide à 1400°C) peut atteindre la même densité après frittage en phase solide et après frittage en phase liquide (température de l'eutectique-1320°C) mais le temps de frittage nécessaire est multiplié par 10 dans le cas de la phase solide.

Le nickel permet la diffusion du W dans le liquide, alors que la diffusion à l'état solide du tungstène dans le nickel est négligeable [54, 53].

Le silicium possède une tension superficielle faible et une réactivité à l'oxygène très élevée.

Pour confiner aux matrices des outils diamantés, une résistance à l'usure élevés les carbures de tungstène doivent être fermement incrustés (enrobés) dans la matrice métallique par des

liaisons ceci impose une solubilité limitée du solide (WC) et la matrice métallique, la présence d'une phase liquide dans le processus et la bonne mouillabilité des carbures par le liquide facilitent la diffusion, devient le facteur déterminant.

A défaut de solubilité, les carbures sont incrustés dans la matrice par encapsulation mécanique. Dans ce cas, la mouillabilité devient le facteur déterminant. Le SILP (LPS) devient pratiquement le seul procédé pour réaliser ce type d'outils. Les mécanismes régissant la densification de ce type de matrice, sous l'effet de la gravitation, aussi que les paramètres déterminants, ne sont pas bien connus, et nécessitent des études plus approfondies.

- ***Teneur en carbone :***

Un excès de carbone, conduit à la présence de carbone libre dans la structure, diminuant ainsi les caractéristiques mécaniques. L'influence de la teneur en carbone sur la résistance à la flexion d'un alliage WC –CO à 80 % pds Co est notable ; lorsque la teneur en phase ( $W_3 Co_3 C$ ) croît et/ou la teneur en carbone libre augmente, chaque particule joue à peu près le rôle d'un pore [40].

- ***Effet du fer :***

Pour éviter le problème d'arrachement prématuré des diamants en ajoute 2 à 3 % pds de poudre de Fer ( $3\mu m$  à  $8\mu m$ ) car le Fer possède une affinité pour le carbone et forme une liaison chimique avec les diamants. L'addition du Fer améliore la mouillabilité de poudre de tungstène [55].

- ***Effet du Ni :***

L'ajout du Ni dans l'alliage, en détruisant les ponts solides par phénomène de dissolution précipitation, rend possible la mobilité de toutes les particules et par conséquent la densification total du matériau.

D'après certains auteurs [56], avec très peu de Ni l'accélération du réarrangement est très nette. Quand ils substituent seulement 2,5% du Cu par du Ni, la densité passe de 0,74 pour le W-Cu pur à 0,8 pour l'alliage contenant du Ni après 5mn de frittage à  $1200^{\circ}C$ .

La solubilité de W dans le liant augmente avec la teneur en Ni, et cette dernière ne modifie ni la densité théorique du matériau, ni la fraction volumique de liquide après fusion.

D'autre part le nickel peut être utilisé comme adoucisseur des matrices qui contiennent le WC/W/Co. Par contre, il durcit les matrices qui contiennent Cu/Zn/Sn, comme le nickel permet la diffusion du W dans le liquide, alors que la diffusion à l'état solide du tungstène dans le nickel est négligeable [53].

- ***Effet du W :***

C'est un facteur jouant un rôle essentiel dans tous les mécanismes de frittage en phase liquide quand le solide W est soluble dans le liant liquide, cela facilite en particulier dans la destruction des contacts entre les grains entre eux.

Pour tous les auteurs, au dessous de 40 atome % de Ni, par apport au Cu, la solubilité de W dans le liant est quasi nulle à l'état solide et liquide. Au dessus de cette valeur, la solubilité de W croit avec la proportion de Ni. [56]

- ***Effet du WC :***

Des auteurs ont travaillé sur le système WC-Cu pour lesquels l'inter-solubilité est comme pour les W-Cu, quasi-nulle. Lors du mélange des poudres de WC (1 µm) et de Cu (1 µm) de gros agglomérats de Cu se forment (de l'ordre de 80 µm); à la fusion le Cu s'écoule vers les zones de carbure de plus haute densité pour former quelques "colonies", ou agglomérats, de WC-Cu en laissant derrière lui de gros pores. Dans le cas où le volume de Cu est inférieur à 40% la densification reste faible et le comportement des échantillons est peu différent de celui d'un carbure pur le volume insuffisant de liquide laisse rigide le "squelette" de carbure formé en phase solide.

Par contre, si le volume de Cu dépasse 40 % la vitesse de densification s'accélère, les agglomérats formés finissent par occuper tout le volume du compact, et on observe un retrait par écoulement visqueux [57].

- ***Effet du Nickel sur le cuivre :***

Le Nickel augmente l'ensemble des propriétés du cuivre, en particulier la dureté tout en minimisant le phénomène de ségrégation mineur (hétérogénéité chimique) [40,58] qui se manifeste lors de la solidification des pièces moulées.

L'addition de 80% de Cu au nickel abaissera le point de fusion d'environ 250°C.

La figure **A. I.4**, met en évidence l'interaction très importante entre le cuivre et nickel qui sont miscibles en toute proportion.

A température ambiante les alliages (Cu-Ni) forment une seule phase (solution solide de substitution).

- **Effet du nickel sur la matrice :**

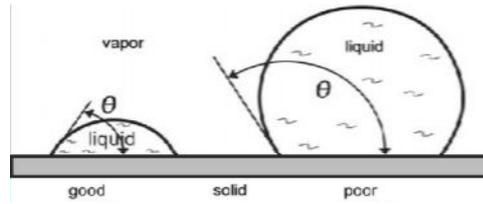
Le nickel peut être utilisé comme adoucisseur des matrices qui contiennent le WC/W/Co Par contre, il durcit les matrices qui contiennent Cu/Zn/Sn (bronze spécial au zinc). Le diagramme binaire W-Ni (**Annexe I.2 - Fig. A. I. 3**) présente la solubilité maximale du tungstène dans le nickel aux environs de 970°C°. Elle est de 38,1% pds Un eutectique de composition 39,9% pds de tungstène et l'existence d'un composé intermétallique Ni W. La présence du composé Ni<sub>4</sub>W à été mise en évidence par Eremenko [35] Le nickel permet la diffusion du W dans le liquide, alors que la diffusion à l'état solide du tungstène dans le nickel est négligeable [54, 53].

#### **I.7.4.4 Facteurs thermodynamiques et cinétiques [8, 35]:**

Du cycle de frittage imposé aux mélanges (comprimé), découle un comportement des particules où les paramètres physiques et de structure, déjà étudiés, ont un rôle important sur la densification. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques sont aussi d'une importance capitale.

**Energie surfacique :** l'énergie surfacique dans le frittage en phase liquide à pour effet de drainer la microstructure vers une configuration à énergie minimum. Son rôle est plus marqué lors des deux premiers stades de frittage, notamment, l'élimination des pores par l'ajustement des particules sous l'effet de dissolution et précipitation.

**Mouillabilité :** une bonne mouillabilité des particules solides par le liant liquide correspond à l'énergie des surface solide-liquide la plus faible possible, notamment, dans le cas où des réactions chimiques d'interaction entre particules/liant s'établissent (solubilité élevée) ceci sans qu'il est formation d'oxydes (**Fig. 1.13**).



**Fig.1.13** : angles de contact solide/liquide/vapeur définissant le sens de mouillabilité [8].

**Ségrégation** : Dans les mélanges de poudres, l'interaction chimique (présence d'éléments chimiques dans le liant à des proportions variées) tend à diminuer l'énergie interfaciale ; ceci fait augmenter la possibilité de ségrégation, notamment avec des cinétiques de solidification importantes.

**Capillarité** : il a été déjà mentionné que la capillarité dans les mécanismes de frittage en phase liquide est importante. Elle dépend de l'angle de contact sol/liq. La présence des ponts liquides entre particules induit un mouvement de particules sous l'effet de cette force motrice locale, les forces attractives, avec une bonne mouillabilité sont à l'origine du réarrangement, donc, de la densification.

**Solubilité** : la solubilité du liquide dans le solide est défavorable. On cherche dans un système donné, alternativement, une solubilité élevée du solide dans le liquide pour une meilleure densification. Elle est capitale pour la mouillabilité au cours du deuxième stade.

La taille des particules est très importante ; des grains fins ont une solubilité plus importante que les gros grains [8].

### **Conclusion** :

Ce volet théorique nous permet de comprendre les phénomènes intervenant dans le processus de densification par infiltration, nous les avons situés par rapport aux phénomènes classiques intervenant en phase liquide (frittage en phase liquide).

Notons particulièrement, que l'intervalle de solidification, imposé par la phase liante issue de l'interaction du liant et des particules solides des poudres, laisse supposer une durée de réarrangement où les mécanismes mis en jeu dans le processus d'infiltration sont ceux correspondant au frittage en phase liquide.

# CHAPITRE II

# Etude Expérimentale

## II.1/ Introduction :

Le but de ce chapitre est d'exposer les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées dans la caractérisation physico-chimiques des poudres, du liant et des échantillons obtenus après le procédé d'infiltration.

Nous traitons particulièrement les différents aspects relatifs à :

- ▲ La caractérisation des poudres de base et des mélanges, détermination des propriétés physico-chimique;
- ▲ La caractérisation des liants utilisés et la détermination du cycle d'infiltration;
- ▲ La caractérisation métallographique et mécanique des échantillons élaborés.

Le vocabulaire utilisé dans l'industrie et celui donné par la bibliographie de référence sont généralement différents. Pour mieux rapprocher les termes communément utilisés dans l'industrie de l'outil de forage, et ceux utilisés dans la bibliographie nous allons nous baser sur les définitions données ci-après.

**Matrice [19, 70, 71] :** dans l'industrie de production d'outils de forage, ce mot indique le mélange de poudres utilisé pour fabriquer la tête de l'outil par le procédé d'infiltration. Dans les différentes références bibliographiques relatives aux alliages lourds ou cermet à base de WC/W, elle indique **la phase liante** issue de l'interaction à l'état liquide de deux ou trois éléments (généralement de transition : Ni-Fe, Ni-Cu, Ni-Co) lors de la densification par frittage en phase liquide

**Liant brut ou infiltrant :** dans le procédé d'infiltration le liant (généralement un alliage à base de cuivre) correspond au métal qui infiltre à l'état liquide, le mélange des poudres (matrice).

**Matériau Multi-phasé (polyconstitué):** le matériau issu de la consolidation en phase liquide peut être constitué de deux ou trois principales phases : des particules solides (W, WC ou W-WC), une phase liante et des précipités (intermétalliques).

## II.2 / Caractéristique physicochimique des poudres:

L'étude bibliographique a mis en évidence l'importance sur la densification de la morphologie et de la répartition respectives des poudres de base (W, WC, Ni) et de l'homogénéité des mélanges (W-Ni/WC-Ni). Nous avons donc choisi de caractériser en premier lieu les poudres pures (base) de références. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent se produire lors de l'infiltration de mélanges industriels, notamment les réarrangements probables dans le sens de l'infiltration, nous avons préparé un mélange WC-W-Ni.

### II.2.1 / Poudres de base (WC, W, Ni):

#### II.2.1.1 / Compositions chimiques:

L'analyse élémentaire des poudres de base utilisées, établie par fluorescence X, est donnée par le Tableau II.1. L'analyse du carbone et du soufre effectué à l'aide d'un analyseur automatique carbone/soufre ; La pureté de la poudre de Ni est de l'ordre 99.7%. Elle présente des teneurs remarquablement faibles en cobalt, fer et silicium. Ces impuretés sont naturellement présentes dans le minerai de Ni et après décomposition carbonyle (procédé Sherrit).

La présence d'impuretés tels que Fe, Ni, Cr et Co dans la poudre de W est probablement due aux sources de contamination du four de réduction [27].

La pureté de la poudre de WC correspond à 98.2%. Elle est moins pure que les autres poudres à cause de la contamination au cours de la production. Cette poudre est généralement élaborée par carburation de W en présence du graphite dans un four à haute fréquence sous hydrogène. Les impuretés proviennent principalement du carbone utilisé dans la fabrication [27]. La concentration des éléments volatiles comme Ca, Si et Ga dépend essentiellement de la température de carburation.

**Tableau II.1** Analyse élémentaire des poudres de base [72].

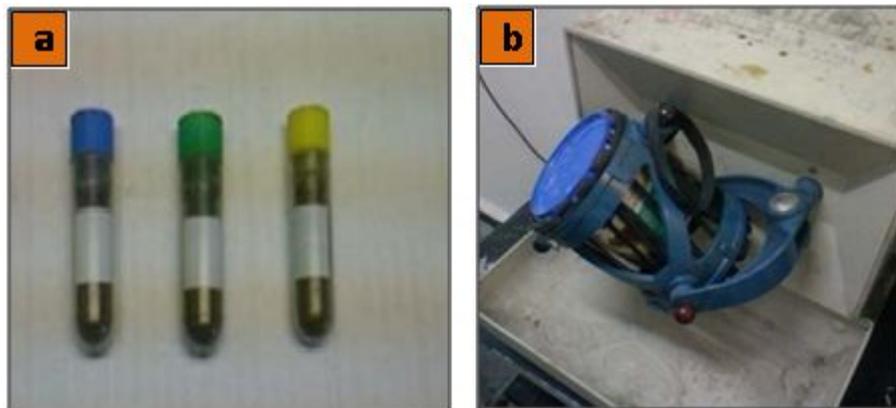
Poudre	Elément (pds%)											
	W	Ni	Ca	Cr	Fe	Ga	Zn	Mo	Co	Si	S	C
W	99.5	0.172	0.103	0.098	0.085	0.029	0.026	-	-	-	-	0.055
WC	95.2	0.069	0.126	-	0.332	0.037	-	0.17	-	-	-	3.5
Ni	-	99.7	0.027	-	0.013	-	-	-	0.017	0.080	0.037	0.063

Les poudres à base de tungstène, et de nickel seront désignés respectivement, par leurs symboles chimiques W et Ni. Le carbure de tungstène est désigné par WC. Le **Tableau II.2** montre les proportions massiques de chaque poudre utilisé ainsi que le nom de leurs fournisseurs.

**Tableau. II. 2** : Proportions massique du mélange laboratoire par rapport aux poudres de Base

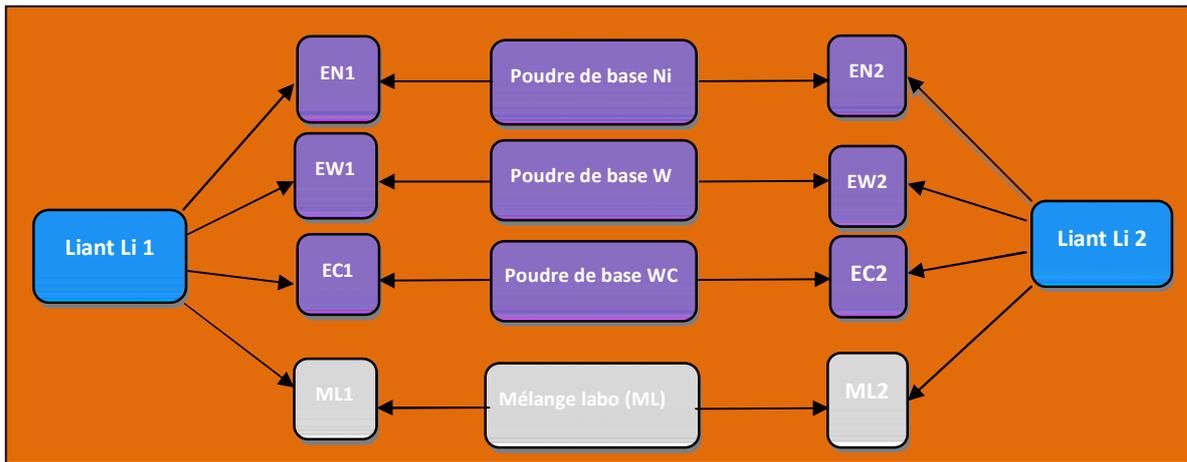
Désignation des Poudres et mélange	Proportions (%pds)			Fournisseurs
	W	Ni	WC	
W	100	-	-	Sulzer Metco-WOKA
Ni	-	100	-	Cristensen
WC	-	-	100	Sulzer Metco WOKA
WC-W-Ni (ML1)	20	20	60	Mélange labo

L'échantillonnage est effectué suivant la norme NF A95-101 (ISO 3954–1977) [73]. Les poudres utilisées sont prélevées, pesées, soigneusement conservées dans des flacons étiquetés **Fig. II.1 (a)** et stockées dans une chambre étuvée à 60°C. Pour s'assurer de la reproductibilité de nos expériences, nous avons effectué des prélèvements élémentaires à partir des lots représentatifs en respectant le plus possible les normes en vigueur.



**Fig. II. 1** : Matériel utilisé pour le malaxage des poudres ; **(a)** Flacons de poudres, **(b)** Mélangeur TURBULA 3D.

Le mélange des poudres laboratoire **ML (WC-W-Ni)** et similaire a un mélange industriel utilisé par la direction de production (ALDIM/ENSP) est réalisé dans un malaxeur TURBULA 3D. Le mouvement 3D **Fig. II.1 (b)** assurera l'homogénéité du mélange au bout de deux heures. La nomenclature des différents mélanges de poudres et échantillons infiltrés est donnée par la **Fig. II.2**.



**Fig. II. 2:** Organigramme montrant la nomenclature de différentes Combinaisons des poudres utilisées.

### II.2.1.2 / Morphologie des poudres:

La morphologie des grains des poudres de base est caractérisée par le mode de l'élaboration. Pour permettre de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent se produire lors de la densification des poudres en présence d'une phase liquide La détermination de la morphologie des différentes poudres de base par microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-6830. Des échantillons représentatifs des principales poudres sont ainsi disposés sur un porte échantillon et fixés à la surface par l'intermédiaire d'une laque conductrice (argent). On obtient ainsi sur l'écran cathodique une image reconstituée de la surface de l'échantillon à partir des signaux fournis par chaque point de la surface, avec des grossissements utiles allant jusqu'à 1400 [74].

Les observations au MEB couplées aux analyses ponctuelles à l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy de marque EDAX) permettent de consolider l'identification des phases réalisée sur des diagrammes de DRX (Diffraction de Rayons X) données par le fournisseur [72].

Le principe des différentes techniques et fonctionnement des appareils utilisés sont disponibles dans la bibliographie. Nous donnerons cependant quelques spécificités dans l'**Annexe II-1**. Les spectres de diffraction de rayons X des poudres est faite par identification aux fiches ICDD (**Annexe II-1**).

### ▲ Poudre de carbure de tungstène (WC) :

La figure II.3 montre la morphologie particulière de la poudre de WC. Les grains sont de forme irrégulière aux angles vifs et présentant des surfaces rugueuses accidentées.

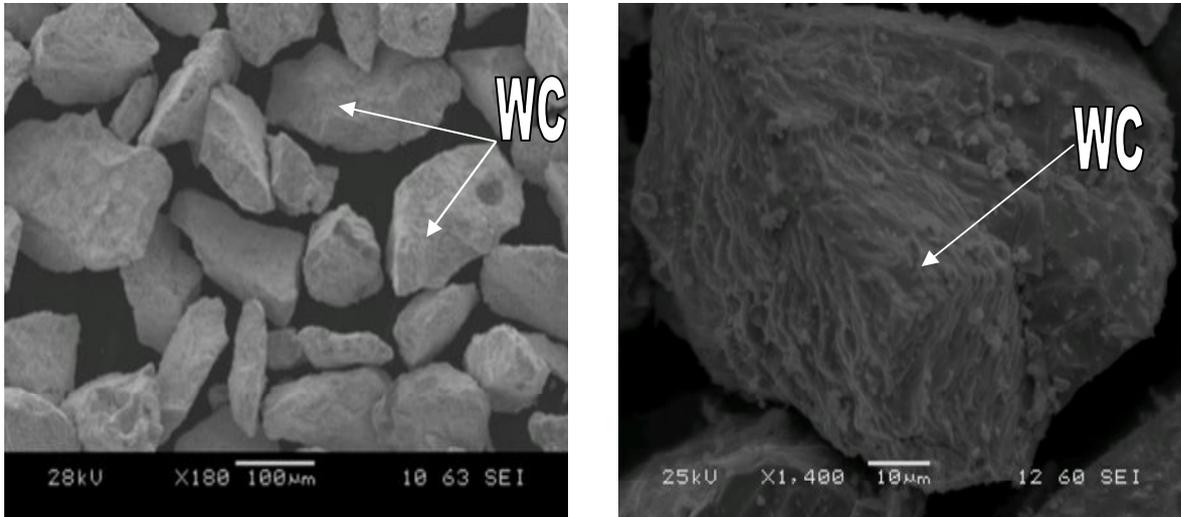


Fig. II. 3 : Aspect de la poudre de WC de morphologie irrégulière.

Le spectre de diffraction des RX de la poudre de WC (Fig. II. 4) montre la présence de raies caractéristiques de l'eutectique (de structures hexagonale) sont identifié par les fiches ICDD (Annexe II.1), Les raies les plus intenses de WC correspondent aux plans (100), (001) et (001) qui sont représentées par des points noirs. Celles correspondant au  $W_2C$  correspondent aux plans (111), (002), (110) et (112) sont en carré bleu ciel.

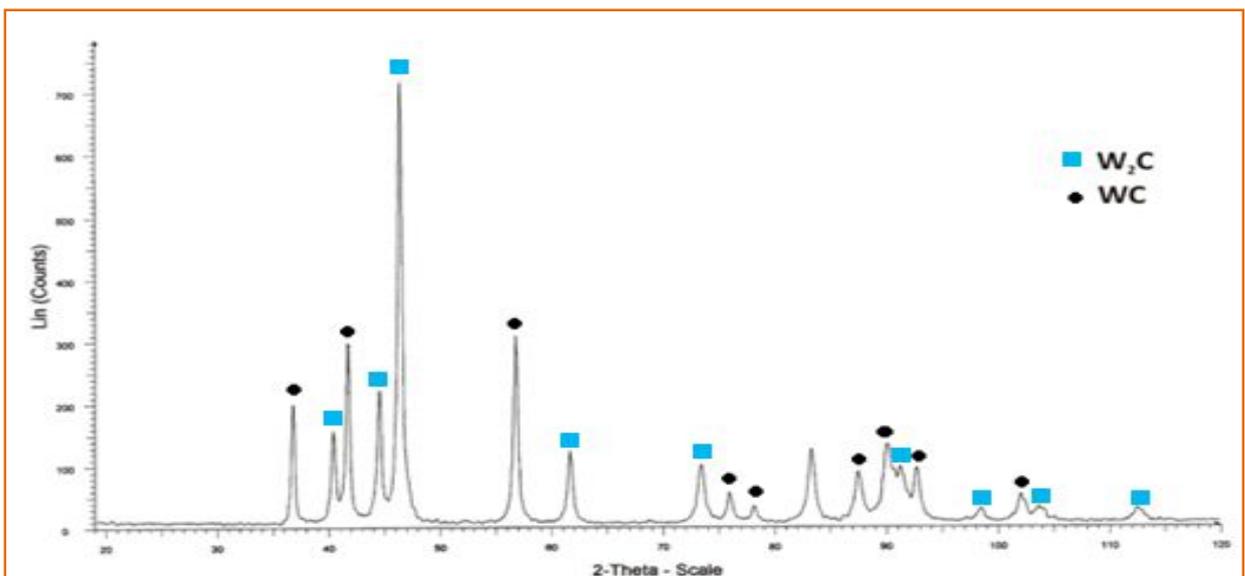


Fig. II. 4 : Spectre de diffraction de RX de la poudre de W et WC [72].

L'écart de stœchiométries est dû aux conditions d'élaboration du carbure de tungstène. Cette phase, dure est fragile se forme au cours de la carburation de W sous hydrogène [27].

### ▲ Poudre de tungstène (W) :

La morphologie de la poudre de tungstène obtenu par le MEB en électrons secondaires (Fig.II.5), fait apparaître une forme polygonale facettée avec une répartition Granulométrique variée. Une faible quantité de la poudre de W est regroupée en agglomérats (amas) formées probablement dans les conditions de réduction à haute température [27]. Le nombre de facettes à tendance à diminuer pour les particules avec des grosses tailles.

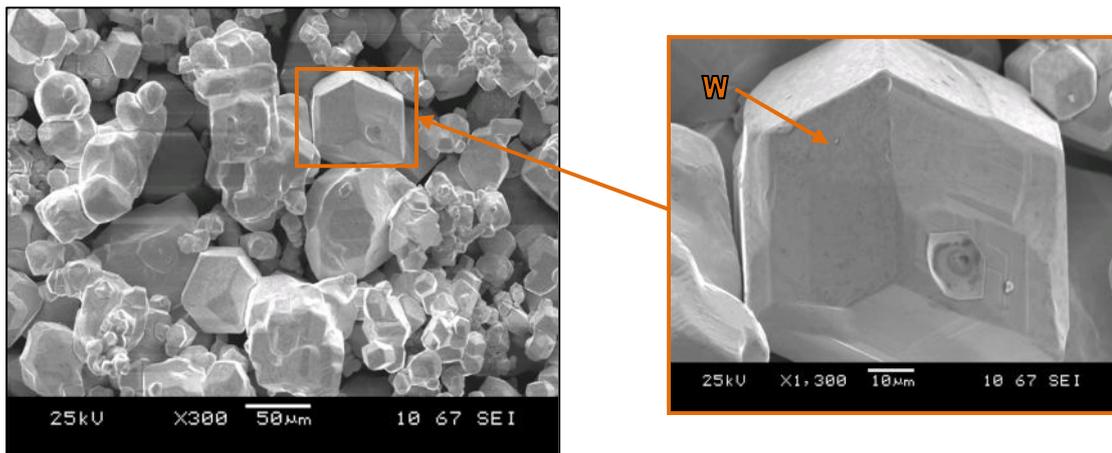


Fig. II. 5 : Forme polygonale des particules de W observées en électron secondaire.

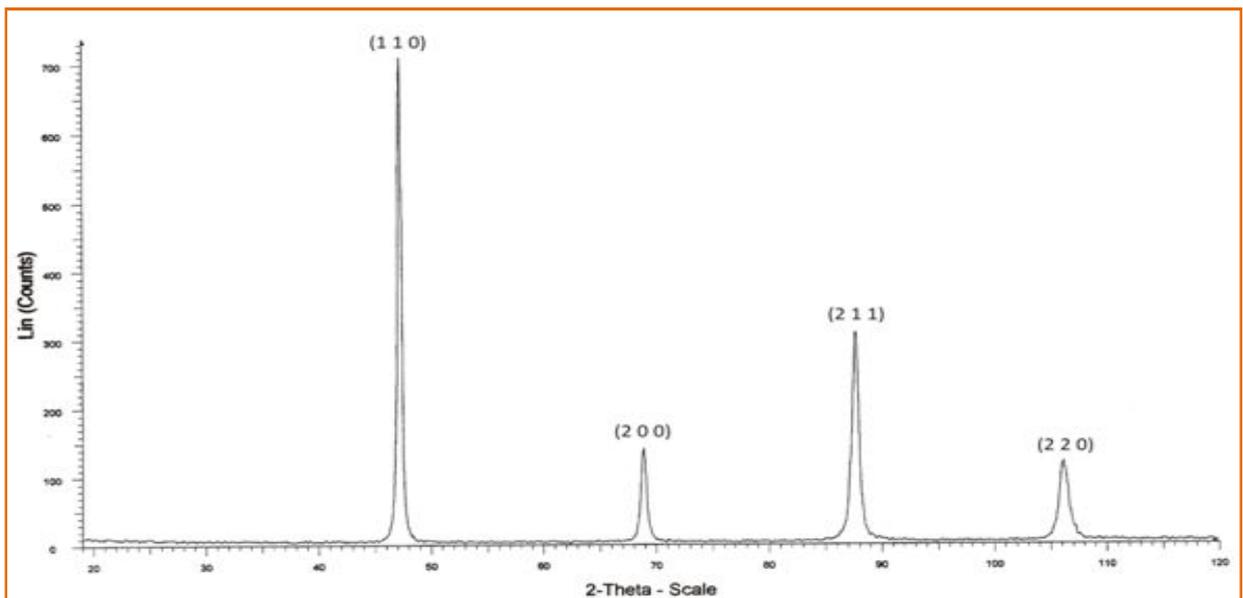
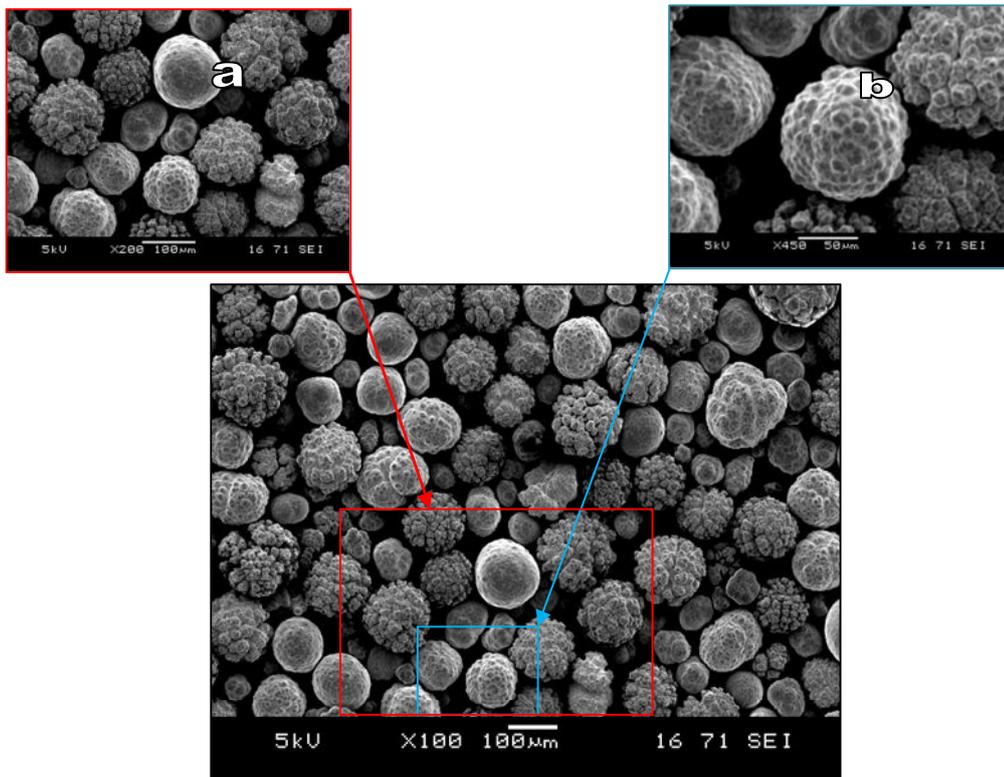


Fig. II. 6 : Raies caractéristiques du spectre de diffraction de RX de la poudre de W [72].

La figure II. 6 correspond au spectre de diffraction de Rayon X de la poudre de tungstène W utilisée; les quatre raies correspondant bien aux diffractions des plans (110), (211), (220) et (200) de structure cubique centrée avec un paramètre de maille ( $a = 3.1648 \text{ \AA}$ )  
Caractéristiques du tungstène W (Annexe II-1).

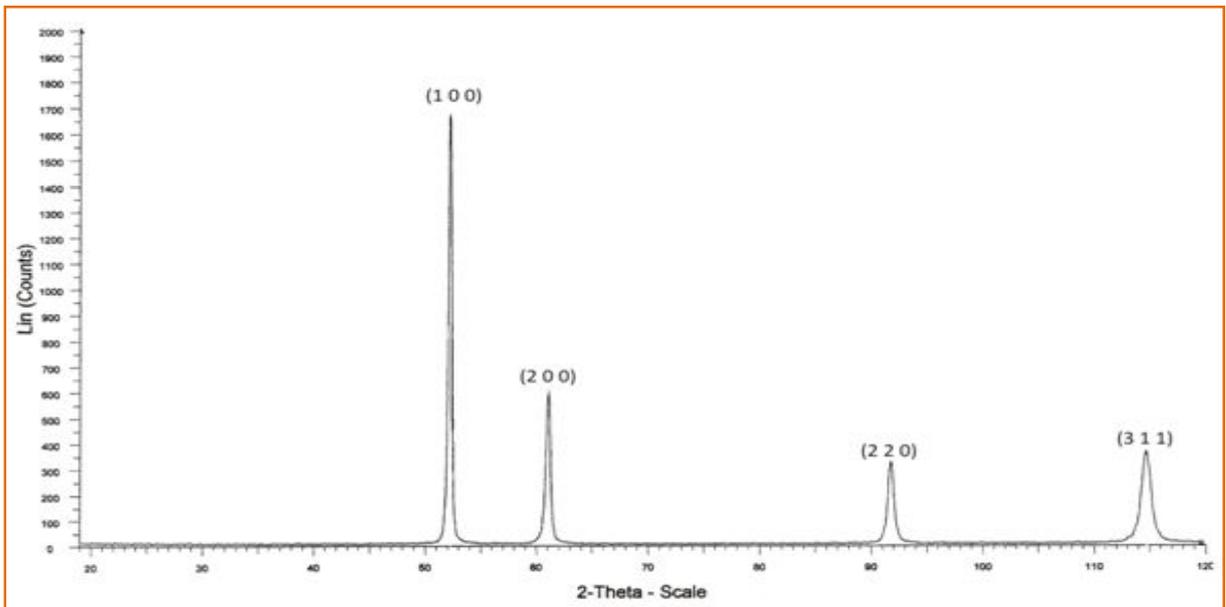
### ▲ Poudre de nickel (Ni) :

La figure II.7 montre l'aspect sphéro – granulaire en forme de ‘choux fleurs’ des particules d Nickel Ni. Une proportion considérable des certains grains présentent une porosité interne très nette. Cette morphologie est caractéristique du procédé d'élaboration de décomposition carbonyle «sherrit» [75].



**Fig. II. 7 :** Morphologies sphéro-granulaire de Ni (électron secondaire),  
(a) forme sphérique lisse, (b) forme sphérique en ‘choux fleurs’.

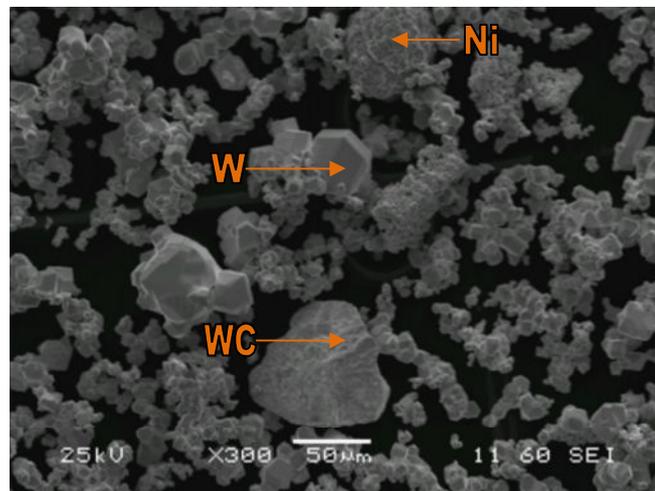
La figure II. 8 correspond au spectre de diffraction de RX de la poudre de Ni utilisée; les quatre raies correspondent bien aux diffractions des plans (100), (200), (220) et (311), caractéristiques du nickel de structure cubique faces centrée avec un paramètre de maille ( $a = 3.5238 \text{ \AA}$ ) (Annexe II-1).



**Fig. II. 8 :** Raies caractéristiques du spectre de diffraction de RX de la poudre de Nickel [72].

### II.2.2 / Caractéristique du mélange laboratoire de poudre ML (WC-20W-20Ni) :

La microstructure au MEB (**Fig. II.9**) du mélange laboratoire ML, montre l'écart de granulométrie de W et la présence d'amas ou d'agglomérats. L'écart de stœchiométrie des phases WC et  $W_2C$  sont identifiées par des pics de DRX (**Fig. II.10**). Cette dernière est en proportions non négligeables.



**Fig. II.9 :** Micrographie en MEB (électron secondaire) Montrant l'aspect particulier des particules de WC/ $W_2C$ , W et le Ni du mélange ML.

La taille des particules de W varie entre 5 et 70  $\mu\text{m}$ . celle de carbure (WC/ $W_2C$ ) est supérieur à 100  $\mu\text{m}$ .

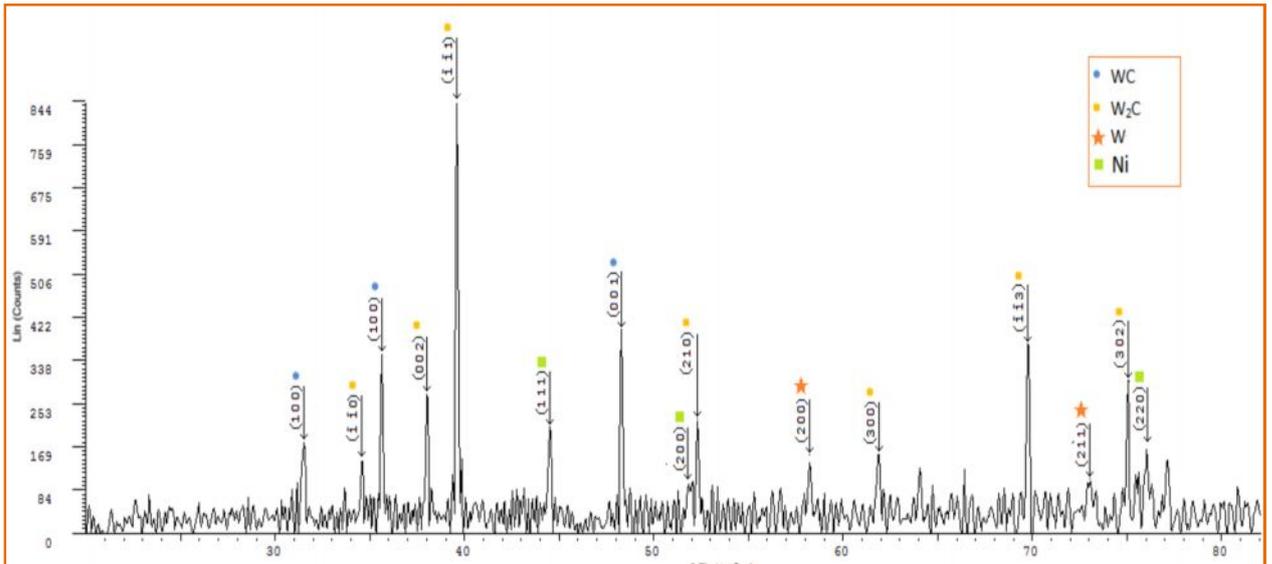


Fig. II. 10 : Spectre de diffraction de RX de mélange laboratoire ML1.

### II.3 / Caractérisation physico-chimiques des Liants brute:

Le processus d'infiltration assurant la densification des poudres libres dépend étroitement de la mouillabilité de la phase liquide. Parmi les liants usuellement utilisés dans l'industrie de forage, nous avons choisi deux alliages à base de cuivre ; un bronze au nickel et un cuivre-manganèse. La figure II. 11 montre la forme de livraison à l'état brut de ces deux liants, la forme de liant Li 1, laisse supposer qu'il a été coulé dans des lingotières, alors que la forme en gouttelettes du liant Li2 laisse supposée qu'il a été obtenu par atomisation la composition chimique des deux liants est donnée par le Tableau II. 3.



Figure. II. 11: Forme des deux liants utilisés à l'état brute de livraison.  
(a) Le liant Li1 en forme de barre ; (b) Le liant Li2 en granulés.

**Tab II. 3** : Composition chimique des liants utilisés [72].

Liant	Composition chimique (%pds)				
	Cu	Ni	Mn	Sn	p
Li 1	69	0	30	0	3
Li 2	69 - 77	4 - 6	2 - 4	15 - 18	0

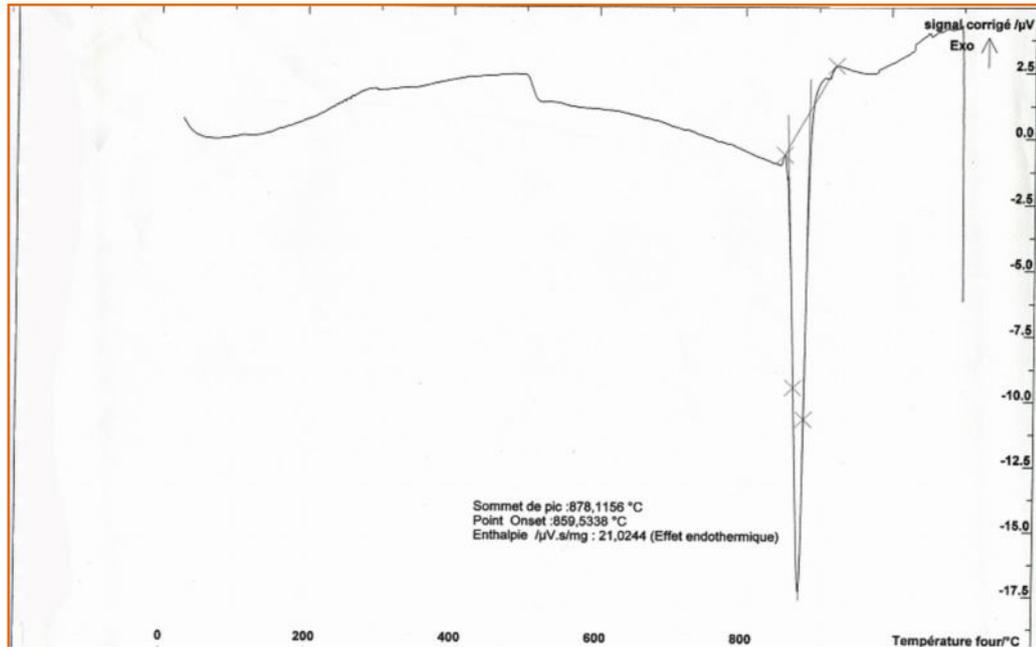
Notons que l'état de surface à la réception ne présentait pas de traces d'oxydation superficielle visibles. Malgré l'utilisation de détergent au cours de l'infiltration, nous avons tenu à les conditionner, comme pour les poudres utilisées, dans une chambre étuvée à 60°C.

#### **II.4 / Détermination de la température d'infiltration des liants Li1 et Li2 par analyse thermique différentiel (ATD) :**

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer le flux de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon lorsqu'on lui fait subir une variation de température. Usuellement on le soumet à une montée en température programmée (linéaire ou avec des paliers) dans un appareil d'ATD SETARAM LABSYS.ATD-DSC. ( $T_{\max}=1600^{\circ}\text{C}/\text{ref. eau}$ ).

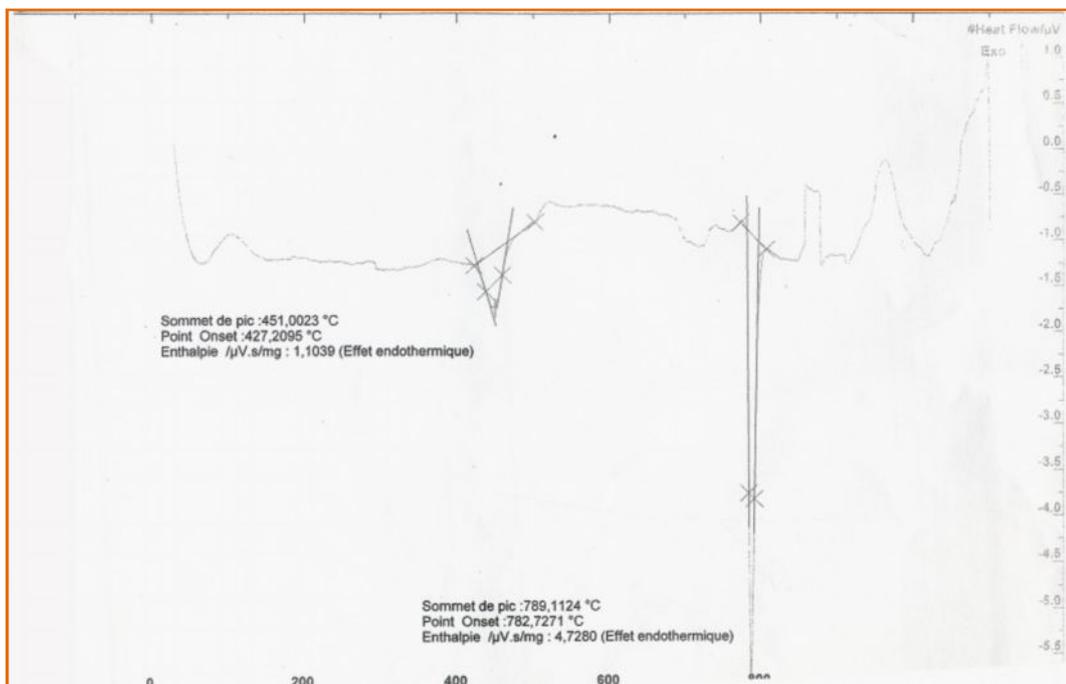
##### **▲ Choix de la température d'infiltration $T_{\text{inf}}$ :**

Le cycle d'infiltration de nos mélanges de poudres dépendra, d'abords de la température de maintien qui sera fixée par la température de liquidus que nous imposerons par rapport à l'infiltrant métallique utilisé. Pour cette raison, nous avons procédé à l'analyse thermique différentielle des liants Li 1 et Li 2.



**Fig.II.12** : Thermographe de l'analyse thermique différentielle (ATD) du liant Li1.

Les figures (**Fig. II.12**), (**Fig. II.13**), présentent respectivement les ATD des liants Li 1, Li2 qui montre des pics endothermiques correspondants à des températures moyennes de 860 °C pour le Li1 et 783 °C pour le Li2 qui représentent les températures de liquidus de nos alliages.



**Fig. II.13.** Thermographe de l'analyse thermique différentielle (ATD) du liant Li2.

## II.5 / Elaboration des échantillons par le procédé d'infiltration :

### II.5.1 / Préparation du moule d'élaboration :

En s'inspirant de la technologie de fonderie, nous avons conçu plusieurs types de moules. Le dimensionnement des longueurs d'attaques et du réservoir du liant (constituant les masselottes lors du refroidissement) sont optimisés. Nous exposons dans ce qui suit la configuration du moule utilisé dans l'infiltration pour une durée de maintien de 20 min.

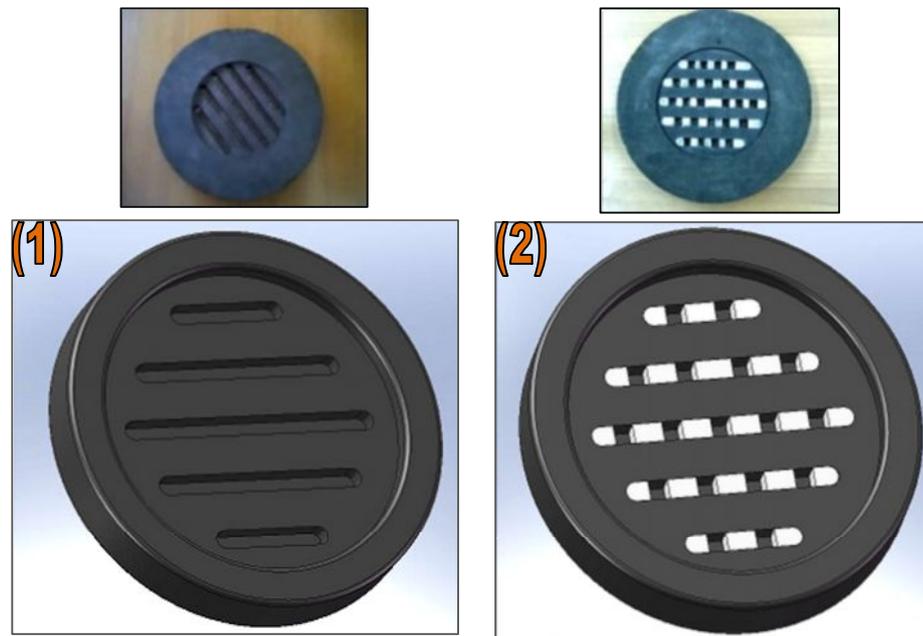
Le graphite utilisé pour la préparation des moules est d'une pureté de 99,5% les principales propriétés sont données par le **Tableau II.4** :

**Tab. II.4** : Différentes propriétés de la matière et des Moules utilisés pour l'infiltration [72].

<b>Autres Propriétés</b>	Composition		99.5% de carbone
	Forme		Ronds
	Condition d'élaboration		Extrudé
	Grosseur de grain		0.4 - 0.8 mm
<b>APPLICATION: Confection de moules</b>	Température de fusion (°F)		6700
	Coefficient de dilatation thermique (in/in/°F x 10 <sup>-6</sup> )	Sans grain	1.2
		A travers le grain	2.1
	Conductibilité thermique (btu/ft <sup>2</sup> /ft/hr/°F)	Sens grain	81
A travers le grain		63	
<b>Propriétés électriques</b>	Résistivité 10 <sup>-4</sup> Ohm-cm	Sans grain	8.4
		A travers le grain	12.0
<b>Propriétés massiques</b>	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )		1.68 - 1.72
	Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )		2.24
	Porosité (%)		23 - 24

Nous avons prévu la préparation de deux galettes en graphite, la première de diamètre D= 235 mm et 36 mm d'épaisseur, qui nous servira de moule Fig. **II. 14-(1)**, dans laquelle on a usiné une assiette de diamètre d=135mm sur un tour avec une profondeur de 5mm.

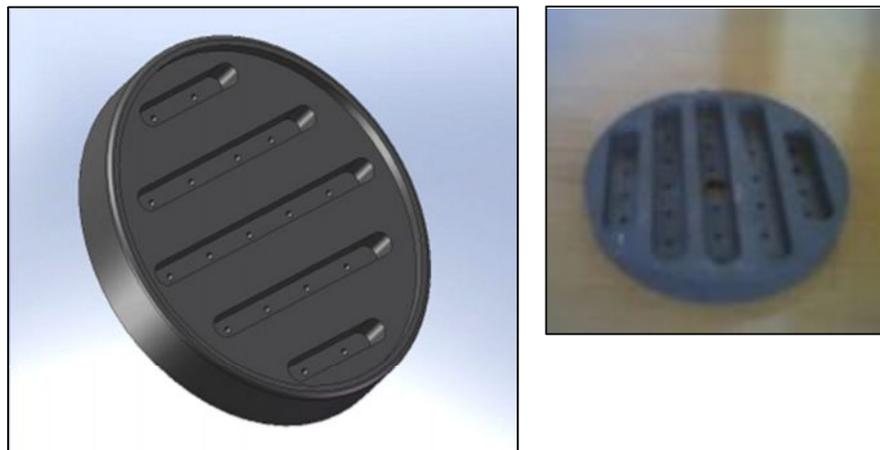
Cinq rainures sont réalisées avec une fraise de Ø=10mm et 10mm de profondeur, afin de séparer les échantillons, on a introduit dans les cloisons une pate spéciale qui résiste à des températures élevées est déposées à l'intérieure de ces rainure de façon à obtenir des empreintes de longueur L=10mm, qui seront occupé par les poudres à infiltrées figure. **II. 14-(2)**.



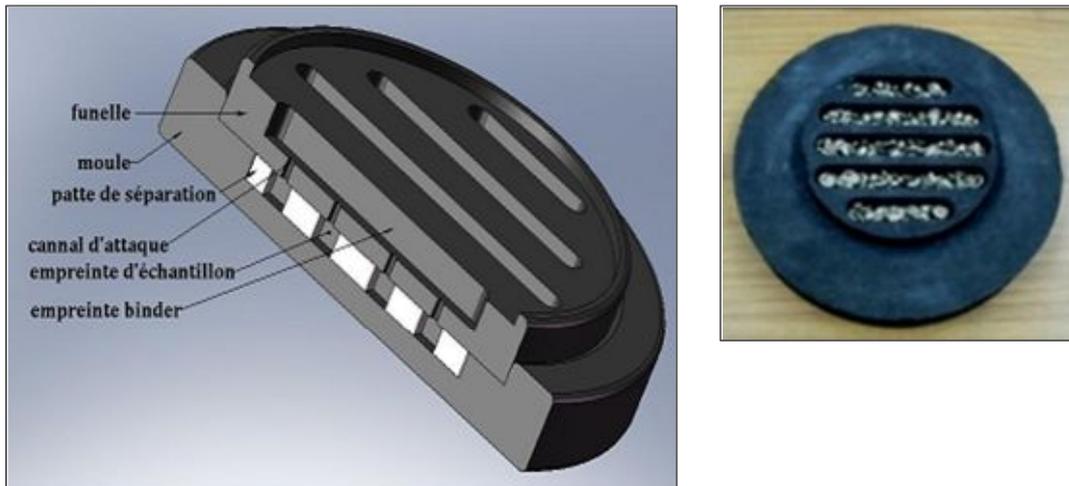
**Fig. II.14 :** demi moule inférieur (Galette) ;

(1) avant le remplissage par la pate, (2) après le remplissage.

Sur la deuxième galette de diamètre  $d=135\text{mm}$  « funelle » (**fig. II.15**), qui viendra s'emmancher dans le moule et qui servira à contenir, les granulés du liant, on usine des rainures de  $\text{Ø}=15\text{mm}$  avec une fraise et a une profondeur de 15mm. Dans ces derniers on perce des trous de  $\text{Ø}=3\text{mm}$  qui permettrons d'alimenter les empreintes relatives aux échantillons en métal liquide après la fusion du liant.



**Fig. II. 15:** Le demi-moule supérieur (Funelle).



**Fig. II. 16 :** Détail du moule en graphite servant à l'élaboration des échantillons.

Afin d'éviter toutes confusions lors du démoulage des échantillons élaborés, nous avons disposés les poudres suivant un ordre préalablement déterminé.

Les poudres libres sont tassées dans des empreintes cubiques de dimensions  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  d'un demi moule inférieur en graphite **Fig. II .14-(2)**, un demi moule supérieur approprié en graphite « funelle » (**Fig. II.15**) servant de réservoir aux granules du liant (de taille variant entre 3 et 7 mm) alimentera les poudres libres en métal liquide au moment de sa fusion par le biais de canaux verticaux ou attaques (**Fig.II.16**) reliant les empreintes avec des quantités suffisantes de liquide. Les différents cycles thermiques sont réalisés avec un temps de maintien de 20 minutes.

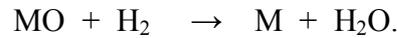
Pour la nécessité de notre étude nous avons procédé à l'élaboration des échantillons dont la proportion, la granulométrie et la composition des poudres sont similaires à celles qui sont utilisées au niveau d'ALDIM pour la fabrication des différents outils de forage et/ou miniers.

D'autres échantillons de même composition sont élaborés dans le même quota et nous serviront de référence.

#### **II.5.1.1 / Fours d'élaboration:**

Deux consolidations en phase solide seront réalisées dans le four à hydrogène à ( $980^\circ$  et  $1030^\circ\text{C}$ ). Ce choix est dicté par les limites du four à hydrogène (Température maximum de  $1050^\circ\text{C}$ ).

ALDIM utilise un four à hydrogène pour la fabrication des outils de forages PDC marque «NEW BOREL ». Ce four a une particularité est que son atmosphère est réductrice. En effet le gaz d'hydrogène H<sub>2</sub> conduit a la réduction des oxydes métalliques (MO) en métal primaire (M) par la réaction suivante :



De plus la présence d'un système de régulation de température sur ce four, commandé par un logiciel (Programmeur UMC 800), permet un meilleur control sur le cycle de frittage.

### ▲ Description de l'installation pour infiltration sous hydrogène :

Elle est composée par les éléments suivant:

- Joint de la cloche à un système de refroidissement à eau;
- Un corps de chauffe (modules avec élément chauffants intégrés composé de résistances électriques);
- Une base de chargement qui est fixée au sol (**Fig. II.17- B**), munie de deux entrées étanches pour les thermocouples;
- Cloche mobile étanche en acier réfractaire (**Fig. II.17-C**);
- Une armoire de commande qui exécute le programme du cycle par un régulateur Électrique qui suit les températures et durée de consignes du programme demandé (**Fig.II.17 -D**) ;
- Un panneau des gaz qui porte des vannes d'ouverture et les débitmètres des gaz H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> et celle de l'eau ainsi que la torchère pour l'évacuation des gaz (**Fig. II.17 -E**);
- Une base isolée de dépôt pour la pose du four et le préchauffage de pièces sous Azote.

L'installation est conçue pour recevoir une tête de foreuse de diamètre et de hauteur de 600 mm, et un poids brut max 400 kg. Four comporte sept thermocouples, trois à l'intérieur du four et quatre proches des résistances électriques à l'extérieur du four.



**Fig. II. 17 :** Four à hydrogène et son installation : (A) vue d'ensemble de l'installation, (B) base de chargement, (C) cloche mobile, (D) Armoire de commande, (E) panneaux des gaz, (F) la mise du four sur la cloche fermé [72].

**Donnés technique :**

- Température max. : 1050 °C ;
- Fréquence / Tension: 3 x 400 V/50 Hz ;
- Puissance de raccordement : 50 kW ;
- Eau de refroidissement : Température. Max à l'entrée : 40 °C, Température. Min à l'entrée : 20 °C, pression min : 2 bars, pression max : 5 bars, Débit max : 0.4 m<sup>3</sup>/h ;
- Azote : (pression min : 2 bars, pression max : 10 bars, débit min : 10 litre/min, débit max : 50 litres/min);
- Hydrogène : pression min : 2 bars, pression max : 10 bars, débit min : 10 litres/min, débit max : 50 litres/min.

**▲ Déroulement du cycle d'infiltration :**

Pour démarrer un cycle il faut que la cloche du four soit fermée (contrôlé par un fin de course situé sur la base de chargement), et que le four soit posé correctement sur la cloche (contrôlé aussi par un fin de course) ; dès que le start du cycle est donné, la phase de purge est enclenchée ; la phase de purge a une durée de 30 min avec un débit d'azote de 45 litre/ min. Le débit est contrôlé en permanence (min et max) ; Après la phase de purge, une phase de test l'étanchéité du moufle est effectuée. La lampe séquence test pression s'enclenche. Le tube de sortie du gaz est fermé et une surpression de 50 mbar est programmée. dès que la surpression de 50 mbar est atteinte, la valve d'arrivée de l'azote est automatiquement ouverte. Un test

d'étanchéité de 30 min est enclenché et après cette durée, la surpression dans le moufle doit être encore supérieure à 25 mbar ; Si les deux conditions sont remplies, l'exécution du programme du cycle de frittage et l'enclenchement de l'hydrogène et de l'azote sont possibles. Le débit du gaz programmé est surveillé par un contact d'alarme par un système de régulation ; a la fin du cycle de frittage, la phase de « fin du cycle » s'enclenche.

Une purge à l'azote de 30 min avec un débit de 45 litre/min est programmée ; dès que le temps de purge est écoulé (sans panne) la lampe blanche sur le tableau de commande s'allume et il est possible d'ouvrir la cloche ; une sécurité programmée à 100 °C ne permet pas l'ouverture du four au-dessus de cette valeur (la lampe blanche ne s'allume pas).

### II.5.1.2 / Utilisation du fondant (flux- Borax) :

L'utilisation et l'ajout de flux (Sodium Tetraborate Decahydrate) (**Fig. II. 18**) dans ce genre d'élaboration est indispensable afin d'améliorer la mouillabilité, la solubilité solide/liquide et réduire la tension surfacique de l'interface *Solide /Liquide /Vapeur* [19, 4], car il réduit les réactions entre le liant liquide et les poudres solides forment un composé solide qui engendre un blocage de l'infiltrant au moment de l'infiltration d'une part et éviter l'oxyde d'autre part.



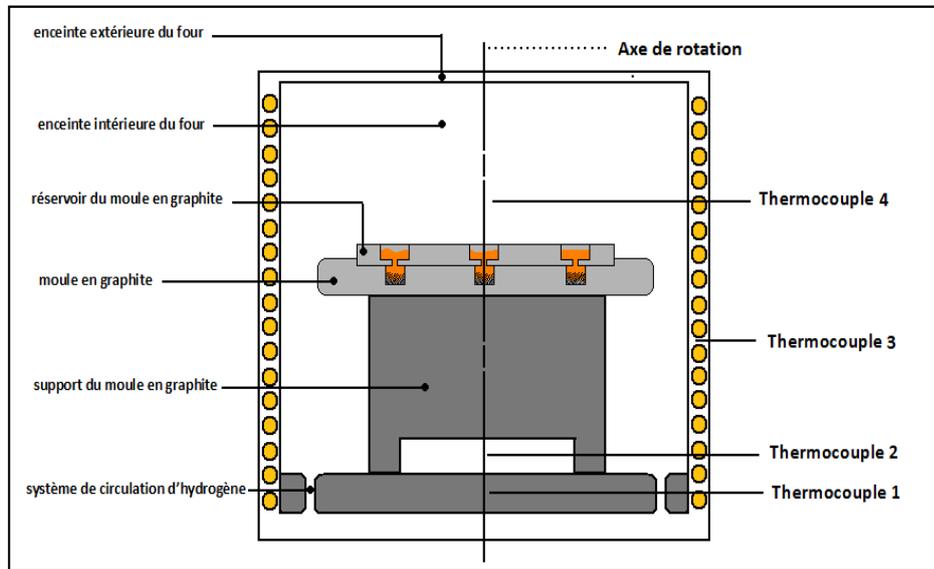
**Fig. II. 18** :« Flux- Borax » poudre fine blanche utilisée pour éviter l'oxydation et aider à l'infiltration

### II.5.2 / Opération de frittage :

#### II.5.2.1 / Le choix et détermination de la température de frittage :

Nous avons introduit les mélanges de poudres libres dans le moule d'élaboration avant le lancement de l'opération de frittage à une température ordinaire. Une élaboration dure 8 h en moyenne. Elle peut être réduite en récupérant le moule à une température inférieure à toute transformation à l'état solide du liant (à 450°C généralement).

Les fluctuations de température sont prélevées dans quatre niveaux différents du four à l'aide de thermocouples (**Figure .II. 19**), afin de déterminer dans l'enceinte du four les zones de température homogène pour effectuer les deux élaborations à des températures de 980 et 1030°C.



**Fig. II. 19:** Emplacements des Thermocouple et le dispositif d'élaboration au four à hydrogène NEW BOREL.

Le choix des zones homogènes pour effectuer les consolidations à 980° et 1030°C, est imposé par les conditions et mode de chauffage ; en effet pour une température de consigne de 980°C, les températures enregistrées par les thermocouples sont les suivant :

- Th C<sub>2</sub> et Th C<sub>4</sub> indiquent des températures supérieures (**Fig. II. 19**).
- La zone de Th C<sub>4</sub> correspond bien à une zone exploitable pour un maintien à 1030°C.

En fonction des cycles d'infiltration industriels prédéfinis nous avons adapté nos élaborations. (Pour des raisons techniques : vitesse de montée en température, mesures de sécurité pour l'injection d'hydrogène, stabilité de la pression d'H<sub>2</sub>... etc.

Le tableau II.5 donne les températures de consignes et temps de maintien correspondant à un cycle prédéfini pour une température de maintien de 985°C.

### II.5.2.2 / Cycle thermique du frittage :

Nous avons effectués l'élaboration des échantillons (cycle de frittage) qui consiste a réaliser le cycle des deux premières élaborations au four à hydrogène qui correspond au cycle utilisé pour réaliser un outil PDC destiné au forage pétrolier. Il comporte trois paliers:

- l'évaporation des colles et liants organiques,
- l'homogénéisation de la température
- l'infiltration.

Chaque palier a une température de consigne est assuré pour un programmeur « UMC800 », les données de maintien pour chaque température sont indiquées dans le tableau **II. 5**.

**Tableau. II. 5:** Cycle d'infiltration imposé a nos échantillons.

N°	température du palier (°C)	Durée du maintien du palier (min)
1	500	15
2	820	20
3	985	20

## **II.6 / Etude métallographique des échantillons infiltrés :**

Les microstructures sont examinées à l'aide d'un microscope métallographique NIKON EPIPHOT 300 et d'une microscopie électronique à balayage JEOL JSM 6830 (**Annexe II.2**). L'analyse ponctuelle ainsi que les cartographies des particules non dissoutes et les phases issues de la solidification sont établies par spectroscopie à énergie dispersive (EDS). L'identification des phases est effectuée par diffraction X sur un diffractomètre Siemens D5000.

### **II.6.1 / Polissage des échantillons :**

La préparation métallographique est effectuée conformément à la norme NFA95-442 [76], Après le démoulage, les échantillons sont meulés pour enlever l'excès de liant. En suite ces échantillons doivent subir un le polissage qui a pour but d'obtention d'une surface plane spéculaire a fin d'avoir une image représentative de la structure des échantillons de surface 10mm X 10mm, le polissage est effectué mécaniquement sur une polisseuse, avec des papiers abrasifs de granulométries décroissantes (60, 80, 100, 220, 320, 400, 600, 1000,1200) avec un refroidissement a l'eau des échantillons. L'opération de finition est réalisée avec un feutre imbibé de lubrifiant et de patte diamanté d'un grossissement de pâte diamantée de (1 à 3 $\mu$ m).

## II.7 / Caractérisation mécanique :

Nous avons tenu à respecter les normes relatives à l'exécution des essais mécaniques. Cependant, certains essais mécaniques normalisés utilisés dans notre étude, ne sont pas significatifs pour les métaux durs. Les caractéristiques obtenues serviront à comparer les différentes nuances de poudres (industrielles et laboratoire).

La caractérisation mécanique des échantillons élaborés est basée essentiellement sur la filiation de dureté, consolidée par des mesures ponctuelles et des profils de microdureté.

### II.7.1 / Essais de dureté HRA :

Afin de mesurer la dureté de nos échantillon nous avons utilisé un appareil SYSTEM AFFRI (Fig. II. 20) afin de nous permettre la caractérisation de ces derniers.

#### II.7.1.1 / Principe de la dureté HRA :

L'essai HRA utilise comme poinçon un cône de diamant de section circulaire à pointe arrondie sphérique de 0,2 mm de diamètre (D). On a utilisé une charge de 588.6N pour une durée de maintien de 15s.



Fig.II.20: Machine de la dureté « Duromètre »

### II.7.2 / Essai de la microdureté :

La microdureté est un essai précis destiné en principe à caractériser les propriétés des grains (WC, W) et des diverses phases qui apparaissent dans les échantillons.

### II.7.2.1 / Principe de la microdureté :

Pour nos essais, nous avons utilisé un Microduromètre PRESI DM2A équipé d'un pénétrateur Vickers et d'un objectif calibré (40x et 10x) oculaire micrométrique (**Fig.II.21**).

L'essai consiste à imprimer dans l'échantillon à étudier le pénétrateur Vickers. (Pyramide droite à base carrée d'angle au sommet  $136^{\circ}$ C) sous une charge 100 gf, et la mesure des deux diagonales d1, d2 et de lire la dureté. Des profils de microdureté sont réalisés sur les différents phases des échantillons.



**Fig. II.21:** Machine de la microduromètre.

### II.7.2.2. Profils de microdurété HV0.1 :

La microdureté HV0.1 est effectuée à l'aide d'un microduromètre **PERSI DM2A** en utilisant une charge de 100g et un temps d'application de 15s, à travers les différentes couches de poudres consolidées, elle permet l'étude très localisée des phases issues de la solidification du liant, notamment au voisinage des particules de WC, W et Ni.

### Conclusion :

Nous nous sommes limités dans ce chapitre à établir les caractéristiques des matériaux de départ et l'essentiel des conditions expérimentales permettant de réaliser les consolidés par le procédé d'infiltration. Cet état devrait nous permettre de discuter l'évolution des microstructures des consolidés par rapport aux paramètres déterminants utilisés dans notre étude.

# CHAPITRE III

## Etude de l'infiltration des poudres libres Ni, W, WC et WC-20W-20Ni par les liants Li1 et Li2.

### III.1 Introduction :

Les éléments utilisés pour la fabrication des parties actives des outils de forage (notre référence) sont généralement fabriqués à partir de mélanges de poudres libres (matrice) à base de WC/W-Ni. La présence de ces éléments dans le composite consolidé par infiltration spontanée lui confère une résistance à l'érosion et à l'abrasion considérables. Ce procédé d'infiltration offre une grande possibilité de formes grâce au moulage. Il permet en outre d'avoir une densité d'éléments de coupe et de renforts très élevée.

Pour ces raisons nous nous efforcerons à mettre en évidence le comportement des poudres de base (WC, W, Ni) lors de l'infiltration avec les deux liants (**Li1 et Li2**), ces données de base nous serviront à interpréter le comportement des mélanges **ML1 et ML2** dans les mêmes conditions d'infiltrations.

### III. 2 Caractérisation des liants utilisés :

Les propriétés de l'infiltrant (liant métallique) sont très importantes dans le choix du cycle thermique d'infiltration. Sa composition définit la température d'infiltration pratique. La durée d'infiltration dépendra de ces qualités de mouillabilité.

Les liants métalliques Li1 et Li2 utilisés, appartiennent respectivement à la classe des cupro-manganèse et aux bronzes alliés. Le premier peut être désigné par : (**Cu-30Mn-3P**) ; le deuxième par (**Cu-15Sn-5Ni**).

La température d'infiltration est imposée par le point de début de fusion de l'infiltrant (liant métallique). Le domaine pratique pour assurer la répartition homogène du liquide dans le mélange de poudres libres, correspond à un intervalle de 100 à 140°C [3, 4]. Nous avons établi la température pratique d'infiltration commune aux deux liants (**ATD, § II.4.1**). Elle est de 1030°C. Nous avons en outre choisi un temps de maintien de 20 minutes, qui correspond au temps de maintien pratiqué industriellement.

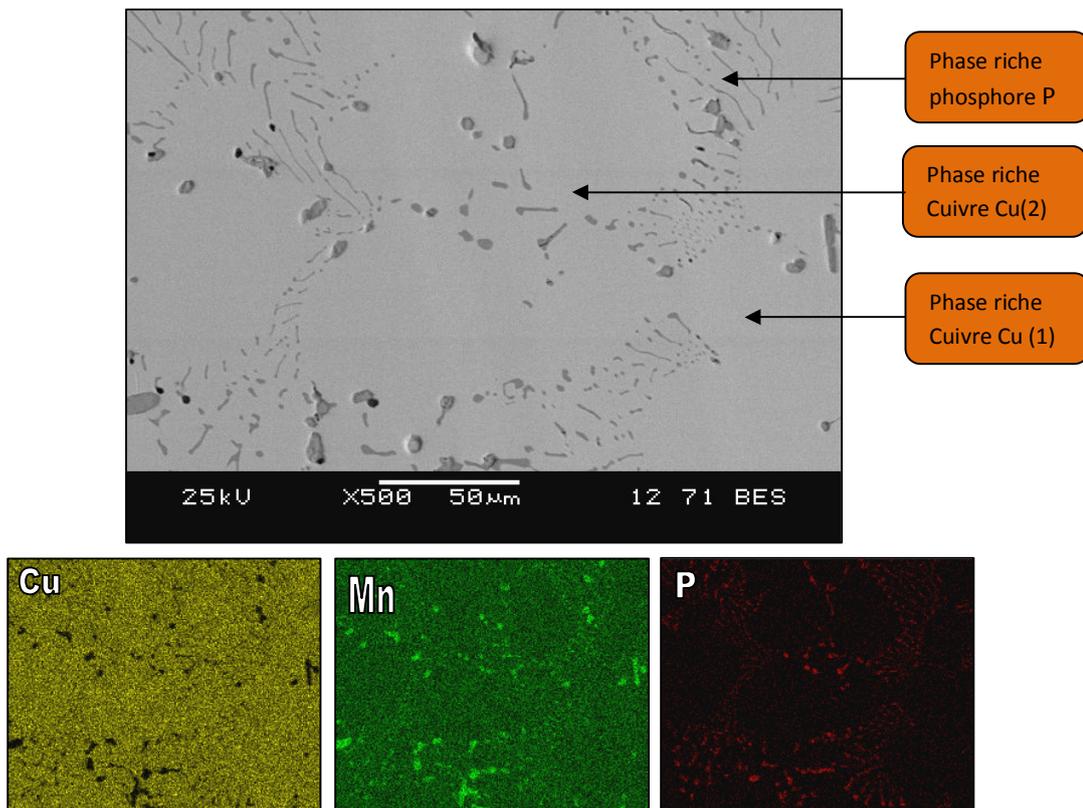
Pour comprendre les phénomènes intervenant dans le processus de densification par infiltration, nous devons les situer par rapport aux phénomènes intervenant en phase liquide, à savoir, ceux relatifs au frittage en phase liquide. L'intervalle de solidification (imposé par la

phase liante issue de l'interaction du liant et des particules solides des poudres) laisse supposer une durée de réarrangement où les mécanismes mis en jeu dans le processus d'infiltration sont ceux correspondant au frittage en phase liquide.

### III.2.1 Le liant Li1 (Cu-30Mn-3P):

#### III.2.1.1 Microstructure du liant Li1 (Cu-30Mn-3P):

La Figure III.1 correspond à une micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier de la microstructure du liant Li1 (Cu-30Mn-3P). La phase eutectique (riche en phosphore) délimite la solution solide riche en cuivre. L'analyse moyenne EDS (**Tableau III.1**) effectuée dans différentes zones de l'échantillon issu de la solidification dans les mêmes conditions d'infiltration se rapproche de l'analyse globale donnée par le fournisseur. Les pertes au feu dans les conditions d'infiltration dans le four à hydrogène sont très minimes.



**Fig.III.1:** Micrographie en électrons rétrodiffusés et cartographie du liant Li1 (Cu-30Mn-3P) montrant la répartition des éléments Cu, Mn et P (1030°C/20 mn). La phase eutectique est constituée principalement de Mn-P.

**Tableau III.1:** Analyse effectuée par EDS des différentes zones représentatives du liant Li1 (Cu-30Mn-3P) la issu de la solidification dans les mêmes conditions d'infiltration à 1030°C/20 mn.

	Mn		P		Balance Cu	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>Avant infiltration</b> (*)	30	-	3	-	69	-
<b>Après infiltration</b>	29.56	32.27	03.28	04.33	67.16	63.39

(\*) Analyse effectuée par fluorescence X (Tab. II.3 § Chap. II.3)

### III.2.1.2 Cartographie du liant Li1 (Cu-30Mn-3P):

La cartographie EDS de la microstructure de la Figure III.1 révèle deux contrastes particuliers, à savoir :

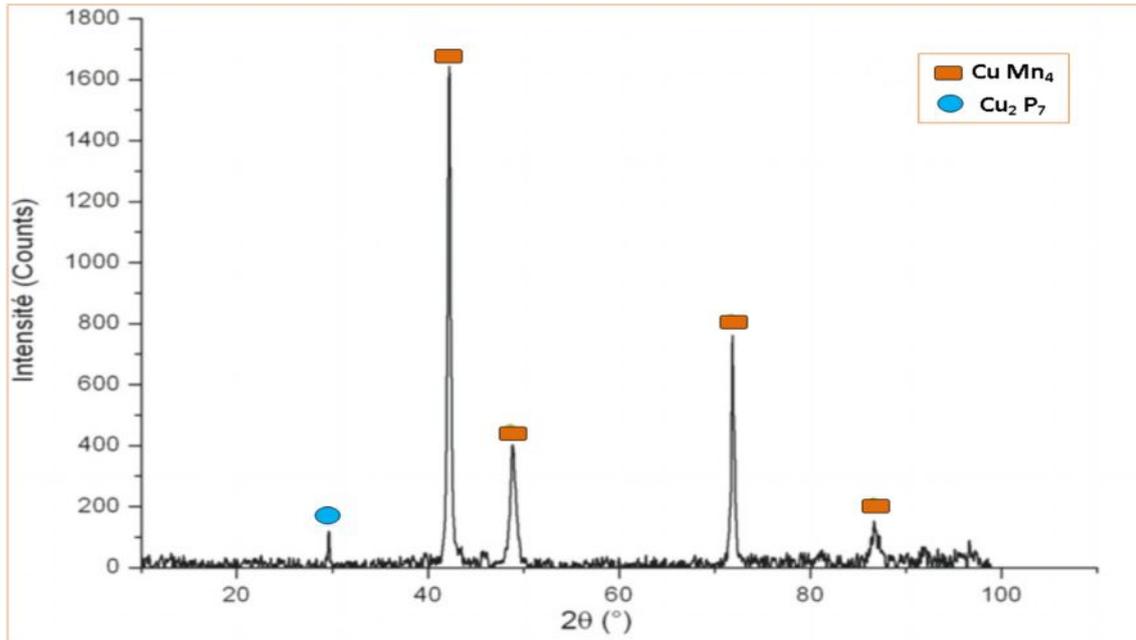
- La solution solide dominante riche en cuivre (contraste Cu)
- La deuxième phase, probablement eutectique, constituée principalement de Mn-P

(Contraste des éléments Mn et P).

La comparaison avec la structure du liant brut de livraison montre que les conditions de cycle thermique d'infiltration n'affectent pas la morphologie du liant après solidification [composition chimique].

### III.2.1.3 Identification des phases par la diffraction des Rayons X :

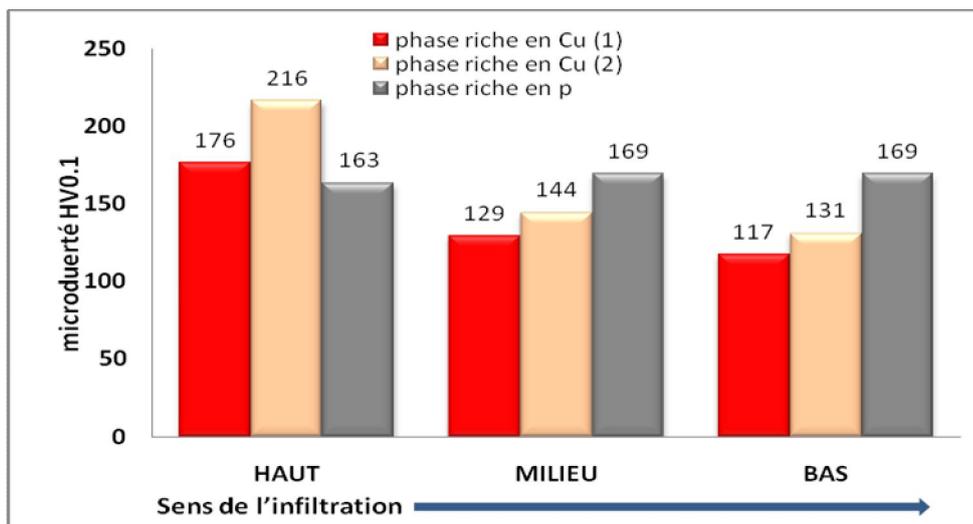
Le spectre DRX de la figure III.2 montre après identification, que les quatre pics principaux correspondent aux plans de diffraction de la solution solide Cu-Mn riche en Cuivre (111) (200) (220) (311) (voir fiche ICDD Annexe III.1.2) Ceci confirme l'analyse effectuée par EDS. La proportion du contraste de la deuxième phase (riche en P \ analyse EDS) et représenté par le pic  $(2\ 2\ \bar{2})$  corresponde au composé  $\text{Cu}_2\text{P}_7$  (voir fiche ICDD Annexe.III.1.3)



**Fig. III. 2 :** Spectre de diffraction de RX du liante Li 1 (Cu-30Mn-3P).

### III.2.1.4 Micro-dureté HV0.1 des phases constituant le liant Li1 (Cu-30Mn-3P):

Les essais de microdureté HV0.1 moyenne effectués dans les trois zones représentatives de l'échantillon du liant Li1 (sens vertical/infiltration) sont donnés par l'histogramme de la Figure III.3 Le niveau de dureté de la phase riche en phosphore, uniforme dans les trois zones, correspond en moyenne à 167 HV0.1 ; celui de la phase riche en cuivre-manganèse (absence de phosphore) présente des fluctuations non négligeables entre le haut de l'échantillon et les deux autres zones. Ceci est peut être due aux conditions de refroidissement hétérogènes provoquant des ségrégations dans les différentes zones ; le haut de l'échantillon constitue le siège de la solidification du dernier point chaud où le retrait est le plus important.



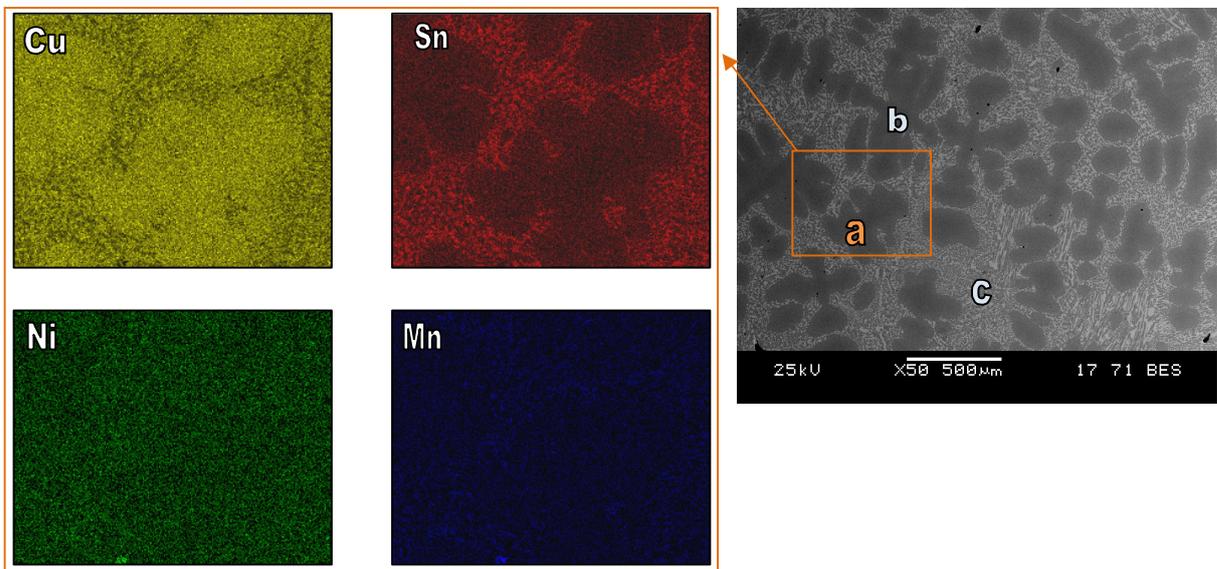
**Fig. III.3:** Microdureté HV0.1 moyenne établit dans trois zones de l'échantillon du liant Li1(Cu-30Mn-3P) dans le sens vertical (infiltration).

### III.2.2 Le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni):

#### III.2.2.1 Microstructure du liant Li 2(Cu-15Sn-5Ni) utilisé :

La Figure III.4 révèle l'aspect dendritique de la microstructure du liant Li2. Le contraste chimique (en électrons rétrodiffusés) montre parfaitement les axes des dendrites (contraste sombre) riches en cuivre. Ces axes délimitent l'espace interdendritique (aspect chatoyant contrasté en claire). Cette structure est similaire à celle observée dans le cas du liant brut. Cependant, très visible, la taille des dendrites, fonction de la cinétique de refroidissement est grossière comparée à la taille des dendrites du liant brut (très fine).

L'analyse (EDS) des différentes plages de l'échantillon révèle une hétérogénéité importante (forte ségrégation). Comparé à l'analyse globale du liant utilisé, les pertes au feu des éléments Mn et Ni sont non négligeables.



**Fig.III.4:** Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la structure dendritique grossière du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni). Contraste clair ainsi que la répartition des éléments chimiques de la zone (a), axes en contraste sombre zone (b) et espace interdendritique en zone (c) dans la structure dendritique et inter-dendritique du liant Li2.

**Tableau III.2 :** Résultats de l'analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de l'échantillon issu de la solidification de liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) dans les mêmes conditions d'infiltration à 1030°C/20mn.

	Sn		Ni		Mn		Balance Cu	
	Wt%	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
<b>Avant l'infiltration (*)</b>	16.5	-	5	-	3	-	63	-
<b>Après l'infiltration</b>	15.53	09.68	02.81	03.22	02.92	03.59	78.74	83.51

(\*) Analyse effectuée par fluorescence X (Chap. II.3 § Tab. II.3)

### III.2.2.2 Cartographie du liant Li2:

De la répartition des éléments chimiques dans la structure dendritique et inter-dendritique du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni), révélée par analyse EDS en cartographie, il en ressort :

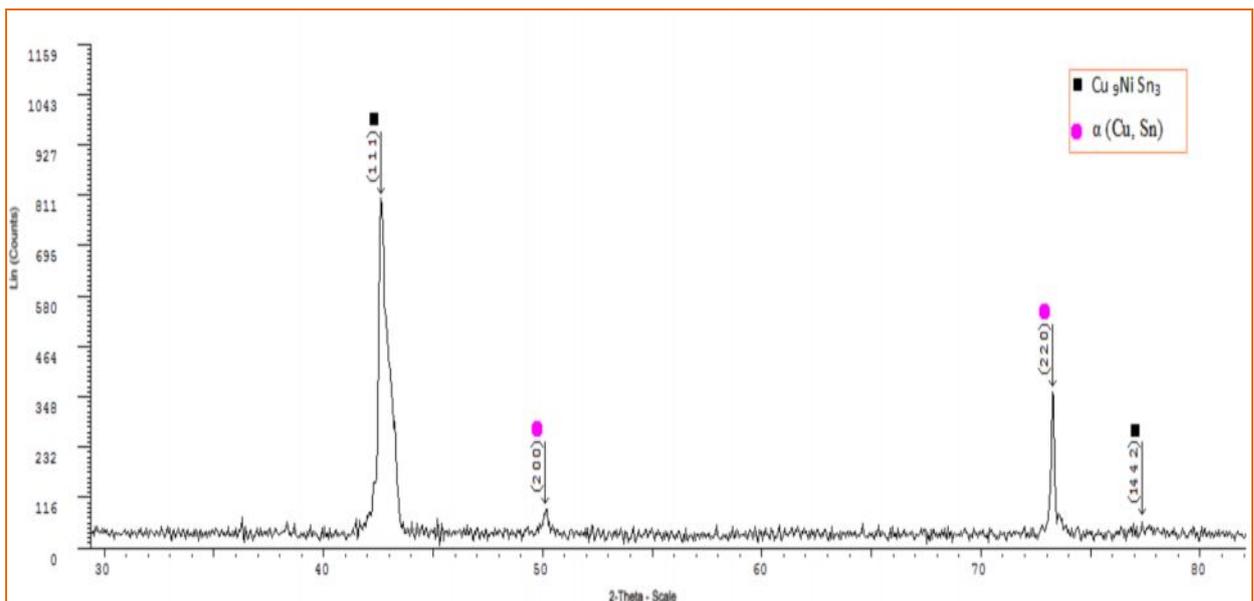
- Une répartition uniforme des éléments manganèse et nickel sur les deux zones particulières de la structure dendritique;
- Une proportion importante d'étain dans l'espace interdendritique.

Cette configuration correspond bien à la ségrégation de la structure dendritique des bronzes industriels.

### III.2.2.3 Identification de la diffraction des Rayons X de liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni).

La figure III.5 montre le spectre de la DRX du liant Li 2 (Cu-15Sn-5Ni) après solidification dans les mêmes conditions d'infiltration (1030°C/20mn). L'identification des pics fait ressortir ce qui suit:

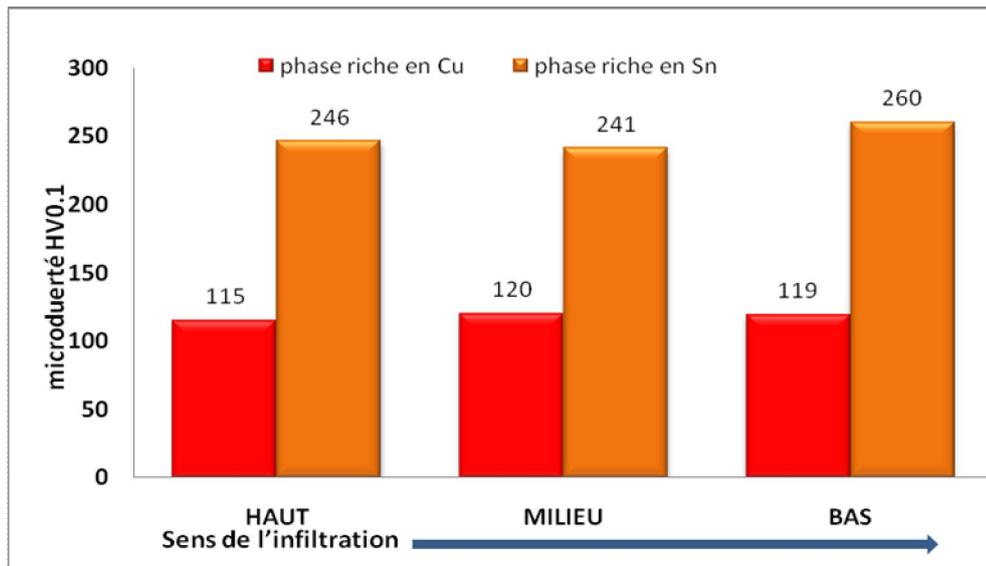
- Solution solide riche en cuivre, représentée par les plans de diffraction (1 1 1), (14 4 2) (voir fiches ICDD (**Annexe A.III.1**)) ; ceci correspond a la phase (Cu, Sn) représentative des axes de la dendrite (**fig.III.4**).
- Une phase ternaire (Cu<sub>9</sub> Ni Sn<sub>3</sub>) représentant l'espace inter-dendrite plans (2 0 0) et (2 2 0) confirmant le constat après établissement de la cartographie EDS (**Fig. III.4**)



**Fig. III. 5** : Spectre de diffraction de Rayon X du liant Li 2 (Cu-15Sn-5Ni).

#### III.2.2.4. Niveaux des microduretés dans le sens de l'infiltration du liant Li2 infiltré:

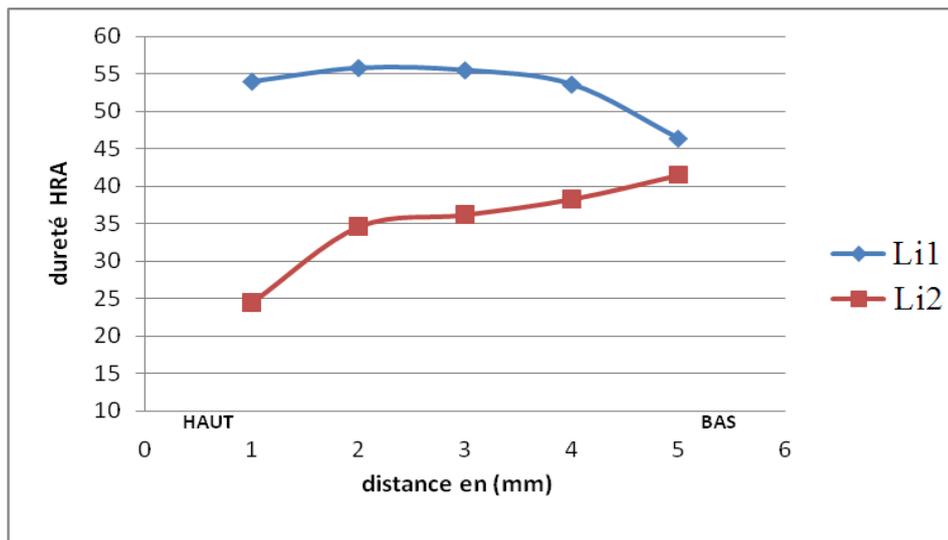
La figure III.6 correspond aux niveaux de dureté des phases de la structure dendritique du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) dans les trois zones représentatives de l'échantillon dans le sens vertical (de l'infiltration). L'uniformité des valeurs moyennes de dureté traduit l'homogénéité de la cinétique de transformation (solidification) dans les conditions de refroidissement imposé par le four à hydrogène.



**Fig.III.6:** Microduretés HV0.1 moyenne établies dans deux zones de l'échantillon du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) (sens vertical/infiltration).

#### III.2.3. Comparatif entre les deux liants Li1 (Cu-30Mn-3P) et Li2 (Cu-15Sn-5Ni):

L'interaction liquide-solide entre le liant métallique et le mélange des poudres solides durant le maintien du cycle de frittage et pendant la solidification est traduite par la morphologie des phases et des niveaux de dureté résultantes du composite formé. Nous avons effectué des tests de dureté HRA sur les deux liants métalliques, les moyennes de Li1 et Li2 sont respectivement 35 et 50 HRA (**Figuer.III.7**). Ces niveaux laissent supposer que le liant Li2 combiné au mélange de poudres de référence est plus adéquat dans les mêmes conditions macroscopiques d'abrasion (forage). Cependant, le liant Li1 possède, à une échelle plus réduite, de meilleures propriétés. En effet, à l'échelle microstructurale liant Li1 possède une structure plus fine, une meilleure répartition des éléments Cu et Mn dans la phase prédominante (riche en cuivre) donc, une ségrégation moins marquée.



**Fig.III.7:** Dureté HRA établit dans le sens (vertical) des liants Li1 (Cu-30Mn-3P) et Li2 (Cu-15Sn-5Ni) infiltré à 1030°C/20mn.

### III.3 / Infiltration des poudres de Base :

#### III.3.1 / Infiltration de la poudre de Nickel :

Dans leurs investigations sur l'effet de Ni (dopage) sur l'activation du frittage en phase solide de W, I.H.Moon et al. [45, 46 et 47] établèrent que l'activation dépend fortement de la géométrie entre W et Ni et de l'état chimique de Ni. La croissance directionnelle et l'accommodation de forme correspondent au mécanisme d'activation de frittage similaire à celui mis en jeu dans le cas du frittage en phase liquide [48, 45].

Le cuivre et le nickel sont solubles en toutes proportions et ils ne forment donc qu'une solution solide dont les propriétés varient régulièrement avec la composition.

Les alliages Cu-Ni ont des températures de fusion (liquidus) comprise entre 1083°C et 1455°C (respectivement,  $T_f$  du Cu et de Ni) mais, possèdent une mouillabilité assez faible.

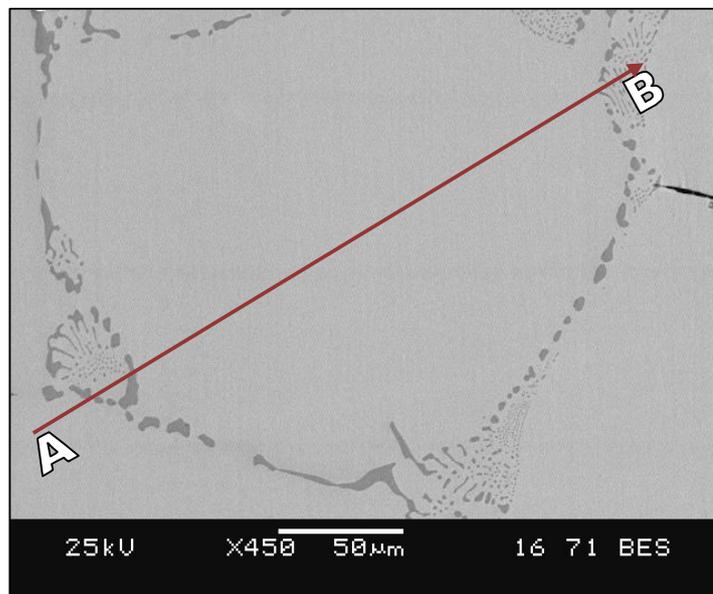
Les alliages Cu -Sn. sont pour cette raison utilisés pour permette de dissoudre le Ni et augmenter la mouillabilité d'un alliage Cu-Sn-Ni, contenant 14% Sn et 20% Ni. La température de liquidus d'un alliage Cu- Sn (14%) correspond à 892°C ; la température d'infiltration peut être prise égale à 1150°C [3, 4].

Lors du refroidissement la phase liante correspond au liant combiné au nickel dissout. En fonction de la proportion du nickel, de sa répartition dans la matrice et du temps de maintien (taux de dissolution) la cinétique de solidification va obéir à la nouvelle composition du liant.

La présence de nickel dans les poudres industrielles (WC/W-Ni) à des proportions différentes impose un cycle d'infiltration adéquat permettant d'aboutir à une structure finale du composite stable et résistante à l'usure. Sachant qu'on présence du cuivre (liant) la dissolution de Ni et Sn recombinent après solidifications peut être capitale sur le niveau de dureté des phases, nous avons considéré, dans les mêmes conditions d'infiltrations des mélanges des poudres (la poudre de nickel avec les deux liants utilisé).

### III.3.1.1 Evolution de la microstructure de l'échantillon EN1 (Ni infiltré par le liant Li1)

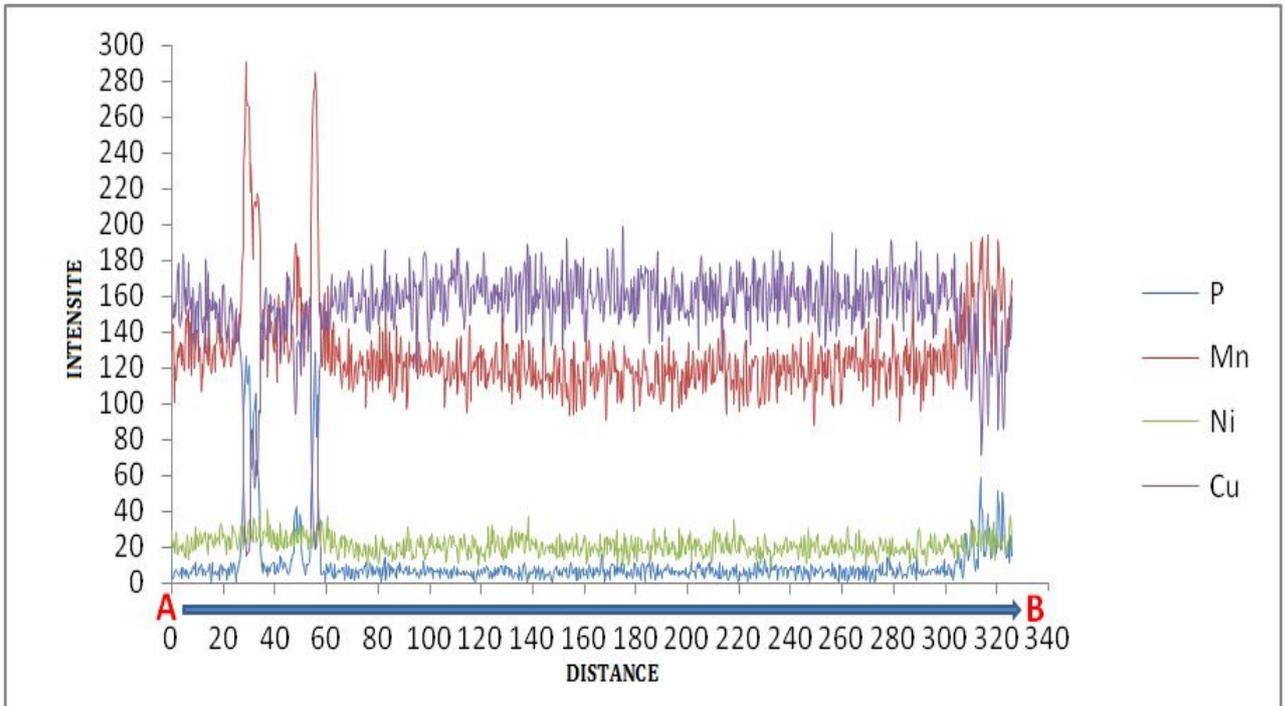
La micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé (EN1) issu de l'infiltration de la poudre de nickel par le liant Li1(Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn est donnée par la figure III.8. La structure est semblable à celle observée après solidification du liant Li1 dans les mêmes conditions d'infiltration. Ceci montre que la dissolution des grains de nickel est totale, la microstructure observée dans le sens de l'infiltration est cellulaire. Le contraste sombre au niveau des joints de grain révèle la présence d'une phase discontinue se regroupant par zones sous forme d'amas semblable à la phase eutectique. L'analyse globale établie par EDS (Tableau.III.3) montre qu'il y'a une perte a feu des éléments Mn et P, passant respectivement d'une moyenne de 30 à 26% (en poids) et 3 à 8% (en poids).



**Fig.III.8:** Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé issu de l'infiltration de la poudre de nickel par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn. Structure semblable au celle du liant Li1 après la dissolution totale de Ni.

**Tableau III.3:** Analyse ponctuelle établit par EDS Au milieu de l'échantillon issu de l'infiltration de la poudre de base Ni par le liant Li1(Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn.

	Mn		Ni		Cu		P	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>Globale</b>	26.46	29.01	06.45	06.62	66.30	62.84	00.79	01.53



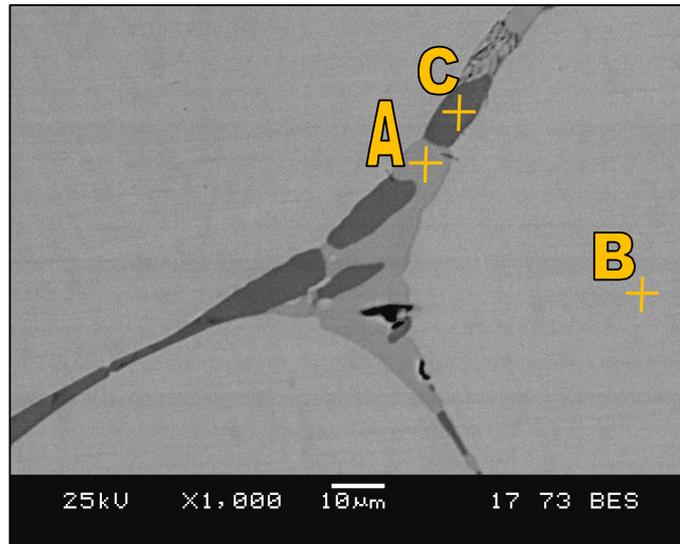
**Fig.III.9:** Profil linéaire de concentration chimique (A-B, figure III.8) établi par EDS dans la microstructure du nickel infiltré par Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn.

Le profil linéaire de constitution chimique établi par EDS (Fig.III.9) montre l'homogénéité de la phase dominante riche en cuivre (intensité des éléments Ni et Cu constante) les pics d'intensité de Mn, P et Ni laisse supposer la formation d'une phase riche en Mn-P/Ni comparativement au liant Li1 seul, la présence de Ni préférentiellement dans cette zone nécessite de pousser les investigations à une échelle plus fine.

### III.3.1.1.1 / Effet de la dissolution du nickel sur la phase riche en phosphore P :

L'observation de la zone riche en Mn-P à une échelle plus fine en élément rétrodiffusés (Fig.III.10) montre deux contrastes différent (A et C).

L'analyse ponctuelle par EDS (**Tableau III.4**) montre que la zone A est très riche en Ni à 44% (en poids) et en phosphore à 8% (en poids) la zone C est très riche en Mn et P.

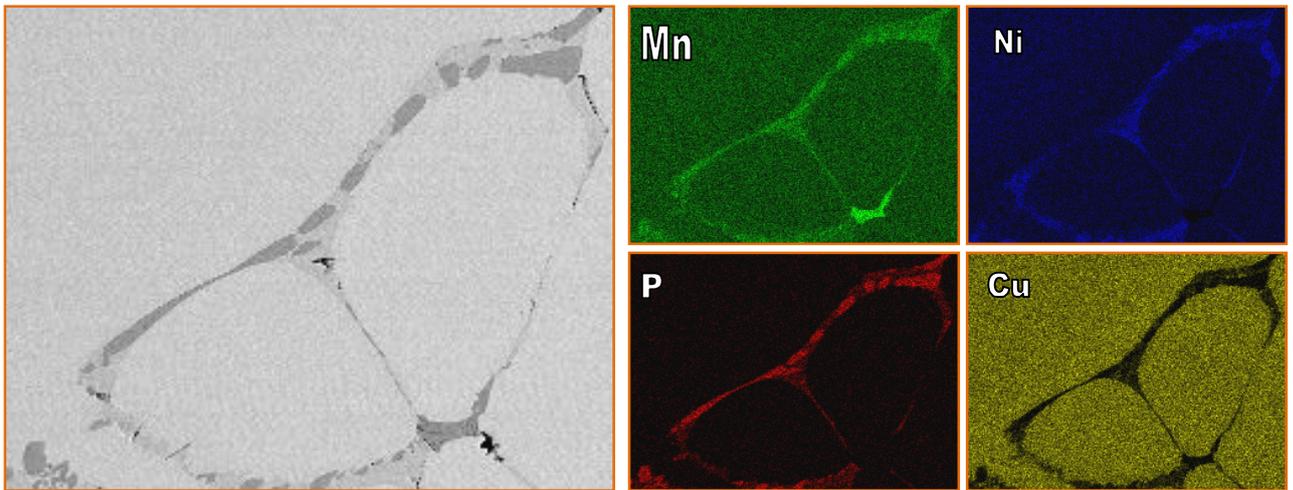


**Fig.III.10:** Micrographie en électrons rétrodiffusés à fort grossissement montrant l'aspect cellulaire de la microstructure du consolidé de la poudre de nickel liant après une infiltration à 1030°C/20mn par le biais du liant Li1 (Cu-30Mn-3P). L'analyse ponctuelle EDS donne la proportion importante dans la phase Mn-P (A et C) ; (A) : Phase riche en Ni et/ou Mn, (B) : Phase riche en cuivre Cu, (C) : Phase riche en Mn, P et/ou Ni.

**Tableau III.4 :** Analyse ponctuelle établie par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration de la poudre de nickel par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn.

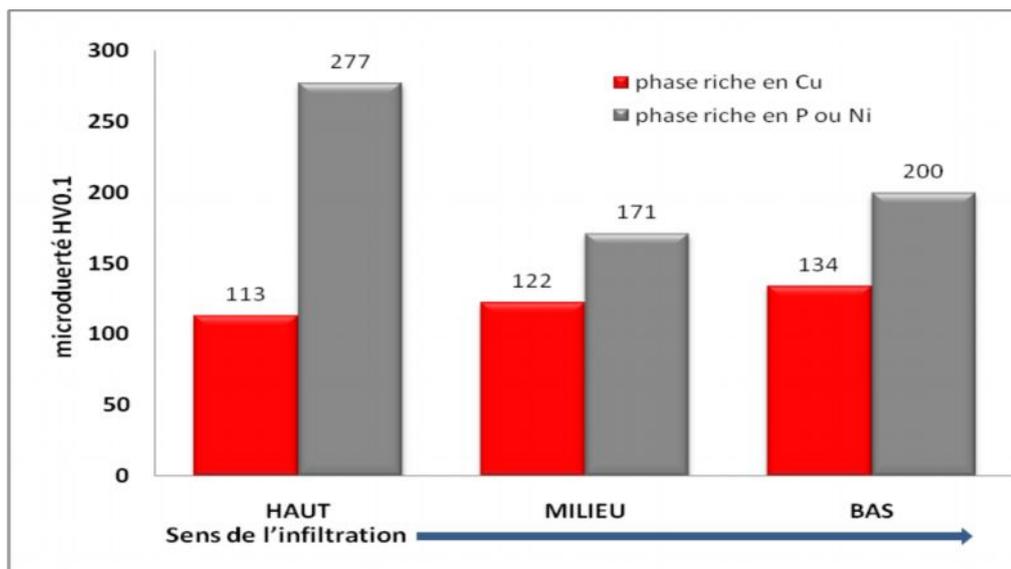
	Mn		Ni		Cu		P	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>GLOBALE</b>	25.04	27.09	13.85	14.02	59.36	55.53	01.75	03.35
<b>Zone (A)</b>	<b>35.85</b>	34.95	<b>44.68</b>	40.76	10.58	08.92	<b>08.89</b>	15.37
<b>Zone (B)</b>	23.91	26.40	12.48	12.89	63.61	60.71	-	-
<b>Zone (C)</b>	<b>49,67</b>	42,41	<b>24,17</b>	19,31	1,74	1,28	<b>24,42</b>	36,99

L'analyse EDS en cartographie de la figure **III.11** montre l'existence d'une phase très riche en Mn (contraste Mn) l'absence des éléments P et Ni dans cette phase (contraste P et Ni) laisse supposé que ce composé peut correspondre à une impureté type Mn S qui s'est formée lors de la solidification.



**Fig. III.11:** Cartographie EDS établie au milieu de l'échantillon Ni infiltré par le liant Li1(Cu-30Mn-3P). La répartition des éléments chimiques dans la structure montre l'affinité entre les trois éléments Ni-Mn-P.

Les valeurs de la dureté HV 0.1 moyenne mesurées dans les trois zones après solidification dans le sens de l'infiltration montrent que la solution solide riche en cuivre dominante est relativement homogène. La valeur moyenne la plus élevée est enregistrée en bas de l'échantillon, ceci est probablement dû aux conditions de solidification dans cette zone et une meilleure répartition des éléments. La phase riche en P et Ni présente des fluctuations très significative dans le sens de l'infiltration. La valeur moyenne la plus élevée est enregistrée en haut de l'échantillon (**277 HV 0.1**). Cette fluctuation est probablement due à la répartition hétérogène des éléments Ni et P au niveau des joints de grains de la structure cellulaire suivant les conditions de solidification de l'alliage Cu-Mn-Ni après dissolution totale de Ni.

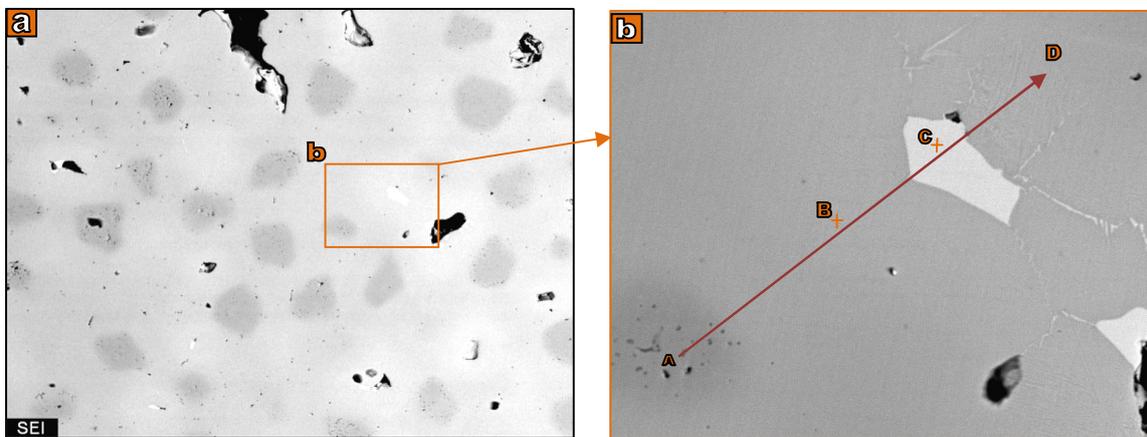


**Fig. III.12:** Microduretés HV0.1 moyenne de la poudre de Nickel infiltré par le liant Li1 (Cu 30Mn 3P) établie dans le sens de l'infiltration.

### III.3.1.2 Evolution de la dissolution de Ni en présence du liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni).

La morphologie de la phase liante et la répartition des éléments de base du liant utilisé dans le composé Ni infiltré peuvent nous renseigner sur l'homogénéité de la distribution du liquide métallique dans le système des pores de la poudre de Ni.

Le taux de densification du nickel Ni à une température de 1030°C est satisfaisant (Figure III.13-(a)). Pour une durée de 20mn, la solubilité du Ni dans le liant ternaire Cu-Ni-Sn semble favoriser la dissolution partielle du Ni dans les conditions d'infiltration imposées. La présence de Sn a un effet aussi important sur la dissolution du Ni que l'effet du cuivre (inter-solubilité totale) [62]. La dissolution partielle du Ni peut avoir un effet considérable sur la structure finale du mélange (WC-20W-20Ni) après infiltration.



**Fig.III.13.** Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de Ni infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20 minutes (a); Répartition des éléments chimiques dans le composé de Ni (b).

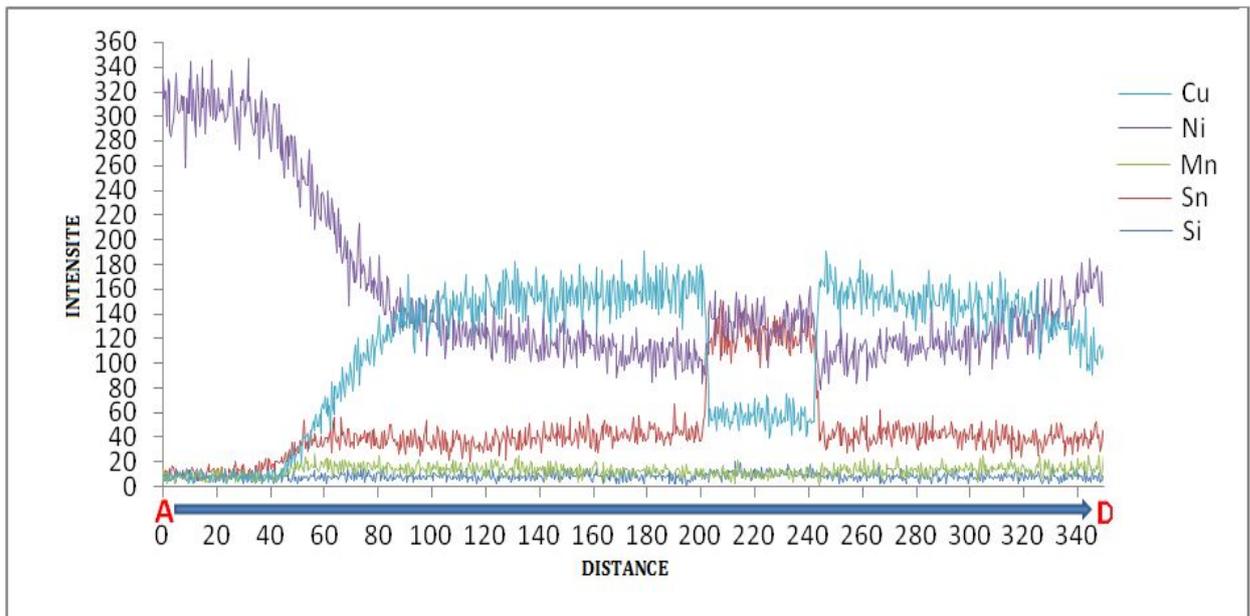
La répartition des éléments chimiques dans le composé de Ni infiltré à 1030°C, établie par cartographie EDS (Fig. III.13-(b)), montre clairement la dissolution atteinte pour une durée de 20 minutes. Le contraste des particules de Ni montre bien *sa dilution progressive* dans le liant métallique Li2. Ceci laisse supposer que *la dissolution du Ni est proportionnelle à la durée de maintien pour la température d'infiltration de 1030°C* [9].

L'analyse qualitative (**Zone(C) Fig. III.13-(b)**), profil **Fig.III.14** et l'analyse quantitative EDS (**Tab. III.5**) sont cohérents. Les proportions de Ni et d'éléments sont équivalent à 40 % (en poids). La dissolution partielle de Ni ne favorise pas la formation d'une structure dendritique, comme celle observée pour le liant Li2, solidifié dans les mêmes conditions cinétiques que l'infiltration de Ni.

**Tableau III.5 :** Analyse ponctuelle établie par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du Nickel Ni par le liant **Li2 (Cu 15Sn 5Ni)** à 1030°C/20mn.

	Ni		Cu		Sn		Si	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>GLOBALE</b>	54.15	58.17	36.22	35.90	09.15	04.86	00.48	01.07
<b>Zone (A)</b>	100.00	100.00	-	-	-	-	-	-
<b>Zone (B)</b>	34.16	37.63	52.60	53.54	11.38	06.20	00.39	00.90
<b>Zone (C)</b>	40.35	51.03	18.17	21.23	40.12	25.10	00.63	01.66
<b>Zone (D)</b>	34.16	37.77	51.52	52.62	12.43	06.80	00.52	01.20

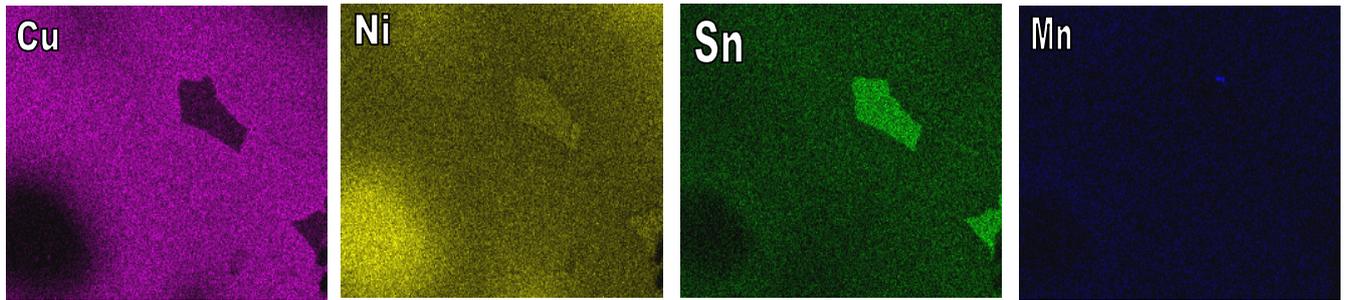
Le profil EDS entre les points A et D établi dans une zone d'inter-particules Ni en dissolution (**Fig. III.13-b**) consolide l'effet de dissolution partielle de Ni sur la formation d'une phase riche en (Ni-Sn).



**Fig.III.14:** Profil linéaire de concentration chimique (A-D, figure III.13-(b)) établi par EDS dans la microstructure du nickel infiltré par Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn.

Les espaces entre les particules non dissouts de Ni contiennent des proportions d'étain importantes. Ces ségrégations sont cohérentes avec la largeur de l'intervalle de température de fusion mis en évidence par ATD (**§II. Fig. II.17**).

En se référant aux diagrammes binaires dans la bibliographie du système Cu-Ni, Cu-Sn, Ni - Sn (**Annexe I.1.3**), nous relevons qu'en particulier les températures, l'existence des phases et de composition sont proche de notre liant utilisés.



**Fig.III.15** : Cartographie de la zone (-b- **figure III.13**) montrant la répartition des éléments chimiques dans la structure après une infiltration à 1030°C/20mn.

Il a été établi que la densification du nickel dans des conditions de frittage, pour des temps de maintien s'effectue selon un mécanisme de diffusion-dissolution solide-liquide. En effet, l'étude de l'infiltration du Nickel pour des conditions d'infiltration à des temps variable entre 7, 5, 15, 30 mn à 1180°C [61], pour un liant Cu-9Ni-6Sn a révélé l'effet conjoint des deux paramètres physique de l'infiltration (T, et temps de maintien t) sur le mécanisme considéré.

La dilution du nickel était prévisible car il est totalement soluble dans le cuivre. L'état du consolidé correspond à une structure d'un alliage après solidification dans des conditions où la cinétique de refroidissement est élevée (structure dendritique). Ce résultat laisse supposer que la réactivité de la poudre de Ni solide avec le liant métallique (bronze) correspond plutôt à un mécanisme de dissolution semblable à celui observé en frittage ou infiltration réactifs [8].

Ceci est en accord avec la bibliographie car l'addition du Ni au bronze, contribue considérablement à réduire le retrait de solidification.

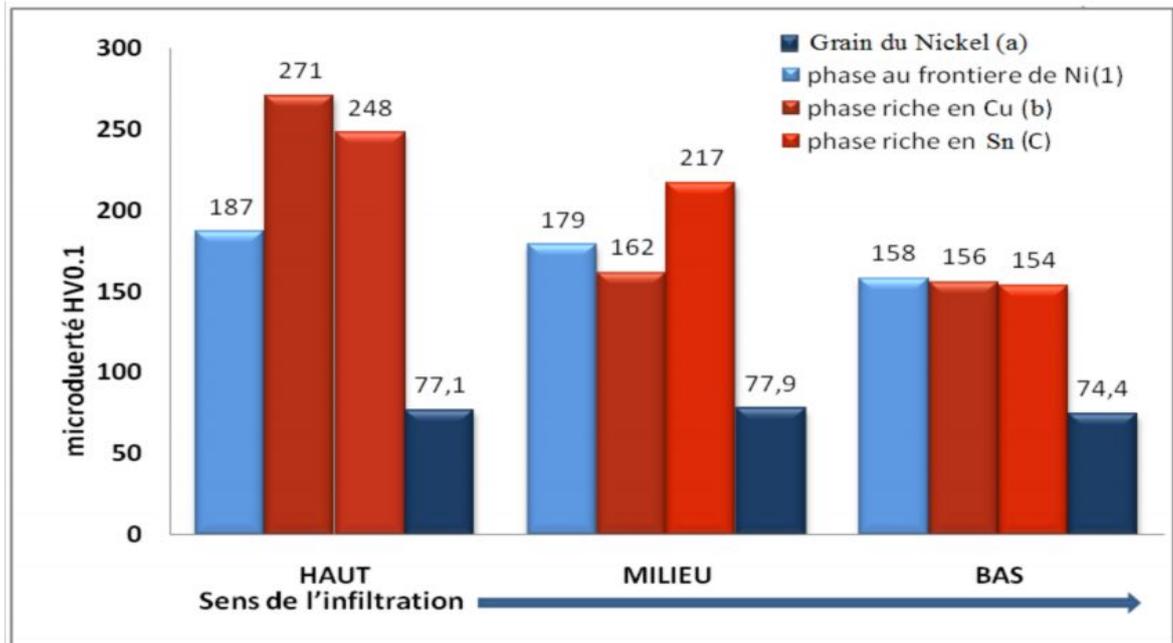
D'un point de vu pratique nous pouvons conclure que les proportions des particules solides de Ni dans les mélanges industriels en dissolution dans le liant liquide peut contribuer considérablement à réduire le retrait globale de la matrice constituant la tête d'un outil de forage.

Ce comportement en phase liquide et pendant la solidification peut améliorer la conception de l'outil.

#### **III.3.1.2.1 Effet de la dissolution du nickel sur la microdureté des phases**

Les moyennes de dureté HV0.1 établis dans les trois zones représentatives par rapport au sens de l'infiltration pour une durée d'infiltration de 20 minutes (**fig. III.16**) font ressortir les constats suivants :

- La dureté du grain de nickel pur est très faible comparée aux phases résultantes de la solidification ;
- La dureté du nickel augmente en présence du cuivre ceci étant vrai, car d'une part, la solution du cuivre et du nickel est totale, d'autre part, la présence de Ni en substitution dans la phase riche en cuivre (zone de dissolution immédiate par rapport à Ni) augmente le durcissement ;
- La présence de l'étain dans la zone riche en Ni-Sn présente une dureté considérable, équivalente à la phase riche en cuivre.



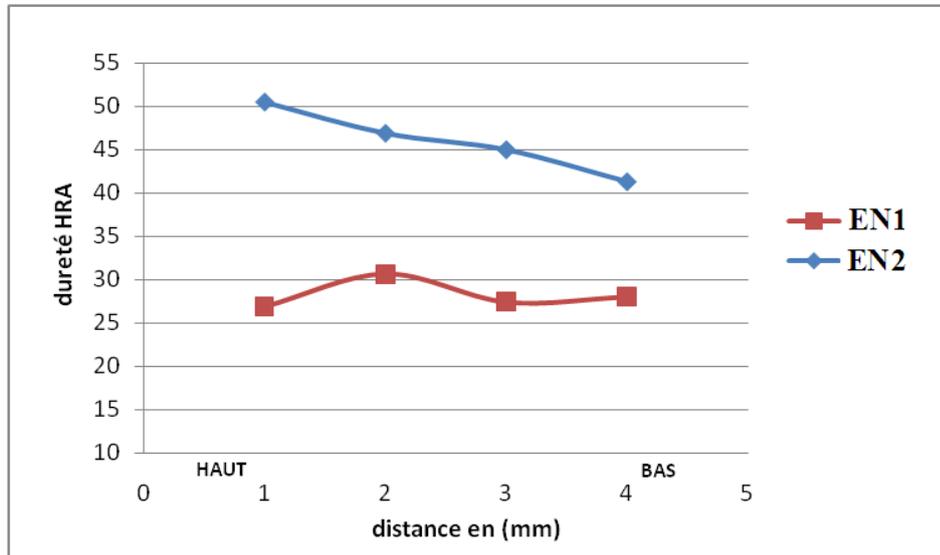
**Fig.III.16 :** Microduretés HV0.1 moyenne établit dans trois zones de l'échantillon Ni infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) (sens vertical/infiltration).

### III.3.1.3. effet de la dissolution du nickel sur les niveaux de dureté HRA comparés des consolidés EN1 et EN2:

Nous avons établi précédemment que, dans les mêmes conditions d'infiltration (1030°C/20 mn), la dissolution du nickel est totale pour le liant Li1 et partielle pour le liant Li2. La configuration du composé Ni infiltré par le liant Li1 ressemble à la structure du liant Li1. La comparaison des niveaux de dureté HRA du liant Li1 seul et du composé Ni infiltré par le liant Li2 semble confirmer l'effet d'adoucissement du Nickel sur le composé Cu-Mn. En effet, la dureté HRA varie de 25 à 40 pour le liant Li1 dans le sens d'infiltration (**Fig.III.7**) alors que la dureté de Ni infiltré par le liant Li1 est constante et correspond a une moyenne de 25 HRA (**Fig.III.17**). La dissolution partielle de Ni en présence de liant Li 2 et la dureté microscopique faible (75 HV0.1) du grain Ni (poreux) ont tendance à abaisser le niveau de

dureté du composé Ni infiltré par le liant Li 2 elle passe en moyenne, de 50 HRA en haut de l'échantillon à 40 HRA en bas de l'échantillon dans le sens de l'infiltration.

Le liant Li1 présente donc une meilleure régularité dans le sens de l'infiltration, mais un niveau de la dureté plus bas que Li2.



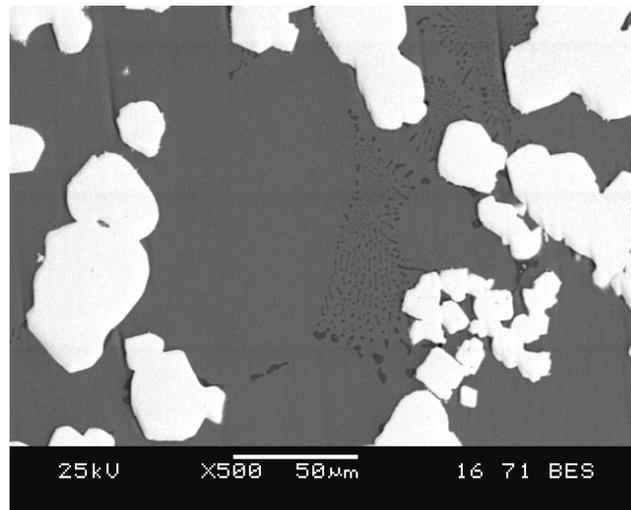
**Fig. III.17 :** Graphe de la dureté des échantillons EN1 et EN2 issu respectivement par l'infiltration de la poudre de Nickel par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) et le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn.

### III.3.2. Infiltration de la poudre de tungstène (W):

#### III.3.2.1. Caractérisations de l'échantillon EW1 [(infiltration de la poudre de (W) par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P)]:

La figure III.18 montre la microstructure en électrons rétrodiffusé correspondant à l'état de la poudre W après une infiltration à 1030°C pour une durée de 20 mn. L'observation de l'échantillon dans le sens de l'infiltration révèle l'état de décantation des particules réfractaires de W. En effet, nous remarquons que la taille des particules diminue du haut de l'échantillon vers le bas. Ce phénomène correspond à une ségrégation de particules qui peut être due à l'effet mécanique du tassement, lors du remplissage et/ou à l'effet de la force de drainage par gravitation du liquide métallique.

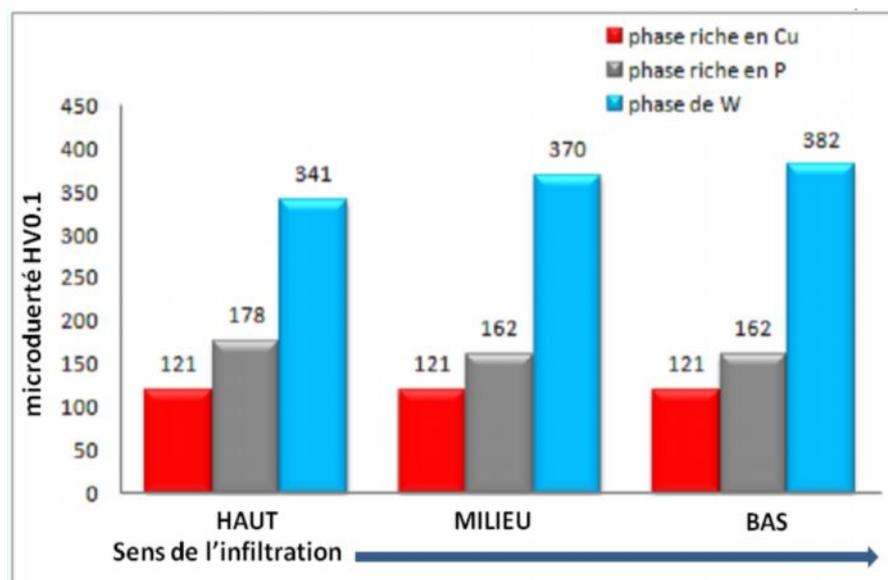
A fort grossissement le taux de densification est très satisfaisant ; la structure est semblable à celle observée après solidification de liant Li1 dans les mêmes conditions d'infiltration. Cependant, la forme polygonale des particules de W semble être affectée. En effet, la forme arrondie de ces particules et le regroupement en amas semble correspondre au mécanisme d'accommodation de forme rencontré lors de frittage en phase liquide FLP des systèmes binaires (W-Cu) (Annexe A.I.2).



**Fig.III.18:** Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de W infiltrée par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20 minutes.

### III.3.2.1.1 Niveaux de microdureté HV0.1 des phases de la poudre de tungstène (W) infiltrée par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) dans le sens de l'infiltration:

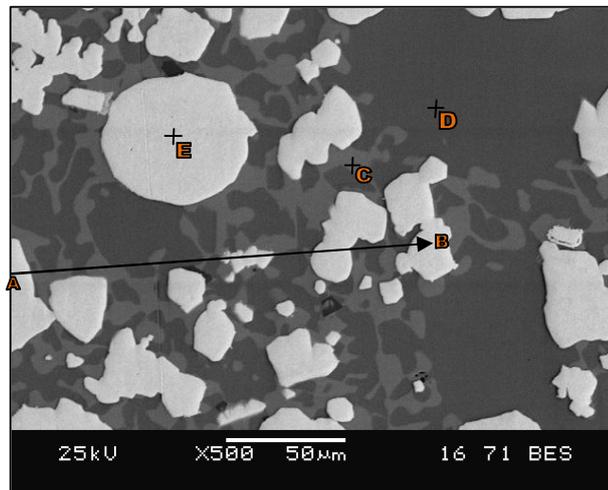
La figure III.19 représente les niveaux de microdureté du composé W infiltré par le liant Li1. Dans le sens de l'infiltration la dureté moyenne des particules de W correspond à 365 HV0.1 les duretés moyennes des phases riche en cuivre et riche en phosphore sont respectivement 121 et 167 HV0.1. Ces niveaux sont semblables à ceux enregistrées dans le liant brut solidifié dans les mêmes conditions cinétiques de refroidissement



**Fig.III.19:** Microdureté HV0.1 moyenne établie dans trois zones de l'échantillon EW1 [poudre W infiltré par le liant Li1] (sens vertical/infiltration).

### III.3.2.2 Infiltration de la poudre de tungstène EW2 [poudre W infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)]

La consolidation de la phase de W avec le liant Li2 est très satisfaisante. La figure III.20 montre des microstructures en électrons rétrodiffusé correspondants à l'état de la poudre W après une infiltration à 1030°C pour une durée de 20 mn. La microstructure à faible grossissement révèle l'état de décantation des particules réfractaires de W. En effet, nous remarquons que la taille des particules diminue du haut de l'échantillon vers le bas. Ce phénomène correspond à une ségrégation de particules qui peut être due à l'effet mécanique du tassement, lors du remplissage et/ou à l'effet de la force de drainage par gravitation du liquide métallique. Le phénomène d'agglomération des particules de W en amas, due probablement au mécanisme d'accommodation de forme, est aussi observé dans cette infiltration. Le contraste en électrons rétrodiffusés de la phase limite Fig.III.20 (C et D) et l'analyse EDS correspondante semblent confirmer la structure rencontrée après solidification du liant Li2 dans les mêmes conditions de cinétique de refroidissement. Cependant, nous ne décelons pas de structure dendritique.



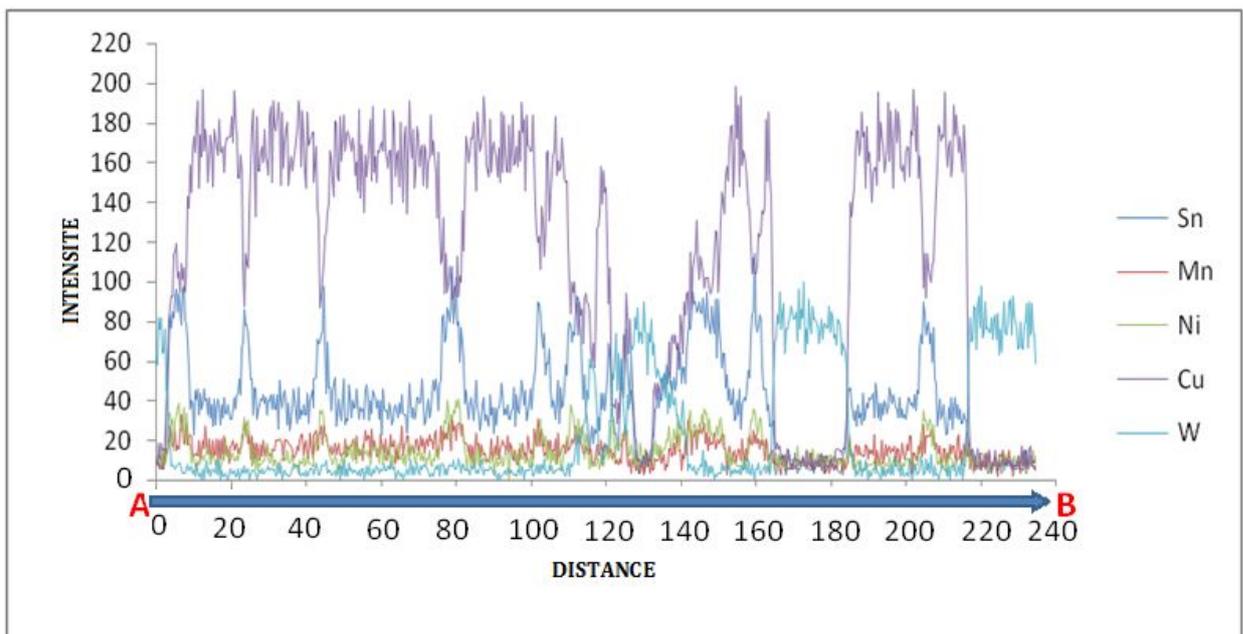
**Fig.III.20:** Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de W infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20 minutes. (C) : phase riche en étain Sn, (D) : phase riche en cuivre Cu, (E) : graine de W.

La phase claire (Fig.III.20-C) correspond probablement à une solution solide riche en étain et le nickel, qui se forme au voisinage des particules de W. Ceci est probablement du aux conditions d'échange thermique alentours des particules de W. La phase sombre (Figure III.20-D) est une solution solide riche en cuivre où les proportions de Ni et Sn correspondent à la composition nominale initiale du liant Li1 (Tableau.III.6).

L'établissement d'un profil de concentration EDS A-B (**Fig.III.20**) montre clairement la répartition des éléments principaux (Cu, Sn, Ni) par rapport aux particules W. Nous remarquons, particulièrement que l'augmentation de l'intensité de l'élément Sn est accompagnée d'une augmentation de Ni et une diminution du Cu. La phase relative au contraste clair (**Fig.III.20-C**) correspond probablement au composé défini  $Cu_9NiSn_3$  indexé dans le diffractogramme de rayon X du liant Li2 (**Fig.III.5**).

**Tableau III.6** : Analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon **EW2** issu de l'infiltration du W par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn.

	W		Mn		Ni		Cu		Sn		Si	
	Wt%	At%										
<b>Globale</b>	33.48	14.52	02.86	04.15	05.20	07.07	39.44	49.50	16.62	11.17	-	-
<b>Zone (C)</b>	-	-	04.32	05.81	09.84	12.38	48.78	56.72	36.06	22.45	01.00	02.63
<b>Zone (D)</b>			03.00	03.68	03.00	03.44	77.78	82.46	15.57	08.84	00.66	01.58
<b>Zone (E)</b>	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

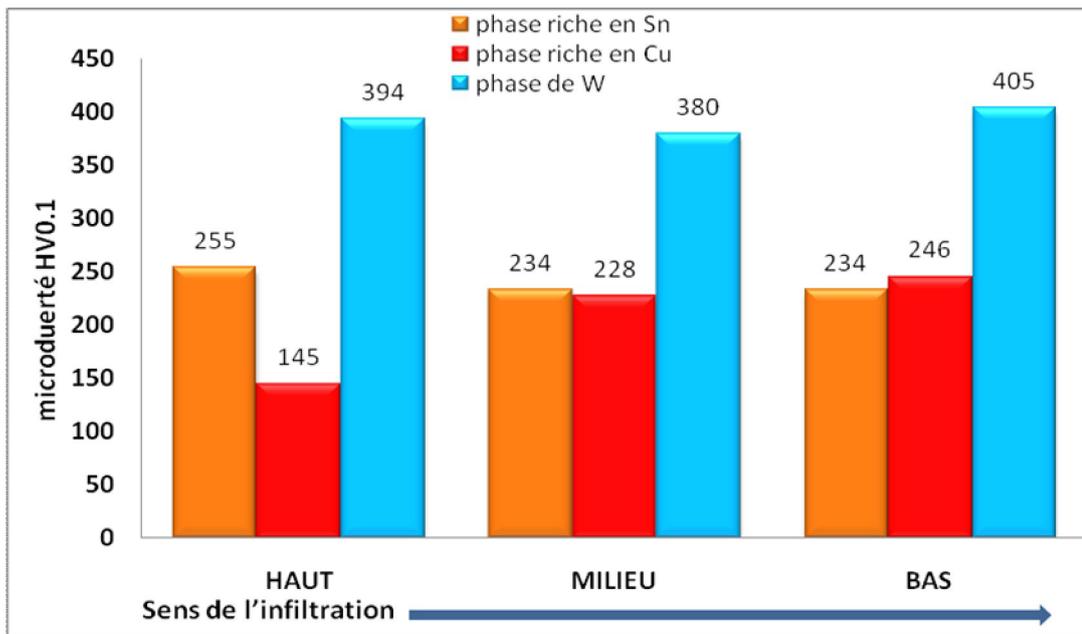


**Fig.III.21**: Profil linéaire de concentration chimique (A-B, **figure III.20**) établi par EDS dans la microstructure du W infiltré par Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn.

### III.3.2.2.1 Niveaux de microdureté HV0.1 des phases de la poudre de tungstène (W) infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) dans le sens de l'infiltration:

Le Nickel augment l'ensemble des propriétés du cuivre en particulier la dureté tout en minimisant le phénomène de ségrégation mineur (hétérogénéité chimique) [34, 35], qui se manifeste lors de la solidification des pièces moulées.

La figure III. 22 montre l'effet des conditions d'infiltration sur la répartition des éléments chimiques principaux dans les phases résultantes. Par rapport au sens de l'infiltration la dureté de la phase riche en cuivre (Figure III.20-D) est croissante de haut en bas elle passe d'une dureté moyenne de 145 à 246 HV0.1. Cet écart est probablement dû au retrait en haut de l'échantillon et la proportion importante de la phase riche en étain (élément durcissant le cuivre) qui se solidifie en dernier.



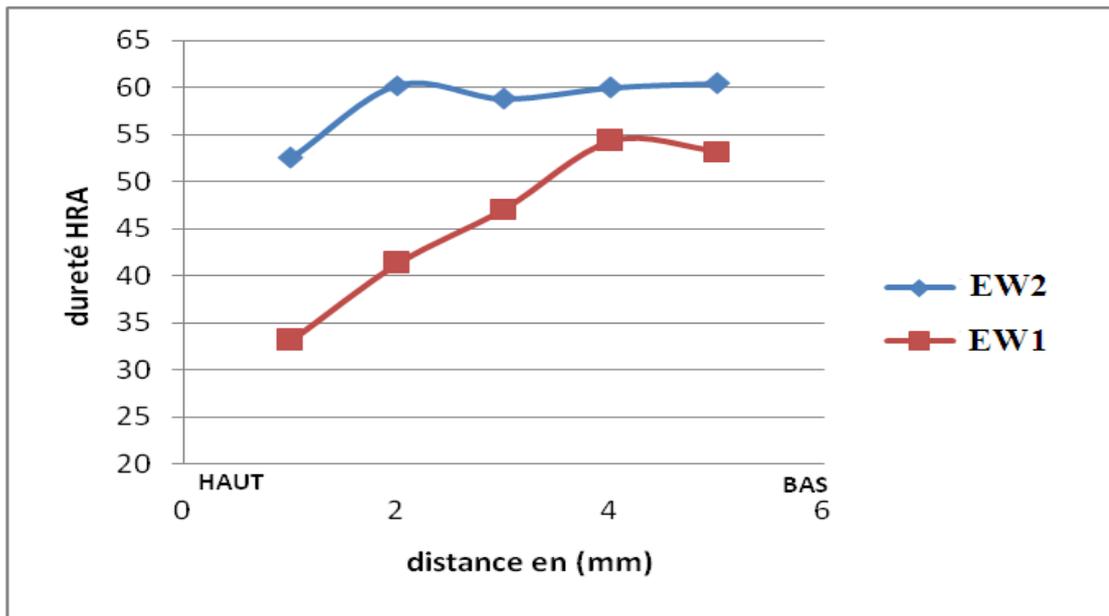
**Fig.III.22:** Microdureté HV0.1 moyenne établie dans trois zones de l'échantillon EW1 (Poudre W infiltrée par le liant Li1) (sens vertical/infiltration).

La Figure III.23 donne le profil de dureté HRA des composés EW1 et EW2 poudre de W infiltré respectivement par le liant Li1 et Li2.

L'analyse des niveaux de dureté dans le sens d'infiltration fait ressortir ce qui suit :

- La dureté du composé EW2 (poudre W infiltrée par le liant Li2) est plus régulière dans le sens de l'infiltration ceci semble confirmée la régularité de dureté HRA enregistrée dans la structure issue de la solidification du liant Li2 dans les mêmes conditions d'infiltration (Figure. III.7) ; l'effet de décantation des particules de W ne semble pas affecter la régularité de dureté HRA du composé EW2.
- Le niveau de dureté HRA moyen du composé EW2 est supérieur à celui correspondant au composé EW1.

Ces constats laissent entendre que d'un point de vue pratique, le liant Li2 présente de meilleures aptitudes de résistance dans des conditions d'usure sévères que Li1.



**Fig.III.23:** Graphe de la dureté de l'échantillon des poudres des échantillons EW1 et EW2.

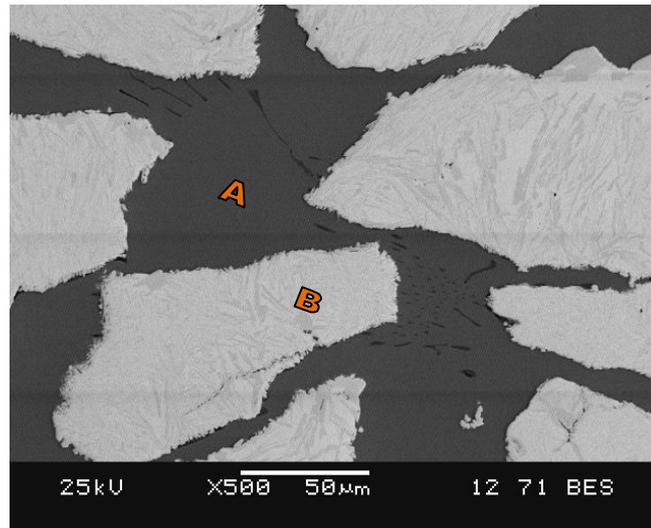
### III.3.3. Infiltration du WC :

#### III.3.3.1 Infiltration du WC par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) :

La figure **III.24** montre des microstructures en électrons rétrodiffusé correspondant à l'état de la poudre WC après une infiltration à 1030°C pour une durée de 20 mn. L'observation de l'échantillon dans le sens de l'infiltration ne révèle pas un état de décantation important des particules réfractaires de WC comme celui observé dans le cas de l'infiltration du W. La forme irrégulière des particules de WC s'accommodent parfaitement avec l'arrivée du liant liquide dans le sens de l'infiltration.

A fort grossissement le taux de densification est très satisfaisant la structure de la phase liante est semblable à celle observée après solidification de liant Li1 dans les mêmes conditions d'infiltration. Cependant, les conditions d'infiltration semblent affectées l'intégrité des particules. En effet, aux forts grossissements des particules sub-micrométriques en tendance à se détacher des bords des grains.

Le Tableau **III.7** montre les résultats l'analyse EDS correspondant à la **Figure III.24**



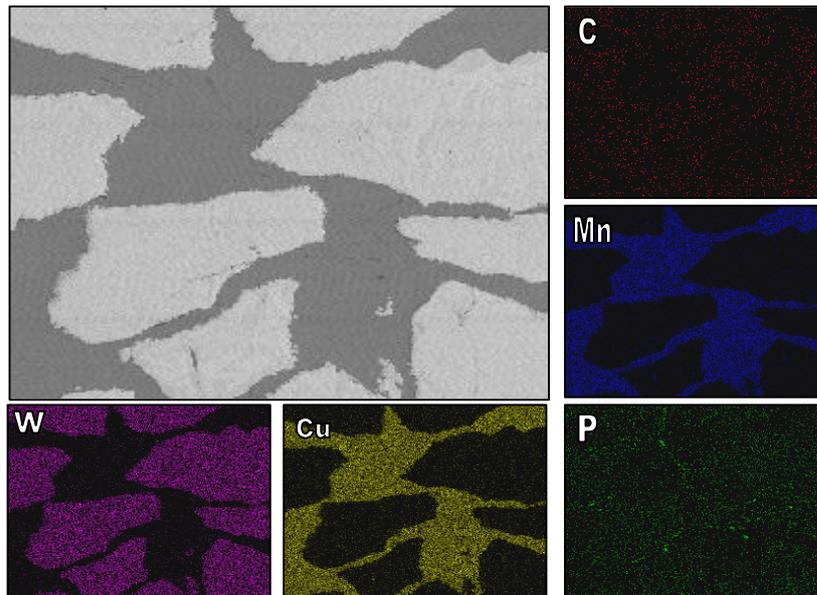
**Fig.III.24:** Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de WC infiltrée par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C pour un temps de maintien de 20 minutes. (A) : Phase riche en cuivre, (B) : graine de WC.

**Tableau III.7 :** Analyse ponctuelle établie par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange WC par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn.

	W		Mn		C		Cu		P	
	Wt%	At%								
<b>globale</b>	50.94	18.83	12.56	15.54	05.61	31.72	30.11	32.19	00.78	01.72

### III.3.3.1.1 Cartographie de l'échantillon EC1 (poudre de WC infiltré par le Li1):

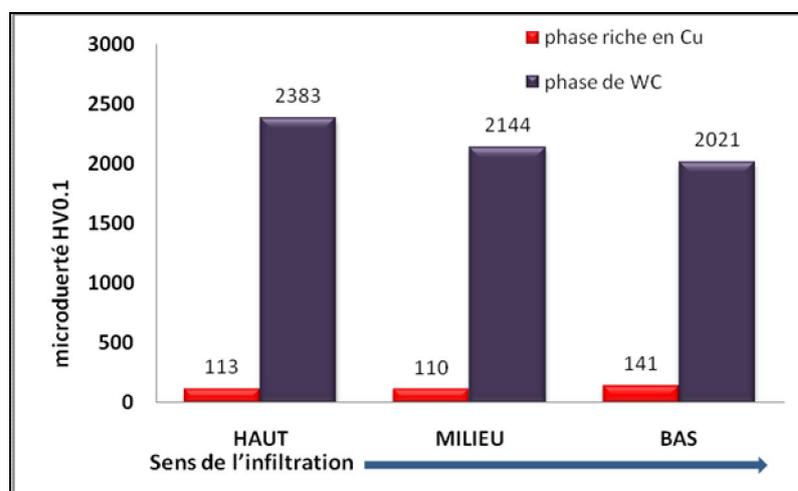
Le degré de consolidation du mélange EC1 (WC infiltré par le liant Li1 dans les mêmes conditions 1030°C/20mn) est représenté par la micrographie en électrons rétrodiffusés de la Figure.III.25. Le contraste de l'élément phosphore montre une morphologie d'une phase eutectique répartie dans la phase liante d'une façon régulière. La bonne densification et l'accommodation des particules de WC semblent confirmer l'aptitude du liant Li1 à donner une mouillabilité satisfaisante à la température d'infiltration choisie.



**Fig. III. 25:** cartographie de la zone (**figure III. 24**) montrant la répartition des éléments chimiques dans la structure après une infiltration à 1030°C et un temps de maintien de 20 mn. cartographie obtenue par la poudre de base WC infiltré par le liant Li1(Cu-30Mn-3P).

### III.3.3.1.2 Microdurté de la poudre de l'échantillon EC1

La microdureté HV0.1 de la phase liante du composite **EC1** (WC infiltré par le Li1 à 1030°C/20 mn) représentée par la figure **III.26** est constante dans le sens de l'infiltration. La moyenne enregistrée (120 HV0.1) dans les trois zones représentatives de l'échantillon correspond à la dureté moyenne du liant Li1 après solidification dans les mêmes conditions de cinétique de refroidissement imposé par le cycle de l'infiltration. Les fluctuations de dureté HV0.1 de WC/W<sub>2</sub>C sont dues probablement aux écarts de stœchiométrie des particules dans les conditions d'élaboration par la technique conventionnelle.



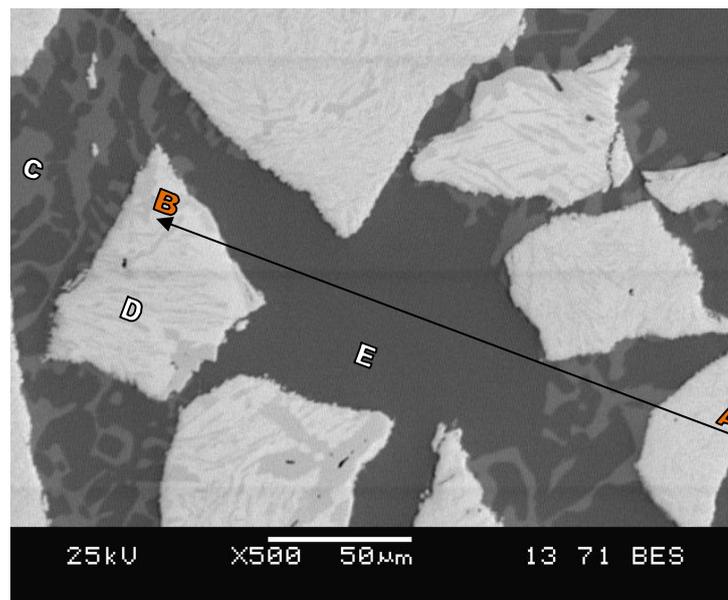
**Fig.III.26:** Microdureté HV0.1 moyenne établie dans trois zones (sens vertical/infiltration) de l'échantillon WC infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P).

### III.3.3.2. Infiltration de EC2 [WC par le liant Li2 (Cu15 Sn5Ni)] :

La figure III.27 montre la microstructure en électrons rétrodiffusés de l'échantillon EC2 correspondant à la poudre WC infiltrée à 1030°C pour une durée de 20 mn. L'observation de l'échantillon dans le sens de l'infiltration ne révèle pas un état de décantation important des particules réfractaires de WC comme celui observé dans le cas de l'infiltration du W. La forme irrégulière des particules de WC s'accommodent parfaitement avec l'arrivée du liant liquide dans le sens de l'infiltration.

A fort grossissement le taux de densification est très satisfaisant, la structure de la phase liante est semblable à celle observée après solidification de liant Li1 dans les mêmes conditions d'infiltration. La phase claire correspondant à une solution solide riche en étain-nickel se forme préférentiellement aux alentours des particules de WC.

Les conditions d'infiltration ne semblent pas affecter l'intégrité des particules de WC comme dans le cas de la poudre de WC infiltrée dans les mêmes conditions par le liant Li1.



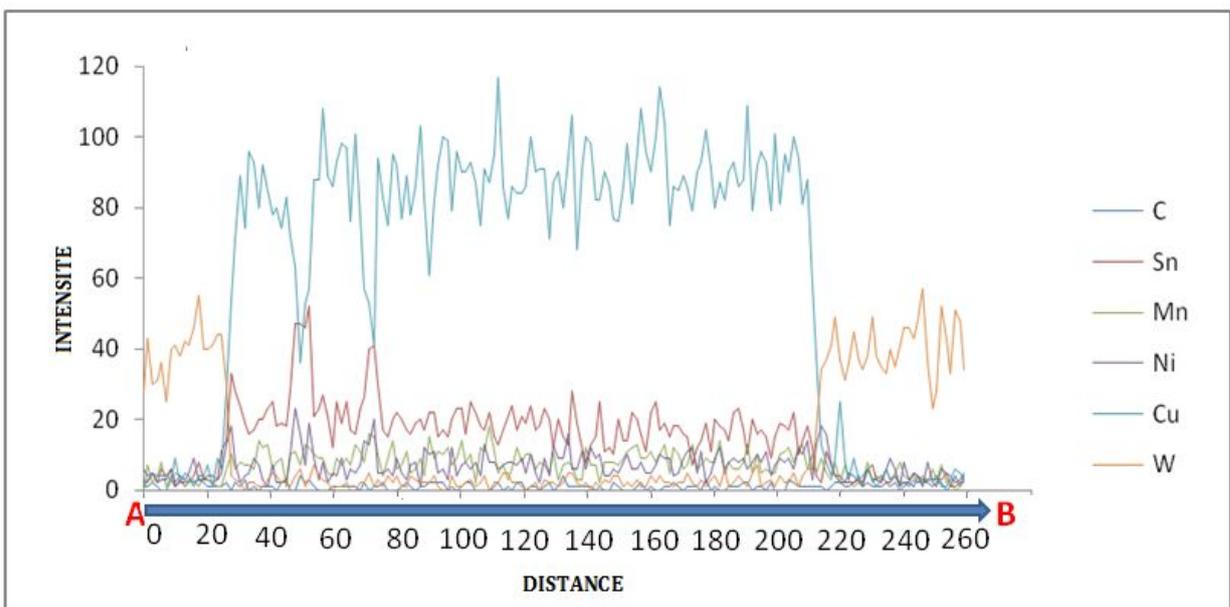
**Fig.III.27:** Microstructure en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect de la poudre de Ni infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C pour un temps de maintien de 20 minutes  
(a). (C) : Phase riche en étain Sn, (D) : Graine de WC, (E) : Phase riche en Cu.

L'identification des éléments du composite EC2 (Tableau III.8) et l'établissement du profil de concentration par EDS A-B (Fig.III.27) montrent en particulier la répartition des éléments principaux (Cu, Sn, Ni) dans les deux phases du liant par rapport aux particules WC. La phase sombre correspond à une solution solide riche en cuivre. La phase relative au contraste claire

(Fig.III.27) correspond probablement au composé défini  $Cu_9NiSn_3$  déjà identifié par le diffractogramme de rayon X du liant Li2 (Fig.III.5).

**Tableau III.8** : Analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange WC par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn.

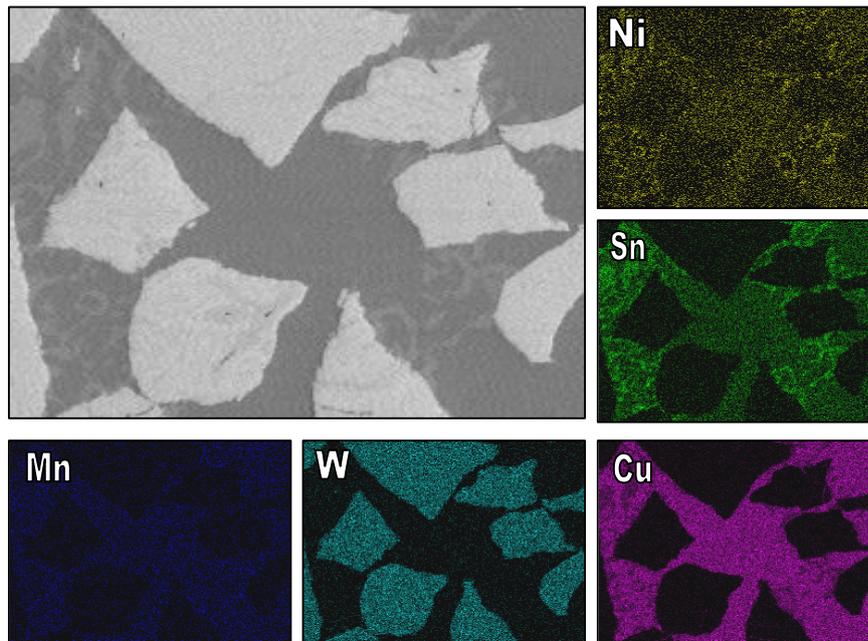
	W		C		Mn		Cu		Ni		Sn	
	Wt%	At%										
<b>Globale</b>	46.42	18.33	05.27	31.86	01.77	02.34	31.98	36.55	03.20	03.95	11.36	06.95



**Fig.III.28**: Profil linéaire de concentration chimique (A-B, figure III.27) établi par EDS dans la microstructure du WC infiltré par le liant Li2 à 1030°C/20mn.

### III.3.3.2.1. Cartographie de l'échantillon EC2 (WC infiltré par le liant Li2).

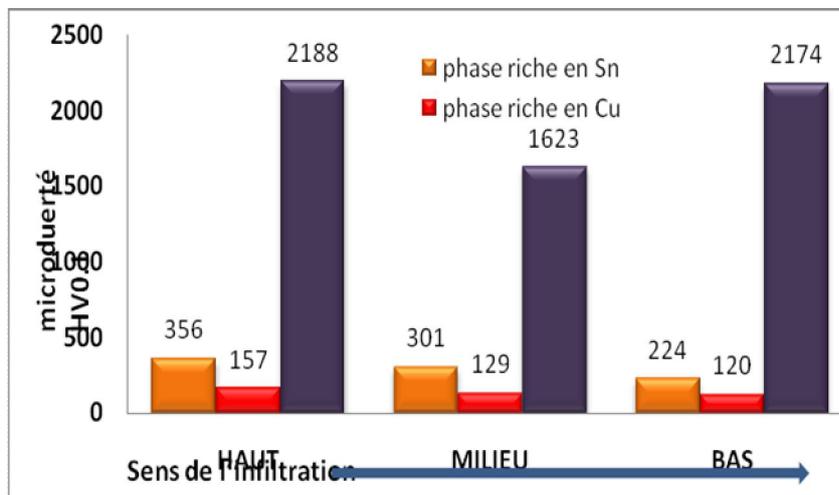
Le degré de consolidation du mélange EC2 (WC infiltré par le liant Li2 dans les mêmes conditions 1030°C/20mn) peut être représenté par la micrographie en électron rétrodiffusé de la Fig.III.29. La cartographie relative aux éléments Ni et Sn montrent une intensité importante de ces éléments autour des particules de WC semble et confirmer la formation de la phase ternaire Cu-Sn-Ni qui a tendance à contribuer à maintenir l'intégrité des particules réfractaires de WC. La phase de contraste sombre correspond probablement à une solution solide riche en cuivre où les proportions de Ni et Sn représentent la composition nominative initiale du liant Li2.



**Fig. III.29:** Cartographie obtenu par de la poudre de base WC infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C et un temps de maintien de 20 mn.

### III.3.3.2.2 Microdureté de WC infiltre par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni)

La microdureté HV0.1 de la phase liante du composite **EC2** représentée par la figure **III.30** présente des fluctuations de dureté HV0.1 des trois phases importantes dans le sens de l'infiltration. Nous avons déjà expliqué que l'écart pour les particules réfractaires est dû probablement aux écarts de stœchiométrie des particules de WC/W<sub>2</sub>C dans les conditions d'élaboration par la technique conventionnelle. Par rapport aux duretés de référence de phases constituantes le liant, l'écart enregistré pour les deux solutions riches en cuivre et en étain-nickel peut être dû au phénomène de ségrégation engendré par la solidification dans les conditions de cinétique imposé lors du refroidissement.



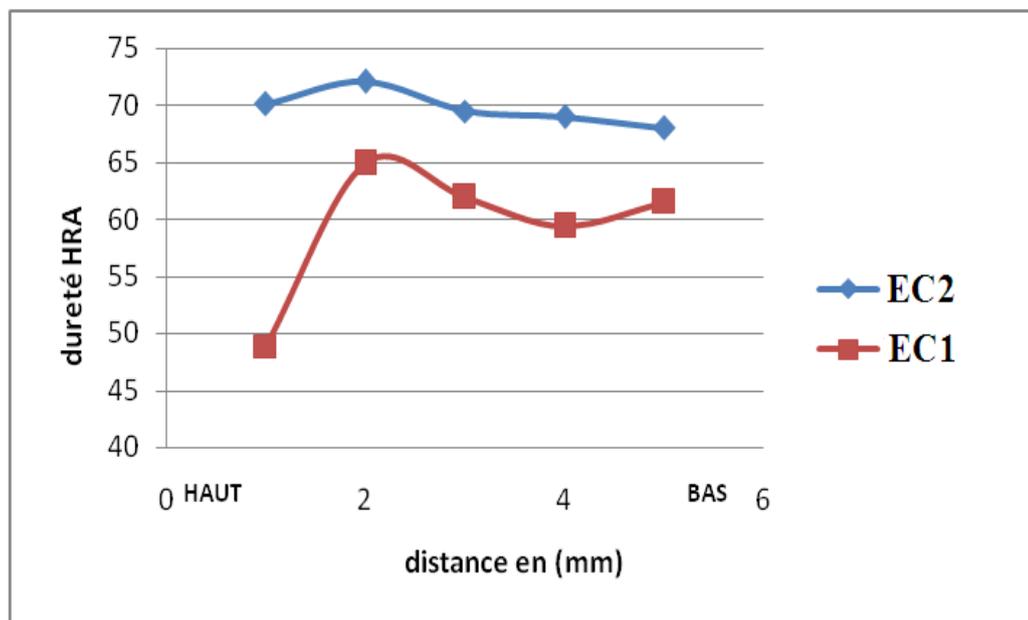
**Fig.III.30:** Microdureté HV0.1 moyenne établit dans trois zones de l'échantillon de EC2 [infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) (sens vertical/infiltration)].

### III.3.3.3 Effet de la composition des liants sur les niveaux de dureté de EC1 et EC2 dans les mêmes conditions d'infiltration.

La figure III 31 donne le profil de dureté HRA des composés EC1 et EC2 issus respectivement de la poudre WC infiltrée par le liant Li1 et Li2 à 1030°C pour un temps de maintien de 20 minutes. L'analyse des niveaux de dureté dans le sens d'infiltration fait ressortir ce qui suit :

- La dureté du composé EC2 (WC infiltré par le liant Li2) est plus régulière dans le sens de l'infiltration que celle du composé EC1;
- Le niveau de dureté HRA moyen du composé EC2 (WC infiltré par le liant Li2) est supérieur à celui correspondant au composé EC1 (WC infiltré par le liant Li1).

Ceci semble dû à l'effet de durcissement provoqué par la formation de la solution solide riche en Sn et Ni dans le cuivre par rapport à l'effet du manganèse. Ces constats laissent entendre que d'un point de vue pratique le liant Li2 présente de meilleures aptitudes de résistance dans des conditions d'usure sévères.



**Fig.III.31:** Graphe de la dureté de l'échantillon EC1 et EC2 issu de l'infiltration de la poudre de WC respectivement par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) et Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn.

### III.4. Caractérisation du mélange laboratoire ML1 et ML2:

L'étude des poudres de Ni, W et WC effectuée dans les mêmes conditions nous a permis de mettre en évidence l'effet de la composition du liant métallique sur la densification finale de composé.

Le comparaiso des consolidés issues de l'infiltration des poudres de base avec les deux liants a montré que le liant Li2 permet d'avoir un consolidé plus homogène dans le sens de l'infiltration et a un niveau de dureté plus important que le liant Li1. La combinaison des propriétés des trois poudres WC/W<sub>2</sub>C, W et Ni donne souvent un compromis des propriétés physico-chimiques pour se rapprocher des matrices utilisées dans l'industrie. Nous avons réalisé le mélange ML afin de caractériser les consolidés du mélange complexe (WC -20W-20Ni) après infiltration (ML1 et ML2).

#### III.4.1. Le Mélange laboratoire de l'échantillon ML1:

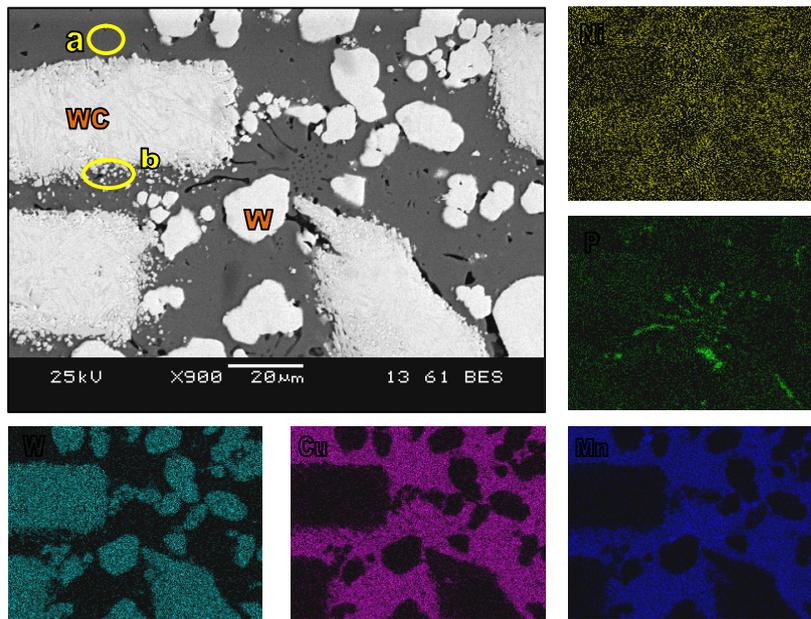
La figure III.32 montre une micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé et une cartographie en EDS montrant la répartition des éléments chimiques au milieu de l'échantillon ML1 Issu de l'infiltration du mélange ML (WC-20W-20Ni) par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn.

L'observation au fort grossissement fait ressortir les constats suivants :

- Bonne densification du composite avec répartition homogène des particules de WC/W<sub>2</sub>C et W.
- Présence de la phase riche en Mn-P, particulièrement au voisinage des particules de WC/W<sub>2</sub>C et /ou W;
- Dissolution totale de Nickel.
- Décomposition avancée des bords des particules de WC/W<sub>2</sub>C (**Fig.III.32-b**) entraînant la mise en solution de particule micrométrique, voir, sub-micrométrique dans la phase liante.

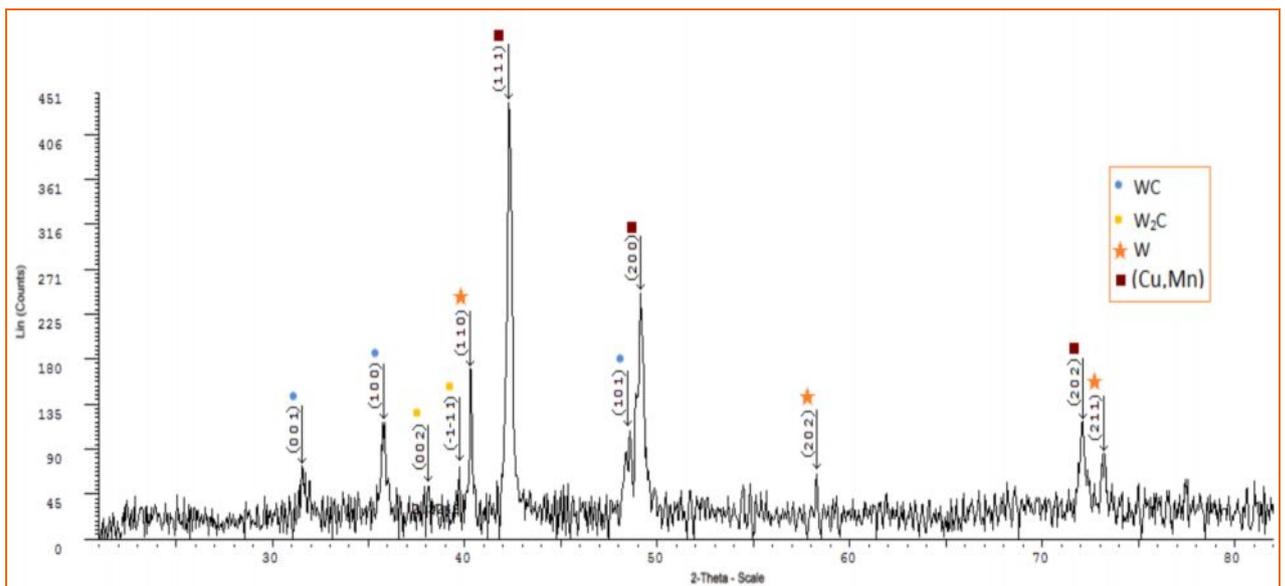
La décomposition est probablement due au phénomène de décarburation de l'eutectique WC/W<sub>2</sub>C dans les conditions d'infiltration en présence de la phase liquide du liant Li1 à une température de 1030°C, soit à 170°C au dessus la température du liquidus. Le réarrangement des particules issues de la décomposition de carbone WC/W<sub>2</sub>C, lors de l'infiltration laisse supposer que la durée de maintien de 20 minutes à un effet négligeable sur l'intégrité des

particules WC/W<sub>2</sub>C. Ceci est probablement accéléré par la présence du nickel en dissolution totale dans phase liante.



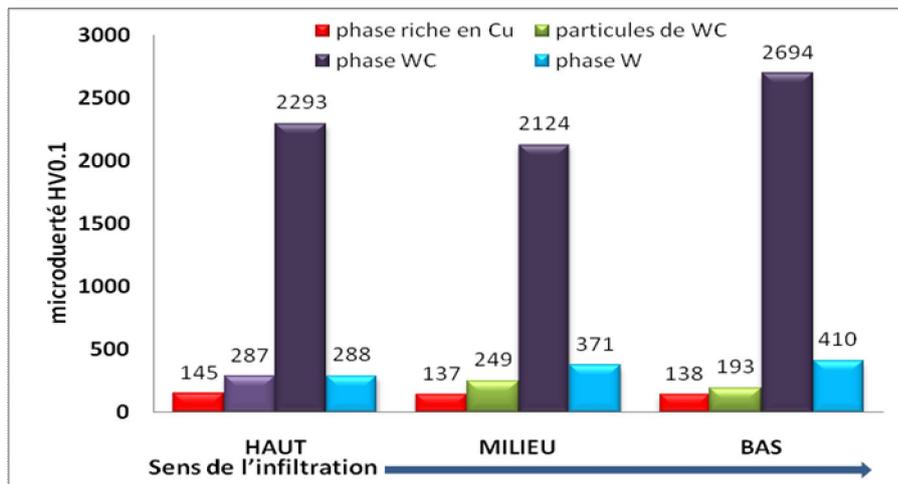
**Fig. III. 32 :** Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé et la cartographie en EDS montrant la répartition des éléments chimiques au milieu de l'échantillon Issu de l'infiltration du mélange ML 1 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn], (a) Phase riche en Cuivre de Cu, (b) Particule de WC;

L'identification du diffractogramme des rayons X du composé issu de l'infiltration du mélange (WC/W<sub>2</sub>C-20W-20Ni) avec l liant Li1 (Fig.III.33) montre que la dissolution totale du nickel ne donne pas une solution solide ternaire, mais une solution solide binaire (Cu-Mn) où le nickel est probablement en substitution (**Fig.III.32-a**).



**Fig. III. 33:** Spectre de diffraction de RX de l'échantillon ML1 [mélange des poudres [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn].

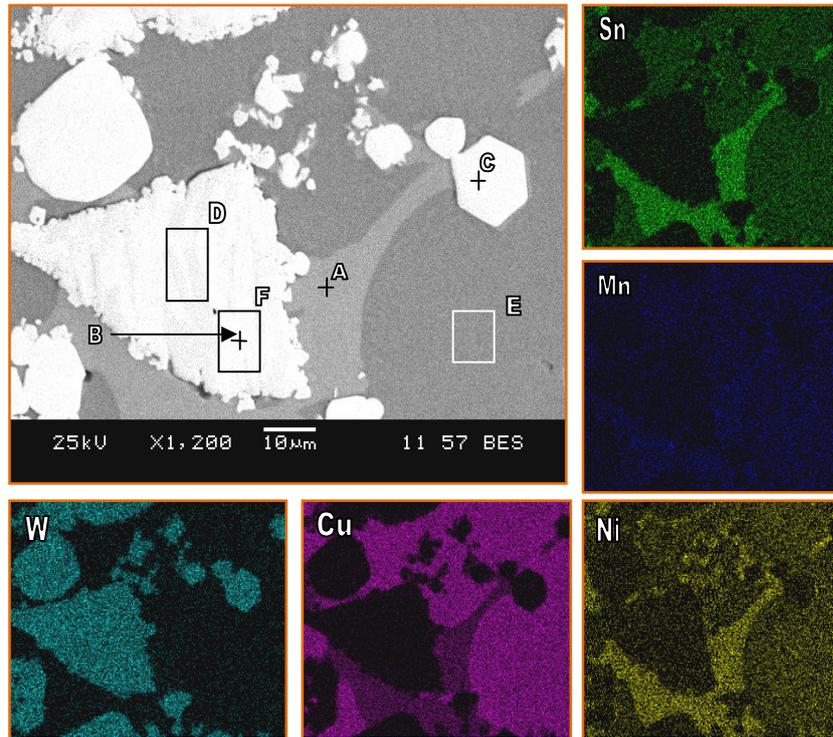
L'histogramme des niveaux de dureté dans le sens de l'infiltration du consolide ML1 montre que la dissolution totale du nickel de la phase binaire (Cu-Mn) n'influe pas sur le durcissement (moyenne 140 HV0.1). Cependant, la décomposition des particules de WC/W<sub>2</sub>C (bord) donne une dureté de 240 HV0.1. ceci semble confirmer la décomposition de WC, sachant que la dureté moyenne de WC est de 2370 HV0.1 et celle correspondant à W est de l'ordre de 356 HV0.1



**Fig. III. 34:** Niveaux moyens de microdureté HV0.1 établi dans le sens de l'infiltration (vertical) de l'échantillon ML 1 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1 (Cu-30Mn-3P) à 1030°C/20mn].

### III.4.2 Le mélange laboratoire ML2 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li2 Cu15Sn5Ni]:

Le degré de consolidation du mélange ML2 (ML infiltré par le liant Li2 dans les mêmes conditions que celles envisagées dans le cas de ML1 peut être représenté par la micrographie en électrons rétrodiffusés de la Fig.III.35 la densification dans le cas du liant Li2. Les particules de WC/W<sub>2</sub>C présentent une décomposition important des bords et un réarrangement des particules micrométriques (WC/W<sub>2</sub>C) dans la phase liante. L'activité du liant en phase liquide dans les conditions du maintien ont tendance à étendre la distance de déplacement des particules de décomposition (présence au alentours des grains de W).



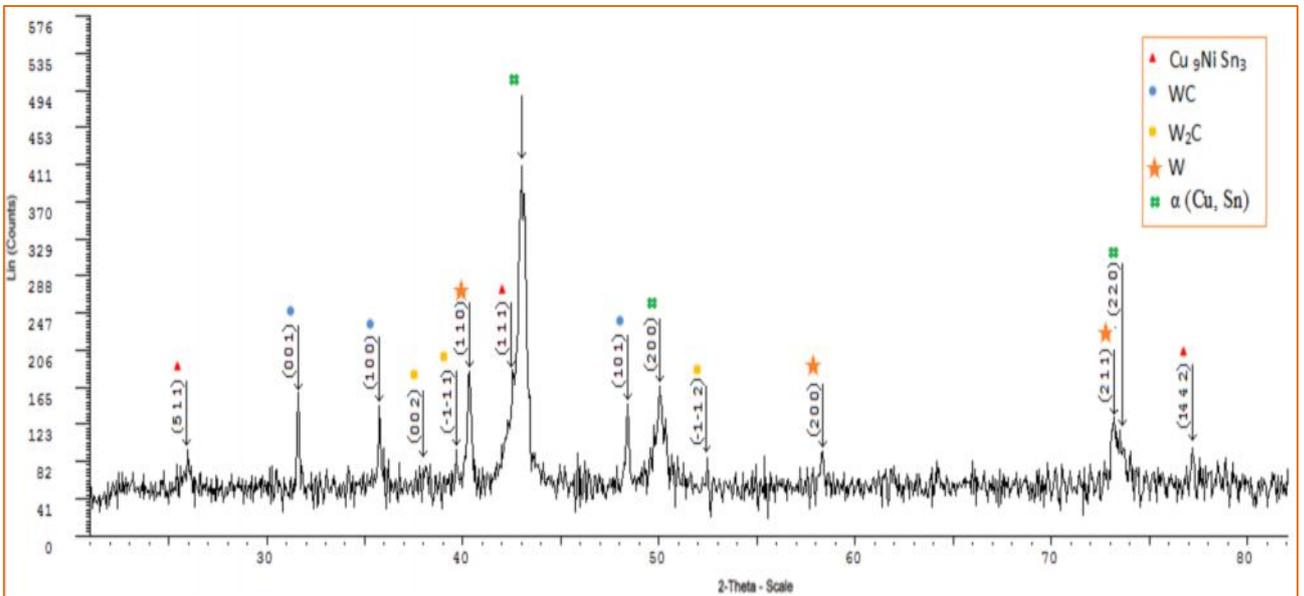
**Fig. III. 35:** Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé et cartographie en EDS montrant la répartition des éléments chimiques au milieu de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange ML2, [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn], (A) phase riche en Sn, (E) riche en Cuivre Cu.

Le contraste de la phase liante (en électrons rétrodiffusés) consolidé par les cartographies en EDS de Cu, Ni et Sn (figure III.35) laissent supposer que la phase liante résultante après solidification de Li2 avec le Ni (en dissolution totale) est une solution solide ternaire (Cu-Ni-Sn). L'analyse quantitative par l'EDS du Tableau III.10 des différentes zones (A, E, Figure III.35) montre que la proportion d'étain est très important Zone (A-Figure III.35).

**Tableau III.9:** Analyse ponctuelle établie par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn].

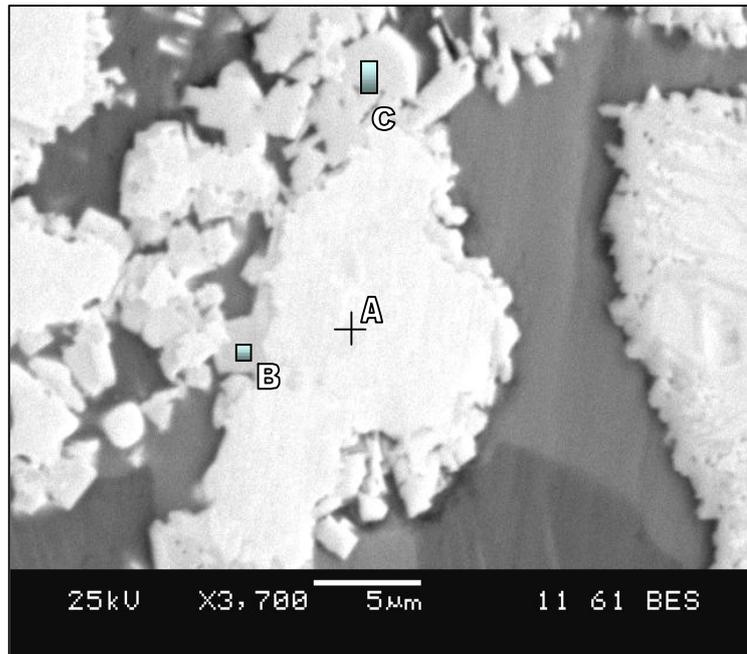
	W		C		Cu		Sn		Ni		Mn	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>Globale</b>	32.12	11.06	6.60	34.75	36.13	35.98	16.61	8.85	6.54	7.05	2.01	2.31
<b>Zone (A)</b>	-	-	7.64	34.57	<b>28.23</b>	24.15	<b>40.52</b>	18.56	<b>18.44</b>	17.07	3.98	3.94
<b>Zone (B)</b>	87.25	30.89	12.75	69.11	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Zone (C)</b>	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Zone (D)</b>	75.62	23.67	13.11	62.80	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Zone (E)</b>	-	-	-	-	<b>71.77</b>	76.71	<b>16.45</b>	9.41	<b>8.70</b>	10.07	3.08	3.81
<b>Zone (F)</b>	91.15	40.23	8.85	59.77	-	-	-	-	-	-	-	-

L'identification des pics représentatifs du diffractogramme de rayons X de la Figure III.36 confirme la présence de deux phases constituant le liant après solidification ; la solution solide  $\alpha$  (Cu,Sn) et le composé ternaire défini par  $\text{Cu}_9\text{NiSn}_3$ .



**Fig. III. 36:** Spectre de diffraction de RX du mélange de poudres ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn].

La décomposition des particules de WC/W<sub>2</sub>C et la proportion élevée de Ni (dissolution totale de Ni en présence de ((Cu-15Sn-5Ni)) ont tendance à favoriser la formation probable d'un intermétallique W-Ni dans les zones de décarburation (bord des particules WC/W<sub>2</sub>C) le diffractogramme de rayon X de la figure III.36 ne montre pas la présence du composé intermétallique W-Ni ; cependant l'analyse quantitative EDS (Figure III.37-b et tableau III.11) laisse supposer la formation d'un telle phase.

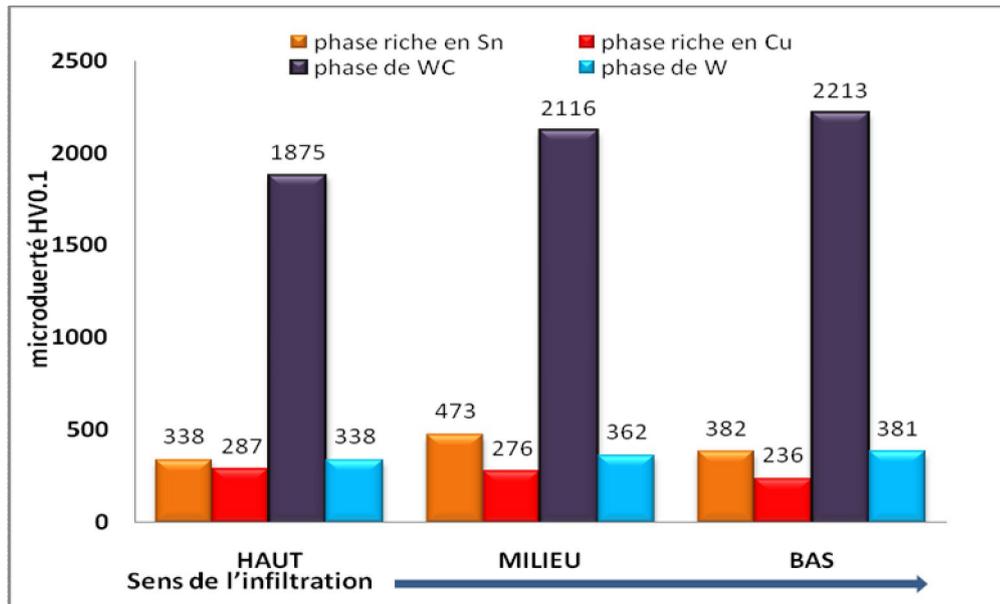


**Fig. III. 37:** Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant l'aspect particulier du consolidé issu de l'infiltration du mélange ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 ((Cu-15Sn-5Ni)) à 1030°C/20mn].

**Tableau III.10 :** Analyse ponctuelle établit par EDS des différentes zones représentatives de la microstructure de l'échantillon issu de l'infiltration du mélange ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltré par le Liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn].

	W		C		Cu		Sn		Ni		Mn	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>Globale</b>	52.91	21.02	6.14	37.34	21.85	25.12	11.71	7.2	5.99	7.46	1.39	1.85
<b>Zone (A)</b>	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Zone (B)</b>	<b>83.20</b>	<b>61.27</b>	-	-	-	-	-	-	<b>16.8</b>	<b>38.73</b>	-	-
<b>Zone (C)</b>	90.05	78.27	-	-	4.34	10.92	3.25	4.37	2.36	6.44	-	-

L'histogramme de la dureté HV 0.1 de la Figure III. 38 montre, que la phase riche en étain - nickel possède une dureté proche de celle correspondent aux particules de W (350 HV0.1) la comparaison aux niveaux HV0.1 de la même phase dans le liant Li2 (249 HV0.1) figure III.6 laisse supposer que la dissolution totale de Ni en présence de l'étain favorise la formation d'une phase ternaire(Cu<sub>9</sub>NiSn<sub>3</sub>).



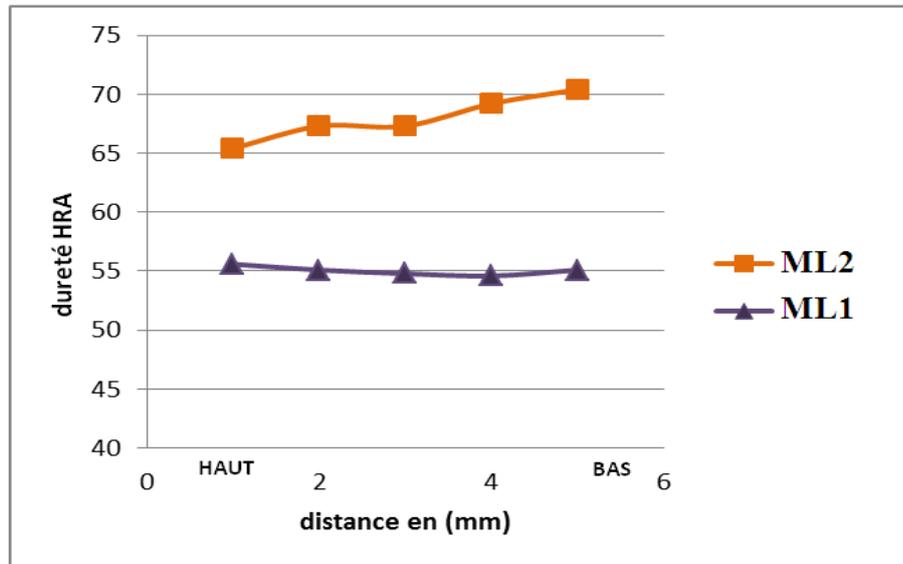
**Fig. III. 38:** Niveaux moyens de microdureté HV0.1 établi dans le sens de l'infiltration (vertical) de l'échantillon ML2 [Poudre (WC-20W-20Ni) infiltrée par le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) à 1030°C/20mn].

### III.4.3. Dureté des échantillons ML1 et ML2.

La figure III.39 donne le profil de dureté HRA des composés ML1 et ML2 respectivement [(WC-20W-20Ni) infiltrés par les liants Li1 et Li2]. L'analyse des niveaux de dureté dans le sens d'infiltration fait ressortir ce qui suit :

- La dureté du composé (WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1 est plus régulière dans le sens de l'infiltration. Ceci semble confirmer la régularité de dureté HRA enregistrée dans la structure issue de la solidification du liant Li1 dans les mêmes conditions de l'infiltration (Fig. III.7) ; l'effet de décantation des particules de (WC-20W-20Ni) ne semble pas affecter la régularité de dureté HRA du composé (WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li2.
- Le niveau de dureté HRA moyen du composé WC infiltré par le liant Li2 est supérieur à celui correspondant au composé WC infiltré par le liant Li1.

Ces constats laissent entendre que d'un point de vue pratique le liant Li2 présente de meilleures aptitudes de résistance dans des conditions d'usure sévères



**Fig. III. 39:** Dureté HRA des composés ML1 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li1] et ML2 [(WC-20W-20Ni) infiltré par le liant Li2]

### III. 5. Conclusion:

Les consolidés réalisés à partir des différentes poudres, ont permis de mettre en évidence l'effet de l'interaction des particules solides au cours du maintien à la température optimale d'infiltration. Le choix de la composition du liant (effet des éléments d'addition) semble dépendre du taux de dissolution de Ni dans le liquide. La structure finale du consolidé obtenu dans les mêmes conditions de cinétique de refroidissement peut avoir une conséquence capitale sur le niveau de dureté.

D'un point de vue pratique, le choix du couple « poudre-liant » dépendra des profils géologiques du forage.

## VI / CONCLUSION GENERALE :

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'évolution microstructurale du mélange de poudres WC-20W-20Ni par rapport aux poudres de base WC, W, Ni, consolidées en phase liquide par infiltration dans les mêmes conditions (1030°C/20minutes). Nous avons mis l'accent sur l'interaction liquide-solide entre le liant métallique et le mélange des poudres solides durant le maintien du cycle de frittage et pendant la solidification. Cet aspect est traduit par l'effet de la morphologie des phases et des niveaux de dureté résultantes du composite formé.

A l'issue des essais d'interprétations considérées il en ressort :

- Par rapport aux structures des liants bruts, la cinétique de refroidissement imposée par le cycle d'infiltration (refroidissement dans le four à hydrogène) semble affecter particulièrement le liant Li2 (Cu-15Sn-5Ni) où la taille des dendrites est plus grossière. L'analyse EDS révèle une hétérogénéité importante (forte ségrégation) avec des pertes au feu des éléments Mn et Ni sont non négligeables. Cependant, les valeurs moyennes de dureté macroscopique (HRA) dans le sens de l'infiltration semblent plus homogènes. Les niveaux de dureté du liant Li2 semblent en faveur de l'addition des éléments Ni et Sn par rapport à l'effet de Mn dans le liant Li1 (Cu-30Mn-3P).
- L'interaction liquide-solide entre le liant métallique et le mélange des poudres solides durant le maintien du cycle de frittage et pendant la solidification est traduite par la morphologie des phases et des niveaux de dureté résultantes du composite formé. Les niveaux de dureté laissent supposer que le liant Li2 combiné au mélange de poudres de référence est plus adéquat dans les mêmes conditions macroscopiques d'abrasion (forage). Cependant, le liant Li1 possède, à une échelle plus réduite, de meilleures propriétés.
- La dissolution partielle du Ni peut avoir un effet considérable sur la structure finale de mélange (WC-20W-20Ni) après infiltration. Ainsi, les conditions d'infiltration avec le liant Li1 semblent favoriser la dissolution totale des grains de nickel. Le profil linéaire de constitution chimique établi par EDS montre que la proportion des éléments Mn, P et Ni dans la zone intercellulaire, laisse supposer la formation d'une phase riche en Mn-P/Ni comparativement au liant Li1 seul.
- Comparativement à la phase riche en P et Ni présentant des fluctuations très significatives dans le sens de l'infiltration, les niveaux de dureté HV 0.1 moyennes montrent que la dissolution totale de Ni favorise la formation d'une solution solide riche en cuivre dominante relativement homogène.
- Pour une durée de 20 minutes, la solubilité du Ni dans le liant ternaire Cu-Ni-Sn semble favoriser la dissolution partielle du Ni dans les conditions d'infiltration imposées. Ceci laisse supposer que la dissolution du Ni est proportionnelle à la durée de maintien pour la température d'infiltration de 1030°C. La comparaison des niveaux de dureté HRA du liant Li1 seul et du composé Ni infiltré par le liant Li2 semble confirmer l'effet d'adoucissement du Nickel sur le composé Cu-Mn.
- Le liant Li1 présente donc une meilleure régularité dans le sens de l'infiltration, mais un niveau de dureté plus bas que Li2). D'un point de vue pratique nous pouvons conclure que les proportions des particules solides de Ni dans les mélanges industriels en dissolution dans le liant liquide peut contribuer considérablement à réduire le retrait global de la matrice

constituant la tête d'un outil de forage. Ce comportement en phase liquide et pendant la solidification peut améliorer le dimensionnement (conception) de l'outil.

- L'infiltration du tungstène par les deux liants Li1 et Li2 donne des composites présentant un phénomène de décantation des particules solides dans le sens de l'infiltration. Ce phénomène correspond à une ségrégation de particules qui peut être due à l'effet mécanique du tassement, lors du remplissage et/ou à l'effet de la force de drainage par gravitation du liquide métallique. La forme arrondie de ces particules et le regroupement en amas semble correspondre au mécanisme d'accommodation de forme. L'analyse EDS couplée aux profils de microdureté HV0.1 et de dureté HRA en faveur du composite EW2 laissent entendre que d'un point de vue pratique, le liant Li2 présente de meilleures aptitudes de résistance dans des conditions d'usure sévères que Li1.

- La forme irrégulière des particules de WC s'accommode parfaitement avec l'arrivée du liant liquide dans le sens de l'infiltration, engendrant ainsi, une bonne densification. Cependant, les conditions d'infiltration avec le liant Li1 semblent affectées l'intégrité des particules WC/W<sub>2</sub>C du composite EC1, malgré le niveau de mouillabilité satisfaisante à la température d'infiltration choisie. La formation de la phase ternaire Cu-Sn-Ni dans le cas de l'infiltration avec le liant Li2 aura tendance à contribuer à maintenir l'intégrité des particules réfractaires de WC.

- La régularité et le niveau de dureté HRA du composé EC2 semblent être l'effet de durcissement provoqué par la formation de la solution solide riche en Sn et Ni dans le cuivre par rapport à l'effet du manganèse. Ces constats laissent entendre que d'un point de vue pratique le liant Li2 présente de meilleures aptitudes de résistance dans des conditions d'usure sévères.

Le comparaiso des consolidés issues de l'infiltration des poudres de base avec les deux liants a montré que le liant Li2 permet d'avoir un consolidé plus homogène dans le sens de l'infiltration ayant un niveau de dureté plus important que le liant Li1.

La dissolution *totale* du Nickel dans le cas du consolidé ML1 (mélange WC/W<sub>2</sub>C-20W-20Ni infiltré par le liant Li1) ne semble pas donner une solution solide ternaire. Cependant, elle contribue au durcissement de la phase liante par le phénomène de décomposition des carbures WC/W<sub>2</sub>C. Cette décomposition est probablement accentuée par le phénomène de décarburation de l'eutectique WC/W<sub>2</sub>C dans les conditions d'infiltration en présence de la phase liquide riche en nickel.

Dans le cas du mélange ML2, la densification est accompagnée d'une décomposition importante des bords et réarrangement des particules micrométrique (WC/W<sub>2</sub>C) dans la phase liante (Li2 + Ni). La dissolution totale de Ni en présence de l'étain favorise la formation d'une phase ternaire (Cu<sub>9</sub>NiSn<sub>3</sub>) possédant une dureté proche de celle correspondent aux particules de W. La décomposition des particules de WC/W<sub>2</sub>C et la proportion élevée de Ni (dissolution totale de Ni en présence de (Cu-15Sn-5Ni) ont tendance à favoriser la formation probable d'un intermétallique W-Ni dans les zones de décarburation (bord des particules WC/W<sub>2</sub>C). Cet état a tendance à rehausser le niveau de dureté macroscopique du composé ML2.

Cette étude a montré que d'un point de vue pratique, le liant Li2 présente de meilleures aptitudes d'adaptation dans les conditions d'usure sévères des outils de forage pétrolier. La combinaison des propriétés des trois poudres WC/W<sub>2</sub>C, W et Ni à des proportions adéquates



contribuera d'avantage à se rapprocher du niveau optimum des propriétés physico-chimiques pour augmenter les performances des outils considérés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jean-Paul Nguyen, Techniques d'exploitation pétrolière. Le forage (Relié), éditions Technip, (1993).
- [2] ENSPM Formation industriel, IFP training, les outils de forage PPT 2006, chap. I
- [3] S. Domsa , R orban “new developments in wear resistant hard materials processing by the powdered matrix infiltration with molten binder alloy”, P199-204, ( 1999).
- [4] Orban R., Domsa S., Metallic binder for diamond tool production using synthetic diamond, Proceedings, Euro PM 99 European conference on advances in hard materials production, Italie, 65-70, (nov. 1999).
- [5] Eudier M., Métallurgie des poudres, Généralités, Techniques de l'ingénieur, M860-1-7, (1996).
- [6] Bernache-Assolant D., Chimie – physique du frittage, , Hermes, Paris. P200-221, (1993).
- [7] Kingery, W. D., Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory J. Ap II. Phys. 30, 301-306, (1959).
- [8] German R. M., Liquid Phase Sintering, Plenum Press, 5-10, 119-122,160-162, (1985).
- [9] D. Miroud, “caractérisation physico-chimique des poudres industriels utilisées par Aldim dans la solidification des outils de forage ” Rapport Aldim 2007.
- [10] Goetzel C.G. Infiltration, ASTM Handbook, VOL. 3, , p 266-280, (1996)
- [11] Lavendel H.W. and Goetzel C.G., Recent Advances in Infiltrated Titanium Carbides, *High Temperature Materials*, R.F. Hehemann and G.M. Ault, Ed., John Wiley & Sons, p 140-154, (1959).
- [12] Abd-Elwahed M. Assar. Fabrication of metal matrix composite by infiltration process—part 2: experimental study, *Journal of Materials Processing Technology* 86, 152–158, (1999).
- [13] R. Kieffer, W. Hotop, « fer et acier fritté » Ed. Dunod, P 485-490, (1951).
- [14] Smlak K.A., Spencer C.W., and Rhines F.N., Rate of Capillary Rise of Liquid Metal in a High Melting Metal Powder Compact, *Trans. AIME*, Vol 209 , p 63-64, (1957).
- [15] Schwarzkopf P., The Mechanism of Infiltration, Symposium on Powder Metallurgy, 1954, Special Report No. 58, The Iron and Steel Institute, London, p 55-58, (1956).
- [16] Jones W.D., Fundamental Principles of Powder Metallurgy, Edward Arnold, p 505-512, (1960).
- [17] Shaler A.J., Theoretical Aspects of the Infiltration of Powder Metallurgy Products, *Int. J. Powder Metall.*, Vol(No. 1), 1964, p 3-14. Theory, *J. Appl. Phys.*, 30(3), (1959).
- [18] Goetzel C.G. and Shaler A.J., Mechanism of Infiltration of Porous Powder Metallurgy Parts, *J. Met.*, Vol 16 (No. 11), p 901-905, (1964).
- [19] ZHU A Y.B., WANG A Y., ZHANG A X.Y., QINB G.W., W/NiFe phase interfacial characteristics of liquid-phasesintered W–Ni–Fe alloy, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1-6, (2006).
- [20] Lend F.V., Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, 1980, P 313-319.
- [21] Matsumura G., Stress Infiltration in Two-Phase Alloys, *Planseeber. Pulvermetall.*, Vol 8 (No. 3), p110-118, (1960).
- [22] Kaysser W.A., Takajo S., and Petzow G., Skeleton Dissolution and Skeleton Formation During Liquid Phase Sintering of Fe-Cu, *Modern Development in Powder Metallurgy*, Vol 12, Metal Powder Industries Federation, p 473-482, (1981).
- [23] Uzunsoy D.I.T.H. Chang. The effect of infiltrant choice on the microstructure and mechanical properties. of Rapid steel, *Materials Letters* 59, 2812 – 2817, (2005).
- [24] Caceras P.C., Effect of microstructure on the abrasive properties of infiltrated tungsten alloys, *Materials characterization*, 49, 1-9, (2002).
- [25] Ashurst A. N., Copper infiltration of steel: properties and applications, *Powder Metallurgy*, Vol. 139, 163-182, (1983).
- [26] Kumar S., J.-P. Kruth,. Effect of bronze infiltration into laser sintered metallic parts, *Materials and Design* 28, 400–407, (2007).
- [27] Lassner E., Schubert W. D., Tungsten, properties, chemistry, technology of the element, alloys and chimiral compounds, Plenum Publishes, P 215-263, (1999).
- [28] Lee S.-M, Kang L. S.-J., Theoretical Analysis of Liquid Sintering: Pore Filling Theory, *Acta Mater.* Vol. 46, N°9, 3191-3202, (1998).
- [29] Kang Suk-Joong L., SINTERING; Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworthe-Hainemann, 200-218, 227-247, (2005).
- [30] Tewari A., Gokhlae A. M. et German, R. M., Effect of Gravity on Three-Dimensional Coordination Number Distribution in Liquid Phase Sintering Microgravity, *Acta mater*, vol.47, N°13, 3721-3734,

- (1999).
- [31] Olevsky, E. A. et German, R. M., Effect of Gravity on Dimensional Change During Sintering –I. Shrinkage Anisotropy *Acta mater*, 48, 1153-1166, (2000).
  - [32] Olevsky, E. A., German, R. M. et Upadhyaya A., Effect of Gravity on Dimensional Change During Sintering –II. Shape Distortion. *Acta mater*, 48, 1167-1180, (2000).
  - [33] PeizhenLu , Xiaoping Xu, Y. Wuwen, R. M. German. Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering , *Materials Science and Engineering A318*, 111–121 , (2001).
  - [34] Missiaen J.-M., Solid-state spreading and sintering of multiphase materials, *Materials Science and Engineering*; (2007).
  - [35] EREMENKO U. N., NAIDICH Y. V. et LAVRINKO I. A., Liquid Phase Sintering, Publishing, 7-21, 44-47, (1970).
  - [36] Dück J., F. Niebling, T. Neeße, A. Otto. Infiltration as post-processing of laser sintered metal parts, *Powder Technology 145*, 62– 68. , (2004).
  - [37] Didier bouvard, «métallurgie des poudres » Ed .Harmes science, (2002).
  - [38] NAIDICH Y.V, LAVRINENKO. I .A, EVDOKIMOR V.A, Liquid phase sintering under pressure of tungsten-nickel- copper composites, *Sov. Pow. Met.and Met. Ceram. Vol 16, 4*, p 276-280, (1977).
  - [39] J. Bernard, A. Michel – J. Philibert et Talbot, *métallurgie générale 2<sup>ème</sup> partie* Masson & Cie, (1991).
  - [40] H. Pastor ‘ fabrication et propriétés d’utilisation des cermets carburesde tungstène- Cobalt’, *Matériaux et Techniques*, (Déc1984).
  - [41] Peizhenlu , R. M.german, R. C ; IACOCCA “presintering Effects on growd- based and microgravity liquid phase sintering” *metallurgical and materials transactions*, vol 32A , , P 2097-2107 , (aout 2001)
  - [42] H. Delieris “métaux et alliages autres que les aciers et fontes » tome III, P 38-47, (1971).
  - [43] T. B. Sandrine,. “réparation et rechargement par brasage-diffusion des alliages intermétalliques TIAL au moyen de mélanges de poudres TIAL/TICUNI aspect microstructural et méacnique des assemblages“ chapitre VI, P 151, (2006).
  - [44] C. Chaussin et G. Hilly, “élaboration des métaux“, *Technologie et Université éditions Dunod*, P 235-242, (1979).
  - [45] Moon I. H. and y. S. Kwon, Directional grain growth in the activated sintering of 0.5% Ni doped w-powder, *Scripta Metallurgica* vol. 16, pp. 1397-1400, (1982).
  - [46] Moon I.H., Y.H. Su And Y.L. Kim, The Dependence of Sinterability of Ni-Added W-Powder Compact on The Chemical State of Nickel at the Time of Sintering, *ScriptaMetallurgica* Vol. 21, pp. 749-751, (1987).
  - [47] Moon In-Hyung, Young-Hwan Kim and Myung-Jin Suk, The removal of an Ni-activator from the Ni-activated sintered W-compact by high vacuum treatment, *Journ of the Less-Common Metals*, 170) 15-25, ( 1991).
  - [48] Hwang N.M., Y.J. Park, D-Y. Kim and D.Y. Yoon activated sintering of nickel-doped tungsten: approach by grain boundary structural transition, *Scripta mater.* 42. 421–425, (2000).
  - [49] Hwang K.S., H.S. Huang, The liquid phase sintering of molybdenum with Ni and Cu additions, *Materials Chemistry and Physics* 67. 92–100, (2001).
  - [50] Gupta V. K., Yoon D-H., M.Mayer H., Luo J., Thin intergranular films and solid-state activated sintering in nickel-doped tungsten, *Acta Materialia* 55. 3131-3142, (2007).
  - [51] Moon In-Hyung, Ki-Youl Kim, Sung-Tag Oh and Myung-Jin Suk, Nickel-enhanced grain growth in tungsten wire, *Journal of Alloys and Compounds*, 20.129-137, (1993).
  - [52] Snowball R.F, Milner D.R, Densification processes in the WC-Co system, *Powder Met*, vol 11, n°21, P23-39, (1968).
  - [53] M. Hansen, constitution of binary alloys –phase diagram, P 427-483, (1972).
  - [54] Michel Eudier,“ métallurgie des poudre et application des métaux fritte“, *Technique de L’ingénieur*, M864, (1994).
  - [55] Marco, Division Cristensen (USA), “quelque règles de base pour la technologie des poudres“, (1984).
  - [56] P.J.James, « Inject Moulding Powders », *advanced Materials Technology International,Grande-Bretagne* , (1992).
  - [57] A. Hayes, j. Chipman. \_*Trans.A.I.M.E.*(1939).
  - [58] Thummler, Thomma, « The sintering process », *Metallurgy Reviews*, (1967).
  - [59] C. Adamski. \_ *Wplyw szybkości chłodzenia na segregacje dwuskładnikowych roztworów metali technicznych. Przegląd Odlewnictwa*, (1961).
  - [60] Henri Pastora, « propriété du tungstène et de ses alliages », *Technique de l’ingénieur*, M570

- [61] Slimani Djamel, Gousmine Mokrane, “ étude et caractérisation des alliages à base de WNi infiltrés par un bronze spécial Cu-Ni-Sn (procédé SILP), Mémoire de fin d’étude, (2005-2006).
- [62] Michel Eudier, « métallurgie des poudres et application des métaux frittés », Technique de l’ingénieur, M866, (avr1995).
- [63] BARBERY J, Données numériques sur le cuivre et ses alliages corroyés, technique de l’ingénieur, M 433 for, 34, 52-53, (2003).
- [64] Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Chen S.W., and Chang Y.A., ASM HANDBOOK Vol 3, ASM International, 751, (1992).
- [65] Higgins, RAYMOND A. HIGGINS, Engineering Metallurgy (Part I), Edward Arnold, 388, (1993).
- [66] DEL 03 DELWASSE A, Propriétés des alliages : étain et alliages d’étain, technique de l’ingénieur, M 520, 7, (2003).
- [67] Pastor H., Etat actuel et développement des matériaux durs et super durs, Matériaux et techniques, (Jan-Fév. 1987).
- [68] Gupta K.P., Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys, Indian Institute of Metals, Calcutta, (1990).
- [69] Gupta 1988 Gupta K. P., Rajendraprasad S. B., Ramakrishna D., Jena A. K., The Cu-Ni-Sn System, J. Alloy Phase Diagrams, Vol. 4 N°3,160-174, (1988).
- [70] Bhattacharjee P.P., S.K. Sinha and A. Upadhyaya, Effect of sintering temperature on grain boundary character distribution in pure nickel, Scripta Materialia 56 13–16, (2007).
- [71] Bolina (2004).
- [72] D. Miroud, M. Tata, ”caractérisation physico-chimique des poudres industrielles utilisées pour ALDIM dans la fabrication des outils de forages, rapport ALDIM, (2005).
- [73] Métallurgie des poudres, poudres et produits frittés, échantillonnage, NF. A95-101, Edition AFNOR (tome 1). pp 63. (1990).
- [74] M. Lamotele, “métallographie et technique d’analyse“, Editions PYC livres, pp 60-89. (1998).
- [75] R .Kieffer , W. Hotop, ”fer et acier fritté” Ed. Dunod, P 485-490, (1949).
- [76] Métallurgie des Poudres, Métaux Durs, Détermination Métallographique de la Microstructure (E), NF.A 95-442, Edition AFNOR tome 2, 109, (1990).

# **ANNEXES**

## ANNEXE I : Annexe de l'étude bibliographique

### A.I.1 / Tableau des techniques et systèmes d'infiltration :

**Tab A.I.1 :** Techniques et systèmes d'infiltration [9].

Technique d'infiltration	Etat physique de départ	Système		
		Matrice	Liant	
<b>1. spontanée</b>	Par immersion	Comprimé	Fe-Cu BN, SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb-Cu Au, Si, Al Fe-Si ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Préfritté Comprimé	Acier Fe-C-P SiC, AlH, TiO <sub>2</sub>	Cu-Mn, Cu-Sn Fe Al
		Préfritté	Fe-Ni-Cu	Fe-P-Si
	Par contact	Comprimé	Al-Ag Acier	Cu Cu
		Préfritté	Fe-Ni-Cu-Fe <sub>3</sub> P SiC	Bronze Al-Ni
	Sous gravité	Compacté Poudre L	WC-W-Ni WC-Ni	Cu-Zn-Si Cu-Sn-Ni
<b>2. Sous pression</b>	Comprimé	TiC	Fe-Al	
	Comprimé	WC	Fe-Al/Ni <sub>3</sub> Al	
	Préfritté	Ni	Cu-Sn	
	Poudre L	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	
	Préfritté	BN/CBN	Al	
	Compacté	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	
		Fe, acier	Cu Cu-Zn-Sn	
	Bronze-Al	Ni		
	SiC, TiC	Sn-Pb		
	Composite	Renforcé		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al		

### **A.I.2 /le frittage :**

Le frittage est un procédé qui permet de réaliser des pièces mécaniques ou d'autres objets à partir de poudres plus ou moins fines. Dans un premier temps, ces poudres sont agglomérées par divers procédés pour constituer une préforme, laquelle est ensuite chauffée pour acquérir une certaine cohésion. [13,42]

Le frittage est indispensable pour conférer à la pièce la structure métallurgique et les propriétés recherchées. Il est réalisé dans un four, en atmosphère réductrice ou sous vide, à une température sensiblement inférieure au point de fusion du matériau, mais suffisante pour que les grains se soudent les uns aux autres.

Il peut mettre en jeu une phase liquide composée le plus souvent d'un alliage à bas point de fusion contenant du cuivre et incorporé à la poudre avant sa mise en œuvre. Il conduit à un accroissement de la cohésion et à une nouvelle densification [39].

#### **A.I.2.1 / Les différents types de frittage :**

On distingue les différents types de frittage par leur mécanisme de densification et les procédés. Généralement, on différencie trois types de frittage : frittage en phase solide, frittage en phase liquide, frittage en phase réactive et le frittage en réactif.

**A/ frittage en phase solide :** Lors du frittage en phase solide, la masse de poudre, généralement comprimée à froid, est portée à une certaine température, inférieure à son point de fusion. Cette technique est appliquée par exemple pour fabriquer des éléments poreux. La densification du matériau dans le frittage en phase solide est essentiellement assurée par des phénomènes de diffusion.

L'atmosphère de frittage peut être neutre (vide, argon) ou bien réductrice (hydrogène, ammoniac craqué...). On parle, dans ce dernier cas de « frittage activé » en ce sens que l'atmosphère réduit la pellicule d'oxyde superficiel qui entoure les particules de poudre et accélère donc le frittage [60].

**B/ frittage en phase liquide :** Lors du frittage en phase liquide, les mécanismes de diffusion sont accélérés et des phénomènes de dissolution et de reprecipitation peuvent intervenir. La présence d'une phase liquide peut entraîner dans certaines conditions l'élimination

pratiquement totale de la porosité. D'autre part, lorsque les poudres ont un point de fusion très élevé, le frittage en phase liquide permet entre autres avantages, d'abaisser considérablement la température de frittage, par exemple, les composites WC-Co sont frittés à des températures de l'ordre de 1450°C (alors que le point de fusion non congruent de WC est de 2770°C). Dans tous les cas, le pourcentage de phase liquide doit être ajusté de façon telle que la pièce conserve sa forme initiale au cours du frittage tout en se densifiant correctement [60].

*C/ frittage en réactif* : On peut réaliser le frittage tout en provoquant une réaction chimique. C'est ce que l'on appelle le frittage-réaction, utilisé par exemple dans le cas du nitrure de silicium que l'on peut obtenir en frittant de la poudre de silicium dans une atmosphère d'azote. Deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage, qui permet ainsi, à la densification de se faire par formation du nouveau composé [60].

Ce type de frittage est une technique très utilisée pour la préparation de composés à point de fusion très élevé comme les oxydes réfractaires et aussi des matériaux de type nouveau comme les cermets qui sont constitués par le mélange d'un métal ductile et d'un oxyde, carbure, nitrure, borure, etc [42].

#### *A.I.2.2 / Etude Comparatif entre le FPL et FPS :*

Le frittage en phase liquide (FPL), comme le frittage en phase solide, a pour force motrice la réduction des énergies interfaciales solide-vapeur ou liquide-vapeur (réduction des pores) au profit de la formation d'interfaces solide-solide (joints de grains) et solide-liquide (interphase) de plus faibles énergies. Notons que la cinétique de diffusion ainsi que le type d'énergies interfaciales mis en jeu sont différents suivant que le procédé de frittage a lieu en phase solide ou en phase liquide. Ce phénomène s'accompagne en général d'une contraction des dimensions extérieures de la pièce (retrait) correspondant à une augmentation de la densité apparente [43].

Le FPL offre deux avantages significatifs : une densification beaucoup plus rapide (la diffusion atomique dans un liquide est plus élevée que dans un solide d'un facteur de 10<sup>4</sup> au point de fusion) et une meilleure homogénéisation du mélange. Néanmoins, il est nécessaire que le mélange de poudres présente un intervalle de fusion pas trop étroit, proche d'un système binaire ou pseudo-binaire avec un eutectique à bas point de fusion. On s'efforcera alors à fritter préférentiellement dans le domaine (solide+liquide) [43].

En comparaison avec le frittage en phase solide, les mécanismes du frittage avec phase liquide paraissent relativement simples, l'écoulement du liquide par capillarité assurant l'élimination de la porosité [9].

#### *A.I.2.3 / Mécanisme de frittage en phase liquide:*

Le cas le plus fréquent et le plus étudié, appelé frittage "classique", est celui dans lequel coexistent deux phases en équilibre thermodynamique, l'une solide, l'autre liquide, et ceci jusqu'à la solidification [43].

##### *A.I.2.3.1 / Procédé classique :*

La fabrication de base comprend seulement trois opérations essentielles, à savoir : **Un mélange des poudres constituant la composition chimique finale**, cette composition finale est quelque fois celle de la poudre de départ, métal pur (fer pour noyau de circuit magnétique, nickel pour filtre...) ou alliage (poudre pré-alliée comme l'acier inoxydable au chrome-nickel, laiton, cupro-plomb ...). **La poudre métallique est d'abord agglomérée, à froid sous une forte pression**, dans un moule ayant la forme de la pièce finale ; **puis le comprimé obtenu est rendu mécaniquement résistant par frittage (traitement à haute température)**. Le métal restant solide pendant cette opération, l'objet garde sa forme initiale et on obtient ainsi sans usinage, la pièce désirée. Cette possibilité de mélanger des constituants quelconques sous la forme pulvérulente et de conserver dans la pièce après frittage la composition initialement imposée est utilisée depuis longtemps pour réaliser des céramiques, en comprimant des poudres d'oxydes ou de silicates. Elle permet d'élaborer des matériaux métalliques impossibles à obtenir par fusion par des moyens classiques en raison de la haute température de fusion de leurs constituants : carbure de tungstène cémenté (outils de coupe), bronze poreux (coussinets autolubrifiants imprégnés d'huile), tungstène (filaments de lampe à incandescence), alliage argent-tungstène (contacts électriques pour disjoncteurs), composite métal /céramique (plaquettes de frein d'avion). les applications ont résumées en **Annexe A.I.1** [9].

##### **A.I.2.3.2/ Compression dite uniaxiale :**

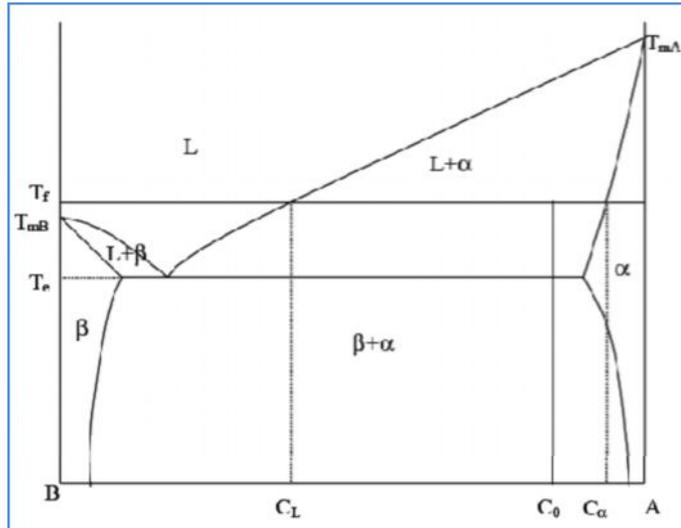
Objectif de la compression : La phase de la compressions qui suit la fabrication de la poudre et la préparation du mélange vise essentiellement deux objectifs : la densification par le rapprochement des grains associée à la création intergranulaires et l'obtention d'une forme

suivant des dimensions précisés. Ces objectifs se réalisent par la mise sous pression du mélange qui conserve, après relâchement des forces de compression, une forme et des liaisons intergranulaires (**Fig.1.2**). Les liaisons établies confèrent la cohésion du comprimé et vont générer les caractéristiques mécaniques que révèle l'opération de frittage (pour le frittage en phase solide). L'imbrication et le mini sertissage entre les grains représentent la forme essentielle de liaison inter granulaire pour les poudres ductiles. Pour les mélanges durs (faible domaine plastique), lorsque la proportion d'éléments ductiles est trop faible, on fait appel à d'autres mécanismes. Dans la plus part des cas, il faut ajouter un liant (polyéthylène), qui joue également le rôle de lubrifiant [37].

La compression consiste à agglomérer le mélange de poudres dans une cavité prismatique ou cylindrique rigide (matrice) par application d'une forte pression (1 à 8 Kbar). La porosité du comprimé obtenu (10 à 30 %) dépend du métal et de la pression appliquée. L'outillage de compression est monté sur une presse mécanique ou hydraulique. Suivant la taille de la pièce fabriquée, on utilise des presses dont les capacités évoluent de 100 KN à 10 000 KN. La nécessité de démouler le comprimé limite les formes possibles de la pièce (les trous latéraux, les faces obliques, notamment, sont exclus); en revanche, les éléments de machine exigeant traditionnellement beaucoup d'usinage (engrenages, cames, trous non circulaires...) sont les objets idéaux pour cette technique [62].

#### **A.I.2.4/ le frittage en phase liquide :**

Le frittage en présence d'une phase liquide (liquide phase sintering) concerne les matériaux constitués de deux poudres dont l'une possède un plus bas point de fusion que l'autre servant de liant (ciment). D'une manière générale, comme le définit *F. Delannay* [4], le FPL consiste à chauffer un mélange de deux constituants A et B de composition nominale  $C_0$  (**figure A.I.1**) à une température  $T_f$  comprise entre  $T_{m_A}$ , la température de fusion du composé le plus réfractaire, et  $T_{m_B}$  la température de fusion du fondant, ou bien encore la température  $T_e$  de l'eutectique que ces constituants peuvent former entre eux [43].

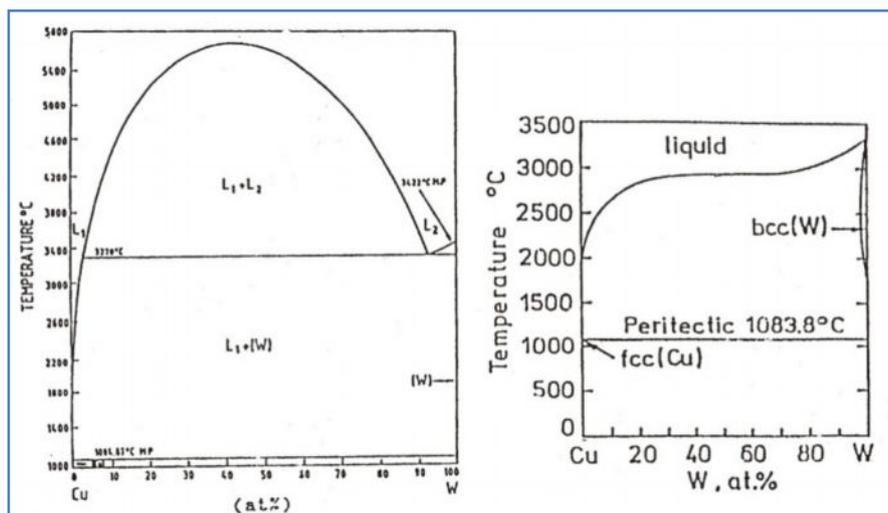


**Fig. A.I.1** : Principe du frittage en phase liquide à  $T_f$  tel que :  $T_{mA} > T_f > T_{mB}$  [43].

Ainsi, la formation du liquide se fera le plus souvent au cours de la montée en température, à une température inférieure ou égale à celle du composé le plus fusible, et le liquide restera ou non présent jusqu'à la fin du palier isotherme avant refroidissement [43].

- **Le Système Binaire W-Cu :**

Il n'existe presque pas de données sur ce binaire à cause de la solubilité quasi nulle de W dans Cu, et la non-miscibilité des éléments à l'état solide. Les diagrammes calculés (Fig. A.I.2) convergent vers un péritectique ( $1084^\circ\text{C}$ ) entre le liquide, Le W et la phase C.F.C à base Cu. [9].



**Fig. A. I. 2** : Diagramme binaire Cu-W [9].

**Tableaux A.I.2.1:** caractéristique atomique des éléments constituant la matrice et les liants utilisés dans notre étude.

symbole chimique	N° atomique	r	Réseaux	T <sub>f</sub>	Système cristallin	dureté	masse volumique
C	6	70 pm (67 pm)	Hexagonale	-		0, 5	1,8 à 2,1 g·cm <sup>-3</sup> (amorphe), 1,9 à 2,3 g·cm <sup>-3</sup> (graphite), 3,15 à 3,53 g·cm <sup>-3</sup> (diamant)
WC	-	-	Apparence cristaux gris hexagonaux	2 870 °C	a= 2.9062 C	-	15,63 g·cm <sup>-3</sup> à (18 °C)
W	74	135 pm (193 pm)	cubique centré	3 422 °C	a=3.1648	7, 5	19,3 g·cm <sup>-3</sup> à (20 °C)
Cu	29	135 pm (145 pm)	Cubique face centrée	1 084,62 °C (congélation)		3	8,96 g·cm <sup>-3</sup> à (20 °C)
Sn	50	145 pm (145 pm)	Tétragonal	231,928 °C (congélation)		1, 5	5,77 g·cm <sup>-3</sup> (gris), 7,29 g·cm <sup>-3</sup> (blanc)
Ni	28	135 pm (149 pm)	Cubique face centrée	1 455 °C	a=3.5238	4	8,902 g·cm <sup>-3</sup> à (25 °C)
Mn	25	140 pm (161 pm)	cubique	1 246 °C		6	7,21 à 7,44 g·cm <sup>-3</sup>
P	15	100 pm					

**1. Consolidation à l'état solide :** selon la compatibilité des éléments solides constituant le mélange, une diffusion ou interdiffusion est très probable. Le système de poudres libres se comportera comme un consolidé poreux soumis à un frittage simple à l'état solide. Nous devons donc, connaître les mécanismes de base du frittage en phase solide. Elle fera l'objet d'une étude basée essentiellement sur les mécanismes de frittage en phase solide classique (Annexe *A.I.2.3.1*). nous nous limiterons dans cette partie à donner des exemples de systèmes proches de notre étude (les binaires W-Ni, W-Cu et particulièrement les ternaires W-Ni-Cu/Fe) [9] ;

**2. Fusion du liquide** (sans contact du mélange de poudre) : les propriétés de l'infiltrant métallique sont très importantes dans le choix du cycle thermique d'infiltration. Sa composition définit la température d'infiltration pratique, généralement prise à 100° jusqu'à 140°C de sa température de liquidus [3]. De ces qualités de mouillabilité dépendra la durée de l'infiltration. Une attention particulière sera donnée au rôle de la phase liante dans l'exposé des mécanismes de base du frittage en phase liquide (Annexe *A.I.2.3*) [9].

**3. Infiltration spontanée** : le liant liquide (infiltrant métallique) ne se forme pas in-situ au sein du mélange de poudres libres à la température du traitement mais, arrive de l'extérieur et remplit le système de pores interconnecté. La question qui va s'imposer est la suivante : est-ce que les mécanismes intervenant dans la densification sont les mêmes que ceux relatifs au frittage en phase liquide selon les trois stades des deux modèles bien connus dans la littérature (modèles et théories de Kingery [7] ou de Kang [28]). On peut imaginer plusieurs scénarios où l'interaction solide-solide au cours du chauffage et solide-liquide, avec l'arrivée du liquide détermineront l'état final du composé multi-constitué [9].

- Le temps de contact serait-il le même que dans le cas du frittage en phase liquide ?
- Dans les systèmes traités W/WC-Ni (très proches de ceux de notre étude) le Ni fait partie du mélange solide. On peut se poser la question suivante : quel est le degré de réactivité du nickel au contact du métal liquide (généralement un bronze allié) ?
- Sa dissolution aura-t-elle une influence sur la cinétique de densification ? rappelons que dans le cas du frittage en phase liquide les systèmes historiquement traités correspondent aux alliages lourds magnétiques (W-Ni-Fe) ou amagnétiques (W-Ni-Cu) ; le nickel fera partie de la phase liante liquide à la température du frittage.
- Cette réactivité de Ni avec le liant liquide aura-t-elle une influence directe sur la solubilité probable de l'élément solide réfractaire (W et/ou WC) ?
- Quel sera le rôle de la durée de maintien sur le degré de dissolution de Ni ?
- En fonction de la température du cycle thermique, la solubilité peut provoquer la formation de phases intermétalliques ; toutes ces questions feront l'objet d'une synthèse globale comparative à l'issue de la partie importante sur le frittage en phase liquide qui sera traitée en (**Annexe A.I.2.1**) [9].

**4. Solidification du composite** : ce stade n'a jamais été traité, à notre connaissance, dans les différents travaux disponibles sur le frittage en phase liquide ou sur l'infiltration. Ce stade est conditionné par la cinétique de solidification imposée par la phase liante (liant liquide + Ni en dissolution). Quelles seront les conséquences de la formation de ces phases intermétalliques sur cette cinétique [9].

### A.I.3 / Les Systèmes binaires des éléments Constituant les outils de forage :

#### A.I.3.1. Le système binaire W-Ni :

Le diagramme (Fig.A.I.1) présente un eutectique à 1500°C. Le liquide eutectique à 21% atomique de tungstène est en équilibre avec un solide cubique centré de W presque pur (la solubilité Ni dans le W est très faible elle ne dépasse pas 1% entre 1100°C et 1900°C et une solution solide à base de Ni de structure cubique face centrés à 17.5% atomique de W [9].

La solubilité maximale de W dans le Ni est de 17.5% at. de W (39.9% en poids de W) à 1500°C et elle diminue en dessous de 1000°C jusqu'à la température ambiante. Vers 1000°C des phases intermétallique telles Ni<sub>4</sub>W, NiW<sub>2</sub> et Ni W se forment par réaction péritectoïde [9].

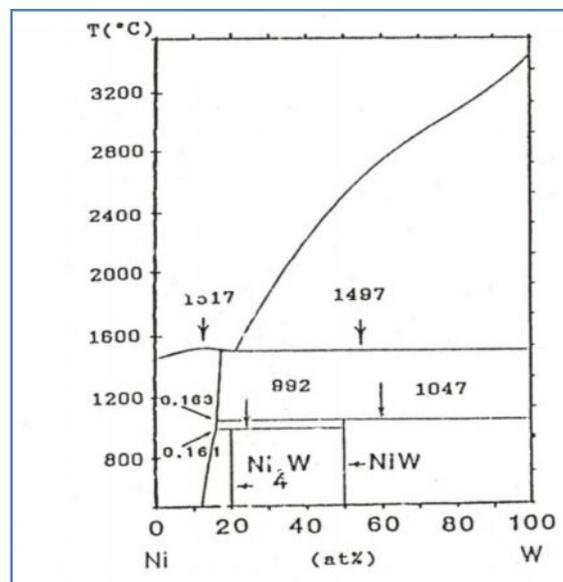
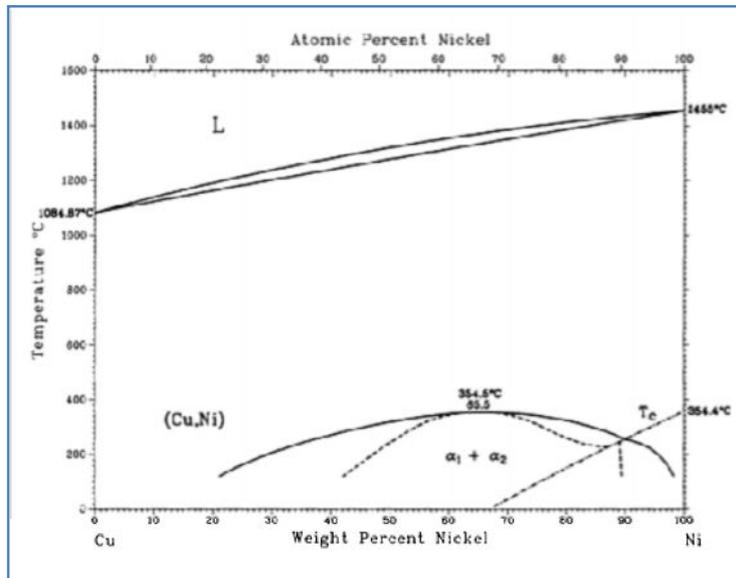


Fig.A.I.3 : Diagramme binaire W-Ni [9].

#### A.I.3.2. Système binaire Cu-Ni :

Le cuivre et le nickel sont solubles en toutes proportions et ils ne forment donc qu'une solution solide dont les propriétés varient régulièrement avec la composition. Cependant en dessous de la température 354.5 °C, il apparaît un secteur où cohabitent deux phases ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ), la première solution solide saturé du nickel dans le cuivre, la deuxième inversement du cuivre dans le nickel [9]. Les principales nuances industrielles ont des teneurs nominales en nickel de 5, 10, 20, 30, 40 et 45 %. Elles comportent souvent de petites additions d'autres éléments, notamment du fer (0.5 à 6 %) et du manganèse (0.3 à 1.2 %) qui améliorent les

caractéristiques mécaniques et la tenue à certaines formes de corrosion (corrosion-érosion notamment) [63].



**Fig.A.I.4** : Diagramme Binaire Cu-Ni d'après [64].

### A.I.3.3 / *Système binaire Cu-Sn (bronze)* :

Le diagramme d'équilibre présente une grande complexité dans les diverses phases en présence, avec leur solubilité respective à l'état solide jusqu'à la température ambiante. En raison des différences entre les structures cristallines et les dimensions atomiques de Cu et de Sn, la solubilité à l'état solide de l'étain dans le cuivre est limitée et présente un maximum de 15.8 % Sn à la température de 520°C et elle chute fortement à l'équilibre quand on descend à la température ambiante [9].

La transformation eutectoïde,  $\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$  à 350°C n'est pas rencontrée industriellement, car elle nécessite un refroidissement extrêmement lent. Ainsi la phase  $\varepsilon$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) n'est pas observée dans les structures des bronzes [65].

Du point de vue de la pratique industrielle, le système binaire Cu-Sn ne présente guère d'intérêt au-delà de 25 % Sn, car le bronze devient trop fragile. En effet au-delà de 10 % d'étain, les bronzes sont en pratique constitués de deux phases  $\alpha$  et  $\delta$  [63], la phase  $\alpha$  riche en cuivre est malléable à chaud et à froid, par contre la phase intermétallique  $\delta$  ( $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ) est dure et fragile [65].

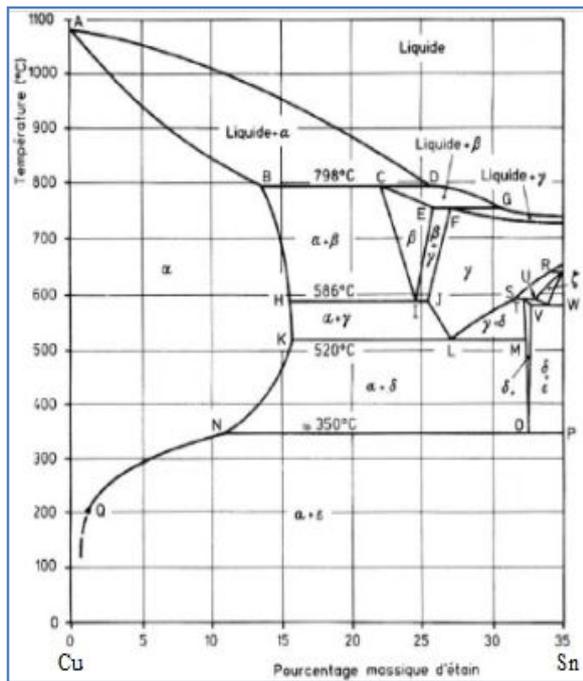


Fig.A.I.5 Diagramme binaire Cu-Sn [63].

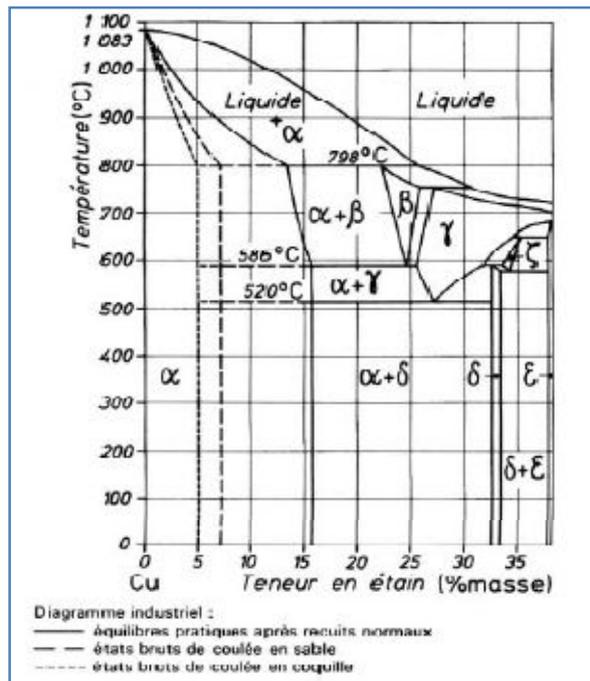
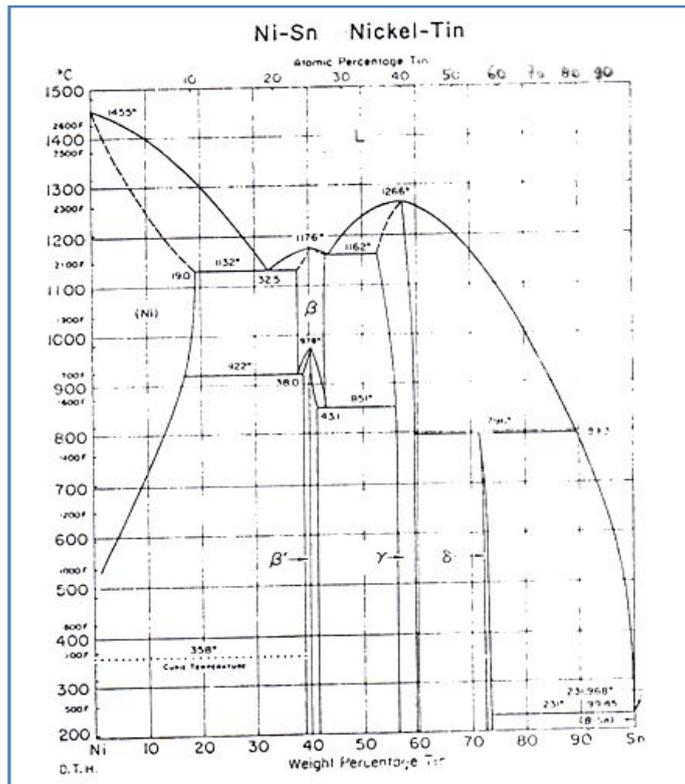


Fig.A.I.6: Diagramme industriel Cu-Sn d'après [66].

#### A.I.3.4. Système binaire Ni-Sn :

Le diagramme nous montre l'existence d'un eutectique à 1132°C, le liquide à 32.5% en poids de Sn est en équilibre avec un composé intermétallique  $\beta$  à 38% en pds de Sn, une solution solide à base de nickel (Ni) à 19% en pds de Sn et une transformation eutectoïde à 922°C ; la phase  $\beta$  à 38% en pds Sn est en équilibre avec la phase intermétallique  $\beta'$  ( $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ) à 39% en pds de Sn et la solution solide à base de nickel (Ni) à 17% en pds de Sn. Pour des teneurs élevées de Sn, il y a apparition des phases intermétalliques  $\gamma$  et  $\delta$ , la phase  $\gamma$  ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ) issue d'une transformation congruente et  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ) issue d'une réaction péritectoïde.

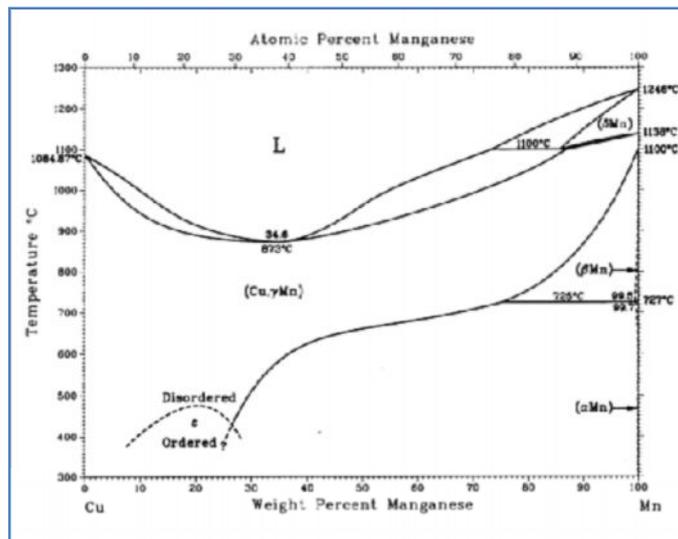
La solubilité maximale de l'étain dans le nickel est de 19% en poids à 1132°C. [9].



**Fig.A.I.7 :** Diagramme binaire Ni-Sn d'après [67].

**A.I.3.5. Binaire Cu-Mn :**

Diagramme présente un point de fusion congruent à 873°C et 34.6% en poids de Mn.



**Fig.A.I.8 :** Diagramme binaire Cu-Mn [69].

## ANNEXE II : Annexe de l'étude expérimentale

### A.II.1 / FICHES I.C.D.D :

Composé	Paramètres microstructuraux					Système cristallin	Référence	Année	Fiche ICDD
	d(A)	Int	h	k	l				
<b>W</b>	2.238	100	1	1	0	Cubique a=3.1648	Swanson. Tatge.Natl.Bur.Stand	1953	04 - 0806
	1.582	15	2	0	0				
	1.292	23	2	1	1				
	1.1188	8	2	2	0				
	1.0008	11	3	1	0				
	0.9137	4	2	2	2				
	0.8459	18	3	2	1				
	0.7912	2	4	0	0				
<b>Ni</b>	2.034	100	1	1	1	Cubique a=3.5238	Swanson. Tatge.Natl.Bur.Stand	1953	04 - 0850
	1.762	42	2	0	0				
	1.246	21	2	2	0				
	1.0624	20	3	1	1				
	1.0172	7	2	2	2				
	0.88	4	4	0	0				
	0.8084	14	3	3	1				
	0.78	15	4	2	0				
<b>Ni</b>	2.04	100	1	1	1	Cubique a=3.540	The Structure of crystals		01 - 1258
	1.77	50	2	0	0				
	1.25	40	2	2	0				
	1.07	60	3	1	1				
	1.02	10	2	2	2				
	0.88	2	4	0	0				
	0.81	20	3	3	1				
	0.79	16	4	2	0				
	0.72	10	4	2	2				
	0.68	10	5	1	1				
	0.63	2							
	0.60	8	5	3	1				
0.59	4	6	0	0					
<b>WC</b>	2.84	45	0	0	1	Hexagonal a=2.9062 C	Ibid		25 - 1047
	2.518	100	1	0	0				
	1.884	100	1	0	1				
	1.454	20	1	1	0				
	1.420	6	0	0	2				
	1.294	25	1	1	1				
	1.259	14	2	0	0				
	1.236	30	1	0	2				
	1.151	20	2	0	1				
	1.015	14	1	1	2				
	0.951	10	2	1	0				
	0.946	1	0	0	3				
0.942	10	2	0	2					
0.902	20	2	1	1					

<b>WC</b>	2.8369	444				Hexagonal a=2.9064(2)	Ibid		73 - 0471
	2.5170	999							
	1.8827	841							
	1.4532	156							
	1.4184	47							
	1.2933	156							
	1.2585	73							
	1.2357	135							
	1.1503	108							
<b>W<sub>2</sub>C</b>	4.724	1	0	0	1	Hexagonal a=5.19(4)	Ibid		79 - 0743
	4.4946	1	1	0	0				
	3.2562	1	1	0	1				
	2.5950	219	1	1	0				
	2.3620	236	0	0	2				
	2.2744	999	1	1	1				
	2.0908	1	1	0	2				
	2.0294	1	2	0	1				
	1.7467	150	1	1	2				
	1.6281	1	2	0	2				
	1.5986	1	2	1	1				
	1.4982	162	3	0	0				
	1.4281	1	3	0	1				
	1.3462	152	1	1	3				
	1.2975	20	2	2	0				
	1.2651	152	3	0	2				
	1.2511	115	2	2	1				
	1.2053	1	3	1	1				
	1.1810	21	0	0	4				
	1.1548	1	2	1	3				
1.1372	28	2	2	2					
1.1024	1	3	1	2					
1.0931	1	4	0	1					

### A.II.2 / Principe Du MEB-EDS :

Le microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM 6830 est un appareil d'analyses pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son principe est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par

collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.



**Fig. II.** Microscope électronique à balayage JEOL JSM 6830 (photo LSGM).

Le MEB possède 3 détecteurs : un d'électron secondaire, un d'électrons rétrodiffusés et un autre de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

- **Les électrons secondaires :** Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis près de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Ainsi on obtient la morphologie de la surface de l'échantillon.

- **Les électrons rétrodiffusés :** Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons

primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. Ainsi on obtient des nuances de gris suivant la densité, plus la densité relative est importante, plus la zone apparaît foncée, ce qui nous permet de connaître les phases lourdes et légères.

- **Les photons X :** L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis.

**L'EDS** (energy dispersive spectroscopy) c'est un détecteur en énergie, il s'agit d'une diode en silicium dopée au lithium pour analyser l'émission des rayons X, le détecteur convertit l'énergie du photon X en paire électron-trou qui provoque à la sortie de la diode une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon.

Les photons X sont émis par des atomes ionisés par l'impact du faisceau d'électrons en revenant à l'état fondamental. Chaque photon possède une énergie caractéristique propre à l'élément qui les a émis, ce qui nous permet d'identifier les éléments et de connaître la composition chimique des échantillons. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie par l'EDS et on obtient un spectre X qui est un histogramme du nombre d'impulsions en fonction de leur énergie.

L'EDS permet de détecter simultanément les photons X dans une large bande d'énergie, il est donc particulièrement bien adapté à l'analyse d'échantillon de nature inconnue.

## ANNEXE III : Les fiches ICDD du chapitre III

### A.III.1/ Fiches ICDD pour Cu<sub>9</sub>NiSn<sub>3</sub> :

#### Name and formula

Reference code: 00-030-0496  
PDF index name: Copper Nickel Tin  
Empirical formula: Cu<sub>9</sub>NiSn<sub>3</sub>  
Chemical formula: Cu<sub>9</sub>NiSn<sub>3</sub>

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: F-43m  
Space group number: 216  
a (Å): 18,0100  
b (Å): 18,0100  
c (Å): 18,0100  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 8,69  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 8,68  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 5841,73  
Z: 31,00  
RIR: 8,66

#### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Quality: Calculated (C)

#### Comments

General comments: PSC: cF416 for filled cell.

#### References

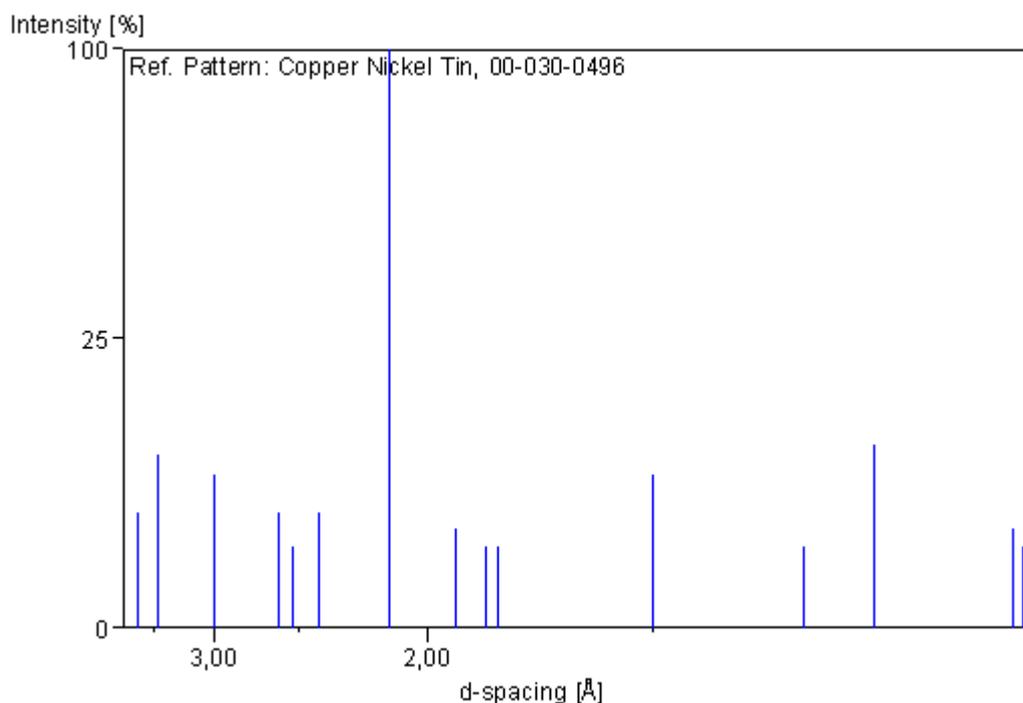
Primary reference: Smith, D. et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1978)  
Unit cell: Booth et al., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **33**, 30, (1977)

#### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	4	2	2	3,67600	24,192	4,0
2	5	1	1	3,46600	25,682	9,0
3	6	0	0	3,00200	29,736	7,0

4	4	4	4	2,60000	34,467	4,0
5	7	1	1	2,52200	35,568	2,0
6	6	4	2	2,40700	37,329	4,0
7	8	2	2	2,12200	42,570	100,0
8	6	6	4	1,91990	47,309	3,0
9	8	4	4	1,83810	49,552	2,0
10	9	3	3	1,81010	50,372	2,0
11	12	0	0	1,50080	61,762	7,0
12	8	8	8	1,29980	72,688	2,0
13	14	4	2	1,22540	77,895	10,0
14	16	2	2	1,10840	88,049	3,0
15	13	7	7	1,10220	88,674	2,0

### **Stick Pattern**



### **A.III.2 / Fiches ICDD pour CuMn<sub>4</sub>:**

#### **Name and formula**

Reference code: 03-065-5589  
 PDF index name: Copper Manganese  
 Empirical formula: CuMn<sub>4</sub>  
 Chemical formula: CuMn<sub>4</sub>

#### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fm-3m  
 Space group number: 225  
 a (Å): 3,7500

b (Å): 3,7500  
c (Å): 3,7500  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,14  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 52,73  
Z: 0,80  
RIR: 8,00

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
NIST Pattern  
Quality: Calculated (C)

### **Comments**

Sample preparation: not mentioned

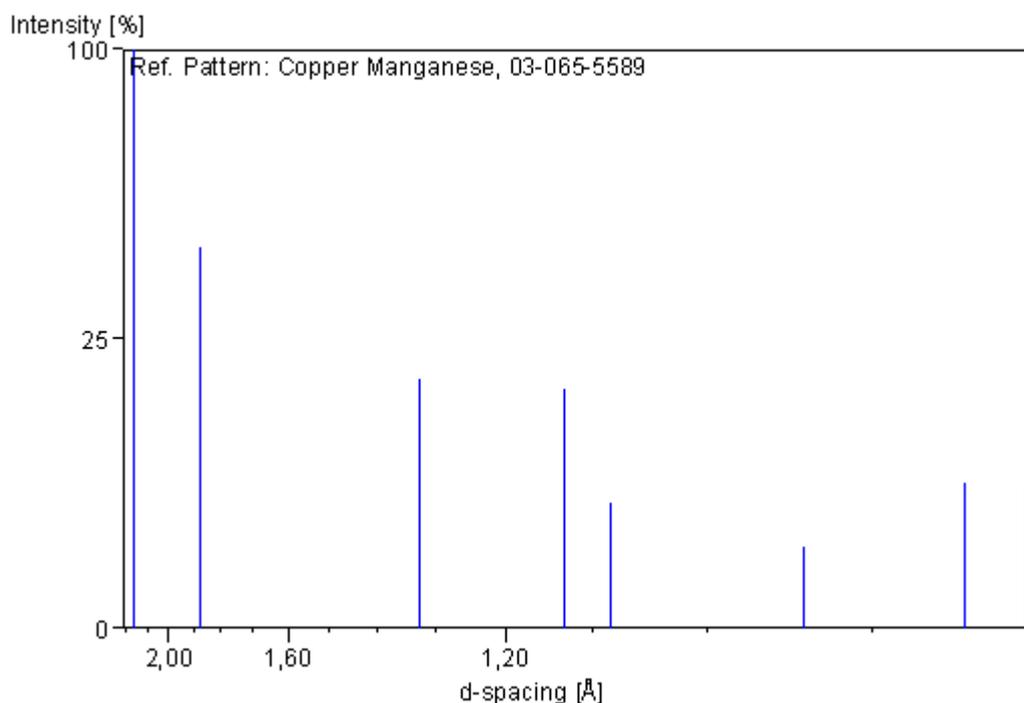
### **References**

Primary reference:  
Structure: Dean, R. S., Long, J. R., Graham, T. R., Potter, E. V., Hayes, E. T.,  
*Trans. Am. Soc. Met.*, **34**, 443, (1945)

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,16506	41,683	100,0
2	2	0	0	1,87500	48,514	43,2
3	2	2	0	1,32583	71,041	18,5
4	3	1	1	1,13067	85,887	17,2
5	2	2	2	1,08253	90,726	4,7
6	4	0	0	0,93750	110,501	2,0
7	3	3	1	0,86031	127,114	6,3
8	4	2	0	0,83852	133,455	6,0

### **Stick Pattern**



### A.III.3 / Fiches ICDD pour $\text{Cu}_2\text{P}_7$ :

#### Name and formula

Reference code:	00-047-1566
PDF index name:	Copper Phosphide
Empirical formula:	$\text{Cu}_2\text{P}_7$
Chemical formula:	$\text{Cu}_2\text{P}_7$

#### Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/m
Space group number:	12
a (Å):	12,6580
b (Å):	7,2566
c (Å):	14,6300
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	107,4400
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	3,56
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	1282,05
Z:	8,00
RIR:	-

#### Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic
Quality:	Indexed (I)

## Comments

Color: Gray  
Sample preparation: Reaction of the elements in the atomic ratio Cu:P = 1:5 in a sealed, evacuated silica tube for 1 week at 550-700 C.  
Additional pattern: See ICSD 35281 (PDF 01-076-1189).

## References

Primary reference: Jeitschko, W., Anorganisch-Chemisches Inst., Univ. Munster, Germany., *ICDD Grant-in-Aid*, (1995)  
Unit cell: Moller, M., Jeitschko, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **491**, 225, (1982)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	-1	6,25000	14,159	10,0
2	1	1	-1	6,01930	14,705	5,0
3	2	0	-2	5,43130	16,307	5,0
4	1	1	-2	5,04430	17,568	5,0
5	0	0	3	4,66250	19,019	5,0
6	2	0	-3	4,36440	20,331	10,0
7	0	2	0	3,62500	24,537	5,0
8	3	1	-2	3,53550	25,169	10,0
9	1	1	3	3,47310	25,628	10,0
10	3	1	1	3,21580	27,718	5,0
11	4	0	-1	3,15130	28,297	10,0
12	2	2	-2	3,01920	29,563	100,0
13	2	0	-5	2,88680	30,952	10,0
14	2	2	-3	2,78960	32,059	40,0
15	4	0	1	2,78320	32,135	40,0
16	2	2	-4	2,52220	35,565	5,0
17	4	2	-1	2,37890	37,786	5,0
18	1	3	-1	2,36030	38,096	5,0
19	4	2	-3	2,29960	39,142	5,0
20	2	2	-5	2,25820	39,889	5,0
21	6	0	-3	2,08970	43,261	5,0
22	4	2	-5	2,02940	44,614	5,0
23	3	3	1	2,00520	45,182	15,0
24	2	0	6	1,97950	45,802	5,0
25	0	4	0	1,81430	50,247	20,0
26	6	2	-3	1,81040	50,363	50,0
27	6	2	-1	1,80570	50,503	30,0
28	4	2	4	1,75550	52,054	10,0
29	2	4	-1	1,74320	52,449	5,0
30	2	2	6	1,73810	52,615	10,0
31	2	4	-2	1,72130	53,168	5,0
32	0	4	3	1,69080	54,205	5,0
33	6	2	-6	1,62290	56,672	30,0
34	6	2	2	1,60980	57,176	5,0
35	4	0	-9	1,58650	58,095	5,0
36	8	0	-3	1,58190	58,280	5,0
37	4	4	-1	1,57250	58,662	5,0
38	0	4	5	1,52070	60,868	10,0

## Stick Pattern

