

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département : Métallurgie



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état
en Métallurgie

Thème :

***ETUDE DE LA CINETIQUE DU FRITTAGE D'UNE
POUDRE DE CARBURES DE TUNGSTENE ENRICHIE
EN DIAMANTS SYNTHETIQUES***

Dirigé par :
Mr. KASSER Abdelmadjid

Proposé par :
Mr. TATA Mounir

Présenté par :
SASSI Adel

Promotion Juin 2010

ENP : 10, avenue Hacène Badi, El Harrach, Alger

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la cinétique du frittage d'une poudre de carbures de tungstène enrichie en diamants synthétiques. Pour cela on a préparé plusieurs échantillons en variant : la pression de compactage, le type du diamant synthétique ajouté, l'ajout d'une poudre commerciale appelée la 129 et le temps du frittage, tout en gardant la température du frittage constante (1180°C).

Après l'élaboration des échantillons, ceux-ci ont été caractérisés des points de vue structures et propriétés. L'étude a montré que les carbures de tungstène frittés en phase liquide à 1180 °C pendant 10 min seulement, peuvent atteindre une grande densité (porosité < 3%) après un compactage à froid sous pression de 600 psi. La dureté mesurée est de l'ordre de \approx 420 Hv, et l'ajout de la poudre 129 n'apporte pas un plus en termes de dureté. Cependant l'ajout de 8 % en masse d'une poudre de diamants synthétiques fait doubler cette dureté pour atteindre 840 Hv.

Mots clés : métallurgie des poudres, poudre de carbures de tungstène, diamants synthétiques, dureté, porosité.

Abstract

The aim of this work is to study the kinetics of sintering of tungsten carbide powder enriched with synthetic diamonds. To this end, we prepared several samples by varying: the compaction pressure, the type of synthetic diamond, the addition of a commercial powder called 129 and the sintering time, while keeping the sintering temperature constant (1180 °C).

Once the samples have been prepared, they have been characterized both in terms of structure and properties. The study did show that liquid phase sintering of tungsten carbides at 1180 °C for only 10 minutes, could reach a high density (less than 3% porosity) if they had been cold compacted under a pressure of 600 psi. The measured hardness is about 420 Hv under these conditions. The study also showed that an addition of a fine powder called (129) did not improve the hardness. However, an addition of 8% (wt %) of synthetic diamonds did increase dramatically that hardness. For the same conditions of sintering as previous, the new hardness is doubled. It reached 840 Hv.

Keywords: powder metallurgy, tungsten carbides powder, synthetic diamonds, hardness, porosity.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة حركية تلبد مسحوق كربيد التنغستن المخصب بالماس الصناعي. لهذا ، اعدنا عينات مختلفة : الضغط ، ونوع الماس الصناعي ، إضافة مسحوق تجاري 129 ووقت التلبد ، مع الحفاظ على درجة التلبد عند إعداد العينات ثابتة. وأظهرت الدراسة أنه يمكن تحقيق كثافة عالية (المسامية أقل من 3 %) بعد الضغط البارد من 600 رطل / بوصة مربعة. يتم قياس صلابة في نطاق \approx 420 جهد عالي ، وإضافة مسحوق 129 لا تؤثر أكثر من حيث المتانة. ومع ذلك تضاعفت بإضافة 8 % من مسحوق الماس الصناعي لتحقيق صلابة 840 .

كلمات البحث : مسحوق المعادن ، كربيد التنغستن ، الماس الصناعي ، الصلابة ، المسامية.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mon père et ma mère

A mes grands parents

A ma sœur NASSIMA

A TOI AMEL (WAFA)

A TOUTE MA FAMILLE

A MES MEILLEURS AMIS HAMZA ET RABAH

SASSI ADEL

REMERCIEMENTS

L'écriture des remerciements est un exercice difficile, car bien souvent il est difficile d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler simple et évident. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement content d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à mon mémoire. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à transcrire fidèlement mes sentiments à leurs égards.

Mes plus profonds remerciements vont à Monsieur KASSER Abdelmadjid qui a su encadrer ce mémoire avec beaucoup d'intelligence et lucidité. Je le remercie pour m'avoir aidé à prendre les bonnes décisions et pour sa disponibilité. Mes plus profonds remerciements vont aussi à Monsieur TATA Mounir, mon co-promoteur de la société ALDIM. Je le remercie pour sa disponibilité, de m'avoir orienté et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens pour faciliter la réalisation de mon projet.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous les membres du jury dont Monsieur DELALI, Monsieur DAIMELAH et Monsieur CHITROUB.

J'exprime également mes remerciements à Monsieur ABDELMALEK BRITAH chef du laboratoire des matériaux et de la mécanique appliquée de L'ECOLE MILITAIRE POLYTECHNIQUE. Je tiens aussi à remercier Monsieur ASHRAF BOUDHIAF de l'EMP, pour m'avoir consacré un peu de son temps pour m'aider durant ma présence à l'EMP. Je remercie également M. M. Ould Hamou chef du département de génie minier pour m'avoir facilité l'accès à son laboratoire pour effectuer la caractérisation par tamisage

Je remercie tous mes camarades et mes amis pour tous les moments que nous avons passé ensemble à L'ENP à savoir : Hamza, Rabah, Bilal, Mohamed, Zakî, missoum, Yasmine, Amel et Imen.

Cette page ne peut être complète sans remercier tous ceux qui m'ont encadré depuis ma première année primaire. Qu'ils trouvent ici mes profonds remerciements.

Enfin, je tiens à m'excuser auprès de tous ceux et celles qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, mais qui, faute de place ne sont pas cités ici. Qu'ils sachent que je leur adresse toute ma gratitude.

SASSI Adél

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES	2
I.1. PROCEDE ELECTROLYTIQUE.....	2
I.2. PROCEDE CHIMIQUE.....	3
I.2.1. REDUCTION DES OXYDES.....	3
I.2.2. LA PRECIPITATION.....	3
I.2.3. DECOMPOSITION DES CARBONYLES.....	3
I.3. PROCEDE PHYSIQUE (ATOMISATION).....	4
I.4. PROCEDE MECANIQUE OU BROYAGE MECANIQUE.....	6
I.4.1. INTRODUCTION.....	6
I.4.2. NOMENCLATURE.....	7
I.4.3. LE PROCESSUS DU BROYAGE MECANIQUE.....	8
I.4.4. LES PRINCIPES DU BROYAGE MECANIQUE.....	8
I.4.4.1. LE BROYAGE ULTRA FIN DES MATERIAUX DURS ET FRAGILES.....	8
I.4.4.2. LE BROYAGE DES PARTICULES INDIVIDUELLES.....	9
I.4.5. MATIERE PREMIERE.....	11
I.4.6. VARIABLES DU PROCESSUS DE BROYAGE.....	12
I.4.6.1. INFLUENCE DU TYPE DU BROYEUR.....	13
I.4.6.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE BROYAGE.....	13
I.4.6.3. INFLUENCE DU TEMPS DE BROYAGE.....	13
I.4.6.4. INFLUENCE DU RAPPORT « POIDS DE BOLLES A LA POUDRE.....	14
I.4.6.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE BROYAGE.....	14
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES	15
II.1. INTRODUCTION.....	15
II.2. DEFINITION ET DETERMINATION DES DIVERSES PROPRIETES.....	15
II.2.1. FORMES DES PARTICULES	15
II.2.2. CLASSIFICATION ET SEPARATION DES POUDRES.....	16
II.3. CARACTERISATION DES POUDRES.....	16
II.3.1. METHODES D'ECHANTILLONAGE DES POUDRES.....	16
II.3.2. CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE.....	16
II.3.3. CARACTERISATION DE LA COULABILITE.....	17
II.3.4. CARACTERISATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE.....	18
II.3.5. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES POUDRES.....	18
II.3.5.1. SPECTROMETRIE DE MASSE.....	18
II.3.5.2. FLUORESCENCE DES RAYONS-X.....	19
II.3.6. LA MICRODURETE.....	19

CHAPITRE III : MISE EN FORME DES POUDRES METALLIQUES	20
III.1. COMPACTAGE UNIAXIAL.....	20
III.1.1. PRINCIPE.....	20
III.1.2. PHENOMENE MIS EN JEU.....	22
III.1.3. UTILISATION DES LUBREFIANTS	22
III.1.4. MODELES MATHEMATIQUES.....	22
CHAPITRE IV : LE FRITTAGE	24
IV.1. INTRODUCTION.....	24
IV.2. FORCE MOTRICE LORS DU FRITTAGE.....	25
IV.3. MECANISMES DU FRITTAGE.....	25
IV.3.1. EVAPORATION-CONDENSATION (OU SUBLIMATION).....	25
IV.3.2. DIFFUSION SUPERFICIELLE.....	25
IV.3.3. DIFFUSION EN VOLUME.....	25
IV.3.4. ECOULEMENT PLASTIQUE.....	26
IV.3.5. PHENOMENES CHIMIQUES SUPERFICIELS.....	26
IV.3.6. RECRISTALLISATION.....	26
IV.3.7. GROSSISSEMENT DES GRAINS.....	26
IV.4. STADE DE FRITTAGE.....	26
IV.4.1. STADE INITIAL.....	26
IV.4.2. STADE INTERMEDIAIRE.....	26
IV.4.3. STADE FINAL.....	27
IV.5. FACTEURS INFLUENCANT LE FRITTAGE.....	27
IV.6. FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE.....	28
IV.6.1. REARRANGEMENT.....	28
IV.6.2. DISSOLUTION-PRECIPITATION	28
IV.6.3. GROSSISSEMENT DES GRAINS.....	28
CHAPITRE V : LES MATERIAUX UTILISES	29
V.1. UNE POUDRE METALLIQUE DE CARBURE DE TUNGSTENE.....	29
V.1.1. ELABORATION DE LA POUDRE DE TUNGSTENE.....	29
V.1.1.1. LE DOPAGE.....	31
V.1.1.2. REDUCTION DES OXYDES.....	31
V.1.2. PROPRIETES DE LA POUDRE DE TUNGSTENE.....	31
V.1.2.1. LE CONTROLE DE LA TAILLE DES PARTICULES.....	32
V.1.2.2. LA PURETE DE LA POUDRE.....	33

V.1.3. ELABORATION DE LA POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE.....	34
V.1.3.1. CARBURATION.....	34
V.1.3.2. AUTRES METHODES D'ELABORATION DE LA POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE.....	36
V.2. LES DIAMANTS SYNTHETIQUES.....	37
V.2.1. LES DIAMANTS NATURELS INDUSTRIELS.....	37
V.2.1.1. STRUCTURE DU DIAMANT.....	37
V.2.1.2. CLASSIFICATION DES DIAMANTS.....	38
V.2.1.3. DIMENSIONS ET QUALITES DES DIAMANTS.....	40
V.2.2. LES DIAMANTS SYNTHETIQUES.....	40
V.3. LE LIANT (OU BINDER).....	41
V.4. LE FONDANT (BORAX).....	41
V.5. L'HUILE ORGANIQUE.....	42
V.6. LE GRAPHITE.....	42
CHAPITRE VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	43
VI.1. INTRODUCTION.....	43
VI.2. BUT DU TRAVAIL.....	43
VI.3. CARACTERISATION DE LA POUDRE UTILISEE.....	43
VI.3.1. ECHANTILLONNAGE.....	43
VI.3.2. CARACTERISATION DE LA TAILLE DE LA POUDRE.....	44
VI.3.3. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE DE LA POUDRE.....	45
VI.4. ELABORATION DES ECHANTILLONS.....	46
VI.4.1. REALISATION DES MOULES.....	46
VI.4.2. LE MELANGE DES POUDRE ET SON INSERTION DANS LES MOULES.....	46
VI.4.3. LE COMPACTAGE DES POUDRES.....	47
VI.4.4. LE FRITTAGE DES COMPRIMES.....	48
VI.5. L'ENROBAGE.....	50
VI.6. DECOUPAGE DES ECHANTILLONS.....	50
VI.7. LE POLISSAGE.....	51
VI.8. MESURE DE LA DURETE.....	51
VI.9. MESURE DE LA POROSITE.....	51
CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	52
VII.1. INTRODUCTION.....	52
VII.2. CARACTERISATION DE LA TAILLE DES PARTICULES DE POUDRE PAR TAMISAGE.....	52
VII.3. CARACTERISATION DE LA FORME DES PARTICULES PAR MICROSCOPEIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	54
VII.4. RESULTATS PRELIMINAIRES DE FRITTAGE.....	60
VII.5. EFFET DE LA PRESSION DE COMPACTAGE SUR LA POROSITE.....	62
VII.6. EFFET DE LA NUANCE (AJOUT DE LA POUDRE COMMERCIALE 129) SUR	

LA POROSITE.....	64
VII.7. EFFET DE DU TEMPS DE FRITTAGE SUR LA POROSITE.....	66
VII.8. EFFET DE LA PRESSION DE COMPACTAGE SUR LA DURETE.....	68
VII.9. EFFET DE LA NUANCE (AJOUT DE LA POUDRE COMMERCIALE 129) SUR LA DURETE.....	70
VII.10. EFFET DU TEMPS DE FRITTAGE SUR LA DURETE.....	71
VII.11. MESURE DE LA DURETE SUPERFICIELLE DES ECHANTILLONS.....	72
VII.12. LES PROFILS DE DURETE A TRAVERS L'EPAISSEUR.....	72
VII.13. CAS DES ECHANTILLONS 5 ET 6 CONTENANT DES DIAMANTS SYNTHETIQUES.....	77
CONCLUSION GENERALE.....	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	81

LISTE DES FIGURES

Figure	titre	page
Figure 01	les différentes techniques d'atomisation.	5
Figure 02	l'atomisation par ultrasons.	6
Figure 03	effets du temps de broyage à vibration sur la densité apparente et le champ de coulabilité des poudres à base de (a) Titane et (b) Cobalt.	9
Figure 04	effets de l'impact sur les matériaux fragiles (a) et ductiles (b).	10
Figure 05	effet du temps de broyage sur la micro-dureté d'une poudre de Nickel 123.	10
Figure 06	distribution de la taille des particules et leurs morphologies.	11
Figure 07	forme des particules de poudre.	15
Figure 08	poinçons et matrice conventionnels pour compactage uniaxial.	20
Figure 09	cycle de compactage d'une poudre.	21
Figure 10	modes de compactage uniaxial.	21
Figure 11	stades successifs du frittage de poudre sphérique : a) liaison entre particules ;b) développement des surfaces de contact ; c) fermeture et isolement des pores ;d) arrondissement et élimination de certains pores.	24
Figure 12	les étapes de traitement des minerais de tungstène jusqu'à l'obtention du produit final.	30
Figure 13	taille de particules et distributions typiques dans une poudre de tungstène.	32
Figure 14	photomicrographies prises par MEB pour différentes poudres de tungstène.	33
Figure 15	évolution du carbone combiné avec les particules de tungstène en fonction de la température lors de la carburation du tungstène.	35
Figure 16	les trois structures majeures des diamants industriels.	37
Figure 17	formule chimique du borax.	41
Figure 18	forme cristalline du borax.	42
Figure 19	la tamiseuse utilisée.	44
Figure 20	le MEB QUANTA 600 utilisé.	46
Figure 21	dessin technique du moule utilisé.	46
Figure 22	schéma de la presse utilisée pour le compactage uni-axial des poudres.	47
Figure 23	principe du découpage par électroérosion avec fil.	50
Figure 24	graphe de distribution de taille.	53
Figure 25	image prise par MEB de la poudre avant tamisage.	55
Figure 26	image MEB des particules grossières de forme polygonale.	55
Figure 27	image MEB des particules fines sous forme agglomérée.	56
Figure 28	image MEB des particules de nickel de forme sphérique.	56
Figure 29	image MEB de la poudre retenue dans l'assiette (<40 µm).	57
Figure 30	image MEB de la poudre retenue dans le premier tamis (< 60µm).	57
Figure 31	image MEB de la poudre retenue dans le deuxième tamis (< 80 µm).	58
Figure 32	image MEB de la poudre retenue dans le troisième tamis (< 125 µm).	58
Figure 33	image MEB de la poudre retenue dans le quatrième tamis (< 160 µm).	59
Figure 34	image MEB de la poudre retenue dans le quatrième tamis (< 200 µm).	59
Figure 35	photomicrographie optique montrant la présence de fissure dans	61

	l'échantillon 2, fritté à 1180 °C pendant 15 minutes. G = 100.	
Figure 36	photomicrographie optique montrant la présence de fissure dans l'échantillon 10, fritté à 1180 °C pendant 10 minutes. G = 100.	61
Figure 37	variation de la porosité en fonction de la pression de compactage.	62
Figure 38	micrographie optique de l'échantillon fritté à l'état libre. G = 200.	63
Figure 39	micrographie optique de l'échantillon fritté après compactage à 200 psi . G = 200.	63
Figure 40	Micrographie optique de l'échantillon fritté après compactage à 400 psi. G =200.	64
Figure 41	micrographie optique de l'échantillon fritté après compactage à 600 psi. G = 200.	64
Figure 42	influence de la poudre 129 sur la porosité après frittage à 1180 °C pendant 10 minutes.	65
Figure 43	photomicrographie optique montrant le taux de porosité dans les carbures de tungstène sans ajout de la 129. G = 200.	65
Figure 44	photomicrographie optique montrant le taux de porosité dans les carbures de tungstène avec ajout de 3 gr de la 129. G =200.	66
Figure 45	variation de la porosité en fonction du temps de frittage.	66
Figure 46	photomicrographie optique après frittage à 1180 °C pendant 5 minutes. G = 200.	67
Figure 47	photomicrographie optique après frittage à 1180 °C pendant 10 minutes. G = 200.	68
Figure 48	photomicrographie optique après frittage à 1180 °C pendant 15 minutes. G = 200.	68
Figure 49	variation de la dureté en fonction de la pression de compactage.	69
Figure 50	différence de dureté entre les échantillons 7 et 8.	70
Figure 51	variation de la dureté en fonction du temps de frittage.	71
Figure 52	profil de dureté de l'échantillon 1.	73
Figure 53	profil de dureté de l'échantillon 2.	73
Figure 54	profil de dureté de l'échantillon 3.	74
Figure 55	profil de dureté de l'échantillon 4.	74
Figure 56	profil de dureté de l'échantillon 7.	75
Figure 57	profil de dureté de l'échantillon 8.	75
Figure 58	profil de dureté de l'échantillon 9.	76
Figure 59	profil de dureté de l'échantillon 10.	76
Figure 60	profil de dureté de l'échantillon 11.	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	page
Tableau I	départ de l'équilibre réalisé dans des processus technologiques différents de non-équilibre.	7
Tableau II	pourcentages des éléments dans la poudre utilisée.	29
Tableau III	caractéristiques de quelques oxydes de tungstène	31
Tableau IV	analyse chimique d'une poudre de tungstène	33
Tableau V	les différentes classes de diamants rencontrés dans l'industrie	39
Tableau VI	quelques propriétés des diamants synthétiques utilisés dans l'étude pratique.	41
Tableau VII	résultats obtenus après tamisage.	44
Tableau VIII	les forces de pression appliquées sur chaque échantillon.	48
Tableau IX	ajout de la poudre commerciale 129.	48
Tableau X	temps de frittage des comprimés.	49
Tableau XI	récapitulation des expériences réalisées	49
Tableau XII	influence de la pression de compactage sur la porosité.	62
Tableau XIII	influence de la poudre commerciale (la 129) sur la porosité.	64
Tableau XIV	influence du temps de frittage sur la porosité.	66
Tableau XV	influence de la pression de compactage sur la dureté.	69
Tableau XVI	influence de la poudre commerciale (la 129) sur la porosité.	70
Tableau XVII	influence du temps de frittage sur la dureté.	71
Tableau XVIII	valeurs de dureté superficielle sur les surfaces des échantillons.	72
Tableau XIX	influence du type de diamant sur la dureté.	77

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La métallurgie des poudres (MDP) est le domaine de la métallurgie traitant de la production des poudres de métaux ou d'alliages ainsi que de la fabrication des pièces métalliques à partir de ces poudres. Généralement la matière de base utilisée en métallurgie des poudres est la poudre métallique produite par différentes techniques mécaniques, chimiques ou physiques (atomisation).

Les poudres métalliques sont caractérisées par leurs tailles, la structure interne la forme et la distribution de tailles. Plusieurs techniques sont utilisées afin de caractériser ces propriétés. Les méthodes les plus célèbres sont le tamisage, ainsi que les microscopies optique et électronique. Après la caractérisation, les poudres métalliques sont mises en forme par compactage ensuite frittées pour donner des pièces finies ou semi finies qui peuvent subir, pour certaines, des traitements ultérieurs de finition.

La métallurgie des poudres trouvent des applications dans presque tous les domaines de l'industrie tels que : la fabrication des pièces automobiles, l'aéronautique, l'aérospatiale, la production des outils de forage ...etc. Dans le cas de ce projet de fin d'étude, il s'agit d'une investigation relative à la fabrication des outils de forage dans la société ALDIM (spécialisée dans la production des outils de forage). Comme première étape du projet, il faudrait caractériser la poudre utilisée ensuite la comprimer et la fritter pour suivre l'évolution de la cinétique de densification comme fonction des variables de frittage. Ce mémoire est divisé en deux parties :

- La première partie est une brève étude bibliographique où l'on a traité :
 - Des procédés de productions des poudres métalliques (le procédé électrolytique, le procédé chimique, le procédé physique et le procédé mécanique).
 - Des techniques de caractérisation des poudres métalliques.
 - Du compactage des poudres métalliques.
 - Du frittage des poudres métalliques.
- La deuxième partie représente la partie pratique de ce mémoire où l'on a traité
 - Des matériaux utilisés.
 - Des techniques expérimentales.
 - Des résultats et leurs interprétations.

Enfin et sur la base des résultats obtenus nous présentons une conclusion générale qui regroupe les principaux points auxquels nous avons abouti.

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

La production des poudres métalliques constitue le premier stade du procédé de fabrication des pièces mécaniques par M.D.P. Dans ce chapitre, les différentes méthodes de production des poudres seront évoquées. Elles sont généralement sub-divisées en quatre catégories :

- 1- Procédé électrolytique.
- 2- Procédé chimique.
- 3- Procédé physique (atomisation).
- 4- Procédé mécanique (le broyage mécanique).

I.1. PROCEDE ELECTROLYTIQUE

L'électrodéposition des métaux à partir des solutions aqueuses permet la production d'une variété de poudre métallique. Il existe deux méthodes pratiques pour l'électrodéposition [1].

1) La décomposition directe d'un dépôt en poudre de faible adhérence suivie d'un broyage. La décomposition d'un tel produit sur une cathode est contrôlée par un certain nombre de facteurs principaux qui sont:

- La concentration du métal et le pH dans l'électrolyte.
- La température.
- La vitesse de circulation de l'électrolyte.
- La densité du courant.
- Dimensions et type de l'anode et de la cathode.
- La distance anode cathode.
- La quantité et le type des agents ajoutés... etc.

La forme des particules peut être dendritique pour le cas du cuivre déposé à partir de l'acide sulfurique, ou alors grossière et régulière, pour le cas de l'argent déposé à partir des nitrates d'argent.

2) La décomposition d'un dépôt dense et lisse sous forme d'une couche fragile de métal raffiné (pur) qui peut être broyé en poudre. Les métaux caractérisés par une grande polarisation électrolytique produisent un dépôt cohérent qui peut être fragile lorsqu'on fait un bon choix des conditions opératoires. La classe des métaux produits par cette manière comporte : le fer, le manganèse et le cobalt.

Le choix de la méthode dépend en premier lieu de l'utilisation réservée à la poudre. Par exemple, le cuivre et l'argent sont produits en dépôt cathodique dense. Quoique les poudres obtenues par ce procédé, soient de grande pureté avec de meilleures propriétés par rapport aux autres méthodes de MDP, l'utilisation de ce procédé est limité, car il exige le contrôle de plusieurs paramètres et que parfois le coût est plus élevé que les autres procédés.

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

Généralement, seules les poudres de fer, de cuivre et d'argent sont produites par l'électrodéposition.

I.2. PROCEDE CHIMIQUE

Les méthodes chimiques de productions des poudres, peuvent inclure tous les procédés qui entraînent la dissociation des complexes (composés) chimiques métalliques pour donner des particules de poudre.

I.2.1. REDUCTION DES OXYDES

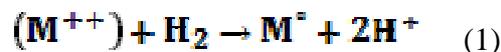
Les oxydes sont facilement mis en poudre fine par broyage. En réduisant les oxydes métalliques à une température inférieure à la température de fusion du métal correspondant, on obtient des gâteaux spongieux que l'on broie pour obtenir une poudre métallique. La finesse des particules dépend, en grande partie, de la finesse de l'oxyde utilisé. Durant ce procédé, on utilise comme agent réducteur soit le coke pulvérisé ou l'antracite pulvérisé, soit un gaz réducteur comme l'hydrogène, l'ammoniac craqué, l'oxyde de carbone, ou alors des hydrocarbures...etc.

La densité apparente des poudres réduites est faible car les grains sont souvent spongieux. La compressibilité est très bonne et le comprimé a une résistance élevée.

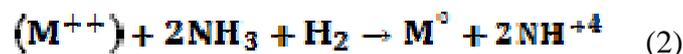
I.2.2. LA PRECIPITATION

La production d'une poudre de métal par le procédé d'hydrométallurgie est basée sur la filtration des minerais, suivie par la précipitation du métal à partir de la solution filtrée. Cette méthode est connue depuis plus de 100 ans. Mais elle n'a été commercialisée qu'après 1950.

Ce procédé consiste en une précipitation à partir d'une solution aqueuse en utilisant l'hydrogène. Le concept est simple. Les ions métalliques tels que le nickel, le cobalt...etc, réagissent dans la solution avec l'hydrogène suivant les deux réactions suivantes (1) et (2):



Dans le cas où la solution est ammoniacale, nous avons:



La poudre obtenue a une résistance à vert très élevée et une pureté de l'ordre de 98.8% mais une densité apparente basse.

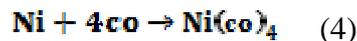
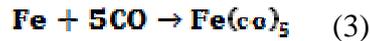
I.2.3. DECOMPOSITION DES CARBONYLES

La décomposition thermique des composés comme les carbonyles de métaux $M(CO)_x$ (où $M = Fe ; Ni ; Co ; \dots$ etc.) a été appliquée industriellement au nickel et au fer. Le carbonyle

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

est obtenu par le passage du carbone monoxyde sur un métal spongieux à une température et sous une pression bien déterminée.

Ce dernier est recyclé pour former d'autre carbonyle, ces réactions sont désignées si dessous. Le fer pentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est un liquide à la température ambiante. Il bouillonne à 130°C . Le nickel tetracarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ quand à lui bouillonne à 43°C . Pour un meilleur rendement, la pression est réduite à 1 atm et la température est maintenue presque constante. Ces carbonyles se décomposent pour reformer le métal tandis que le monoxyde de carbone s'échappe dans l'atmosphère. Les réactions de décomposition sont les suivantes (3) et (4):



La poudre est produite par le bouillonnement de ces carbonyles aux températures sus-citées et à la pression atmosphérique. La poudre obtenue est extrêmement pure, sphérique et très fine (inferieur à 10 microns de diamètre). Par contre pour le nickel, les particules sont de forme irrégulière, poreuse et fine [1].

I.3. PROCEDE PHYSIQUE (ATOMISATION)

Le précédé d'atomisation s'applique aux métaux purs et aux alliages qui peuvent être facilement fondus. Les métaux les plus produits par cette méthode sont: le cuivre, le fer, l'aluminium et surtout les alliages tels que le laiton, le bronze, les aciers...etc. Le principe consiste en la désintégration d'un jet de métal liquide en fines gouttelettes qui se solidifient pour ensuite donner la poudre désirée.

L'atomisation n'est limitée que par deux facteurs ; soit:l'incapacité de fondre les matériaux ou la volatilité et la miscibilité en solution liquide des composants de l'alliage atomisé. De plus, grâce aux vitesses de refroidissement très élevées pouvant atteindre 10^7 K/sec, il est possible d'obtenir des métaux amorphes et des alliages en solution sursaturée. L'atomisation des métaux est classée aussi dans la grande branche d'élaboration des métaux par solidification rapide. Les différents précédés d'atomisation sont [2]:

- L'atomisation d'un métal liquide par un fluide atomiseur. Ici, la désintégration est obtenue par l'impact entre le métal liquide et le fluide atomiseur sous haute pression. Le fluide atomiseur peut être un gaz, de l'eau ou de l'huile. Plus de 95% des métaux et alliages en poudre sont produits par cette méthode. La Figure 1a montre schématiquement le procédé.
- L'atomisation sous vide. Ici le métal liquide est dopé avec un gaz (H_2) jusqu'à la saturation. La libération dans une enceinte sous vide du métal liquide sursaturé en gaz permet à ce dernier de quitter le métal liquide en provoquant sa désintégration en fines gouttelettes. La Figure 1b montre schématiquement le procédé.

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

- L'atomisation centrifuge. Ici le métal fondu est éjecté sous forme de gouttelettes par la rotation à grande vitesse d'un disque, d'un bol ou d'une électrode. Les Figure 1c, 1d et 1e le montrent schématiquement le procédé.
- L'atomisation par ultrasons. Ici le métal liquide est désintégré par une vibration ultrasonique comme le montre schématiquement la Figure 2.

L'atomisation à l'eau est la technique la plus utilisée pour la production des poudres métalliques à partir des métaux et alliages ne réagissant pas avec l'eau. Elle présente moins d'impuretés que l'atomisation à l'air, mais avec une teneur en oxygène élevée. L'atomisation par un gaz inerte ou sous vide présente le moins d'impuretés que toutes les autres.

Ces procédés d'atomisation permettent d'effectuer des taux de production élevés en poudres et cela à cause de leur applicat pour plusieurs matériaux et alliages métalliques.

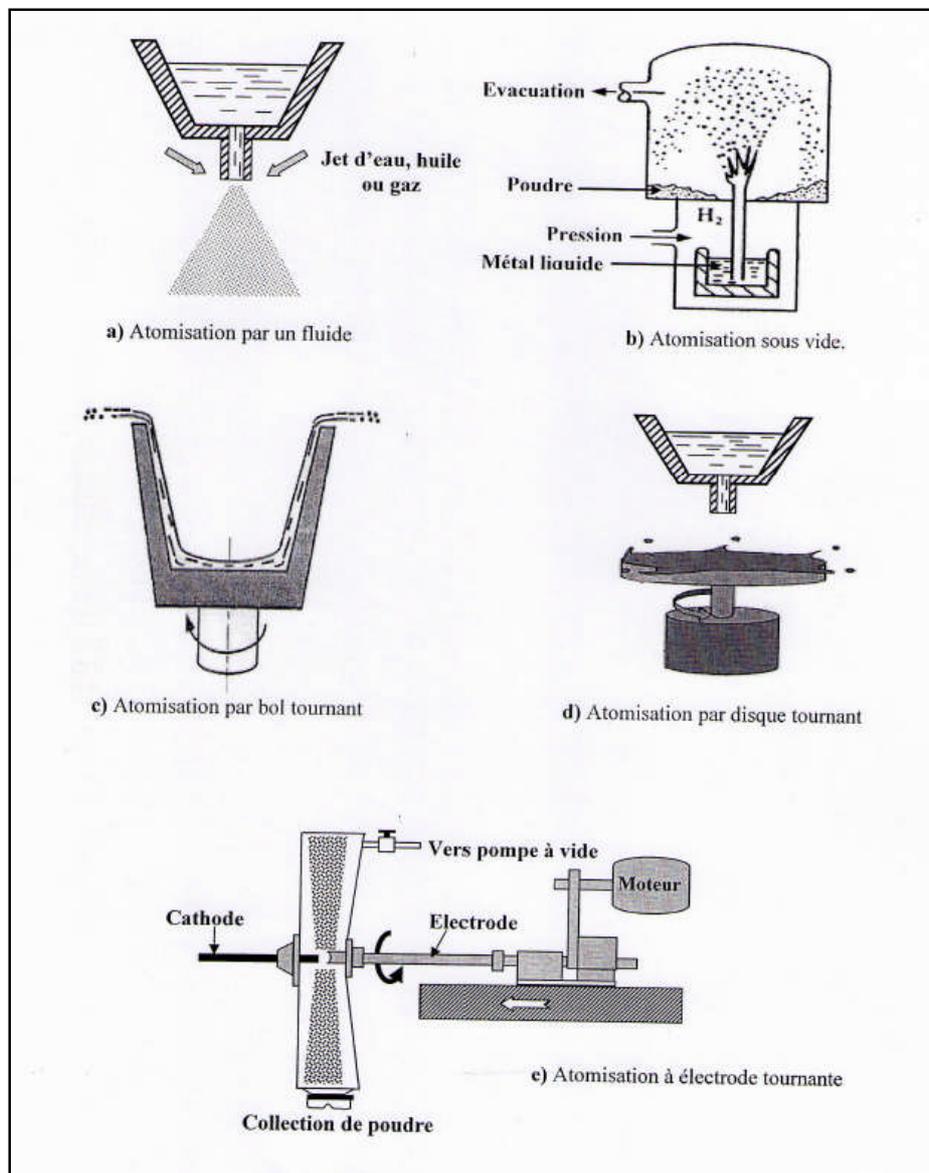


Figure 1: Les différentes techniques d'atomisation [3].

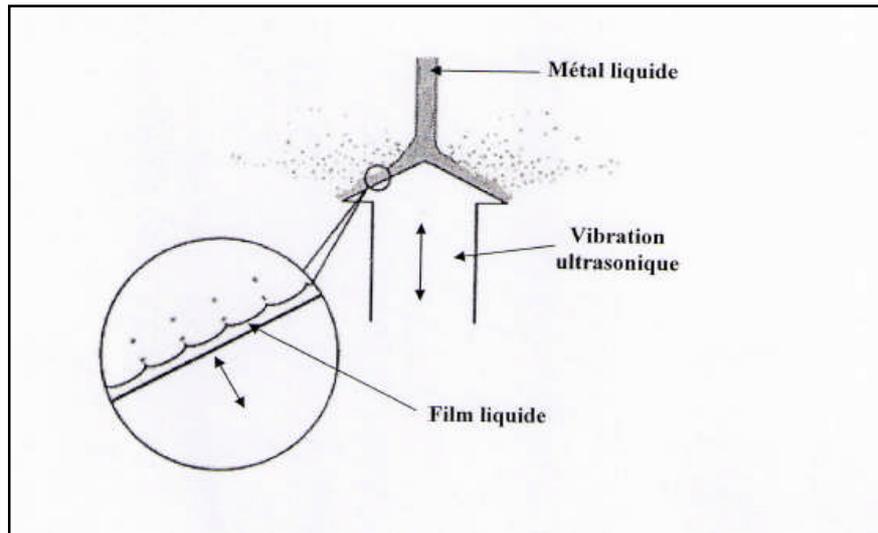


Figure 2 : L'atomisation par ultrasons [3].

I.4. PROCEDE MECANIQUE OU BROYAGE MECANIQUE

I.4.1. INTRODUCTION

Des investigations scientifiques orientées sur l'amélioration des propriétés et applications des matériaux ont été faites sans interruption. Des améliorations significatives des propriétés mécaniques, chimiques et physiques ont été réalisées par des modifications de composition chimique et des méthodes de transformation thermiques, mécaniques, et thermo conventionnelles. Cependant, la demande toujours croissante des matériaux plus durs, plus malléables, et plus légers que les matériaux traditionnels, a mené à la conception et au développement des matériaux avancés. Les industries de pointe ont ajouté un stimulus à ces efforts.

Les matériaux avancés peuvent être définis comme le produit d'une synthèse systématique des différents procédés qui permettent le contrôle de la structure des matériaux, afin de fournir avec précision l'ensemble des propriétés des applications exigées [4]. Il est maintenant bien identifié que la structure et la constitution des matériaux avancés sont mieux contrôlées en les traitant dans les conditions du non-équilibre (loin de l'équilibre) [5]. Parmi beaucoup de tels processus, qui sont dans des utilisations commerciales, la solidification rapide de l'état liquide [6,7], le broyage mécanique [8,9], le traitement par plasma [5,10] et le dépôt de vapeur [5,11] qui suscitent l'attention sérieuse des chercheurs. Le thème central et fondamental dans toutes ces techniques est de synthétiser les matériaux dans l'état de non-équilibre appelé «activation et extinction». L'excitation implique l'introduction du matériau dans un état fortement de non-équilibre (métastable) par certaines forces dynamiques externes, par exemple, la fusion, l'évaporation, l'irradiation, les pressions appliquées ou le stockage d'énergie mécanique par la déformation plastique [12]. De tels matériaux sont mentionnés comme étant des «matériaux dirigés» par Martin et Bellon [13]. L'excitation peut également impliquer des changements possibles du matériau de l'état solide à l'état liquide ou gazeux. Le matériau est alors figé dans un état de configuration gelé, lequel peut être utilisé

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

comme précurseur pour obtenir la constitution chimique et/ou les microstructures désirées par l'application de la chaleur, suivants des traitements thermiques ou thermomécaniques bien déterminés. On a montré que les matériaux traités par cette méthode possèdent des caractéristiques physiques et mécaniques améliorées en comparaison avec des matériaux conventionnels (lingots solides).

Il est également clair que l'alliage mécanique ou le broyage mécanique sont des techniques qui permettent aux matériaux d'être traités beaucoup plus loin de l'équilibre, que par exemple, la solidification rapide [5-7]. Le tableau I récapitule les données obtenues pour le traitement des matériaux en utilisant les différentes techniques mentionnées.

Tableau I : Départ de l'équilibre réalisé dans des processus technologiques différents de non-équilibre [14].

Départ maximum de l'équilibre (kJ/mole)	Vitesse effective de trempe ($^{\circ}\text{K/s}$)	Techniques
16	10^8	Trempe à l'état solide
24	$10^5 - 10^8$	Solidification rapide
30	-	Alliage mécanique
1	-	Travail mécanique à froid
30	10^{12}	Irradiation/Implantation Ionique
160	10^{12}	Condensation de vapeur

I.4.2. NOMENCLATURE

Deux termes différents sont généralement employés dans la littérature pour dénoter le traitement des particules de poudre dans les broyeurs de grande énergie. L'alliage mécanique (AM) en poudre décrit le processus quand des mélanges de poudres (de différents métaux ou alliages/composés) sont broyés ensemble. Dans ce processus, un transfert matériel est impliqué pour obtenir un alliage homogène. D'autre part, le broyage mécanique (BM) implique une simple désintégration des matériaux à composition uniforme comme les métaux purs, les intermétalliques, ou les pré-alliages des poudres; où le transfert matériel n'est pas exigé. Ce type de broyage est nommé simplement: broyage mécanique.

I.4.3. LE PROCESSUS DU BROYAGE MECANIQUE

Le procédé de fabrication des alliages mécaniques en poudre commence avec la pesée des poudres pures constituant l'alliage dans des proportions préalablement calculées. Une fois pesées, les différentes masses de poudre sont alors placées dans un même container. Le mélange ainsi obtenu est chargé dans le broyeur avec le milieu broyant constitué généralement de boules en acier inoxydable. Ce mélange est alors broyé pour la durée désirée jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint quand la composition chimique de chaque particule de poudre est presque identique à la proportion des éléments calculés du mélange de poudre projeté. La poudre broyée est alors consolidée sous la forme d'une pièce puis soumise à un traitement thermique pour obtenir la microstructure et les propriétés désirées. Ainsi, les composants importants du processus de l'AM sont: les matières premières en poudre, le broyeur et les variables du processus. Ci dessous, nous discuterons maintenant les différents paramètres impliqués dans le choix des matières premières et des variables du procédé.

I.4.4. LES PRINCIPES DU BROYAGE MECANIQUE

I.4.4.1. LE BROYAGE ULTRA FIN DES MATERIAUX DURS ET FRAGILES

Durant le broyage, la majeure partie de l'énergie emmagasinée est dépensée dans des processus internes variés qui ne contribuent pas à la cassure de la particule. Comme le broyage continu dans la région ultrafine, les modes de fractures varient, et les conditions qui étaient insignifiantes lorsque les particules étaient relativement grosses, deviennent graduellement des facteurs de contrôle.

Eventuellement, les processus de broyage atteignent des limites efficaces, où les effets chimiques et physiques associés aux surfaces, arêtes et aux coins se multiplient jusqu'à inhiber la pulvérisation. La longueur de l'arête du grain par unité de volume varie avec le carré de l'aire de la surface spécifique. Ainsi, la probabilité pour qu'une particule soit sous contrainte jusqu'à la cassure, devient de plus en plus faible à mesure que le temps de broyage augmente et la taille moyenne du produit broyé diminue.

Si la particule est déformée plastiquement, la fracture sera difficile à réaliser et la probabilité pour qu'une contrainte agisse est réduite d'avantage. Comme la taille des fragments diminue, la tendance des particules à s'agglomérer augmente. Pendant que l'opération de broyage continue, les particules deviennent de plus en plus fines et s'approchent de la limite de finesse, et une énergie maximale est dépensée. Les facteurs majeurs qui contribuent à un broyage limite sont [15]:

1. L'augmentation de la résistance à la fracture.
2. L'augmentation de la cohésion entre les particules, et la diminution de la taille des particules qui causent l' agglomération.

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

3. L'augmentation excessive entre les surfaces d'impact qui se trouvent minimisées lorsque le diamètre des boulets ou le rayon de courbure décroît.
4. Le revêtement du milieu broyant (billes) par de fines particules qui protègent le micro lit de l'impact.
5. La rugosité de surface du milieu broyant.
6. L'augmentation de la viscosité apparente du lit lorsque la taille des particules diminue.
7. Diminution de la friction interne du film lorsque la taille des particules diminue, et de même la diminution de la production des fines particules par le mécanisme de l'usure, et de la probabilité de la récupération des particules.

Généralement, quand la pulvérisation agit pendant un temps excessivement long, la contrainte nécessaire pour provoquer la fracture des particules augmente, pendant que les contraintes locales requises pour la fracture diminuent [15].

I.4.4.2. LE BROYAGE DES PARTICULES INDIVIDUELLES

Les poudres sont classées selon la taille des particules, leur distribution de tailles, leur forme ainsi que leur état de surface. Ces caractéristiques déterminent la coulabilité, la densité apparente, la frittabilité, la compressibilité, et les propriétés des produits frittés. La figure 3 montre certaines de ces propriétés.

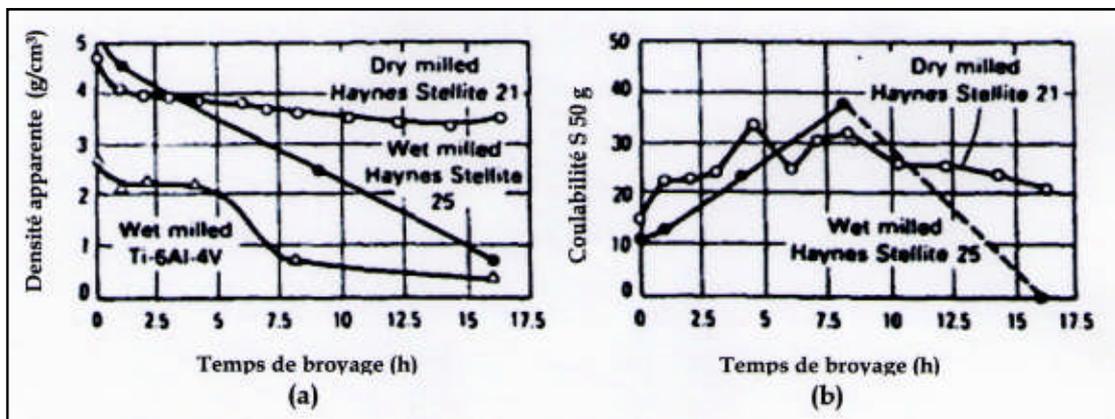


Figure 3 : Effets du temps de broyage à vibration sur la densité apparente et le champ de coulabilité des poudres à base de (a) Titane et (b) Cobalt [16].

Les caractéristiques des particules déterminent les façons et les conditions dans lesquelles les particules sont déformées ou fracturées, et leur résistance à la cassure. Ainsi, la fracture mécanique des particules individuelles doit être prise en considération lors du choix des conditions et des équipements de broyage.

La figure 4 montre l'écrasement des particules individuelles entre les boulets. Cette situation est rencontrée lors des opérations de broyage des grosses particules ou lors du broyage d'une fraction de poudre, comme avec les gros granules des matériaux céramiques,

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

des métaux durs, ou les grosses particules des poudres des métaux ductiles atomisées. Dans ces conditions, beaucoup d'impacts de particules individuelles peuvent avoir lieu. Le principe de ce broyage est montré dans la figure 4 ci-dessous. Avec les céramiques et les métaux durs. De grosses particules fragiles (figure 4a) sont rapidement réduites en une poudre fine et ultrafine .

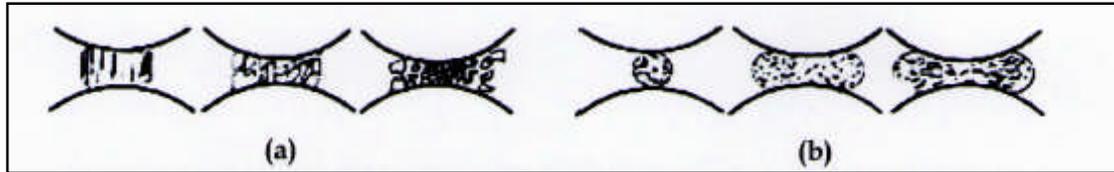


Figure 4 : Effets de l'impact sur les matériaux fragiles (a) et ductiles (b) [16].

Pendant le broyage des métaux ductiles (figure 4.b), les particules individuelles ne se fracturent pas, mais se déforment et subissent de cette façon un changement de forme qui s'accompagne rarement d'un changement négligeable en masse. Les grosses particules individuelles des matériaux fragiles se désintègrent en fragments, tandis que, celles des matériaux ductiles se déforment dans un premier temps en galettes pour ensuite prendre la forme de flocon.

Le critère le plus utile pour évaluer le processus de Broyage et qui reflète les changements structuraux se produisant dans le métal et sensible aux différents paramètres de traitement, est la mesure de la microdureté des différentes particules individuelles qui doivent être assez grandes pour contenir l'empreinte. Cette dureté fournit une mesure appropriée de l'effet du broyage sur les poudres métalliques, parce que la dureté est une mesure de travail à froid et des défauts internes produits par le broyage mécanique. Comme montré dans la figure 5, la mesure de dureté est la plus significative jusqu'aux temps de broyage où se produisent l'état maximal du travail à froid.

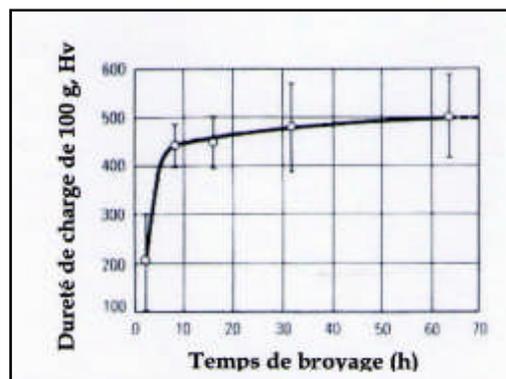


Figure 5 : Effet du temps de broyage sur la micro-dureté d'une poudre de Nickel 123 [17].

Après un broyage pour une certaine durée, la poudre est dite suffisamment broyée quand il se réalise un équilibre entre le taux de soudage à froid, qui tend à augmenter la dimension des particules moyennes, et le taux de rupture, qui tend à diminuer la dimension moyenne des particules. De plus, les petites particules peuvent résister à la déformation sans rompre et tendent à être soudées en de plus grands morceaux, avec une tendance globale de conduire les particules très fines et très grosses vers une taille intermédiaire [17]. A ce stade

CHAPITRE I : PRODUCTION DES POUDRES METALLIQUES

chaque particule contient presque tous les éléments de départ dans des proportions où ils ont été mélangés ensemble, et les particules atteignent la saturation en dureté grâce à l'accumulation de l'énergie de déformation. La distribution des tailles des particules est à ce stade étroite. En effet les particules plus grandes que la moyenne sont réduites en taille à la même vitesse avec laquelle grossissent les plus petits fragments supérieurs à la taille moyenne qui se développent par l'agglomération des plus petites particules. La figure 6 ci-dessous explique le phénomène [18].

De ce qui précède, il est clair que pendant le procédé de l'AM, une déformation importante est inculquée aux particules. Ceci est manifesté par la présence d'une variété de défauts cristallins tels que des dislocations, des lacunes, des défauts d'empilement, et une augmentation importante du nombre de joints de grain. La présence de cette structure de défaut augmente la diffusivité des éléments de corps dissout dans la matrice.

De plus, les dispositifs microstructuraux d'affinage diminuent les distances de diffusion. En plus, la légère élévation de la température pendant le broyage améliore le comportement de la diffusion, et par conséquent, la synthèse réelle de l'alliage se produit parmi les éléments constitutifs. Il faut dire que tout ce processus se réalise généralement à la température ambiante, mais parfois il peut être nécessaire de faire un recuit de la poudre à une température élevée pour que l'alliage soit réalisé. C'est particulièrement vrai quand la formation de l'intermétallique est désirée.

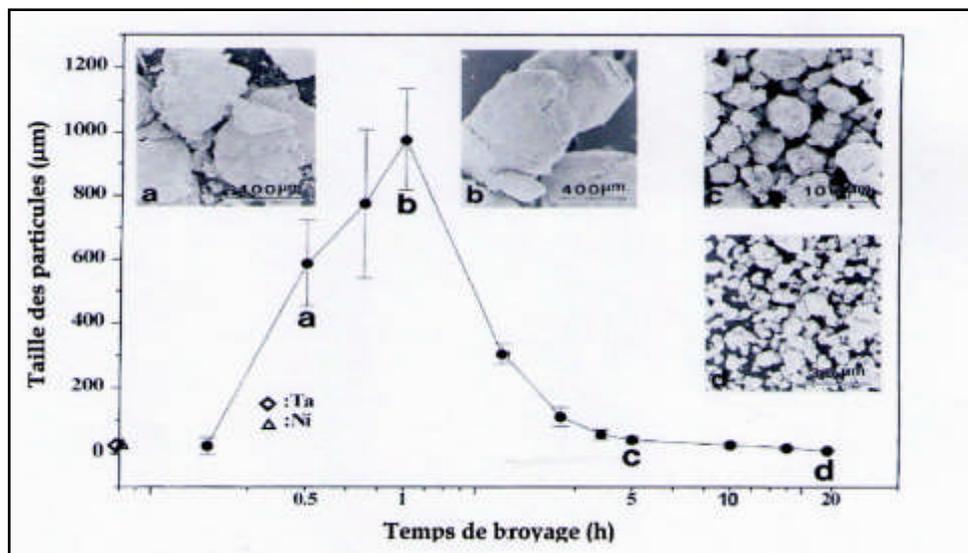


Figure 6 : Distribution de la taille des particules et leurs morphologies [14].

I.4.5. MATIERE PREMIERE

Les matières premières utilisées pour l'AM sont largement des poudres commercialement pures qui ont des dimensions de particules comprises dans l'intervalle 1 à 200 µm. La dimension des particules de poudre n'est pas très critique, sauf qu'elle devrait être plus petite que la taille des boulets de broyage. Ceci parce que la dimension des particules de poudre diminue exponentiellement avec le temps et atteint une valeur de quelques microns seulement après quelques minutes de broyage. Les poudres brutes entrent dans les catégories

des métaux purs, d'alliages principaux, des poudres pré-alliées et des composés réfractaires. Les matériaux renforcés par dispersion contiennent habituellement des additions de carbures, des nitrures et des oxydes. Les oxydes sont les plus communs et ces alliages sont connus en tant que matériaux renforcés par dispersion d'oxydes. Cependant, ces dernières années des mélanges de matériaux entièrement fragiles ont été broyés avec succès ayant pour résultat la formation d'alliage réfractaires [8]. Ainsi, la condition d'avoir une poudre métallique malléable pendant le broyage n'est plus nécessaire. En conséquence, des mélangés ductile-ductile, ductile-fragile, et fragile-fragile sont broyés pour produire des alliages nouveaux. En plus, des mélanges de particules solides avec des liquides ont été également broyés ces derniers temps [19,20].

Par ailleurs, si les poudres métalliques sont broyées dans un milieu liquide, ce broyage est désigné sous le nom du broyage humide [21,22]. En revanche, si aucun liquide n'est impliqué, alors il est désigné sous le nom du broyage sec. Par ailleurs, le Cryobroyage est également un broyage humide même si la température du liquide utilisé est très basse (azote liquide). On a signalé auparavant que le broyage humide est une méthode plus appropriée que le broyage sec pour obtenir des produits plus fins, car les molécules dissolvantes sont adsorbées par les surfaces des particules nouvellement formées et réduisent ainsi leur énergie de surface. L'état moins aggloméré des particules de poudre dans le cas humide est également un facteur utile. Aussi, la vitesse de l'amorphisation est plus rapide pendant le broyage humide que pendant le broyage sec [23]. Cependant, l'inconvénient du broyage humide est la contamination de la poudre. Pour cela, la plupart des opérations de broyage mécanique ont été effectuées à sec. Récemment, il a été montré que le broyage à sec s'est avéré plus efficace que le broyage humide, particulièrement dans le cas de la décomposition du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en Cu [24].

I.4.6. VARIABLES DU PROCESSUS DE BROYAGE

L'alliage mécanique est un processus complexe, et par conséquent implique l'optimisation d'un certain nombre de variables pour réaliser la phase et/ou la microstructure désirées du produit. Certains des paramètres importants qui ont un effet sur la constitution finale de la poudre sont:

- type de broyeur.
- vitesse de broyage.
- temps de broyage.
- rapport de poids de boule à la poudre.
- la température du broyage.

Toutes ces variables ne sont pas complètement indépendantes. Par exemple, le temps de broyage optimum dépend du type du broyeur, de la taille du milieu broyant de la température du broyage...etc. Cependant, nous discuterons dans les paragraphes suivants, l'effet individuel de chacune de ces variables sur le produit final obtenu après broyage, en supposant que les autres variables n'ont aucun effet significatif sur la variable spécifique discutée.

I.4.6.1. INFLUENCE DU TYPE DU BROYEUR

Il y a plusieurs broyeurs pour réaliser l'alliage mécanique ou le broyage mécanique. Ces broyeurs différents dans leur capacité, vitesse d'opération et leur aptitude à contrôler l'opération du broyage, grâce notamment à leur capacité à contrôler la température du broyage et l'ampleur de diminuer au minimum la contamination des poudres. Selon le type de poudre, la quantité de la poudre et la constitution finale exigée, des broyeurs appropriés peuvent être choisis. Généralement, les broyeurs à secousses de type SPEX sont employés pour le criblage d'alliage. Les broyeurs planétaires à billes ou les attriteurs sont employés pour produire de grandes quantités de poudre. Les broyeurs spéciaux sont employés pour des applications spécifiques [14].

I.4.6.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE BROYAGE

Il est facile de se rendre compte que plus le broyeur tourne vite plus l'absorption d'énergie par la poudre se fait rapidement. Mais, selon la conception du broyeur il y a certaines limitations à la vitesse maximale qui pourrait être utilisée. Par exemple, dans un broyeur à boulets conventionnel, en augmentant la vitesse de rotation, la vitesse avec laquelle les boules se déplacent, augmente aussi. Au dessus d'une vitesse critique, les boules seront collées aux parois intérieures de la fiole par les forces centrifuges, et ne tombent pas vers le bas pour exercer n'importe quelle force d'impact. Par conséquent, la vitesse maximale de rotation des fioles devrait être juste au dessous de cette valeur critique de sorte que les boules chutent vers le bas de la hauteur maximum pour produire l'énergie maximum de collision. Une autre limitation à la vitesse maximale, est celle liée aux vitesses élevées, où la température de la fiole peut atteindre une valeur élevée. Ceci peut être avantageux dans certains cas où la diffusion est exigée pour favoriser l'homogénéisation et/ou l'alliage des poudres. Mais, pour d'autres cas cette augmentation de la température peut être un inconvénient. Car, la température accélère les processus et il en résulte des transformations dans la décomposition des solutions sursaturées ou d'autres phases métastables formées pendant le broyage [25].

Calka et al. [26] ont rapporté que lorsque des poudres de vanadium et de carbone sont broyées ensemble à différentes vitesses, la constitution finale de la poudre était différente. De même, une phase entièrement amorphe est formée dans un mélange de poudre de Ni - Zr à grande vitesse de broyage (énergie élevée), tandis qu'un mélange de phases cristallines et amorphes sont formées aux basses et intermédiaires vitesses (énergies) de broyage [27].

I.4.6.3. INFLUENCE DU TEMPS DE BROYAGE

La période de broyage est le paramètre le plus important. Normalement le temps est ainsi choisi pour réaliser un état d'équilibre entre la rupture et le soudage à froid des particules de poudre. Les temps requis changent selon le type du broyeur utilisé, de l'intensité du broyage, du rapport massique entre boules et poudre, et de la température de broyage. Ces temps doivent être décidés pour chaque combinaison des paramètres ci-dessus et pour un système particulier de poudre. Mais, il faut savoir que la contamination et la formation indésirables de certaines phases, peuvent être élevées, si la poudre est broyée inutilement pendant des périodes plus longues qu'exigé [28]. Par conséquent, il est recommandé que la poudre soit broyée juste pour la durée exigée, et pas plus longtemps.

I.4.6.4. INFLUENCE DU RAPPORT « POIDS DE BOULES A LA POUDRE »

Le rapport du poids de boules à la poudre (RBP), parfois désigné sous le nom du rapport de charge (RC), est une variable importante dans le processus de broyage. Ceci a été étudié par les différents investigateurs, d'une valeur aussi basse que 1:1 [29] jusqu'à une valeur aussi haute que 220:1 [30]. D'une manière générale, un rapport de charge autour de 10:1 est souvent employé, si la poudre est placée dans un petit broyeur de capacité similaire à celle d'un broyeur de type SPEX. Mais, quand le broyage est conduit dans un broyeur de grande capacité, comme dans un attriteur, un plus haut RC, allant jusqu'à 50:1 ou même 100:1, est employé.

Le RC a un effet significatif sur le temps requis pour réaliser une phase particulière dans la poudre broyée. Plus le RC est haut, plus le temps requis pour accomplir une mission, est court. Par exemple, la formation d'une phase amorphe a été réalisée dans un mélange de poudre de Ti - 33 at% d'Al, broyée dans un broyeur de type SPEX [31] pendant 7 h avec un RC de 10:1. Mais la même phase a été obtenue pendant des périodes de broyage de seulement 2 heures et 1 heure si des RC de 50:1 et 100:1 sont respectivement utilisés [32]. En augmentant le RC, on provoque une augmentation de la proportion de poids des boules. Ainsi le nombre de collisions, par unité de temps augmente, et par conséquent plus d'énergie est transférée aux particules de poudre. En conséquence, l'alliage est réalisé plus rapidement. Plusieurs autres investigateurs ont également rapporté des résultats semblables.

I.4.6.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE BROYAGE

La température de broyage est un autre paramètre important, lors de la pulvérisation des matériaux en poudre. Puisque des procédés de diffusion sont impliqués dans la formation des phases d'alliage, indépendamment du fait que la phase finale produite, est une solution pleine, intermétallique, nanostructure, ou une phase amorphe, on s'attend logiquement à ce que la température du broyage ait un effet significatif sur n'importe quel système d'alliage.

Quelques investigations ont été rapportées, où la température de broyage a été volontairement changée. Ceci a été fait en versant l'azote liquide sur le récipient de broyage pour abaisser sa température, ou en chauffant la fiole de broyage pour augmenter la température du broyage. Ces investigations ont été entreprises pour étudier l'effet de la température de broyage sur la variation des niveaux de solubilité, ou pour déterminer si une phase amorphe ou une structure nanocristalline est formée aux différentes températures. Pendant la formation des nanocristaux, on a signalé que la racine carrée de la déformation moyenne dans le matériau est basse et la taille du grain est grande pour des matériaux broyés aux températures élevées [33].

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES

II.1. INTRODUCTION

Les propriétés physiques et chimiques des poudres sont d'une importance primordiale lors du compactage et du frittage. Ces propriétés sont : la forme et la grosseur des particules, la répartition granulométrique, la densité apparente de la poudre tassée et non tassée, le rapport de compression, l'aptitude à l'écoulement et finalement la dureté des particules. Dans les sections suivantes, il s'agira d'analyser les propriétés générales des poudres et les propriétés particulières de certaines poudres qui nous intéressent dans cette étude.

II.2. DEFINITION ET DETERMINATION DES DIVERSES PROPRIETES

II.2.1. FORMES DES PARTICULES

La caractérisation morphologique de la poudre permet de révéler la forme de ses particules. Cette propriété est d'une grande importance surtout lors de la mise en forme par compactage suivie d'un frittage. En effet, les particules de forme irrégulière permettent une très bonne compressibilité par verrouillage inter particules, grâce à la déformation plastique lors du compactage à froid, cependant que la coulabilité et la densité libre sont réduites. A l'opposé, les particules de forme sphérique donnent une très faible compressibilité. L'identification de la forme peut être effectuée par examen microscopique ou électronique à balayage, qui possède une grande profondeur de champ, permettant ainsi de révéler les contours de particules de faibles tailles. La figure 7 montre les formes des particules les plus rencontrées en MDP.

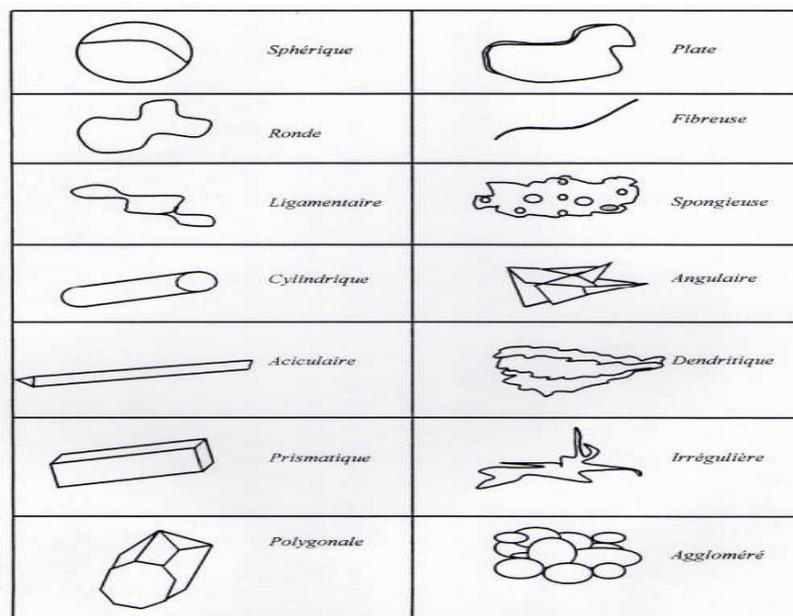


Figure 7 : forme des particules de poudre [34].

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES

II.2.2. CLASSIFICATION ET SEPARATION DES POUDRES

La plupart des poudres métalliques produites par les différents procédés sont caractérisées par une distribution de tailles plus ou moins large. La majorité des applications en métallurgie des poudres possèdent des spécifications plus ou moins sévères, puisque beaucoup de propriétés sont contrôlées par ces dernières telles que la densité libre, l'écoulement, la résistance à vert, ...etc.

Le but de la classification est d'isoler une fraction granulométrique spécifique de la poudre utilisée. Pour cela, on utilise souvent la technique de tamisage. Le tamisage consiste à faire passer une masse déterminée de poudre à travers une série de tamis de taille d'ouverture bien définie. Les particules inférieures à cette taille passent tandis que les plus grosses sont retenues. Si les ouvertures des tamis sont assez proches, la taille moyenne des particules de chaque refus, est alors assimilée à l'ouverture du tamis qui les a retenus [35].

II.3. CARACTERISATION DES POUDRES

II.3.1. METHODES D'ECHANTILLONAGE DES POUDRES

Avant de procéder à n'importe quelle caractérisation, il faut que l'échantillon de poudre soit représentatif de toute la masse de poudre à caractériser, ce qui nous ramène à définir une méthode d'échantillonnage qui tient compte du phénomène de ségrégation et d'hétérogénéité. Dans le cas des poudres déjà stockées dans des futs, la norme ASTM B215 [36], recommande l'utilisation d'un échantillonneur standard appelé « keystone sampler » qui doit être inséré, un certain nombre de fois dans le fut contenant la poudre à 70% sur le rayon entre le centre et la périphérie. En agissant sur la poignée, les trous de l'échantillonneur s'ouvrent et la poudre coule à travers. Les échantillons prélevés doivent être d'abord mélangés dans un mélangeur, ensuite partagés grâce à un répartiteur d'échantillons standard en un nombre de petits échantillons uniformes. Le nombre de futs échantillonnés dans un lot de poudre dépend du nombre total des futs. Une fois les petits échantillons mélangés, on obtient un échantillon représentatif de la poudre, qui sera utilisé pour caractériser cette poudre.

II.3.2. CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE

La distribution granulométrique d'une poudre est d'une grande importance puisque l'essentiel des propriétés finales du produit fritté, est fonction de cette dernière. L'analyse granulométrique consiste en la détermination de la distribution en tailles ainsi que l'estimation de la taille moyenne des particules de cette poudre.

Il existe une multitude de techniques permettant cette mesure où chacune se distingue par le principe et le paramètre de mesure. Le paramètre de mesure peut être par exemple: la surface projetée, le diamètre moyen, le volume, la longueur maximale, ...etc. Parmi les techniques les plus utilisées on peut citer [37]:

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES

- *La microscopie*

L'utilisation des microscopes optiques et électroniques à balayage couplée à l'analyse d'images permet de déterminer la distribution en tailles sur un échantillon représentatif. Cette technique peut être gênée par deux phénomènes: le phénomène de coïncidence et le phénomène d'agglomération. Le paramètre de mesure peut être la surface projetée, le diamètre équivalent, la longueur maximale...etc.

- *La technique de tamisage*

La technique de classification par tamisage peut servir pour la séparation des différentes fractions granulométriques de la poudre qui peuvent être pesées séparément. Les tamis standards sont placés par ordre décroissant dont les tailles respectives peuvent être: 180, 150, 106, 75, 45 μm ... [38]. Les tamis sont posés sur un générateur de vibrations pouvant atteindre 140 coups /mn et tournant jusqu'à 160 tours/mn. Le paramètre de mesure est le diamètre moyen.

- *La technique de sédimentation*

Cette technique est basée sur l'enregistrement de la distribution des vitesses de chute des particules d'une poudre à travers une colonne maintenue verticale. Les particules de poudre sont suspendues dans un fluide dont la densité est connue. Selon la loi de Stokes [39], la vitesse est proportionnelle au carré du diamètre de la particule. La détermination de la distribution des vitesses peut être effectuée par l'enregistrement du poids ou du volume cumulé de la poudre à la sortie de la colonne. Le paramètre de mesure est le volume. La formule de Stokes qui permet de déduire la taille des particules est donnée par la relation (1') :

$$V = \frac{g(\rho - \rho_f)}{18\eta} X^2 \quad (1')$$

Où:

V est la vitesse de précipitation des particules dans le fluide.

ρ est la densité du matériau des particules.

ρ_f est la densité du fluide utilisé.

g est l'accélération de la pesanteur.

η est la viscosité du fluide.

X est le diamètre des particules.

II.3.3. CARACTERISATION DE LA COULABILITE

L'écoulement est l'une des propriétés les plus importantes d'une poudre. Elle permet de caractériser le degré de friction entre les particules d'une poudre. La friction dans une poudre est fonction de la taille des particules, de la rugosité de la surface, du coefficient de frottement, du poids de cette poudre, de la morphologie des particules, ...etc. L'écoulement peut être défini par le temps que met une masse de poudre pour passer à travers un entonnoir de section normalisée. On utilise l'appareil de Hall qui est recommandé par la norme ASTM B213 pour le cas des poudres métalliques coulables avec une masse de 50g. La poudre est préalablement étuvée entre 102 et 107 °C, pendant une heure [40].

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES

II.3.4. CARACTERISATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique constitue une propriété importante pour l'étude des phénomènes du frittage. Il existe plusieurs techniques qui permettent sa détermination, telles que celle basée sur l'adsorption des gaz (B.E.T), la calorimétrie, la perméamétrie...etc. Ci-dessous nous citerons les principales d'entre elles.

- L'adsorption des gaz «B.E.T»: Cette technique est basée sur l'enregistrement de la quantité d'azote adsorbée (Q_{ads}) en fonction de la pression imposée (P). La surface totale (S) est déterminée, en utilisant la loi de BET. [37,41]. L'équation utilisée est:

$$\frac{P/P_0}{1-P/P_0} \times \frac{1}{Q_{ads}} = A \left[\frac{P}{P_0} \right] + B \quad (2')$$

Avec P_0 : pression de saturation de vapeur de l'adsorbat.

La surface totale est donné en fonction de A et de B selon : $S = \frac{1}{(A+B)}$ (3')

Cette loi n'est valable que pour des pressions telles que: $0,005 \leq P / P_0 \leq 0,3$.

- La calorimétrie: Cette technique est basée sur la mesure de la quantité d'énergie libérée au cours de l'adsorption sur un échantillon de poudre. Rouquerol a pu déterminer la surface spécifique d'un adsorbat en mesurant par adsorption continue la chaleur différentielle à la fin de la formation de la première couche moléculaire [42].
- La perméamétrie : Grace à la loi de Kozeny et Carman, la surface spécifique peut être déterminée en fonction du taux de porosité et du coefficient de perméabilité. Celui-ci est déterminé par mesure de la vitesse d'écoulement d'un gaz à travers l'amas de poudre en fonction de la dépression [37,43].

II.3.5. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES POUDRES

Il y'a plusieurs méthodes de détermination de la composition chimique des poudres métalliques, parmi elles on distingue :

II.3.5.1. SPECTROMETRIE DE MASSE

La spectrométrie de masse permet d'identifier et de doser une substance ou un élément à l'aide de la mesure du rapport masse/charge d'ions issus de l'échantillon.

L'un des principaux avantages de cette technique est d'apporter des informations à partir d'une quantité minimale de l'échantillon (mg). A l'heure actuelle, il est possible d'obtenir un spectre de masse de la plupart des substances minérales, organiques ou bio-organiques dont la masse moléculaire peut atteindre quelques centaines de milliers d'unités de masse atomique. Le premier renseignement apporté par un spectre de masse est la masse moléculaire et, éventuellement, la composition élémentaire de la molécule échantillon [14].

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES METALLIQUES

II.3.5.2.FLUORESCENCE DES RAYONS-X

Cette technique est simple et rapide lorsque les interférences sont stabilisées. Basée sur l'excitation et la détection des raies-x caractéristiques des atomes, elles sont sélectives et permettent le dosage de plusieurs éléments dans un même échantillon.

Elles concernent tous les éléments chimiques de numéro atomique supérieur à 11. On peut prévoir à partir d'une excitation au moyen de la fluorescence-x des atomes, la variation d'intensité de la raie-x choisie de l'éléments à doser en fonction de la teneur de cet élément. La sensibilité de cette technique est de 10 à 200 ppm. La principale limite de cette méthode d'analyse provient de la faible intensité des sources radioactives, qui imposent la sélection des énergies [14].

II.3.6.LA MICRODURETE

Du point de vue scientifique, on peut séparer les essais de dureté des essais de micro dureté par le fait que les premiers intéressent un nombre quelquefois très important de grains de métal, alors que les seconds sont destinés en principe à définir les propriétés à l'intérieur des grains soit de la matrice, soit de ses divers constituants.

On peut distinguer, en pratique, deux domaines qui correspondent en général à des types d'appareils différents :

- la dureté sous charge réduite allant de 1,96 à 98 N. Le domaine le plus caractéristique comprend les charges de 1,96 à 19,6 N.
- la microdureté, allant de 1,96 N jusqu'à des charges descendant au centième de newton. Le domaine le plus courant comporte des charges comprises entre 0,049 et 0,49N.

La micro dureté permet d'obtenir des résultats extrêmement intéressants en ce qui concerne en particulier:

- les petits échantillons (poudres, aiguilles, fils, rubans minces).
- les couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques).
- les matières dures et fragiles (carbures, verres, émaux) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge.
- les divers constituants des alliages.

La micro dureté varie avec la charge appliquée F , et de nombreuses formules ont été proposées pour lier la charge appliquée (F) au diamètre de l'empreinte (d). La relation $F = f(d)$ a été l'objet de plusieurs études. Buckle [44] a indiqué que les courbes ($\lg(F)$, $\lg(d)$) dépendaient de la forme du bourrelet formé autour de l'empreinte et par suite de l'indice de Meyer. A partir de cette idée, il a montré que la courbe expérimentale doit être contenue entre deux asymptotes de pente 2 pour un monocristal, et de pente inférieure à 2 pour un polycristal. La présence d'hétérogénéités, conduit en pratique à des courbes de dureté pouvant passer par un maximum selon la charge appliquée. Enfin, l'écroutissage, qui conduit à une diminution de la taille des grains, provoque une élévation de la microdureté.

CHAPITRE III : MISE EN FORME DES POUDRES METALLIQUES

Parmi les méthodes de compactage des poudres métalliques on peut citer les différentes techniques suivantes :

1. Compactage axial en matrice rigide : Le compactage de la poudre se fait dans des matrices en acier de formes appropriées. La pression est appliquée par un ou plusieurs poinçons et varie de 200 à 1000 MPa.
2. Compactage isostatique : La poudre est chargée dans une enveloppe flexible puis immergée dans un liquide. La compression de ce liquide conduit à une pression uniforme sur toute la surface de l'enveloppe et on obtient ainsi un comprimé ayant la forme de cette enveloppe.
3. Compactage explosif: Dans ce procédé le poinçon de compactage se déplace à grande vitesse à travers un canon. Le poinçon appelé également impacteur se déplace dans le canon sous l'action d'une pression provoquée par une charge explosive ou par un gaz comprimé.
4. Moulage par injection : Cette méthode consiste à mélanger la poudre métallique avec un liant organique. Le mélange est ensuite injecté dans un moule à l'aide d'une machine à injection. L'opération se déroule à une température de 135 à 200°C et à une pression de 140MPa.
5. Laminage des poudres : La poudre en passant à travers les deux cylindres d'un laminoir, émerge comme un compact continu dont le frittage immédiat suivi d'un re-laminage produit une tôle de bonne qualité.

Le choix entre les méthodes citées ci-dessus dépend des avantages et des inconvénients de chacune d'elles ainsi que des caractéristiques des pièces et leurs séries de production. Dans cette partie nous allons nous intéresser à la méthode de compactage uniaxial.

III.1. COMPACTAGE UNIAXIAL

III.1.1. PRINCIPE

Le compactage uniaxial des poudres est assuré par l'application d'une pression suivant un seul axe en utilisant un outillage approprié : presses, matrice et poinçons figure 8 [34].

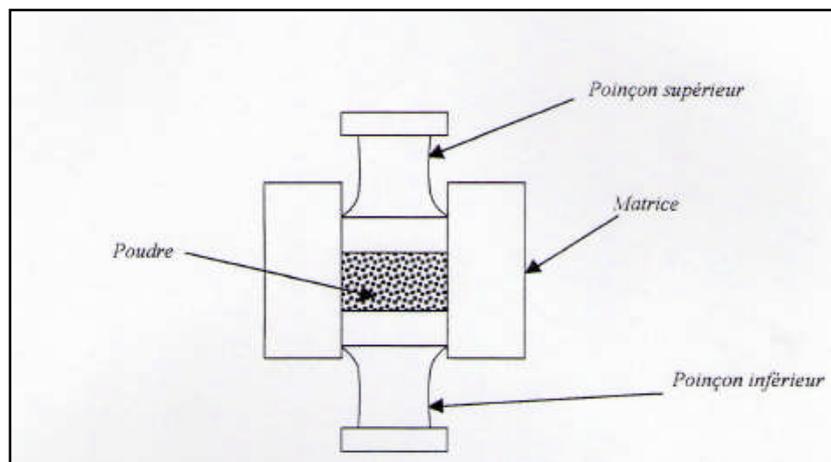


Figure 8 : Poinçons et matrice conventionnels pour compactage uniaxial [34].

CHAPITRE III : MISE EN FORME DES POUDRES METALLIQUES

- Le compactage se réalise dans un cycle composé de trois étapes principales qui sont :
- Phase de remplissage de la cavité de la matrice par la poudre figure.9.
 - Phase de compactage de la poudre qui peut être unilatéral ou bilatéral. Il est unilatéral lorsqu'on comprime la poudre seulement par un déplacement du poinçon supérieur. La pièce produite présente alors un gradient de densité considérable suivant l'axe de compactage (figure 10). Le compactage est bilatéral lorsque la compression est assurée simultanément par le déplacement des deux poinçons supérieur et inférieur. Dans ce cas, le gradient de densité suivant l'axe de compactage est réduit et on obtient des pièces de densité plus uniforme.
 - Phase d'éjection : Après le compactage de la poudre, le déplacement d'un poinçon dans la matrice pousse et éjecte le comprimé. Les dimensions de ce dernier subissent une certaine augmentation après éjection. Cela est lié à l'élasticité du matériau et de l'outillage : c'est le phénomène de détente.

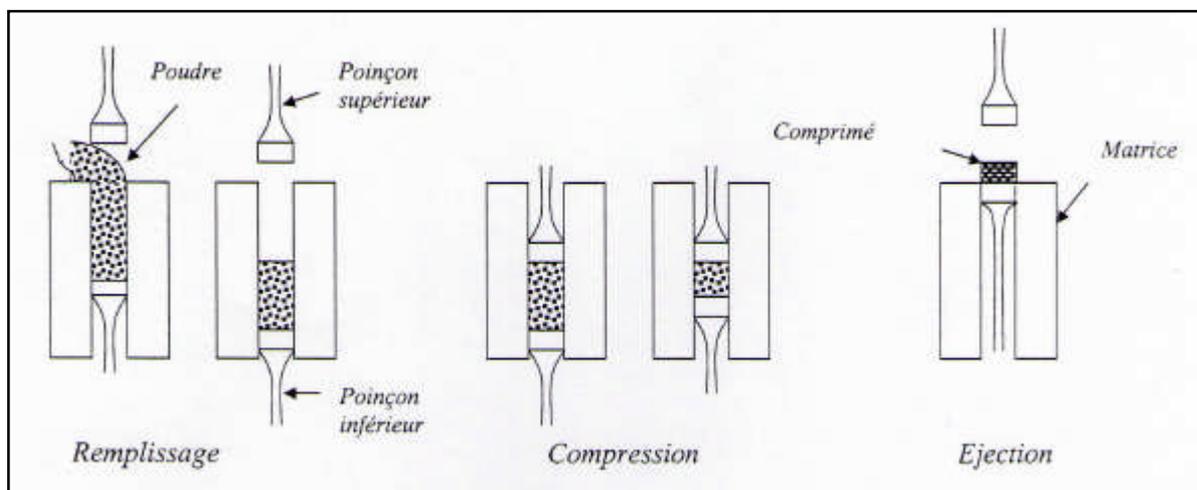


Figure 9 : Cycle de compactage d'une poudre [34].

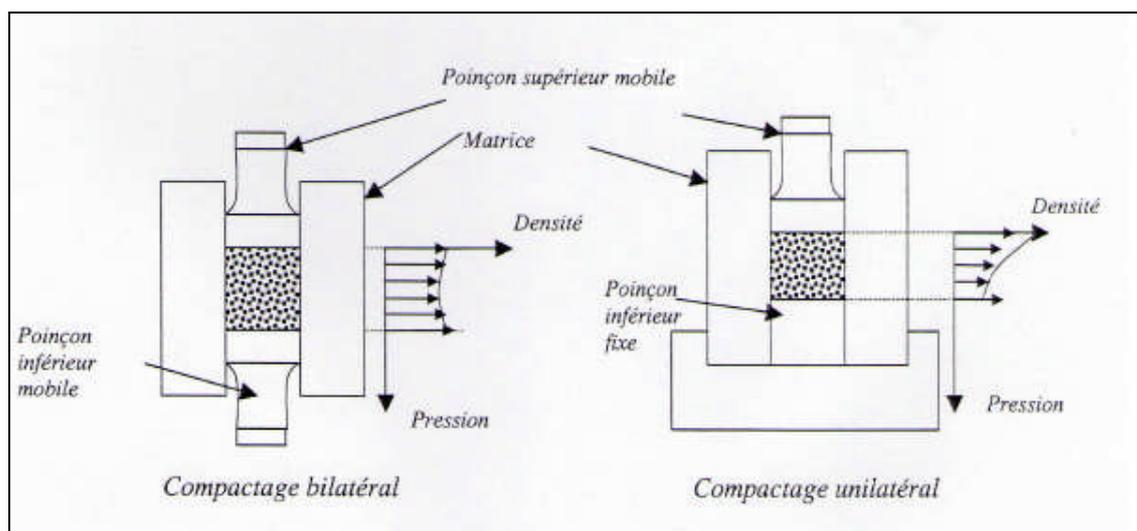


Figure 10 : Modes de compactage uniaxial [34].

CHAPITRE III : MISE EN FORME DES POUDRES METALLIQUES

III.1.2. PHENOMENES MIS EN JEU

Les phénomènes de base qui se déroulent durant la mise en forme des pièces à partir d'une poudre métallique peuvent être résumés comme suit:

- 1) En première phase de compactage, le réarrangement des particules est réalisé par les phénomènes suivant:
 - Suppression des ponts inter particules.
 - Remplissage des vides entre les grosses particules par les particules fines.
 - Interpénétration et imbrication des particules de différentes grosseurs entre elles par glissement.
- 2) En seconde phase, on assiste à une déformation élastique puis plastique des particules. Ce qui conduit à une augmentation notable de la cohésion entre les particules et à une densité plus élevée.
- 3) A partir d'un certain seuil de pression une troisième étape peut apparaître et qui est néfaste pour les caractéristiques mécaniques des comprimés. C'est la phase de fragmentation des particules. Cette phase doit être évitée en optant pour des pressions de compactage adéquates.

III.1.3. UTILISATION DES LUBRIFIANTS

L'utilisation du lubrifiant durant le compactage des poudres métalliques a pour but de diminuer les frottements entre les particules de poudre d'une part et entre les poinçons et la matrice durant les phases de compression et de l'éjection d'autre part. L'utilisation des lubrifiants augmente la durée de vie des outils de compactage. L'éjection des comprimés est facilitée par le lubrifiant en favorisant le glissement du comprimé sur les parois de la matrice. Pour de faibles quantités de lubrifiant, la densité à vert des comprimés est sensiblement augmentée. Cela est dû à la facilité de glissement des particules entre elles car les forces de frottement interarticulaire sont réduites [45].

III.1.4. MODELES MATHEMATIQUES

La connaissance de la compressibilité d'une poudre métallique est très importante pour son utilisation ultérieure. Les phénomènes se déroulant durant le compactage ont fait qu'il y a plusieurs modèles mathématiques proposés par des chercheurs afin de décrire la compressibilité d'une poudre donnée. Nous citons dans cette revue bibliographique deux relations (pression-déformation) proposées par Balshin et Heckel.

Balshin [46] s'est préoccupé de définir les relations physiques qui jouent un rôle dans la compression et d'en trouver les lois. Il part de l'hypothèse suivante : lorsque la poudre se comprime, le poinçon doit accomplir un travail pour une augmentation de la densité. Cette énergie sert à :

- i. vaincre les forces de liaison entre les particules au cours de leurs déplacements réciproques.
- ii. déformer les particules ou former des agglomérats de particules.

CHAPITRE III : MISE EN FORME DES POUDRES METALLIQUES

- iii. vaincre les frottements internes. Au fur et à mesure que la poudre se comprime, la pression supplémentaire nécessaire pour une augmentation de densité croît très vite pour les raisons suivantes :
1. les forces de liaison croissent avec l'augmentation des surfaces de contact entre les particules et la diminution des distances interarticulaires.
 2. des zones de plus en plus nombreuses sont déformées et écrasées ; elles offrent par la suite une résistance de plus en plus grande à une modification de forme.

Partant de ces considérations théoriques. Balshin a proposé la relation mathématique pression – densité (4') suivante :

$$\ln p = -C_1 \left(\frac{V}{V_1} \right) + C_2 \quad (4')$$

Où ;

V : Volume à la pression p .

V_1 : Volume théorique à la densification complète.

C_1 Et C_2 : des constantes.

Cette relation représente mal les phénomènes régissant la compressibilité des poudres métalliques aux moyennes et grandes pressions. Mais elle est assez exacte pour les faibles pressions.

Heckel quand à lui a supposé que la variation de la densité en fonction de la pression est proportionnelle à l'écart entre la densité théorique du matériau d_t et la densité du comprimé d . Il a ensuite montré que pour les grandes pressions, il est possible de linéariser la courbe de compressibilité des poudres métalliques par la relation (5') :

$$\ln[1/(1 - d/d_t)] = B \cdot p + A \quad (5')$$

Où ;

d : Densité à vert du comprimé.

d_t : Densité théorique du matériau.

p : Pression de compactage (en MPa).

A : Constante.

B : Constante (en MPa⁻¹).

Les courbes de compactage obtenues donnent des droites pour les moyennes et grandes pressions. Pour les faibles pressions la courbe s'incurve au-dessous de la droite. D'après Heckel, la partie linéaire est caractéristique du soudage inter particules à froid. La pente (B) de ces droites, est le reflet de l'aptitude du matériau à se déformer par déformation plastique de ses particules. Les pentes relativement importantes indiquent alors que les particules de la poudre sont facilement déformables. En revanche, les particules dures se tassent difficilement et leur représentation de Heckel présente une droite de faible pente.

IV.1. INTRODUCTION

Le frittage est l'opération de traitement thermique effectué sous atmosphère contrôlée, qui permet une liaison intime physico-chimique entre les grains de poudre agglomérés au préalable ou libres dans un moule. Sous l'influence combinée de la température et du temps le produit seulement aggloméré devient un matériau cohérent plus ou moins dense. La température de frittage est inférieure au point de fusion de la phase la moins fusible de telle sorte que le produit au cours du frittage reste totalement ou partiellement solide. Cette évolution entraîne une diminution importante de la porosité initiale du système, et une modification de certaines de ses propriétés dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale de ce système. Physiquement parlant, le frittage est un mouvement de lacunes depuis le pont inter particules (qui joue le rôle de source à lacunes) vers le centre des particules, suivi d'un mouvement inverse d'atomes depuis ces particules vers le pont (pore) inter particules. Cet échange de positions entre les lacunes et les atomes, provoque donc un transfert de masse et se poursuit ainsi jusqu'à la fermeture totale des pores. Autrement dit, le frittage est un phénomène diffusionnel gouverné par un certain nombre de lois qui seront brièvement évoquées ci-dessous.

Durant le frittage, divers phénomènes se produisent et souvent simultanément dans l'ordre général suivant, figure 11 [47] :

- ❖ Liaison entre les particules, à partir des points de contact des particules agglomérées par compression. La forme des particules et la pression de compactage favorisent les points de contacts pour le transfert des atomes par diffusion.
- ❖ Développement des plages de contact entre les particules.
- ❖ Diminution des vides entre particules jusqu'à la fermeture des pores. Après frittage, il en résulte généralement un retrait volumique et dimensionnel dont il faut tenir compte durant la conception des matrices et poinçons de mise en forme par compactage.
- ❖ Arrondissement des pores et élimination des pores les plus fins.
- ❖ Grossissement des pores par mouvement et rencontre (coalescence) des petits pores résiduels. Il est, de fait, pratiquement impossible d'éliminer totalement tous les pores dans le frittage libre (sans pression extérieure) en phase solide uniquement. Pour obtenir une densité totale il est nécessaire de faire appel à une pression externe ou à une phase liquide d'infiltration dans les pores.

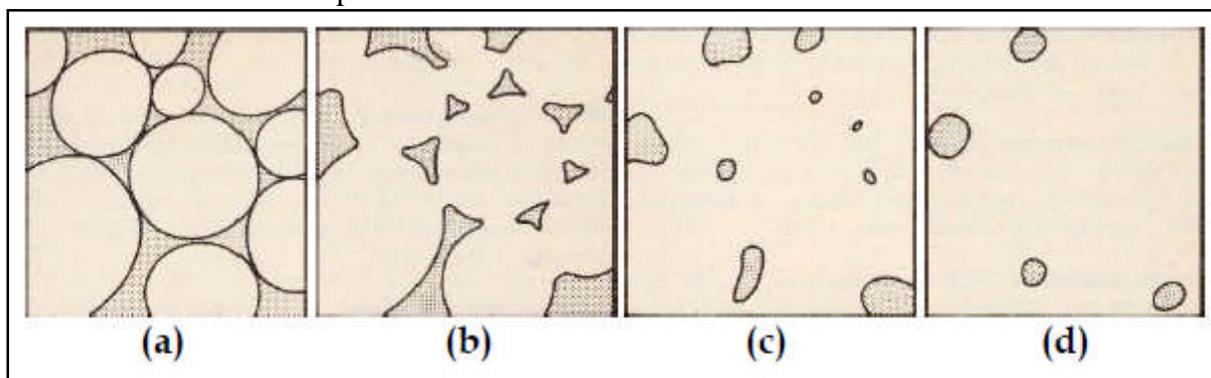


Figure 11 : Stades successifs du frittage de poudre sphérique : a) liaison entre particules ; b) développement des surfaces de contact ; c) fermeture et isolement des pores ; d) arrondissement et élimination de certains pores [47].

CHAPITRE IV : LE FRITTAGE

Ces changements sont gouvernés par un certain nombre de mécanismes de transport de matière en surface et en volume.

IV.2. FORCES MOTRICES LORS DU FRITTAGE

D'une façon générale, les forces motrices du frittage sont constituées par l'énergie de surface des particules de poudre. Ces forces exercent des contraintes sur le matériau, ce qui a pour effet d'entraîner des phénomènes d'écoulement de masse par diffusion atomique et donc de réduction de la surface libre et de fermeture des pores. Avant le frittage, une masse de poudre est considérée comme étant instable, à cause de sa grande énergie qui est liée à la surface libre et donc à la porosité. Au fur et à mesure que le frittage progresse, la surface libre se réduit, les pores s'éliminent et l'énergie de surface diminue. Lorsque la porosité a complètement disparue, l'énergie du système tend à se minimiser, et le matériau fritté est décrit comme étant dans un état énergétique minimal et donc stable qui est similaire à celui d'un matériau solide conventionnel. Toute la technologie du frittage réside dans la manière avec laquelle une poudre libre, doit être ramenée vers une densité proche de la densité théorique, sans altérer les avantages que procure la (MDP) par rapport à la métallurgie conventionnelle.

Le travail dW fourni pour créer une surface dS , est proportionnel au nombre d'atomes transférés à la surface et la nouvelle surface est créée, c'est-à-dire [48] :

$$dW = \gamma dS \quad (6')$$

Où : γ est la tension de surface (en $J.m^{-2}$)

IV.3. MECANISMES DU FRITTAGE

Les mécanismes du frittage qui sont particulièrement complexes, résultent de la superposition de plusieurs phénomènes physico-chimiques élémentaires de deux types, soit transports de matière, soit transformations :

IV.3.1. EVAPORATION-CONDENSATION (OU SUBLIMATION)

Tout métal a une tension d'évaporation qui existe déjà à la température ambiante, et qui croît rapidement avec la température. Les éléments et les impuretés en phase gazeuse se transportent d'un grain à l'autre, et des parties convexes vers les parties concaves. L'évaporation est favorisée par activation en atmosphères réductrices d'halogènes.

IV.3.2. DIFFUSION SUPERFICIELLE

Elle se produit à une température d'environ $0,3 T_f$ (où T_f est la température de fusion en $^{\circ}K$). La mobilité des atomes tend, par suite de différence de tension superficielle, à éliminer les parties concaves.

IV.3.3. DIFFUSION EN VOLUME

Elle se produit à une température d'environ $0,5 T_f$. (en $^{\circ}K$). C'est le phénomène le plus important du frittage. Il résulte de la mobilité interne des atomes dans les grains et du phénomène classique de diffusion par suite des gradients de concentrations. Ce phénomène est fonction du temps.

IV.3.4. ECOULEMENT PLASTIQUE

Il se développe au début du frittage et à haute température lorsque les contacts interparticules sont ponctuels. Car la contrainte critique de déformation du métal est d'autant plus faible que la température est plus élevée et la surface de contact, plus petite. Cette contrainte est si faible que des glissements se produisent pour des efforts du même ordre de grandeur que la tension superficielle des grains. On a donc un phénomène de fluage local qui est fonction du temps.

IV.3.5. PHENOMENES CHIMIQUES SUPERFICIELS

Ils ont lieu à toutes les températures, mais surtout à la température de début du frittage. Il y a mise à nu du métal par suite de réduction des oxydes, et dégazage des grains (atmosphères réductrices, frittage sous vide).

IV.3.6. RECRISTALLISATION

Elle est fonction de la température, du temps, et aussi du taux d'écrouissage. Les particules de poudre ont été écrouies au cours de la compression à froid, donc au cours du frittage on a les phénomènes classiques de destruction des tensions, de restauration, d'apparition de germes, de grossissement des germes, et de grossissement des cristaux suivant de nouveaux réseaux.

IV.3.7. GROSSISSEMENT DES GRAINS

C'est la phase qui suit la recristallisation, elle est aussi fonction du temps et de la température. Elle diminue les vides (pores) entre les particules initiales de poudre. Ces pores tendent vers de très petites sphères, mais, il reste toujours une faible porosité.

IV.4. STADE DE FRITTAGE

Durant le frittage, on distingue trois stades :

IV.4.1. STADE INITIAL

Durant le stade initial, les ponts se forment entre les particules. Cette création des ponts est accompagnée d'une baisse importante de l'énergie de surface, ainsi que des surfaces libres. La structure des pores est, à ce moment, ouverte et complètement interconnectée.

IV.4.2. STADE INTERMEDIAIRE

Ce stade est caractérisé par une importante densification qui s'accompagne d'un grossissement de grain et une importante croissance du diamètre des ponts. Il est à noter que pratiquement toute la densification de l'agrégat se produit durant ce stade. A ce stade, la majorité des pores restent interconnectés et possèdent une structure cylindrique. Il devient à ce moment plus facile de considérer l'ensemble d'un point de vue particules-pores plutôt que d'un point de vue de ponts entre particules. On observe les mêmes mécanismes de transport de matière que dans le stade initial, en particulier la diffusion volumique. Les pores prennent

CHAPITRE IV : LE FRITTAGE

une forme cylindrique de taille uniforme et se localisent au niveau des joints de grains de forme polyédrique.

IV.4.3. STADE FINAL

Le stade final est un processus très lent où les pores auparavant de forme cylindrique, s'effondrent pour former des pores complètement sphériques, rétrécissent au fur et à mesure par mécanisme de transport en volume. Ils se localisent au niveau des points triples des joints de grains avant de s'isoler complètement à l'intérieur des grains. La porosité est à ce moment entre 10% et 5% et la densification peut être considérée comme étant importante. Un temps de frittage prolongé provoque la coalescence des pores par phénomène dit d'Oswald-Ripening. Durant ce stade, les mécanismes de transport de matière en surface demeurent actifs donnant des pores sphériques. Par un maintien suffisamment long, nous pouvons atteindre la densité théorique [49].

IV.5. FACTEURS INFLUENCANT LE FRITTAGE

Un certain nombre de facteurs influencent le frittage, tels que :

a) Le temps : Il peut s'étendre de quelques minutes à une heure et plus, mais rarement plusieurs heures. C'est le facteur important pour le développement de la diffusion en volume, de la recristallisation et du grossissement des grains avec réduction de la porosité. Du point de vue des propriétés mécaniques, le temps de frittage a pour effet de modifier, à divers degrés, la limite élastique en traction, la résistance mécanique, ainsi que le pourcentage d'élongation des pièces frittées. Un temps de frittage plus long aura pour effet d'augmenter ces propriétés. De plus, plus le temps de frittage est long, plus les changements dimensionnels risquent d'être importants, jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle les changements se produisent moins rapidement. Il est généralement recommandé d'augmenter la température de frittage, plutôt que le temps de frittage, pour obtenir des frittages plus complets [50].

b) La température : elle joue un rôle important lors du frittage. En général, plus cette température est élevée, plus le frittage se produit rapidement. Elle est difficile à définir théoriquement, car elle dépend de nombreux facteurs. On admet que la température minimale de frittage à partir de laquelle le maintien durant un temps limité permet l'obtention des caractéristiques essentielles, exprimée en ($^{\circ}\text{K}$), est voisine des deux tiers ou des trois quarts de la température de fusion en ($^{\circ}\text{K}$).

c) L'atmosphère : l'atmosphère de frittage a comme rôle principal de brûler le lubrifiant présent dans la poudre, de réduire les oxydes et d'aider la diffusion complète et uniforme des éléments tels que le cuivre et le carbone [51].

d) la densité à vert : Plus la densité à vert est faible, plus le frittage est long et plus les changements dimensionnels sont importants. De plus, la distribution de densité dans une pièce est un facteur tout aussi important que la valeur de la densité à vert. En ce qui concerne les dimensions finales des pièces soumises au frittage, une densité non-uniforme peut être la cause de gauchissements des pièces et de retraits dimensionnels non uniformes [51].

IV.6. FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE

On distingue habituellement trois étapes principales lors du frittage en présence d'une phase liquide, correspondant successivement au réarrangement, à la dissolution-précipitation et à la coalescence des grains [38].

IV.6.1. REARRANGEMENT

La première étape du frittage en phase liquide est caractérisée par une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau.

Ce phénomène est lié à l'apparition de la phase liquide qui, jouant le rôle de lubrifiant, permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existant au sein de l'empilement. Cette étape n'intervient pratiquement pas lors du frittage en phase solide, pour peu que la mise en forme ait été effectuée correctement [38].

IV.6.2. DISSOLUTION-PRECIPIATION

À la fin du réarrangement, les particules en contact sont séparées par un film fin de liquide. À pression, température et composition constantes, le potentiel chimique des espèces présentes dans la phase solide située du côté convexe de l'interface solide/liquide se trouve augmenté. Cette augmentation est liée, pour les grains sphériques de rayon r , à la tension interfaciale [38].

IV.6.3. GROSSISSEMENT DES GRAINS

Le frittage en phase liquide s'accompagne d'un grossissement des grains dû à la dissolution des petites particules et à leur précipitation sur les plus grosses. Cette coalescence par mûrissement d'Ostwald est régie par des lois cinétiques analogues à celles vues au frittage en phase solide. Dans la majorité des cas, le liquide se comporte comme une impureté qui ralentit la migration des joints (croissance contrôlée par la diffusion entre les grains).

En fin de densification, quand l'essentiel de la porosité a disparu, la microstructure peut encore subir une évolution importante du fait de l'intervention de cette coalescence [38].

CHAPITRE V : LES MATERIAUX UTILISES

Dans ce chapitre, nous parlerons des matériaux utilisés pendant la partie expérimentale pour l'élaboration des échantillons. Ces matériaux sont:

V.1. UNE POUDRE

Cette poudre métallique est une poudre commerciale, qui contient aussi un petit pourcentage d'autres éléments. Le tableau II donne le pourcentage de ces éléments et le tungstène constitue la balance.

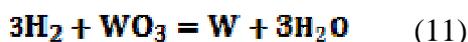
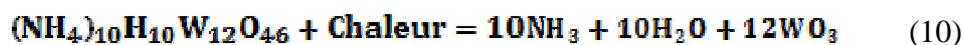
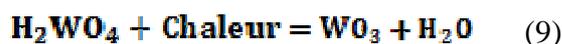
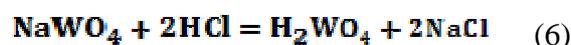
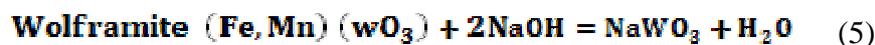
Tableau II: pourcentages des éléments dans la poudre utilisée.

Elément	pourcentage
Carbone (C) total	3.98 %
Carbon (C) libre	0.08 %
Fer (Fe)	0.22 %
Oxygène (O)	< 0.06 %

Dans ce qui suit on va parler des procédés d'élaboration de la poudre de tungstène et de la poudre de carbure de tungstène, leurs propriétés et leurs domaines d'application.

V.1.1. ELABORATION DE LA POUDRE DE TUNGSTENE

Le tungstène est un métal réfractaire. Son point de fusion (3410 °C) est le plus haut de tous les métaux, il a aussi une très grande densité qui est de 19,39 g/cm³ [1]. La poudre de tungstène a un grand intérêt commercial. Les minerais de tungstène les plus connus sont : La Scheelite et la Wolframite [1]. Les techniques de purification et d'enrichissement dépendent du type de minerai utilisé pour la production de la poudre. Les réactions de réduction des minerais de tungstène sont:



Le diagramme ci-dessous (figure 12) montre les étapes de traitement des minerais de tungstène jusqu'à l'obtention du produit final.

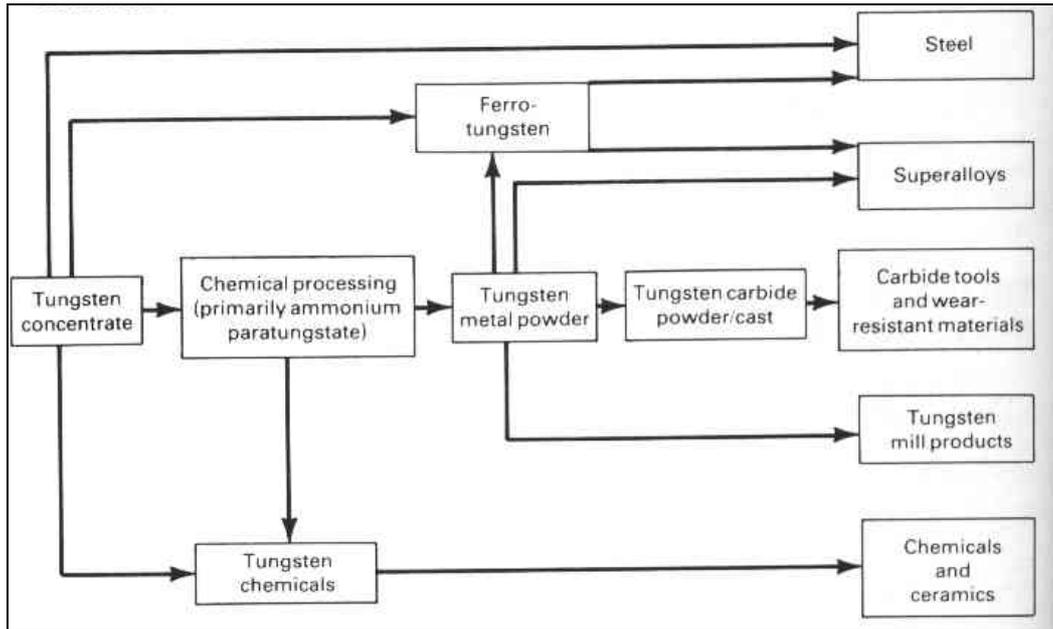


Figure 12 : les étapes de traitement des minerais de tungstène jusqu'à l'obtention du produit final [1].

Généralement, les produits de la purification chimique sont: les para tungstates d'ammonium $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_{10}\text{W}_{10}\text{O}_{46}$, et l'acide tungstique H_2WO_4 . L'acide tungstique doit être chauffé à l'air de 600 °C jusqu'à 900°C pour le convertir en oxyde de tungstène WO_3 .

Avant de commencer la réduction, les para tungstates d'ammonium peuvent aussi être traitées d'une façon similaire pour donner WO_3 . Cependant, les para tungstates d'ammonium sont généralement converties en oxyde de tungstène bleu $\text{WO}_{2.9}$ parce que la décomposition des para tungstates d'ammonium se produit dans une atmosphère légèrement réductrice, si l'oxygène est exclu.

Les para tungstates d'ammonium sont disponibles sous plusieurs formes commerciales, qui sont idéales comme matériaux de départ pour l'élaboration de la poudre de tungstène [1].

Des tungstates d'ammonium de très grande pureté peuvent être produits par le procédé d'extraction solvante, qui est très électif vis-à-vis des ions des tungstates [1]. Pour cela la pureté des tungstates de sodium qui est produite quand les concentrés de tungstène sont lixiviés n'est pas critique, alors des sources de tungstène d'une pureté inférieure peuvent être exploitées. Par ailleurs, le procédé d'extraction par solvant du tungstène est aisément automatisé ce qui le rend plus économique.

V.1.1.1. LE DOPAGE

C'est l'opération d'ajouter des quantités de certains éléments avant la réduction. Ces éléments sont appelés : dopants. Ils permettent de contrôler la taille des particules de la poudre métallique et leur distribution. Ces dopants sont généralement vaporisés pendant la réduction, et les résidus sont éliminés par un rinçage du métal réduit à l'aide d'un acide. Dans certains cas, ces résidus sont désirés pour contrôler le processus de frittage ou contrôler la microstructure du produit fritté. Comme exemple pour ce qui précède on prend le cas du dopage de l'oxyde de tungstène avec les nitrates de thorium pour que la poudre de tungstène en contienne 1 à 2 % de ces nitrates. Le dioxyde de thorium est désiré pour les électrodes de soudage parce qu'il améliore les propriétés émissives de l'électrode. Dans les fils, les oxydes de thorium sont la cause d'obtention des grains fins et une microstructure recristallisée qui donne une bonne résistance aux chocs [1].

V.1.1.2. REDUCTION DES OXYDES

Il existe beaucoup de sous-oxydes de tungstène, comme montré dans le tableau III. La réduction se fait essentiellement par le passage de ces poudres dans des tubes et un flux d'hydrogène en contre-courant. Ces poudres sont transportées à travers des tubes dans des containers en nickel, en alliages de nickel ou des tôles en molybdène. Un four rotatif consistant d'un cylindre large incliné légèrement par rapport à l'horizontale, peut être utilisé pour le procédé de réduction. La rotation du four et son inclinaison permettent à la poudre de se déplacer à travers les zones chaudes. Cette méthode demande moins de chaleur et moins d'effort humain. Cette méthode permet aussi la réduction de la poudre plus efficacement. Cependant, le contrôle de la taille des particules est plus difficile par rapport au four tubulaire.

Tableau III: caractéristiques de quelques oxydes de tungstène [1].

Oxide	Phase	Stable range (x-ray)	Color
WO ₃	Alpha	WO ₃ to WO _{2,95}	Yellow to blue
WO _{2,9}	Beta	WO _{2,95} to WO _{2,88}	Blue
	Beta + gamma	WO _{2,88} to WO _{2,76}	Red violet
WO _{2,72}	Gamma	WO _{2,76} to WO _{2,65}	Violet
	Gamma + delta	WO _{2,65} to WO _{2,03}	Violet
WO ₂	Delta	WO _{2,03} to WO _{2,0}	Brown
WO ₂ + W	***	WO ₂ to W	Gray

V.1.2. PROPRIETES DE LA POUDRE DE TUNGSTENE

La taille des particules et la pureté de la poudre de tungstène sont des paramètres qui influent sur les différentes opérations que la poudre subit lors des opérations d'exploitation de cette poudre. Ainsi en est-il de la mise en forme, du frittage et des propriétés physiques et mécaniques de cette poudre.

V.1.2.1. LE CONTROLE DE LA TAILLE DES PARTICULES

La taille des particules de la poudre de tungstène est un paramètre critique pour avoir un bon frittage. Cette taille détermine la taille des carbures de tungstène, qui ont une influence sur la dureté et la ténacité des carbures frittés.

La taille des particules de la poudre de tungstène varie entre 0,1 et 15 μm . La poudre commerciale idéale est d'une taille de particule variant entre 0,5 et 15 μm . La taille moyenne des particules est obtenue avec une différence de 15% en plus ou en moins de la taille spécifique [1].

La figure13 montre les tailles de particules et les distributions typiques de ces tailles dans une poudre de tungstène. La figure14 montre quelques images prises par MEB pour quelques poudres de tungstène.

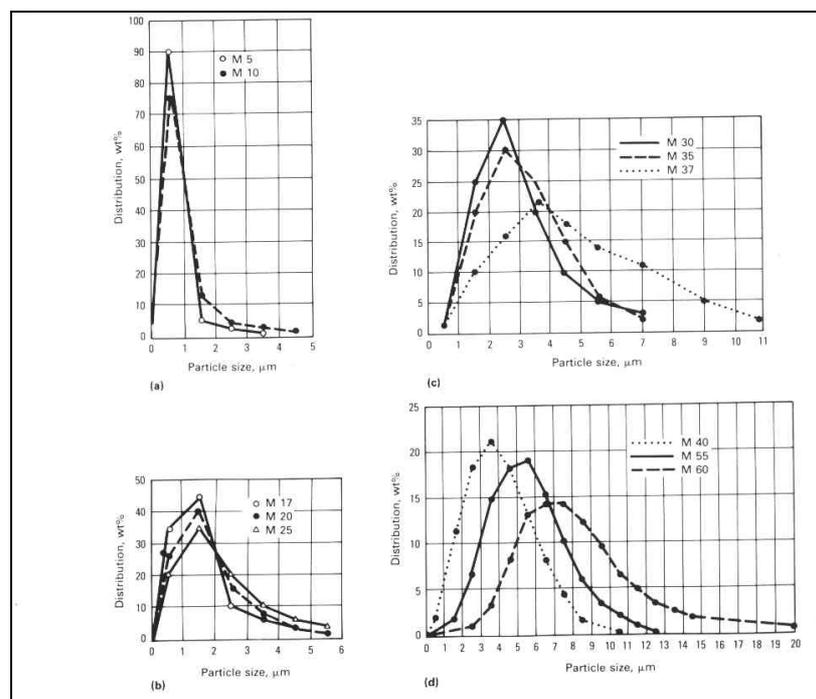


Figure 13: taille de particules et distributions typiques dans une poudre de tungstène [1].

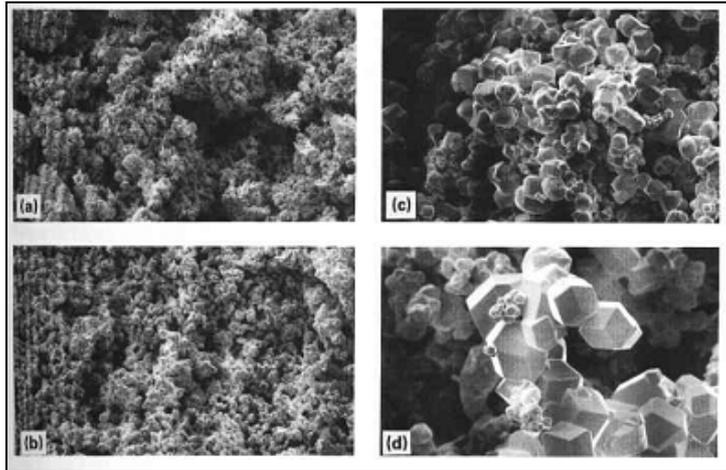


Figure 14 : photomicrographies prises par MEB pour différentes poudres de tungstène [1].

La taille des particules est déterminée par l'oxyde de départ. Cependant d'autres variables sont influentes telles que : la température de réduction et la profondeur (épaisseur) du lit de poudre.

V.1.2.2. LA PURETE DE LA POUDRE

La pureté de la poudre de tungstène a une influence sur toutes les opérations futures que va subir cette poudre en particulier le frittage [1]. Les impuretés souvent trouvées dans les poudres de tungstène sont données dans le tableau IV (le tungstène constitue la balance). Ces impuretés existent depuis l'oxyde et accompagnent la poudre durant l'enrichissement. Cependant, la contamination peut avoir lieu dans le four, lors du contact de la poudre avec les matériaux avec lesquels les containers de conservation de la poudre sont fabriqués tels que le nickel et le chrome.

Tableau IV : Analyse chimique d'une poudre de tungstène [1].

Element	Maximum, ppm	Typical, ppm
Aluminum	10	<5
Calcium	50	<5
Chromium	25	5
Copper	10	<5
Iron	60	10
Manganese	50	<5
Magnesium	10	<1
Molybdenum	750	250
Nickel	100	15
Potassium	150	<15
Silicon	50	15
Sodium	100	15
Tin	20	<1
LOR(a)	5000	1000

V.1.3. ELABORATION DE LA POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE

V.1.3.1. CARBURATION

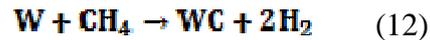
Malgré qu'il est possible de produire des carbures de tungstène à partir des minerais, des oxydes ou des para tungstates d'ammonium ou par carburation gazeuse, la méthode préférée est de carburer la poudre de tungstène en ajoutant des quantités de carbone (carbon black). Cet ajout permet de contrôler la taille des particules de la poudre et sa distribution qui, en ajoutant un liant, déterminent les propriétés des carbures frittés.

D'abord, on mélange la poudre de tungstène de taille et de distribution désirée (avec de faibles quantités en soufre et en cendre que possible) avec le carbone en poudre aussi (carbon black). La distribution du carbone doit être uniforme puisque les deux poudres, celle de tungstène et de carbone n'ont pas la même densité. Le mélange de ces poudres se fait dans des broyeurs à billes, des broyeurs attriteurs ou dans des broyeurs spéciaux. Le temps de mélange dans un broyeur à billes est de 24 heures pour avoir un mélange idéal. Mais les broyeurs attriteurs ou spéciaux sont plus rapides et ne demandent qu'entre 2 h 30 et 6 h pour donner un mélange idéal.

Le but du processus de carburation est de produire des carbures de tungstène stœchiométriques avec 6,13 wt% C ou avec de petits excès (0,01 à 0,03 wt%) de carbone libre. La quantité exacte du carbone à ajouter est déterminée pratiquement et dépend des conditions de carburation. Si cette quantité n'est pas respectée, on risque d'avoir une formation d'une phase fragile η (W_2C) dans le produit final.

Les poudres les plus fines contiennent plus d'oxygène et de vapeur d'eau adsorbée, et demandent plus de carbone black que les autres poudres. D'autres paramètres tels que : le flux de gaz et la profondeur du lit de poudre dans le four de carburation peuvent aussi influencer la composition en carbone.

La carburation se fait en présence d'hydrogène à des températures variant entre 1400 à 2650 °C. L'atmosphère en hydrogène réagit avec le carbone pour donner des hydrocarbures gazeux (essentiellement le méthane CH_4) qui, à son tour va réagir pour donner des carbures de tungstène selon la réaction suivante :



Comme montré dans la figure 15, 1400°C est la température minimale pour former des carbures de tungstène stœchiométriques. Mais des températures plus hautes sont nécessaires pour des poudres à particules grossières. Cependant, les températures sont maintenues aussi basses que possibles pour éviter le grossissement des grains dans les cristaux des carbures de tungstène nouvellement formés.

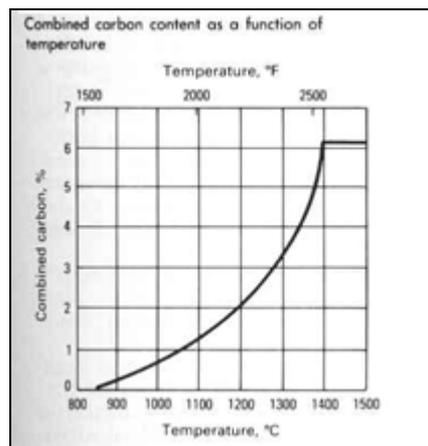


Figure 15 : Evolution du carbone combiné avec les particules de tungstène en fonction de la température lors de la carburation du tungstène [1].

Pour la production de grandes quantités de carbures de tungstène, on charge le mélange dans des containers en graphite, puis placés dans un four tubulaire réglé à une température de chauffage donnée. Les containers sont fabriqués en graphite pour maintenir le taux de carbone dans le mélange égal à celui désiré dans la poudre.

En quittant le four de carburation, les poudres sont cuites et agglomérées. Pour cela elles sont broyées pour les désagglomérer puis tamisées et stockées. Cela permet d'avoir des poudres avec la taille et la distribution de taille désirées. Après cela, les poudres sont prêtes à être mélangées avec d'autres poudres liantes, qui sont très souvent des poudres de cobalt [1].

De petites quantités de carbures de vanadium ou de chrome sont ajoutées pour inhiber le grossissement des grains. Ces additifs peuvent être sous forme d'oxydes ou de métaux et sont ajoutés à la poudre de tungstène ou de carbone. Ils peuvent aussi être présents comme des carbures libres dans la poudre de carbure de tungstène. Les quantités ajoutées varient entre 0,5 à 2,0 %.

V.1.3.2. AUTRES METHODES D'ELABORATION DE LA POUDRE DE CARBURE DE TUNGSTENE

La carburation est la méthode la plus utilisée pour la production des poudres de carbures de tungstène. Cependant, ils existent deux autres méthodes de production des poudres commerciales mais sur une échelle limitée.

La première méthode est connue sous le nom de MENSTRUUM PROCESS. Dans ce procédé la formation des carbures de tungstène se fait dans un bain de fusion de métaux auxiliaires tels que le nickel ou le cobalt. Le tungstène ou le minerai de tungstène et de carbone sont ajoutés à ce bain et réagissent pour donner des carbures à une température d'environ 2000°C. L'opération se fait dans un rapport du métal auxiliaire au tungstène de 1 à 2 et un refroidissement lent. Des carbures de taille grossière allant jusqu'à 1mm de diamètre sont précipités.

A l'aide d'une dilution et d'un refroidissement rapide, on peut obtenir des particules plus fines. Pour extraire des carbures purs et stœchiométriques, le métal auxiliaire solidifié est dissout dans un bain chaud d'acide chlorhydrique.

La deuxième méthode utilise également des métaux auxiliaires dans une réaction exothermique. Dans cette méthode on réduit un mélange de concentrés de minerais de tungstène et d'oxyde de fer avec l'aluminium. Ce mélange subit ensuite une combustion en ajoutant le carbone et les carbures de calcium. Les réactifs sont ajoutés à des proportions données pour maintenir la réaction exothermique à une température de 2500°C. La réaction se fait avec de grandes quantités (jusqu'à 72 tonnes). Cette charge est subdivisée dans des poches d'aluminium pour un chargement progressif et un maintien de la réaction à la température de carburation. Une telle charge peut atteindre 22 tonnes de macro cristaux de carbure de tungstène.

La masse refroidie subit ensuite un lavage. La matrice en fer, manganèse et aluminium est alors enlevée par une lixiviation acide.

Les particules de carbures de tungstène obtenues sont grossières (jusqu'à 40 mesh) mais complètement carburées, avec moins de 0,03 % de carbone libre. Ces carbures peuvent être utilisés dans cet état pour certaines applications ou subissent des traitements de réduction de tailles pour d'autres applications.

V.2. LES DIAMANTS SYNTHETIQUES

Deux catégories de diamants sont utilisées par les fabricants d'outillages: les diamants naturels et les diamants synthétiques. Dans cette étude, pour analyser l'effet de la nature du diamant, nous avons élaboré quelques échantillons en utilisant deux types de diamants synthétiques dénommés le GRIT 16-20 et le GRIT 20-30. Dans ce qui suit, on parlera un peu des diamants utilisés dans l'industrie des outils de forage.

V.2.1. LES DIAMANTS NATURELS INDUSTRIELS

V.2.1.1. STRUCTURE DU DIAMANT

La structure cristalline du diamant est sa caractéristique la plus importante, puisque c'est cette structure qui est responsable de sa dureté, de sa forme, de son clivage et d'autres propriétés. Les trois structures cristallines majeures pour les diamants industriels sont :

- Le cube : Il est constitué de 6 faces carrées ; chaque face croise un axe cristallographique et est parallèle aux deux autres.
- L'octaèdre : Il est constitué de 8 faces triangulaires et équilatérales.
- Le dodécaèdre : Il est constitué de 12 faces en forme de losange, appelé aussi « Rhombic dodecahedron ».

Ces structures sont montrées dans la figure.16 suivante.

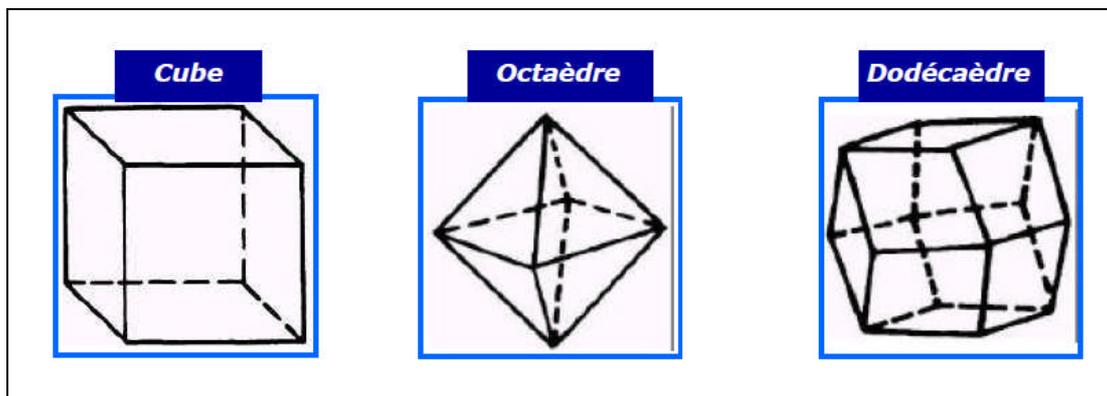


Figure.16 : Les trois structures majeures des diamants industriels [52].

V.2.1.2. CLASSIFICATION DES DIAMANTS

Des pierres de différentes structures et formes sont utilisées. Les diamants naturels proviennent des mines, des rivières ou des océans. Les diamants employés pour la fabrication des outils de forage sont des diamants industriels de très bonne qualité. Il existe plusieurs qualités de diamants industriels :

- Qualité P (Premium) : le diamant de qualité Premium est un diamant monocristallin. Les pierres sont arrondies et conviennent pour de nombreuses utilisations. Leur résistance élevée à l'abrasion et aux chocs les rend particulièrement efficaces dans les argiles cassantes et dans les formations dures et fracturées.
- Qualité S (Supérieure) : Ce diamant est monocristallin. Les pierres de qualité supérieure ont des formes plus anguleuses que les précédentes. Grâce à une meilleure résistance à l'abrasion et à l'usure, elles sont recommandées pour les formations dures et abrasives. Cependant, il faut éviter de les utiliser dans les formations fracturées et cassées car leur résistance aux chocs est plus faible que celles de qualité premium.
- Qualité M (Magnifique ou West Africain) : La qualité du diamant est également monocristallin. La pierre est claire, très brillante, et multicolore. C'est une excellente pierre pour le forage car sa structure de cristal est hautement intègre avec peu de défauts et d'inclusions. Cependant, c'est le manque de ces défauts qui lui donne le potentiel de qualité pierre précieuse et sa forte demande pour la fabrication des pointes de diamant. Le prix peut être économiquement prohibitif pour certaines applications. Il a la plus haute résistance à l'abrasion et de bonnes qualités au choc en 3 carats et dans les dimensions plus petites.
- Qualité Q (Cube) : Les couleurs vont du blanc perlé au vert pâle, avec occasionnellement des teintes grise-noire. Les diamants de forme cubique sont moins résistants aux chocs et à l'abrasion que les précédents. Ils sont très performants dans les formations tendres non abrasives, mais sont déconseillés dans les formations dures ou fracturées. Cette qualité de diamant est rarement utilisée en applications courantes.
- Qualité L (Octaèdre ou Octo) : Ce diamant à huit faces possède six pointes et peut être utilisé dans de nombreuses applications, surtout dans les argiles et les boues à l'huile. Sa couleur est la même sur tout le cube et est régulière, avec le plus souvent un gris terne ou vert couleur plâtre. Cette pierre est principalement utilisée pour des applications tendres.

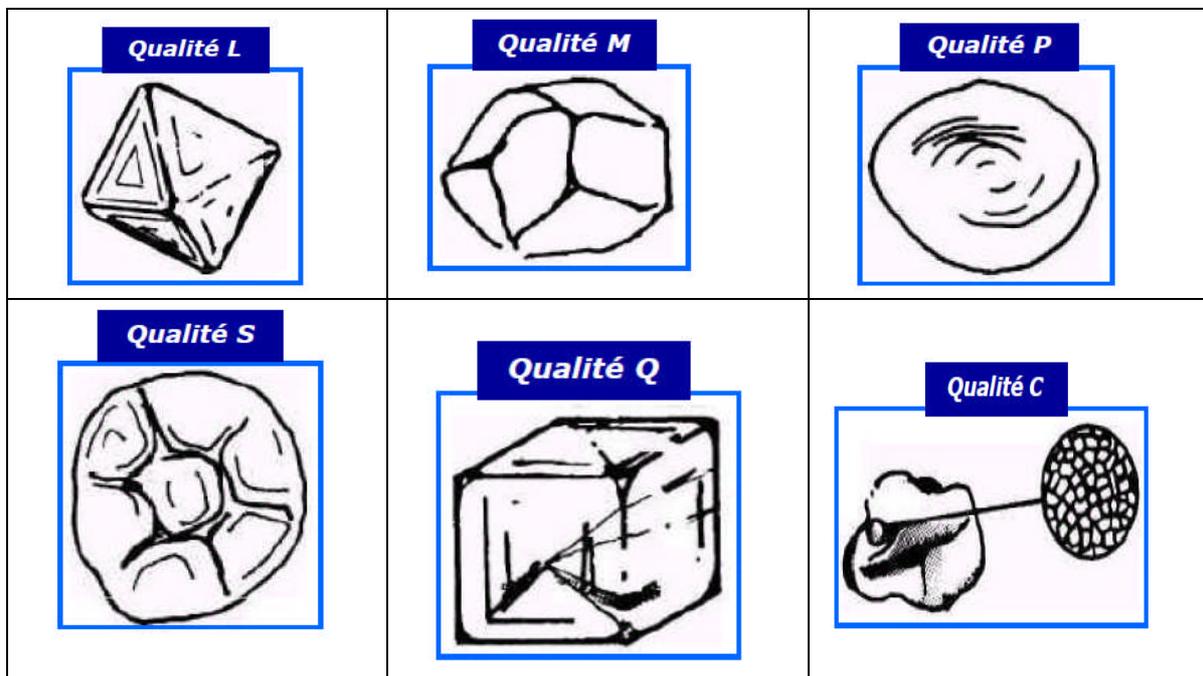
CHAPITRE V : LES MATERIAUX UTILISES

- Qualité C (Carbonado) : Contrairement aux autres diamants cités précédemment, le carbonado est une pierre polycristalline, de couleur gris-noire avec des formes irrégulières et anguleuses. Il n'a pas de structure cristalline bien définie et en particulier ne possède pas de plan de clivage. Cette structure particulière lui confère une plus grande résistance aux chocs. De ce fait, il est souvent associé avec les autres formes de diamant et placé aux endroits les plus exposés de l'outil. Les carbonados permettent d'améliorer les performances dans les formations fracturées parce que leur résistance à l'impact est la plus élevée de tous les diamants. Beaucoup d'applications historiquement forées avec les diamants carbonado, sont maintenant forées avec les outils PDC (Polystalline Diamond Compact) [52].

- Qualité G (Gage) : Ce sont des diamants de basses qualités, mais ils sont appropriés pour certaines applications. Ils sont récupérés sur des outils diamant usés ou à partir de diamants imparfaits qui ne sont pas assez résistants pour des applications de coupes. Ils sont placés dans des matrices et protégés des endommagements par impact, mais procurent aux outils une résistance à l'abrasion similaire à celle des diamants normaux.

Le tableau V récapitule les différentes classes de diamants.

Tableau V : Les différentes classes de diamants rencontrés dans l'industrie [52].



V.2.1.3. DIMENSIONS ET QUALITES DES DIAMANTS

Pour les applications en forage, les dimensions et qualités des diamants utilisés sont les suivantes :

- P (Premium): Valable dans toutes les dimensions jusqu'à 2 carats.
- S (Superior): Valable dans toutes les dimensions jusqu'à 2 carats.
- M (Magnifique): Valable dans toutes les dimensions jusqu'à 2 carats.
- Cube (Q): Valable dans la plupart des dimensions jusqu'à 2 carats.
- L (Octahedron): Valable dans la plupart des dimensions jusqu'à 2 carats.
- C (Carbonado): Valable dans toutes les dimensions jusqu'à 2 carats.
- G (Gage): Valable dans toutes les dimensions jusqu'à 2 carats.

V.2.2. LES DIAMANTS SYNTHETIQUES

En 1971, General Electric a réussi à faire la synthèse du diamant en laboratoire à partir d'un mélange de graphite, de nickel et de cobalt soumis à des conditions de pression et de température très élevées (100 000 bars et 1 500 °C). Cette découverte a permis à l'industrie des diamants de faire un énorme pas en avant. Il a fallu cependant attendre la fin des années 70 et l'avènement des matériaux polycristallins artificiels pour aboutir à une véritable révolution dans le domaine des forages pétroliers. Les diamants obtenus par synthèse sont monocristallins et minuscules. Pour cette raison, dans un deuxième temps, ils sont agglomérés pour former un ensemble polycristallin. Actuellement, deux produits polycristallins sont utilisés:

- Les PDC (Polycristalline Diamond Compact) : diamant synthétique basse température.
- Les TSP (Thermally Stable Polycristalline) : diamant synthétique haute température appelé aussi TSD ((thermally stable diamond)

Le tableau VI résume quelques propriétés des diamants synthétiques utilisés dans ce projet pratique.

CHAPITRE V : LES MATERIAUX UTILISES

Tableau VI: quelques propriétés des diamants synthétiques utilisés dans l'étude pratique.

Composition chimique	Le Carbone (C).
Les impuretés	Nickel, cobalt, fer jusqu'à 10%.
Structure cristalline	Type diamante.
Densité	$3,51524 \text{ g.cm}^{-3}$.
Dureté	7000 kg/mm^2 .
Module d'élasticité	$118,1 \times 10^3 \text{ kg/mm}^3$.

V.3. LE LIANT (OU BINDER)

Le nom commercial du liant utilisé dans l'élaboration des échantillons est le WOKA IF1 FIN. Ce matériau sert à lier les particules de la poudre de carbures de tungstène entre elles. Ce liant contient : du cobalt, du chrome et du nickel. La quantité et la manière d'ajouter ce liant à la poudre de tungstène est traité dans le chapitre suivant. Le liant d'ajout est sous forme d'une poudre à particules presque sphériques qui peuvent atteindre jusqu'à 5 à 6 mm de diamètre et de couleur argentée brillante.

V.4. LE FONDANT (BORAX)

Le decahydrate de borax (figure 17 et 18) est la forme raffinée du borate de sodium naturel. Il est composé d'oxyde borique, d'oxyde de sodium, et de l'eau. C'est un sel doux et alcalin, blanc et cristallin. Il est disponible sous forme de poudre ou sous forme granulaire. Le decahydrate de borax est une source multifonctionnelle importante de l'oxyde borique, en particulier pour les processus dans lesquels la présence simultanée du sodium est nécessaire. La capacité du decahydrate de borax de dissoudre les oxydes de métal est exploitée dans le rétablissement des métaux tels que le laiton, le cuivre et le zinc dans les laitiers ou dans les scories de fonte.

Dans notre cas on a utilisé le borax pour éviter l'oxydation des carbures de tungstène et aussi pour assurer l'infiltration du liant dans tout le volume de l'échantillon.

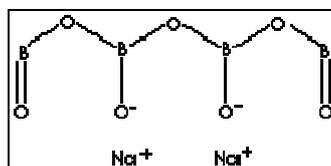


Figure 17 : Formule chimique du borax [53]



Figure 18: Forme cristalline du borax [53].

V.5. L'HUILE ORGANIQUE

Cette huile est une huile commerciale organique. Elle a été utilisée pendant la préparation des poudres pour les mettre dans les moules et pendant le mélange entre la poudre de carbure de tungstène et les diamants synthétiques. Le rôle de cette huile est de minimiser les frottements entre les particules de poudre.

V.6. LE GRAPHITE

Le graphite est utilisé pour la fabrication des moules qui servent à recevoir le mélange poudreux afin d'être fritté. Les échantillons préparés ont donc la forme de ces moules. Le graphite utilisé est un graphite pur.

CHAPITRE VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

VI.1. INTRODUCTION

Nous disposons d'une poudre de carbure de tungstène commerciale dont la composition chimique est donnée par le fournisseur. Comme étape initiale, la poudre a été caractérisée pour déterminer sa taille moyenne des particules ainsi que leur forme. Après le mélange des poudre et leur insertion dans des moules pour l'élaboration des échantillons, elles ont été comprimées sous des pressions différentes pour voir l'influence de la force de compactage sur la densité, la dureté et d'autres paramètres. Ensuite les échantillons ont été frittés pendant des temps différents pour voir l'influence du temps de frittage sur la structure et les propriétés.

En plus des variables citées ci-dessus, deux types différents de diamants synthétiques ont été utilisés afin d'en déterminer celui qui donne les meilleurs propriétés. Pour cela, la même poudre de carbures de tungstène a été utilisée puis mélangée aux diamants sus cités puis frittés aux mêmes conditions que les autres échantillons. L'objectif de cette expérience est de déterminer l'effet de la nature du diamant sur le comportement du produit fritté.

VI.2. BUT DU TRAVAIL

En sachant que la MDP est la technique par excellence pour la fabrication des outils de forage, grâce notamment à sa capacité de contrôle des variables opératoires, l'objectif de ce travail est donc la compréhension et la détermination de l'influence des variables du procédé de fabrication sur la microstructure et les propriétés de ces outils. Les variables testées sont : la force de compactage, la nature du diamant, la poudre (commercialement nommée la 129) et le temps de frittage.

VI.3. CARACTERISATION DE LA POUDRE UTILISEE

Comme première étape, il faut caractériser la poudre utilisée pour l'élaboration des échantillons. Pour cela, des échantillons représentatifs de la poudre brute ont été prélevés afin d'en déterminer la taille moyenne, la distribution de taille et sa morphologie.

VI.3.1. ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage est la méthode du prélèvement de plusieurs petits échantillons à partir de différents endroits d'une masse de poudre donnée, qui seront ensuite mélangés pour en faire un échantillon représentatif de cette poudre. Puisque les poudres utilisées sont des poudres commerciales qui sont stockées et livrées dans des fûts de 10 kg, pour cela le prélèvement d'un échantillon représentatif est nécessaire. Ainsi, à partir d'un fût dont la poudre a été bien mélangée manuellement pour l'homogénéiser, plusieurs petits échantillons ont été pris à des profondeurs différentes. Les petits échantillons ont été ensuite bien mélangés

CHAPITRE VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

pour produire l'échantillon représentatif du fût. A l'aide d'une balance électronique, une masse de 100 gr de cette poudre est pesée pour être caractérisée.

VI.3.2. CARACTERISATION DE LA TAILLE DE LA POUDRE

Pour caractériser la taille de la poudre on a utilisé la méthode de tamisage. Ce tamisage a été effectué dans une tamiseuse (figure19) qui est constitué d'une série de tamis de tailles d'ouvertures différentes. Le tableau VII montre les résultats de caractérisation après un mouvement vibratoire qui a durée environ 15 minutes, d'une masse initiale de poudre de 100 grammes. A l'issue du tamisage, cette masse est séparée en plusieurs fractions appelées refus qui sont retenus par les tamis superposés. Ces refus sont ensuite pesés par une balance de précision puis utilisés pour tracer la courbe de distribution des tailles des particules dans la masse de poudre et aussi pour calculer la taille moyenne de ces particules.



Figure 19 : la tamiseuse utilisée.

Tableau VII: résultats obtenus après tamisage.

Ouvertures des tamis (μm)	Masse des refus (gr)	Fractions massiques $X_i = \frac{m_i}{M} \times 100$ (en %)
200	05.6	05.6
160	19.1	19.1
125	09.5	09.5
80	27.1	27.1
63	13.5	13.5
40	07.6	07.6
assiette	16.4	16.4

VI.3.3. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE DE LA POUDRE

Après la caractérisation de la taille, on a caractérisé la morphologie de la poudre. Cette caractérisation a été faite par un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB utilisé était un QUANTA 600 (figure 20). Dans cette étape on a caractérisé la morphologie de la :

- poudre initiale (c'est la poudre brute avant tamisage).
- poudre retenue dans chaque tamis.
- poudre mélangée avec les diamants utilisés dans l'élaboration des échantillons.

Pour cela une préparation d'échantillons (8 échantillons) pour l'observation au MEB a été faite comme suit :

- ❖ Les portes échantillons du MEB ont été nettoyés avec une solution d'alcool.
- ❖ Ces portes échantillons ont été séchés pendant 5 min
- ❖ Sur les 8 portes échantillons on a mis une petite quantité de nitrate d'argent qui a servi comme colle.
- ❖ A l'aide d'une spatule on a déposé une quantité de chaque poudre sur le port échantillon.
- ❖ Ces poudres ont été collées sur la surface des portes échantillons grâce au nitrate d'argent utilisé.
- ❖ A l'aide d'un séchoir on a séché les échantillons pendant 20 minutes.
- ❖ Après les 20 minutes on a soufflé sur chaque échantillon pour se débarrasser du reste des particules non collées sur la surface du porte échantillon pour ne pas contaminer la chambre du MEB.

Après cette préparation l'échantillon est inséré dans la chambre du MEB.

Pour chaque poudre, plusieurs images ont été prises à des grossissements différents pour montrer les différents constituants. Ces grossissements variaient entre 40 et 15000 pour voir le maximum de détails possible.



Figure 20 : le MEB QUANTA 600 utilisé [54].

VI.4. ELABORATION DES ECHANTILLONS

VI.4.1. REALISATION DES MOULES

A l'aide du logiciel SOLID WORKS un dessin technique du moule des échantillons a été réalisé. Ce moule possède une forme de pastille d'un diamètre de 36mm et d'une épaisseur de 9mm. Le dessin technique du moule est donné dans la figure 21.

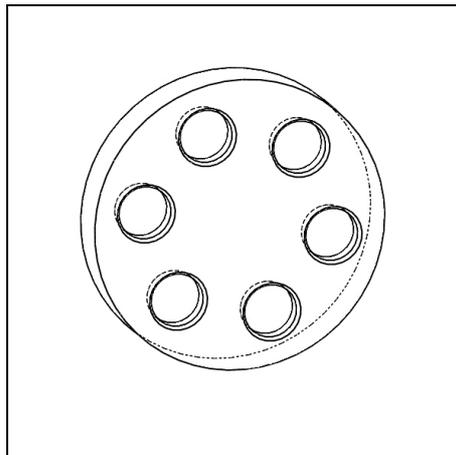


Figure 21 : dessin technique schématique du moule utilisé.

Les moules ont été fabriqués en graphite pur et réalisés à l'aide d'une fraiseuse qui se trouve à l'atelier de fraisage à ALDIM. Le moule contenait 6 échantillons. Il a été utilisé deux fois pour l'élaboration des 11 échantillons qui ont servi à cette étude.

VI.4.2. LE MELANGE DES POUDRES ET SON INSERTION DANS LES MOULES

1. Pour analyser l'effet de la pression de compactage et du temps de frittage sur la densification de la poudre de carbures de tungstène pure, une masse constante de 17 gr de cette poudre est pesée. Quelques gouttes d'une huile organique sont ensuite versées sur la poudre qui est ensuite mélangée énergiquement pour

CHAPITRE VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

imbiber toutes les particules avec cette huile dont le rôle est de minimiser les frottements. Pour les outils de forage on ajoute une goutte d'huile pour 1.5 gr de poudre sans diamants donc dans notre cas on a ajouté 25.5 gouttes.

2. Pour analyser l'effet des diamants synthétiques sur la densification et la dureté, une masse constante de 17,5 grammes (10 grammes de carbures de tungstène + 7.5 grammes de diamants synthétique) est pesée. Quelques gouttes d'huile sont alors ajoutées puis l'ensemble est mélangé énergiquement pour atteindre l'objectif cité ci-dessus. La quantité d'huile ajoutée était comme suit:

-Une goutte pour 0.5 gramme de poudre de diamant.

-Une goutte pour 1.5 gramme de poudre de carbure de tungstène.

Tout calcul fait, on ajoute alors 22 gouttes pour ce mélange.

Une fois mélangées, les poudres sont alors soigneusement placées dans le moule puis pressées d'abord à la main pour uniformiser les densités apparentes, puis finalement comprimées fortement à l'aide d'une presse.

VI.4.3. LE COMPACTAGE DES POUDRES

Après la préparation du moule et son remplissage en poudre, celle-ci est alors comprimée en utilisant plusieurs valeurs de la pression pour analyser l'influence de celle-ci sur le comportement à la densification de cette poudre.

Les comprimés sont obtenus en utilisant la technique de compactage uni axiale. La presse utilisée est montrée schématiquement dans la figure 22 ci-dessous.

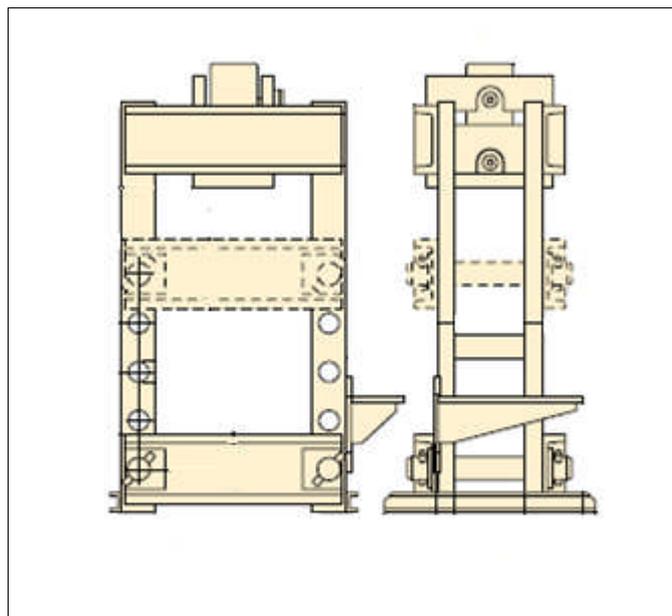


Figure 22 : schéma de la presse utilisée pour le compactage uni-axial des poudres.

CHAPITRE VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les valeurs de la force de compactage utilisées étaient : 0, 200, 400 et 600 psi.
1 psi = 0.07030696 kg. cm⁻².

Le tableau VIII montre les forces de pression appliquées sur chaque échantillon.

Tableau VIII : les forces de pression appliquées sur chaque échantillon.

Le numéro de l'échantillon	La force de pression appliquée (en psi).
1	0
2	200
3	400
4	600
5	400
6	400
7	400
8	400
9	400
10	400
11	400

VI.4.4. LE FRITTAGE DES COMPRIMES

Après le compactage des poudres, les comprimés obtenus sous forme de pastilles, sont alors prêts pour être frittés dans un four conventionnel à résistance à l'air libre. La température de frittage est constante (1180°C) pour toutes les expériences. Cette température est choisie ainsi parce qu'il a été prouvé qu'elle est idéale pour le frittage des outils de forage [55].

Avant de mettre les échantillons dans le four, une masse de 70% en poids de poudre, composée d'un liant (WOKA IF1 FIN) et de 5 gr de borax qui sert comme fondant pour produire la phase liquide, a été déposée sur les comprimés. Une autre expérience est conduite pour analyser l'influence d'une poudre commerciale (dite la 129 qui est composée de 16% de nickel et 84 % de carbures de tungstène et de granulométrie plus fine) sur la cinétique et les propriétés des produits frittés élaborés. Ainsi, 3 grammes de la poudre 129 ont été ajoutés à l'échantillon (8) comme le montre le tableau IX.

Les échantillons ont été maintenus dans le four pendant un temps constant de 10 minutes, sauf pour les échantillons 9, 10 et 11 où le temps de frittage est une variable, comme montré dans le tableau X.

Tableau IX : ajout de la poudre commerciale 129.

Le numéro de l'échantillon	Contenance de la poudre commerciale 129
7	Sans ajout de la 129
8	Avec ajout de la 129

CHAPITRE VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau X : temps de frittage des comprimés.

Le numéro de l'échantillon	Le temps de frittage (en min).
1	10
2	10
3	10
4	10
5	10
6	10
7	10
8	10
9	5
10	10
11	15

Une fois frittés, les comprimés ont été laissés se refroidir pendant 1 heure à l'air libre puis extraits du moule. Finalement, ils ont été débarrassés de la couche de graphite, et de l'excès de borax et du liant sur leurs surfaces extérieures, par un meulage.

Le tableau XI récapitule toutes les expériences réalisées avec les différentes constantes et variables utilisées.

Tableau XI : récapitulation des expériences réalisées

Numéro de la série d'échantillons	Variable étudiée	constantes	Numéro de l'échantillon	Valeur de la variable
1	Force de compactage P_c	$t_{\text{frittage}} = 10 \text{ min}$ $T_{\text{frittage}} = 1180^\circ\text{C}$	1	0 psi
			2	200 psi
			3	400 psi
			4	600 psi
2	Type de diamant	$t_{\text{frittage}} = 10 \text{ min}$ $T_{\text{frittage}} = 1180^\circ\text{C}$ $P_c = 400 \text{ psi}$	5	GRIT 20-30
			6	GRIT 16-20
3	Influence de la poudre 129	$t_{\text{frittage}} = 10 \text{ min}$ $T_{\text{frittage}} = 1180^\circ\text{C}$ $P_c = 400 \text{ psi}$	7	Sans poudre 129
			8	Avec poudre 129
4	Temps de frittage t_{frittage}	$T_{\text{frittage}} = 1180^\circ\text{C}$ $P_c = 400 \text{ psi}$	9	5 min
			10	10 min
			11	15 min

VI.5. L'ENROBAGE

Pour faciliter la manipulation durant les opérations de préparation métallographiques, les échantillons ont été enrobés à froid avec de la résine.

VI.6. DECOUPAGE DES ECHANTILLONS

Afin d'effectuer des mesures de dureté et d'observations microscopiques sur l'épaisseur des échantillons, ceux-ci ont été découpés transversalement. Ce découpage a été réalisé à l'air d'une tronçonneuse à disque abrasif. Pendant la rotation du disque abrasif (sans lubrification), l'échantillon se chauffe localement provoquant la déliaison des carbures de tungstènes facilitant ainsi la découpe. Par ailleurs, il faut mentionner ici qu'il a été impossible de couper les échantillons contenant des diamants synthétiques même en utilisant la technique d'électroérosion, ce qui dénote de leur grande dureté et de leur grande résistance à l'usure. En effet les diamants synthétiques ne sont pas conducteurs de l'électricité, d'où l'impossibilité de produire un arc électrique entre l'échantillon et le fil conducteur. L'arc électrique étant à la base du principe du découpage par électroérosion

Le découpage par électroérosion au moyen d'un fil d'électrode, a été mis au point et appliqué sur des machines industrielles. La figure 23 illustre le principe de ce procédé. C'est une technique complémentaire du procédé d'usinage par électroérosion par défonçage (ou électroérosion avec électrode). Pour certains types d'applications, elle utilise également des tiges ou des tubes comme électrode pour enlever de la matière. Les machines de découpage par électroérosion avec électrode - fil travaillent en utilisant une électrode constituée par un fil métallique tendu entre deux guides et renouvelé pendant le découpage par un défilement continu. Le fil neuf se déroule d'une bobine magasin et le fil utilisé s'enroule sur une bobine réceptrice.

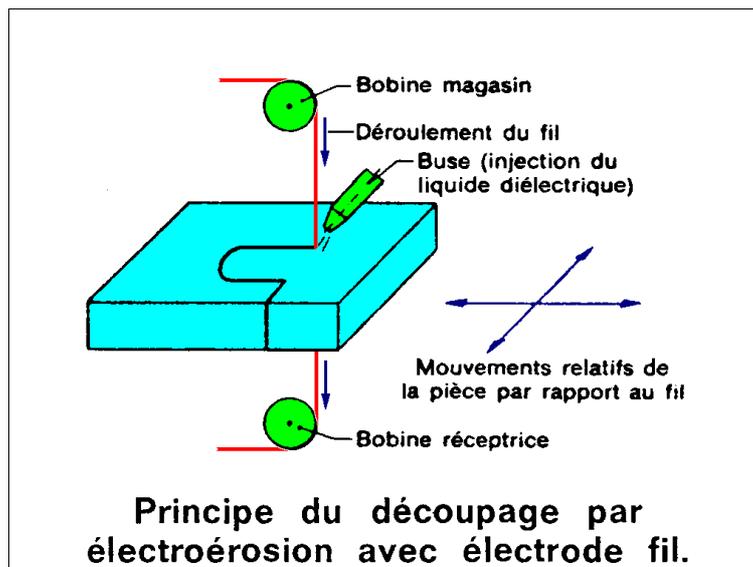


Figure 23 : principe du découpage par électroérosion avec fil.

VI.7. LE POLISSAGE

Afin de rendre la surface plane, brillante et ne présentant aucune rayure susceptible de gêner l'observation microscopique, un polissage a été effectué dans l'ordre suivant :

- ❖ Polissage grossier avec un disque diamanté.
- ❖ Polissage grossier avec papier abrasif : 120, 200, 400, 800 et 1200.
- ❖ Une finition sur un feutre à l'aide d'une suspension d'alumine de 1 et 0,3 micron.

VI.8. MESURE DE LA DURETE

La dureté caractérise la résistance à la déformation et à l'usure. Les valeurs obtenues permettent certains classements des métaux. L'essai de dureté est simple et peu destructif.

L'essai consiste à enfoncer un pénétrateur dans le métal à tester. La charge est constante. Le pénétrateur laisse une empreinte dont les dimensions sont caractéristiques de la valeur de cette dureté. Deux duromètres différents ont été utilisés pour s'assurer de la précision des mesures faites. L'un à affichage digital (chez ALDIM) l'autre à affichage sur cadran (EMP). Environ 20 tests ont été faites pour chaque mesure. La moyenne des 20 tests donne la valeur finale de la mesure de dureté. La mesure de la dureté a été prise sur:

- La surface extérieure des échantillons.
- La section transversale des échantillons.

VI.9. MESURE DE LA POROSITE

La mesure de la porosité a été réalisée par la technique du comptage ponctuel. Le principe consiste à placer une grille transparente de 100 noeuds sur un écran de télévision sur lequel est projetée la structure dont on veut mesurer l'élément structural. Une fois la structure est projetée sur l'écran au moyen d'un microscope optique (analyse d'image), il suffit alors de compter le nombre de coïncidence de l'élément structural d'intérêt (ici la porosité), et le résultat est obtenu immédiatement à la fin du comptage. Plusieurs mesures ont été faites sur plusieurs plages dont la moyenne constitue la valeur finale de la mesure. Cette méthode permet de savoir le pourcentage de la porosité qui est utilisé pour calculer la densité du comprimé.

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VII.1. INTRODUCTION

Dans ce projet de fin d'étude, il s'agit d'étudier l'influence des variables expérimentales sur la cinétique du frittage d'une poudre de carbure de tungstène enrichie avec des diamants synthétiques. Ces variables sont : la pression de compactage, le temps de frittage, le type de diamant, et la nuance de la poudre d'ajout (ajout de la poudre commerciale dite la 129). Les paramètres de mesure après frittage sont : le taux de porosité et la dureté. Vu les conditions de travail de ces alliages qui sont très utilisés dans le forage des puits de pétrole, la dureté ainsi que la résistance à l'usure sont des propriétés d'une extrême importance qui doivent être bien contrôlées. Pour cela on effectue la série d'essais expérimentaux suivants:

1. Dans la première série d'essais, il s'agit de fritter uniquement la poudre de carbures de tungstène. La température et le temps de frittage sont maintenus constant respectivement à 1180 °C et 10 minutes. Ici la variable expérimentale est la pression de compactage dont les valeurs utilisées sont : 0 ; 200 ; 400 et 600 psi.
2. Dans la deuxième série d'essais, la variable expérimentale est le type du diamant synthétique ajouté. Ces diamants sont de deux types qui sont : le GRIT 16-20 et le GRIT 20-30. Les autres variables sont restées fixes.
3. Dans la troisième série d'essais, la variable expérimentale est l'ajout d'une poudre commerciale (dite la 129) à la matrice (poudre mère) tandis que les autres paramètres sont maintenus fixes.
4. Dans la quatrième série d'essai, la variable expérimentale est le temps de frittage dont les valeurs utilisées sont 5 ; 10 et 15 minutes. Les autres variables sont maintenues fixes

VII.2. CARACTERISATION DE LA TAILLE DES PARTICULES

DE POUDRE PAR TAMISAGE

Il est connu que dans tout travail de manipulation des poudres, la première étape à faire est de caractériser cette poudre du point de vue taille et forme des particules. Le tamisage est la technique la plus simple pour calculer la taille moyenne des particules. Pour cela on a fait un échantillonnage de la poudre et on a pris une masse $M=100$ gr de la poudre. Cette masse M a été pesée avec précision à l'aide d'une balance électronique puis tamisée pendant 15 min. Les résultats de tamisage sont montrés dans le tableau VII. Ces résultats sont ensuite utilisés pour calculer les fractions massiques selon la relation suivante:

$$X_i = \frac{m_i}{M} \times 100 \quad (7)$$

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Où,

X_i : La fraction massique de chaque refus.

m_i : La masse de chaque refus.

M : La masse totale de la poudre à caractérisée ($M = 100$ grs).

Tous les calculs sont présentés dans le tableau VII du chapitre VI. Les résultats de ces calculs sont ensuite utilisés pour calculer la taille moyenne des particules de poudre utilisée dans les différentes expériences réalisées dans ce projet en utilisant l'équation suivante :

$$\Phi_{\text{moy}} = 0_1 X_1 + \frac{0_1 + 0_2}{2} X_2 + \frac{0_2 + 0_3}{2} X_3 + \frac{0_3 + 0_4}{2} X_4 + \frac{0_4 + 0_5}{2} X_5 + \frac{0_5 + 0_6}{2} X_6 + \frac{0_6}{2} X_7 \quad (8')$$

Où,

Φ_{moy} : La taille moyenne des particules (en μm).

0_i : Les ouvertures des tamis utilisés (en μm).

x_i : Les fractions massiques correspondantes (en %).

Après calcul on a obtenu : $\Phi_{\text{moy}} = 103.73\mu\text{m} \approx 104\mu\text{m}$.

Toujours en utilisant les mêmes résultats du tableau VII, on trace maintenant la courbe de distribution de taille des particules dans cette poudre de carbure de tungstène. Cette courbe est montrée dans la figure 24 ci-dessous.

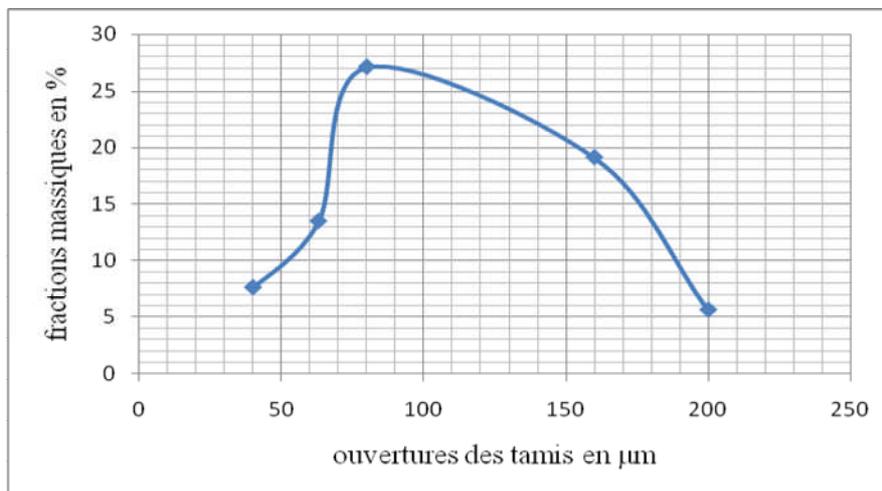


Figure 24 : graphe de distribution de taille.

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

En théorie, une courbe de distribution de taille a la forme d'une cloche. Mais la courbe pratique obtenue n'est pas une cloche parfaite, ce qui est probablement due à un temps insuffisant de tamisage ainsi qu'au phénomène d'agglomération des particules (surtout les plus fines) qui fausse souvent les résultats de tamisage. Cependant, on remarque tout de même à partir de cette courbe que les particules de taille comprise entre 80 et 100 μm , sont majoritaires. Les particules fines et grossières sont minoritaires, ce qui est conforme aux matériaux sous forme pulvérulente. En plus, le caractère hétérogène de la poudre qui est un mélange de carbures de tungstène de nickel et de carbone libre n'est pas aussi pour faciliter une séparation simple des particules par tamisage. En effet, l'interaction entre les particules de différentes nuances peut empêcher un écoulement normal des différentes particules de ce mélange. Le nickel et le carbone libre ont des tailles moyennes respectivement égales à 80 et 63 μm .

Remarque : après le tamisage on s'est rendu compte qu'il y avait une perte en masse de 1.2 grammes. Cette perte a eu lieu pendant la pesée et pendant le tamisage.

VII.3. CARACTERISATION DE LA FORME DES PARTICULES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Pour caractériser la forme des particules, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage. Ainsi, plusieurs photos MEB ont été prises dans le mélange avant tamisage ainsi que des photos dans chaque refus après tamisage pour voir la différence de forme entre les particules fines et grossières. La figure 25 représente une image de la poudre brute avant tamisage. Ici on remarque la présence de trois formes de particules:

1. Des particules de forme polygonale qui ont une grande taille comparée aux autres particules. Ces particules sont majoritaires dans la poudre. Leur forme est montrée dans la figure 26.
2. Des particules sous forme agglomérée. Ces particules sont tellement fines qu'elles s'agglomèrent facilement par attractions mutuelles. Elles représentent les particules de carbures de tungstène très fines, comme montré dans la figure 27.
3. Des particules de formes presque sphériques qui représentent les éléments d'addition essentiellement le nickel. Celles-ci sont montrées dans la figure 28.

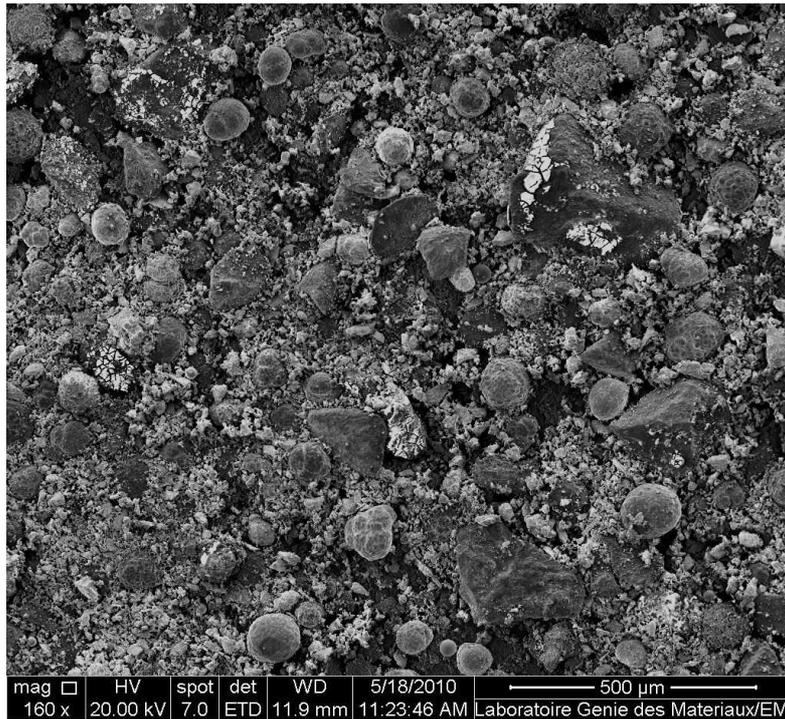


Figure 25 : image prise par MEB de la poudre avant tamisage.

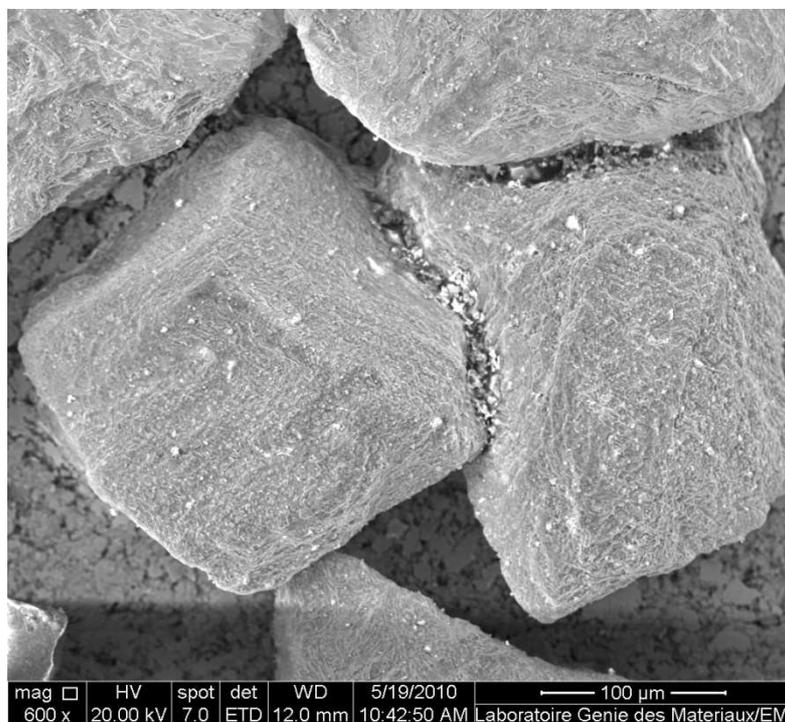


Figure 26 : Image MEB des particules grossières de forme polygonale.

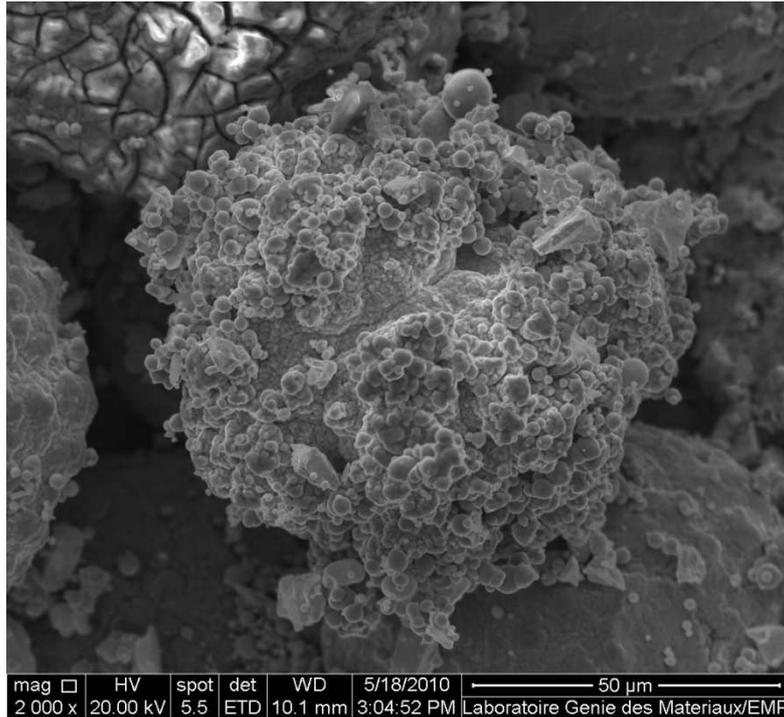


Figure 27 : Image MEB des particules fines sous forme agglomérée.

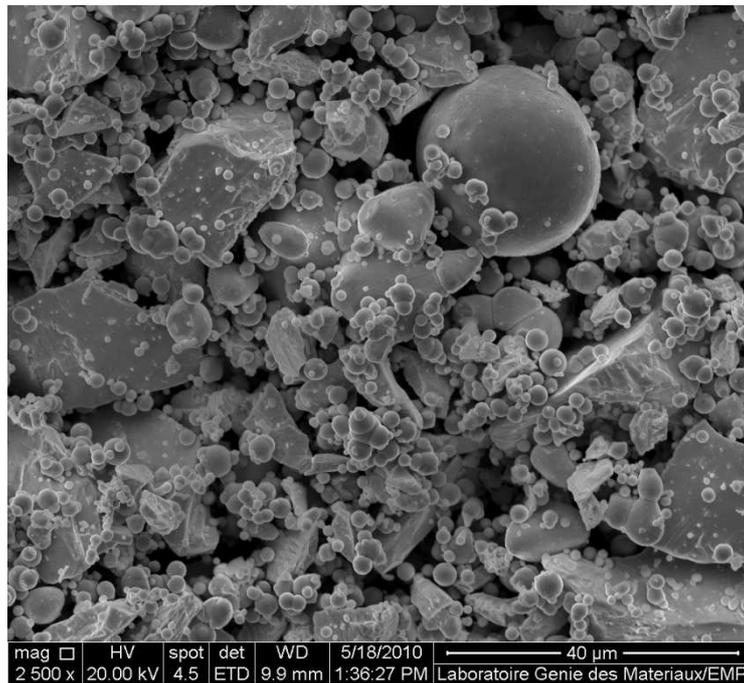


Figure 28 : Image MEB des particules de nickel de forme sphérique.

Après tamisage on a pris des images de la poudre retenue dans chaque tamis pour voir la forme des particules de ces poudres. Ci-dessous, on montre les images MEB des différentes formes de ces particules.

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1. la poudre retenue dans l'assiette (moins de $40\mu\text{m}$) : Ces particules ont les trois formes : polygonale, agglomérée et sphérique .Comme montré dans la figure 29.

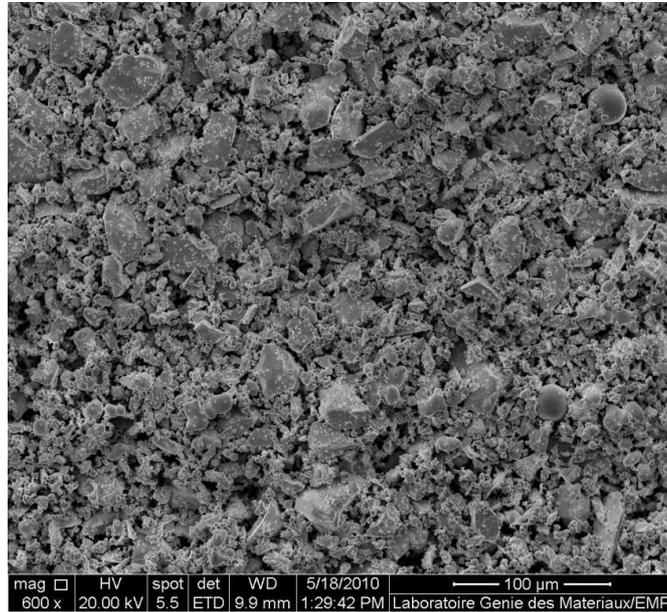


Figure 29 : Image MEB de la poudre retenue dans l'assiette ($< 40\mu\text{m}$).

2. La poudre retenue dans le premier tamis (moins de $63\mu\text{m}$) : Les trois formes de particules existent toujours. La figure 30 montre clairement ces trois formes.



Figure 30 : Image MEB de la poudre retenue dans le premier tamis ($< 60\mu\text{m}$).

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3. La poudre retenue dans le deuxième tamis (moins de $80\mu\text{m}$) : Ici juste les particules de forme agglomérée et polygonale sont retenue. Donc juste les particules de carbure de tungstène. Cela est montré dans la figure 31.

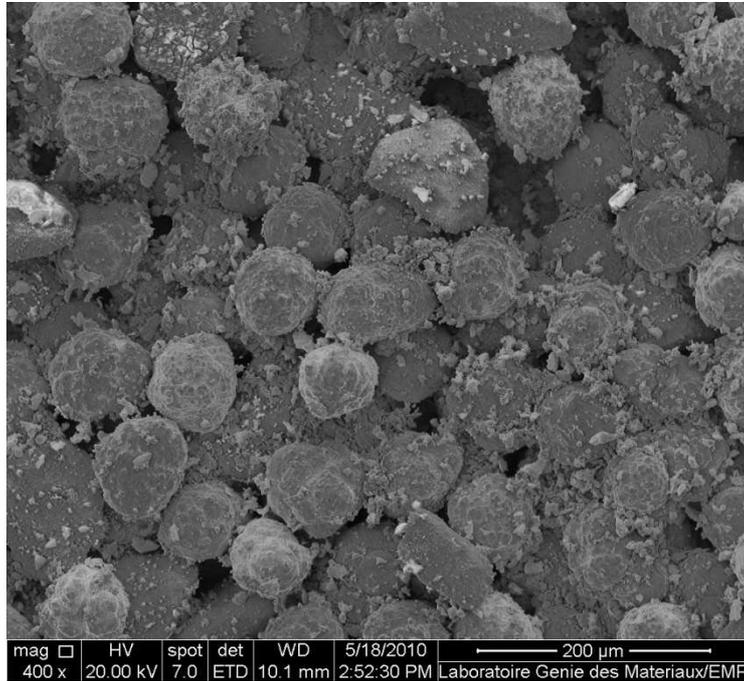


Figure 31 : Image MEB de la poudre retenue dans le deuxième tamis ($< 80\mu\text{m}$).

4. La poudre retenue dans le troisième tamis (moins de $125\mu\text{m}$) : Ici juste les particules de forme agglomérée et polygonale sont retenue. Donc juste les particules de carbure de tungstène. Cela est montré dans la figure 32.



Figure 32 : Image MEB de la poudre retenue dans le troisième tamis ($< 125\mu\text{m}$).

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

5. La poudre retenue dans le quatrième tamis (moins de $160\mu\text{m}$) : Ici on voit juste les particules de forme polygonale assez grossières. Celles-ci sont montrées dans la figure 33.

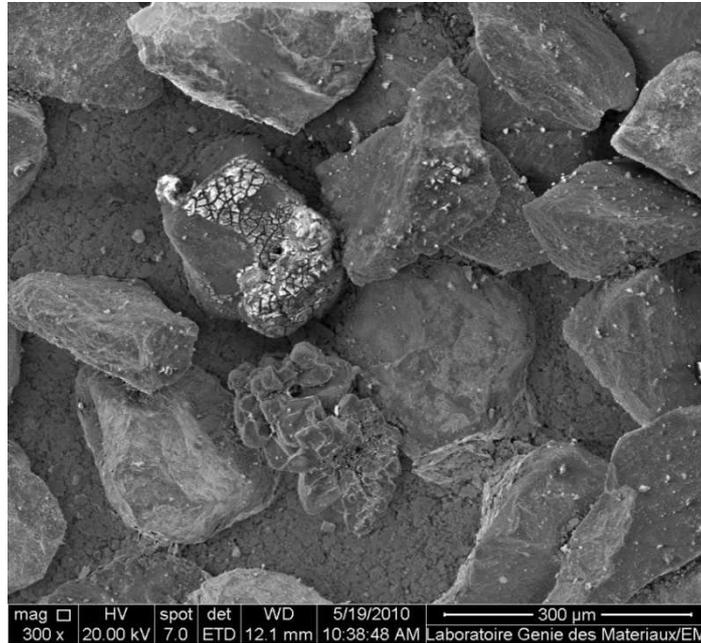


Figure 33 : Image MEB de la poudre retenue dans le quatrième tamis ($< 160\mu\text{m}$).

6. La poudre retenue dans le cinquième tamis (moins de $200\mu\text{m}$) : Ici aussi on ne voit que les particules de forme polygonale plus grandes que les précédentes. Elles sont montrées dans la figure 34.

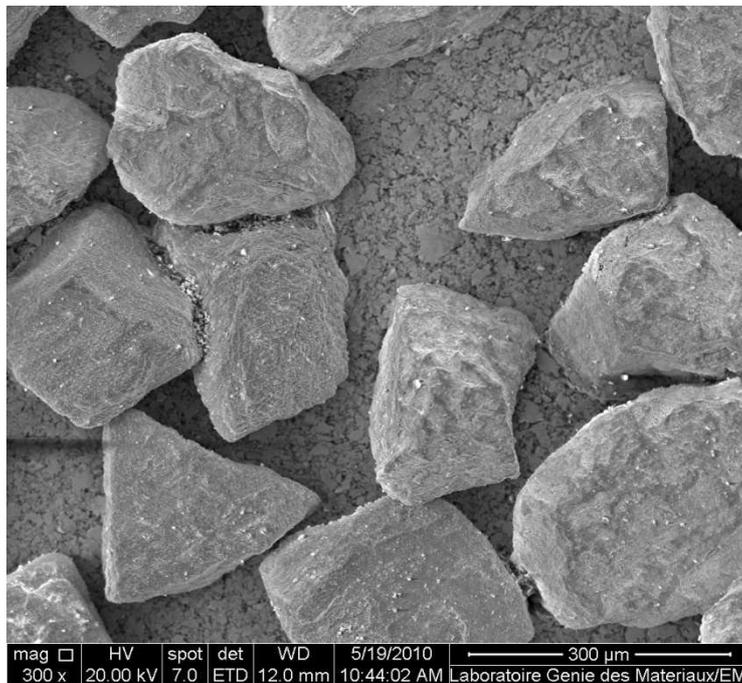


Figure 34 : Image MEB de la poudre retenue dans le quatrième tamis ($< 200\mu\text{m}$).

VII.4. RESULTATS PRELIMINAIRES DE FRITTAGE

Avant d'entamer la discussion propre des résultats, il faut d'abord faire les remarques suivantes.

1. Le découpage par le procédé d'électroérosion des échantillons (5 et 6) n'a pas été possible à cause des diamants synthétique présents dans ces échantillons, qui sont isolants ce qui veut dire qu'il n'y avait pas de passage de courant électrique. On a remarqué un enlèvement de matière de moins d'un millimètre, puis ensuite l'érosion s'est arrêtée quand le fil de découpage a rencontré le premier diamant synthétique dans l'échantillon.
2. Après avoir coupé transversalement les échantillons à l'aide d'une tronçonneuse à disque, on a remarqué la présence de fissures qui ne sont pas visibles sur la surface extérieure des échantillons. Ces fissures peuvent atteindre parfois 1 mm de largeur et 10 mm de longueur. Ces fissures ne sont présentes que dans les échantillons 2 ; 10 et 11. Elles prennent origine à partir de 9 mm de la face inférieure de ces échantillons. Cependant, ces fissures ne sont pas considérées comme des défauts structuraux, vu qu'elles sont présentes hors de la matrice de carbure de tungstène. En fait ces fissures sont présentes dans l'interface entre la matrice mère en carbure de tungstène et la phase représentant le liant en excès (composée du fondant et du borax). Ce liant n'a pas été comprimé mais juste déposé sur les comprimés avant le frittage. La différence des coefficients de dilatation entre la matrice et le liant peut être la cause de ces fissures qui se produisent durant le refroidissement. Cependant, un refroidissement dans le four peut réduire le gradient de température et donc empêcher la formation de ces fissures. Les figures 35 et 36 montrent les photomicrographies optiques montrant ces fissures dans les échantillons 2 et 10 respectivement.

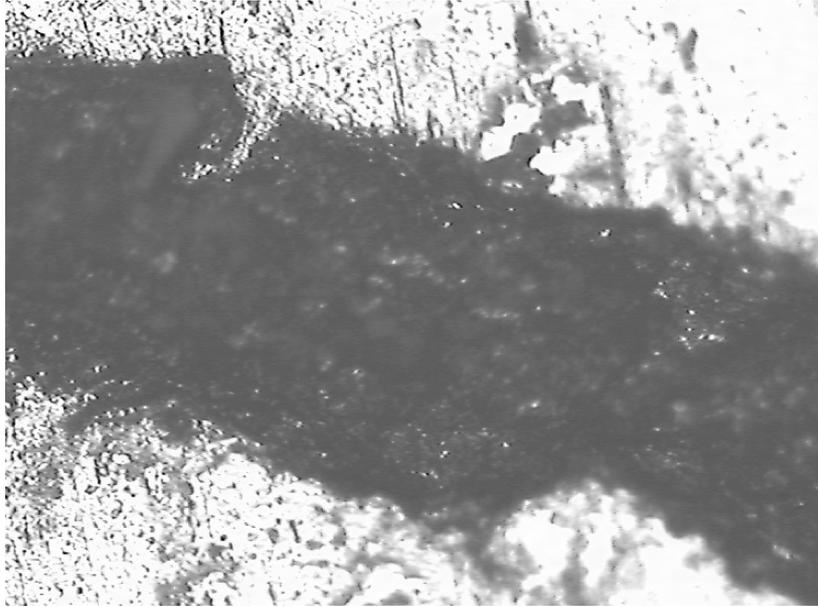


Figure 35 : Photomicrographie optique montrant la présence de fissure dans l'échantillon 2, fritté à 1180 °C pendant 15 minutes. G = 100.

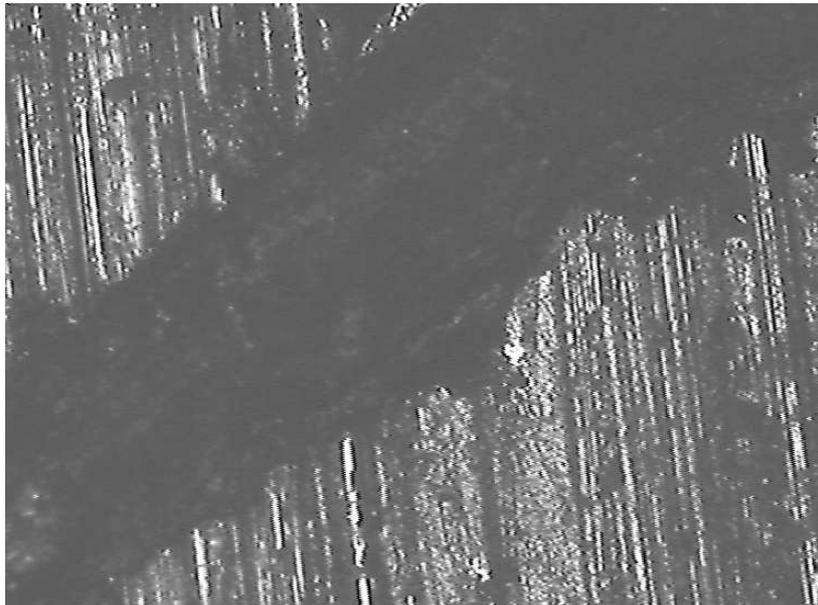


Figure 36 : Photomicrographie optique montrant la présence de fissure dans l'échantillon 10, fritté à 1180 °C pendant 10 minutes. G = 100.

VII.5. EFFET DE LA PRESSION DE COMPACTAGE SUR LA POROSITE

Après le découpage des échantillons et leur polissage par la méthode normale au papier abrasif puis au feutre, il a été procédé à la mesure de la fraction volumique de la porosité en utilisant la méthode du comptage ponctuel. Le tableau ci-dessous résume les résultats de mesure pour les quatre valeurs de la pression de compactage utilisées.

Tableau XII : influence de la pression de compactage sur la porosité.

Force de compactage (en psi)	0	200	400	600
porosité (en %)	11.6	7.6	6.2	2.6

Après l'obtention de ces résultats on a tracé la variation de la porosité en fonction de la pression de compactage comme montré dans la figure 37.

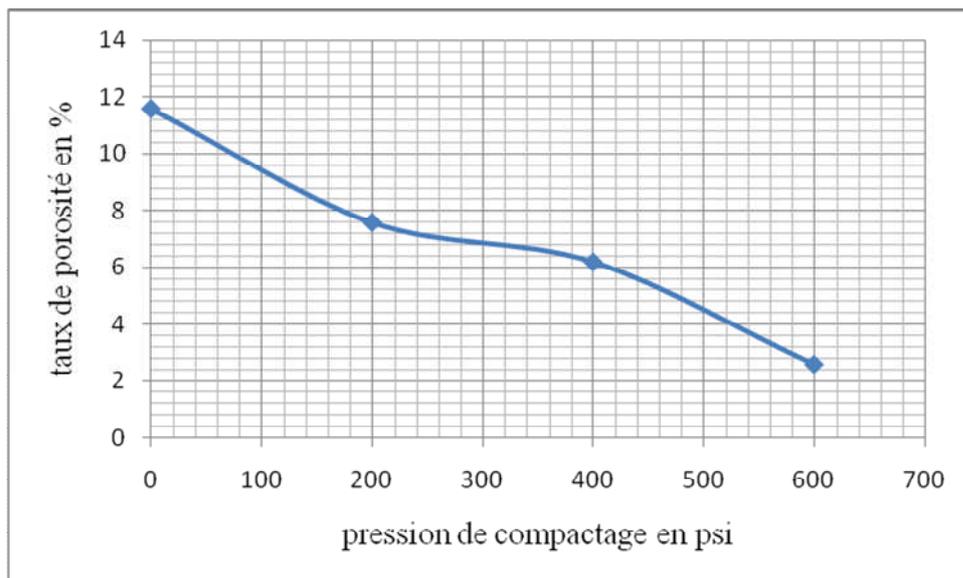


Figure 37: variation de la porosité en fonction de la pression de compactage.

D'après le graphe et les images prises par microscope optique, on remarque que le taux de porosité diminue en augmentant la pression de compactage. A une pression de compactage de 0 psi et avec un frittage pendant 10 minutes à 1180°C la porosité est maximale. Cette porosité diminue jusqu'à ce qu'elle devienne minimale à une pression de compactage de 600 psi et avec un frittage pendant 10 minutes à 1180°C. Cette pression de compactage a comme rôle de détruire les ponts interparticules et rapprocher les particules de poudre entre elles avant qu'elles subissent un frittage où la poudre va se consolider davantage.

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

En pratique on ne pouvait pas aller au dessus de 600 psi car le moule en graphite se casse juste à cette valeur de pression. Les micrographies ci-dessous (figures : 38 ,39 ,40 et 41) montrent l'évolution de la porosité en fonction de la pression de compactage utilisée.

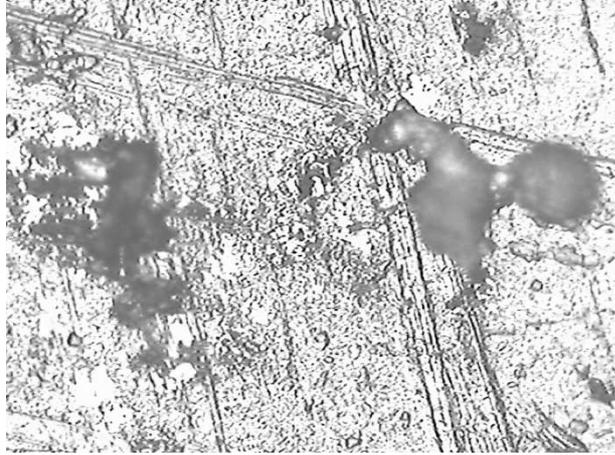


Figure 38: Micrographie optique de l'échantillon fritté à l'état libre. $G = 200$.

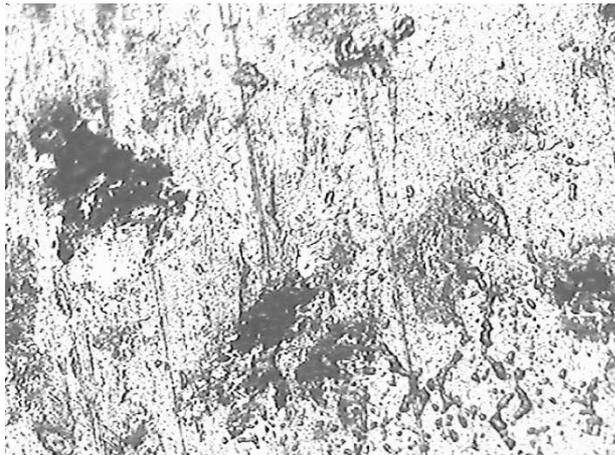


Figure 39 : Micrographie optique de l'échantillon fritté après compactage à 200 psi .

$G = 200$.

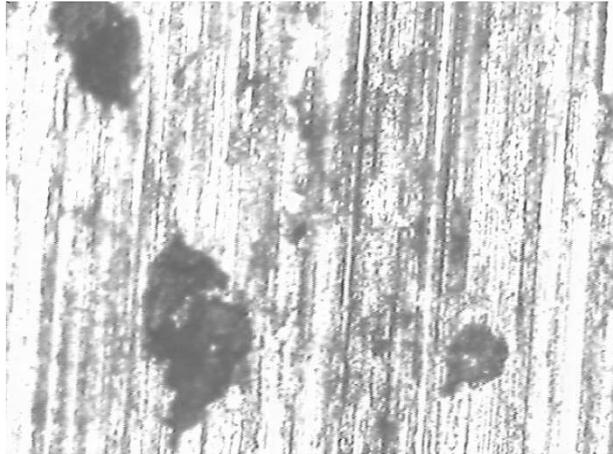


Figure 40: Micrographie optique de l'échantillon fritté après compactage à 400 psi . G =200.



Figure 41: Micrographie optique de l'échantillon fritté après compactage à 600 psi . G = 200.

VII.6. EFFET DE LA NUANCE (AJOUT DE LA POUDRE COMMERCIALE 129) SUR LA POROSITE

La poudre commerciale 129 est une poudre de carbure de tungstène de granulométrie plus petite. Elle contient 16 % de Ni et 84 % de WC. 3 grammes de cette poudre sont ajoutés après compactage et juste avant le frittage sur la surface des échantillons. Une expérience a été menée pour révéler l'effet de cette poudre sur la densification. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau XIII ci-dessous.

Tableau XIII : influence de la poudre commerciale (la 129) sur la porosité.

masse de la poudre ajoutée (en gr)	0	3
porosité (en %)	7.5	6.0

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

La figure 42 montre la différence dans le taux de porosité entre les deux échantillons 7 et 8.

D'après le tableau et la figure 42, on remarque que l'ajout de la poudre commerciale 129 entraîne une diminution dans le taux de porosité cela est dû à la granulométrie de cette poudre et à sa composition chimique. Les particules de cette poudre sont petites et facilement insérées entre les particules de la matrices ce qui diminue le taux de porosité, en plus de ça on a aussi la présence du nickel qui joue aussi un rôle de catalyseur pour souder les particules et diminuer le taux de porosité.

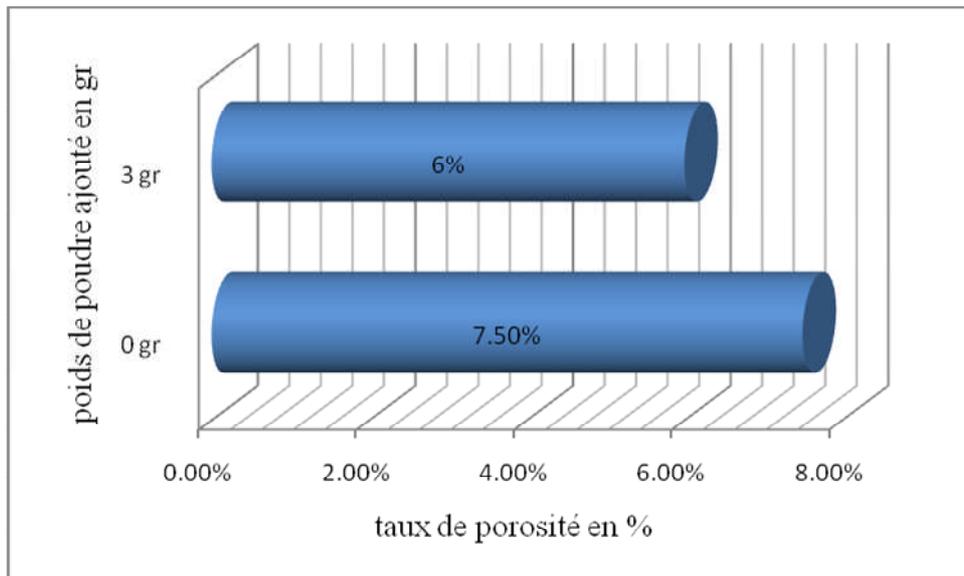


Figure 42 : Influence de la poudre 129 sur la porosité après frittage à 1180 °C pendant 10 minutes.

Les figures 43 et 44 ci-dessous montrent l'influence de cette poudre (la 129) sur la porosité.



Figure 43: Photomicrographie optique montrant le taux de porosité dans les carbures de tungstène sans ajout de la 129. G = 200.

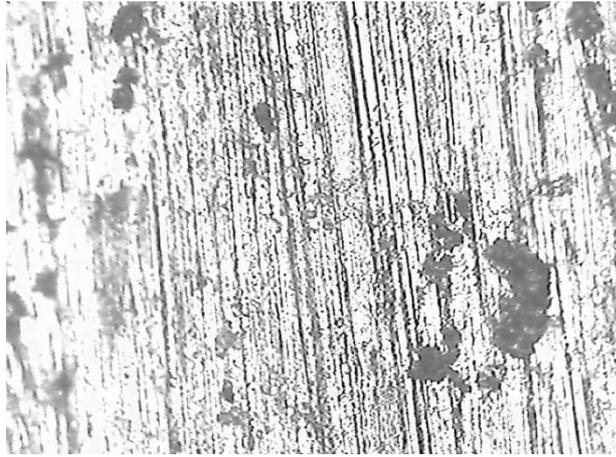


Figure 44: Photomicrographie optique montrant le taux de porosité dans les carbures de tungstène avec ajout de 3 gr de la 129. G =200.

VII.7. EFFET DU TEMPS DE FRITTAGE SUR LA POROSITE

Le frittage est un phénomène diffusionnel qui est thermiquement activé et qui se produit dans un temps donné. Pour comprendre ce phénomène, trois expériences ont été réalisées en faisant maintenir des échantillons à 1180 °C pendant 5 ; 10 et 15 minutes. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Tableau XIV : influence du temps de frittage sur la porosité.

Temps de frittage (en minute)	5	10	15
porosité (en %)	12.2	6.0	5.4

En utilisant les résultats du tableau ci-dessus, on trace la courbe de variation de la porosité comme fonction du temps de frittage. Cette courbe est montrée dans la figure 45 ci-dessous.

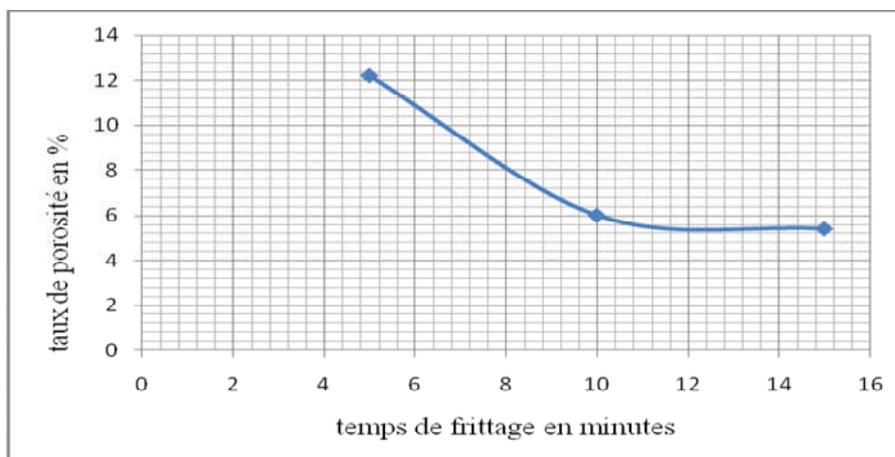


Figure 45: variation de la porosité en fonction du temps de frittage.

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

D'après le graphe on remarque qu'à une température fixe (1180 °C) l'augmentation du temps de frittage entraîne une diminution de la porosité. Ce comportement est tout à fait normal, car dans la transformation TTT dont le frittage est une partie intégrante, la diffusion est strictement dépendante du temps. Dans notre cas, la cinétique de frittage implique une diffusion d'atomes entre toutes les particules qui se touchent. En frittant à 1180 °C, le taux de porosité atteint 12.2 % après 5 minutes de frittage. En doublant le temps de frittage le taux de frittage décroît de plus de 50% et atteint 6 %. En triplant le temps de frittage le taux de frittage descend jusqu'à 5.4 %. Cela veut dire que le frittage de ce type de poudre est relativement facile et la consolidation presque totale de la poudre est rapidement atteinte en augmentant le temps de frittage. En effet, ce frittage est un frittage en phase liquide dont le temps favorise le mouillage des particules de carbure de tungstène en métal liquide du fondant. Plus le temps de maintien est long, plus la phase liquide envahit par gravité les particules de WC provoquant ainsi leur soudure.

Les figures 46,47 et 48 montrent les micrographies optiques des échantillons frittés pendant 5,10 et 15 minutes.

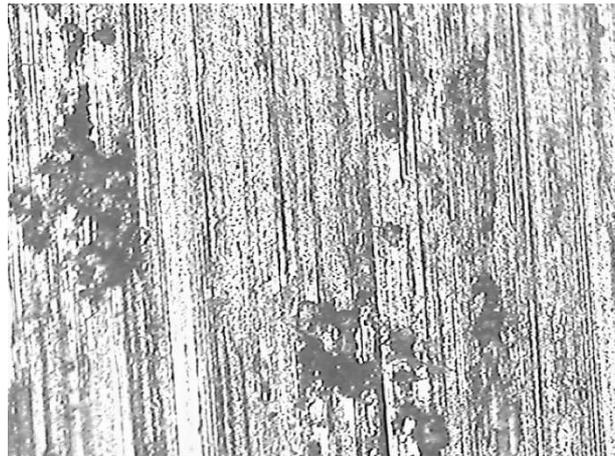


Figure 46 : Photomicrographie optique après frittage à 1180 °C pendant 5 minutes.

G = 200.



Figure 47 : Photomicrographie optique après frittage à 1180 °C pendant 10 minutes.

G = 200.



Figure 48 : Photomicrographie optique après frittage à 1180 °C pendant 15 minutes.

G = 200.

Il est clair d'après les photos que les pores sont complètement déconnectés les uns des autres et le phénomène de sphéroïdisation des pores commence à partir de 5 minutes de frittage.

VII.8. EFFET DE LA PRESSION DE COMPACTAGE SUR LA DURETE

La propriété la plus importante d'un outil de forage est sa dureté. Celle-ci a été mesurée en utilisant deux duromètres différents. L'un à affichage digital de type EQUOTIP, l'autre conventionnel à cadran. La double mesure de la dureté est destinée à assurer la précision et l'exactitude des résultats de mesure. Pour minimiser l'erreur, plusieurs mesures ont été faites sur des plages différentes dont la moyenne représente la valeur réelle de la dureté de l'échantillon fritté. Cette dureté Vickers est mesurée

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

sur la section transversale de l'échantillon ; celle qui est exposée à l'usure pendant le forage des puits. Les résultats sont donnés dans le tableau XV.

Tableau XV : influence de la pression de compactage sur la dureté.

Force de compactage (en psi)	0	200	400	600
Dureté (Hv)	405.55	411.80	439.35	465.70

Après l'obtention de ces résultats on trace alors le graphe de la dureté en fonction de la pression de compactage comme montré dans la figure 49.

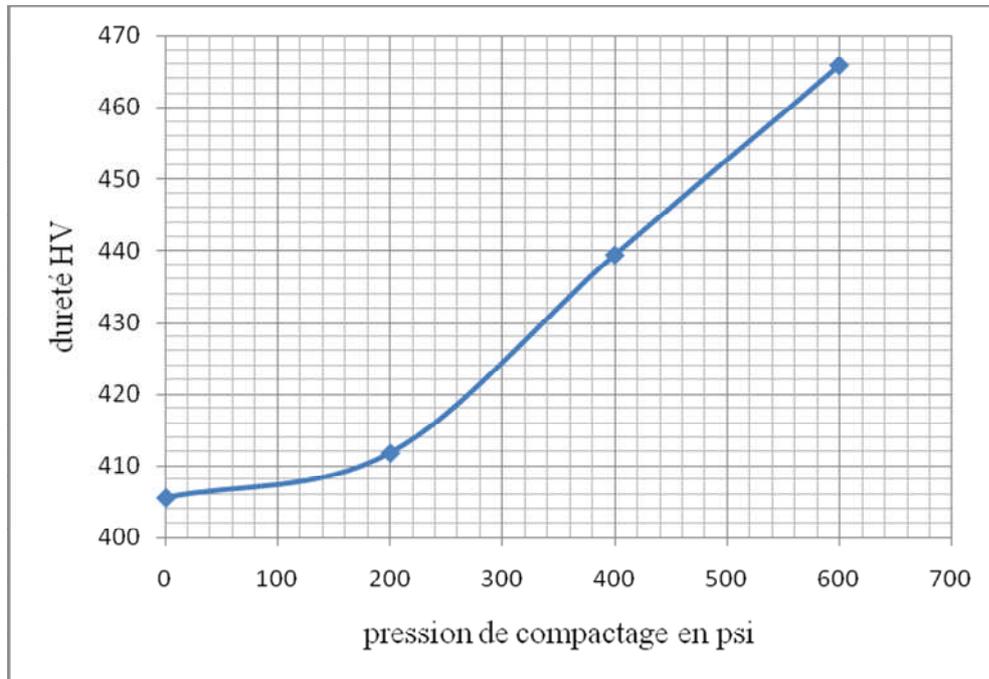


Figure 49 : variation de la dureté en fonction de la pression de compactage.

Comme première constatation, on voit bien que ces valeurs de dureté sont loin des valeurs théoriques de la dureté des carbures de tungstène. Cela peut être expliqué en premier lieu par la présence des pores qui est due essentiellement à la valeur faible de la pression de compactage et à la présence de la phase liquide dont la matrice est relativement ductile.

D'après le graphe aussi, on voit que la dureté croît en augmentant la pression de compactage. Cette augmentation de la dureté est expliquée par l'application d'une pression de compactage sur les comprimés avant frittage qui conduit à la réduction de la porosité et au soudage des particules de poudre entre elles. Cette soudure devient plus importante en augmentant la pression de compactage. L'effet de cette soudure peut être constaté dans les deux cas suivants:

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1. Cas du frittage libre sans compactage préalable de la poudre (0psi). Hv = 405
2. Cas du frittage après compactage de la poudre à pression maximale (600 psi). Hv = 466.

Soit une augmentation de près de 60 unités par rapport à la poudre non comprimée préalablement avant frittage.

VII.9. EFFET DE LA NUANCE (AJOUT DE LA POUDRE COMMERCIALE 129) SUR LA DURETE

L'ajout de 3% d'une poudre fine à base de nickel à une matrice en carbure de tungstène provoque une légère hausse de la dureté. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XVI. Ces résultats sont exploités pour dessiner les diagrammes de dureté montrés dans la figure 50.

Tableau XVI : influence de la poudre commerciale (la 129) sur la porosité.

masse de la poudre ajoutée (en gr)	0	3
Dureté (Hv)	408.05	420.70

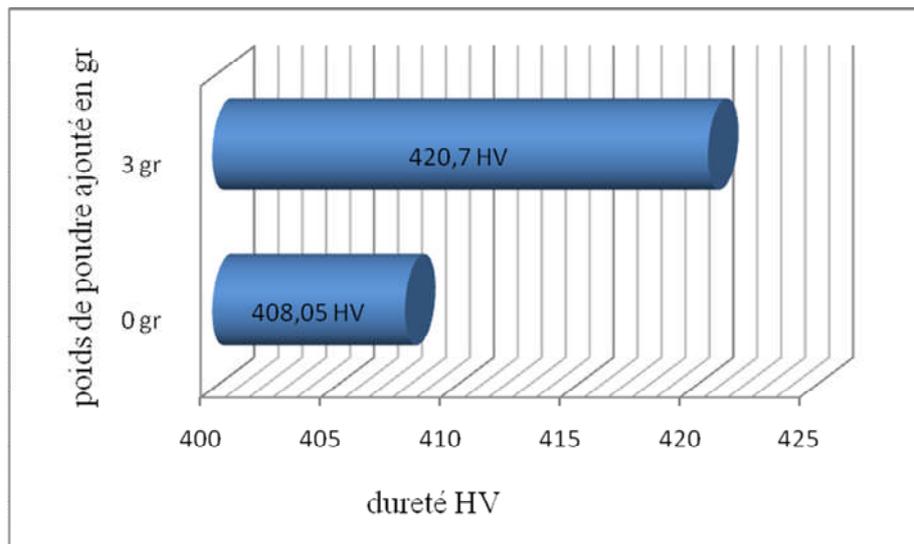


Figure 50 : différence de dureté entre les échantillons 7 et 8.

D'après le tableau XVI et la figure 50, on voit que l'ajout de la poudre commerciale 129 conduit à une légère augmentation de la dureté des carbures de tungstène. Cette augmentation en dureté peut être expliquée par l'insertion des particules fines de cet ajout entre les grosses particules de WC rendant le comprimé plus dense et par la suite plus dur. Cette insertion se fait par fusion et diffusion pendant le frittage (car la diffusion est thermiquement activée).

VII.10. EFFET DU TEMPS DE FRITTAGE SUR LA DURETE

Le facteur temps joue un rôle important pendant le transfert de masse par diffusion. Car en plus du potentiel chimique qui existe entre les différents constituants d'une poudre ainsi que la différence de concentration des éléments chimiques qui constituent la force motrice du transfert de masse, le temps est la variable physique qui contrôle la quantité de matière transportée par diffusion comme le stipule clairement la première loi de Fick. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Tableau XVII : influence du temps de frittage sur la dureté.

Temps de compactage (en minute)	5	10	15
Dureté (Hv)	409.35	424.05	492.40

D'après les valeurs du tableau XVII, on trace la courbe de la variation de la dureté en fonction du temps de frittage qui est montré dans la figure 51.

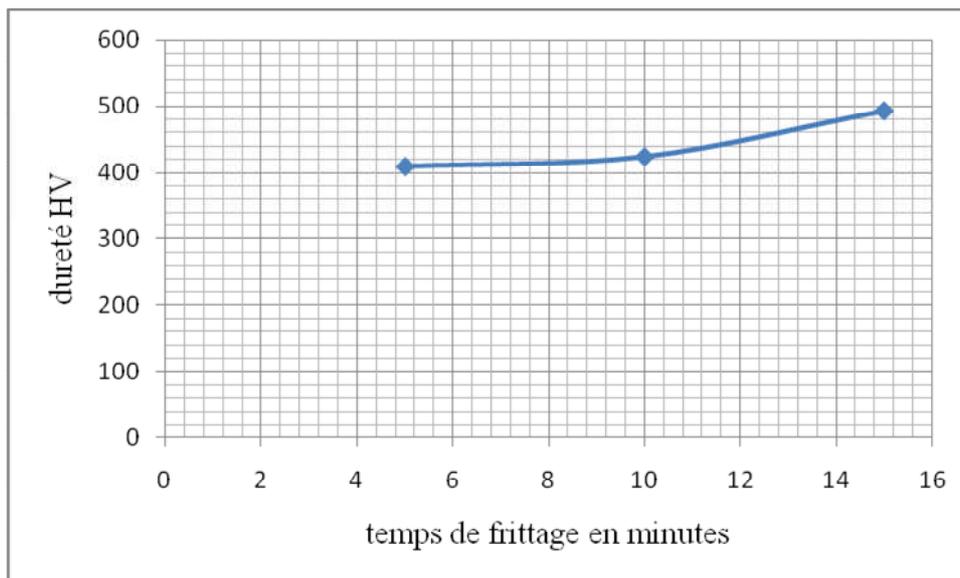


Figure 51 : variation de la dureté en fonction du temps de frittage.

Comme première constatation, on voit bien que ces valeurs de dureté sont loin des valeurs théoriques de la dureté des carbures de tungstène. Cela peut être expliqué en premier lieu par la présence des pores qui est due essentiellement à la valeur faible de la de la pression de compactage et à la présence de la phase liquide. D'après figure 51 on remarque que la dureté croît légèrement avec le temps de frittage. Cette augmentation est due essentiellement à la baisse du taux de porosité qui est un facteur néfaste dans tous les produits frittés. En augmentant le temps de frittage la diffusion augmente et la porosité diminue rendant le métal plus dense ce qui conduit à une augmentation de la dureté.

VII.11.MESURE DE LA DURETE SUPERFICIELLE DES ECHANTILLONS

La dureté superficielle a été mesurée sur tous les échantillons élaborés. Plusieurs mesures ont été faites dont les moyennes sont récapitulées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII : valeurs de dureté superficielle sur les surfaces des échantillons.

Numéro de l'échantillon	Dureté superficielle (HV)
1	135
2	158
3	201
4	225
5	198
6	185
7	163
8	177
9	129
10	142
11	162

D'après le tableau XVIII, on constate que les valeurs de dureté obtenues sur les surfaces des comprimés ne reflètent pas les valeurs théoriques, sachant qu'on a travaillé avec des carbures de tungstène qui ont des valeurs de dureté très élevées. Donc on peut dire que ces duretés sont celle du fondant (phase liquide) qui est plus ductile. Pour vérifier cela, nous avons enlevé par meulage la couche superficielle puis mesuré une nouvelle fois la dureté. La nouvelle dureté est conforme à celle mesurée sur la section transversale c'est à dire celle des carbures de tungstène. Comme conclusion, on peut dire que les valeurs basses de dureté montrées dans le tableau ci-dessus, correspondent à la dureté du liant ajouté en excès qui a diffusé dans l'échantillon et aussi à cause de la gravité il a fini par se déposer au bas du moule (ou sur la surface des comprimés) ce qui a diminué les valeurs de la dureté superficielle.

VII.12.LES PROFILS DE DURETE A TRAVERS L'ÉPAISSEUR

Sachant que l'épaisseur des échantillons est de 8 mm après compactage, on a essayé de tracer les profils de dureté pour tous les échantillons à l'exception de ceux qui contiennent des diamants synthétiques qui n'ont pas pu être sectionnés transversalement à cause de leur haute dureté. Ces profils ont été obtenus tout les un (01) mm sur l'épaisseur. Les différents profils pour les différentes conditions de frittage sont montrés dans les figures 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58,59 et 60. Pour identifier le numéro de l'échantillon, prière de se référer au tableau XI du chapitre 6.

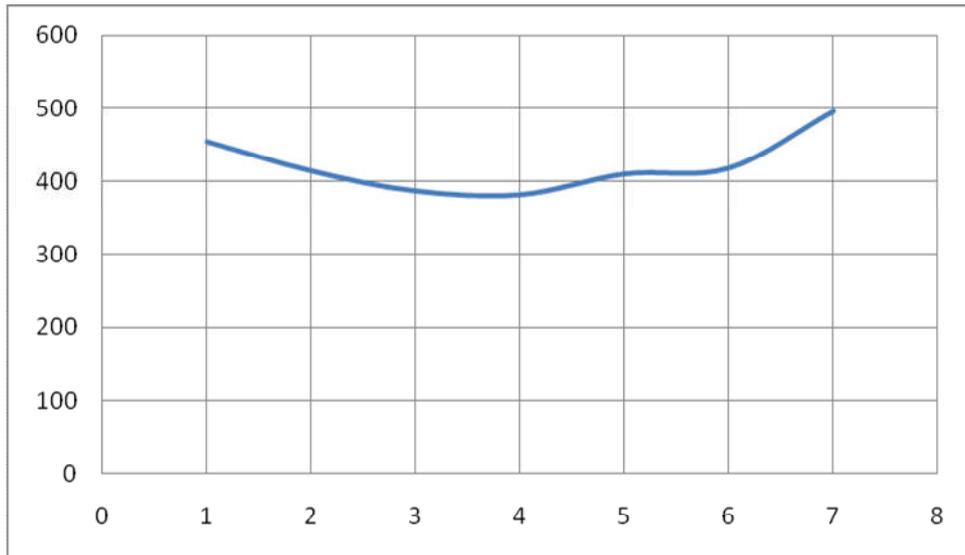


Figure 52 : profil de dureté de l'échantillon 1.

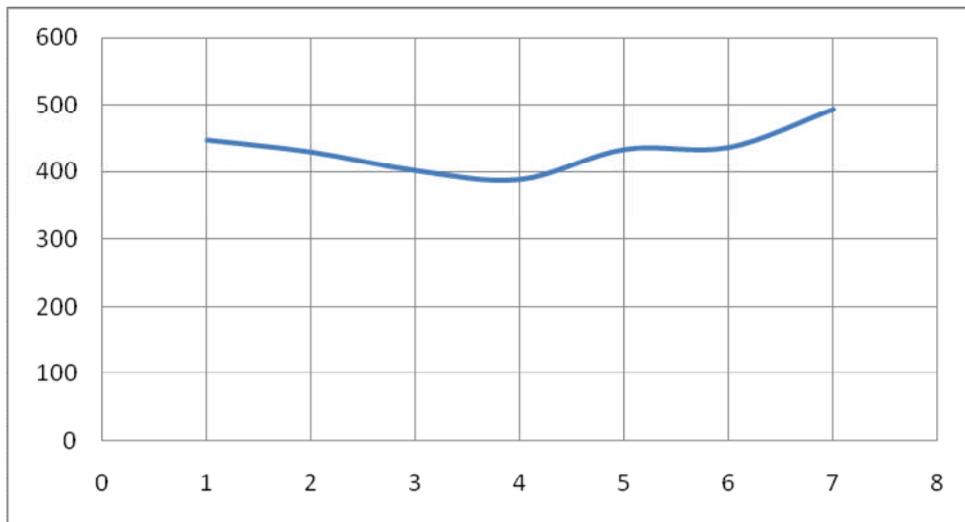


Figure 53 : profil de dureté de l'échantillon 2.

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

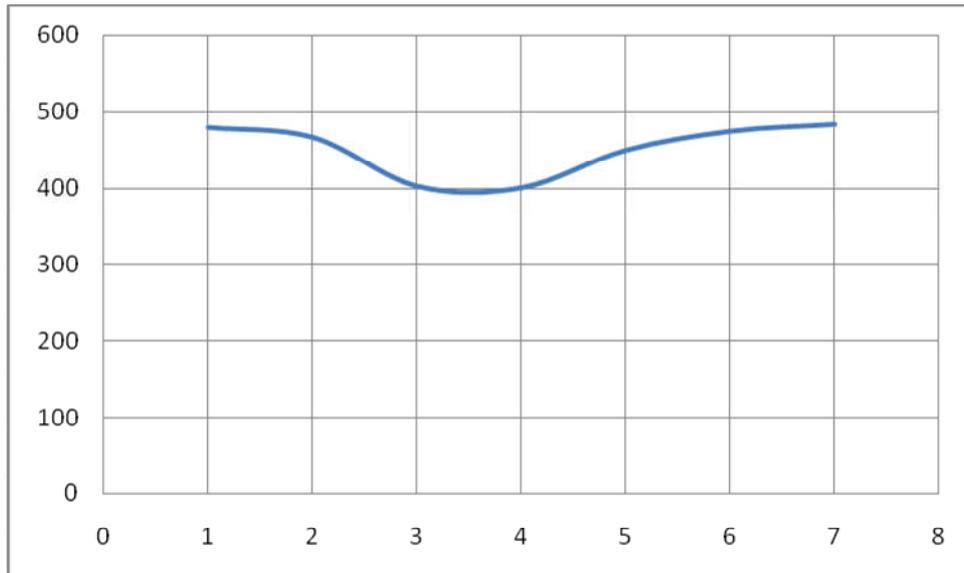


Figure 54 : profil de dureté de l'échantillon 3.

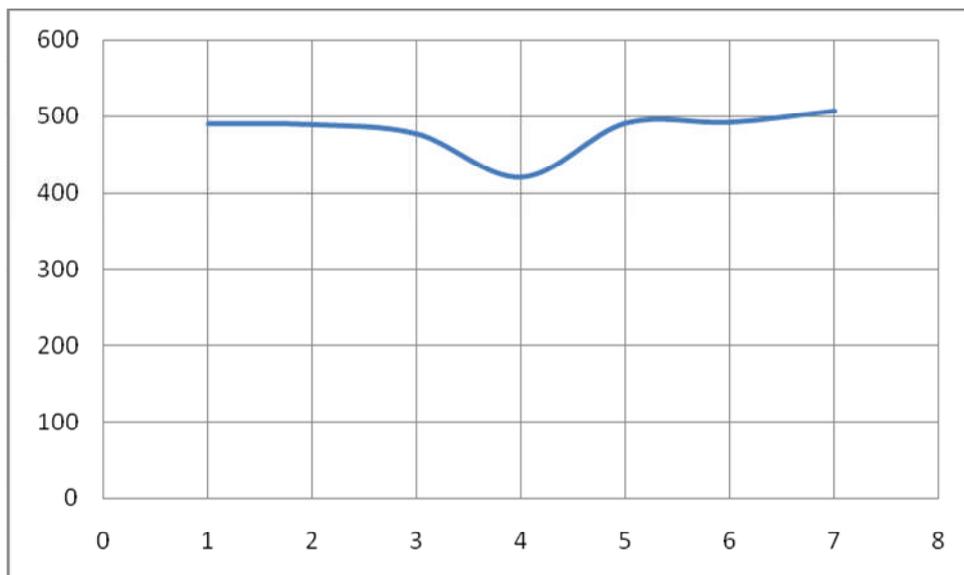


Figure 55 : profil de dureté de l'échantillon 4.

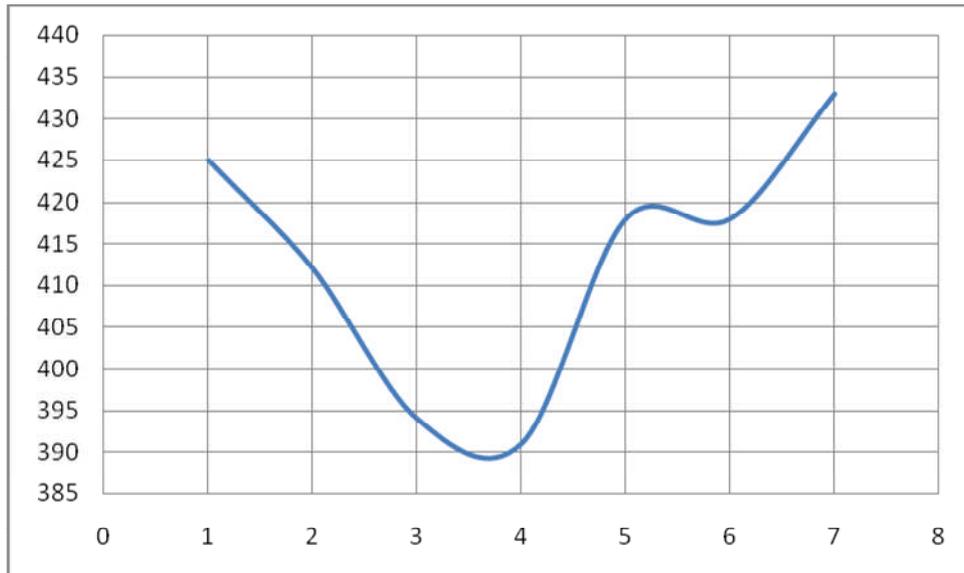


Figure 56 : profil de dureté de l'échantillon 7.

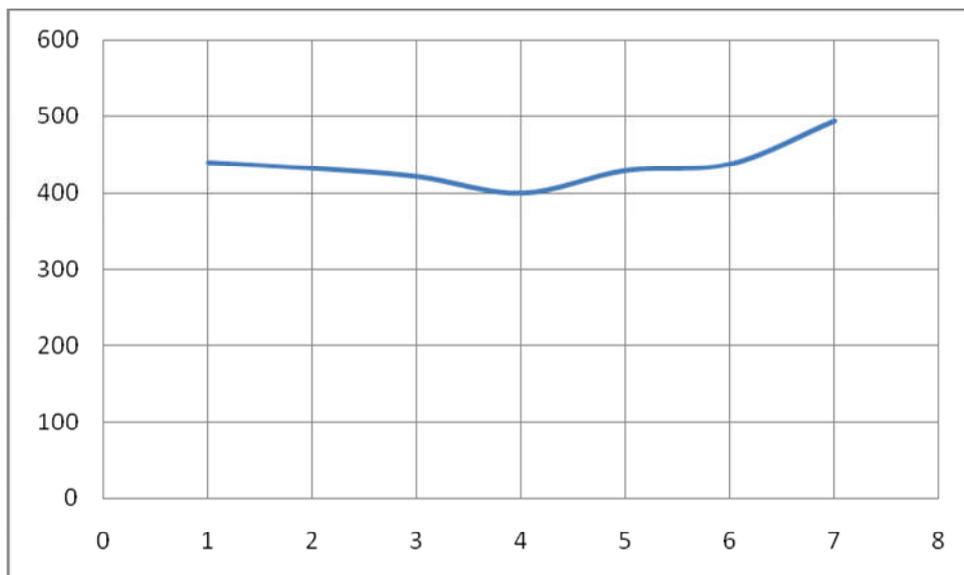


Figure 57 : profil de dureté de l'échantillon 8.

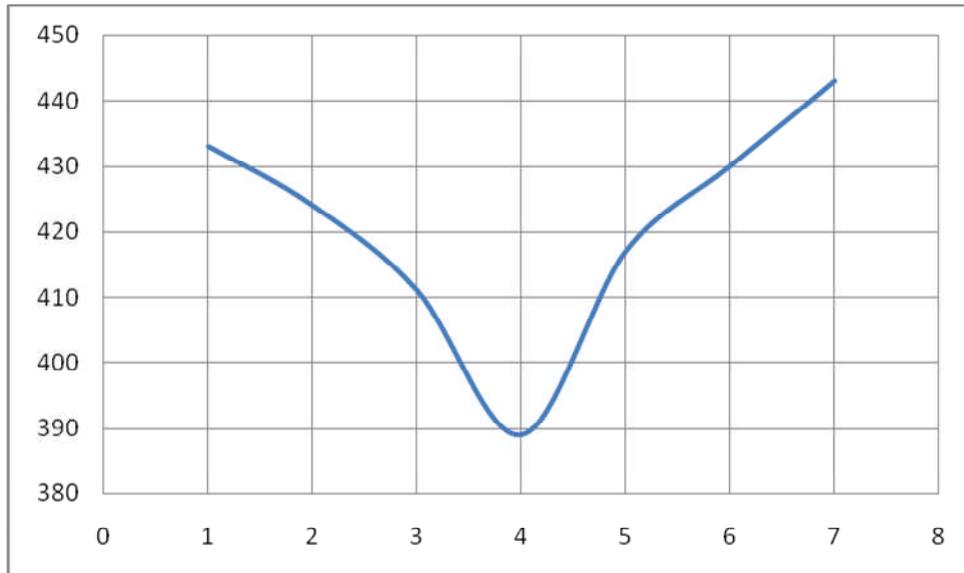


Figure 58 : profil de dureté de l'échantillon 9.

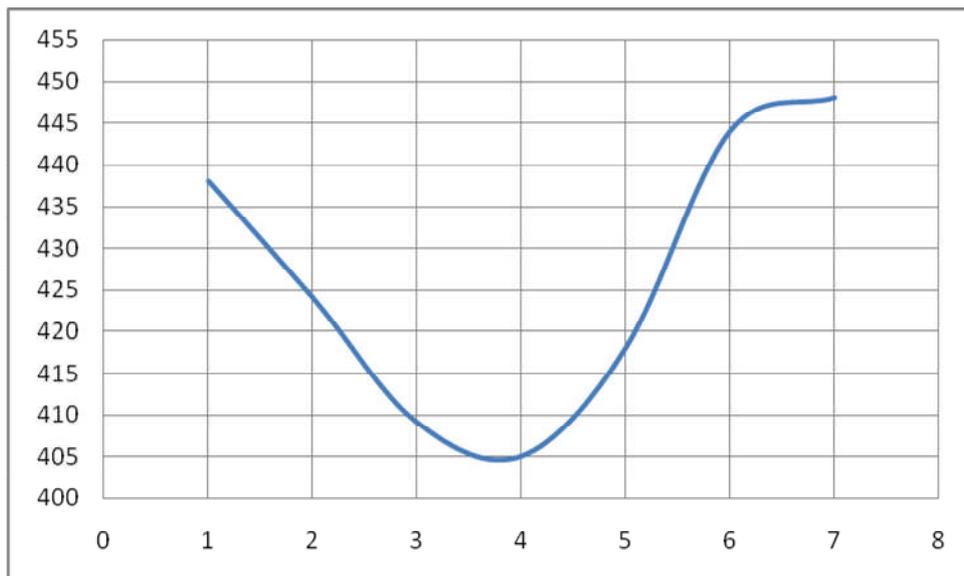


Figure 59 : profil de dureté de l'échantillon 10.

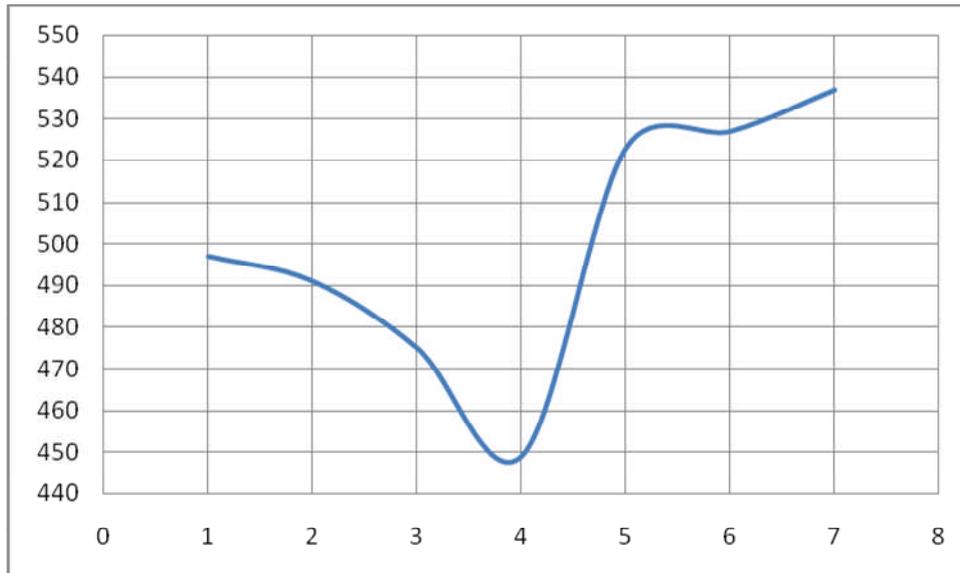


Figure 60 : profil de dureté de l'échantillon 11.

On voit bien que la dureté près de la surface est supérieure à celle du cœur des comprimés. Mais la différence est insignifiante du point de vue valeurs intrinsèques de la dureté. Les plongeurs de dureté qu'on peut déceler dans les échantillons 7 ; 9 ; 10 et 11 peuvent être dus à la présence de porosité sous les points de mesure comme ils peuvent aussi rentrer dans la marge d'erreurs faite pendant les mesures. L'autre probabilité qui peut expliquer une certaine haute dureté superficielle (comparée au cœur) est le phénomène d'écrouissage des particules situées en surface qui rend le matériau plus dur. Mais cette probabilité est plus faible vu que tous les échantillons ont été écrouis par compactage à l'exception d'un (N° 1) qui lui n'a pas montré cette fluctuation de la dureté.

VII.13. CAS DES ECHANTILLONS 5 ET 6 CONTENANT DES DIAMANTS SYNTHETIQUES

Les deux échantillons 5 et 6 sont élaborés en ajoutant des diamants synthétiques. Ces deux échantillons sont tellement durs qu'il n'a pas été possible de les sectionner transversalement. Par conséquent ni la porosité ni la dureté à l'intérieur des deux comprimés n'ont pu être mesurées. On s'est donc contenté de mesurer ces deux propriétés seulement en surface. Les résultats sont donnés dans le tableau XIX ci dessous.

Tableau XIX : Influence du type de diamant sur la dureté.

Echantillon	Dureté (HV)
5 (avec diamant GRIT 20-30)	832
6 (avec diamant GRIT 16-20)	865

CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

La dureté moyenne des échantillons de carbures de tungstène frittés est de l'ordre de 430 HV comme montrés dans les résultats précédents. Cependant, l'ajout d'une poudre de diamants synthétiques fait grimper cette dureté jusqu'à 860 Hv. Soit le double de la moyenne des duretés précédentes. On peut donc dire que la performance des outils à carbures diamantés serait plus haute. Cependant, il serait utile de faire des essais d'usure pour ces composants afin de révéler le degré d'adhérence de ces diamants à la matrice mère de carbure de tungstène. Car malgré la haute dureté constatée la mauvaise adhérence (soudage) de ses diamants à la matrice peut être source de problème durant l'exploitation en service pratique de ses durs composants.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

A la lumière des résultats obtenus et la discussion précédente, on peut conclure que :

- La caractérisation de la poudre utilisée a montré que ses particules sont de formes différentes : polygonale et agglomérée pour les carbures de tungstène et parfaitement sphérique pour les particules du nickel (sachant que la poudre utilisée est un mélange).
- La porosité dans les comprimés diminue en augmentant la pression de compactage. Cependant, cette pression est limitée par la résistance du moule qu'il ne fallait pas dépasser.
- La porosité est insensible à l'ajout de la poudre commerciale 129, car celle-ci n'est pas mélangée à la matrice, mais seulement déposée en surface. Son rôle est d'améliorer les propriétés de l'outil en surface.
- La porosité diminue en augmentant le temps de frittage car cela accorde plus de temps à la phase liquide pour envahir les particules de poudre pour les souder, et les consolider en activant le phénomène de diffusion.
- La dureté augmente en augmentant la pression de compactage car cela diminue la porosité et rend la poudre plus dense donc plus dure.
- La dureté augmente légèrement en ajoutant la poudre 129. Cela est expliqué par la finesse de ses particules qui ferment la porosité.
- La dureté augmente en augmentant le temps de frittage. Car l'augmentation du temps de frittage augmente la densité des comprimés ce qui les rend plus durs.
- Les valeurs faibles de la dureté sur la surface des comprimés sont dues à la déposition du liant (qui est plus ductile) ajouté en excès sur les surfaces extérieures des comprimés.
- Les valeurs faibles de la dureté à l'intérieur des comprimés sont dues à la double présence d'une phase liquide et à la porosité.
- En général la dureté décroît de la surface vers le cœur comme l'indique les profils de dureté. Cela est dû à la densité qui est plus importante au niveau des surfaces obtenues par compactage à froid.
- Les fissures observées dans certains comprimés ne sont pas dans la matrice mais au niveau de l'interface séparant la matrice du liant et du borax.
- L'ajout des diamants synthétiques à la poudre de carbures de tungstène améliore fortement la dureté de l'outil. Celle-ci passe de 420 Hv à 840 Hv pour les outils sans et avec diamants respectivement.

CONCLUSION GENERALE

PROPOSITIONS POUR TRAVAUX ULTERIEURS

Nous savons que les outils de forage travaillent surtout à l'usure à cause du frottement avec les sédiments sous terrains. Dans cette optique, il était question pour nous de faire des essais de tribologie sur les échantillons élaborés afin d'étudier leur résistance à l'usure. Malheureusement le tribomètre qu'on devrait utiliser est tombé en panne, ce qui nous a empêché de compléter notre étude. Pour cela nous proposons comme travaux ultérieurs de faire une nouvelle étude sur le frittage en phase liquide pour ces carbures afin d'essayer d'atteindre des densités théoriques de l'ordre de 100 % d'en déterminer les microstructures et de faire les essais d'usure afin de faire une bonne prévision sur la durée de service de ses outils.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. William H.Cubberly. «Metals handbook».(pp 152-158). ed.9. vol.7 (powder metallurgy). (1984).
- [2]. S.SEETHARAMAN. « fundamentals of metallurgy», Cambridge England (2005).
- [3]. NATOURI Mohamed Sofiane. « Optimisation des paramètres d'atomisation des alliages métalliques ». Mémoire de Magistère. Ecole Militaire Polytechnique (2009).
- [4]. D. Bloor, R.J. Brook, MC. Flemings, S. Mahajan, editors. « The encyclopedia of advanced materials ». Oxford: Pergamon Press (1994).
- [5]. C. Suryanarayana, editor. «Non-equilibrium processing of materials».Oxford: Pergamon Press, (1999).
- [6]. H.H. Liebermann, editor. « Rapidly solidified alloys: Processes, structures, properties, applications». New York, NY: Marcel Dekker, (1993).
- [7]. T.R. Anantharaman, C. Suryanarayana., « Rapidly solidified metals – a technological overview». Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech.Publications, (1987).
- [8]. CC. Koch. In: R.W. Cahn, editor. « Processing of metals and alloys », vol. 15 of materials science and technology - a comprehensive treatment ». (pp. 193-245). Weinheim,Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, (1991).
- [9]. B.S. Murty, S. Ranganathan. « Internal Mater. Rev». (pp. 41-101). (1998), vol.43,
- [10]. K. Upadhyya, editor. «Plasma synthesis and processing of materials».Warrendale, PA: TMS, (1993).
- [11]. R.L Bickerdike, D. Clark, J.N. Easterbrook, G. Hughes, W.N. Mair, P.G. Partridge, H.C. Ranson. « Internal J Rapid Solidification ». (p. 25). 1984.
- [12]. D. Turnbull, « Metall. Trans».(pp. 695-708). Vol. 12A. (1981) .
- [13]. G. Martin, P. Bellon. « Solid State Physics ». (pp. 189-331). vol. 50. (1997).
- [14]. R.Ourahmoune. « Caractérisation et consolidation d'une poudre de bronze élaborée par broyage mécanique des copeaux d'usinage ».Mémoire de Magistère .ENP (2006).
- [15]. Harris, CC. «On the Limit of Comminution, Tranc». (pp. 17-30).Soc. Mining Eng. March (1967).
- [16]. H.G. Domazer, « New Milling Process for Fine Grinding of Powder Alloys in a Gas-Tight Attrition Mill ». (p. 150). Powder Metall. Int., Vol. 10 (No. 3).(1978).
- [17]. J.S. Benjamin, Sci. Amer. (p. 40-48). vol 234(5). (1976).
- [18]. JS. Benjamin, In: Arzt E, Schultz L, editors. « New materials by mechanical alloying techniques».(pp. 3-18). Oberursel, Germany: DGM Information gesellschaft.(1989)..
- [19]. E. Ivanov, Mater. « Sci. Forum». (pp. 88-90). (1992).
- [20]. T. Yamazaki, K. Terayama, T. Shimazaki, K. Sugimoto. « Mater. Sci. Lett».(p. 1357).(1997).
- [21]. K. Okada, S. Kikuchi, T. Ban, N. Otsuka. « Mater. Sci. Lett ».(pp. 11-862).(1992).
- [22]. A. Bellosi, F. Montverde, S. Botti, S. Martellin, Mater. « Sci. Forum ».(pp.235-238). (1997).
- [23]. B.P. Dolgin, M.A. Vanek, T. McGory, D.J Ham, /. « Non-Cryst. Solids ». (pp.87-281). (1986).
- [24]. V. Blaskov, D.D. Radev, D. Klissurski, N.D.Yordanov, «Alloys and Compounds ». (pp. 206-267). (1994).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25]. S.D. Kaloshkin, L.A. Tomlin, G.A. Andrianov, U.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov. Mater. « Sci. Forum». (pp.235-238). (1997).
- [26]. A. Calka, J.I. Nikolov, B.W. Ninham. In: J.J. deBarbadillo, et alv editors. « Mechanical alloying for structural applications ». (p. 189). Materials Park, OH: ASM International, (1993).
- [27]. A. Calka, A.P. Radlinski.« Mater. Sci. and. Engng». (p. 1350). vol. A134.(1991).
- [28]. C. Suryanarayana, « Intermetallics », 1995, vol. 3, p. 153.
- [29]. Z.H. Chin, T.P. Perng, « Mater. Sci. Forum ». 235-238:121±6. (1997).
- [30]. Kis-Varga, D.L Beke, « Mater. Sci. Forum ». 225-227:465±70. (1996).
- [31]. C. Suryanarayana. « Powder metal technologies and applications». (pp. 80-90). ASM Handbook, vol. 7. Materials Park, OH: ASM International. (1998).
- [32]. C. Suryanarayana, G.H. Chen, F.H. Froes, « Scripta Metall Mater », (p. 1727). vol. 26, (1992).
- [33]. L.B. Hong, C. Bansal, B. Fultz « Nanostructured Mater ».(p. 949). vol. 4. (1994).
- [34]. HACHOUR KAMEL. « Elaboration, compactage et frittage d'une poudre de bronze».Mémoire de Magistère. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU. (2002)
- [35]. R.M.Germain. « Powder Metallurgy sciences », Ed. (1994).
- [36]. M. Santos et al., «30 Processing Variables and Failure Properties of Water atomized Sintered T15 High speed Steels ».
- [37]. ASTM B215-82 - Standard Methods of Sampling finished Lots of Metal Powders.
- [38]. R. Meyer, Techniques de l'ingénieur. M868. (1990).
- [39]. ASTM B213-83 - Standard method for determining the flow rate of metal powders.
- [40]. ASTM B-212 - Standard method for determining apparent density of loose powder.
- [41]. T.Allen, « Etude des structures: Granulométrie », Tech. de l' Ing., Vol. P II, (p1044). (1988).
- [42]. T.Allen, « Etude des structures: Granulométrie », Tech. de l' Ing., Vol. P II, (p1044). (1988).
- [43]. « Advances in Powder Technology – 1981», ASM Material Science Seminar - Oct.USA - (1981).
- [44]. D. François, « Essais de dureté », Essais mécaniques des métaux, Techniques de l' ingénieur, Traites Matériaux Métalliques. M123. (2000).
- [45] SEE, JB and JOHNSTON, G.H. « Inter Actions Between Nitrogen Jets and Liquid Lead and Tin Streams Powder Technol». (p 119-133). Vol 21. (1978).
- [46] B.RIGONDAUD. Thèse de doctoral, Limoges 1988.
- [47] R. CAZAUD. « Métallurgie : Mise en forme et traitements », aide-mémoire dunod. (p100, 95-138, 112-113). (1974).
- [48] G. CIZERON, « Le frittage sous son aspect physico-chimiquen», institut de céramique française.(p1-17). (1968).
- [49] R. W. GERMAN. « Powder metal science ». (p. 127).(1984).
- [50] ANDRE VO VAN. « Modélisation numérique et expérimentale du procédé de frittage en métallurgie des poudres ». Mémoire de maitrise, Université Laval, Québec (juin 1998),
- [51] Pichet. G, « caractérisation et optimisation de l'atmosphère de frittage pour le système fer-cuivre-carbone ». Mémoire de maitrise, Université Laval, Québec (1996).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[52]. F. GRONDIN. « LES OUTILS DE FORAGE ». (p.54). SONATRACH. DIVISION FORAGE. Département Formation. (2004).

[53]. www.commentcamarche.com

[54]. Ecole Militaire Polytechnique située à Bordj El Bahri.

[55]. Société Des Tavaux Aux Puits (ALDIM) située à REGHAIA INDUSTRIELLE.