

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



## MÉMOIRE DE MAGISTER

SPÉCIALITÉ GÉNIE MÉCANIQUE  
OPTION SCIENCES DES MATÉRIAUX

PRÉSENTÉ PAR

**AOUCHICHE LYLIA**

*THÈME*

*Frittage et caractérisation du mélange Co-(W, C)*

Devant de jury d'examen composé de :

BILEK Ali	Professeur	UMMTO	Président
AZEM Saïd	Professeur	UMMTO	Rapporteur
HALEM Nacer	Professeur	UMMTO	Examineur
CHAOUCHI Ahcène	Maître de conférences A	UMMTO	Examineur

Année 2013-2014

Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissances à Monsieur le Professeur AZEM Saïd pour m'avoir proposé ce sujet, son aide, ses orientations et ses conseils pour la réalisation de ce travail ont été d'un grand apport. Je ne saurais jamais le remercier assez de tout ce qu'il a fait et continue de faire pour m'initier à la recherche et me permettre d'acquérir une meilleure formation.

Je tiens à remercier aussi Monsieur NECHICHE Mustapha pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et encouragements et conseils.

Je remercie Monsieur BILEK Ali, Professeur au département de Génie Mécanique de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie également Monsieur HALEM Nacer, Professeur au département de chimie pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur CHAOUCHI Ahcène, Maître de conférences au département de Chimie d'avoir accepté de prendre part au jury de la soutenance.

Je remercie Monsieur AMIROUCHE Saïfi. Ingénieur de laboratoire pour son aide en microscopie électronique à balayage.

Je remercie tout le personnel des laboratoires SDM et RDM de Génie Mécanique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Que les enseignants de l'université Mouloud Mammeri qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de mes remerciements.

***Dédicaces***

**Je dédie ce travail à :**

*Ma famille*

*Mon mari, mon fils et ma belle famille*

*Mes amis (es)*

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	(1)
<b>I- Chapitre I: cobalt et ses alliages</b>	
I. Historique.....	(3)
I-1. Cobalt.....	(3)
I.1.1. Etat naturel et les minerais du cobalt.....	(3)
I.1.2. Production et développement .....	(3)
I.1.3. Les principales propriétés du cobalt.....	(4)
I.1.4. Les principaux composés de cobalt.....	(7)
I.1.5. Les applications du cobalt et ses alliages .....	(8)
I.1.6. Les alliages du cobalt.....	(9)
I.1.7. Les systèmes binaires Co-X.....	(9)
II. Tungstène .....	(10)
II.1. Les applications du tungstène.....	(10)
III. Graphite.....	(11)
III.1. Les applications du graphite.....	(11)
IV. Système cobalt-carbone.....	(11)
V. Système Cobalt-Tungstène.....	(14)
V.1. Diagramme d'équilibre de Co-W.....	(17)
VI. Système tungstène-carbone .....	(17)
VI.1. Propriétés structurales .....	(18)
VI.2. Paramètres influents sur la formation WC.....	(19)
VII. Système ternaire Co-W-C.....	(22)
VII.1. Propriétés de ternaire Co-W-C.....	(22)
VII.2. Paramètres influant sur le frittage des alliages ternaires Co-W-C .....	(25)
VX. Interface $\beta/WC$ .....	(27)
VIX. Sens de la diffusion.....	(28)
<b>II- Chapitre II : Généralités sur la métallurgie des poudres</b> .....	(30)
II.1. Historique.....	(30)
II.2. Techniques d'élaboration des poudres métalliques.....	(31)
II.2.1. Les méthodes mécaniques.....	(31)
II.2.1/1. Broyage mécanique.....	(31)
II.2.1/2. Atomisation.....	(32)
II.2.2. Les méthodes physico-chimiques.....	(33)
II.3. Propriétés des poudres métalliques.....	(33)
II.4. Mélange des poudres.....	(34)
II.5. La mise en forme.....	(34)
II.5.1. Processus de compression et de compressibilité.....	(36)
II.5.1/1. La densification.....	(36)
II.5.1/2. La cohésion.....	(36)

II.5.3. Différents mode de la compression.....	(36)
II.5.3/1. Pressage uniaxial à froid .....	(36)
I.5.3/2. Compression isostatique.....	(37)
II.5.3/3. Moulage par injection.....	(37)
II.5.3/4. Compression par laminage .....	(38)
II.6. Frittage.....	(38)
II.6.1. Force motrice du frittage .....	(38)
II.6.2. Différents types de frittage.....	(40)
II.6.2/1.Frittage en phase solide.....	(41)
II.6.2/2. Le frittage en phase liquide.....	(43)
<b>III-Chapitre III : matières premières et techniques expérimentales.....</b>	<b>(45)</b>
II.1. Caractérisation des poudres initiale.....	(45)
III.1.1 Analyse granulométrique des poudres utilisées.....	(45)
III.1.2.Observation des poudres utilisées au microscope électronique à balayage .....	(47)
III.1.3 Analyse des poudres du départ par les RX.....	(48)
III. 2 Préparation des échantillons.....	(50)
III.3. Techniques d'élaboration.....	(51)
III.3.1. Broyage à haute énergie.....	(51)
III.3.1. Compression uniaxiale.....	(52)
III.3.2. Traitement thermique de frittage.....	(52)
III.4. Les techniques de caractérisations structurelles et mécaniques utilisées .....	(53)
III.4.1.Mesure de densité et le retrait volumique par la méthode géométrique.....	(53)
III.4.2 Mesure de la porosité ouverte.....	(54)
III.4.3 Granulomètre laser.....	(55)
III.4.4 Analyse métallographique sur microscopie optique .....	(56)
III.4.4/1 Préparation des échantillons .....	(56)
III.4.4/2. Mode opératoire du microscope optique .....	(56)
III.4.5. Microscope électronique à balayage .....	(57)
III.4.5 L'analyse par diffraction des rayons X.....	(58)
III.4.6 Mesure de la microdureté.....	(59)
III.4.7 Mesure de la dureté .....	(60)
<b>Chapitre IV : Résultats et interprétation.....</b>	<b>(61)</b>
IV. Caractérisation structurale des échantillons.....	(61)
IV.1.Frittage du cobalt pur.....	(61)
IV.1.1 Echantillon Co <sub>1</sub> .....	(61)
IV.1.2 Échantillon Co <sub>2</sub> (broyé 10 heures).....	(63)
IV.2 Frittage du mélange Co-C.....	(66)
IV.2.1 Echantillon (Co-C) <sub>1</sub> .....	(66)

---

IV.2.2	Échantillon (Co-C) <sub>2</sub> .....	(67)
IV.2.3	Échantillon (Co-C) <sub>1</sub> (broyé 10 heures).....	(69)
IV.3	Frittage du système Co-W.....	(72)
IV.3.1	Échantillon (Co-W) <sub>1</sub> .....	(72)
IV.3.2	Échantillon (Co-W) <sub>2</sub> .....	(75)
IV.4	Frittage du système Co-W-C.....	(78)
IV.4.1	Échantillon Co-(W-6,13%C) <sub>1</sub> fritté à 1050°C.....	(78)
IV.4.2	Échantillon Co-(W-6,13%C) <sub>2</sub> .....	(81)
IV.4.3	Échantillon Co-(W-6,13%C) <sub>3</sub> ... ..	(83)
IV.5	Influence du pourcentage du carbone dans le mélange Co-20%(W,C).....	(87)
IV.5.1	Échantillon Co-(W-7%C) <sub>1</sub> .....	(87)
IV.5.2	Échantillon Co-(W-7%C) <sub>2</sub> .....	(89)
IV. 2	Caractérisation mécanique .....	(92)
IV. 2.1	Mesure de la dureté et de la microdureté Vickers.....	(92)
VI.	Conclusion.....	(96)

## Liste des figures et tableaux

### Chapitre I

<b>Figure I-01:</b> différentes structures de cristallisation du cobalt en fonction de la température.....	(4)
<b>Figure I-02:</b> Diffractogramme du cobalt pur fritté à 1400°C. a) poudre non broyée. b) poudre broyée pendant 10 heures [3].....	(5)
<b>Figure I-03 :</b> variation de module de Young en fonction de la température(KÖster [2]).....	(6)
<b>Figure I-04:</b> variation de la saturation magnétique en fonction de la température (d'après Samuel et Bozorth) [2].....	(6)
<b>Figure I-05 :</b> Diagramme d'équilibre Co-C [9].....	(12)
<b>Figure I-06 :</b> courbes de saturation magnétique et de la variation de la microdureté Vickers des alliages Co-C [10].....	(13)
<b>Figure 07 :</b> Diffractogramme d'une poudre de Co-4%C en atome broyée pendant 3 heures[12].....	(14)
<b>Figure 08 :</b> Diffractogramme d'une poudre de Co-4%C en atome broyée pendant 20 h [12].....	(14)
<b>Figure I- 09 :</b> Température de curie Co (cfc) en fonction de la fraction molaire de W ....	(15)
<b>Figure I- 10 :</b> diagramme d'équilibre Co-W établi par G. Ostberg et B. Jasson en 2006 [19].....	(17)
<b>Figure I-11 :</b> diagramme d'équilibre W-C [24].....	(18)
<b>Figure I-12:</b> Diffractogrammes de W+6,13%C broyé 1heure et traité à de différentes températures [25].....	(19)
<b>Figure I-13:</b> Diffractogrammes de W+6,13%C, broyé1, 2 heures, traité à 1300°C [25].....	(20)
<b>Figure I-14:</b> Diffractogramme des mélanges à de différents pourcentages de carbone traités à 1300°C [25].....	(20)
<b>Figure I-15 :</b> Diffractogramme du mélange (W-6.13%C) broyé pendant 0h, 4h, 8h et 12 avec un rapport de masse 10 :1 et une vitesse de 300tr/min [27] .....	(21)
<b>Figure I-16 :</b> diagramme ternaire Co-W-C à 1425°C [28].....	(22)
<b>Figure I-17 :</b> Sections isothermes calculées par Pollock et son collaborateur une à 1000 et l'autre à 1400°C [31].....	(23)
<b>Figure I-18 :</b> Section isotherme du système Co-W-C calculée par Akesson à 1425°C [15].....	(24)
<b>Figure I-19 :</b> Sections isothermes du système Co-W-C aux différentes températures : 1443, 1548,1673, 1698, 1773 et 2073°K réalisées par Guillermet. Où (1) :Co <sub>6</sub> X <sub>6</sub> C <sub>y</sub> et (2) : Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C <sub>y</sub> [36].....	(25)
<b>Figure I-20 :</b> influence de la température sur le type de phase formées dans un ternaire 10% de cobalt avec : <b>1</b> :700, <b>2</b> : 800, <b>3</b> :950, <b>4</b> : 1000, <b>5</b> : 1100, <b>6</b> : 1150, <b>7</b> : 1250°C [37].....	(26)
<b>Figure I-21 :</b> Schéma présentant les trois types de microstructure aux niveaux.....	(28)

## Liste des figures et des tableaux

des interfaces dans un ternaire (Co-W-C) [38].....	(28)
<b>Le tableau I-01:</b> représente les principaux composés de cobalt [6].....	(7)
<b>Tableau I-02 :</b> La classification des éléments d'alliages [1].....	(10)
<b>Tableau I-03 :</b> présente l'estimation des paramètres thermodynamiques du système Co-W selon Andreas et Guillermet .....	(15)
<b>Tableau I-04 :</b> les résultats obtenus après broyage et recuit de W, Co et W+Co [17].....	(16)
<b>Tableau I-05 :</b> les résultats expérimentaux de la diffusion en couple des travaux de Mr CUI [18].....	(16)
<b>Tableau I-06:</b> la composition des échantillons frittés, la température de frittage, les phases révélées et le paramètre de maille [31].....	(23)
<b>Tableau I-07 :</b> influence de la température sur la nature des phases formées [14].....	(26)
<b>Chapitre II</b>	
<b>Figure I I-01:</b> Le procédé de fabrication complet de la métallurgie des poudres .....	(31)
<b>Figure II-02 :</b> Etat de poudres métalliques lors des différentes étapes de broyage à haut énergie.....	(32)
<b>Figure II.3:</b> Procédé d'atomisation [46].....	(33)
<b>Figure II.04 :</b> les différentes phases d'obtention du comprimé [48].....	(35)
<b>Figure II.05 :</b> Compression uniaxiale [48].....	(37)
<b>Figure II.06 :</b> Schéma d'un système de compaction isostatique [49].....	(37)
<b>Figure II.07:</b> Représentation schématique de l'évolution de la forme de deux sphères en contact lors d'un procédé de frittage. $D^*$ et $d$ représentent les diamètres de courbure locaux dans deux différentes zones de l'ensemble. Source: Yu U. Wang [50].....	(39)
<b>Figure II.08:</b> Vue schématique du transport de matière d'une surface convexe à une surface concave et illustration du nombre de voisin d'atomes à une surface convexe et concave respectivement en deux dimensions [50].....	(40)
<b>Figure II.09 :</b> Différents types de frittage du point de vue physico-chimique.....	(41)
<b>Figure II.10:</b> Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification.....	(42)
<b>Figure II.11:</b> Grossissement d'un pont de raccordement entre deux particules.....	(42)
<b>Figure II.12 :</b> Grossissement du pont de raccordement dans un mécanisme avec retrait..	(43)
<b>Figure II.13:</b> Représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide [54].....	(44)
<b>Chapitre III</b>	
<b>Figure III.01.</b> Courbe de répartition granulométrique de poudre de cobalt.....	(46)
<b>Figure III.02.</b> Courbe de répartition granulométrique de poudre de graphite.....	(46)
<b>Figure III.03.</b> Courbe de répartition granulométrique de poudre de tungstène.....	(47)
<b>Figure III.04 :</b> Micrographies des poudres initiales utilisées.....	(48)
<b>Figure III. 05 :</b> Diffractogramme de la poudre de tungstène.....	(49)
<b>Figure III. 06:</b> Diffractogramme de la poudre de cobalt .....	(49)
<b>Figure III. 07 :</b> Diffractogramme de la poudre de carbone .....	(50)
<b>Figure III. 08 :</b> Schéma de principe du vibro-broyeur utilisé.....	(52)
<b>Figure III.09 :</b> Schéma du dispositif de compression uniaxiale.....	(53)

## Liste des figures et des tableaux

<b>Figure III.10</b> : Dispositif du traitement thermique (frittage).....	(54)
<b>Figure III-11</b> : Dispositif hydrostatique de mesure de la porosité ouverte.....	(55)
<b>Figure III.12</b> : Schéma de principe de fonctionnement d'un granulomètre laser.....	(56)
<b>Figure III-13</b> : Schéma du principe du fonctionnement du microscope optique.....	(58)
<b>Figure III.14</b> : Principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage.....	(59)
<b>Tableau III-01</b> : Provenance, pureté et surfaces spécifique des poudres utilisées.....	(45)
<b>Tableau III-02</b> : Réuni les pourcentages des constituants de chaque échantillon et leurs conditions d'élaboration (température du frittage, temps de maintien et le temps du broyage).....	(51)
<b>Chapitre IV</b>	
<b>Figure IV-01</b> : Micrographie de l'échantillon du cobalt pur $Co_1$ .....	(62)
<b>Figure IV-02</b> : Diffractogramme de l'échantillon $Co_1$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(62)
<b>Figure IV-03</b> : Micrographie de l'échantillon $Co_2$ .....	(64)
<b>Figure IV-04</b> : Diffractogramme de l'échantillon $Co_2$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(65)
<b>Figure IV-05</b> : Diffractogrammes superposés des échantillons $Co_1$ et $Co_2$ .....	(65)
<b>Figure IV-06</b> : Diffractogramme de l'échantillon $(Co-C)_1$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(66)
<b>Figure IV-07</b> : Micrographie de l'échantillon $(Co-C)_1$ fritté à $1050^{\circ}$ .....	(67)
<b>Figure IV-08</b> : Micrographie de l'échantillon $(Co-C)_2$ .....	(68)
<b>Figure IV-09</b> : Diffractogramme de l'échantillon $(Co-C)_2$ fondu à $1500^{\circ}C$ .....	(69)
<b>Figure IV-10</b> :Micrographie du mélange $Co-0.5\%C$ broyé pendant 10 heures.....	(70)
<b>Figure IV-11</b> :Diffractogramme de l'échantillon $(Co-C)_3$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(70)
<b>Figure IV-12</b> : Diffractogrammes superposés des échantillons $(Co-C)_1$ et $(Co-C)_3$ .....	(71)
<b>Figure IV-13</b> : Micrographie de l'échantillon $(Co-C)_3$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(72)
<b>Figure IV-14</b> : Micrographie du mélange $Co-W$ broyé pendant 1 heure.....	(73)
<b>Figure IV-15</b> : Diffractogramme de l'échantillon $(Co-W)_1$ fritté à $1200^{\circ}C$ .....	(74)
<b>Figure IV-16</b> : Micrographie de l'échantillon $(Co-W)_1$ fritté à $1200^{\circ}C$ .....	(74)
<b>Figure IV-17</b> : Micrographie du mélange $Co-18,75\%W$ broyé pendant 10 heures.....	(76)
<b>Figure IV-18</b> : Diffractogramme de l'échantillon $(Co-W)_2$ broyé 10 h et fritté à $1200^{\circ}C$ ...	(76)
<b>Figure IV-19</b> : Micrographie de l'échantillon $(Co-W)_2$ fritté à $1200^{\circ}C$ .....	(77)
<b>Figure IV-20</b> : Diffractogramme de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_1$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(79)
<b>Figure IV-21</b> : Micrographie de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_1$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(79)
<b>Figure IV-22</b> : Analyse EDS-X aux points notés 1, 2 et 3 de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_1$ .....	(80)
<b>Figure IV-23</b> : Diffractogramme de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_2$ fritté à $1200^{\circ}C$ .....	(81)
<b>Figure IV-24</b> : Micrographies de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_2$ fritté à $1200^{\circ}C$ .....	(82)
<b>Figure IV-25</b> : Analyse EDS-X aux points indiqués 1 et 2 de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_2$ .....	(83)
<b>Figure IV-26</b> : Diffractogramme de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_3$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(84)
<b>Figure IV-27</b> : Micrographies de l'échantillon $Co-(W-6,13\%C)_3$ fritté à $1050^{\circ}C$ .....	(85)
<b>Figure IV-28</b> : Analyses EDS-X aux points indiqués par 1 et 2 .....	(85)
<b>Figure IV-29</b> : Diffractogramme de l'échantillon $Co-(W-7\%C)_1$ fritté à $1200^{\circ}C$ .....	(87)

**Liste des figures et des tableaux**

**Figure IV-30** : Microstructure de l'échantillon  $\text{Co-(W-7\%C)}_1$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$ ..... (88)

**Figure IV-31**: Analyse EDS-X aux points indiqués 1 et 2 de l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}$  (89)

**Figure IV-32** : Micrographie du mélange  $\text{Co-20\%(W-7\%C)}$  broyé pendant 10 heures..... (90)

**Figure IV-33** : Diffractogramme de l'échantillon  $\text{Co-(W-7\%C)}_2$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$ ..... (91)

**Figure IV-34** : Micrographie de l'échantillon  $\text{Co-(W-7\%C)}_2$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$ ..... (91)

**Tableau VI-01** caractéristiques de l'échantillon  $\text{Co}_1$  et  $\text{Co}_2$ ..... (64)

**Tableau VI-02** : caractéristiques de l'échantillon  $(\text{Co-C})_1$  et  $(\text{Co-C})_3$ ..... (72)

**Tableau VI-03** : caractéristique de l'échantillon  $(\text{Co-W})_1$  et  $(\text{Co-W})_2$ ..... (77)

**Tableau IV-04** : les compositions chimiques des zones analysées par EDS-X..... (80)

**Tableau IV-05** : Composition chimiques des zones ciblées de  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_2$ ..... (83)

**Tableau IV-06** : Composition chimiques des zones ciblées de  $\text{Co-(W-7\%C)}_3$ ..... (85)

**Tableau IV-07** : propriétés des frittés ..... (86)

**Tableau IV-08** : Composition chimiques des zones ciblées de  $\text{Co-(W-7\%C)}_1$ ..... (89)

**Tableau VI-09** : caractéristiques de l'échantillon  $\text{Co-(W-7\%C)}_1$  et  $\text{Co-(W-7\%C)}_2$ ..... (92)

**Tableau IV-10**: résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co pur..... (92)

**Tableau IV-11**: résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co-C..... (93)

**Tableau IV-12**: résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co-W..... (93)

**Tableau IV-13**: résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série  $\text{Co-(W-6,13\%C)}$ ..... (94)

**Tableau IV-14**: résultats des mesures de la dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série  $\text{Co-(W-7\%C)}$ ..... (94)

*Liste des symboles*

$\alpha$  : La phase cubique du cobalt

$\beta$  : La phase hexagonale du cobalt

$2\theta$  : L'angle de diffraction

E : Module de Young

$\rho_r$  : Densité relative

$\rho_{app}$  : Densité apparente

R : retrait volumique

$V_{app}$  : volume apparent

RX : rayon X

DRX : diffraction des rayons X

CFC : cubique à face centrée

HCP : hexagonal compact

*Introduction*  
*Générale*

## **Introduction générale**

Le monocarbure de tungstène WC est un matériau très demandé pour sa grande dureté et sa tenue à l'usure. Mais vu la température de fusion de tungstène très élevée (3400°C), il est difficile de le mettre en forme par les voies conventionnelles du moulage et sa grande fragilité limite son utilisation autant que structure massive. Afin de remédier à ces deux lacunes rencontrées lors de son élaboration et de son utilisation, on le fait densifier par la voie de la métallurgie des poudres (frittage ou infiltration) en présence d'un liant métallique qu'il lui confère la ductilité nécessaire tels que : le cobalt, le nickel, le cuivre...etc. De tous les liants métalliques employés pour la densification de WC, le cobalt est avéré le plus approprié et donc difficile à remplacer.

Les alliages à base de cobalt sont très utilisés en fabrication rapide pour des pièces à vocation mécanique (tel que WC-Co : outils pour l'usinage, le forage pétrolier et minier...). Dans ce présent travail on s'intéressera à ce type d'alliage, avec un important pourcentage de cobalt. Ainsi on se propose d'élaborer un alliage avec une proportion de 80% de cobalt et 20% de WC (Co-20%WC) à partir d'un mélange ternaire pulvérulent Co-W-C. Lors du frittage une réaction entre les trois éléments serait indésirable pour écarter toute formation des carbures mixtes. Il est par contre préférable d'assurer la carburation du tungstène pour former le monocarbure WC in situ. Le matériau attendu est un composite à matrice métallique et renforts de WC.

Dans le but de comprendre l'inter-diffusion des trois éléments (Co, W et C) et l'effet de la transformation allotropique du cobalt notre étude a porté sur le cobalt pur ainsi que les systèmes binaires (Co-C et Co-W) et le ternaire (Co-W-C). Les produits frittés en phase solide sont caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage associée à l'analyse EDS-X. La porosité ouverte est mesurée par la méthode hydrostatique. Les matériaux frittés ont également fait l'objet de tests de dureté et de microdureté.

Notre mémoire est organisé en deux parties qui sont divisées en 4 chapitres.

Le premier chapitre est consacré au cobalt et ses alliages, à leurs propriétés et leurs applications ainsi qu'à leurs techniques d'élaboration. Le deuxième chapitre décrit d'une manière générale le procédé d'élaboration par la métallurgie des poudres. On y expose les procédés d'obtention des poudres, de mise en forme et de densification. Les matières premières, les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail sont décrites au chapitre III. Les résultats de la caractérisation structurale, physique et mécanique des produits frittés sont étalés dans le dernier chapitre.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion et des perspectives.

Première partie :  
Synthèse  
bibliographique

# *Chapitre I*

## *Généralités sur le cobalt et ses alliages*

## **I. Historique**

L'utilisation du cobalt remonte à la plus haute antiquité, au nord de la perse, où on a découvert des verres bleuâtres datant de 2500 avant J.C. Un peu plus tard on retrouve des applications de bleu de cobalt en Série, au Liban et en Egypte. En 1520, à Venise, un colorant à base de cobalt fut utilisé, réalisé par P. Weidenhemmer à partir de minerais de Harz.

Pour isoler et identifier le cobalt en tant qu'élément chimique il a fallu attendre la venue d'un chimiste Suédois « George Brandt » en 1735, la découverte est faite dans un minerai de Saxe, jusque-là, les mineurs ignorent comment s'y prendre avec cet élément inconnu, ils le croyaient ensorceler, ils l'avaient appelé « Kobald » signifiant « esprit mauvais ».

### **I-1. Cobalt**

#### **I.1.1. Etat naturel et les minerais du cobalt**

#### **I.1.2 . Production et développement**

Les premiers producteurs du cobalt en Europe, entre 16<sup>ième</sup> et 19<sup>ième</sup> siècle sont la Norvège, la Suède, l'Allemagne (saxe) et la Hongrie. En 1844, un minerai de cobalt fut découvert en Nouvelle-Calédonie, depuis il devient la source principale jusqu'à 1904 quand des gisements riches en argent-cobalt commencèrent à être exploités au Canada. Vers 1914, la première découverte d'un minerai de cuivre-cobalt a vu le jour en Afrique (République de Zaïre), mais son exploitation n'a commencé que dix ans plus tard, depuis elle fut considérée la principale source mondiale jusqu'à 1940. Au fil du temps, des gisements de cobalt apparaissent l'un après l'autre un peu partout dans le monde : en Zambie, République Démocratique de Congo, Maroc, Canada, Finlande, Etats-Unis, Australie, Indonésie et en Philippines.

Le cobalt se trouve en quantité exploitable dans plusieurs pays, dont 18 sont actuellement producteurs : Australie, Botswana, Brésil, Maroc, Nouvelle Calédonie, Norvège, Russie, Afrique de Sud , Belgique, Canada, Chine, Cuba, France, Finlande, Japon, Ouganda, République Démocratique de Congo (RDC) et Zambie.

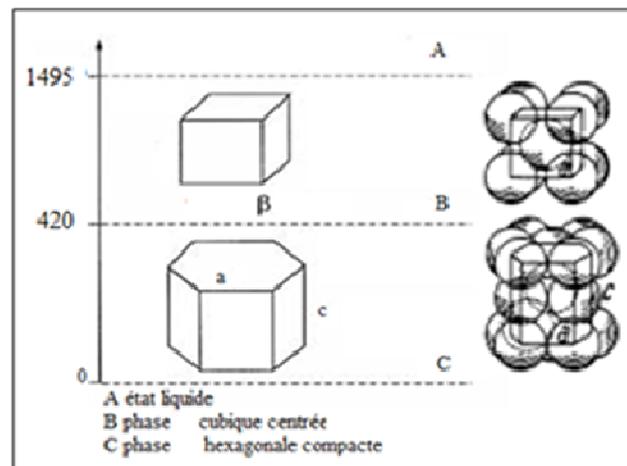
En 2000 la production minière mondiale de cobalt à estimer environ 34573 tonnes, concentrée à 91% sur huit pays producteurs, dans la même année sa consommation mondiale atteint un chiffre de 44000 tonnes.

Le cobalt n'est pas synthétisable, dans ce cas, il est classé au côté des 14 minerais stratégiques pour lequel on prévoit des difficultés d'approvisionnement, donc le recyclage devient indispensable au fur et à mesure que la demande dépasse l'offre.

### I.1.3. les principales propriétés du cobalt

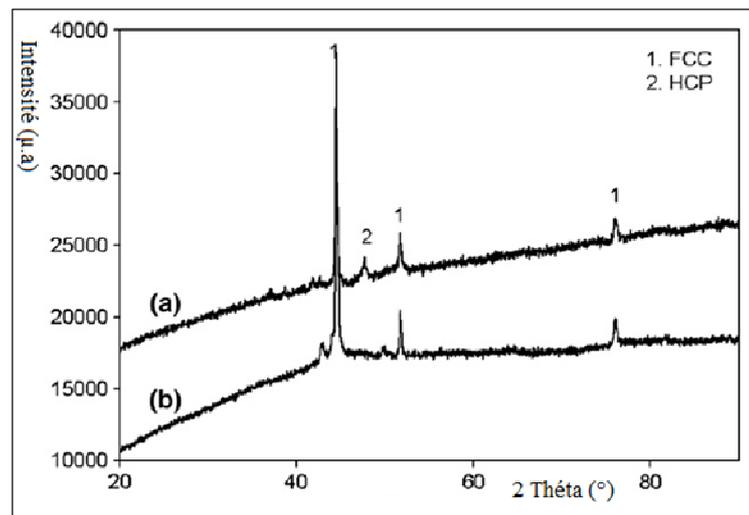
Le cobalt est un élément chimique dont le symbole Co, c'est un métal de transition, d'une couleur blanc-argenté et de numéro atomique 27. Il appartient au groupe V<sub>III</sub>b (colonne 9) dans le tableau périodique. Il est magnétique entre le fer et le nickel.

Le cobalt se cristallise dans le système hexagonal compact HC ( $\epsilon$ ), avec  $a = 0.25071 \text{ nm}$  et  $c = 0.4069 \text{ nm}$ , au-dessus de  $420^\circ\text{C}$ , il subit une transformation allotropique (simple transformation de phase et se cristallise dans le système CFC ( $\alpha$ ), dont  $a = 0.3544 \text{ nm}$ . Il fond au voisinage de  $1495^\circ\text{C}$  et bout vers  $2900^\circ\text{C}$ , sa masse atomique est de  $58.9332 \text{ g/mol}$  et une densité de  $8.9 \text{ g/cm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ , sa configuration électronique est  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ . À la température d'ébullition le métal devient blanc légèrement bleuté [1].



**Figure I-01:** différentes structures de cristallisation du cobalt en fonction de la température [1].

A.S. Bolokang et son équipe [2], ont réussi à stabiliser la structure CFC du cobalt à la température ambiante, pour cela ils ont eu recours au broyage pendant 10 heures d'une poudre de cobalt pur à 99.8% avec une vitesse de 250rpm. À partir de cette poudre broyée et une autre non broyée, ils ont réalisé des échantillons par compactage à 20MPa, ces compactés sont frittés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant une 1 heure. Les produits obtenus sont analysés par Rx et sont observés au microscope électronique à balayage.



**Figure I-02:** Diffractogramme du cobalt pur fritté à 1400°C. a) poudre non broyée.  
b) poudre broyée pendant 10 heures [2].

D'après les résultats de la caractérisation des produits frittés (analyse Rx, analyse thermique et MEB), le broyage pendant 10 heures permet de stabiliser la structure CFC du cobalt à l'ambiante, de réduire les particules d'une forme irrégulière-sphérique à des fines plaquettes, de rabaisser la température de la transformation allotropique ( $\epsilon \rightarrow \alpha$ ) de 420°C à 314°C et d'augmenter la dureté de 50 à 300HV.

D'un point de vue chimique, le Co est très stable pratiquement inoxydable, il s'oxyde néanmoins en présence d'air sec ou humide à des températures supérieures à 300°C, il s'oxyde aussi en présence de quelques acides tel que : acide sulfurique fumant (oléum) ou dilué la réaction dégage de l'hydrogène, il réagit aussi violemment avec l'acide nitrique de densité 1.3 (à 50%) l'oxydation dégage de l'azote et l'oxyde d'azote.

Keon Ha Kim et ses collaborateurs [3], ont mis en évidence l'effet du cobalt sur la corrosion des aciers faiblement alliés trempés dans une solution d'acide sulfurique, cette résistance à la corrosion est attribuée à la formation d'une couche de rouille uniforme et continue due à une réaction du cobalt avec les autres éléments Fe, O et S.

Il est connu aussi pour sa bonne résistance à la dégradation (biocompatible), sa première application dans le secteur médicale fut pour la réalisation des implants dentaire, et par la suite il fut utilisé pour les implants chirurgicaux [4].

Le cobalt se caractérise d'une faible ductilité à température ambiante associé à une faible résistance mécanique  $R_m$  de l'ordre de 250MPa. Son module de Young  $E=210915$  [MPa] décroît lorsque la température augmente, comme le montre la figure I-03 [1].

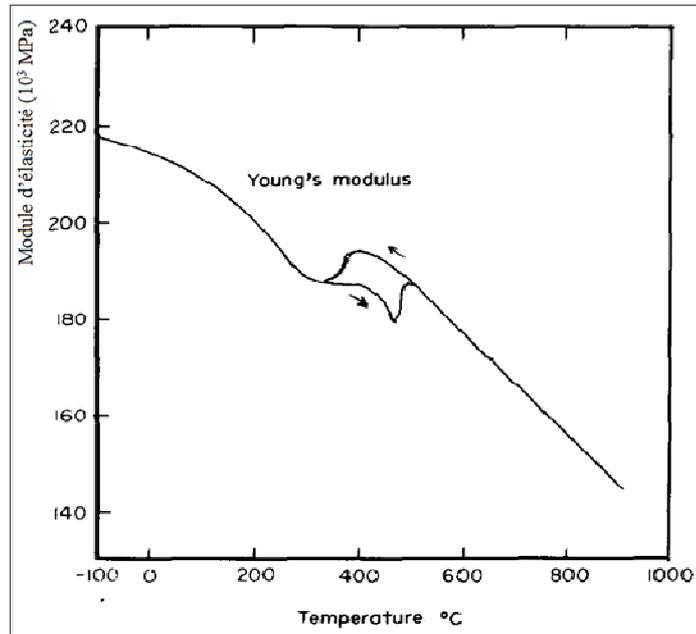


Figure I-03 : variation de module de Young en fonction de la température [1].

Sur les deux courbes on remarque la présence de deux anomalies, la première située entre 250 à 350°C due à la modification de l'anisotropie magnétique du cobalt hexagonal qui se développe à des températures légèrement plus élevées. La seconde anomalie est comprise entre 400 et 500°C sur la courbe de chauffage, elle représente la transformation allotropique.

A côté du nickel et du fer le cobalt est considéré comme ferromagnétique, jusqu'à la température critique 1121°C -point de Curie- à cette température le cobalt est CFC.

La courbe de magnétisation a été établie [1] pour un cobalt de 98.6%, la principale impureté est le fer figure I-04.

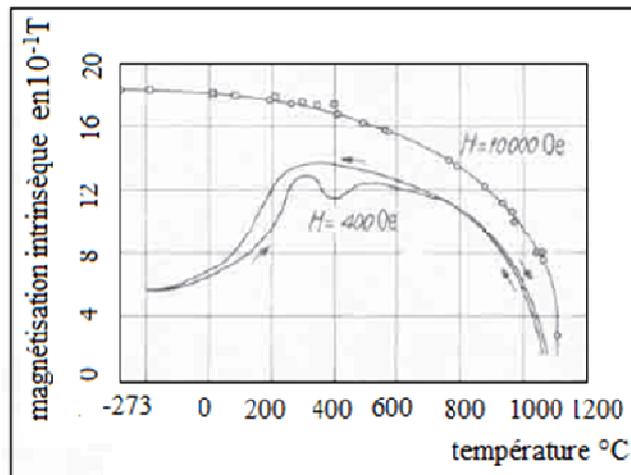


Figure I-04: variation de la saturation magnétique en fonction de la température [1].

## I.1.4. Les principaux composés de cobalt

Le tableau I-01 représente les principaux composés de cobalt [5].

Nom	Symbole	Masse molaire	Solubilité	T fusion °C	T d'ébullition °C	Densité	Aspect
Cobalt	<b>Co</b>	58.9332	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels	1495	2900	8.9	Poudre grise
Sulfate de cobalt	<b>Co-SO<sub>4</sub></b>	155	Soluble dans l'eau (36.2g/100ml à 20 °C)	735	420 perd 7H <sub>2</sub> O	3.71	Cristaux roses
	<b>CO-SO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O</b>	281.1	Soluble dans l'eau (60.4g/100ml à 3°C)	96.8		1.95	Cristaux rouges
Dichlorure de cobalt	<b>Co-Cl<sub>2</sub></b>	129.84	Soluble dans l'eau (45g/100ml à 7°C), l'éthanol, le méthanol	735	1049°	3.36	Cristaux bleus pâles, légèrement piquante. Cristaux roses à grenat
	<b>Co-Cl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O</b>	237.93	Très soluble dans l'eau (76.7g/100ml à °C), l'éthanol, soluble dans l'acétone	86	110 perd 6H <sub>2</sub> O	1.92	
Difluorure de cobalt	<b>Co-Fe<sub>2</sub></b>	96.94	Peu soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques	1100-1200	1400	4.45	Cristaux roses
Carbonate de cobalt	<b>Co-CO<sub>3</sub></b>	118.94	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux	427-477		4.13	Cristaux roses claires

Sulfure de cobalt	<b>Co-S</b>	91	Insoluble dans l'eau et peu dans les acides forts	>1116		5.45	Cristaux bleus argentés à gris
Oxyde de cobalt	<b>Co-O</b>	74.93	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts	1935		6.45	Cristaux bruns-verts à gris
Dinitrale de cobalt	<b>Co-(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	182.96	Très peu soluble dans l'acide nitrique.	55-56	55 perd 6H <sub>2</sub> O	2.49	Cristaux rose pâles.
	<b>Co-(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O</b>	291.04	Très soluble dans l'eau (133.8g/100ml à 0°C), soluble dans l'éthanol et l'acétone.			1.87	Cristaux roses

### I.1.5. Les applications du cobalt et ses alliages

Le cobalt est utilisé, souvent dans les produits de haute technologie, où ses grandes qualités le redent très difficile à remplacer.

Environ 75% de la consommation du Co est utilisé dans la production d'acier et d'alliages le Co est employé dans la composition de nombreux alliages spéciaux, ferro-cobalt, stellite, le carboloy (W-C), le cobalt confère à ses alliages une bonne résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques intéressante, même à très haute température.

Les superalliages représentent 22% de la consommation du Co, sont des alliages réfractaires, utilisés pour la fabrication des organes des turbines à gaz, turboréacteurs (moteur d'avion), dans l'aéronautique et l'armement.

Les alliages durs (11% de la consommation de Co) massivement employés dans la robinetterie nucléaire et en particulier dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression.

La poudre du cobalt est utilisée dans l'industrie de la vidéo et de la reproduction sonore et rentre aussi dans la fabrication des pneumatiques à carcasse radiale afin d'améliorer l'adhérence acier-caoutchouc.

Dans l'industrie des alliages durs sont élaborés à partir du Co-W-C ou WC-Co d'une dureté très élevée variée entre 90 à 95% de celle de diamant, ils sont utilisés pour la fabrication des dents de scie, des foreuses, des forets, des mèches perceuses [1]. Dans ce présent travail on s'intéressera massivement à ce type d'alliage, dont le pourcentage de cobalt est très important.

Dans certains alliages à base Al-Si-Ni-Fe l'ajout du cobalt joue le rôle de neutralisateur de l'effet de fer, il limite la formation des composés intermétalliques de fer [5].

### **I.1.6. Les alliages du cobalt**

En général, les alliages de cobalt ont des propriétés très spéciales: réfractaires, propriétés magnétiques spécifiques, bonne résistance à la corrosion, propriétés mécaniques intéressantes à hautes températures.

Se sont des alliages complexes dont il est difficile d'établir une classification pratique d'après leur composition. Leurs domaines d'applications sont très larges. On peut citer:

- Les superalliages.
- Les alliages à propriétés magnétiques spéciales.
- Les alliages pour outils de coupe et pour résistance à l'abrasion.
- Enfin les alliages aux applications spécifiques, tels que ceux employés en odontologie.

### **I.1.7. Les systèmes binaires Co-X**

Les diagrammes des phases cobalt-X ont été établis en faisant ressortir des solutions solides et des phases intermétalliques.

**Tableau I-02** : La classification des éléments d'alliages en éléments élargissant ou contractant la zone cubique à face centrée [1].

élément X			
élargissant $\alpha$ 1	contractant $\alpha$ 2	combinaison 1 et 2	insoluble
Cu Au Ti Zr C Sn Nb Ta Mn Fe Ni Al Zn	Si Ge As Cr Mo W Re Ru Os Rh Ir Pt	Be Zr Pb V Pd Sb	Li Na K Ag Ca Sr Ba Mg Cd Hg Sc Yt Ce N P Bi S O Se Te

## II. Tungstène

Le tungstène de symbole W se cristallise dans un réseau cubique centré, c'est un métal très dur  $360 \text{ Kg/mm}^2$ , dense  $19.3 \text{ g/cm}^3$  et réfractaire, utilisé surtout sous forme de carbure et d'aciers spéciaux, pour des outils de coupe, d'usinage, et des pièces résistantes à la chaleur. C'est un métal dur, très réfractaire (température de fusion et d'ébullition sont données respectivement  $3422$  et  $5555^\circ\text{C}$ ), et très résistant à la traction même à haute température, avec un très faible coefficient de dilatation thermique  $4,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [6]. Le tungstène résiste à la corrosion aux acides et à l'oxydation, jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  [7].

### II.1. Les applications du tungstène

- Le tungstène est utilisé à plus de 50 % pour l'élaboration de carbures cémentés. La dureté et la ténacité de ces produits sont mis en œuvre dans les outils d'usinage et de coupe (scies, forets, fraises, poinçons, outils de tour), dans le tréfilage, les revêtements de protection d'usure.
- Les aciers au tungstène (environ 25 % de la consommation) sont utilisés : dans les outils pour travail à chaud ou à froid (aciers rapides, à 12 à 18 % de W). Dans certains aciers inoxydables à 1 à 6% W, pour pièces résistantes à la fatigue, à la corrosion, à la chaleur.
- Les alliages et superalliages de tungstène (2,5 % de la consommation) sont utilisés pour la confection de pièces manufacturées résistantes même à des hautes

températures : aubes de turbine des moteurs d'avion, des centrales à gaz, pièces de fours métallurgiques.

- Les alliages lourds à 90-98 % W sont utilisés pour leur densité (contre poids, projectiles de percement de blindage) ou pour la radioprotection environ 1 %.

### **III. Graphite**

Le graphite naturel est un minéral de carbone (C) élémentaire, de structure cristalline hexagonale. Sa couleur varie de noire à gris-noir. C'est un minéral tendre, d'éclat métallique il est caractérisé par : une densité faible qui varie de 2.1 à 2.3, d'une faible dureté et très haut point de fusion 3500°C.

Le graphite est une substance inerte qui résiste à l'attaque de la plupart des produits chimiques. C'est un excellent conducteur d'électricité et de chaleur. Il possède un faible coefficient de friction, en raison d'un clivage parfait entre ses lamelles superposées. Son coefficient thermique est également faible.

#### **III.1. Les applications du graphite**

- Le graphite entre dans la fabrication des crayons à mine et des piles alcalines.
- Il est aussi utilisé dans l'industrie métallurgique pour la fabrication de l'acier, dans les mélanges de briques réfractaires et dans le revêtement de moules de fonderies (creusets et divers ustensiles de coulée de métaux).
- Dans l'industrie automobile, le graphite entre dans la fabrication de garnitures de freins et d'embrayages, de pièces de moteurs, de génératrices électriques et de joints étanches mécaniques.
- Dans l'industrie de la peinture, le graphite sert à la fabrication de peintures anticorrosives et antistatiques.
- Le graphite est employé dans plusieurs autres produits, tels les lubrifiants industriels, les poudres métalliques, les composants de polymère et de caoutchouc, les matériaux ignifuges qui servent à retarder la progression du feu.

### **IV. Système cobalt-carbone**

Les propriétés des alliages à base de cobalt et du carbone sont des combinaisons entre les propriétés intrinsèques du cobalt connues pour sa ductilité et sa transformation

allotropique, et celle de carbone qui se caractérise par un très haut point de fusion et faible dureté. Le cobalt présente une grande affinité pour le carbone.

Le carbone dissout dans le cobalt  $\alpha$  (CFC) forme des solutions solides d'insertion jusqu'à 0.9% C en masse. À 1320 °C le système présente un eutectique pour une teneur de 12.75% en atome l'équivalent de 2.6% en masse de carbone.

Le fait que, la structure  $\alpha$  du cobalt dissout mieux le carbone par rapport à la structure hexagonale, plusieurs recherches ont été menées dans le but de stabiliser le réseau CFC à l'ambiante.

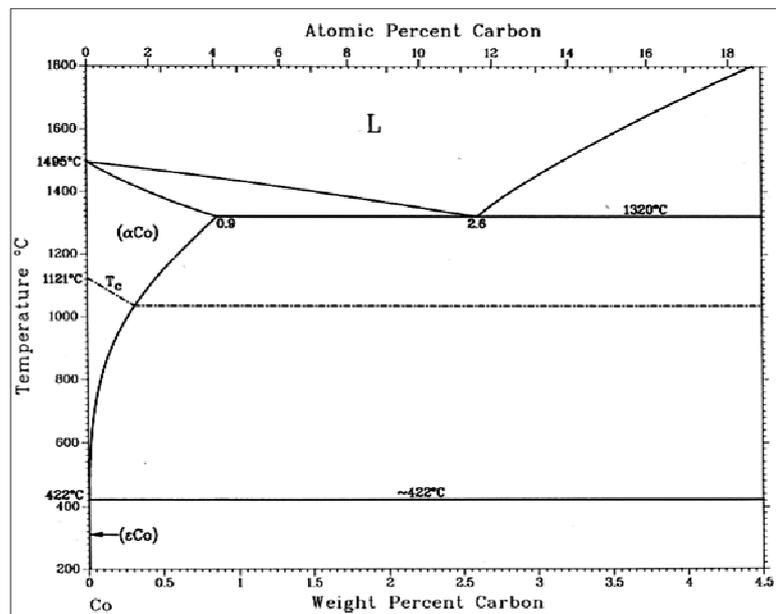
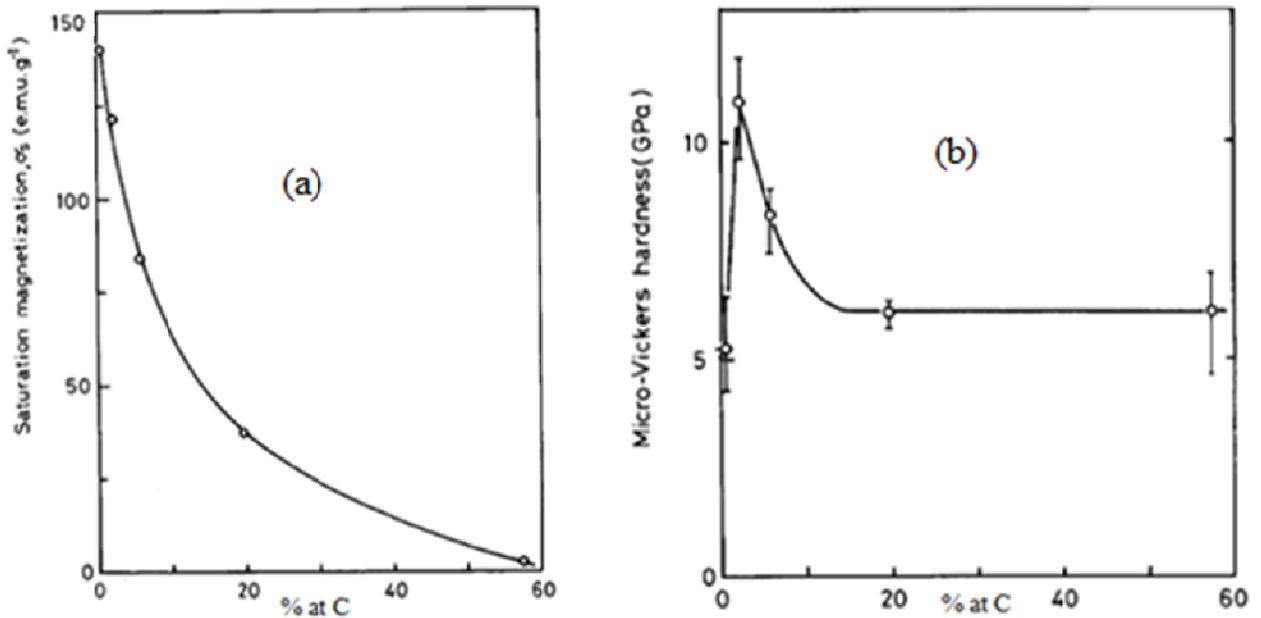


Figure I-05 : Diagramme d'équilibre Co-C [8].

Des essais mécaniques réalisés [8] sur le même système illustrent la diminution de la ductilité du matériau en ajoutant du carbone et amélioration des propriétés mécaniques. Des mesures de la microdureté Vickers ont été réalisées [9] varies de 5,3 à 10,9 GPa en fonction du pourcentage de carbone de 0,5 à 2,2 % en atome. Cependant la micro-dureté diminue fortement de 10,9 à 6GPa avec l'augmentation de la teneur en carbone de 2,2 à 19,6 at%, au-dessus de 19,6 % en carbone le film Co-C montre une valeur de la micro-dureté constante de 6 GPa. La figure I-06 (b) représente la variation de la microdureté Vickers en fonction de la teneur en carbone dans les alliages Co-C.

La saturation magnétique décroît de 140 à 2,4 e.m .g<sup>-1</sup> avec l'augmentation de la teneur en carbone de 0,5 à 57,3 % en atome. Le résultat des mesures de la saturation magnétique de cette étude sont représenté dans la figure I-06 (a) [9].



Courbe de saturation magnétique Co-C

Courbe de la variation de la microdureté Vickers

**Figure I-06** : courbes de saturation magnétique et de la variation de la microdureté Vickers des alliages Co-C [9]

D'autres travaux ont été réalisés au paravent en 1967 par Robert C. Ruhl et Morris Cohen [10] sur le même sujet, il s'agit de réaliser une trempe à  $1319^{\circ}\text{C}$  sur un alliage à base du cobalt (hcp) et du graphite à 11.2% en atome, après la trempe, ils découvrent un alliage contenant une phase CFC ( $a=3.586 \text{ \AA}$ ) et la formation d'un carbure  $\text{Co}_3\text{C}$  provisoirement identifié. Le paramètre de la maille du cobalt pur CFC après trempe est de  $3.545 \text{ \AA}$  cela signifie que le cobalt dissout le carbone en formant une phase  $\alpha$  (cfc) [9].

Azem.S [11], s'est intéressé à l'influence du broyage pendant 3 et 20 heures sur le mélange Co- 0.84%C. Au bout de 3 heures de broyage, il réalise que le cobalt garde sa structure hexagonale tandis qu'après 20 heures il obtient une structure CFC. Le broyage du cobalt en présence du carbone, favorise la transformation allotropique  $\varepsilon \rightarrow \alpha$ . Ce dernier dissout le carbone pour former une solution solide d'insertion. Cette dissolution provoque une augmentation du paramètre de maille qui se manifeste par un décalage des raies vers les petits angles de diffraction.

L'énergie apportée par 20 h de broyage mécanique est équivalente à l'énergie calorifique produite par un chauffage à  $420^{\circ}\text{C}$ .

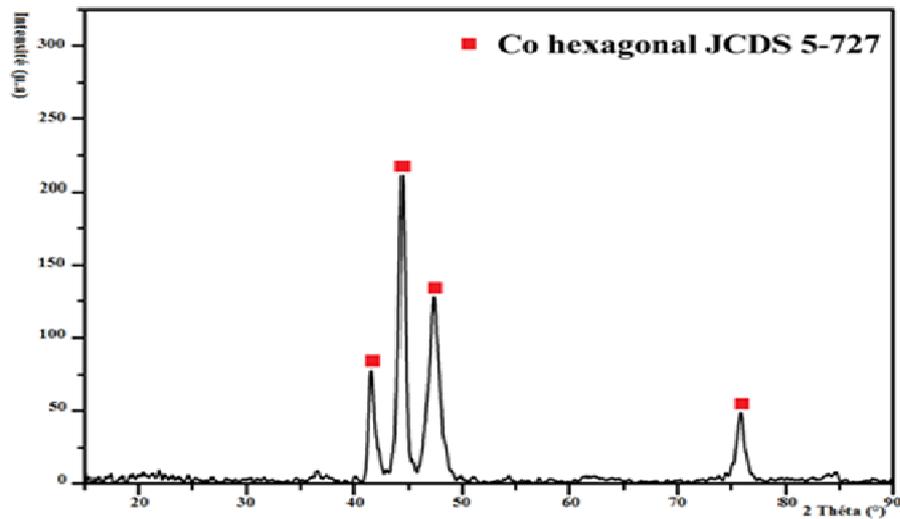


Figure 07 : Diffractogramme d'une poudre de Co-4%C en atome broyée pendant 3 heures [11].

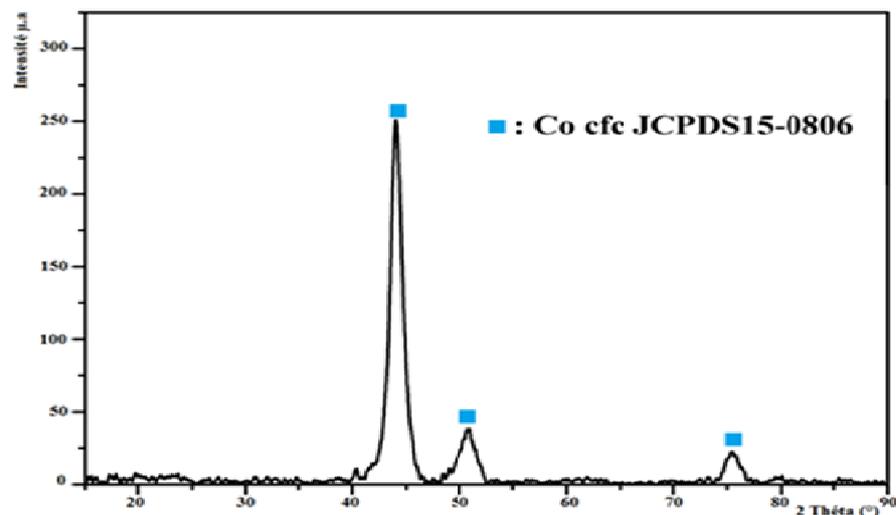


Figure 08 : Diffractogramme d'une poudre de Co-4%C en atome broyée pendant 20 h [11].

## V. Système Cobalt-Tungstène

Une description thermodynamique complète du système Co-W été présenté par Guillermet (1989) [12], puis légèrement modifiée par les travaux de Andreas Markstrom en 2004 [13].

Guillermet a sélectionné des informations concernant les limites d'équilibre des phases L/L+ $\mu$ , cfc+L+ $\mu$  ainsi que leur température d'équilibre.

La température d'équilibre des phases L+cfc est recherchée par Akesson en augmentant la température jusqu'à la fusion du cobalt (>1495°C) [14].

En utilisant la technique de diffusion en couple, par la diffraction des RX et par la mesure des microsondes, il a été constaté que les phases cfc/cfc+ $\mu$  sont en équilibre entre 1473 et 1573°K et que la limite d'équilibre de cfc/cfc+  $\text{Co}_3\text{W}$  et  $\mu$  a été déterminée [13]. La température d'équilibre de Co (cfc) + $\text{Co}_3\text{W}$  + $\mu$  est déterminée en utilisant l'analyse thermique dilatométrique [13].

L'évaluation des paramètres thermodynamiques a été réalisée par Guillermet en utilisant la méthode de CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), en particulier l'effet de W sur la température de curie de cobalt (cfc) et sur la non miscibilité. Dans ce cas le modèle utilisé pour l'estimation de l'énergie magnétique de Gibbs est celui de Hillert-Jarl [12].

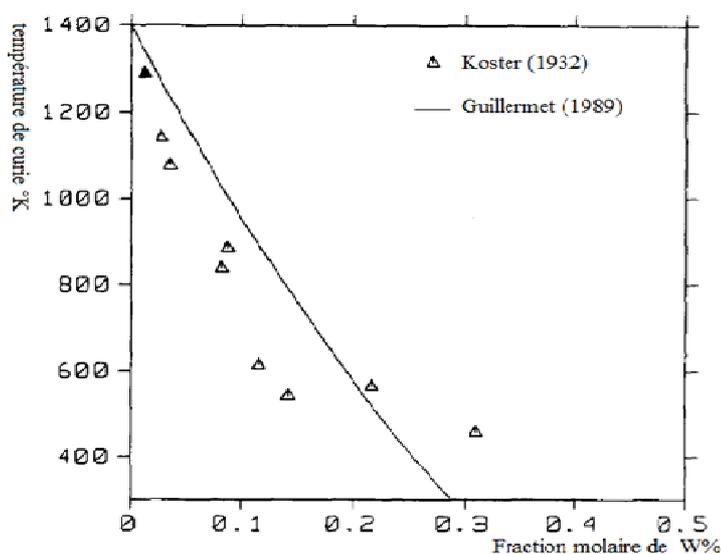


Figure I- 09 : Température de curie Co (CFC) en fonction de la fraction molaire de W dans le système Co-W [12].

Tableau I-03 présente l'estimation des paramètres thermodynamiques du système Co-W selon Andreas [13] et Guillermet [12].

Paramètres	Andreas	Guillermet
${}^0L_{Co,W}$	-57.700+22.8T	-42.258+13.616T
${}^1L_{Co,W}$	2505.9	/

La cinétique de la transformation  $\alpha \rightarrow \epsilon + \text{Co}_3\text{W}$  est étudiée par Toda en utilisant un alliage contenant 75% de Co et 25% W en masse [15].

Les résultats d'analyse par RX des échantillons réalisés à partir des poudres broyées pendant 30 heures puis recuits à des différentes températures (400,800, et 1000°C), sont

regroupés dans le tableau I-04 révèlent l'influence du broyage sur la structure des phases et le paramètre du maille [16].

**Tableau I-04** : les résultats obtenus après broyage et recuit de W, Co et W+Co [16]

Metal/alloy	Crystal structure	Lattice parameters (Å) a b c		
30 h Co	FCC	3.805	=	=
	FCC	3.746	-	-
30 h Co-400 °C	FCC	3.506	-	-
30 h Co-800 °C	FCC	4.162	-	-
30 h W-800 °C	FCC	11.037	-	-
	BCC	3.088	-	-
	BCC	3.152	-	-
	HCP	2.731	2.731	4.319
30 h W-1000 °C	FCC	3.510	-	-
30 h W-WQ 1000 °C	FCC	4.177	-	-
30 h W + 30 h Co-800 °C	FCC	11.037	-	-
	ORTH	4.445	6.286	4.445
	Cubic (A <sub>3</sub> B)	3.544	-	-

L'inter-diffusion des atomes dans alliages Co(CFC)-W et les coefficients d'inter-diffusion sont évalués par la méthode Sauer-Freize puis utilisés pour développer la mobilité atomique dans ce type d'alliages à différentes température (1000, 1100, 1200 et 1300 °C). Les résultats montrent que le coefficient d'interdiffusion décroît avec la diminution de la teneur en tungstène, et l'effet de magnétisation du matériau sur l'inter-diffusion est observé à 1000°C [17].

**Tableau I-05** : les résultats expérimentaux de la diffusion en couple des travaux de CUI [17].

Diffusion Couples	Temperature (K)	Time (h)	Composition		Interdiffusion Coefficient $\bar{D}$ (m <sup>2</sup> /s)	Intrinsic Diffusion Coefficient	
			at Kirkendall Plane (W at.pct)	Kirkendall Drift ( $\mu$ m)		$D_{Co}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_W$ (m <sup>2</sup> /s)
Co/Co-8 at. pct W	1273	336	3.59	-3.2	$(3.76 \pm 5.23 \times 10^{-1}) \times 10^{-17}$	$(2.84 \pm 1.45) \times 10^{-17}$	$(2.49 \pm 2.06) \times 10^{-17}$
Co/Co-12 at. pct W	1373	168	4.32	-2.0	$(2.91 \pm 3.18 \times 10^{-2}) \times 10^{-16}$	$(2.66 \pm 2.14 \times 10^{-1}) \times 10^{-16}$	$(2.59 \pm 5.38 \times 10^{-1}) \times 10^{-16}$
Co/Co-14 at. pct W	1473	24	5.22	-3.0	$(2.72 \pm 2.87 \times 10^{-3}) \times 10^{-15}$	$(2.40 \pm 1.24 \times 10^{-2}) \times 10^{-15}$	$(2.32 \pm 3.46 \times 10^{-2}) \times 10^{-15}$
Co/Co-14 at. pct W	1573	12	4.95	-5.0	$(7.24 \pm 9.25 \times 10^{-3}) \times 10^{-15}$	$(6.08 \pm 4.30 \times 10^{-2}) \times 10^{-15}$	$(5.79 \pm 8.62 \times 10^{-2}) \times 10^{-15}$

### V.1. Diagramme d'équilibre de Co-W

Selon le diagramme d'équilibre Co-W, il existe une phase intermédiaire de type  $W_6Co_7$  (47.1 % W) d'un domaine très étroit se décompose à 1680°C, sa structure cristalline est hexagonale du côté riche en cobalt ses paramètres sont :  $a = 4.761\text{Å}$  et  $c = 25.72\text{Å}$ , du côté riche en tungstène sont :  $a = 4.732\text{Å}$  et  $c = 25.52\text{Å}$

Un eutectique se forme à 1480°C d'une teneur de 21% en atome de W, à la même température la solubilité de W dans le cobalt (CFC) est de 17.5% en atomes par contre le cobalt se dissout faiblement dans le tungstène 1% en atomes à 1500°C.

Le point de la transformation allotropique du cobalt diminue en fonction de la teneur en tungstène dans la solution solide  $\alpha$

La ligne horizontale du diagramme à 1050°C correspond à la transformation magnétique de la phase  $\alpha$ .

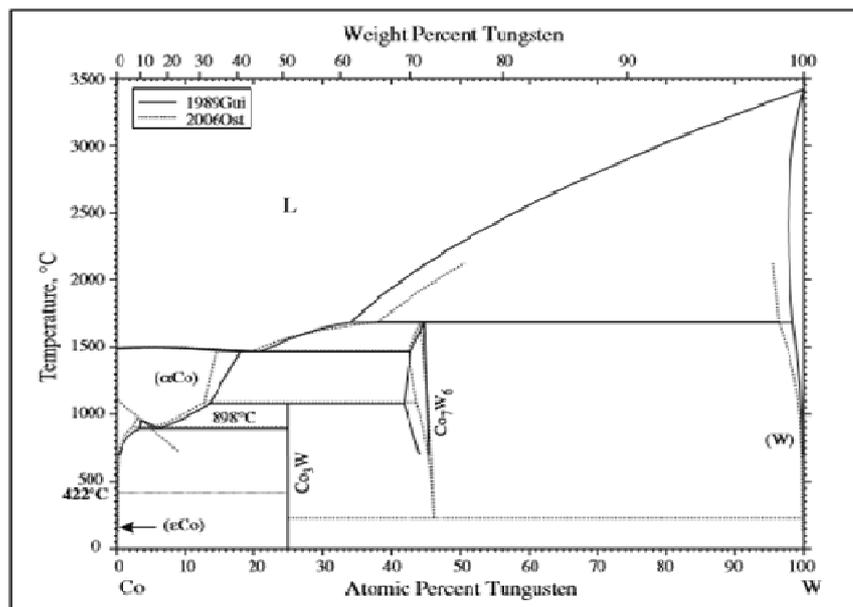


Figure I- 10 : diagramme d'équilibre Co-W H. Okamoto [18].

## VI. Système tungstène-carbone

Le carbure de tungstène WC consomme actuellement environ 65 % de la production mondiale de tungstène. Il est le matériau de base des « carbures cémentés » (cermets WC-Co) aux multiples applications. Ils sont obtenus par une suite de réactions chimiques, impossible de les mettre en forme par fusion vu leur très haute température de fusion [19].

Les carbures de tungstène sont des alliages réfractaires, se caractérisent d'une dureté très élevée  $3000\text{kg/mm}^2$  même à très haute température et dépend de la concentration du carbone [20], ils possèdent un très haut point de fusion, une bonne conductibilité électrique et très bonne résistent à l'usure.

Principalement, on les utilise dans les outils de coupe, dans la fabrication des filaments pour les lampes lumineuses et dans les tubes à rayon X.

### VI.1. Propriétés structurales

Les carbures de tungstène se cristallisent dans un réseau hexagonal simple ou compact, le carbone occupe les sites octaédriques dans la structure hexagonale compacte du tungstène. Cette structure est différente de celle du tungstène qui se cristallise en cubique centré C.C. Donc il s'agit d'une transformation de la structure en passant du tungstène au carbure de tungstène.

Uhrenius [20] et Gustafson [21] ont étudié le système binaire stable de W-C, leurs résultats sont bien compatibles avec le diagramme de phase présenté expérimentalement par Rudy [22].

Sur le diagramme d'équilibre W-C, on observe l'existence de trois phases (composés) WC,  $\text{WC}_{1-x}$  et  $\text{W}_2\text{C}$ . Le chauffage du mélange W-C forme un hémicarbure  $\text{W}_2\text{C}$  qui fixe d'avantage le carbone pour former à son tour le monocarbure WC, à un pourcentage de 6.13% en atomes de carbone.

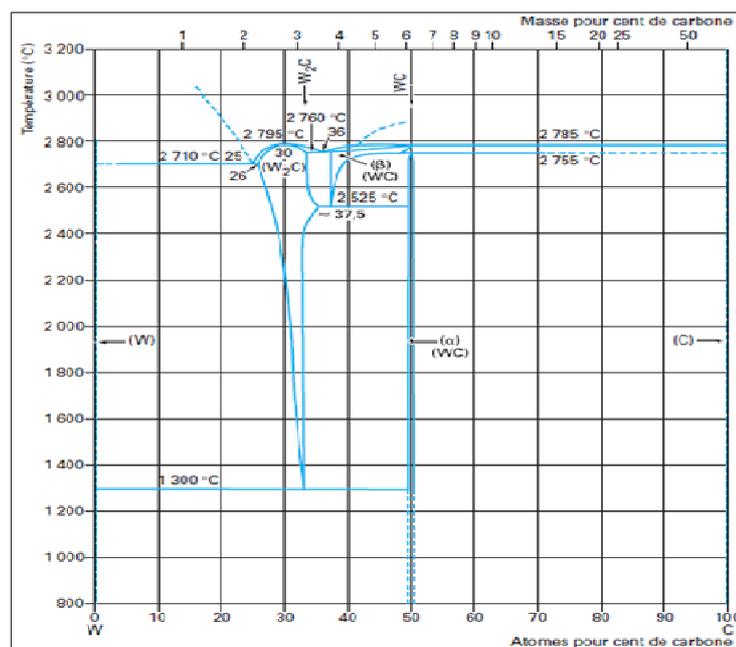
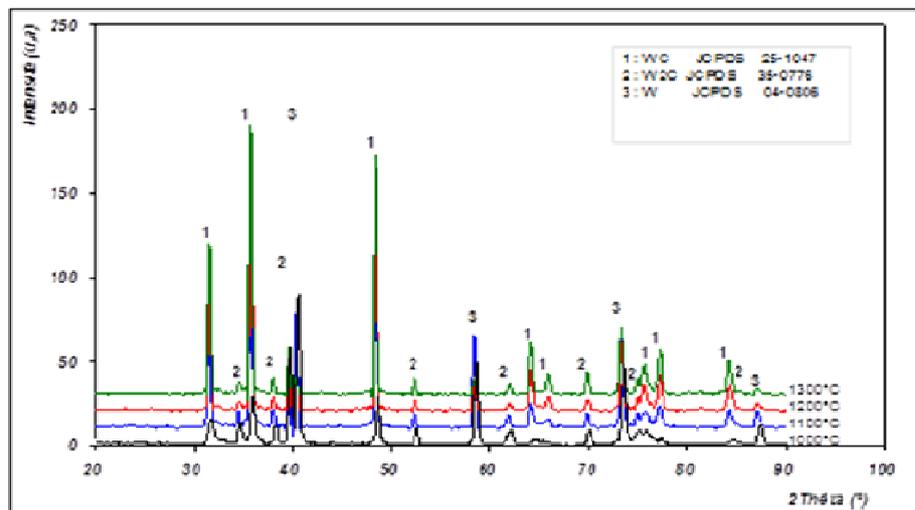


Figure I-11 : diagramme d'équilibre W-C [23]

## VI.2. Paramètres influents sur la formation WC

Des recherches ont été menées [24] dans le but de déterminer les facteurs influents sur l'élaboration du carbure de tungstène WC (valeur stœchiométrie avec 6.13%) à partir d'un mélange de poudres pures de tungstène et de graphite. Le mélange a été broyé à haute énergie puis chauffé sous argon à de différentes températures (1000, 1100, 1200 et 1300°C).

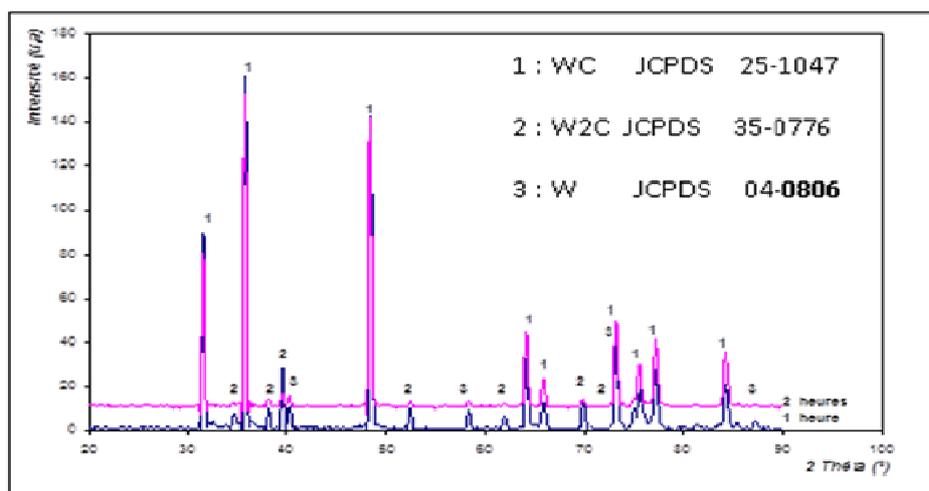
L'influence de la température sur la carburation montre la formation du WC et de  $W_2C$  à partir de 1000°C, ce qui s'explique par l'amorçage de la réaction à cette température avec une quantité résiduelle de W. Mais à partir de 1200°C, on observe une diminution de  $W_2C$  du tungstène pur au profit du WC. Ceci est confirmé par une nette augmentation de l'intensité de diffraction du WC à 1300°C.



**Figure I-12:** Diffractogrammes de W+6,13%C broyé 1 heure et traité à de différentes températures [24].

Afin de mettre en évidence l'influence du temps de réaction, le mélange W-6,13%C a été traité à 1300°C pendant une heure et 2 heures.

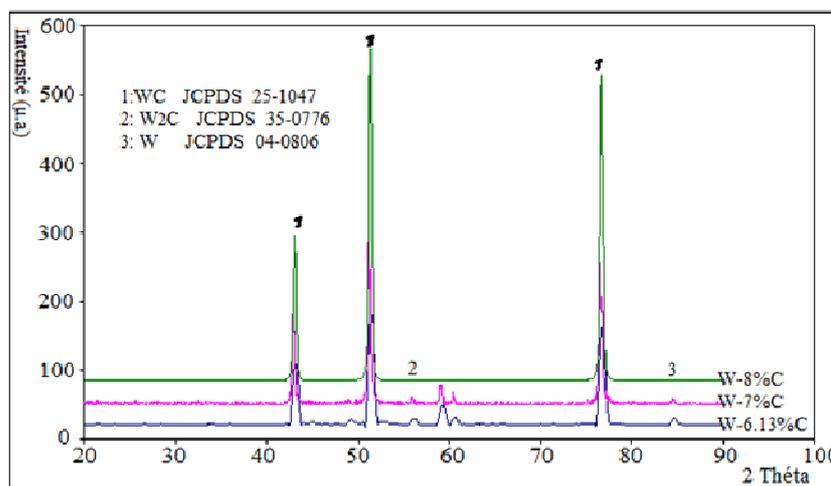
L'influence du temps de maintien sur la réaction de carburation révèle une diminution de l'intensité des raies de  $W_2C$  et W, témoignant d'une élimination de ces phases en présence du carbone pour former le WC.



**Figure I-13:** Diffractogrammes de W+6,13%C, broyé1, 2 heures, traité à 1300°C [24]

Pour déterminer le seuil du carbone à partir du quel, le  $W_2C$  et le W pur disparaissent, les compositions à 6.13, 7 et 8% C ont été traitées à 1300°C pendant une heure [24].

Les mélanges à 6.13 et 7% C, traités dans les mêmes conditions, montrent la formation du WC en majorité à mesure que la teneur en carbone augmente. Cependant à 8% C, seul le WC est formé avec probablement un excès de graphite, non décelable par DRX.

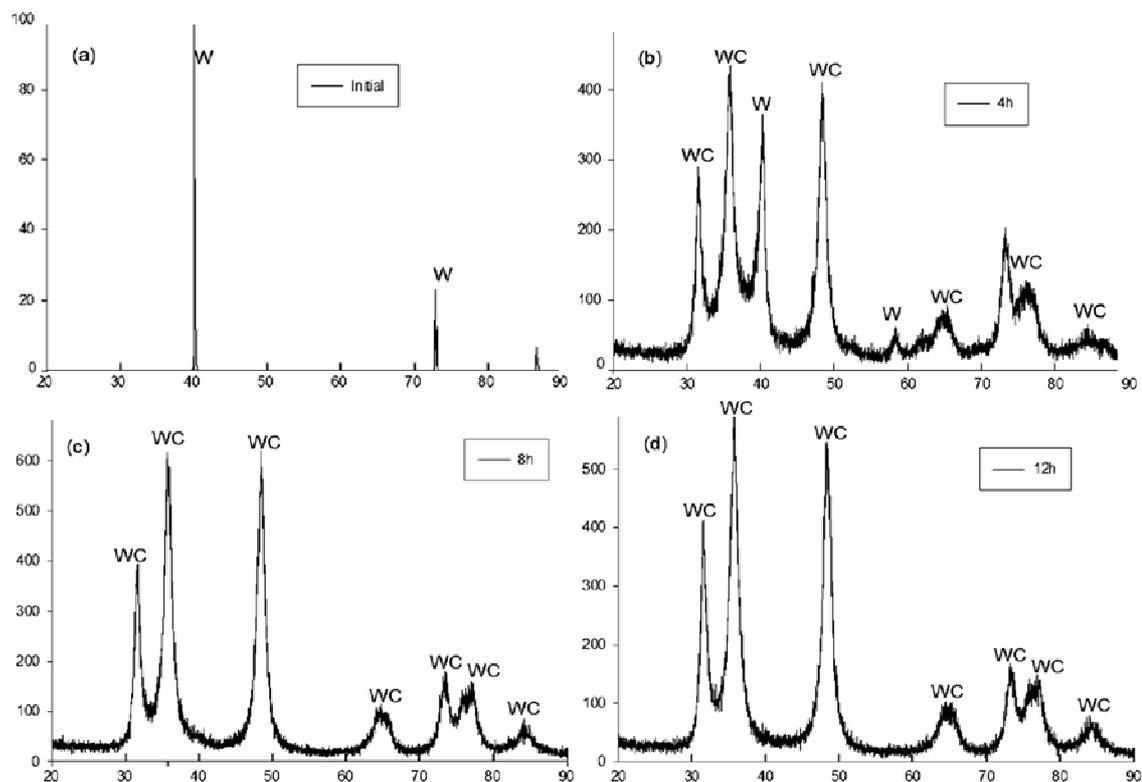


**Figure I-14:** Diffractogramme des mélanges à de différents pourcentages de carbone traités à 1300°C [24].

Les travaux de S. Azem [24], ont révélé l'influence du broyage sur la formation des carbure de tungstène à l'état de poudre, le mélange W-6.13%C est broyé, pendant 3, 20 et 30 heures, puis analysé par diffraction des rayons X, les résultats révèlent la réduction des

hauteurs des pics et élargissement de ses derniers en fonction du temps de broyage (3.20.30h). Ils révèlent aussi le décalage des raies de W vers les petits angles (à la gauche). Le décalage des raies de W vers les petits angles signifie qu'il y a eu une augmentation dans le paramètre de la maille « a » de W. Cette dernière est la conséquence de la formation d'une solution du carbone dans le tungstène sous l'action de l'énergie du broyage.

Récemment des recherches [25] ont confirmé les résultats de Mr Azem, en étudiant l'influence du temps de broyage sur la formation de WC à partir des poudres W et C (W-6.13%C), avec un rapport de masse des billes/masse de poudre 10/10 et une vitesse de rotation de 300tr/min. les résultats sont présentés sur les diffractogrammes de la figure I-15.



**Figure I-15 :** Diffractogrammes du mélange (W-6.13%C) broyé pendant 0h, 4h, 8h et 12h avec un rapport de masse 10 : 1 et une vitesse de 300tr/min [25].

Le même auteur a constaté que, en augmentant le pourcentage de carbone dans le système (W-C), il faut augmenter d'avantage le nombre d'heures de broyage, Exemple W-23%C en masse il faut 50h de broyage [25].

## VII. Système ternaire Co-W-C

Malgré la plus grande importance des applications des carbures cémentés, le système Co-W-C qui donne naissance aux alliages Co-WC n'est pas intensivement étudié, ce n'est qu'à partir du dernier siècle que plusieurs chercheurs commencent à s'y intéresser.

Le frittage du ternaire Co-W-C est sensible à certains paramètres qui influencent directement sur la nature et la quantité des phases formées, ces paramètres sont : température, la teneur en carbone, le taux du cobalt et le temps du broyage des poudres élémentaires [26]. Dans la figure I-16 on présente le diagramme ternaire Co-W-C à 1425°C.

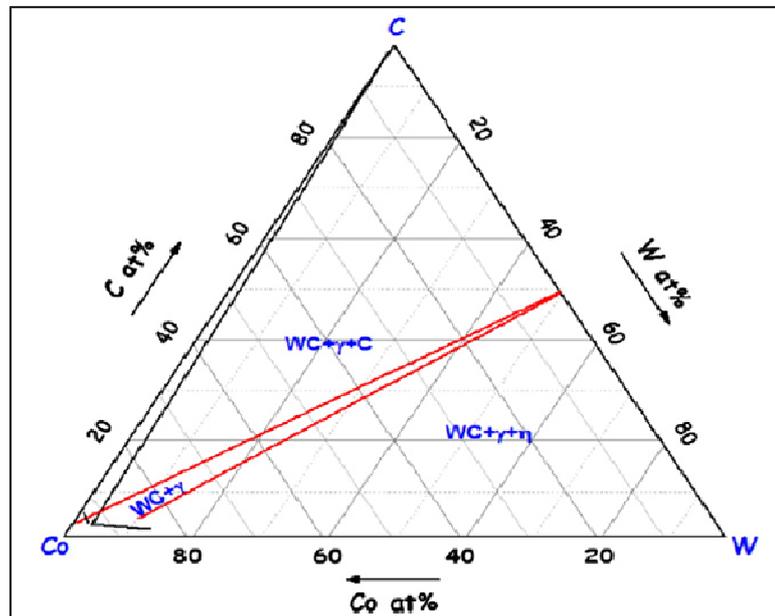


Figure I-16 : diagramme ternaire Co-W-C à 1425°C [27]

### VII.1. Propriétés de ternaire Co-W-C

Première étude effectuée dans ce domaine est menée par Tackeda 1936 [27], il présente la première approche du diagramme ternaire Co-W-C.

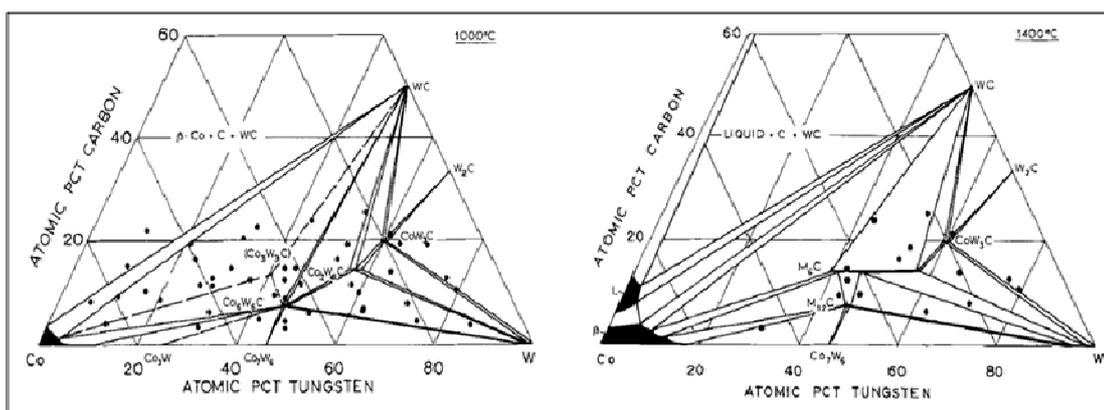
Plus tard Rautala et Norton en 1952 [28] réalisent une étude sur ce système, en basant sur des analyses par les rayons X, sur des techniques métallographiques et sur des analyses thermiques et dilatométrique, ils révèlent l'existence d'un type de carbure mixte  $\eta$  non désiré dans la structure, sa composition variée selon le contenu de carbone et du tungstène dans l'alliage.

En 1970, les deux chercheurs : Pollock et Stadelmaier [29] ont révélé la coexistence de deux types de carbures mixtes le premier est  $M_6C$  ( $\eta$ ), l'autre est de type  $M_{12}C$  ( $\eta'$ ), ses deux carbures sont en équilibre avec la phase  $\beta$ . Ils calculent aussi deux section isothermes une à  $1000^\circ\text{C}$  et l'autre à  $1400^\circ\text{C}$ . Le tableau ci-dessous regroupe les différences expériences réalisées et les phases mises en évidences par Pollock et son collaborateur :

**Tableau I-06:** la composition des échantillons frittés, la température de frittage, les phases révélées et le paramètre de maille [29].

Sample Composition, At. Pct			Treatment	Phase Field	Lattice Constant, Å	
Co	W	C			$M_{12}C$	$M_6C$
30.0	60.0	10.0	as cast			
48.4	48.4	3.2	as cast			
65.9	30.9	3.2	1400°C	$M_{12}C + \beta$		
32.6	43.4	24.0		$M_6C + WC$	11.066 ± 0.001	
42.7	42.7	14.6		$M_6C + WC$	11.090 ± 0.002	
43.7	43.7	12.6		$M_{12}C + M_6C$	10.894 ± 0.002	
47.2	43.1	9.7		$M_{12}C + M_6C + W$	10.896 ± 0.002	
31.3	52.2	16.5		$M_6C + WC$	11.191 ± 0.002	
28.0	53.0	19.0		$M_6C + WC$	11.214 ± 0.001	
21.4	70.7	7.9		$M_6C + W$	11.251 ± 0.002	
21.3	53.4	25.3	1000°C	$M_6C + WC + M_{12}C$	11.225 ± 0.015	
21.5	64.5	14.0		$M_6C + W_2C + W$	11.248 ± 0.014	
52.8	42.2	5.0		$M_{12}C + Co_7W_6 + \beta$	10.897 ± 0.001	
48.4	48.4	3.2		$M_{12}C + Co_7W_6 + W$	10.900 ± 0.002	
43.7	43.7	12.6		$M_{12}C + M_6C$ (metastable)	10.896 ± 0.001	
					11.065 ± 0.015	

Les deux sections isothermes ( $1000^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ ) calculées par Pollock sont présentées dans la figure I-17.



**Figure I-17 :** Sections isothermes calculées par Pollock et son collaborateur une à  $1000^\circ\text{C}$  et l'autre à  $1400^\circ\text{C}$  [29]

Johansson et Uhrenius [30] ont établi quelques paramètres thermodynamiques à  $1150^\circ\text{C}$  concernant l'équilibre des phases  $\beta$  (CFC), WC et les carbures  $M_6C$ ,  $M_{12}C$ . Ils ont étudié

la température du liquidus et ils ont fait aussi une tentative de calcul de deux section isothermes l'une à 1260°C et l'autre à 1440°C.

Leif Akesson [14] a confirmé la coexistence des deux carbures cités au-dessus, sont en équilibre avec les autres phases à la température de 1425°C, il calcule aussi une section isotherme à la même température.

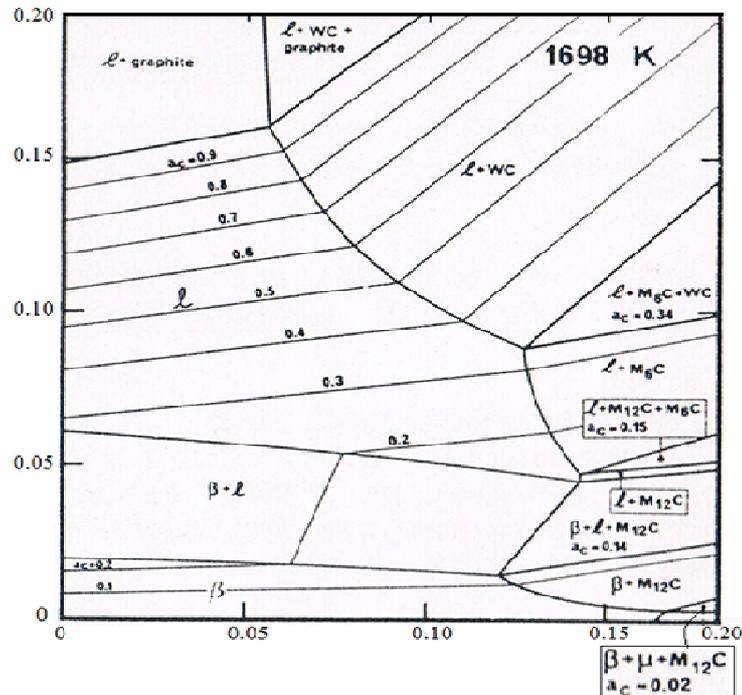


Figure I-18 : Section isotherme du système Co-W-C calculée par Akesson à 1425°C [14].

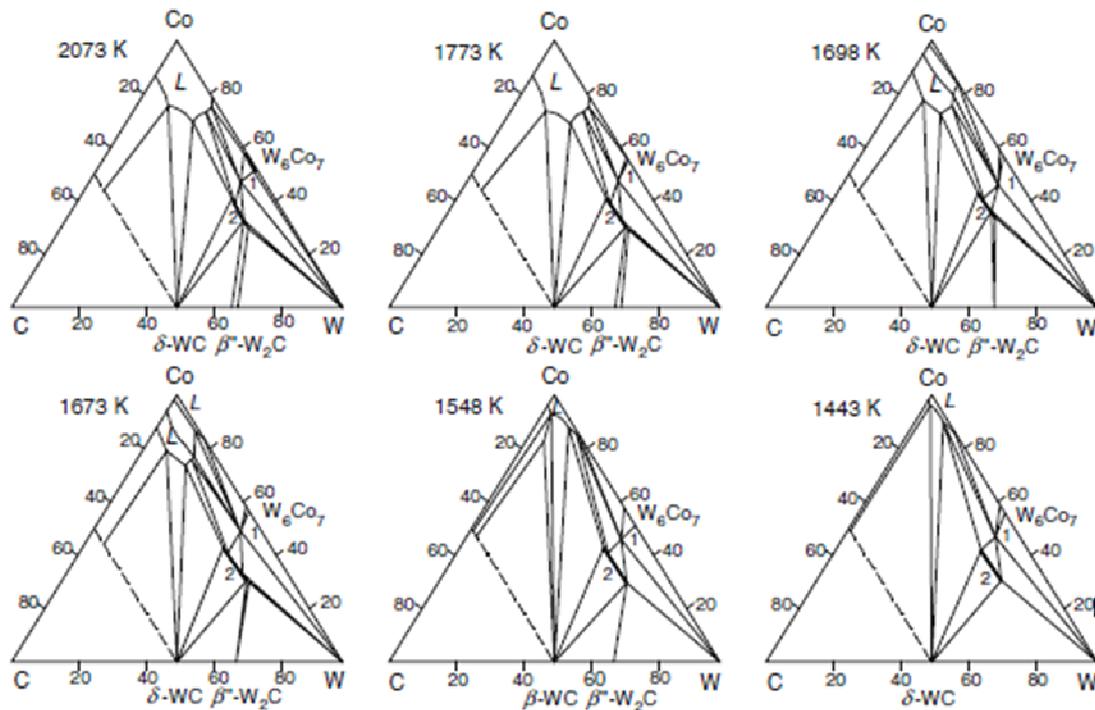
Exner [31] ajoute que ses carbures sont en fonction du pourcentage du carbone dans le matériau, un excès de carbone donne lieu à des précipités de graphite et le cas contraire donne lieu à la naissance des carbures mixtes.

Vers 1981, des études approfondies sur la solubilité du carbone et du tungstène dans le cobalt ont été menées par Petrdlik et Tuma [32], cette solubilité dépend principalement de l'énergie d'activation de carbone dans le système ternaire.

Un autre auteur est allé dans cette direction, il s'agit du Hoffmann, selon ses résultats la solubilité de WC dans le Co est estimée à 9.5% en masse à la température de 1250°C et quand la température baisse, il est de même pour la solubilité [33].

Les propriétés thermodynamiques du système Co-W-C ont été évaluées de nouveau par Guillermet en 1989 [12] en utilisant la méthode CALPHAD, il s'intéresse à la structure des phases (cfc, hcp et cbc), aux carbures mixtes ( $M_6C$  et  $M_{12}C$ ) et à la phase liquide dans le ternaire.

Plusieurs sections isothermes et verticales ont été établies ainsi que de nombreuses projections des surfaces de liquidus.



**Figure I-19** : Sections isothermes du système Co-W-C aux différentes températures : 1443, 1548, 1673, 1698, 1773 et 2073°K. Où (1) :  $\text{Co}_6\text{X}_6\text{C}_y$  et (2) :  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$  reprise par Kurlov [34].

## VII.2. Paramètres influant sur le frittage des alliages ternaires Co-W-C

### • Influence de la température

La température joue un rôle important et très remarquable sur la nature, la structure et l'équilibre des phases formées ainsi que sur la transformation allotropique du cobalt dans le système.

À des hautes températures au-dessus de 1495°C le frittage est opéré en présence de phase liquide, ce qui donne une bonne mouillabilité, grande densification et moins de porosité. Et dans le cas du frittage en phase solide à température inférieure à 1496°C, le matériau obtenu est moins dense et une présence importante de porosité.

Dans le tableau suivant un auteur nommé A. Markstrom [13] a résumé la grande influence de la température sur le type et l'équilibre entre quatre phases formées en comparant ses résultats avec ceux des autres auteurs.

**Tableau I-07** : influence de la température sur la nature des phases formées [13].

Equilibrium	Rautala and Norton (DTA)	Uhrenius et al. (solidification)	Johansson (solidification)	Åkesson (solidification)	Fernández Guillermet (modeling)	Kruse et al. (DTA)	Andreas and Bo Sundman (modeling)
fcc + WC + graph. + L	1573	1528	1518-1573	1548	1548	1571	1571
fcc + WC + M <sub>6</sub> C + L	1632	-1593	1573-1673	1628	1599	1641	1641
fcc + M <sub>6</sub> C + M <sub>12</sub> C + L	...	1643	1713-1743	1688	1667	...	1696
fcc + μ + M <sub>12</sub> C + L	...	...	-1743	...	1716	...	1727
bcc + μ + M <sub>12</sub> C + L	...	...	-1873	...	1911	...	1933
bcc + M <sub>6</sub> C + M <sub>12</sub> C + L	...	...	1873-1973	...	1934	...	2005
bcc + M <sub>6</sub> C + M <sub>2</sub> C + L	...	...	...	...	2211	...	2236
WC + M <sub>6</sub> C + M <sub>2</sub> C + L	...	...	...	...	2108	...	2142
WC + M <sub>2</sub> C + MC <sub>1-x</sub> + L	...	...	-2773	...	2792	...	2798
fcc + M <sub>6</sub> C + graph. + L (metastable)	...	1518	...	...	1497	...	1546

Les transformations de phase à différentes températures de frittage ont été révélées par l'analyse aux rayons X par un dénommé CAO Shun-hua dans une étude qui s'intitule « phase transformation of nano-grained W (Co, C) composite powder and its phase constitute » en 2006 [35].

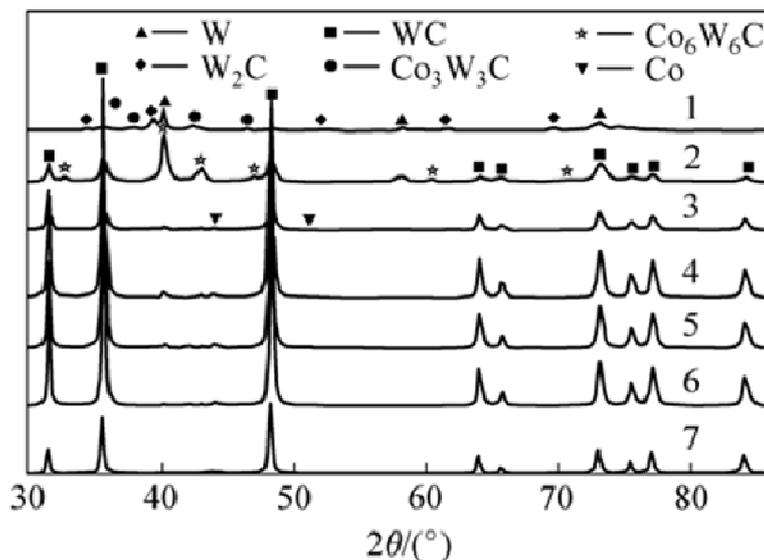


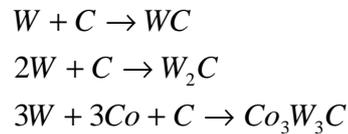
Figure I-20 : influence de la température sur le type de phase formées dans un ternaire à 10% de cobalt avec : 1 : 700, 2 : 800, 3 : 950, 4 : 1000, 5 : 1100, 6 : 1150, 7 : 1250°C [35].

• **Influence de la teneur en carbone sur les phases formées**

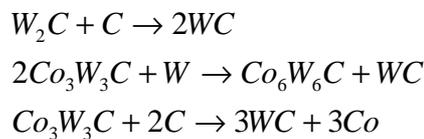
Dans ce type d'alliage, le pourcentage de carbone est un élément primordial qu'il ne faut pas négliger, parce qu'il intervient en majorité dans la formation des phases, à des teneurs inférieures à 7% du mélange (W.C), les carbures mixtes tel que Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C ou Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C

marquent leur présence dans la structure et consomment une partie du cobalt. Par contre à des teneurs plus importantes (>7%) un excès de graphite se dégage de la structure pour former des agglomérats et fragilisent le matériau.

Avec un déficit de carbone dans le mélange les transformations de phase suivent les réactions suivantes :



Quand la teneur en carbone nécessaire disponible dépasse les 7% de mélange (C, W), les transformations au cours du frittage suivent les réactions suivantes :



Le taux du carbone influence directement sur la vitesse de retrait au cours du frittage des mélanges Co-W-C.

- **Influence du broyage sur le frittage des mélanges Co-W-C**

Le broyage mécanique des poudres, améliore globalement la densification au cours du frittage, il agit directement sur les forces motrices du frittage par la réduction de la taille particules, par conséquent il confère à la poudre une importante réactivité, due à sa grande densification. Un autre phénomène qui est engendré par le broyage est amélioration de la densification.

Le broyage joue un rôle important sur l'homogénéité de la structure et sur la taille de la cristallite (il permet aux carbures WC de garder une taille de cristallite fine même après un frittage à 1500°C) [25]. Ces phénomènes régis par le broyage confèrent aux matériaux frittés des propriétés remarquables.

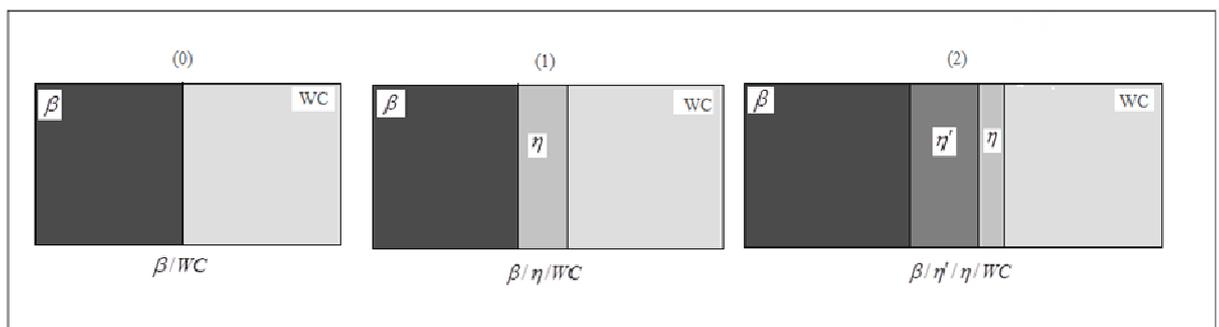
### **VX. Interface $\beta$ /WC**

La morphologie des interfaces  $\beta$ /WC, est en fonction de la dissolution de WC dans  $\beta$ , cette dernière est influencée par le rapport C/W et par l'ajout de quelques éléments d'additions tel que Cr et le V. trois cas peuvent être observés aux niveaux des interfaces : le 1<sup>ier</sup>, sans couche intermédiaire  $\beta$ /WC, le 2<sup>ème</sup> avec une seule couche intermédiaire

$\eta(\text{Co}_3\text{W}_3\text{C})$  et pour le 3<sup>ème</sup> cas, on observe l'existence de deux couches intermédiaires  $\eta$  et  $\eta'(\text{Co}_6\text{W}_6\text{C})$ .

Les valeurs des coefficients de diffusion des phases  $\beta, \eta$  et  $\eta'$  sont donnés respectivement :  $3 \times 10^{-15}$ ,  $2 \times 10^{-15}$  et  $6 \cdot 5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 / \text{s}$  [42,43]. L'ajout du Cr ou du V, n'influence pas directement sur la solubilité de WC dans le cobalt ( $\beta$ ), mais il réduit la limite de W destiné à la formation de  $\eta$  et  $\eta'$  [36,37].

Plusieurs auteurs, montrent que la formation facile de la phase  $\eta$  dans le ternaire, est due essentiellement à la diffusion très lente de tungstène dans le cobalt par rapport à celle du carbone [36].



**Figure I-21** : Schéma présentant les trois types de microstructure aux niveaux des interfaces dans un ternaire (Co-W-C) [36].

- ✓ **Solution solide  $\beta$**  : riche en cobalt et se cristallise dans un système cubique à face centrée, existe en dessous du seuil d'apparition de la phase liquide. La solubilité de W et C dans  $\beta$  augmente avec la température.
- ✓ **Carbure mixte  $\text{M}_6\text{C}$  ( $\eta$ )** : admet un large domaine d'existence en W et Co qui s'étend au maximum de  $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$  à  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  en passant par  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ . Ce domaine s'élargit à haute température.
- ✓ **Carbure mixte  $\text{M}_{12}\text{C}$  ( $\eta'$ )** : les atomes de Co et W considérés à 50% chacun, il admet un domaine d'existence ponctuel en C, W et Co. Sa composition ne dépend pas de la température.

## VIX Sens de la diffusion

Les réactions des interfaces n'ont aucune relation avec les compositions de  $\beta$  et WC, elles se basent principalement sur les valeurs initiales du Co, W et C. la composition aux

interfaces  $\beta/WC$  et  $\beta/\eta'$  correspond à l'équilibre des lignes-nouées, les conditions aux limites sont maintenues constantes dans le but de tracer le sens de la diffusion.

Dans le type 0 : l'interface plat correspond à la dissolution de WC le long de la ligne-nouée  $\beta/WC$ , dans le 1<sup>ier</sup> cas la dissolution se fait à travers la couche  $\eta$ -WC puis à travers  $\eta$ -WC et pour le 2<sup>ème</sup> type la diffusion prend un chemin plus long: en premier lieu, elle traverse la ligne-nouée  $\eta$ -WC puis  $\eta'$ - $\eta$  et enfin à travers  $\beta$ - $\eta'$ , pour les trois cas les lignes-nouées évoluent toutes vers les zones les plus riche en W, sachant que l'apparition des phases  $\eta$  et  $\eta'$  est dans le cas où la diffusion est si lente. D'après Lavergne et Robaut [37] la dissolution de WC dans  $\beta$  est limitée une fois que l'équilibre à l'interface est atteint, elle nécessite aucune super-saturation, encore moins pour la nucléation de  $\eta$  et  $\eta'$ .

# *Chapitre II*

## *Généralités sur la métallurgie des poudres*

## **II. Elaboration par la métallurgie des poudres**

D'une manière générale, la métallurgie des poudres est un procédé de transformation de fines poudres métallique en produits denses, elle comporte deux grandes étapes : la compression de la poudre et le traitement thermique (frittage). La compression doit être suffisamment importante pour conférer au mélange de poudres compacté une bonne tenue mécanique, le frittage permet de consolider et de densifier le matériau assurant ainsi les propriétés et les dimensions finales de la pièce [38].

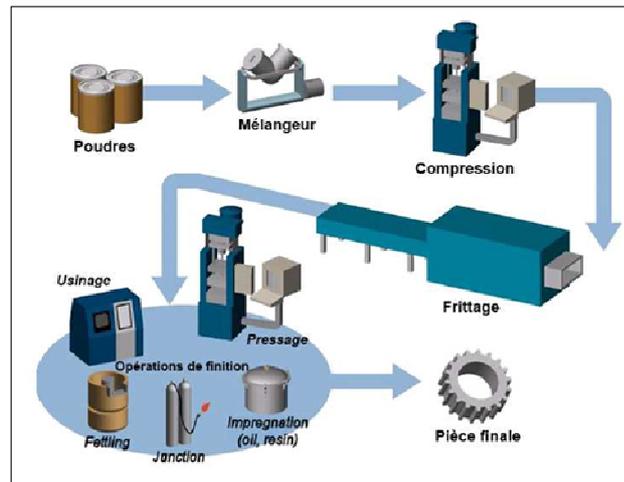
### **II.1. Historique**

L'apparition des premières poudres métalliques remonte à l'époque Grec six mille ans avant JC [39], puis les Incas et les Egyptiens l'utilisent pour la confection des bijoux en or et en argent vers 3000 ans avant JC.

Au début du 19<sup>ième</sup> siècle, industrie de la métallurgie de poudre a vu le jour dans l'élaboration de métaux à hauts points de fusion (Tungstène, Molybdène, platine etc), impossible à fondre dans les fours industriels de cette époque. A partir des années 50, grâce à l'apparition du broyeur planétaire qui permet la production des poudres nanométriques en grande quantité, cette technique fut développée et utilisée pour la réalisation d'alliages résistant et plus performants tel que les alliages à base d'aluminium renforcés par des nanoparticules.

Vers les années 90, un groupe de chercheurs à initier des travaux portant sur l'activation mécanique, cinq ans après, ils sont utilisés pour la réalisation des cermets W (Ni, Fe et Co), ces derniers présentent une augmentation de résistance à la rupture d'ordre de 20%.

L'apparition et le développement des techniques d'injection métalliques MIM ; illustrent l'intérêt de la compaction à grande vitesse sur la porosité et retrait après. A partir de 2001, des chercheurs français et américains présentent un procédé conduisant à l'obtention de composés intermétalliques nano-structurés denses à 100%, mis en œuvre pour les composés FeAl, NbAl<sub>3</sub> et MoSi<sub>2</sub> [40].



*Figure II-01:* Le procédé de fabrication complet de la métallurgie des poudres [41].

## II.2. Techniques d'élaboration des poudres métalliques

La métallurgie des poudres comporte deux étapes principales, la première est consacrée à l'élaboration des poudres, la deuxième regroupe les techniques de la mise en forme et le frittage.

Les divers procédés d'élaboration reposent sur des principes mécaniques et physico-chimiques.

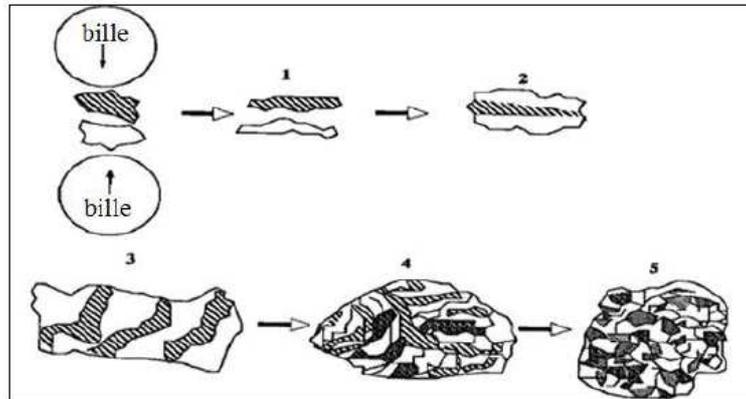
### II.2.1. Les méthodes mécaniques

#### II.2.1/1. Broyage mécanique

Le broyage mécanique peut se faire dans un milieu humide ou sec, son principe est basé sur le concassage des particules d'un métal par choc en présence de billes de matériaux plus dur que celui des poudres, à l'intérieur d'un broyeur en rotation à très grande vitesse. Sous l'effet de collision les particules se déforment plastiquement puis se fracturent, se mélangent et se dispersent en petites granules. Ce procédé confère des résultats meilleurs pour les métaux fragiles tandis que, le broyage des métaux ductiles donne des petites paillettes, non utilisables dans la métallurgie des poudres.

Mais le problème d'impureté dans les broyeur reste majeur jusqu'à l'apparition du procédé Goldstream [42], son principe consiste à entraîner les particules à broyer à une vitesse supersonique par un courant de gaz (air ou azote) dans l'enceinte de broyeur, où elles rencontrent une cible fixe en carbure, vu l'absence des pièces mobiles la pollution du produit est nulle.

Ce traitement engendre des modifications au niveau des propriétés physico-chimique du solide (massique et superficielles) et au niveau des transformations chimique [42]. La microstructure finale et les performances associées dépendent de nombreux paramètres comme la nature des billes, l'atmosphère de broyage et de la température [43].



*Figure II-02* : Etat de poudres métalliques lors des différentes étapes de broyage à haut énergie.

### II.2.1/2. Atomisation

L'atomisation consiste à pulvériser un filet de métal à l'état liquide par l'action d'un violent courant d'air ou de vapeur d'eau sous pression, cette méthode s'applique pour la plus part des métaux et alliages. L'atomisation par l'eau, qui refroidit et solidifie très vite la gouttelette de métal liquide, donne des particules de forme irrégulières ; par contre les poudres produites par l'atomisation par gaz présentent des formes sphériques, cette technique permet d'ajuster un domaine assez large la répartition granulométrique de la poudre, tout en choisissant la température du bain liquide, le diamètre du filet de métal, la pression et la vitesse du fluide.

L'atomisation offre la possibilité d'ajouter des éléments d'alliages repartis de façon homogène dans le bain liquide avant l'atomisation. On parle alors de poudres « atomisées – pré-alliées ».

Cette méthode d'addition est économique. Mais, dans la pratique les ajouts sont limités en nature et en teneur [44]. À l'heure actuelle, plus 80% des poudres métalliques pures ou alliées (alliages Fe, Al, Ti) commercialisées sont produite par atomisation.

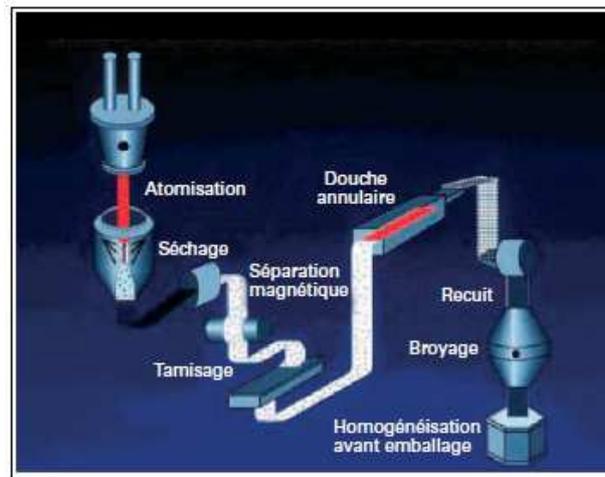


Figure II.3: Procédé d'atomisation [44]

### II.2.2. Les méthodes physico-chimiques

On distingue plusieurs méthodes physico-chimiques, telle que la réduction des oxydes, la réduction à partir d'un réactif liquide (élimination des solvants, la précipitation, le procédé sol-gel...) [45] et l'électrolyse. La réduction des oxydes consiste à broyer mécaniquement les oxydes métalliques, puis les réduire par chauffage à une température inférieure à la température de fusion du métal correspondant en présence d'agent réducteur. Pour le procédé d'électrolyse, généralement on utilise des solutions aqueuses des sels pour la production de poudre de fer, de cuivre, de plomb,...ects. Les poudres obtenues par électrolyse présentent des formes de grains à structure dendritique et une pureté de 99.99% [40].

### II.3. Propriétés des poudres métalliques

L'emploi des poudres métalliques dépend essentiellement de leurs propriétés élémentaires telles que : la composition chimique, la présence d'impuretés et des oxydes dans les poudres joue un rôle néfaste sur la compression et le frittage.

La morphologie des particules est très importante, car elle influe directement sur l'écoulement, le tassement et la compressibilité de la poudre. Une autre propriété qu'on doit prendre en considération, c'est la composition granulométrique qui caractérise le nombre et la distribution des tailles des particules en fonction du volume représentatif, elle détermine le comportement au frittage et les propriétés finales du fritté, à titre d'exemple les particules plus fines ont une surface spécifique importante, produisant une force motrice de frittage très

élevée, donc le temps et la température nécessaire pour une consolidation complète sont faibles.

Il existe un autre type de propriétés des poudres métalliques, celles qui sont destinées au bon fonctionnement de la mise en forme et le frittage, ces propriétés, nous renseignent sur la production d'une pièce déterminée, elles nous limitent le poids et le volume de la poudre à prévoir pour la cavité de la matrice, elles déterminent aussi la pression du compactage, la température et le temps du frittage. Ces propriétés sont : le volume apparent d'une poudre, le facteur d'écoulement, la compressibilité de la poudre et le retrait.

#### **II.4. Mélange des poudres**

Le mélange est consacré pour des constituées d'éléments différents, ainsi que pour incorporer un lubrifiant à une poudre de métal pur.

Généralement, le mélange est composé d'un constituant principal (élément de base) et d'un additif à particule plus fine et à faible pourcentage. La texture des mélange peut se présentée sous deux formes : les particules fine se logent dans les vides laissés entre les grosses particules, ou bien se répartissent et enrobent chaque grosses particules, cette dernière est favorable pour la mise en forme et le frittage.

Il existe divers modes de mélange employés tel que :

- Mélange à sec dans des récipients tournants, le plus souvent utilisé pour l'incorporation des additions fines dans des poudres granulaires (addition d'un faible pourcentage de carbone à la poudre de fer).
- Mélange à sec dans des broyeurs à bille (tungstène plus un faible pourcentage du nickel).
- Mélange sous liquide dans un broyeur à billes, utilisé pour la réalisation d'un mélange très intimes d'un constituant principale dur et d'un additif ductile (mélange du carbure de tungstène avec du cobalt).

Un bon mélange dépend de quatre paramètres principaux, sont : le type du mélange, le volume relatif de la poudre dans le mélange, la vitesse et le temps du mélange.

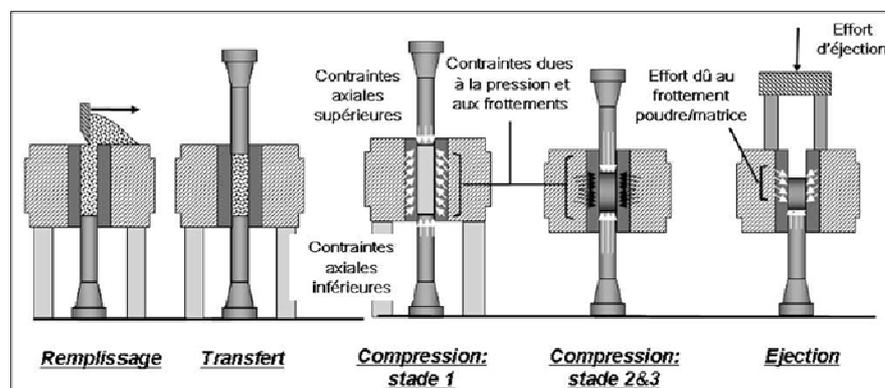
#### **II.5. La mise en forme**

La mise en forme des poudres sert à réaliser un compacté d'une résistance suffisante pour qu'il soit manipulable, et ses dimensions sont proches de celle de la forme finale.

La tenue mécanique, l'élasticité et la dureté d'une pièce frittée sont délimitées par la compression.

La compression des poudres se déroule en trois opérations successives sont :

- 1) Remplissage de la matrice, se fait par écoulement sous l'effet de la gravité, les particules doivent être de faible taille pour assurer une bonne coulabilité et un remplissage satisfaisant, et dans le cas contraire des inclusions peuvent surgir dans la pièce finale.
- 2) Une fois que le remplissage de la matrice est achevé, l'étape de densification peut commencer, durant laquelle des forces de frottement naissent entre les particules de poudre et les parois du moule. Au tout début de la compression, la poudre peut encore s'écouler et les grains se réarrangent assez librement car le volume de poudre présente encore un caractère pulvérulent (stade 1). Progressivement, ces réarrangements deviennent plus difficiles et les formations de groupements de grains voisins se stabilisent. Ensuite, la densification continue jusqu'à ce que les particules se soient plastifiées dans le cas des poudres métalliques (stade 2 et 3). Cependant, on obtient un comprimé manipulable dont les extrémités sont plus denses que son centre.
- 3) La dernière phase du processus de mise en forme, consiste à éjecter le comprimé. Cette étape est également délicate à mener, car elle peut conduire à la fissuration de la pièce. Les paramètres favorables à la fissuration sont essentiellement: certains défauts, des efforts trop importants ou mal répartis à la surface de la pièce, un frottement entre la pièce et les outils trop élevé. A la sortie la branche centrale doit rester dans le comprimé jusqu'à ce que celui-ci quitte définitivement et qu'il soit détendu élastiquement.



**Figure II.04** : les différentes phases d'obtention du comprimé [46]

### **II.5.1. Processus de compression et de compressibilité**

Durant la compression on observe deux phénomènes, la densification et la cohésion du comprimé.

#### **II.5.1/1. La densification**

La densification croît avec la pression exercée, se déroule en trois étapes successives sont : le réarrangement des particules entre elles par glissement, les particules les plus fines s'installent dans les vides laissés par les plus grandes. Au fur et mesure que la pression augmente les particules se déforment élastiquement puis plastiquement dans les points de contacts. La 3<sup>ième</sup> étape correspond la fragmentation et interpénétration des particules (disparition des irrégularités : pointes et aiguilles).

#### **II.5.1/2. La cohésion**

Cette étape est caractérisée par des soudures à froid des particules de poudres en contact, il s'établit des liaisons atomiques entre leurs atomes superficiels. Les surfaces de contacts croient avec l'augmentation de la pression ainsi que la plasticité de la poudre, il se peut que des échauffements locaux de faible durée apparaissent et créent des soudures à chaud.

### **II.5.3. Différents mode de la compression**

L'obtention des comprimés peut s'effectuer en plusieurs modes, par conditions uniaxiales, isostatiques, ou par injection ou bien par laminage.

#### **II.5.3/1. Pressage uniaxial à froid**

La densification s'obtient par application d'une force axiale, qui engendre des contraintes radiales tout en moulant les poudres contre les parois verticales de la matrice.

L'inconvénient de cette technique réside dans la concentration des contraintes au niveau des extrémités qui sont en contact avec les poinçons, plus en se rapproche du centre de la pièce plus la concentration des contraintes diminue. De ce fait la densité de la pièce n'est pas homogène.

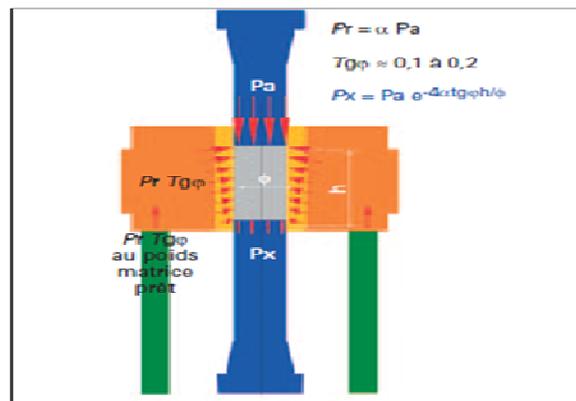


Figure II.05 : Compression uniaxiale [46]

### I.5.3/2. Compression isostatique

Afin d'éliminer les problèmes rencontrés dans la technique précédente, on a mis au point le mode isostatique, son principe, est d'introduire la poudre à comprimer dans un moule qui sera mis dans un liquide (généralement c'est de l'huile) ou dans un milieu poreux. De cette manière on applique sur la poudre une pression hydrostatique identique dans toutes les directions, par conséquent, on obtient un comprimé dont la densité est homogène.

Cette technique est souvent employée pour la fabrication de grandes pièces cylindriques. Ses désavantages sont les faibles cadences de production, la précision dimensionnelle et l'état de surface médiocres.

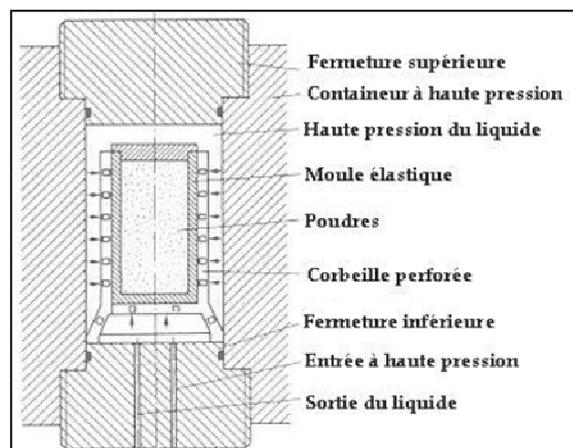


Figure II.06 : Schéma d'un système de compaction isostatique [47].

### II.5.3/3. Moulage par injection

Ce procédé regroupe les techniques de l'injection plastique et celles de la métallurgie des poudres, la poudre métallique est mélangée à un liant organique (jusqu'à 50%) pour former une pâte; celle-ci est injectée par la suite avec une grande pression, pour qu'elle adhère parfaitement l'empreinte du moule. Les pièces fabriquées par ce procédé, ont une densité

très élevée 95%, et des formes très complexes, le problème de cette technique, est la façon d'éliminer le liant organique, sans générer des fissures dans la pièce.

### **II.5.3/4. Compression par laminage**

La méthode consiste à comprimer une poudre métallique entre deux rouleaux en rotation, la densité du comprimé est assurée par des frottement entre la poudre et les rouleaux et surtout par la géométrie de la zone de compression, ce procédé est généralement utilisé pour la fabrication des plaquettes métalliques.

## **II.6. Frittage**

Les comprimés obtenus par compression ne possèdent pas les caractéristiques usuelles d'un métal. Dans le but d'améliorer ces caractéristiques, il faut leur subir un traitement thermique de consolidation dit : frittage, ce traitement doit être opéré sous une atmosphère protectrice, pour éviter d'éventuelles oxydations qui se propagent rapidement dans la porosité.

D'une manière générale, le frittage est un procédé de densification des compactés de poudres par chauffage, suivi d'un maintien à une température inférieure au point de fusion du constituant principal, cette opération engendre des soudures entre les particules de poudres et confère à la pièce ces propriétés finales.

### **II.6.1. Force motrice du frittage**

La force motrice pour le frittage est la réduction d'énergie libre des interfaces du système, d'une part en remplaçant les interfaces solide-gaz (surfaces) par des joints de grains (densification), d'autre part en réduisant le rapport inter- face/volume des grains (croissance des grains). Ainsi il y a toujours au moins deux phénomènes qui sont en compétition pendant le frittage: la densification et la croissance des grains.

*La densification s'explique à trois échelles:*

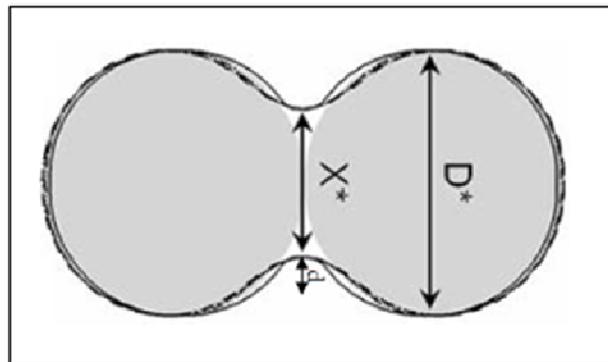
- Échelle globale (énergie de surface)
- Échelle de la microstructure (due aux défauts ponctuels au voisinage des surfaces courbes)
- Échelle atomistique

A l'échelle globale la densification s'explique par une minimisation de l'énergie de surface en remplacent les interfaces solide-gaz (surfaces) par des joints de grains. Globalement, la force motrice pour la densification est la réduction de l'énergie de surface globale.

A l'échelle de la microstructure, les forces motrices pour le transport de matière sont les différences de pression et les gradients de concentration des défauts ponctuels (lacunes) dues aux différences de rayon de courbure dans la microstructure.

La relation entre la pression et le rayon de courbure peut être illustrée par exemple si on s'imagine, à la place de la surface du grain, une membrane élastique qui peut s'étirer et se courber sous l'influence d'une pression. Par contre, une membrane courbe exerce une surpression de son côté convexe (réciproquement, une membrane se courbe s'il y a une différence de pression entre ses deux côtés). On retiendra que la pression exercée par une membrane est inversement proportionnelle à son rayon de courbure. Si l'on observe deux grains sphériques qui sont en contact lors d'un procédé de frittage on voit qu'au niveau des deux grains le rayon de courbure  $D/2$  est positif tandis qu'au niveau du pont de raccordement entre les deux sphères le rayon de courbure  $-d/2$  est négatif. La différence de pression  $P$  (normalisée par la pression externe nominale  $P_0$ ) est proportionnelle à l'inverse des rayons de courbure des zones observées, respectivement le volume du grain et la zone de raccordement, comme décrit dans l'équation 1.

$$\frac{\Delta P}{P_0} \propto D^{*-1} + d^{-1} \quad (1)$$

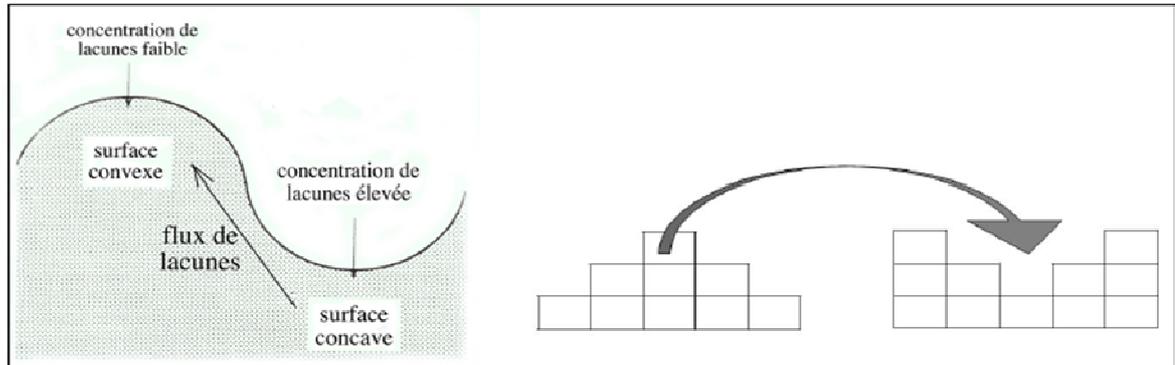


**Figure II.07:** Représentation schématique de l'évolution de la forme de deux sphères en contact lors d'un procédé de frittage.  $D_*$  et  $d$  représentent les diamètres de courbure locaux dans deux différentes zones de l'ensemble.

Source: Yu U. Wang [48].

A l'échelle atomique, on peut considérer le nombre d'atomes voisins sur une surface concave ou convexe. Une surface concave a en moyenne un nombre d'atomes voisins plus élevé qu'une surface convexe; il en découle que les atomes d'une surface convexe ont une

énergie plus élevée et une plus grande mobilité que ceux d'une surface concave. En conséquence les surfaces des grains agissent comme des sources et les ponts de raccordement comme des puits de matière. La figure I.18 montre une vue schématique de la situation en deux dimensions.



**Figure II.08:** Vue schématique du transport de matière d'une surface convexe à une surface concave et illustration du nombre de voisin d'atomes à une surface convexe et concave respectivement en deux dimensions [48].

## II.6.2. Différents types de frittage

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage : le frittage naturel et un frittage utilisant des techniques non conventionnelles.

Le frittage naturel, est un traitement qui s'effectue sans application de contraintes mécaniques, se déroule en trois périodes : chauffage à la température du frittage, maintien et refroidissement.

Le second type, regroupe les méthodes non conventionnelles, le plus souvent utilisé pour le frittage des matériaux spécifiques, tels que les céramiques nano-structurées, les nanocomposites ou encore pour les matériaux hautement réfractaires [49]. Parmi ces techniques émergentes, le « Spark Plasma Sintering » appelé aussi « SPS » semble très promoteur et vit une montée en puissance spectaculaire, elle permet d'augmenter considérablement la cinétique de frittage et donc de mettre en forme des nanomatériaux, son principe consiste à soumettre l'échantillon à des pulse de courant électrique (0-8V, 1-24KA) en appliquant une charge uniaxiale 16 à 1250 KN à une température variante de l'ambiante jusqu'à 2400°C [50], il y a aussi le frittage sous charge (pression) isostatique HIP, permet d'obtenir des microstructures fines et homogènes à des températures inférieure à celles préconisées pour le frittage naturel. La technique de frittage par micro-onde utilisé pour l'obtention des structures particulières.

Du point de vue, physico-chimique, on distingue deux autres types de frittage : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide.

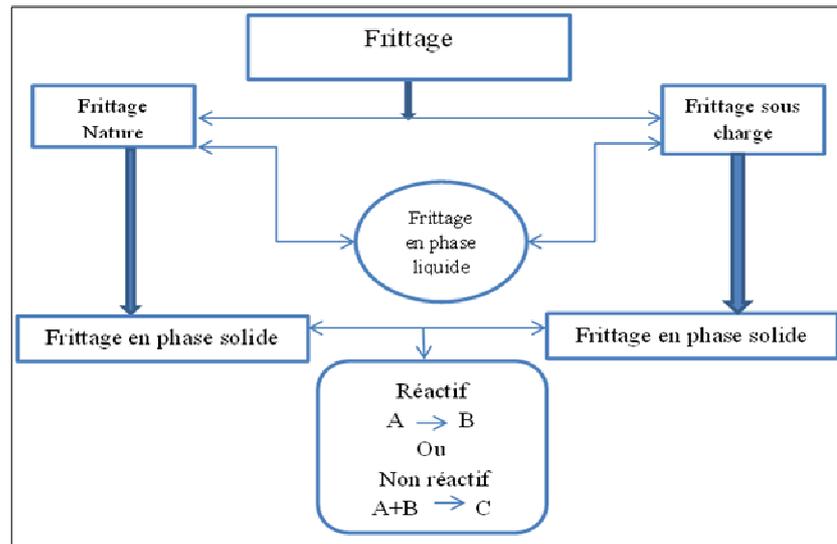


Figure II.09 : Différents types de frittage du point de vu physico-chimique.

### II.6.2/1. Frittage en phase solide

Dans ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide pendant le frittage, la densification passe par un changement de formes des grains et le transport de la matière se produit par une diffusion en phase solide et aux joints de grains, il peut être utilisé pour un système mono ou polyphasé, le plus souvent ce mode de frittage est employé pour la réalisation des pièces dont les propriétés d'usage exigent une grande pureté des joints de grains.

#### a) Etapes du frittage en phase solide

Le processus du frittage en phase solide se déroule suivant trois stade essentiels sont : la construction des ponts, leur croissance et le retrait.

##### ✓ Construction des ponts

La formation des ponts se déclenche au niveau de points de contacts entre les particules, ce phénomène est dû aux forces électrostatiques ou à des liaisons chimiques entre les surfaces en contacts (création des soudures).

##### ✓ Croissance des ponts

La croissance des ponts est en fonction des différents rayons de courbure, qui engendrent des gradients de contraintes et de pression, ces derniers activent la diffusion des atomes vers les surface concaves, dans ce cas l'origine de la matière diffusée est le centre des joints de grains ou les surfaces des grains.

✓ **Retrait (élimination de la porosité)**

Après la densification du compacté, on trouve 30% de porosité qui peut être ouverte ou fermée, l'élimination du premier type de la porosité s'effectue par la diffusion en surface, tandis que la porosité fermée, qui se caractérise par la présence des gaz s'élimine par l'application d'une force opposée au frittage (contre pression).

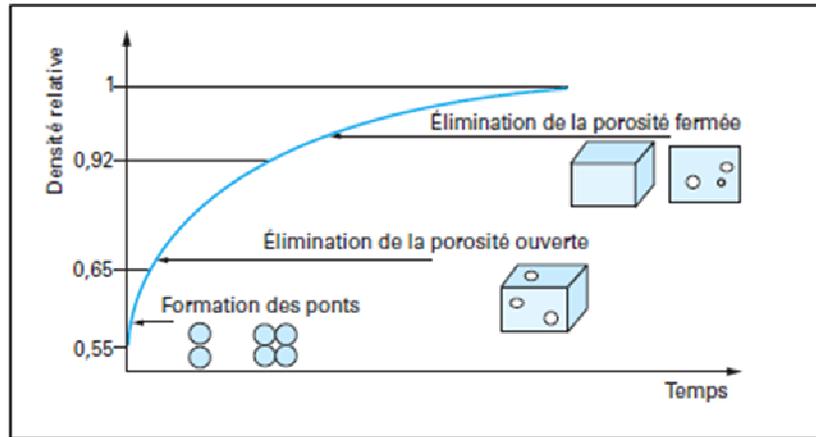


Figure II.10: Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [51]

**b) Mécanismes de frittage en phase solide**

En étudiant la cinétique de frittage en phase solide, on constate qu'il existe deux mécanismes qui sont, le mécanisme sans retrait et le mécanisme avec retrait.

✓ **Mécanisme sans retrait**

Dans ce cas, le déplacement de la matière s'effectue par diffusion superficielle ou bien par évaporation-condensation, il résulte que, le pont de raccordement grossit en augmentant son rayon, sans qu'il y est de rapprochement des centre de particules, de cette façon le compacté garde les dimensions initiales.

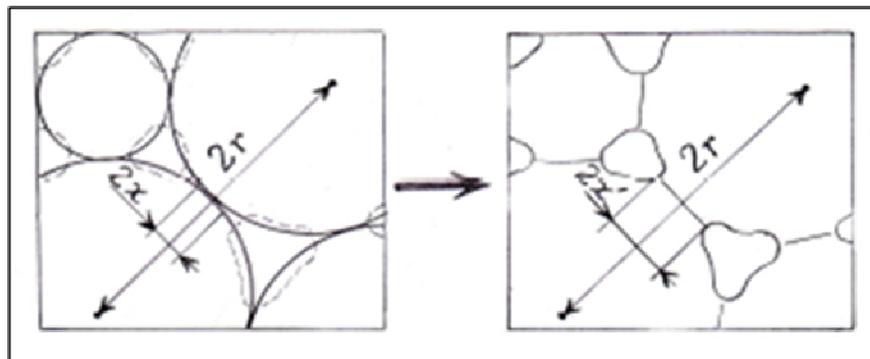
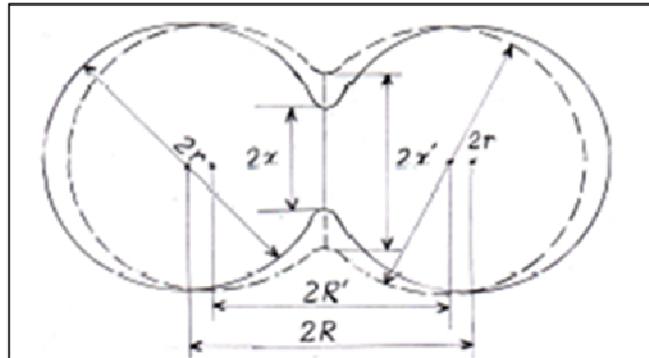


Figure II.11: Grossissement d'un pont de raccordement entre deux particules (mécanisme sans retrait).

### ✓ Mécanisme avec retrait

Il se caractérise par le changement des dimensions initiales du compacté, causé par le rapprochement des centres de particule, ainsi que par le grossissement des ponts par la diffusion en volume et diffusion aux joints de grains, ces deux type de diffusion entraînent probablement une élimination de la porosité ouverte ou fermée [51].



**Figure II.12 :** Grossissement du pont de raccordement dans un mécanisme avec retrait

### II.6.2/2. Le frittage en phase liquide

Au cours du frittage en phase liquide, un ou plusieurs constituants fond, en conséquence, la température de ce traitement est comprise entre le plus haut et le plus bas des points de fusion des composants des poudres à fritter. Il se caractérise par la présence d'une phase mouillante qui accélère considérablement la diffusion dans le comprimé. Les liaisons des particules se font par brasage et la résistance mécanique est souvent obtenue après un temps très court.

Les applications industrielles de cette technique de frittage sont les alliages lourds W-Ni, W-Ni-Cu, les carbures cémentés WC-Co, les alliages Fe-Cu et Cu-Sn, les amalgames dentaires Ag-Sn-Hg, et de nombreuses céramiques.

#### a) Les différentes étapes du frittage en phase liquide

##### ✓ Réarrangement des particules

Ce stade de frittage, correspond à une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau, due à l'apparition d'une phase liquide, qui joue le rôle d'un lubrifiant permettant ainsi le glissement des particules les unes sur les autres, et leur rapprochement sous l'influence des pression hydrostatiques du liquide et des forces capillaires, la durée du réarrangement est très courte.

### ✓ Dissolution-Précipitation

Vers la fin du réarrangement, un film de liquide sépare les particules en contact, ce phénomène tend à faire disparaître les courbures des interfaces solide/liquide, tout en approchant les centres des particules jusqu'à l'obtention d'une densification complète.

### ✓ 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. Dans la majorité des cas, le liquide se comporte comme une impureté qui ralentit la migration des joints de grains.

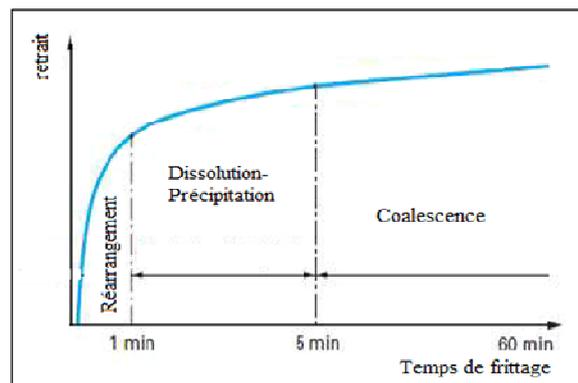


Figure II.13: représentation schématique des contributions respectives des trois grandes étapes du frittage en phase liquide [52].

### b) Paramètres du frittage en phase liquide

En plus des paramètres cités précédemment pour le frittage en phase solide, ils existent d'autres pour le frittage en phase liquide tel que :

#### ✓ La quantité du liquide

La présence de la phase liquide a pour effet d'augmenter la solubilité et de favoriser le mouillage. La quantité du liquide est très importante, plus la quantité est élevée plus la viscosité du système est faible plus la vitesse du frittage est grande.

#### ✓ Tensions inter-faciales

Les tensions inter-faciales ont une influence considérable sur toutes les étapes du frittage, un accroissement de la tension inter-faciale liquide-gaz conduit à une augmentation des forces capillaires respectables du réarrangement.

#### ✓ La morphologie

La vitesse de densification dépend de la taille des grains, plus les particules sont petites plus la densification est rapide, le retrait du matériau dépend de la répartition granulométrique de façon générale.

Deuxième partie :  
Résultats  
expérimentaux et  
discussion

# Chapitre III

## Matières premières et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matières premières et aux techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation et l'élaboration des poudres initiales et les produits frittés. En premier lieu, on donne les résultats de la caractérisation des poudres élémentaire, puis on décrit les techniques d'élaboration et les techniques de caractérisation structurale, physique et mécanique.

### III.1. Caractérisation des poudres initiales

Les propriétés des poudres utilisées dans ce travail sont mises en évidence par une analyse granulométrique qui détermine la taille des particules, puis par une observation par MEB afin de montrer la morphologie des particules et enfin une analyse par la diffraction des RX.

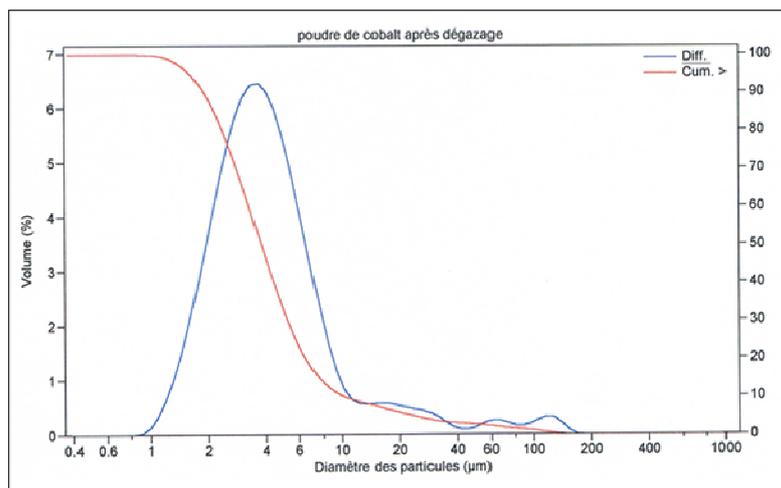
*Tableau III-1* : provenance, pureté et surfaces spécifique des poudres utilisées

poudre	Fournisseur	Pureté
Cobalt	Goodfellow	99,9
Carbone	Merck	99,5
tungstène	Goodfellow	99,9

#### III.1.1 Analyse granulométrique des poudres utilisées

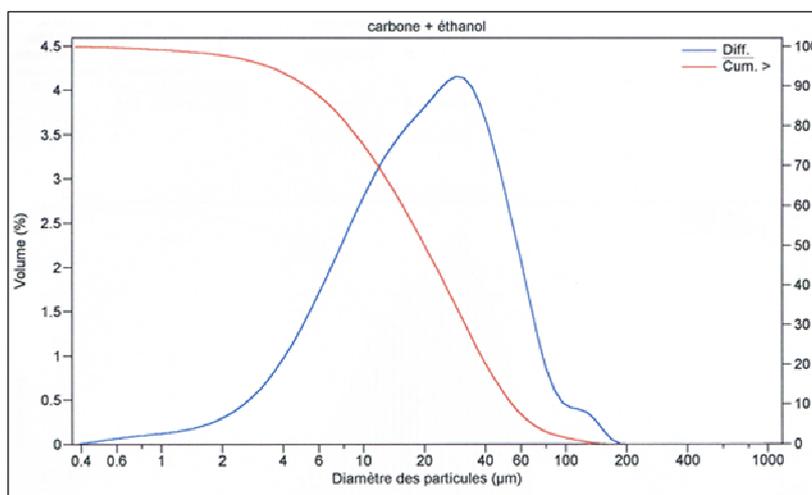
Les répartitions granulométriques des poudres utilisées pour l'élaboration des échantillons ont été déterminées au moyen d'un granulomètre laser LS, elles sont superposées avec celles du volume cumulé pour chaque poudre. Les résultats de l'analyse sont représentés sur les figures III-01, III-02, III-03

La poudre du cobalt présente une répartition granulométrique monomodale figure III.01. A 100% du volume cumulé les particules ont un diamètre supérieur à 1.921 $\mu\text{m}$ , à 25% le diamètre est supérieur à 5.797 $\mu\text{m}$  tandis que pour 50% du volume dépasse 3.323  $\mu\text{m}$ .



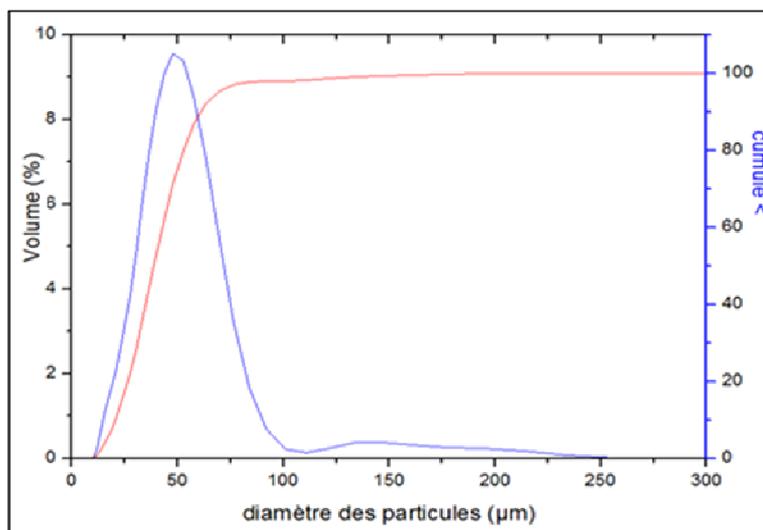
**Figure III.01.** Courbe de répartition granulométrique de poudre de cobalt.

La répartition granulométrique de la poudre de carbone est monomodale, à 100% du cumulé le diamètre des particules est supérieur à 0.4  $\mu\text{m}$  tandis qu'à 25 % le diamètre des particules est de 35.87 $\mu\text{m}$ , à 50% les particules ont un diamètre supérieur à 20.18  $\mu\text{m}$ . La courbe présente un épaulement à droite ce qui traduit la présence d'agglomérats de taille voisine 150  $\mu\text{m}$  figure III.02.



**Figure III.02.** Courbe de répartition granulométrique de poudre de graphite.

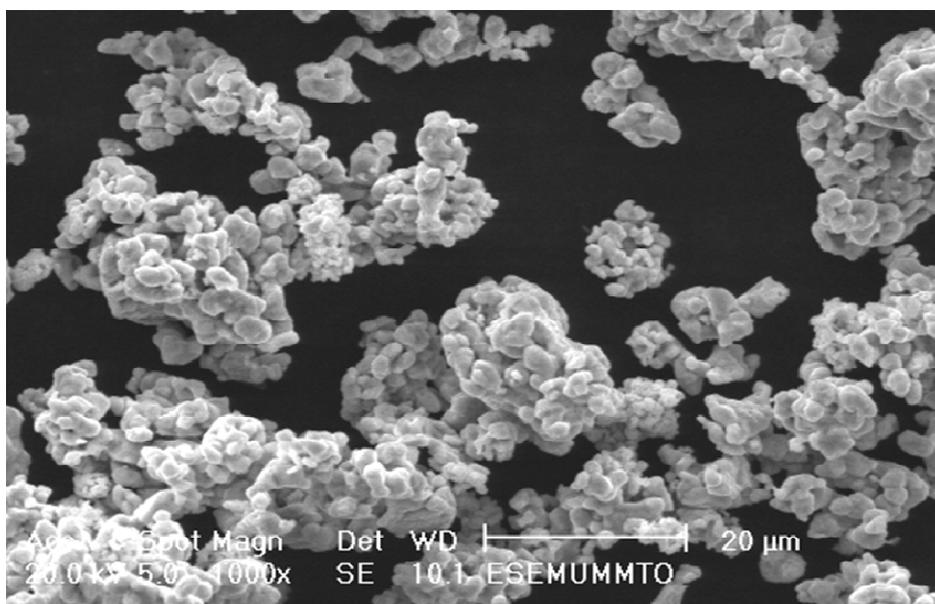
La poudre de tungstène présente une granulométrique monomodale avec une faible quantité d'agglomérats de diamètre voisin de 130  $\mu\text{m}$  figure III.03. A 100% du cumulé le diamètre des particules est supérieur à 0.4  $\mu\text{m}$ , pour 25% du volume cumulé le diamètre est au-delà de 34.25 $\mu\text{m}$  tandis que pour 50% du volume le diamètre est supérieur à 47 $\mu\text{m}$ .



*Figure III.03.* Courbe de répartition granulométrique de poudre de tungstène.

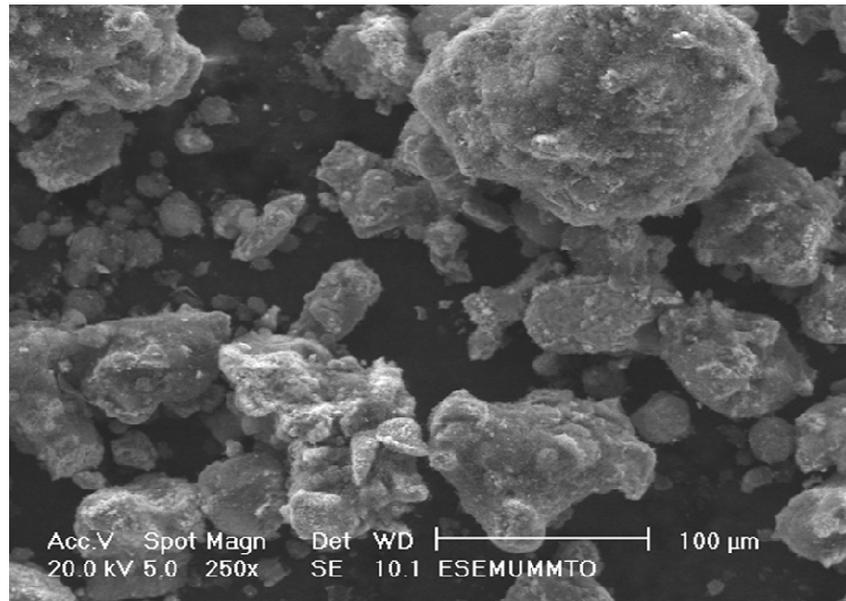
### III.1.2. Observation des poudres utilisées au microscope électronique à balayage

Des observations ont été réalisées par MEB en mode électron secondaire, afin de mettre en évidence la morphologie des poudres élémentaire employées dans cette étude. Figure III-04 a, b et c illustre respectivement la morphologie des poudres de Co, C et de W

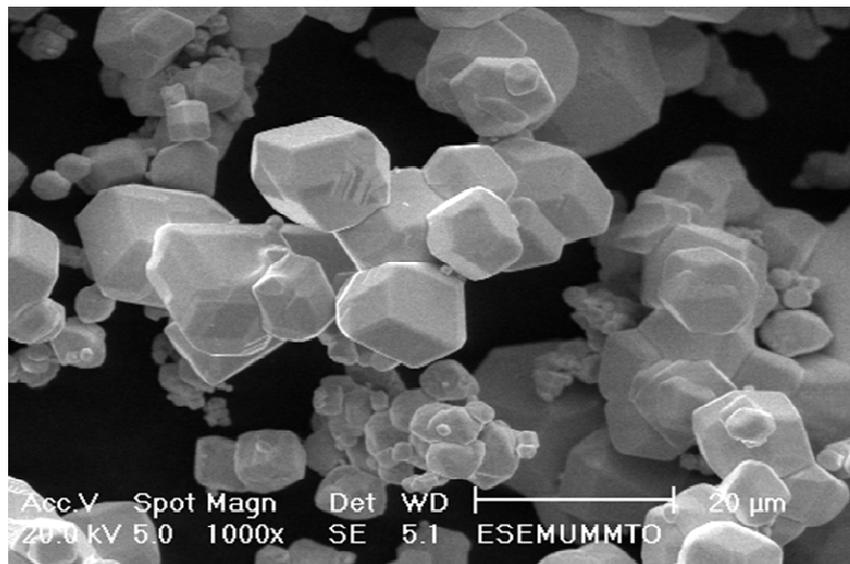


*(a) Aspect des particules de poudre de cobalt*

Les particules du cobalt ont un aspect spongieux et poreux, d'un autre côté la poudre du graphite est formée de particules de taille différente qui se collent les unes sur les autres et forment par la suite des agglomérats irréguliers. Sur la figure c.



*(b) Aspect des particules de poudre de graphite*



*(b) Aspect des particules de poudre de tungstène*

On révèle la morphologie des particules de tungstène, qui présente une forme polygonale, on observe aussi des particules accolées les unes aux autres.

### III.1.3 Analyse des poudres de départ par DRX

L'analyse par la diffraction des rayons X des poudres de cobalt, de tungstène et de graphite nous a permis de tracer les diffractogrammes représentés sur les figures III-07, III-08 et III-09.

L'analyse effectuée sur la poudre du tungstène révèle uniquement l'existence des pics de tungstène coïncidant avec ceux de la fiche JCPDS 00-004-0806.

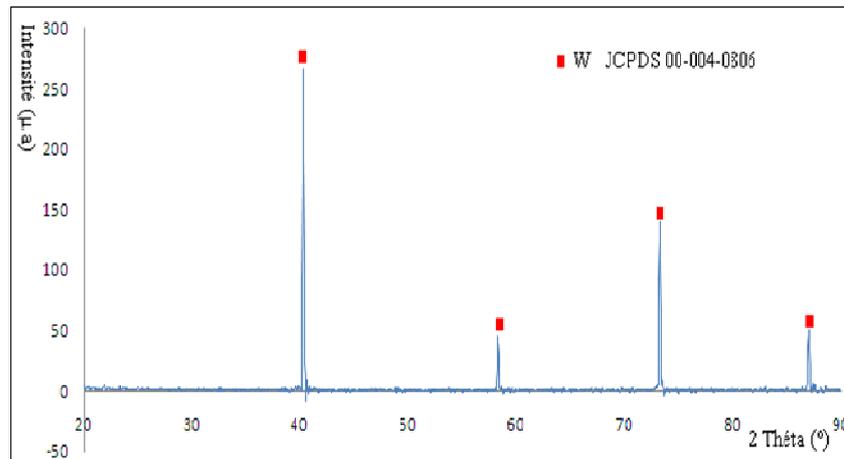


Figure III. 05 : Diffractogramme de la poudre de tungstène

Le diffractogramme de poudre du cobalt révèle l'existence de cobalt sous ses deux formes structurales, cobalt  $\alpha$  d'une structure cubique et  $\beta$  d'une structure hexagonale.

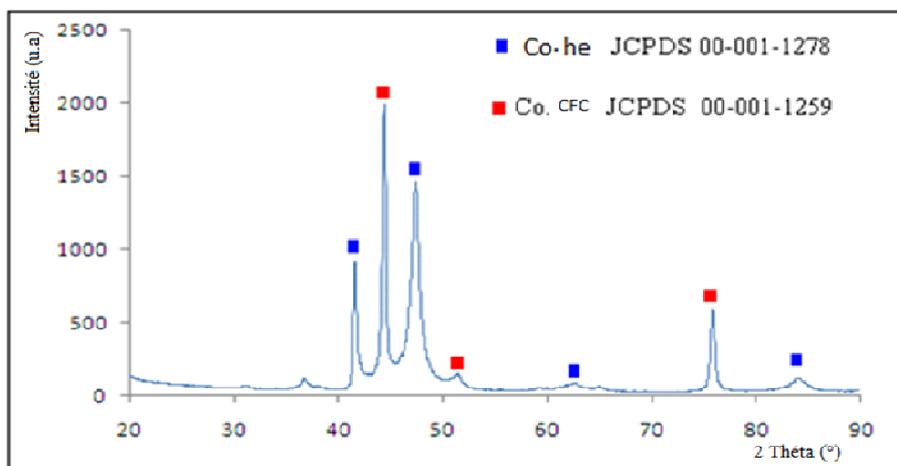


Figure III. 06: Diffractogramme de la poudre de cobalt

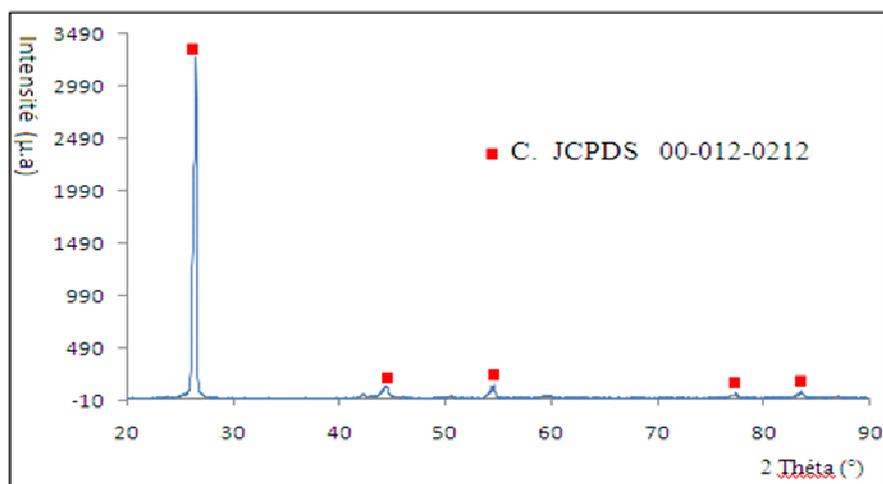


Figure III. 07 : Diffractogramme de la poudre de carbone

L'analyse du carbone par DRX révèle des pics du carbone qui coïncident parfaitement avec ceux de la fiche JCPDS 00-012-0212.

### III. 2 Préparation des échantillons

L'élaboration des échantillons à étudier consiste tout d'abord en une homogénéisation des mélanges de poudres dans des proportions requises puis en un compactage par compression de 452,26 MPa pour obtenir des pastilles de diamètre 13 mm et une épaisseur variant en fonction de la masse de la poudre comprimée et les constituants du mélange. Une partie des mélanges est soumise au préalable à une activation mécanique de 10 heures à l'effet d'étudier son influence sur le produit fritté.

Le tableau III-02 réunit les compositions étudiées et les paramètres d'élaboration (température du frittage, temps de maintien et la durée de broyage).

Dans le cas des échantillons D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> et D<sub>3</sub> les pourcentages de carbone et de tungstène sont calculé suivant le rapport  $W/C=1$  (rapport stoechiométrique de WC), qui correspond à une teneur de carbone égale à 6,13% en masse. Dans les échantillons E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> le carbone a une teneur de 7% du mélange (W, C).

Le tableau III-02 : conditions d'élaborations des échantillons étudiés

Échantillon	Composition chimique	Température du frittage (°C)	Temps du maintien (h)	Temps de broyage (h)
Co(1)	100% Co	1050	1	00
Co(2)		1050	1	10
(Co-C) <sub>1</sub>	Co-0,5%C	1050	2,5	00
(Co-C) <sub>2</sub>	Co-0,9 %C	1500	1	00
(Co-C) <sub>3</sub>	Co-0,5%C	1050	1	10
(Co-W) <sub>1</sub>	Co-18,75%W	1200	1	1
(Co-W) <sub>2</sub>		1200	1	10
Co-(W-6,13%C) <sub>1</sub>	Co-20% (W-6,13%C)	1050	1	00
Co-(W-6,13%C) <sub>2</sub>		1200	1	00
Co-(W-6,13%C) <sub>3</sub>		1050	2,5	00
Co-(W-7%C) <sub>1</sub>	Co-20% (W-7%C)	1200	1	00
Co-(W-7%C) <sub>1</sub>		1200	1	10

### III.3. Techniques d'élaboration

#### III.3.1. Broyage à haute énergie

Le broyage des poudres a été effectué dans un vibro-broyeur de type SPEX 8000. À l'intérieur du conteneur les poudres et les billes en acier, subissent un mouvement vibratoire dans les trois directions avec une grande amplitude grâce à un système de ressorts sur lequel le système est fixé. Le mouvement de rotation est assuré par un moteur électrique tournant à 1725 tr/min. La figure III.08 schématise le principe du broyeur SPEX 8000.

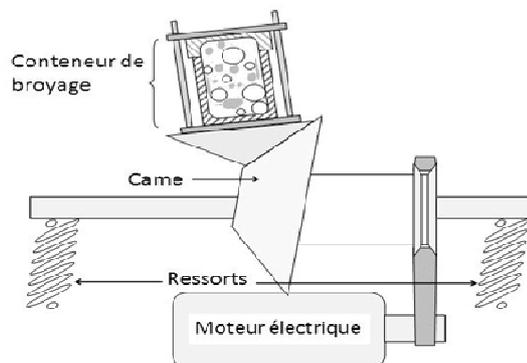


Figure III. 08 : Schéma de principe du vibro-broyeur utilisé.

Le broyage a été effectué avec un rapport de masse des billes/masse de poudre fixé à 10 :1. Nous avons utilisé huit billes en acier inox, de masse totale 46 grammes. Pour éviter toute oxydation lors du broyage, les charges sont traitées sous argon.

### III.3.1. Compression uniaxiale à froid

Les mélanges sont d'abord préparés et homogénéisés dans des proportions requises. Une certaine masse de poudre est versée dans une pastilleuse puis comprimée au moyen d'une presse hydraulique jusqu'à une force de 60 KN qui correspond à une pression de 452,26 MPa. La pastilleuse utilisée est de forme cylindrique en acier traité, supportant une pression de 750MPa, équipée de deux poinçons de diamètres 13mm qui servent à communiquer la contrainte appliquée à la poudre.

L'avantage de ce dispositif est de permettre l'évacuation de l'air emprisonné entre les particules de la poudre qui ne peuvent s'échapper de la cavité de la pastilleuse, grâce à un ajustement glissant des deux poinçons dans le corps de la pastilleuse. Le vide peut-être fait à l'aide d'une pompe liée à la pastilleuse tandis que l'étanchéité du système est assurée par la présence de deux joints toriques.

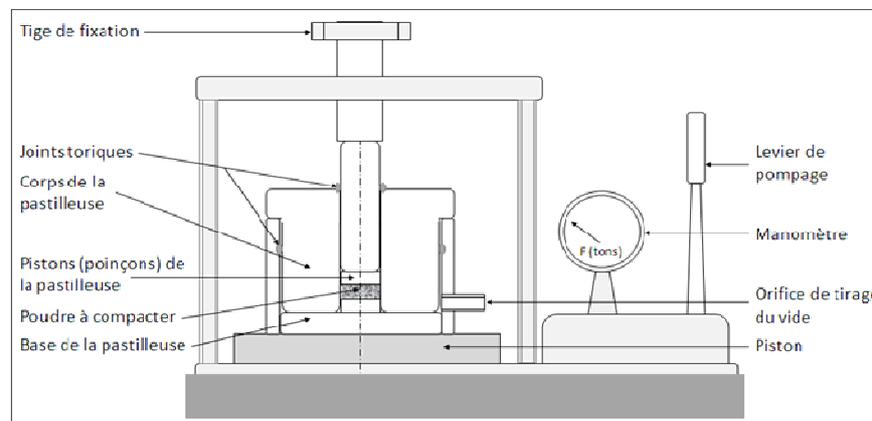


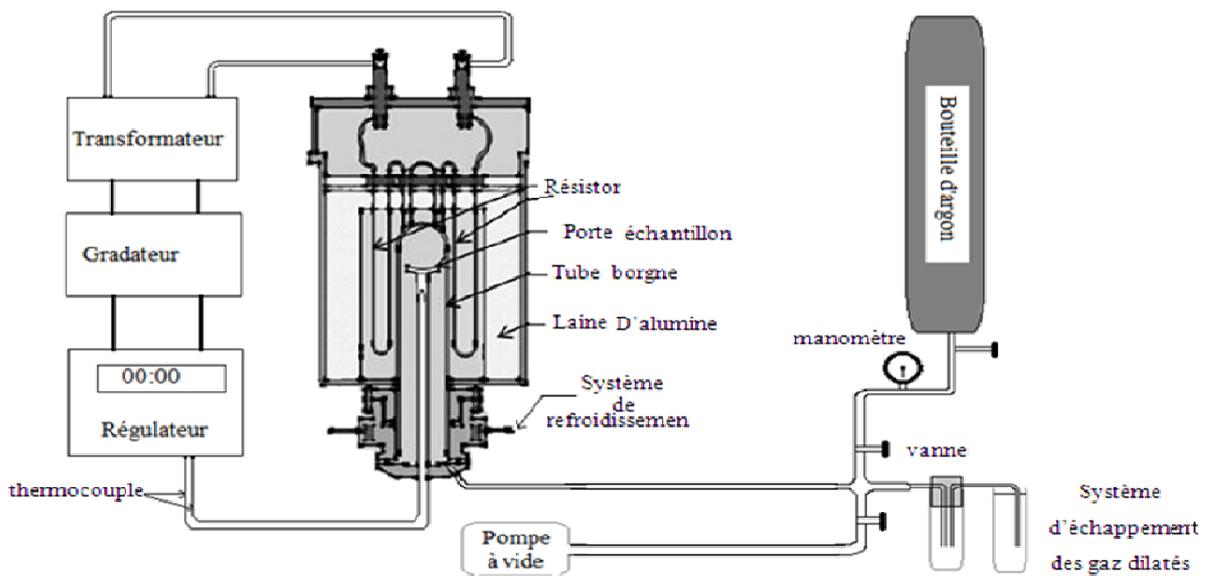
Figure III.09 : Schéma du dispositif de compression uniaxiale

### III.3.2. Traitement thermique de frittage

On a réalisé les traitements thermiques dans un four électrique, il se compose d'un tube chauffé par un résistor qui peut atteindre une température de 1400°C, le frittage est réalisé sous atmosphère contrôlée (sous argon). La figure III.10 illustre le dispositif du traitement thermique.

La pastille obtenue par compression à froid est placée sur un porte échantillon dans un tube borgne en céramique, exactement au niveau de la zone chaude du four. Après montage de la bride et fermeture des vannes, une pompe à vide primaire est actionnée pendant 10 minutes, après cela on injecte l'argon à l'intérieur du tube jusqu'au remplissage du volume indiqué par un manomètre. Après une légère surpression dans le tube une vanne sera ouverte pour permettre l'échappement de l'argon à travers une soupape d'huile. Un flux dynamique d'argon est maintenu pendant toute la durée du traitement thermique pour empêcher toute oxydation. Le contrôle de la température est assuré au moyen d'un programmateur électronique relié à un thermocouple placé sous l'échantillon. Ce dispositif donne la possibilité de contrôler les vitesses de chauffe et de refroidissement ainsi que la durée du palier isotherme. La vitesse de chauffage est fixée à 10°C/min.

A l'issue du cycle de traitement thermique, l'échantillon fritté est retiré du four et soumis aux différentes opérations de caractérisation.



**Figure III.10** : Dispositif de frittage

### **III.4. Techniques de caractérisation physique, structurale et mécanique**

#### **III.4.1. Mesure de densité apparente**

La densité relative des échantillons est déterminée selon la relation III-01.

$$d\% = \left( \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \right) * 100 \dots \dots (III - 01)$$

Où  $\rho_a$  et  $\rho_{th}$  sont respectivement les densités apparente et théorique

La densité apparente est donnée par le rapport de la masse au volume de l'échantillon.

$$V_a = h \times \pi \times D^2 / 4 \dots\dots (III - 02)$$

Dans le cas d'un mélange de poudres, la densité théorique de l'alliage est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{th(mélange)} = \frac{100}{\frac{X}{d_{thA}} + \frac{Y}{d_{thB}} + \frac{Z}{d_{thC}}} \dots\dots III - 03$$

Où : X, Y et Z représentent les pourcentages massiques des éléments A, B et C constituant l'alliage et  $d_{th}(A)$ ,  $d_{th}(B)$  et  $d_{th}(C)$  leurs densités théoriques respectives.

Dans le cas où ce mélange est fritté avec apparition de nouvelles phases, la densité prise en considération est la densité apparente.

La relation utilisée pour le calcul du retrait volumique est la suivante :  $R = \frac{\Delta V}{V_i} \dots\dots (III - 04)$

Après avoir déterminé toutes les densités apparentes, théoriques et relatives, il est possible de déduire le volume de porosité totale sachant que celui-ci est la différence entre le volume apparent et le volume théorique.

$$V_{Pr} = V_a - V_{th} \dots\dots (III - 05)$$

### III.4.2 Mesure de la porosité ouverte

La technique hydrostatique permet de mesurer la porosité ouverte. Son principe consiste à placer la pastille dans un bécher à l'intérieur d'une enceinte reliée à une pompe permettant de faire le vide et d'aspirer ainsi l'air à l'intérieur des pores ouverts. Après une durée de 10 min de mise sous vide, on laisse couler l'eau jusqu'à immersion complète de la pastille. La porosité ouverte sera ainsi remplie d'eau, dont le volume représente la différence des masses de la pastille avant et après son immersion. La figure III-11 présente le dispositif de mesure de la porosité ouverte.

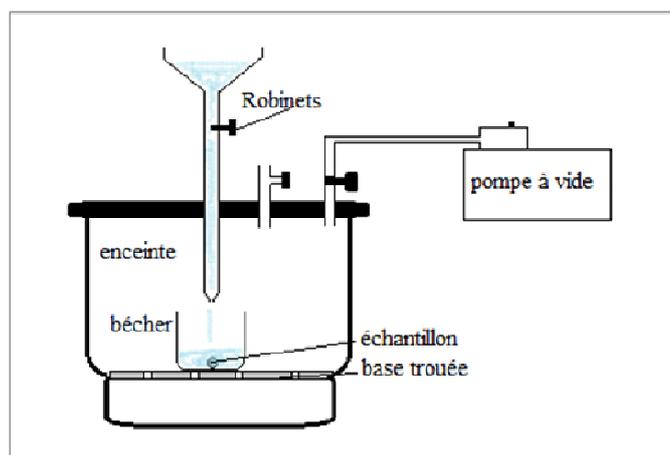


Figure III-11 : Dispositif hydrostatique de mesure de la porosité ouverte.

### III.4.3 Granulomètre laser

L'analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser de type COULTER LS 1000. Le faisceau monochromatique de longueur d'onde 750 nm éclaire les particules de poudre dispersées dans une colonne d'eau.

Les rayons diffusés par les particules forment une figure de diffraction composée d'anneaux concentriques dont l'intensité décroît avec l'angle, l'intensité de la tache centrale est en fonction du diamètre de la particule (une petite particule diffuse une lumière peu intense sur une large zone angulaire tandis que une grosse particule diffuse une lumière intense mais sur une zone étroite).

Trois séries de photodiodes assurent la mesure du flux lumineux en fonction de l'angle. La lumière diffractée est focalisée sur les détecteurs par deux lentilles, la courbe du flux est enregistrée par 126 détecteurs et analysée par un logiciel spécifique.

La distribution granulométrique de la poudre est présentée sous forme d'une série statistique donnant pour chaque intervalle de taille (classe) le volume relatif correspondant. En plus de certaines caractéristiques de tendance, le logiciel calcule également la surface spécifique de la poudre. La mesure couvre une gamme de tailles de 0,4 à 1000  $\mu\text{m}$  répartie en 84 classes statistiques. La figure III-12 montre le schéma de principe de l'appareil utilisé.

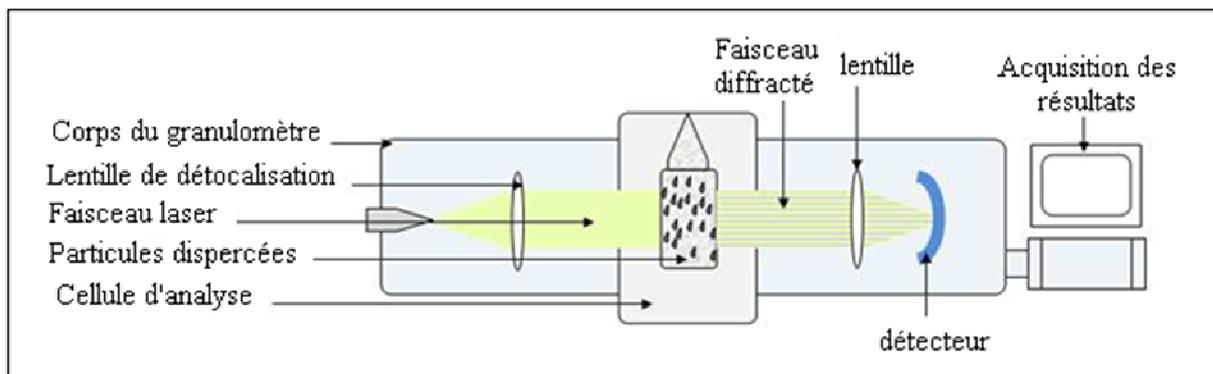


Figure III.12 : Schéma de principe de fonctionnement d'un granulomètre laser.

### III.4.4 Analyse métallographique sur microscopie optique

#### III.4.4/1 Préparation des échantillons

L'échantillon fritté subit un polissage mécanique sur la surface à observer au microscope. Le polissage consiste à frotter la surface à analyser sur des papiers abrasifs au carbure de silicium à granulométrie décroissante de 400 à 4000. Au cours de cette opération, l'échantillon à polir est arrosé d'eau pour éviter l'échauffement du métal. Un polissage de finition est ensuite effectué sur des feutres en utilisant des pâtes diamantées de granulométries allant de 15 à 0,25  $\mu\text{m}$ .

Dans le but de révéler les différentes phases de la structure des échantillons à étudier, une attaque chimique est effectuée à l'aide d'un réactif approprié pour le cobalt et ses alliages connu sous le nom du *Nital* (96%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 4%  $\text{HNO}_3$ ). Pour arrêter l'action du réactif, l'échantillon est rincé à l'eau.

#### III.4.4/2. Mode opératoire du microscope optique

Le microscope utilisé de type Hund permettant d'agrandir l'image jusqu'à 1000 fois est équipé d'une caméra connecté à un ordinateur permettant d'acquérir et d'enregistrer les micrographies au moyen du logiciel Piced Cora.

L'échantillon est placé sur la platine mobile suivant les trois directions. La lumière est fournie par une lampe puis transmise horizontalement sur le prisme qui la réfléchit verticalement à son tour. Le faisceau de lumière est focalisé sur l'échantillon par la lentille de l'objectif. La même lentille reçoit le rayonnement réfléchi par la surface de l'échantillon qui est transmis sur un miroir semi-transparent qui le renvoie à son tour sur la lentille oculaire. Ainsi, l'image agrandie peut être examinée.

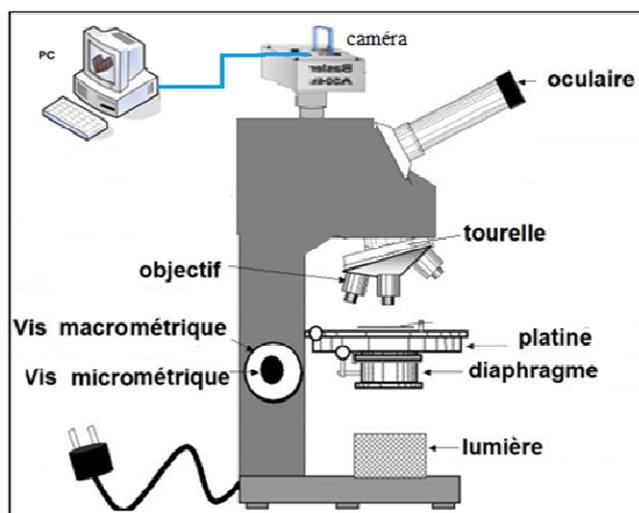


Figure III-13 : Schéma du principe de fonctionnement du microscope optique.

### III.4.5. Microscope électronique à balayage

Du fait, qu'on étudie des systèmes binaires (Co-W, Co-C) et ternaire (Co-W-C), il est nécessaire de caractériser la morphologie des phases, la taille des grains et l'état des interfaces WC/Co et WC/WC.

Le microscope électronique à balayage est le moyen le plus puissant et assez complet d'imagerie de surface. Il utilise un faisceau d'électrons accélérés qui sont focalisés sur la surface à examiner de l'échantillon. L'interaction électrons-matière produit divers types de rayonnements exploitables pour l'étude de la topographie et de la composition de la surface de l'objet.

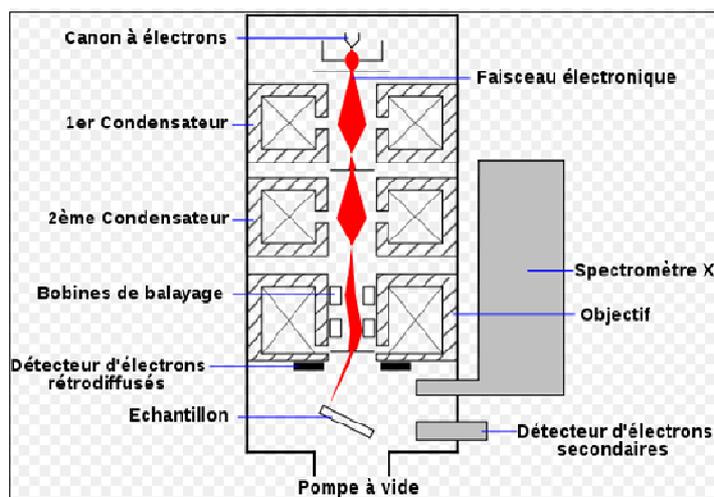
Les électrons rétrodiffusés, nous permettent d'avoir des contrastes chimiques traduisant la répartition des éléments dans la structure. Les éléments lourds apparaissent en clair, parce qu'ils renvoient d'avantage d'électrons rétrodiffusés (nombre atomique  $Z$  élevé), contrairement aux éléments légers qui apparaissent en sombre. Les images obtenues en mode d'électrons secondaires permettent d'obtenir la topographie de l'échantillon. Ceci du fait que les électrons secondaires ont une faible énergie et proviennent de la surface de l'échantillon.

Les rayons X caractéristiques sont utilisés pour l'analyse chimique ponctuelle. Le microscope est équipé de différents détecteurs permettant d'exploiter les différents rayonnements.

Le MEB permet aussi de révéler la présence des microfissures et de la porosité même de très petites tailles.

L'examen d'un échantillon au MEB ne demande pas une préparation spéciale mais nécessite cependant que l'échantillon soit conducteur de l'électricité, faute de quoi il accumule

progressivement les charges électriques au cours de l'observation. Les échantillons non métalliques doivent donc être revêtus d'un film conducteur déposé par évaporation.



**Figure III.14 :** principe de fonctionnement de microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse de nos échantillons a été effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage de type Philips ESEM XL 30 (Environmental Scanning Electron Microscopy) à filament de tungstène, couplé à un système de microanalyse par dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

Une fois que le vide est assuré dans la colonne, on met le filament en tungstène sous tension, il résulte une production d'électrons primaires qui seront accélérés par une haute tension vers l'échantillon. Des lentilles électromagnétiques assurent l'orientation du faisceau d'électrons et le balayage de l'échantillon qui produit les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires éjectés de l'échantillon, ainsi que les rayons X caractéristiques des transitions électroniques.

### III.4.5 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.1 et 10 Å. L'analyse par la diffraction des rayons X permet d'identifier les phases et leur évolution après de différents traitements.

Le diffractomètre utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de type BRUKER D8 La tension d'accélération dans le tube est de 40 KV et le courant du filament est fixé à 40 mA. Un monochromateur permet de filtrer le rayonnement pour garder la raie K alpha ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

Le logiciel « EVA » est utilisé pour l'identification des phases par comparaison aux fiches JCPDS existantes dans une banque de donnée installée sur le disque dur de l'ordinateur. La largeur des raies, les angles de diffraction et les intensités sont déterminées avec précision.

Les paramètres d'analyse utilisés sont : l'intervalle de balayage compris entre 20 à 100°C avec un pas de 0,02°, un temps d'exposition d'une seconde et la vitesse de rotation de l'échantillon de 30tr/min.

La condition de diffraction, par une famille de plan (hkl) définie par une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est donnée par la relation de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \dots \dots (III - 06)$$

$d_{hkl}$  : distance réticulaire entre deux plans de même famille.

$\theta$  : Angle d'incidence sur la famille réticulaire.  $\lambda$  : La longueur d'onde.

Le paramètre de maille est lié à la distance inter réticulaire par la relation :

Pour le système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots (III - 07)$$

Pour le système hexagonal :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + l^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots (III - 08)$$

### **III.4.6 Mesure de la microdureté**

Le micro-duromètre utilisé est du type ZwickLRoell ZHV. Il permet de cibler la phase à essayer au moyen d'un microscope qui lui est associé, une fois que le pénétrateur en diamant de forme pyramidale (Vickers) est placé à la verticale de la phase ciblée. L'appareil applique automatiquement la charge fixée à 200g pendant 20 secondes puis supprime cette charge et remonte le pénétrateur. Il le fait pivoter pour ramener l'objectif au-dessus de l'échantillon. Les diagonales de l'empreinte sont mesurées sur l'oculaire et l'appareil donne directement la valeur de la micro-dureté correspondante à la phase ciblée.

**III.4.7 Mesure de la dureté**

La dureté est un paramètre permettant de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de la mesurer, dans cette présente étude on utilisera la méthode de Vickers. La dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre, sa norme fut adoptée en 1952 et celle de la microdureté en 1969.

La dureté caractérise la résistance qu'un matériau oppose à la pénétration d'un corps plus dur, Le duromètre utilisé est de type Frank modèle 38500. L'essai consiste à appliquer une force  $F$  sur une pyramide à base carrée en diamant d'angle au sommet  $136^\circ$ , on maintient la pression pendant 15 secondes puis on décharge. La mesure de la diagonale «  $D$  » de l'empreinte permet d'accéder à la dureté en utilisant la relation III-09.

$$HV = \frac{1,854F}{D^2} \dots\dots (III - 09)$$

# *Chapitre IV*

## *Résultats et interprétations*

Ce présent chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux portant sur l'élaboration et la caractérisation des produits frittés en cobalt pur, en alliages de Co-C, de Co-W et de Co-W-C.

Sachant que les alliages étudiés sont principalement à base de cobalt à plus de 80%, il est nécessaire de bien souligner ses propriétés comme la température de fusion relativement élevée (1495°C), une bonne ductilité, une densité de 8.9 et une vulnérabilité vis-à-vis de l'acides nitrique. Il présente également une propriété forte intéressante qui est la transformation allotropique à 420°C  $\epsilon \rightarrow \alpha$ .

#### **IV. Caractérisation structurale et mécanique des produits frittés**

##### **IV.1. Frittage du cobalt pur**

###### ***IV.1.1 Échantillon Co(1)***

Le compacté de Co pur est fritté à 1050°C pendant 1heure sous vide primaire et une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min. Ses dimensions permettent de constater qu'il a subi un léger retrait volumique.

Son taux de porosité ouverte est déterminé par la méthode hydrostatique utilisant le dispositif représenté sur la figure *III-10*. Le retrait volumique et la densité du matériau ont été calculés en utilisant les relations *III-01 et III-02*. Les valeurs sont portées dans le tableau IV-01.

Après le polissage, l'échantillon a été examiné au microscope électronique à balayage et analysé par diffraction des rayons X.

###### ***IV.1.1/1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)***

La microstructure en mode d'électrons rétrodiffusés est représentée sur la figure IV-01 qui montre un taux de porosité assez élevé ce qui dénote une mauvaise densification à la température de 1050°C.

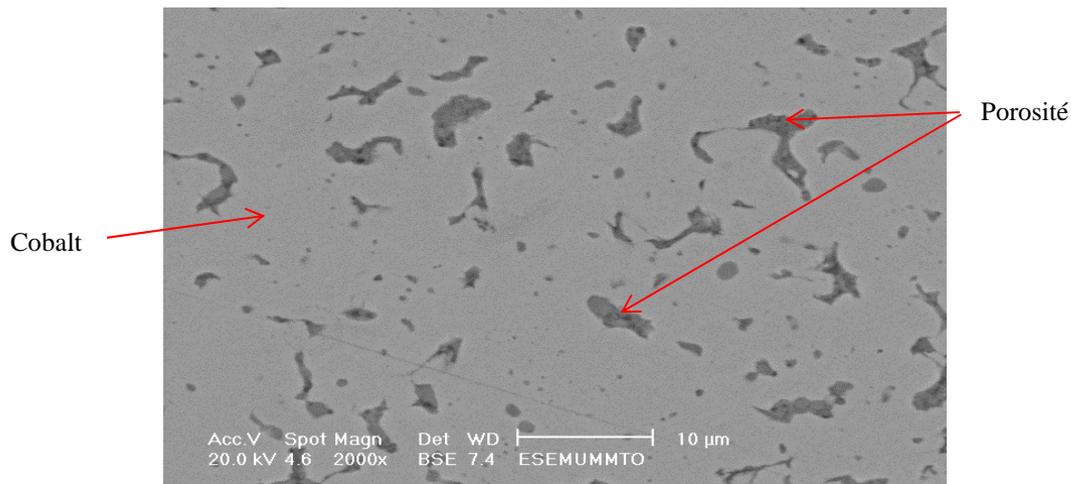


Figure IV-01 : micrographie de l'échantillon Co(1).

#### IV.1.1/2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon Co(1), révèle la présence du cobalt ( $\epsilon$ ) en quantité prédominante ainsi qu'une quantité plus faible de cobalt ( $\alpha$ ) alors que dans la poudre initiale la quantité de ce dernier était plus importante.

La littérature prévoit qu'à 1050°C le cobalt présente un réseau cubique à faces centrées ( $\alpha$ ), lors du refroidissement la quasi-totalité du cobalt  $\alpha$  se transforme en cobalt ( $\epsilon$ ) en subissant la transformation allotropique à 420°C.

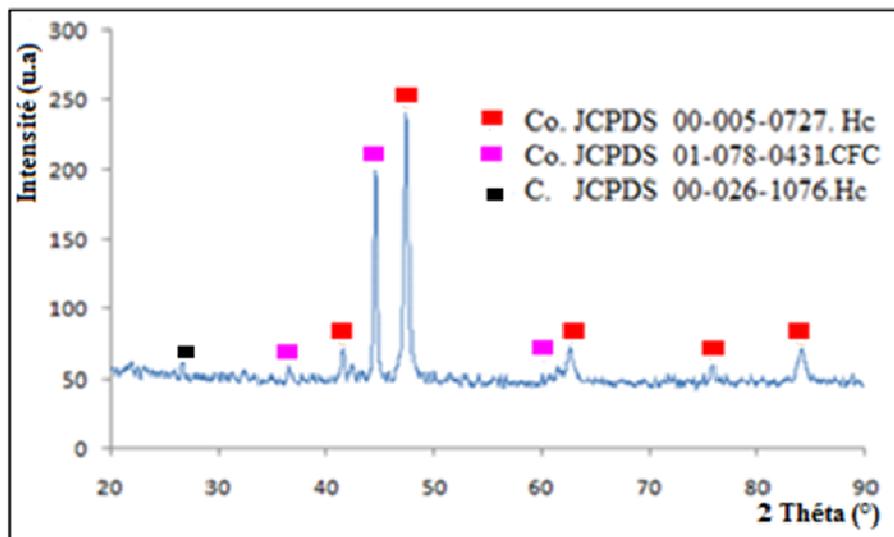


Figure IV-02 : Diffractogramme de l'échantillon Co(1) fritté à 1050°C.

La présence du cobalt CFC à l'ambiante montre que cette transformation est très lente et ne peut assurer une modification complète de la microstructure. En conséquence, le matériau présente une coexistence des deux structures cristallines.

L'analyse révèle la présence du carbone en faible quantité considéré comme impureté provenant probablement d'une contamination lors de l'expérimentation. .

#### **IV.1.2 Échantillon Co(2) broyé 10 heures**

Un autre échantillon a été préparé dans les mêmes conditions que Co(1), sauf que cette fois la poudre initiale du cobalt est broyée pendant 10 heures avant qu'elle ne soit compactée à 452,26 MPa puis frittée.

Le broyage mécanique est réalisé dans le but de réduire le taux de porosité, de mieux densifier le matériau et de stabiliser la structure  $\alpha$  du cobalt jusqu'à la température ambiante.

##### **IV.1.2/1 Analyse par MEB**

La microstructure de l'échantillon Co(2) est représentée sur la figure IV-03.

En examinant la micrographie de l'échantillon Co(2), on observe une diminution dans la taille des pores par rapport à ceux trouvés dans l'échantillon Co(1) non broyé, un tel résultat nous amène à dire que le matériau est mieux densifié par l'effet du broyage comme l'a vérifié A.S, Bolokang [2]. Dans notre cas, frittage à 1050°C un problème de fissuration et de gonflement de l'échantillon apparaît. A.S. Bolokang a montré que le broyage engendre la formation de grains aplatis et accolés ce qui favoriserait l'apparition des fissures pendant le traitement thermique.

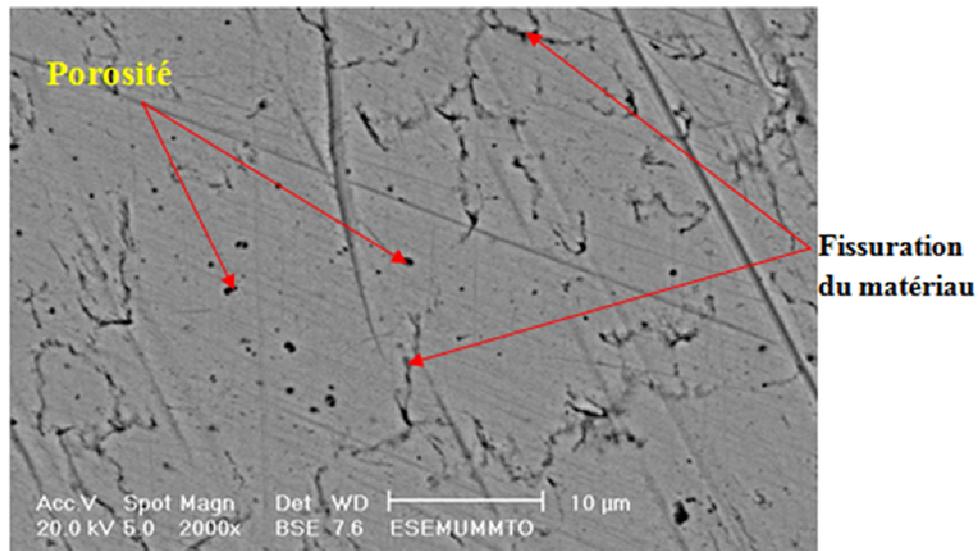


Figure IV-03 : micrographie de l'échantillon Co(2).

Tableau VI-01 caractéristiques de l'échantillon Co(1) et Co(2)

Échantillon	Densité relative	Taux de porosité ouverte (%)	Retrait volumique (%)
Co(1)	0,79	17,15	17,26
Co(2)	0,56	14,17	Pas de retrait

#### IV.1.2/2 Analyse par DRX

L'échantillon Co(2), est analysé par diffraction des rayons X, afin de mettre en évidence l'influence du broyage sur la nature des phases formées.

L'analyse montre que, la structure du matériau élaboré contient principalement du cobalt  $\alpha$  (CFC) et  $\epsilon$  (Hcp).

La figure IV-04 représente la superposition du spectre du cobalt pur broyé Co(2) et celui du cobalt non broyé Co(1) fritté à 1050°C.

Sur les deux diffractogrammes, on remarque la présence du cobalt CFC et Hcp. Mais celui de l'échantillon Co(2) présente des pics de cobalt CFC relativement plus intenses. Les raies représentées sur le spectre de l'échantillon Co(2) sont plus large ce qui montre une

taille de cristallite plus fine. Le broyage de 10 heures semble augmenter la stabilité du cobalt CFC à la température ambiante.

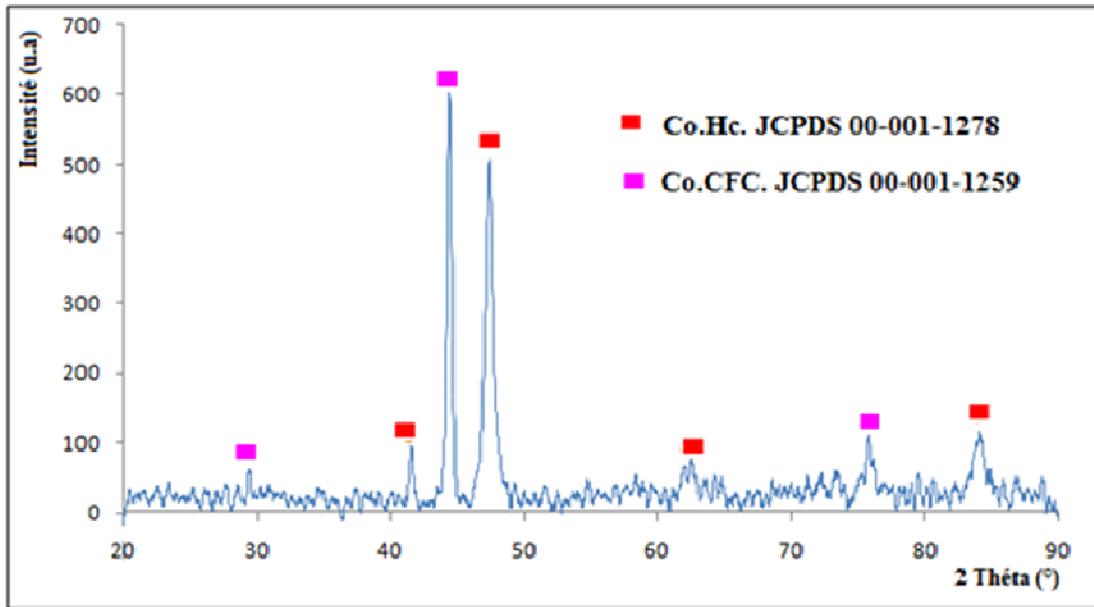


Figure IV-05 : Diffractogramme de l'échantillon Co(2) fritté à 1050°C.

Afin de mieux comparer les résultats de la DRX, on a effectué une superposition des diffractogrammes des deux échantillons Co(1) et Co(2).

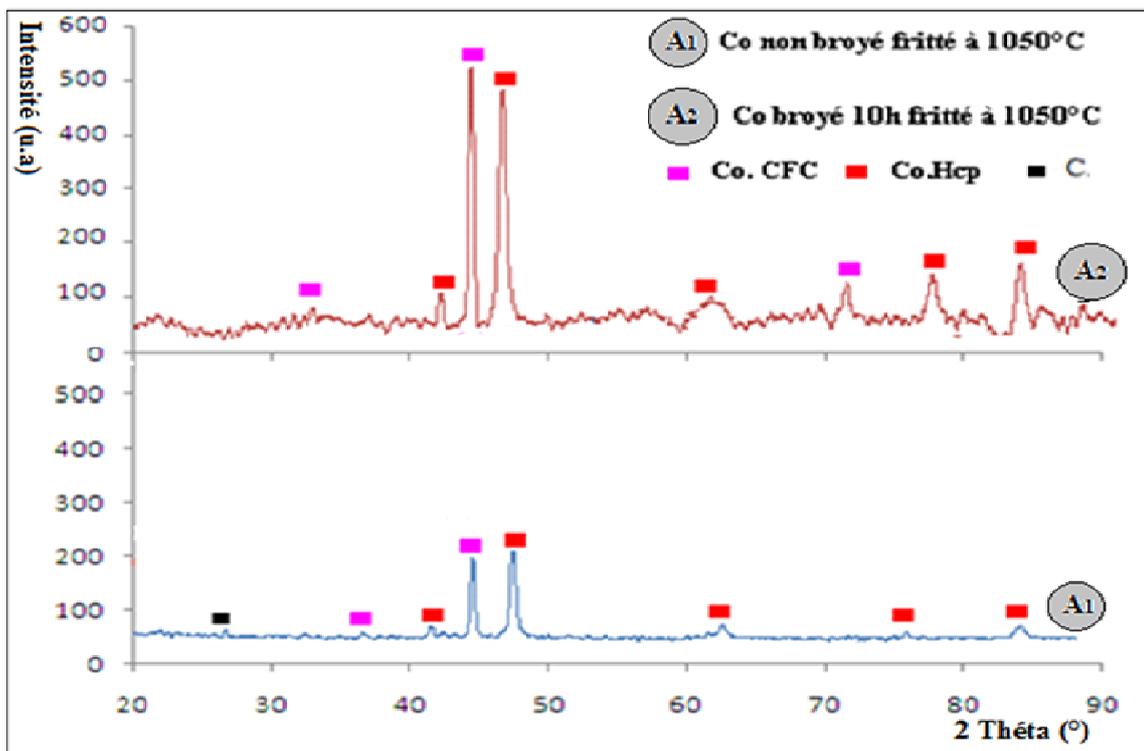


Figure IV-06 : Diffractogrammes superposés des échantillons Co(1) et Co(2)

## IV.2. Frittage du mélange Co-C

Le cobalt dissout le carbone en formant dans le cobalt  $\alpha$  (CFC) une solution solide d'insertion contenant jusqu'à 0,9%C en masse. Une étude a été menée sur le frittage du mélange Co-0,5%C afin de déterminer les paramètres permettant l'insertion du carbone.

### IV.2.1 Echantillon (Co-C)<sub>I</sub>

L'échantillon (Co-C)<sub>I</sub> a été fritté à 1050°C pendant 2.5 heures de maintien puis analysé aux rayons X afin de mettre en évidence les phases formées.

#### IV.2.1/1 Analyse par DRX

Le diffractogramme de l'échantillon analysé par DRX est représenté sur la figure IV-07 qui montre toujours la présence des pics de cobalt hexagonal et cubique et ceux du carbone. Il semble que le carbone persiste après traitement à cette température et les pics de cobalt ne présentent pas de décalage significatif de la formation d'une solution solide.

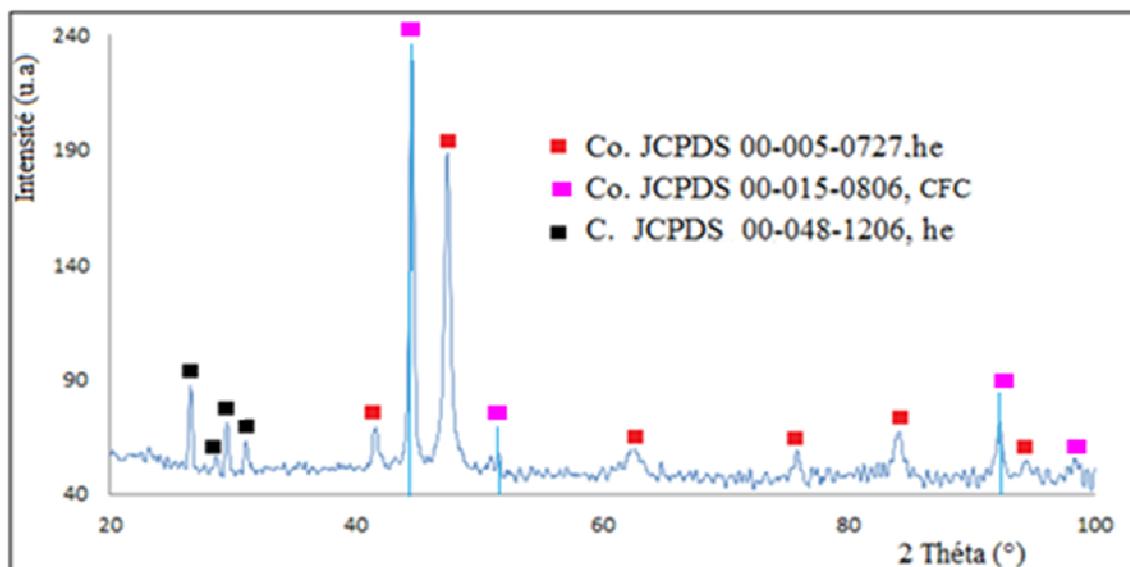


Figure IV-07 : Diffractogramme de l'échantillon (Co-C)<sub>I</sub> fritté à 1050°C.

Pour en savoir plus sur l'insertion du carbone dans la structure du Co ( $\alpha$ ), nous avons donc vérifié la position des pics de cobalt CFC par rapport à ceux de la fiche ASTM. Il s'est avéré qu'aucun décalage de raies de diffraction ne permet de justifier cette insertion comme le montre le diffractogramme de la figure IV-07. Il est fort probable que l'augmentation du paramètre due à une insertion du carbone est contrebalancée par l'effet

d'un phénomène antagoniste comme la création de lacunes qui contribue à une diminution du paramètre de maille [9].

### IV.2.1/2 Analyse par MEB

La figure IV-08 montre la microstructure de l'échantillon  $(Co-C)_1$  fritté à 1050°C.

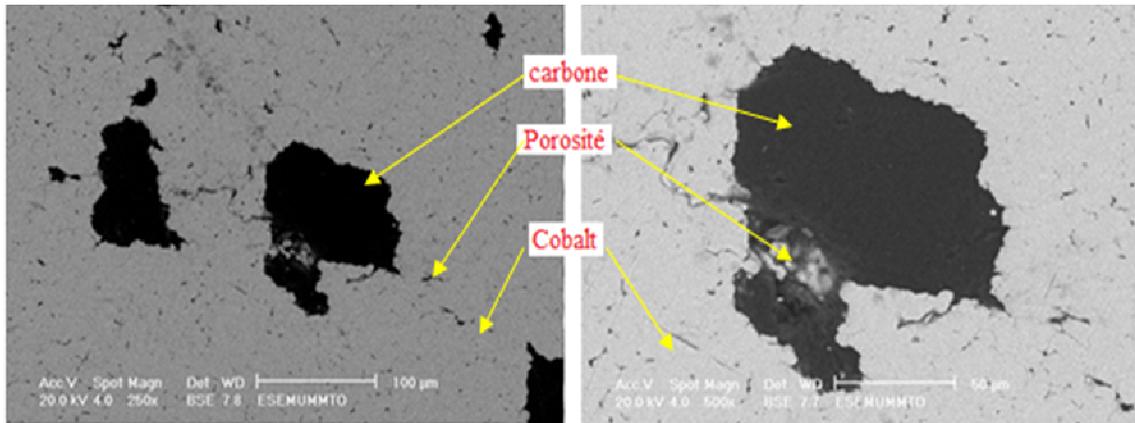


Figure IV-08 : Micrographie de l'échantillon  $(Co-C)_1$  fritté à 1050°C.

Les micrographies de l'échantillon montrent clairement que la structure de cet alliage est hétérogène et que le cobalt ne dissout pas bien le carbone dans ces conditions d'élaboration. Le graphite, plus léger, apparaît en noir et le cobalt en couleur grise.

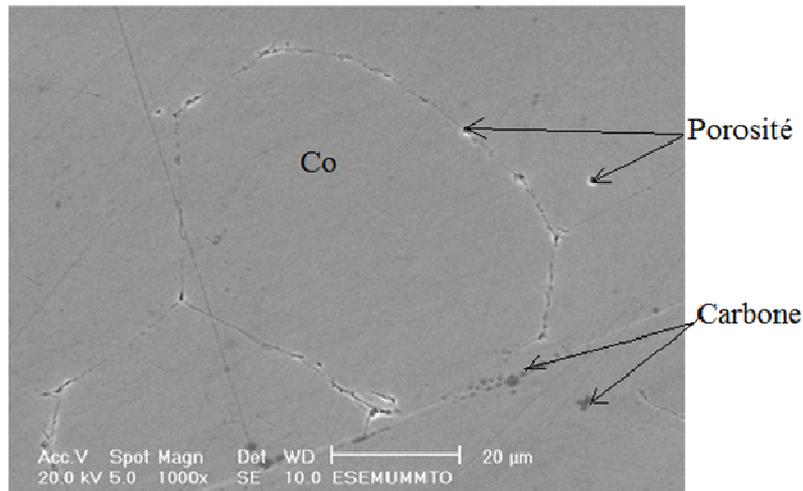
D'après les résultats de la caractérisation de l'échantillon  $(Co-C)_1$ , le frittage à 1050°C pendant 2,5 heures de maintien n'est pas suffisant pour élaborer un matériau dense à partir du mélange Co-C.

### IV.2.2 Échantillon $(Co-C)_2$

Un autre échantillon dont le pourcentage de carbone est de 0,9% en masse a été préparé par fusion du cobalt à 1500°C puis analysé par MEB et DRX.

#### IV.2.2/1 Analyse par MEB

La figure IV-09 présente la micrographie de l'échantillon  $(Co-C)_2$ .



**Figure IV- 09** : Micrographie de l'échantillon  $(Co-C)_2$

Sa microstructure révèle une fine porosité ségréguée aux joints de grains par contre le volume du grain apparaît avec une densité relativement plus élevée. La température de 1500°C dépasse le point de fusion du cobalt pur, ce qui a engendré une densification élevée.

#### **IV.2.2/2 Analyse par DRX**

D'après les résultats d'analyse par DRX, le cobalt marque sa présence dans le matériau sous ses deux formes structurales  $\alpha$  (CFC) et  $\epsilon$  (Hcp). En effectuant un grossissement sur les pics correspondants au cobalt  $\alpha$ , on observe un décalage des raies vers les grands angles comme le montre le diffractogramme de la figure IV-10. Ce décalage est dû à la présence des défauts comme les lacunes qui sont à l'origine d'une diminution du paramètre. L'analyse révèle aussi un pic de carbone d'une grande intensité et des raies du cobalt hexagonal qui sont nettement plus intenses que celles du cobalt cubique ce qui permet de dire que la quantité du cobalt cubique est relativement plus faible. Ceci favorise la précipitation du carbone pur que le cobalt cubique ne peut dissoudre totalement.

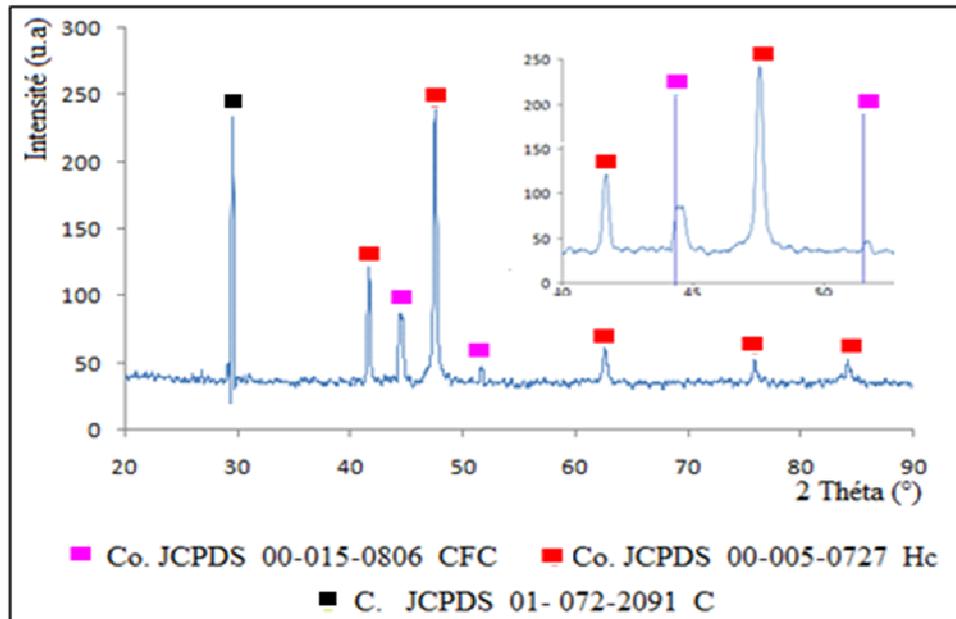


Figure IV-10 : Diffractogramme de l'échantillon  $(Co-C)_2$  fondu à

### IV.2.3. Échantillon $(Co-C)_3$ broyé 10heures

L'échantillon  $(Co-C)_3$  est préparé dans les mêmes proportions que  $B_1$  mais avant la mise en forme les poudres sont co-broyées une dizaine d'heures. L'échantillon broyé est examiné au MEB et analysé par DRX après frittage à 1050°C.

#### IV.2.3/1 Analyse au MEB après broyage

Des observations au MEB en mode d'électrons rétrodiffusés et secondaires ont été effectuées sur le mélange Co-0,5%C et représentées sur la figure VI-11.

Les micrographies du mélange Co-0.5%C révèlent une différence dans la taille des particules. On y trouve des petites issues de la désintégration des particules sous l'effet de l'énergie du broyage et d'autres qui sont déformées et collées les unes aux autres en formant des agglomérats de tailles relativement plus grandes.

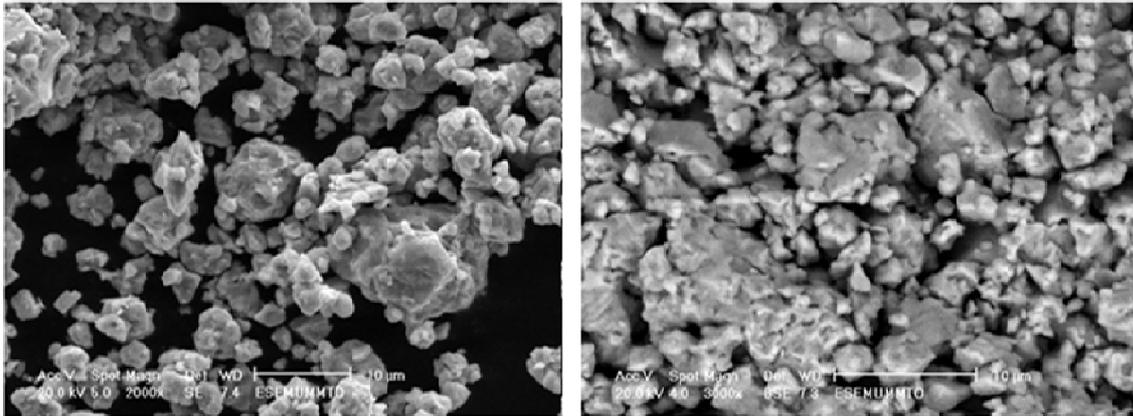


Figure IV-11 : Micrographie du mélange Co-0.5%C broyé pendant 10 heures.

### IV.2.3/2 Analyse par DRX

A l'issue du co-broyage le mélange Co-0,5%C est fritté à 1050°C puis analysé par DRX dont le diffractogramme est représenté sur la figure IV-12.

Cette figure révèle des pics du cobalt hexagonal et ceux du cobalt cubique relativement plus intenses, elle montre aussi la présence d'un pic de carbone avec une faible intensité.

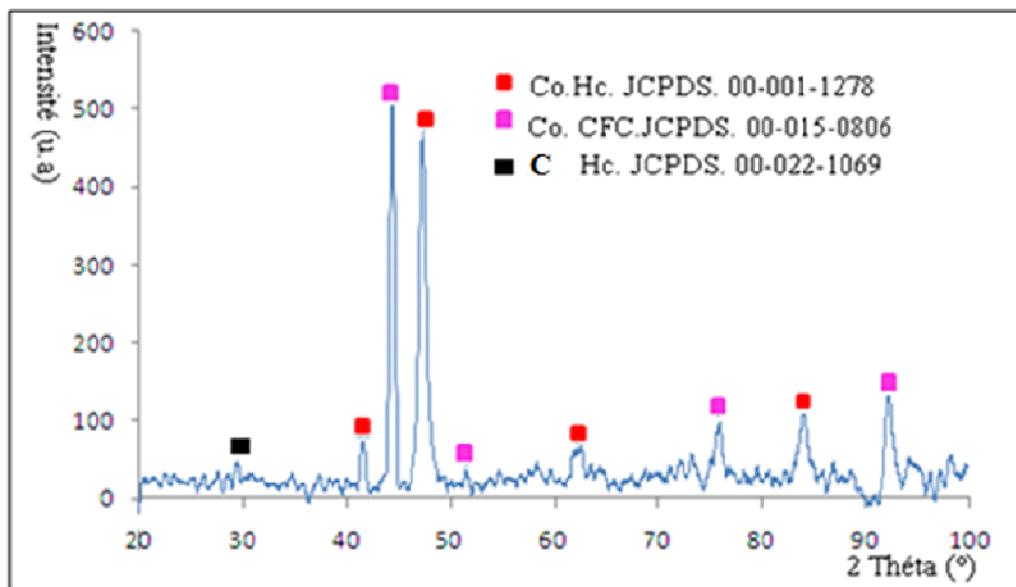
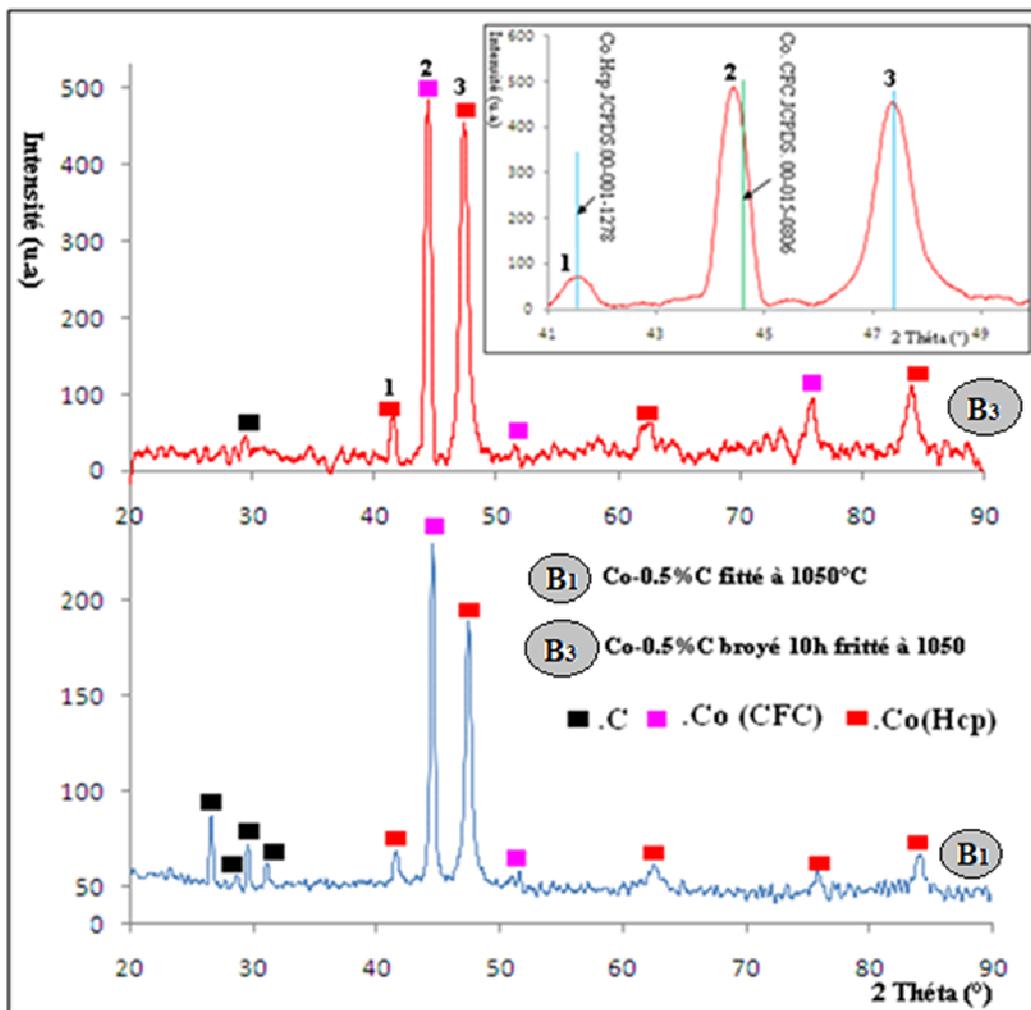


Figure IV-12: Diffractogramme de l'échantillon  $(Co-C)_3$  fritté à 1050°C.

La superposition des diffractogrammes des échantillons  $(Co-C)_1$  et  $(Co-C)_3$  permet de mettre en évidence un décalage des raie du cobalt  $\alpha$  de l'échantillon  $(Co-C)_3$  par rapport aux pics de la fiche JCPDS 00-015-0806.

D'après les deux spectres donnés sur la figure IV-13, le broyage pendant 10h de mélange de poudre Co-0.5%C a une grande influence sur les phases formées au cours du frittage. Dans l'échantillon  $(Co-C)_1$  le carbone persiste à la fin du traitement par contre pour l'échantillon broyé  $(Co-C)_3$  la quantité du carbone vers la fin du frittage est négligeable. En examinant le spectre de  $(Co-C)_3$ , on réalise que les raies du cobalt  $\alpha$  sont décalées vers la gauche, ce qui est en faveur de l'insertion du carbone (rayon atomique de 0,77 Å) dans les sites interstitiels du cobalt  $\alpha$  (rayon atomique de 1,25 Å). Ainsi, le co-broyage favorise la formation de la solution solide de carbone dans le cobalt CFC.



### IV.2.3/3 Analyse par MEB

Après le frittage à 1050°C pendant une heure des observations au MEB sur l'échantillon  $(Co-C)_3$  sont effectuées et représentées sur la figure IV-14.

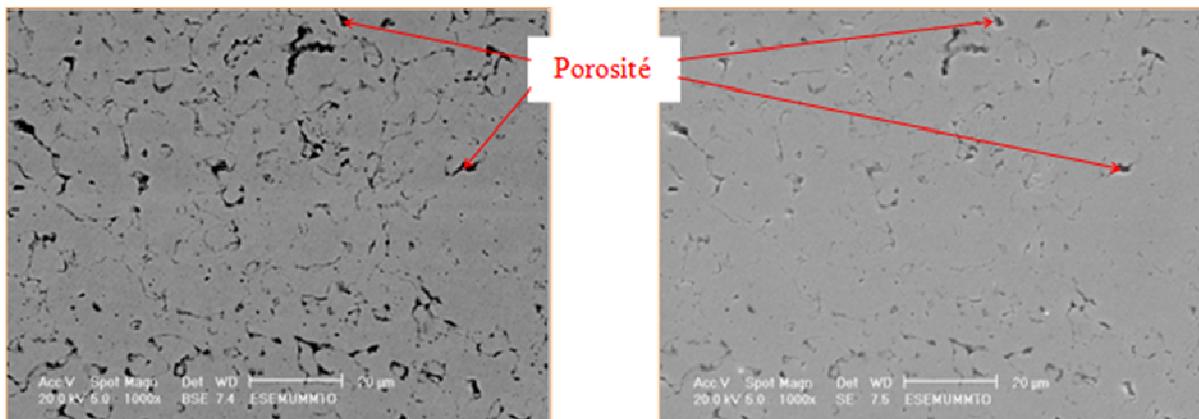


Figure IV-14 : Micrographie de l'échantillon  $(Co-C)_3$  fritté à

La figure montre une structure relativement plus homogène avec une porosité toujours présente dans la structure.

Tableau VI-02 : caractéristiques de l'échantillon  $(Co-C)_1$  et  $(Co-C)_3$

échantillon	Densité relative	Taux de porosité ouverte (%)	Retrait volumique (%)
$(Co-C)_1$	0,74	7,59	10,15
$(Co-C)_3$	0,57	14,41	3.89

### IV.3 Frittage du système Co-W

La densité du tungstène qui est de 19.3 est tellement plus grande par rapport à celle du cobalt 8.9 qu'elle engendre un phénomène de ségrégation des particules de tungstène dans les alliages à base du Co-W. Afin d'éviter ce phénomène on a opté pour le co-broyage du mélange Co-W pendant 1 heure de temps et pour assurer l'homogénéisation des poudres.

#### IV.3.1 Échantillon $(Co-W)_1$

#### IV.3/1 Analyse par MEB après broyage d'une heure

La micrographie du mélange Co-W broyé pendant une heure est représentée sur la figure IV-15.

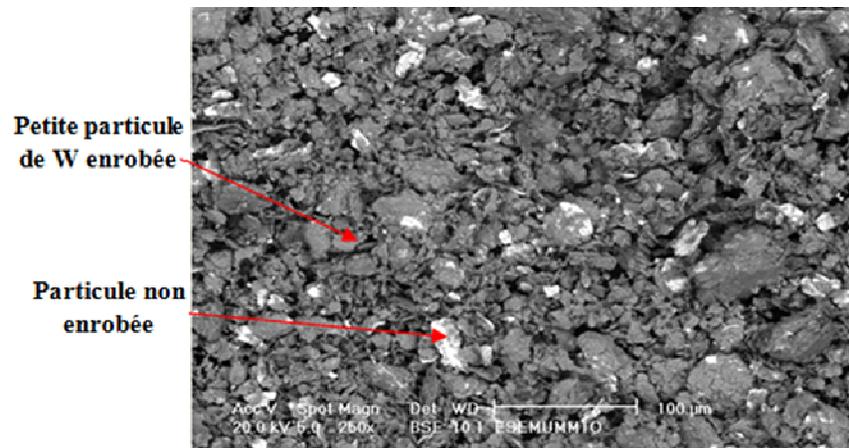


Figure IV-15 : Micrographie du mélange Co-W broyé pendant 1 heure.

Sur cette micrographie on distingue deux phases différentes dans le mélange Co-W: une phase blanche qui correspond à celle du tungstène due à sa masse atomique plus élevée et une autre en couleur sombre qui représente les particules du cobalt. En outre, au bout d'une heure de broyage, on observe des particules de tungstène parfaitement enrobées par le cobalt tandis que d'autres sont à découvert. Il semble que les duretés différentes des deux métaux engendrent un enrobage du tungstène par le cobalt relativement plus ductile.

#### IV.3.1/2 Analyse par DRX

L'échantillon  $(Co-W)_1$ , fritté à 1200°C, est analysé par DRX et le diffractogramme est donné sur la figure IV-16 qui révèle le cobalt cubique avec des raies relativement plus intenses tandis que celle du tungstène sont de très faibles intensités. L'enrobage constaté par MEB est probablement à l'origine d'une atténuation des raies de diffraction du tungstène.

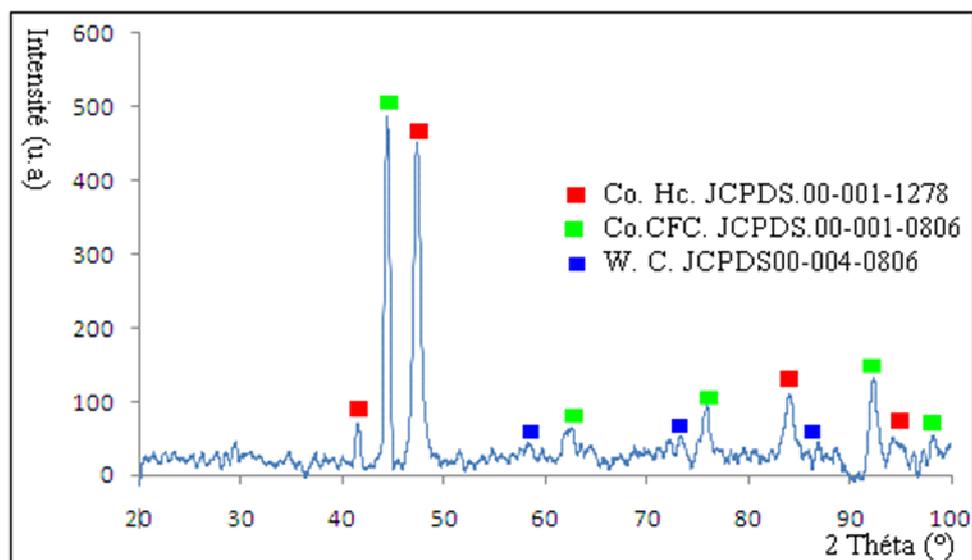


Figure IV-16 : Diffractogramme de l'échantillon  $(Co-W)_1$  fritté à

### IV.3.1/3 Analyse par MEB

L'observation, par microscopie électronique à balayage, de l'échantillon  $(Co-W)_1$  fritté à 1200°C, révèle la microstructure du matériau figure IV-17. Qui met en évidence l'existence de trois phases qui sont le cobalt, le tungstène et un composé de type  $Co_7W$  à l'interface. Ce composé prévu par le diagramme d'équilibre [13] se forme à l'interface suite à une inter-diffusion de Co et W.

Sur les deux micrographies en mode d'électrons rétrodiffusés, on distingue le tungstène qui apparaît en couleur claire et le cobalt en couleur foncée.

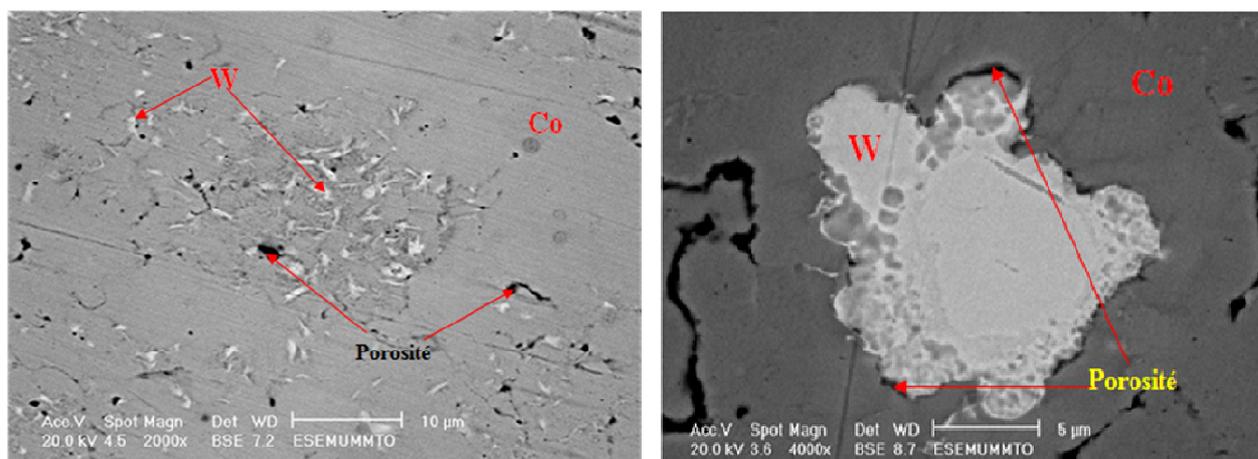


Figure IV-17 : Micrographie de l'échantillon  $(Co-W)_1$  fritté à 1200°C.

Avec un grossissement plus important (4000X), on met en évidence la ségrégation de la porosité au niveau des interfaces Co/W, on peut attribuer ce phénomène à l'effet Kirkendall dû à la différence des coefficients d'inter-diffusion des deux métaux qui sont différents. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les atomes de cobalt diffusent plus rapidement dans le W par rapport à ceux du tungstène dans le cobalt, d'ailleurs les vides Kirkendall se situent du côté riche en cobalt. L'inter-diffusion et la mobilité des atomes de cobalt et de tungstène dans les alliages à base Co( $\alpha$ )-W ont fait l'objet d'une étude très récente [52] en mettant au clair l'effet Kirkendall au niveau des interfaces Co/W et le calcul des coefficients de diffusion a été effectué sur des échantillons de composition de Co-14 at % W qui ont subi des traitements thermiques de recuit à de différentes températures 1000, 1100, 1200 et 1300°C sous atmosphère contrôlée [52].

### IV.3.2 Échantillon (Co-W)<sub>2</sub>

Étant donné que le broyage du mélange Co-W pendant 1 heure n'est pas suffisant pour assurer l'homogénéisation, on a prolongé le temps de co-broyage jusqu'à 10 heures.

La figure IV-18 représente la micrographie du mélange Co-18,75%W broyé pendant 10 heures.

#### IV.3.2/1 Analyse par MEB

L'observation du mélange en mode d'électrons secondaires et rétrodiffusés met en évidence l'enrobage des particules de tungstène par le cobalt figure IV-18. En effet on ne distingue que peu de particules de tungstène par contraste chimique par contre des agglomérats de couleur relativement sombre sont formés par recouvrement des particules de tungstène par le cobalt plus ductile.

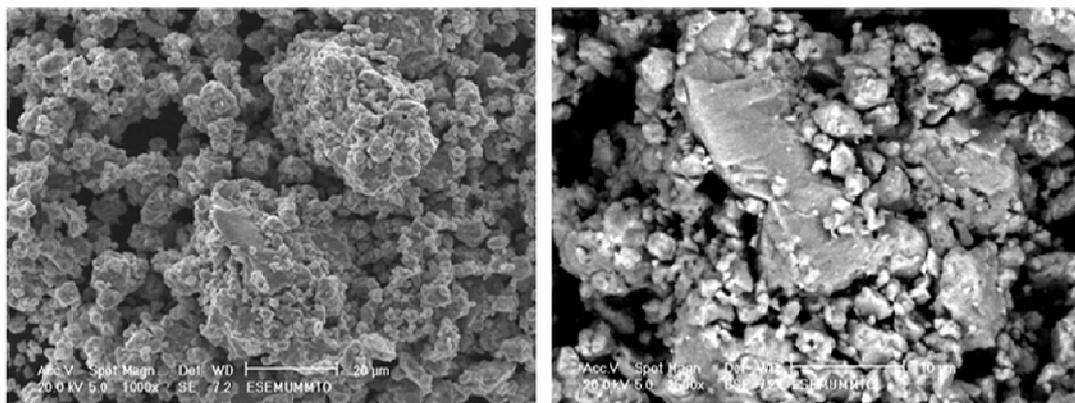


Figure IV-18 : Micrographie du mélange Co-18,75%W broyé pendant 10 heures.

### IV.3.2/2 Analyse par DRX

À partir de ce mélange, nous avons réalisé l'échantillon  $(Co-W)_2$  dont les conditions d'élaboration sont citées dans le tableau III-02. Après frittage à 1200°C, le produit est analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est donné sur la figure IV-19.

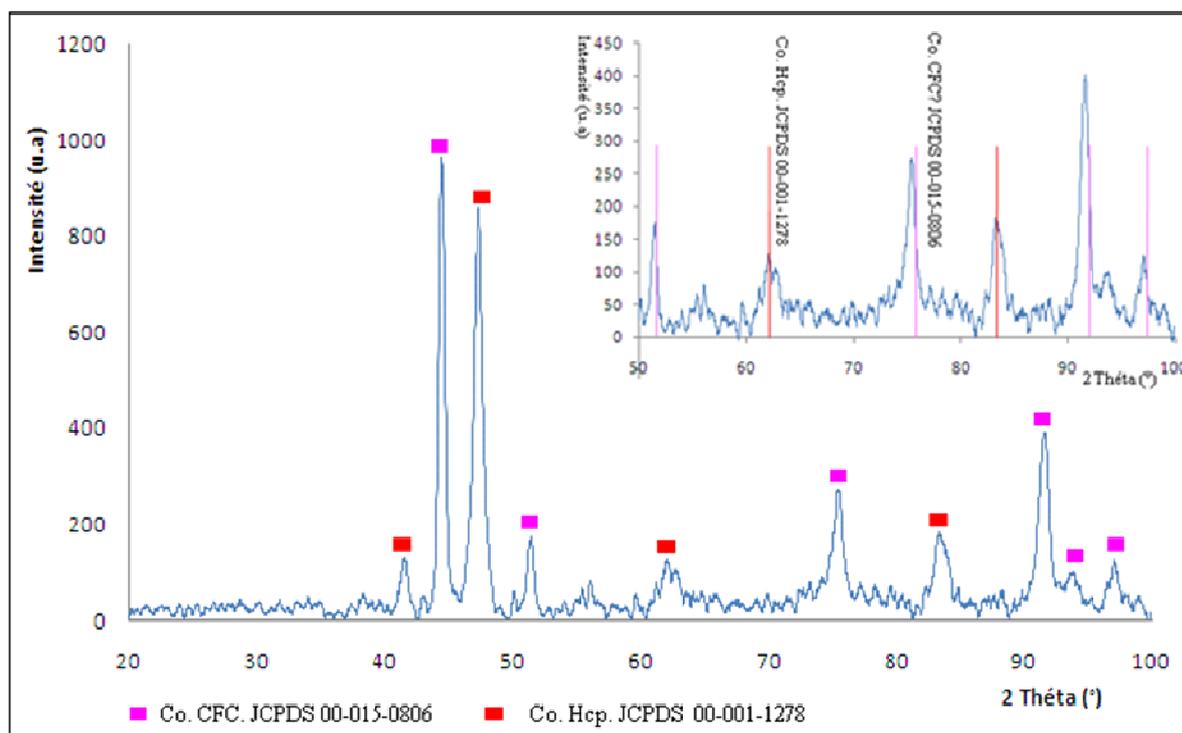


Figure IV-19 : Diffractogramme de l'échantillon  $(Co-W)_2$  broyé 10 h et fritté à

L'analyse a permis d'identifier des pics de cobalt  $\alpha$  et  $\epsilon$  et en effectuant un agrandissement sur les raies du cobalt  $\alpha$ , on constate que ces dernières sont décalées vers les petits angles.

Ceci signifie qu'il y a une augmentation du paramètre de maille « a » du réseau CFC du cobalt dû à la dissolution du tungstène d'un diamètre atomique de  $2,74 \text{ \AA}$  supérieur à celui du cobalt  $2,5 \text{ \AA}$  et par l'effet de charge des ions de tungstène et du cobalt ( $W^{+6}$  et  $Co^{+2}$ ). La dissolution de W dans le Co(CFC) forme ainsi des solutions solides de substitution dans le réseau.

### IV.3.2/3 Analyse par MEB

La microstructure de  $(Co-W)_2$  représentée sur la figure IV-20, révèle une structure assez homogène, avec l'apparence d'une seule phase relativement poreuse. La dureté Vickers du matériau fritté est de 154,5HV. Une telle dureté montre l'impact de la dissolution du tungstène dans le réseau du cobalt.

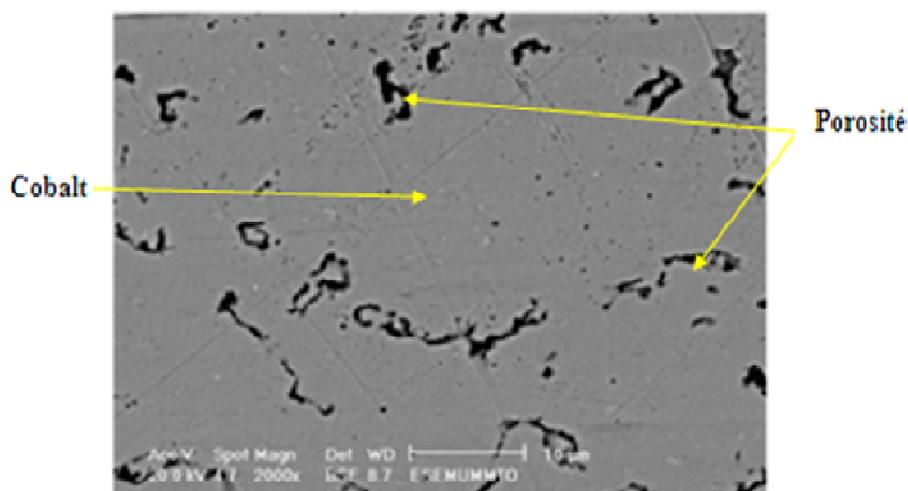


Figure IV-20 : Micrographie de l'échantillon  $(Co-W)_2$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$ .

Tableau VI-03 : caractéristique de l'échantillon  $(Co-W)_1$  et  $(Co-W)_2$

échantillon	Densité relative	Taux de porosité ouverte (%)	Retrait volumique (%)
$(Co-W)_1$	0,78	9,29	17,09
$(Co-W)_2$	0,79	5,22	23,92

#### IV.4 Frittage du système Co-W-C

Le carbure de tungstène WC, possède des propriétés très recherchées (stabilité à haute température, grande dureté et une bonne conductivité thermique et électrique), par conséquent, il est largement utilisé dans l'industrie, notamment comme constituant de base dans les outils d'usinage mécanique et forage pétrolier ou minier. D'un autre côté le WC présente une grande fragilité, cette caractéristique limite ses applications comme matériau de structure. Le plus souvent, le WC est densifié en présence d'un liant qui assure la ductilité du matériau comme dans notre cas le cobalt.

Dans ce travail, nous proposons d'élaborer un alliage de Co-20%WC, en une seule étape, en utilisant le procédé du frittage en phase solide, à partir des poudres élémentaires Co, W et C. Le matériau élaboré sera caractérisé sur le plan structural et mécanique.

##### IV.4.1 Échantillon Co-(W-6,13%C)<sub>1</sub> fritté à 1050°C

L'échantillon D<sub>1</sub> est élaboré selon les paramètres fixés dans le tableau III-02.

##### IV.4.1/1 Analyse par DRX

Les résultats des analyses par DRX de l'échantillon Co-(W-6,13%C)<sub>1</sub> figure IV-21, ont permis d'identifier l'existence de plusieurs phases dans la structure, des quantités importantes de Co(CFC) et de W pur persistent à la fin du frittage avec l'apparition des pics de W<sub>2</sub>C de faibles intensités signalant l'amorçage de la carburation du tungstène. À 6,13% de carbone et à 1050°C une partie du cobalt est consommée pour former deux types de carbures mixtes Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C et Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C.

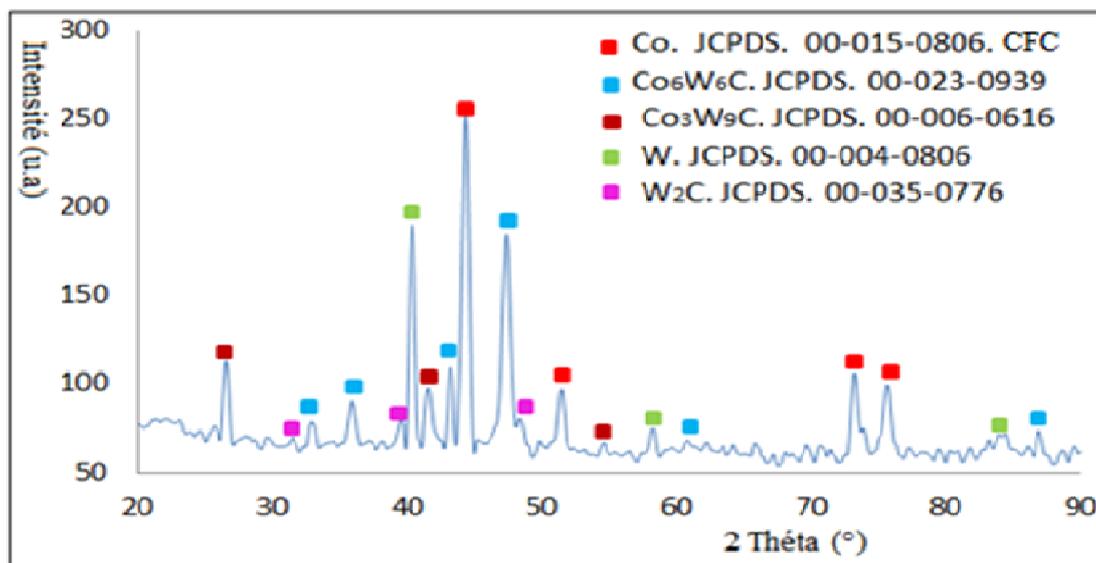


Figure IV-21 : Diffractogramme de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\% \text{C})_1$  fritté à  $1050^\circ\text{C}$ .

#### IV.4.1/2 Analyse par MEB

La micrographie présentée sur la figure IV-22 présente une microstructure hétérogène de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\% \text{C})_1$  fritté. Une phase de couleur claire (point 1) répartie au sein d'une autre phase très poreuse de couleur plus sombre (point 3).

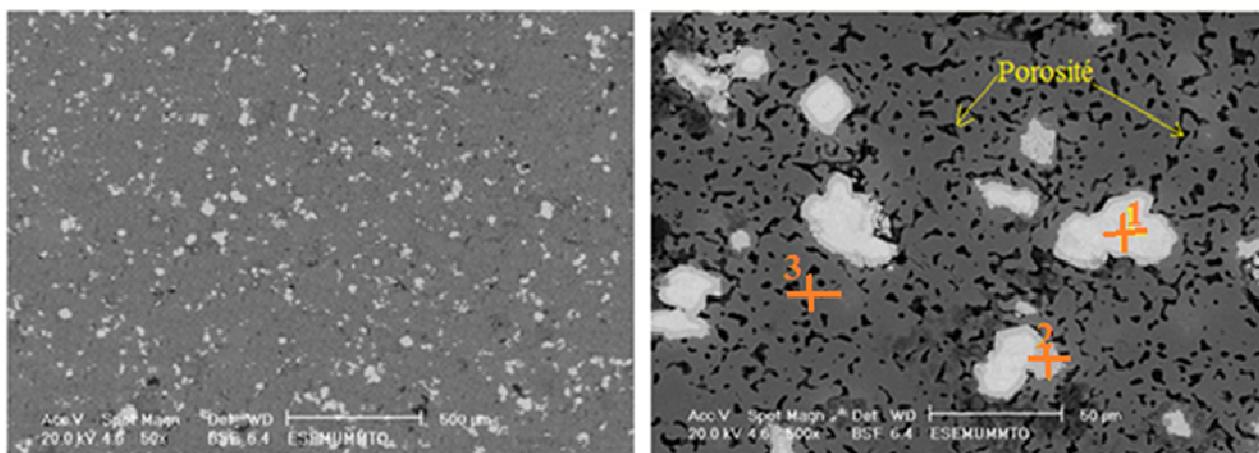


Figure IV-22 : micrographie de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\% \text{C})_1$

#### IV.4.1/3 Analyse par EDS-X

Pour expliquer la nature des phases qui apparaissent sur la micrographie de l'échantillon  $\text{D}_1$ , des microanalyses EDX-S ont été effectuées aux points indiqués par 1, 2 et 3 sur la micrographie de la figure IV-23.

L'analyse, au point 1, met en évidence les raies intenses du tungstène tandis que les pics du cobalt et ceux du carbone sont carrément inexistant. Ceci montre que cette phase est du tungstène pur. Tandis que l'analyse au point 2, à la périphérie de la phase blanche, montre l'existence des trois éléments W, Co et C, la phase qui apparaît en gris est probablement du carbure mixte.

Le point 3 est relativement riche en cobalt et plus appauvri en tungstène, c'est la phase de la matrice du matériau. Ces résultats confirment une interdiffusion des éléments qui est à l'origine de la formation des carbures mixtes qui apparaissent avec une couleur relativement plus sombre à la périphérie des grains de tungstène.

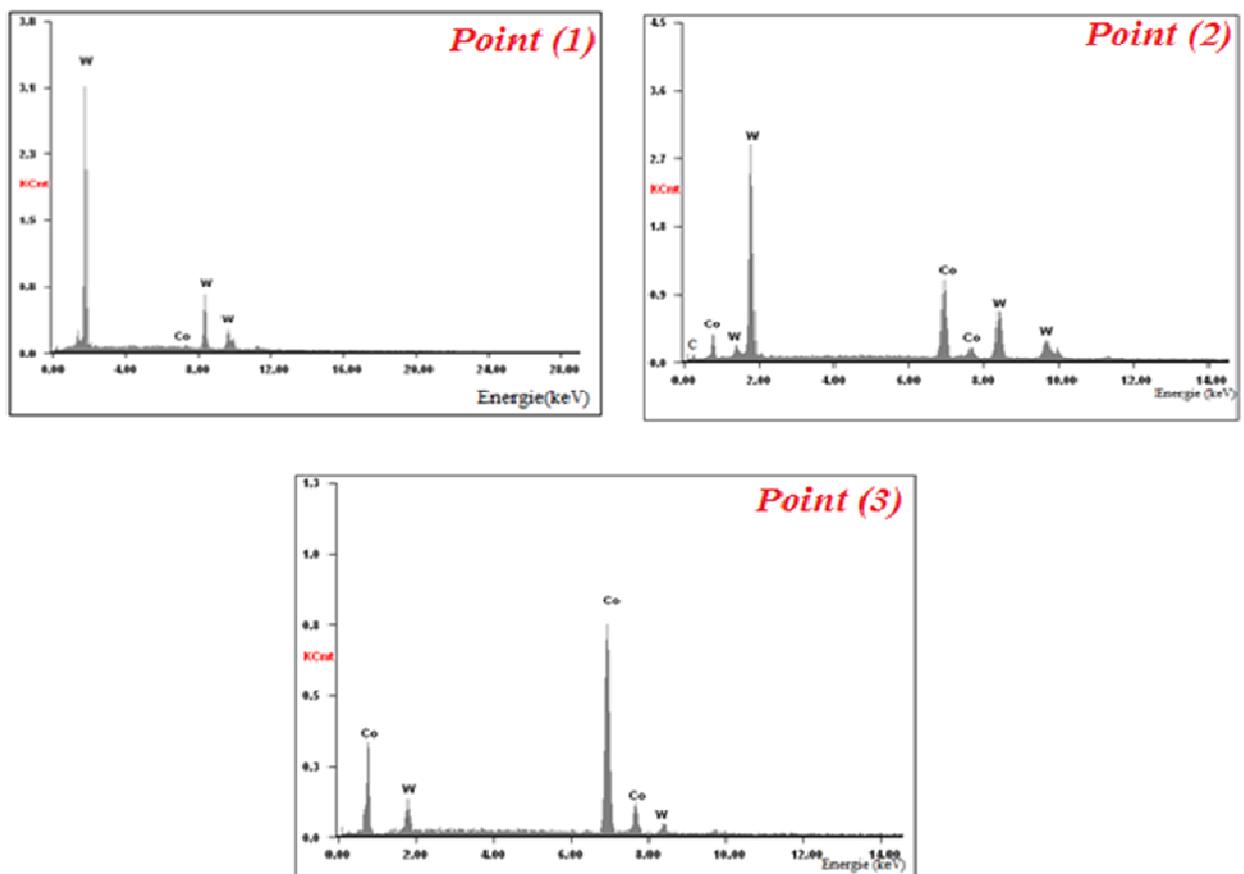


Figure IV-23 : Analyse EDX-S aux points notés 1, 2 et 3 de l'échantillon Co-(W-6,13%C)<sub>1</sub>.

Tableau IV-04 : les compositions chimiques des zones analysées par EDX-S.

Zone ciblée	Pourcentage massique			Pourcentage atomique		
	%W	%Co	%C	%W	%Co	%C
(1)	100	00	-	100	00	-
(2)	53	46	-	75,86	22	-
(3)	7	92,47	-	20	79,75	-

D'après les résultats des analyses par DRX et ceux de l'EDX-S, le frittage à 1050°C du mélange Co-20% (W-6,13%C), n'est pas suffisant pour l'élaboration de notre alliage. Le matériau formé, est constitué des carbures mixtes entourant le tungstène résiduel dans une matrice poreuse de cobalt.

#### IV.4.2 Échantillon Co-(W-6,13%C)<sub>2</sub>

Un échantillon Co-(W-6,13%C)<sub>2</sub> de même composition que Co-(W-6,13%C)<sub>1</sub> a été fritté à une plus grande température 1200°C dans le but de réduire probablement le taux de porosité et d'avantager la formation du monocarbure WC

##### IV.4.2/1 Analyse par DRX

Les résultats de l'analyse par DRX montrent la formation du monocarbure WC en grande quantité et l'hémicarbure W<sub>2</sub>C en quantité relativement plus faible. En effet, le diffractogramme de la figure IV-24 montre des raies de diffraction de WC relativement plus intenses que celle de W<sub>2</sub>C. Le carbure mixte Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub> a été également identifié. Le cobalt a été révélé sous ses deux formes allotropiques.

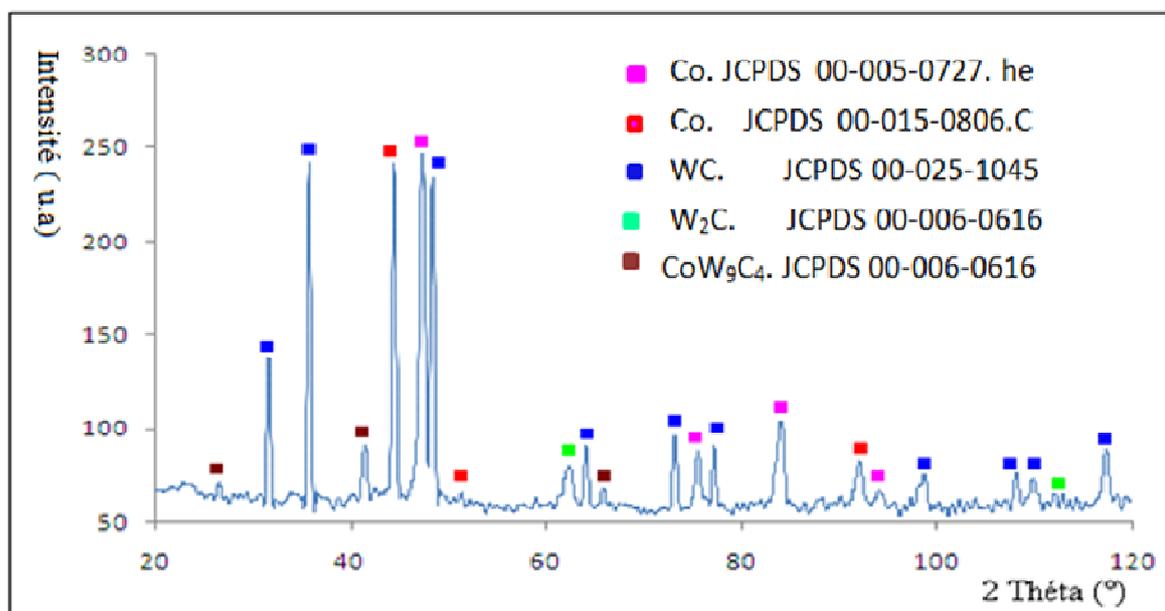


Figure IV-24: Diffractogramme de l'échantillon Co-(W-6,13%C)<sub>2</sub> fritté à

Les résultats de DRX montrent donc la formation d'une grande quantité de WC avec

l'augmentation de la température de frittage à 1200°C. En revanche, la quantité du carbure mixte est fortement atténuée

#### IV.4.2/2 Analyse par MEB

Des observations par MEB ont été réalisées sur l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\%\text{C})_2$  et sont représentées sur la figure IV-25.

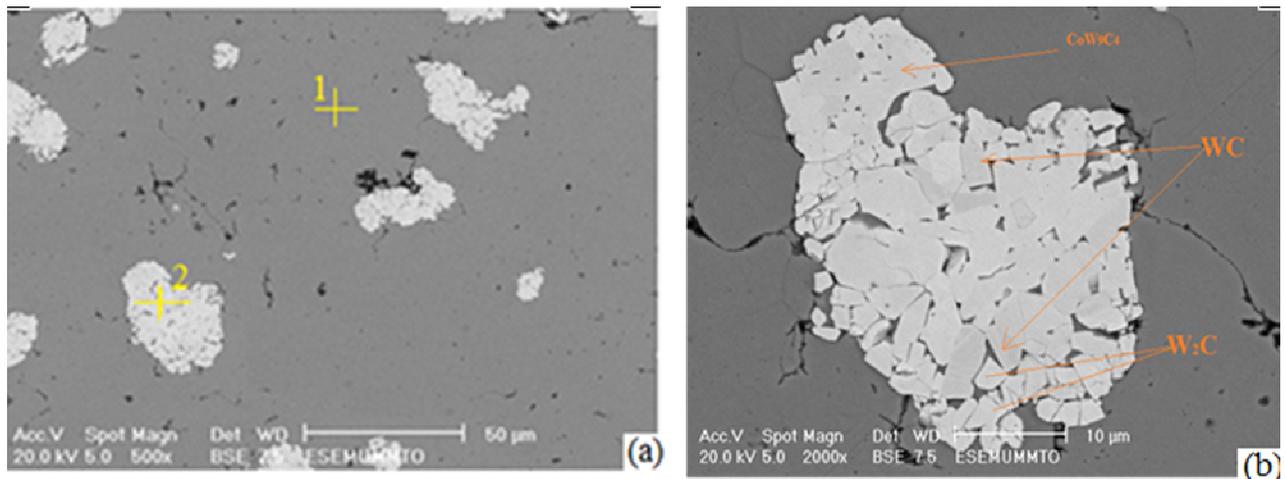


Figure IV-25 : Micrographies hétérogène de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\%\text{C})_2$

La micrographie (a) de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\%\text{C})_2$  montre une structure biphasée avec une porosité relativement fine. Un grossissement à 2000 fois (b) permet de distinguer que la phase blanche est composée d'un ensemble de particules WC qui sont connues pour leur forme prismatique.

Les grains de  $\text{W}_2\text{C}$  apparaissent plus clairs en raison du contraste chimique car ce composé est plus riche en tungstène qui est l'élément relativement plus lourd.

Une autre phase de couleur plus intense (blanche) que les précédentes, située à la périphérie de cet agrégat, qu'on peut attribuer au carbure mixte ( $\text{CoW}_9\text{C}_4$ ) identifié par DRX.

Une porosité, observée au voisinage des carbures, est probablement due à l'effet Kirkendall qui est une conséquence de la différence des coefficients de diffusion de W et Co.

#### IV.4.2/3 Analyse EDX-S

Une analyse ponctuelle a été effectuée aux points notés (1) et (2) et les résultats obtenus sont donnés sur la figure IV-26.

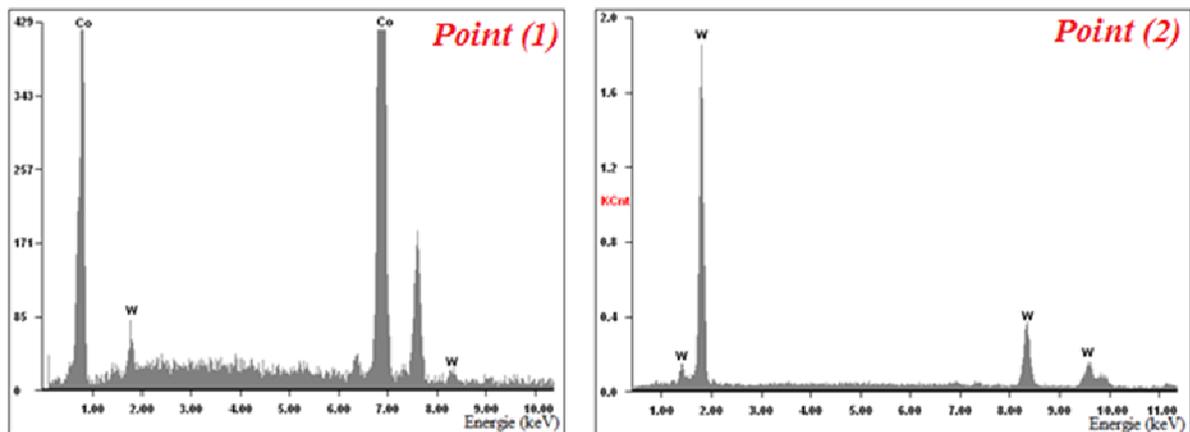


Figure IV-26 : Analyse EDS-X aux points indiqués 1 et 2 de l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_2$

L'analyse ponctuelle réalisée au niveau du point (1) révèle une forte teneur en cobalt, ainsi que l'existence du W à des pourcentages plus faibles. Les atomes de W ont probablement diffusés dans la phase cobalt ou alors le tungstène détecté est englobé dans le volume d'analyse en forme de poire. Au point (2) les phases sont très riches en tungstène.

Tableau IV-05 : Composition chimiques des zones ciblées de l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_2$ .

Zone ciblée	Pourcentage massique		Pourcentage atomique	
	Co	W	Co	W
(1)	92,83	7,17	97,58	2,42
(2)	00	100	00	100

#### IV.4.3 Échantillon $\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$

Précédemment, on a montré l'effet de la température sur la nature des phases formées au cours du frittage, dans cette manipulation, on s'intéressera à l'influence du temps de maintien sur ces phases. Dans ce but, l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$ , de même composition, a été fritté à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 2,5 heures.

#### IV.4.3/1 Analyse par DRX

Le diffractogramme de la figure IV-27 de l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$ , fait apparaître des pics de WC avec des intensités importantes, il montre aussi la présence des pics des carbures mixtes  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  et  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_4$  et ceux du W pur résiduel à côté de ceux du cobalt  $\alpha$ .

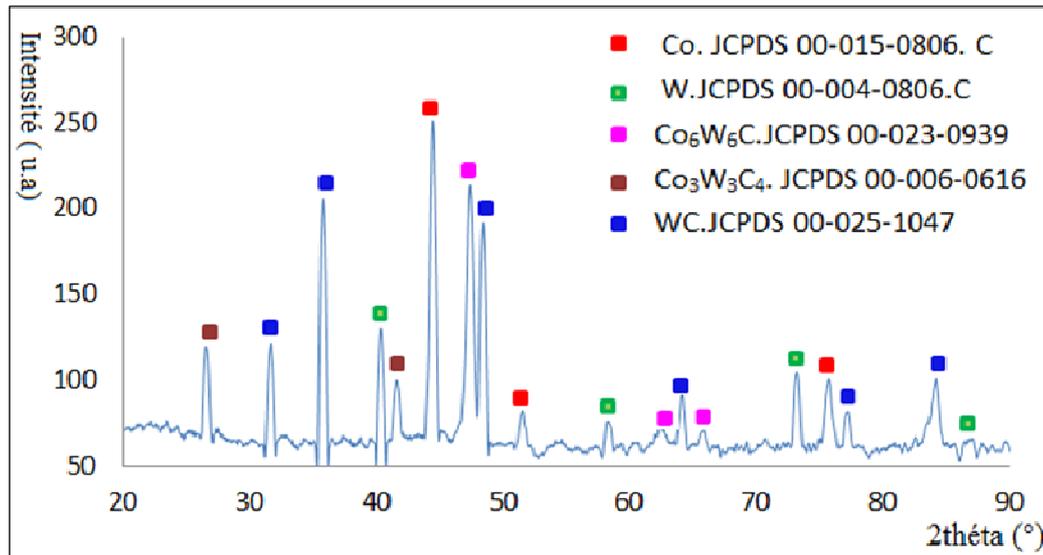


Figure IV-27 : Diffractogramme de l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$  fritté à 1200°C

Ces résultats montrent qu'un temps de maintien plus long ne permet pas une carburation complète de W alors que l'élévation de la température de frittage assure une carburation du tungstène avec la diminution de la proportion du carbure mixte.

#### IV.4.3/2 Analyse par MEB

La micrographie donnée sur la figure IV-28 (a) illustre la structure hétérogène de l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$ , elle révèle une phase blanche répartie au sein d'une matrice de cobalt relativement poreuse. La micrographie (b) représente un grossissement de la phase blanche qui montre qu'elle-même est divisée en deux phases, une qui apparaît sous forme de grains facettés (WC), à son voisinage d'autres phases blanches (en forme d'arête de poisson) qui sont les carbures mixtes précédemment identifiés par la DRX.

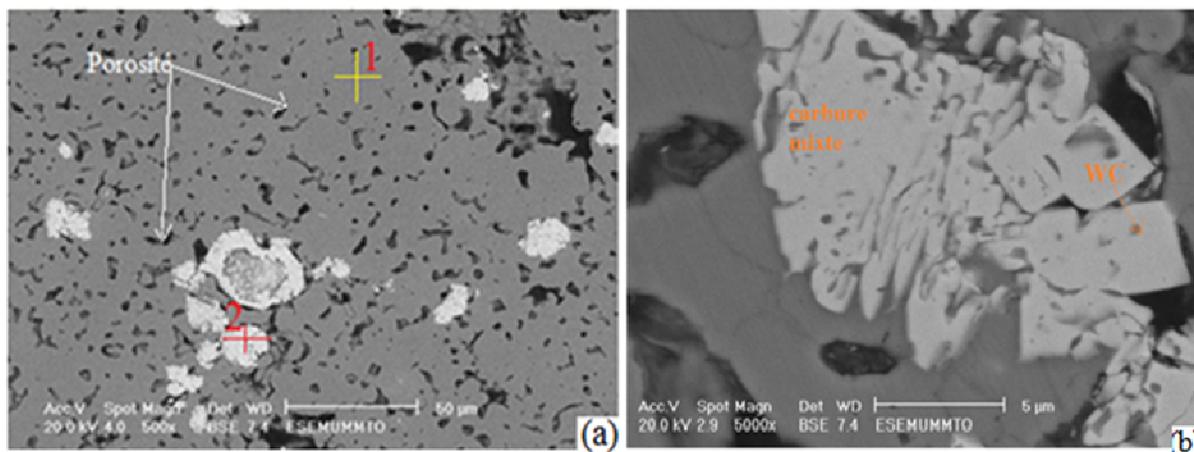


Figure IV- 28: Microstructure de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\% \text{C})_3$  fritté à

### IV.4.3/3 Analyse EDX-S

Des microanalyses ont été effectuées aux points indiqués par 1 et 2 sur la micrographie (a) de la figure IV-28, les résultats sont représentés sur la figure VI-29.

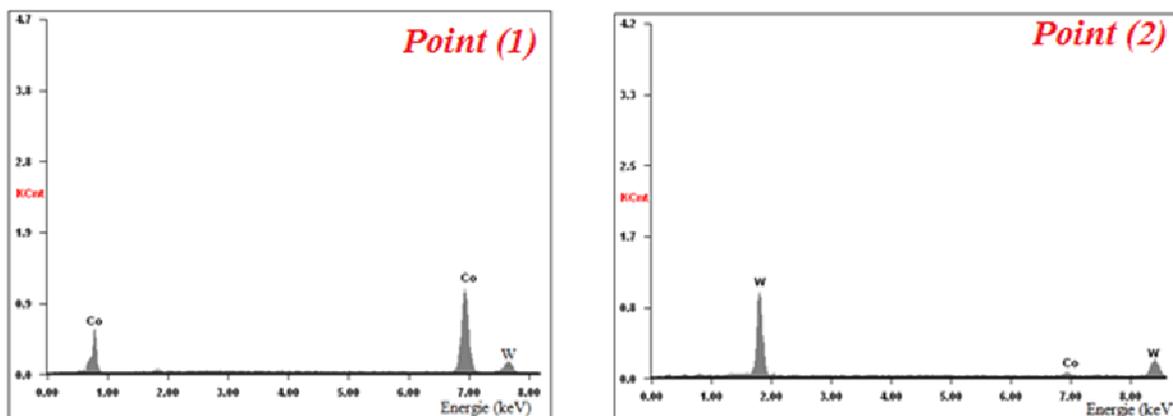


Figure IV- 29: Analyses EDX-S aux points indiqués par 1 et 2

Tableau IV-06 : Composition chimiques des zones ciblées de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\% \text{C})_3$ .

Points Ciblés	Pourcentages massiques (%)		Pourcentages atomiques (%)	
	Co	W	Co	W
(1)	92	7,49	97	2,5
(2)	10,18	82	3,6	96

L'étude des spectres de dispersion en énergie des rayons X caractéristiques de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-6,13\% \text{C})_3$  figure IV-18 montre que le point (1) de la matrice contient

du cobalt en quantité prépondérante 92 % en masse et une quantité de tungstène de 7,49 en masse. Ce résultat traduit une diffusion de W dans le Co. L'analyse au point (2) révèle la présence d'une grande proportion de tungstène 89% en masse et le cobalt est également présent avec une teneur de 10,18%.

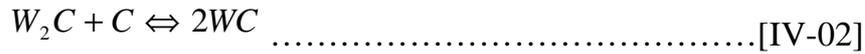
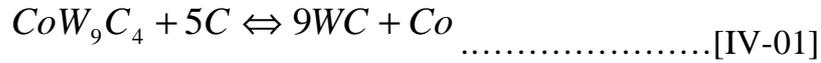
Le tableau IV-07 réunit les propriétés des frittés  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_1$ ,  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_2$  et  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$  en l'occurrence la densité relative, le taux de porosité, le retrait volumique et les phases identifiées par DRX.

**Tableau IV-07** : propriétés des frittés  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_1$ ,  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_2$  et  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$

Echantillon	T (°C) du frittage et temps de maintien (h)	Densité relative	Taux de porosité ouverte (%)	Retrait volumique (%)	Les phases révélées par les RX
$\text{Co-(W-6,13\%C)}_1$	1050 1	0,60	14,41	Pas de retrait	$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}$ , W, $\text{W}_2\text{C}$ et $\text{Co}(\alpha)$
$\text{Co-(W-6,13\%C)}_2$	1200 1	0,69	11	8,77	$\text{Co}(\alpha, \epsilon)$ , WC, $\text{W}_2\text{C}$ et $\text{CoW}_9\text{C}_4$
$\text{Co-(W-6,13\%C)}_3$	1050 2.5	0,57	14,33	3,71	$\text{Co}(\alpha)$ , W, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_4$ et WC

En comparant, les résultats de la caractérisation des propriétés structurales et physiques de ces frittés réunis dans le tableau IV-07, on constate que le frittage du mélange  $\text{Co-20\%(W-6,13\%C)}$  à 1050° C pendant une heure ne donne pas naissance au monocarbure de tungstène WC recherché et en prolongeant le temps de maintien jusqu'à 2,5 heures, une quantité de WC apparaît mais le tungstène pur persiste à la fin du traitement. En revanche en augmentant la température du frittage à 1200°C pendant une heure, la quantité de WC formée est plus importante ce qui nous permet de choisir cette température pour le frittage de ce mélange.

La structure de l'échantillon  $\text{Co-(W-6,13\%C)}_2$  révèle l'existence de deux autres phases  $\text{CoW}_9\text{C}_4$  et  $\text{W}_2$ . Dans le but de réduire leurs quantités, on a opté pour l'augmentation de la teneur en carbone à 7% ce qui avantage la formation de WC selon les réactions :



**IV.5 Influence du pourcentage du carbone dans le mélange Co-20%(W,C)**

**IV.5.1 Échantillon Co-(W-7%C)<sub>1</sub>**

L'échantillon  $\text{Co-(W-7\%C)}_1$  est préparé d'une manière à réduire le maximum de carbures mixtes dans la structure et d'avantager la formation de WC. On a augmenté la proportion du carbone dans le mélange: Co-20% (W-7%C). La température du frittage est fixée à 1200°C.

**IV.5.1/1 Analyse par DRX**

Les résultats d'analyse par DRX sont représentés sur la figure IV-30.

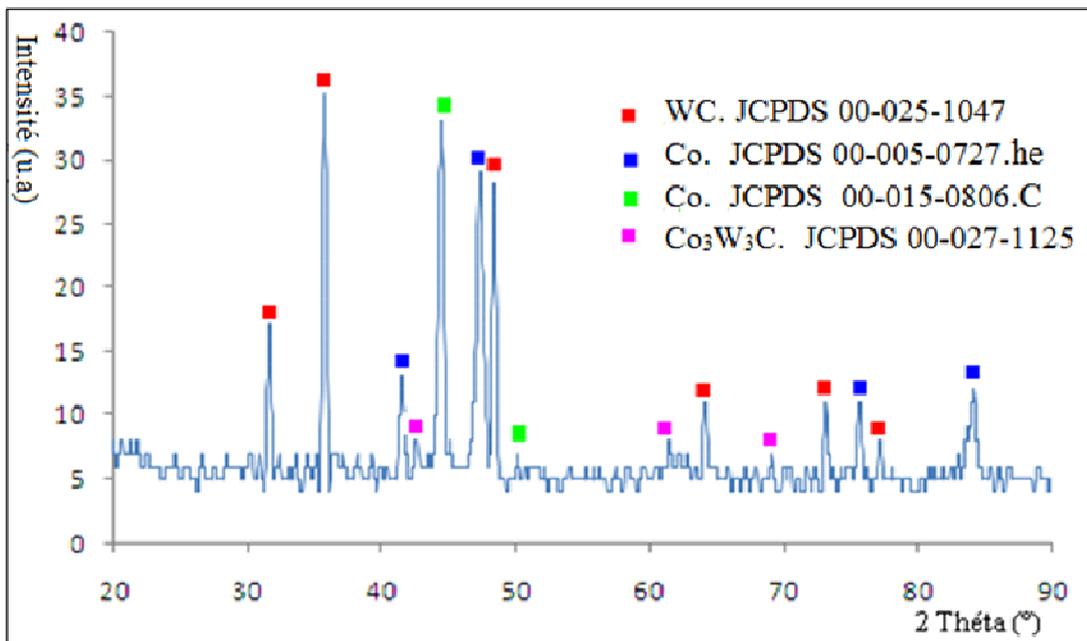


Figure IV- 30: Diffractogramme de l'échantillon  $\text{Co-(W-7\%C)}_1$  fritté à 1200°C.

Le diffractogramme de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-7\%\text{C})_1$  montre que la quantité de WC obtenue est d'autant plus importante et qu'un seul type de carbure mixte apparaît  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  en très petite quantité. Le cobalt marque sa présence sous ses deux formes structurales  $\alpha$  et  $\epsilon$ .

#### IV.5.1/2 Analyse par MEB

La figure IV-31 illustre la micrographie du fritté  $\text{Co}-(\text{W}-7\%\text{C})_1$  en mode d'électrons rétrodiffusés montrant une structure hétérogène. Les grains de WC sont regroupés en gardant une porosité interparticules. En effet, la diffusion du cobalt à travers ces agrégats est rendue difficile à l'état solide ( $1200^\circ\text{C}$ ). Ces agglomérats engendrent des interfaces WC/WC qui ont un effet néfaste sur les propriétés mécaniques du matériau. Pastor [54] a mis en évidence l'importance du rapport de l'épaisseur du liant à celui du carbure sur les propriétés mécaniques, plus l'épaisseur du liant est relativement plus grande, plus le matériau est déformable et moins dur.

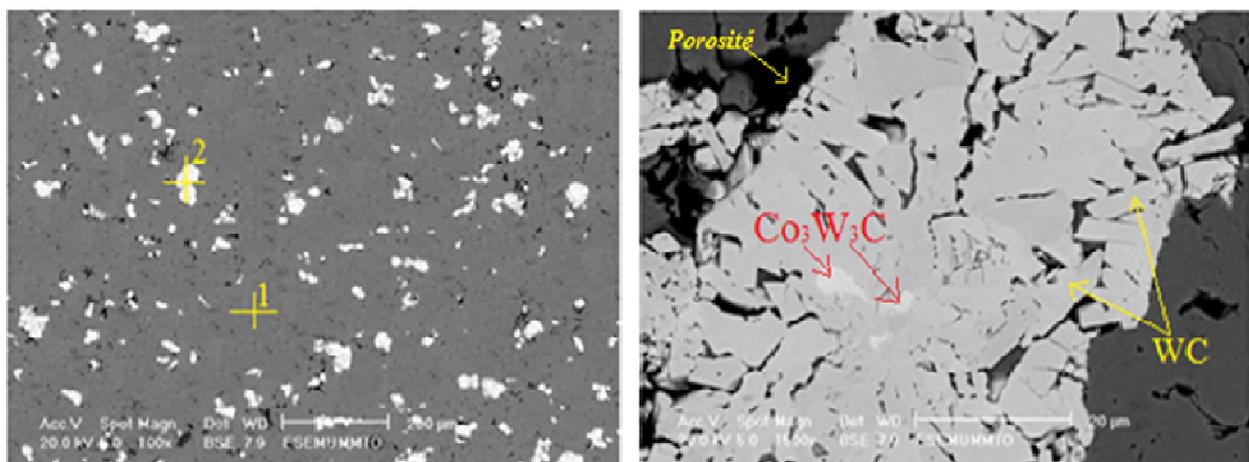


Figure IV-31 : Microstructure de l'échantillon  $\text{Co}-(\text{W}-7\%\text{C})_1$  fritté à  $1200^\circ\text{C}$ .

Au voisinage de l'interface carbure/cobalt, la diffusion du cobalt dans le carbure provoque l'apparition d'une certaine porosité par effet Kirkendall.

#### IV.5.1/3 Analyse EDX-S

Une analyse EDSX a été effectuée sur les points indiqués par 1 et 2, les résultats obtenus sont donnés sur la figure IV-32.

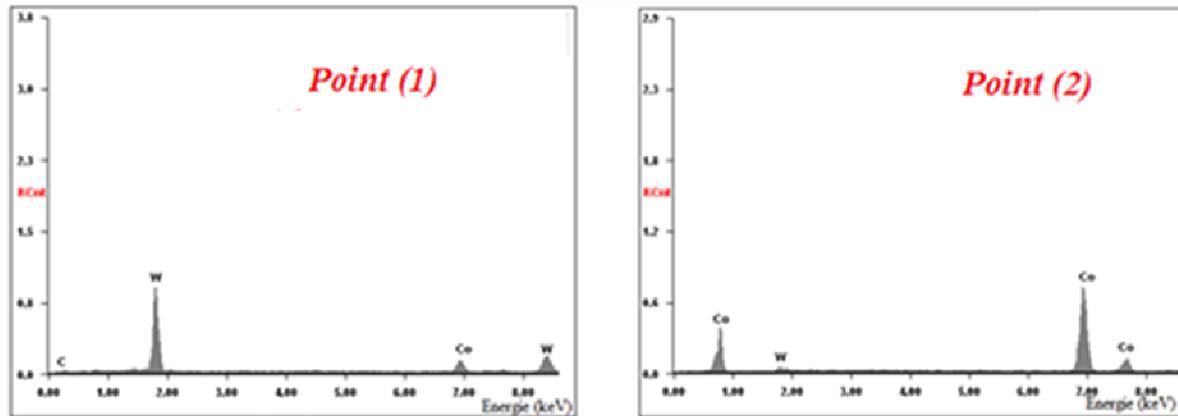


Figure IV-32: Analyse EDX-S aux points indiqués 1 et 2 de l'échantillon Co-(W-7%C)<sub>1</sub>.

Tableau IV-08 : Composition chimiques des zones ciblées de l'échantillon Co-(W-7%C)<sub>1</sub>

Points ciblés	Pourcentages massiques (%)	
	Co	W
(1)	10,09	88,81
(2)	92, 1	7,77

L'analyse ponctuelle au point (1) a confirmé la prédominance du cobalt dans cette phase avec une proportion de 92,1% en masse et l'existence d'une faible quantité de tungstène avec une teneur de 7,77% en masse. Tandis que dans le point (2) l'élément le plus abondant est le tungstène avec un pourcentage de 88,81% en masse et le cobalt représente une teneur de 10,09%. Ce résultat est favorable à une diffusion du Co dans le tungstène ou une existence du cobalt détecté dans les couches profondes.

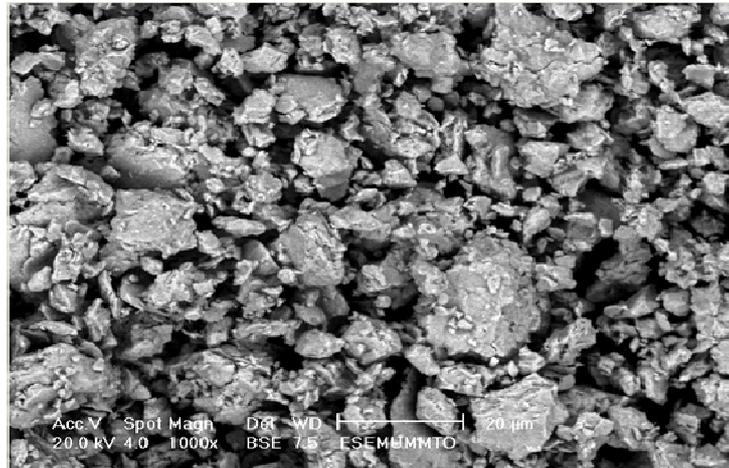
## IV.6 Influence de broyage sur la nature des phases

### IV.6.1 Échantillon Co-(W-7%C)<sub>2</sub>

Dans le but d'homogénéiser la structure et de réduire les interfaces WC/WC ainsi que le taux de porosité un co-broyage de 10 heures a été effectué sur le mélange Co-20%(W-7%C). Le taux de 7% de carbone est pris relativement au tungstène tandis que le mélange W-C représente 20% du mélange ternaire.

La figure IV-33 représente la micrographie de ce mélange après broyage en mode BSE qui révèle des particules de différentes tailles. La forme anguleuse des petites particules est une conséquence des fragmentations de la matière sous l'effet de l'énergie du broyage. On constate des agglomérats formés par ressoudage des petites particules. L'observation en

mode BSE ne révèle presque pas de contraste chimique ce qui montre une bonne homogénéisation du mélange ternaire.



**Figure IV-33** : micrographie du mélange  $\text{Co-20\%(W-7\%C)}_2$  broyé pendant 10 heures.

#### IV.6.1/1 Analyse par DRX

Les résultats d'analyse par DRX, effectuée sur l'échantillon  $\text{Co-(W-7\%C)}_2$ , montre une grande influence du broyage sur les phases formées au cours du traitement thermique. En effet il a permis d'éliminer les carbures mixtes dans la structure du matériau fritté. Le diffractogramme représenté sur la figure IV-34 met en évidence les raies de cobalt  $\alpha$  et  $\epsilon$  ainsi que celles de monocarbure WC.

Les raies de cobalt  $\alpha$  sont décalées vers la gauche en raison d'une dissolution d'atomes de tungstène et de carbone qui se manifeste par une augmentation du paramètre de maille. Le diagramme d'équilibre Co-WC [35] confirme ce résultat en prévoyant la formation de deux phases  $\text{Co(WC)} + \delta\text{-WC}$  à la température ambiante lors du frittage d'un alliage Co-20% WC à 1200°C.

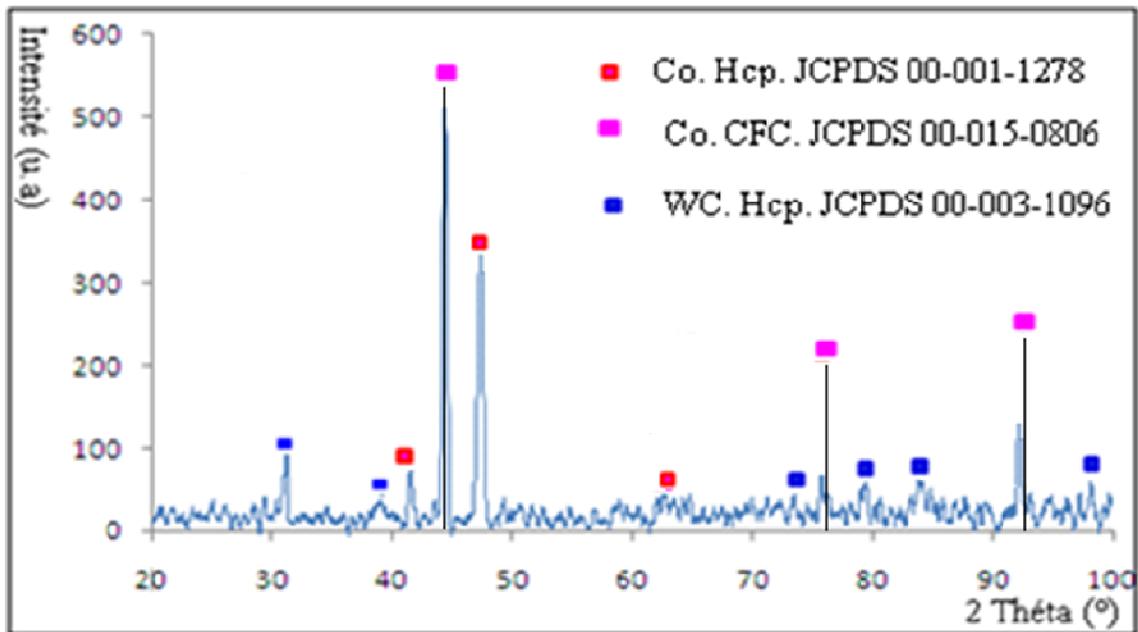


Figure IV-34 : Diffractogramme de l'échantillon Co-(W-7%C)<sub>2</sub> fritté

#### IV.6.1/2 Analyse par MEB

Des observations par MEB ont été réalisées dans le but de révéler la microstructure du matériau fritté représentée sur la figure IV-35.

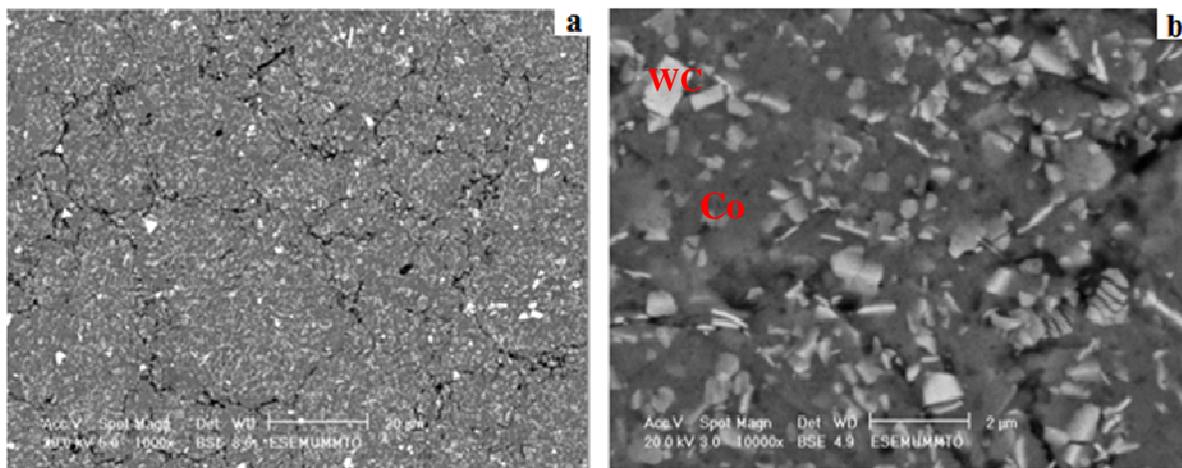


Figure IV-35 : Micrographie de l'échantillon Co-(W-7%C)<sub>2</sub> fritté à

Pendant l'opération de frittage, le tungstène a complètement réagit avec le carbone pour donner naissance au monocarbure WC qui apparaît sur la micrographie en blanc avec des formes facettées. Ce dernier est incrusté dans la solution solide de W et C dans le cobalt. Il s'avère que cette composition assure la formation du monocarbure dans la matrice à base de cobalt. Il est donc possible d'élaborer un cermet de cobalt/céramique (WC)

Les caractéristiques du matériau fritté sont portées dans le tableau VI-09.

**Tableau VI-09** : caractéristiques de l'échantillon Co-(W-7%C)<sub>1</sub> et Co-(W-7%C)<sub>2</sub>.

échantillon	Densité relative	Taux de porosité ouverte (%)	Retrait volumique (%)
Co-(W-7%C) <sub>1</sub>	0,639	12,64	6,67
Co-(W-7%C) <sub>2</sub>	0,78	11,20	12,77

## IV.7 Caractérisation mécanique

### IV.7.1 Mesure de la dureté et de la microdureté Vickers

Des mesures de dureté et de microdureté ont été réalisées dans le but de caractériser mécaniquement les matériaux élaborés. L'essai de microdureté a été effectué sous une charge de 200gf maintenue pendant 20 secondes tandis que la charge de l'essai Vickers est 30 Kgf.

**Tableau IV-10:** résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co:

<i>Échantillons</i>	<i>Dureté HV30</i>	<i>Microdureté HV0,2</i>
<b>Co<sub>1</sub></b>	132	150
<b>Co<sub>2</sub></b>	50,45	68

La dureté et la microdureté du cobalt pur fritté à 1050°C est nettement plus grande que celle de l'échantillon Co<sub>2</sub> broyé. D'après la littérature [2], le broyage pendant 10 heures confère au cobalt une dureté assez élevée 300HV après frittage à 1400°C, mais dans notre cas, la dureté a diminué, probablement en raison de la température de frittage relativement basse (1050°C). En effet, à cette température les coefficients de diffusion ne sont pas suffisants pour assurer une bonne densification et donc une dureté élevée.

**Tableau IV-11:** résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co-C :

<i>Échantillons</i>	<i>Dureté HV30</i>	<i>Microdureté HV0,2</i>
<b>(Co-C)<sub>1</sub></b>	98,6	166,7
<b>(Co-C)<sub>2</sub></b>	155	170
<b>(Co-C)<sub>3</sub></b>	38,63	64

En comparant les duretés et les microduretés des échantillons de la série Co-C, on constate que l'échantillon **(Co-C)<sub>2</sub>** fondu à 1500°C possède une dureté plus grande par rapport à ceux frittés à 1050°C. Ce résultat est lié directement au taux de porosité moins élevé que présente l'échantillon **(Co-C)<sub>2</sub>** et ce en raison de la température de son traitement qui est relativement plus grande (1500°C). Ainsi, il apparaît que la température de 1050°C n'est pas suffisante pour densifier le mélange Co-C.

**Tableau IV-12:** résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co-W:

<i>Échantillons</i>	<i>Dureté HV 30</i>	<i>Microdureté</i>	
		<i>Phase (1)</i>	<i>Phase (2)</i>
(Co-W) <sub>1</sub>	113,9	277	150,89
(Co-W) <sub>2</sub>	154,5	228	

D'après les résultats présentés dans le tableau IV-14, la dureté de l'échantillon (Co-W)<sub>2</sub> (broyé 10h) est supérieure à celle de l'échantillon (Co-W)<sub>1</sub> broyé 1 h.

Dans l'échantillon (Co-W)<sub>1</sub>, on a ciblé deux phases différentes une de couleur claire qui correspond à la phase 1 dans le tableau, probablement du tungstène non diffusé dans le cobalt. La phase 2 ciblée d'une couleur plus foncée (matrice) possède une microdureté plus élevée par rapport à celle du cobalt pur. Cette augmentation est due à la diffusion du tungstène dans le cobalt donnant naissance à la formation d'une solution solide.

L'échantillon (Co-W)<sub>2</sub> présente une structure quasi-monophasée formée du cobalt hexagonal et du cobalt cubique ayant dissout le tungstène comme nous l'avons révélé par diffraction des rayons X (Décalage des raies seulement pour le cobalt cubique). La microdureté a donc été mesurée sur la seule phase révélée peut présenter une inhomogénéité de la dureté en fonction du taux relatif des deux formes allotropiques du cobalt. Le cobalt cubique ayant formé une solution solide sera relativement plus dure. Dans le tableau nous donnons la microdureté moyenne de ces deux variétés qui est de 228 HV0,2.

**Tableau IV-13:** résultats des mesures de dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co-(W-6,13%C):

Échantillons	Dureté HV	Microdureté HV0,2		
		Phase (1)	Phase (2)	Phase (3)
Co-(W-6,13%C) <sub>1</sub>	23,15	183	249	143
Co-(W-6,13%C) <sub>2</sub>	28,38	95	850	213
Co-(W-6,13%C) <sub>3</sub>	12,03	156	196	201

Parmi les échantillons de cette série, le deuxième échantillon présente la dureté la plus grande, car il contient moins de porosité par rapport aux autres.

En comparant les valeurs des microdureté de la matrice, mesurées celle de l'échantillon Co-(W-6,13%C)<sub>2</sub> est la plus faible des trois (95HV0,2). Un tel résultat, peut être expliqué par la formation de WC qui présente une dureté élevée qui est de 850HV0,2. Dans le cas des échantillons Co-(W-6,13%C)<sub>1</sub> et Co-(W-6,13%C)<sub>3</sub> la microdureté de la matrice est relativement grande, due à la solubilité du tungstène et du carbone dans le cobalt qui a été vérifiée par microanalyse. Les microduretés relevées sur les phases (2) et (3), sont assez élevées pour les échantillons Co-(W-6,13%C)<sub>1</sub> et Co-(W-6,13%C)<sub>3</sub>. Ce niveau de microdureté s'explique par la formation de trois carbures de type Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub> et W<sub>2</sub>C dans le premier échantillon. Par contre dans l'échantillon D3 sont révélés les carbures Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub> et WC. La microdureté de la phase claire n'est qu'une moyenne des trois carbures qui sont indiscernables au microscope optique mais qui sont identifiés par DRX.

Afin d'avantager la formation WC dans le matériau élaboré, on a augmenté la teneur en carbone à 7%, ce qui a considérablement améliorée la dureté de la matrice.

**Tableau IV-14:** résultats des mesures de la dureté HV et microdureté des échantillons élaborés de la série Co-(W-7%C):

Échantillons	Dureté HV (Kgf/mm)	Microdureté	
		Phase (1)	Phase (2)
Co-(W-7%C) <sub>1</sub>	30,52	214	320
Co-(W-7%C) <sub>2</sub>	50,46	83	901

La dureté de l'échantillon broyé est relativement élevée en raison de la formation du seul carbure WC et de sa répartition plus homogène en raison du broyage du mélange pendant

10 heures. La phase 2 qui est le carbure WC montre une dureté de 901 HV0,2 tandis que la matrice présente une dureté de 83 HV0,2 contre 214 dans le mélange Co-(W-7%C)<sub>1</sub> non broyé. L'élévation de la dureté de la matrice s'explique par la présence de W et C dans cette phase confirmée par microanalyse.

*Conclusion  
générale*

## **Conclusion générale**

Le but fixé dans ce travail est l'élaboration d'un cermet à base de cobalt et du monocarbure WC, en utilisant trois poudres élémentaires Co, W et C, par le procédé de frittage en phase solide. L'étude a porté sur la transformation allotropique lors du frittage du cobalt pur ainsi que les binaires Co-C et Co-W activés par broyage à haute énergie.

Le frittage du cobalt pur à 1050°C donne naissance à un matériau poreux avec une structure biphasée constituée de cobalt hexagonal et cubique. Le broyage de la poudre du cobalt avant frittage rend la matière plus dense mais engendre la formation de fissures entre les grains déformés et accolés sous l'effet de l'énergie mécanique. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une stabilisation du cobalt CFC en quantité relativement élevée dans les échantillons broyés.

Le frittage du système Co-0,5%C, en phase solide à 1050°C, révèle une mauvaise diffusion du carbone dans le cobalt. L'augmentation de la température à 1500°C et la teneur en carbone à 0,9%C a causé une précipitation du carbone dans le fritté qui est due à la différence de solubilité du carbone dans le cobalt à haute et basse température.

Le broyage mécanique du mélange Co-0,5%C, avant frittage à 1050°C, a favorisé la diffusion du carbone dans le cobalt qui est à l'origine de la formation d'une solution solide. L'analyse par MEB révèle une structure homogène mais poreuse.

Les analyses par DRX et MEB du binaire Co-W fritté à 1200°C, révèlent la formation d'une solution solide de substitution du tungstène dans cobalt CFC. Après un broyage mécanique d'une heure le produit fritté révèle la formation du composé  $\text{Co}_7\text{W}$  et du tungstène pur qui coexiste avec les deux variétés allotropiques cubique et hexagonale du cobalt. En revanche avec une durée de 10 heures de broyage, le fritté est relativement plus dense et ne présente que la coexistence des deux formes de cobalt. Les pics de diffraction du cobalt cubique sont décalés vers les petits angles ce qui est une conséquence d'une dissolution du tungstène dans le cobalt qui provoque une augmentation du paramètre de maille.

Le frittage de mélange ternaire Co-20%(W-6.13%C) aux températures de 1050 et 1200°C a montré la formation du monocarbure WC et des carbures mixtes de type  $Co_xW_yC_z$ . Ces derniers apparaissent par réaction du sous-carbure  $W_2C$  avec le cobalt. La quantité de ces carbures est limitée lors du frittage à température relativement élevée. En augmentant la teneur du carbone dans le mélange à 7% [Co-20%(W-7%C)], la quantité de WC obtenue est plus importante et un seul type de carbure mixte apparaît ( $Co_3W_3C$ ) en très faible quantité tandis que le cobalt marque sa présence sous ses deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\epsilon$ .

L'analyse par MEB a montré une structure dont les grains de WC s'agglomèrent en favorisant les interfaces WC/WC qui fragilisent le matériau. Le broyage mécanique à haute énergie a permis d'homogénéiser la structure en assurant la formation du monocarbure WC seul dans la matrice à base de cobalt. Il est donc possible d'élaborer un cermet de cobalt/céramique (WC) par broyage et frittage à 1200°C du mélange ternaire contenant une teneur 7%C prise relativement au taux de tungstène. Ceci empêche la formation de l'hémicarbure  $W_2C$  et évite en conséquence toute apparition des carbures mixtes dans le matériau fritté.

# Références bibliographiques

## *Références bibliographiques*

- [1]. Propriétés du cobalt et de ses alliages technique de l'ingénieur m505.
- [2]. A.S. Bolokang, M.J. Phasha b, S.T. Camagu, D.E. Motaung, S. Bhero. Effect of thermal treatment on mechanically milled cobalt powder. *Metals and Hard Materials* 31 (2012) 258–262.
- [3]. K. Ha Kim, S. Hwan Lee, N. Dang Nam, J.Gu Kim. Effect of cobalt on the corrosion resistance of low alloy steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science* 53 (2011) 3576–3587.
- [4].R. Mathys .Cobalt-base alloys used in bone surgery. Foundation, Bismattstr. 12, CH-2544 Bettlach.
- [5]. Cobalt et ses minéraux, INRS, Fiche Toxicologique N° 128, Edition 2000.
- [6]. L. XU, S. Z. Lu, T.H. Courteny, Macro segregation induced sidimentation in liquid phase sintred Ni-W alloys. *Scripta Materiala*, 46(2002) 887-891.
- [7]. H. Pastor: Propriétés du tungstène et de ses alliages M570. Technique de l'ingénieur.
- [8]. L. DEMBINSKI, Christian CODDET. Influence du taux de carbone dans des pièces en alliages base cobalt. 24-25 Juin 2009, Paris.
- [9] K. ODA, T. YOSHIO, Preparation of Co-C by radio-frequency sputtering, *Journal of Materials science letters* 9. 1990. 1319-1321.
- [10]. Robert C. Ruhl and Morris Cohen, metastable extensions of carbon solubility in Ni and Co. PergamonPress, Inc. Vol1,app 73-74, 1967.United States.
- [11]. S.AZEM, M. GROSBRAS, S.YEFSAH. Influence de la teneur en carbone sur le frittage réactionnel des mélanges W-Co-C., revue de Métallurgie, mai 2004.
- [12]. Guillermet. AF. Thermodynamic properties of the Co–W–C system.*Metall Trans* 1989; 20A:935–56.
- [13]. A. Markstrom, Bo Sundman, and Karin Frisk. A Revised Thermodynamic Description of the Co-W-C System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol 26 No. 2 2005.
- [14].L. Akesson, An Experimental and thermodynamic study of the C-W-C system in the temperature range 1470-1700K .coromant research center sandvikAB,Box 42056, S-126 , 12 Stochlm Sweden
- [15]. Toda,T. *Inst, Met.6* ;139 (1965).

- [16]. A.S. Bolokang ,M.J. Phasha, D.E. Motaung, S. Bhero. Metastable phases in the Co–W system traced from elemental Co and W powders. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31 (2012) 274–280.
- [17]. Y.W. CUI, GUANLONG XU, R.KATO, XIAO-GANG LU, R. , and ISHIDA, Interdiffusion and Atomic Mobility for Face- Centered Cubic (FCC), *Metallurgical and Materials Transaction*, V 44A, April 2013-1621.
- [18] H. Okamoto, Co-W (Cobalt-tungsten). *Journal of phase Equilibria and diffusion*.2008. Vol. 29. N° 1, P 119.
- [19]. M. Bambang Soegijono. Thèse : étude des interfaces métal-céramique sur des alliages Co-Cr-Mo: d'une addition de tungstène (w) et de manganèse (mn).L'école centrale de Lyon.1992.
- [20]. B. Uhrenius, *Calphad*, Vol 8, N°2, 1984, pp.101-119.
- [21]. P.Gustafon. *Master, Sci,Tech*, Vol 2, 1986,pp. 653-658.
- [22]. E. Rudy. *Compendium of phase Diagram Data*. Air force Materials laboratory. Wright-Patterson
- [23]P. Poupeau, *Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires*. M 70 p1.2008. Air force OH, N° AFML-TR-65-2, Part V, 1969,pp.
- [24].S. Azem, thèse (2005), frittage réactionnel en phase liquide des mélanges ternaires W-(Co,Ni).C].
- [25]. Bolokang, C. Banganayi, M. Phasha. Effect of C and milling parameters on the synthesis of WC powders by mechanical alloying. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 211–216.
- [26] Rui Bao, Jianhong Yi. Effect of sintering atmosphere on microwave prepared WC–8wt %Co cemented carbide.
- [27].Takeda S. *Technol Rep Tohoku Imp Univ* 1931;10:42–92.
- [28]. Rautala P, Norton JT. Tungsten–cobalt–carbon system. *Trans AIME* 1952;194: 1045–50.
- [29]. Pollock CB, Stadelmaier HH. The eta carbides in the Fe–W–C and Co–W–C systems.*MetallTrans* 1970;1:767–70.
- [30].T. Johanson and B, Uhrenius. Phase equilibria, isothermal reactions, and a thermodynamic study in the Co-W-C system at 1150°C, *Métal Science*, 12 :83 (1978).

- [31]H. Exner (1974), *Int Metal, Rev* 4,149.
- [32].Petrdlik and Tuma, Bestimmung des Kohlenstoff und Wolframgehalt, in der Kobaltverbindungs phase bei WC-Co V bei 1200°C. *Hard metallen. An and der Kohlenstoffakticitat und des Gleichgewichts diagrams. Proceeding of the roth. Plansee-Seminar, Vol 2,H .M Orther.*
- [33] Hoffmann. A. Mohs R (1974) *Hard Metal* 28,663
- [34] A.S. Kurlov and A.I. Gusev, tungsten carbides, *Materials Science* 184, DOI: 10.1007/978-3-319-00524-9\_2.2013.
- [35]C. Shun-hua, CAI Zhi-yong, ZHOU Jian-hua. Phase transformation of nano-grained W(Co,C)composite powder and its phase constitue. *J. Cent. South Univ. Technol.* 06-0-03-05. DOI: 10. 1007/s11771-006-0027-3.China (2006).
- [36]. Gemark, J. Ollent F, Mehrer H.Z *Metall* 1990, 81:81.
- [37].O, Lavergne, F. Robaut,F.Hodaj, C.H-Allibert. Mechanism of solid-state dissolution of WC in Cobalt solution.*ActaMateriala* 50 (2002) ;1683 :1692
- [38].D.Bernache Assolant, J.P. Bonnet: le frottage aspects physic-chimique. *Partie 2 AF* 6621. *Technique de l'ingénieur* Juillet 2005.
- [39]. Renne Meyer: Poudre métallique, *Technique de l'ingénieur*, M862, Mai 1980.
- [40].J. Bavalis, G Maeder, *Précis de la métallurgie, Elaboration, structure, propriétés et normalisation* Nathan 2002.
- [41].G. Puent,P. François: *métallurgie des poudres, appliquées aux pièces mécanique* M3400.
- [42].F. Naimi, S. Le Gallet, D. Aymes, J-C Niepce F. Bernard : synthèse de poudres nanostructurées par broyage mécanique, *Matériaux* 2006,13-17 novembre 2006, Dijon, France.
- [43].F. Legendre, S. Poissonnet, P. Bonnaille, L. Boulanger : poudres nano-structurées d'hydrure de magnésium élaborées par procédé de broyage réactif contrôlé. *Matériaux* 2006, 13-17 novembre 2006, Dijon France.
- [44].Robert, Girsching, *Métallurgie des poudres*, Edition Revue optique 1951.
- [45].Jean, François, Jerrier: thèse : Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets, novembre 2009.

- [46] L. Rafael, O. NAVARRET, Thèse: Étude de frittage de poudres par micrographie in situ et modélisation discrète, Février 2009.
- [47] L. Federzonic: Fabrication de pièces sans usinage: le micro PIM; Technique de l'ingénieur. in 55.
- [48]C. Estournes. A. Laitre et S. Marinel : Méthodes de frittage non conventionnelle, Coloque 8, Matériaux 2006.
- [49].F. Naimi. Minier, S. Legallet, JC.Niepce, F. Bernard : la technologie Fast une solution rapide pour fritter, assembler et synthétiser différentes classes de matériaux.20<sup>ième</sup> congrée français de mécanique septembre 2011.
- [50]. D. Bernache- Assollant, J.P. Bonnet : le frittage aspects physico- chimique, le frittage en phase solide, partie 2 AF 6621, technique de l'ingénieur Juillet 2005.
- [51]. J. Peyssou : le frittage, Paru dans l'industrie céramique, n°66, avril 1973.
- [52]. Y.-W. CUI, GUANGLONG XU, R. KATO, XIAO-GANG LU, R. KAINUMA, and K. ISHIDA. Interdiffusion and Atomic Mobility for Face-Centered Cubic (FCC) Co-W Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. volume 44A, April 2013—1623.
- [53]. Pastor; métallurgie des poudres, fabrication et propriétés des cermets de tungsten-cobalt. Prospective dans le domaine de la coupe, Matériaux et techniques, 433-443, Décembre (1984).

*Annexes*  
*Fiches JCPDS*

Co  
  
Cobalt

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.17000	38	1	0	0
2.03000	63	0	0	2
1.92000	100	1	0	1
1.48000	5	1	0	2
1.26000	31	1	1	0
1.15000	15	1	0	3
1.07000	25	1	1	2
1.05000	8	2	0	1
1.02000	5	0	0	4
0.85000	5	2	0	3
0.81000	8	2	1	1
0.79000	8	1	1	4

<b>Lattice</b> : Hexagonal		<b>Mol. weight</b> = 58.93
<b>S.G.</b> : P63/mmc (194)		<b>Volume [CD]</b> = 22.47
<b>a</b> = 2.51400	<b>Z</b> = 2	<b>Dx</b> = 8.711
<b>c</b> = 4.10500		<b>Dm</b> = 8.900

**Deleted and rejected by:** Delete: see Weissmann comments November 1956.  
**Color:** Gray with reddish tinge  
**Melting point:** 1490  
**Data collection flag:** Ambient.

Dow Chemical Co., Midland, MI, USA., Private Communication

<b>Radiation</b> : MoKa	<b>Filter</b> : Beta
<b>Lambda</b> : 0.70900	<b>d-sp</b> : Not given
<b>SS/FOM</b> : F12= 4(0.1700,16)	

Co  
  
Cobalt

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.16000	8			
2.04000	100	1	1	1
1.92000	2			
1.78000	8	2	0	0
1.26000	83	2	2	0
1.07000	100	3	1	1
1.02000	8	2	2	2
0.89000	2	4	0	0
0.81000	4	3	3	1
0.80000	42	4	2	0
0.73000	8	4	2	2
0.69000	17			
0.63000	8	4	4	0
0.60000	8	5	3	1

<b>Lattice</b> : Cubic	<b>Mol. weight</b> = 58.93
<b>S.G.</b> : (0)	<b>Volume [CD]</b> = 44.89
<b>a</b> = 3.55400	<b>Dx</b> = 2.180
	<b>Dm</b> = 8.660

**Deleted and rejected by:** Delete: see Weissmann comments November 1956.  
**Color:** Silver gray  
**Melting point:** 1480  
**General comments:** Reduced from Co O by H2 at 600 C.  
**Data collection flag:** Ambient.

Hull., Phys. Rev., volume 17, page 571 (1921)

<b>Radiation</b> : MoKa	<b>Filter</b> : Not specified
<b>Lambda</b> : 0.70900	<b>d-sp</b> : Not given
<b>SS/FOM</b> : F11= 2(0.1910,30)	

C

Carbon  
Graphite

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
3.37000	100	0	0	2
2.13200	2	1	0	0
2.03600	3	1	0	1
1.80000	1	1	0	2
1.68200	8	0	0	4
1.54100	2	1	0	3
1.23200	6	1	1	0
1.15500	6	1	1	2
1.12000	2	0	0	6
1.05000	2	2	0	1
0.99400	4	1	1	4
0.84200	1	0	0	8
0.82700	2			

**Lattice** : Hexagonal

**S.G.** : P63/mmc (194)

**a** = 2.46400

**c** = 6.73600

**Z** = 4

**Mol. weight** = 12.01

**Volume [CD]** = 35.42

**Dx** = 2.253

**Deleted and rejected by:** Deleted by revision.  
**Data collection flag:** Ambient.

Read, M., Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, NJ, USA., Private Communication (1960)

**Radiation** : CuK $\alpha$

**Lambda** : 1.54180

**SS/FOM** : F12= 5(0.1180,20)

**Filter** : Not specified

**d-sp** : Not given

W  
Tungsten  
*Also called:* wolfram

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.23800	100	1	1	0
1.58200	15	2	0	0
1.29200	23	2	1	1
1.11880	8	2	2	0
1.00080	11	3	1	0
0.91370	4	2	2	2
0.84590	18	3	2	1
0.79120	2	4	0	0

**Lattice :** Body-centered cubic

**Mol. weight =** 183.85

**S.G. :** Im3m (229)

**Volume [CD] =** 31.70

**a =** 3.16480

**Dx =** 19.262

**Z =** 2

**l/cor =** 18.00

**Color:** Gray metallic  
**Sample source or locality:** Sample prepared at Westinghouse Electric Corp.  
**Sample preparation:** Analysis of sample shows Si O2 0.04%, K 0.05%, Mo, Al2 O3 and 0.01% each.  
**Temperature of data collection:** Pattern taken at 26 C.  
**General comments:** Merck Index, 8th Ed., p. 1087.  
**Data collection flag:** Ambient.

Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 28 (1953)

CAS Number: 7440-33-7

**Radiation :** CuKα1

**Filter :** Beta

**Lambda :** 1.54050

**d-sp :** Not given

**SS/FOM :** F8=108(0.0093,8)

WC  
  
Tungsten Carbide

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.83000	70	0	0	1
2.51000	80	1	0	0
1.87000	100	1	0	1
1.45200	60	1	1	0
1.42100	50	0	0	2
1.29300	70	1	1	1
1.25800	60	2	0	0
1.23300	70	1	0	2
1.14900	70	2	0	1
1.01700	70	1	1	2
0.95300	80	2	1	0
0.94700	40	0	0	3
0.94300	80	2	0	2
0.90500	80			

<b>Lattice</b> : Hexagonal		<b>Mol. weight</b> = 195.86
<b>S.G.</b> : (0)		<b>Volume [CD]</b> = 20.83
<b>a</b> = 2.91000		<b>Dx</b> = 15.616
<b>c</b> = 2.84000		

**General comments:** Material prepared synthetically.  
**Deleted and rejected by:** Deleted by 25-1047.  
**Data collection flag:** Ambient.

Goldschmidt., Metallurgia, volume 40, page 103 (1949)  
 CAS Number: 12070-12-1

<b>Radiation</b> : CoKa	<b>Filter</b> : Not specified
<b>Lambda</b> : 1.79020	<b>d-sp</b> : Not given
<b>SS/FOM</b> : F13= 5(0.2140,12)	

W<sub>2</sub>C  
  
Tungsten Carbide

d (Å)	i	h	k	l
2.59600	40	0	0	2
2.36300	35	2	0	0
2.27600	100	1	0	2
1.74900	35	2	2	1
1.50200	30	0	4	0
1.34800	40	3	2	1
1.29900	10	0	0	4
1.26800	40	2	4	0
1.25300	30	1	4	2
1.18300	15	4	0	0
1.14000	5	2	4	2
1.13900	10			
1.07700	20	4	2	1
1.00400	30	3	4	2
1.00300	20			
0.98410	20	0	6	1
0.98300	20			
0.98220	20	0	4	4
0.96310	30	1	6	1
0.96180	50	1	4	4
0.92930	45	4	4	0
0.90830	30	2	6	1
0.90730	30	2	4	4
0.88940	50	5	2	1
0.87550	20	4	4	2
0.87480	10			
0.86770	25	1	5	4
0.86620	25	0	6	3
0.83470	50	3	6	1
0.83380	40	1	7	1
0.81470	40	2	6	3
0.81340	40			
0.78870	40	6	0	0

**Lattice** : Orthorhombic

**Mol. weight** = 379.71

**S.G.** : Pbcn (60)

**Volume [CD]** = 147.54

**a** = 4.72800

**Dx** = 17.095

**b** = 6.00900

**c** = 5.19300

**Z** = 4

**a/b** = 0.78682

**c/b** = 0.86420

**Structure**: Mo<sub>2</sub>C(α) isomorphous (ζ-Fe<sub>2</sub>N type sublattice).  
**Sample preparation**: W-C (32.6 atomic %C) quenched in tin after equilibration at 2360 C.  
**General comments**: Impurities: O, 130ppm; N, 60ppm; Fe, 30ppm; Si, 40ppm; Ni and Mo not determined; others, <200ppm.  
**Data collection flag**: Ambient.

Rudy, St. Windisch., J. Am. Ceram. Soc., volume 50, page 272 (1967)

CAS Number: 12070-13-2

**Radiation** : CuKα

**Filter** : Not specified

**Lambda** : 1.54180

**d-sp** : Not given

**SS/FOM** : F28= 2(0.0940,158)

WC<sub>1-x</sub>

Tungsten Carbide

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.42900	40	1	1	1
2.10700	100	2	0	0
1.49500	30	2	2	0
1.27700	50	3	1	1
1.22100	10	2	2	2
1.06100	15	4	0	0
0.97300	40	3	3	1
0.94800	40	4	2	0

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 195.86

**S.G.** : Fm3m (225)

**Volume [CD]** = 75.98

**a** = 4.23550

**Dx** = 17.121

**Z** = 4

**General comments:** Phase homogeneity from 37.5 atomic % C (at 2525 C) to 50 atomic % C (at 2785 C).

**Sample preparation:** Formed by spark erosion.

**General comments:** cf. 20-1309.

**Data collection flag:** Ambient.

Krainer, Robitsch., Planseeber. Pulvermetall., volume 15, page 46 (1967)

CAS Number: 12070-12-1

**Radiation** : CoK $\alpha$

**Filter** : Beta

**Lambda** : 1.79020

**d-sp** : Not given

**SS/FOM** : F8= 5(0.2420,7)

Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C

Cobalt Tungsten Carbide

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 740.36

**S.G.** : Fd3m (227)

**Volume [CD]** = 1372.07

**a** = 11.11200

**Z** = 16

**Dx** = 14.336

**General comments:** Also known as η-phase.  
**Sample preparation:** Material prepared by powder metallurgy techniques.  
**Analysis:** Composition of samples, atomic %: Co 47.8, W 42.8, C 14.4.  
**Additional pattern:** To replace 6-639.  
**Data collection flag:** Ambient.

Sproul, W., Richman, Ph.D. Thesis, Brown University, Providence, Rhode Island, USA., Private Communication (1975)

**Radiation** : CuKα1

**Filter** : Monochromator crystal

**Lambda** : 1.54050

**d-sp** : Not given

**SS/FOM** : F30= 6(0.1480,37)

d (Å)	i	h	k	l
6.37000	3	1	1	1
3.90000	7	2	2	0
3.34000	1	3	1	1
3.18000	1	2	2	2
2.76000	25	4	0	0
2.53000	40	3	3	1
2.26000	65	4	2	2
2.13000	100	5	1	1
1.95500	40	4	4	0
1.84400	3	4	4	2
1.75100	2	6	2	0
1.68500	1	5	3	3
1.67100	3	6	2	2
1.55200	13	5	5	1
1.48500	2	6	4	2
1.44400	12	7	3	1
1.38600	2	8	0	0
1.35500	19	7	3	3
1.30600	45	8	2	2
1.28100	11	7	5	1
1.27300	1	6	6	2
1.21800	4	9	1	1
1.21200	1	8	4	2
1.18200	2	6	6	4
1.16400	1	9	3	1
1.11600	13	7	5	5
1.08800	9	10	2	0
1.07400	8	9	5	1
1.06900	2	10	2	2
1.01400	2	10	4	2
1.00100	2	11	1	1
0.97090	4	9	7	1
0.96700	2	8	8	2
0.95270	8	10	6	0
0.94260	1	9	7	3
0.93860	1	10	6	2
0.92580	10	12	0	0
0.91640	5	11	5	1
0.90140	13	12	2	2
0.89300	2	11	5	3
0.87900	2	12	4	0
0.87000	1	9	9	1
0.85700	4	10	8	2
0.85000	9	11	7	1
0.84800	4	10	6	6
0.83700	2	12	4	4
0.83100	16	13	3	1
0.82800	12	10	8	4
0.81900	10	12	6	2
0.81300	13	13	3	3
0.80230	2	8	8	8

Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C

Cobalt Tungsten Carbide

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.72500	30	4	0	0
2.50000	30	3	3	1
2.22800	5	4	2	2
2.09800	100	5	1	1
1.92700	35	4	4	0
1.52600	15	5	5	1
1.41900	15	7	3	1
1.33000	20	7	3	3
1.28600	50	6	6	0

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 1468.71

**S.G.** : Fd3m (227)

**Volume [CD]** = 1294.32

**a** = 10.89800

**Dx** = 15.074

**Z** = 8

**Sample preparation**: Prepared by the reduction of Co by WC at 1000-1150 C.

**Data collection flag**: Ambient.

Mary., Rev. Chim. Miner., volume 6, page 585 (1969)

CAS Number: 12538-07-7

**Radiation** :

**Filter** : Not specified

**SS/FOM** : F9= 13(0.0340,21)

**d-sp** : Not given