

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

THÈME

ELABORATION D'UN COMPOSITE WC/Cu PAR INFILTRATION

PRÉSENTÉ PAR

MEZIANI HAKIMA

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. ABERKANE Meziane	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mr. AZEM Said	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
Mr. HALEM Nacer	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
Mr. OULD OUALI Mohand	Maitre de conférences A	U.M.M.T.O	Examineur

Année 2012-2013

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes plus vifs remerciements ainsi que ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur AZEM Saïd de m'avoir proposé ce sujet et consenti tant d'efforts et de temps pour diriger ce travail.

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

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur HALEM Nacer, Professeur au département de Chimie pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie également Monsieur OULD OUALI Mohand, Maître de conférences au département de Génie Mécanique, d'avoir accepté de prendre part au jury de soutenance.

Que les enseignants de l'Université Mouloud Mammeri qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de mes remerciements. Ainsi que tout le personnel du laboratoire SDM du département de Génie mécanique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

MEZIANI Hakima

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma famille

Mon mari et belle famille

Mes amis (es)

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la métallurgie des poudres

I.1. Introduction	3
I.2. Procédés d'obtention des poudres	3
I.3. Caractéristiques des poudres	4
I.4. Procédés de mise en forme à partir des poudres	5
I.4.1. Compression uniaxiale	5
I.4.2. Compression isostatique à froid	6
I.4.3. Compression isostatique à chaud	6
I.5. Frittage	6
I.5.1. Paramètres de frittage	6
I.5.2. Différents types de frittage	7

Chapitre II : Elaboration des composites à particules

II.1. Introduction	10
II.2. Composites à matrice métallique	10
II.3. Composites à matrice métallique à renfort particulaire CMM _P	11
II.4. Eléments constitutifs d'un matériau composite	12
II.4.1. Renfort	12
II.4.2. Matrices métalliques utilisés dans les matériaux composites	15
II.5. Elaboration des composites à matrices métalliques et renforts de particules (CMM _p)	18
II.5.1. A partir d'une matrice liquide	18
II.5.2. Obtention des CMM _p par métallurgie des poudres	21
II.5.3. Moulage par injection de poudres métalliques (MIM) ou céramiques	24
II.6. Broyage à haute énergie et activation mécanique	24

Chapitre III : Les cermets WC-Cu

III.1. Introduction	28
III.2. Le tungstène	28
III.2.1. Elaboration du tungstène	28
III.2.2. Production de la poudre de tungstène	29
III.3. Les carbure de tungstène	29
III.3.1. Production des carbures de tungstène	29
III.3.2. Système W-C	30
III.4. Cuivre	31
III.5. tungstène-cuivre	31
III.6. Composite WC-Cu	33
III.6.1. Infiltration des carbures de tungstène (WC) par le cuivre	34
III.6.2. Effet de la composition chimique de la matrice sur WC	35
III.7. Propriétés des cermets à base de WC	36
III.7.1. Usure	37
III.7.2. Tenue en température	39
III.8. Nanocomposites	39
III.9. Broyage de WC	40
III.10. Frittage des cermets	41

Deuxième partie : Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre IV : Matières premières et techniques expérimentales

IV.1. Introduction	43
IV.2. Matières premières	43
IV.2.1. Le renfort	43
IV.2.2. La matrice	44
IV.2.3. L'ajout	45
IV.3. Techniques de caractérisation des poudres	45

IV.3.1. Tamisage	45
IV.3.2. Granulométrie laser	46
IV.4. Techniques d'élaboration	47
IV.4.1. Compression uniaxiale	47
IV.4.2. Four de traitement thermique de frittage	48
IV.4.3. Infiltration	49
IV. 5. Techniques de caractérisation	50
IV.5.1 Préparation des échantillons	50
IV.5.2. Essai de microdureté	50
IV.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie EDS-X	51
IV.5.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	52
IV.5.5. Microscopie optique	52
IV.5.6. Broyage mécanique	53

Chapitre V : Densification du composite à matrice de cuivre et renforts WC par infiltration

V.1. Introduction	54
V.2. Caractérisation des poudres élémentaires	54
V.2.1 Observations au microscope électronique (MEB)	54
V.2.2 Répartitions granulométriques	56
V.3. Elaboration du CMMp à matrice de cuivre et particules WC	57
V.4. Caractérisation du CMMp élaboré par infiltration	58
V.4.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	58
V.4.2. Profils de concentration des éléments à l'interface WC/Cu	61
V.4.3. Analyses ponctuelles EDS-X	62
V.4.4. Répartition des éléments (Cartographie-X)	65
V.4.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	68
V.4.6. Essai de microdureté et dureté	69

Chapitre VI : Elaboration du composite WC-Cu par Frittage

VI.1. Introduction	70
VI.2. Influence de la granulométrie sur le frittage du composite WC-20%Cu	70
VI.2.1. Composite C1	71
VI.2.2. Composite C2	71
VI.2.3. Composite C3	75
VI.3 Influence du cobroyage sur le frittage du composite WC-20%Cu	80
VI.3.1 Echantillon C4	81
VI.3.2 Echantillon C5.....	85
VI.4. Influence de l'ajout du nickel sur la densification du CMMp	89
Conclusion générale.....	92
Références bibliographiques.....	94
Annexes	100

Liste des symboles

MDP : métallurgie des poudres

CMM : Composite à Matrice Métallique

CMMp : Composites à matrice métallique à renfort particulaire

$\gamma_{sl} / \gamma_{sg}$: Tensions interfaciales solide-liquide / solide-gaz (N/m)

γ_{sg} : Tension superficielle solide-gaz (N/m)

θ : Angle de mouillage ($^{\circ}$)

MIM : Moulage par injection de poudres métalliques

HIP : Pressage isostatique à chaud (*Hot Isostatic Pressing*)

W : Volume d'usure (m/s)

K : Coefficient d'usure

L : Charge appliquée (N)

S : Distance de glissement (m)

H : Dureté

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

RX : Rayons X

Liste des figures et tableaux

Figure I.1 : Les différentes phases d'obtention du comprimé	5
Figure I.2 : Les différents types de frittage	8
Figure I.3 : Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide	9
Figure II.1 : Morphologie des renforts discontinus	13
Figure II.2 : Morphologie des renforts continus	14
Figure II. 03 : La limite d'élasticité des CMTi renforcé par 10% TiB en volume à une température de 810°C	17
Figure II.4 : Schéma de fabrication des CMMp par infiltration	19
Figure II.5 : variation de la porosité en fonction de la température et le temps de traitement	20
Figure II.6 : Variation de la densité en fonction de la température et le temps d'infiltration	20
Figure II.7 : Mouillabilité d'une surface plane (a)bonne mouillabilité, (b) mauvaise mouillabilité	21
Figure II.8 : Procédé général d'élaboration des CMMp par MDP	23
Figure II.9 : Principe du moulage par injection	24
Figure II.10 : Etat des poudres métalliques lors des différentes étapes du broyage à haute énergie	26
Figure II.11 : Différents types de broyeurs : a) planétaire, b) attriteur, c)vibrant ...	27
Figure III.1 : Diagramme binaire W-C	30
Figure III.2 : (a) Structure cristalline hexagonale du carbure de tungstène et (b) forme des monocristaux	30
Figure III.3 : Structure CFC de cuivre	31
Figure III.4 : taux d'usure du composite WC-Cu à porosités différentes	38
Figure III.5 : Diffractogrammes de WC-10%Co en fonction de la durée du broyage.	40

Figure III.6 : Réduction de la taille des cristallites WC en fonction du temps de broyage	40
Figure IV.1 : Diracfftogramme de la poudre de carbure de tungstène	44
Figure IV.2 : Diffractogramme de la poudre de cuivre	44
Figure IV. 3 : Diffractogramme de la poudre de Nickel	45
Figure IV.4 : Tamiseur RETSCH	46
Figure IV.5 : Schéma de principe du granulomètre laser	47
Figure IV.6 : Schéma du dispositif de compression uniaxiale	48
Figure IV.7 : Four de frittage	49
Figure IV.8 : schéma du procédé de l'infiltration	50
Figure V.1 : Aspect des particules des poudres utilisées	55
Figure V.2 : Répartitions granulométriques de la poudre WC	57
Figure V.3 : Micrographie MEB du WC non broyé infiltré par le cuivre	58
Figure V.4 : Hémicarbure et monocarbure de tungstène	59
Figure V.5 : Micrographie MEB du WC broyé infiltré par le cuivre	59
Figure V.6 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface WC-Cu de WC non broyé infiltré par le cuivre	61
Figure V.7 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface WC-Cu de WC broyé infiltré par le cuivre	62
Figure V.8 : Micrographie de l'infiltré WC-Cu (non broyé) et analyses EDS-X	63
Figure V.9 : Micrographie et résultats d'analyse EDS-X de l'infiltré WC-Cu broyé	64
Figure V.10 : Cartographie X de l'infiltré WC-Cu non broyé	66
Figure V.11 : Cartographie X de l'infiltré WC-Cu broyé	67
Figure V.12 : Diffractogrammes du WC broyé et non broyé infiltrés par le cuivre	68
Figure VI.1 : Micrographie MEB de l'échantillon C1	71
Figure VI.2.a : Aspect des particules de la poudre tamisée	72

Figure VI.2.b : Courbe de répartition granulométrique de la poudre WC après tamisage	72
Figure VI.3 : Micrographie MEB de l'échantillon C2	73
Figure VI.4 : Micrographie et résultats d'analyse EDS-X de l'échantillon C2	74
Figure VI.5 : Micrographie MEB de l'échantillon C3	75
Figure VI.6 : Micrographie et résultats d'analyse EDS-X de l'échantillon C3 (Zone I)	76
Figure VI.7 : Microanalyses de l'échantillon C3 (zone II)	78
Figure VI.8 : Profils de concentrations des éléments à travers l'interface WC- Cu de l'échantillon C3	79
Figure VI.9 : Cartographie X de l'échantillon C 3	80
Figure VI.10 : Micrographie du mélange WC-20% Cu cobroyé 2h	81
Figure VI.11 : Micrographie de l'échantillon C4	82
Figure VI.12 : Micrographie de l'échantillon C4 et microanalyses EDS-X	83
Figure VI.13 : Cartographie X de l'échantillon C 4	84
Figure VI.14 : Micrographie de l'échantillon C5	85
Figure VI.15 : Micrographie de l'échantillon C5 et microanalyses EDS-X	86
Figure VI.16 : Cartographie X de l'échantillon C5	87
Figure VI.17 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface WC-Cu de l'échantillon C5	88
Figure VI.18 : Diffractogrammes superposés de l'échantillon C3 et C5	89
Figure VI.19 : Aspect des particules de la poudre de nickel	90
Figure VI.20 : Micrographie de l'échantillon WC-18%Cu-2%Ni fritté à 1200°C	90
Figure VI.21 : Diffractogramme de l'échantillon WC-18%Cu -2%Ni fritté à 1200°C91	
Tableau II .1 : Caractéristiques des renforts discontinus utilisés dans les CMM	14
Tableau II.2 : Caractéristiques des renforts continus utilisés dans les CMM	15
Tableau II. 3 : Les alliages de magnésium utilisés comme matrice pour CMM	16
Tableau III.1 : Principales applications des matériaux composites à base de cuivre .	32

Tableau IV.1 : Composition de la poudre de cuivre	43
Tableau V.1 : Composition chimique des zones analysées de l'infiltré non broyé...	63
Tableau V.2 : Compositions des zones analysées de l'infiltré WC-Cu broyé	65
Tableau VI.1 : Echantillons étudiés	70
Tableau VI.2 : Compositions des zones analysées sur l'échantillon C2	74
Tableau VI.3 : Compositions des zones analysées de l'échantillon C3 (zone I)	76
Tableau VI.4 : Compositions des points analysés de l'échantillon C3 (zone II)	78
Tableau VI.5 : Echantillons cobroyés	81
Tableau VI.6 : Compositions des zones analysées de l'échantillon C4	83
Tableau VI.7 : Compositions des zones analysées de l'échantillon C5	86

Introduction générale

Introduction générale

Le carbure de tungstène est un matériau très apprécié pour sa grande dureté et sa tenue à l'usure. Cependant, son coût de production, la difficulté pour le mettre en forme en raison de sa très haute température de fusion ainsi que sa grande fragilité limitent son utilisation sous forme de pièces massives. Il est généralement mélangé à des métaux ou alliages qui lui confèrent la ténacité nécessaire.

Le point de départ de l'industrie des carbures se situe en 1923, avec la mise au point d'un matériau composite ou cermet. La terminologie "carbure cémenté" est apparue avec les premiers outils de coupe en carbure de tungstène qui jusqu'à ce jour connaît un développement industriel important par ses applications dans les domaines de la coupe, du forage et de l'usure.

La technique de fabrication la mieux adaptée est celle de la métallurgie des poudres qui se place de plus en plus comme une alternative de qualité à d'autres procédés plus classiques tels que le moulage, le forgeage et l'usinage. La densification des carbures de tungstène est souvent réalisée en présence d'une phase liquide qui permet un mouillage et une consolidation des particules dures du carbure.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux techniques d'élaboration, le frittage en phase liquide et l'infiltration par le cuivre afin d'obtenir un matériau composite céramique-métal qui conjuguent les propriétés réfractaires de la céramique WC et la ténacité du cuivre.

La technique d'infiltration consiste à porter à la fusion le cuivre placée au dessus d'une poudre de carbures tassée dans un moule en graphite. Dans ce cas la densification du composite est favorisée par les forces de gravitation et les forces capillaires.

La variation de la proportion carbure/liant permet d'avoir une gamme de composition à propriétés différentes. Le frittage du mélange de poudre WC-20% Cu a été étudié. Dans le cas du matériau infiltré la teneur en cuivre est imposée par le volume de porosité initiale.

Notre mémoire est organisé en deux parties qui sont divisées en 6 chapitres.

La première partie porte sur la synthèse bibliographique comportant des généralités sur la métallurgie des poudres, les méthodes d'élaboration des composites à particules et les carbures cémentés WC-Cu. Les techniques expérimentales ainsi que les résultats et discussion font l'objet de la deuxième partie.

Le premier chapitre a pour objectif de positionner la métallurgie des poudres dans un contexte général. Ce contexte expose le procédé d'obtention des poudres, de mise en forme et de densification. Le deuxième chapitre est consacré aux composites à matrice métallique à renfort particulaire, leur propriétés et applications ainsi que les méthodes d'élaboration. Dans le troisième chapitre, sont présentés les cermets Carbure de tungstène-Cuivre, leurs propriétés ainsi que les résultats de travaux sur leur élaboration par les procédés d'infiltration et de frittage en phase liquide.

Les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail sont décrites au chapitre IV. Le cinquième chapitre a porté sur la densification des poudres WC broyé et non broyé par la technique d'infiltration à 1120°C et la caractérisation des composites obtenu par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Dans le sixième chapitre, nous avons étudié le frittage des mélanges WC-20%Cu et l'effet de la granulométrie ainsi que l'ajout du nickel sur le frittage en phase liquide. Notre travail est terminé par une conclusion générale et des perspectives.

Première partie: Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la métallurgie des poudres

I.1. Introduction

Contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation par réaction entre particules d'une masse de poudre qui entraîne la formation d'un solide continu et cohérent.

La métallurgie des poudres (MDP) est un ensemble de procédés technologiques permettant la réalisation de composants de formes prédéterminées à partir de poudres (métalliques, céramiques ou composites) dont la granulométrie et la constitution sont maîtrisées. Cette méthode permet la réalisation de pièces de précision difficile à obtenir par d'autres procédés et ce sans encourir de perte de matériaux. La bibliographie [1] rapporte un aperçu complet des procédés de fabrication par métallurgie des poudres allant de la fabrication de la poudre jusqu'à sa caractérisation, sa mise en forme et sa densification.

I.2. Procédés d'obtention des poudres

L'élaboration des matériaux massifs par métallurgie des poudres nécessite d'abord la production de cette matière première que l'on compacte par différents procédés. En pratique, il existe trois méthodes de fabrication des poudres : mécanique, physique et chimique. Chacune de ces méthodes a une influence sur la taille des grains solides, leur répartition, leur forme, leur microstructure et le coût des poudres obtenues.

Du point de vue mécanique, les techniques couramment utilisées sont celles du broyage et de la mécanosynthèse.

Le broyage mécanique est une technique largement utilisée permettant de produire une poudre métallique composite ayant une fine microstructure. Des broyeurs dotés d'une enceinte fermée contenant des éléments broyant (billes ou galets), animés d'un mouvement rotatif ou vibratoire permettent la fracturation des particules de poudre par choc. Le broyage implique simultanément et de façon répétitive la fracture, la déformation et le soudage à froid des particules soumises à des impacts violents à l'intérieur de l'enceinte.

Les méthodes physiques se réfèrent essentiellement aux techniques d'atomisations dont le principe est de faire couler le métal en fusion et de le soumettre aux jets d'un fluide (eau, gaz, huile) dont le but est d'isoler les gouttelettes qui se cristallisent en fines particules.

Parmi les techniques chimiques, on distingue une diversité de méthodes de préparation des poudres qui consistent à faire intervenir un réactant et un réactif (par exemple une réduction d'un oxyde métallique par le carbone solide ou par l'hydrogène) [2,3].

I.3. Caractéristiques des poudres

La nature granulaire d'un matériau pulvérulent est caractérisée par un certain nombre de paramètres physiques : la masse totale (\mathbf{m}), le volume total de la poudre (\mathbf{V}), le volume de la partie solide (\mathbf{V}_s), le volume des vides (\mathbf{V}_v), la masse volumique de la matière dense ($\rho_d = \mathbf{m}/\mathbf{V}_s$), la densité relative rapportée à la masse volumique du matériau dense, etc. Ces paramètres qualifient essentiellement l'état du matériau au regard de la porosité au cours des phases caractéristiques des procédés de mise en forme.

D'autres paramètres doivent être également considérés pour distinguer avec précision les nuances variées des poudres industrielles. En effet, la caractérisation mécanique de dureté conduit à définir deux grandes classes de matériaux pour les poudres :

- Les matériaux ductiles qui sont des matériaux "mous" et qui peuvent être déformés plastiquement sans se rompre (par exemple fer, cuivre, plomb . . .)
- Les matériaux fragiles qui sont des matériaux durs et qui peuvent se briser sans déformation plastique appréciable. On distingue dans cette classe les carbures et les céramiques.

La caractérisation des poudres repose aussi sur l'analyse de la morphologie des grains :

- la taille des grains est mesurée par tamisage ou micrographie qui renseignent sur la granulométrie du mélange,
- la forme des grains conditionne en partie le comportement de la poudre pour certaines phases du procédé de mise en forme.

I.4. Procédés de mise en forme à partir des poudres

I.4.1. Compression uniaxiale

La phase de compression vise deux buts qui sont la densification par rapprochement et déformation des grains solides à l'aide d'une pression externe et l'obtention de comprimés ayant la forme et les dimensions désirées. La méthode de compression la plus utilisée est uniaxiale à froid. Le cycle de compaction est décrit par la figure I.1.

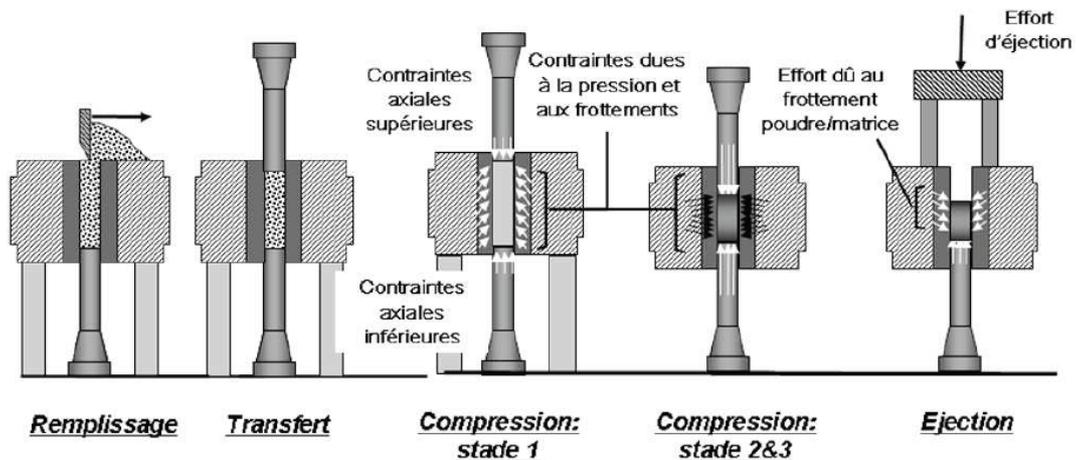


Figure I.1: Les différentes phases d'obtention du comprimé.

Après le remplissage et suite à la phase de transfert, intervient la phase de compression de la poudre avec le rapprochement des différents poinçons (Fig I.1).

Pendant la phase de compression, la poudre se densifie sous l'action de trois phénomènes qui permettent de scinder la phase de compression en trois stades ordonnés: [4]

1. Le réarrangement des grains se traduit par des déplacements des particules accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentations.
2. La déformation locale des grains se traduit par un écrasement en surface des grains suite à l'augmentation de la compacité. Cette déformation locale des grains est visible sur les zones de contact et entraîne l'apparition de surfaces planes sur les grains.
3. La déformation plastique de grande amplitude de chaque grain qui intervient pour les hautes compacités atteintes par les poudres métalliques ductiles.

I.4.2. Compression isostatique à froid

Le principe de ce procédé, consiste à immerger un conteneur souple rempli de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, qui est comprimé à une haute pression. La poudre ainsi compactée par une pression uniforme dans toutes les directions. Ce qui nous amène à une bonne uniformité de la densité. Le compactage à froid est toujours suivi d'un frittage afin de le consolider. Ce procédé se distingue par sa capacité à produire des pièces très élancées telles que les barres [5]

I.4.3. Compression isostatique à chaud

Ce procédé combine des sollicitations mécaniques et thermiques, le principe consiste à exercer une pression élevée, isotrope sur une poudre contenu dans une matrice déformable à une température proche de la température de fusion de la poudre. La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique permet d'effectuer une soudure des grains sous pression. Les pièces obtenues par ce procédé ont des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une porosité minimale, en particulier pour les pièces massives.

I.5. Frittage

Le but du frittage est la consolidation des pièces à vert suite à une élévation de la température, ce qui a pour effet de densifier le matériau et de rehausser ses propriétés mécaniques. L'opération consiste à chauffer le comprimé à une température telle que les grains de poudre se soudent entre eux par des déplacements d'atomes à l'état solide, ou par une sorte de brasure lorsqu'il existe une certaine quantité de liquide dans le comprimé au cours de l'opération.

I.5.1. Paramètres de frittage

I.5.1.1. Atmosphère de frittage

Le frittage peut être effectué sous différentes atmosphères et chacune d'elle influe sur la qualité du produit final.

Les pièces frittées sous air sont exposées à l'oxygène et à la vapeur d'eau ce qui altère considérablement les propriétés physico-chimiques des produits frittés par l'inclusion des oxydes qui sont souvent fragiles et altèrent les propriétés mécaniques.

Par contre une atmosphère neutre (ex : azote ou argon) protège la composition d'une corrosion à haute température durant le frittage mais les oxydes existant avant le frittage restent dans le fritté.

I.5.1.2. Température et durée du frittage

La température fait augmenter rapidement la vitesse du frittage que l'on peut caractériser par la valeur du retrait. Cependant, les températures très élevées, par rapport à la température de fusion, ne sont pas toujours utilisées car elles provoquent des déformations des pièces par fluage.

La durée de l'opération de frittage comprend la montée et le maintien en température ainsi que le refroidissement. La montée en température est assez lente pour permettre l'évacuation du lubrifiant puis un maintien à la température maximale tel que la durée de parcours dans le four est de 2 à 4 h.

La durée du processus de frittage représente le temps nécessaire pour atteindre une densification complète du matériau. Elle dépend de plusieurs paramètres, mais elle est dominée par la fraction volumique du liquide et de la température de frittage. [6].

I.5.2. Différents types de frittage

D'un point de vue technologique on distingue deux types de frittage : naturel qui effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) et frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage. Ce dernier est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité théorique.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue deux types de frittage : frittage en phase solide et frittage en phase liquide.

Si le matériau après frittage à la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non réactif. Dans certains cas, la poudre initiale peut être composée d'un mélange de deux (ou plusieurs) composés chimiques ; le traitement thermique permet de former un nouveau composé chimique et de densifier ce nouveau matériau ; on parle alors de frittage réactif. La figure I.2 présente les différents types de frittage. [7]

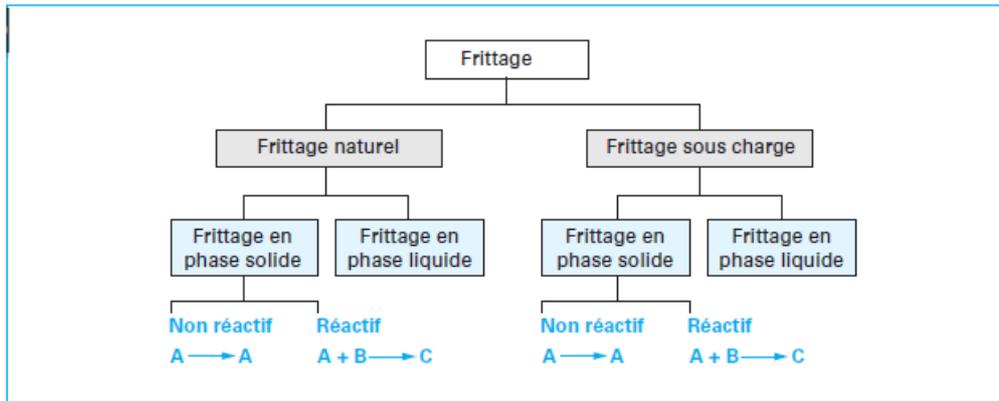


Figure I.2 : Les différents types de frittage

I.5.2.1. Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, voire biologiques [7].

Durant le frittage, trois étapes se succèdent : la formation des ponts, le grossissement des grains et l'élimination de la porosité.

I.5.2.2. Frittage en phase liquide

Procédé d'élaboration des matériaux à partir d'une poudre ayant au moins deux constituants. La température de fusion de l'un des deux doit être inférieure à la température de frittage, dans le but de permettre l'apparition de la phase liquide qui densifiera le comprimé. Les mécanismes mis en jeu font intervenir des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement liquide par capillarité, de réarrangement des particules solides et l'élimination de la porosité.

Lors du frittage en présence d'une phase liquide, On distingue trois étapes principales, correspondant successivement au réarrangement, à la dissolution-précipitation et à la coalescence des grains (fig I.3) [8].

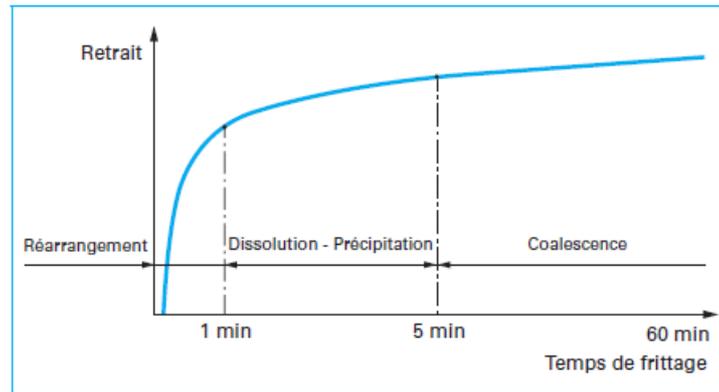


Figure I.3: Représentation schématique des trois grandes étapes du frittage en phase liquide

- **Réarrangement des particules**

La première étape du frittage en phase liquide est caractérisée par une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau. Ce phénomène est lié à l'apparition de la phase liquide qui, jouant le rôle de lubrifiant, permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existant au sein de l'empilement.

- **Dissolution-précipitation**

A la fin du réarrangement, les particules forment un empilement de grains liés entre eux par un film de fluide. Le système ainsi formé ne peut évoluer par simple réarrangement. La densification se fait alors par les phénomènes de dissolution-précipitation. Les forces de pression créées par la capillarité augmentent la contrainte au sein des particules. Les parties en contact sont dissoutes, diffusent dans le liquide et précipitent sur les surfaces libres.

- **Grossissement des grains (coalescence)**

Cette étape appelée aussi " évolution microstructurale" est plus lente que les deux précédentes étapes, elle est caractérisée par :

La formation de grains plus gros : Le rapprochement des grains au niveau des interfaces conduit à la naissance de gros grains.

La Croissance des grains par dissolution-précipitation : Les petites particules dissoutes précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement.

L'élimination de la porosité restante par diffusion vers la surface.

Chapitre II : Elaboration des composites à particules

II.1. Introduction

Des nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux dotés de propriétés que ne peuvent offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères), les matériaux résistants sont souvent relativement denses et une augmentation de la résistance et la rigidité fait généralement diminuer la résilience. Pour avoir une combinaison entre ces propriétés une gamme de propriétés des matériaux disponibles s'étend au rythme du développement de la famille des matériaux composites dont les propriétés sont plus intéressantes que celles des matériaux qui les constituent.

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Dans le cas le plus général il est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Sa structure peut être schématisée par une matrice (organique, métallique, céramique) recevant des renforts de formes diverses (fibres longues ou courtes, particules fines . . .)

L'ensemble de ce travail porte sur les composites à matrice de cuivre renforcée par des particules de carbure de tungstène (*WC*). La suite de ce chapitre traite donc les matériaux composites à matrice métallique (CMM) et plus particulièrement ceux à renforts de particules (CMMp), leurs constituants et les technologies de leur élaboration.

II.2. Composites à matrice métallique

Comme leur nom l'indique, ces composites sont constitués d'une matrice en métal (aluminium, magnésium, titane, molybdène ou cuivre) et de renforts en matériau à caractéristiques différentes (céramique, métallique ou intermétallique).

Les composites à matrice métallique (CMM) ont été développés à partir des années 1960-1965 aux Etats Unis et en France. Les applications envisagées étaient orientées exclusivement vers l'industrie aéronautique et spatiale. A partir des années

1980, la disponibilité des fibres céramiques à bon marché a permis un grand développement et des applications industrielles plus larges.

Les composites à matrices métalliques (Al, Ni, Co, Mo, Mg, Cu) ou intermétallique (NiAl, FeAl, TiAl) et renforts carbures (TiC, SiC, ZrC, WC) sont largement étudiés. Des cermets Mo-TiC à différentes fraction volumique de TiC, variant de 12,5% à 75% en volume, ont été élaborés par compression isostatique à chaud par M. Le Flem. Ces composites sont envisagés pour constituer les pièces de structure de certains systèmes nucléaires [9]. Les composites fibrés SiC sont également envisagés pour les applications nucléaires [10]. Les composites à base de carbure de tungstène « WC » fait aussi part des matériaux les plus utilisés industriellement, comme pièces de frottement, abrasifs et outils de coupe [11].

II.3. Composites à matrice métallique à renfort particulaire CMM_p

Les composites à matrice métallique représente une nouvelle classe de matériaux qui tend à se développer de plus en plus. Les développements industriels se sont orientés très tôt vers les CMM_p. Les composites renforcés par des particules sont surtout recherchés pour leurs performances en frottement et en usure. Un matériau composite est dit à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée.

Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait. Selon la morphologie des particules et leur répartition, il est possible de faire varier les propriétés dans des proportions intéressantes. C'est le cas, par exemple, de la majorité des propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique, la diffusivité thermique, la résistance électrique...etc [12].

Les cermets sont des CMM_p composés de céramique-métal. Les cermets les plus courants sont les carbures cémentés. Ils contiennent des particules extrêmement dures d'une céramique réfractaire, à base de carbures de tungstène (WC) ou de titane (TiC), entre autre, qui sont liées par une matrice constituée d'un métal tel que le cobalt ou le nickel, cuivre. On utilise souvent les cermets pour fabriquer des outils d'usinage

des aciers durs. Les particules de carbure donnent du tranchant à ces outils, mais elles sont très fragiles et ne peuvent donc supporter seules les contraintes dues au frottement avec la pièce à usiner. En les incorporant à une matrice métallique ductile, qui les isole et empêche la propagation des fissures d'une particule à l'autre, on obtient un composite plus tenace.

La matrice et la phase particulaire doivent être suffisamment réfractaires pour résister aux températures élevées résultant du frottement entre l'outil et la pièce à usiner, qui est généralement très dure.

Le choix de l'association matrice-particules dépend des propriétés souhaitées. Par exemple, des inclusions de plomb dans des alliages de cuivre augmenteront leur facilité d'usinage. Des particules de métaux fragiles tels le tungstène, le chrome et le molybdène, incorporées dans des métaux ductiles augmenteront leurs propriétés à températures élevées, tout en conservant le caractère ductile à température ambiante.

Les renforts qui sont généralement des céramiques tels que les carbures (SiC, TaC, TiC, WC, B₄C), les nitrures métalliques (TaN, ZrN, Si₃N₄, TiN), les oxydes métalliques (ZrO₂, Al₂O₃, ThO₂) et les borures métalliques (TaB₂, ZrB₂, TiB₂, BM), présentent des modules de Young, des contraintes de ruptures et des duretés assez élevés, en plus d'une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion à hautes températures. Ils offrent des propriétés très attrayantes avec la matrice métallique : module d'Young très élevé, très bon comportement en fatigue thermique, très bonne résistance à l'usure et un très bon rapport résistance mécanique/densité [13].

Les principales propriétés mécaniques et physico-chimiques des céramiques techniques et leur classification par domaine d'application sont données par C. Palmonari et G. Timellini [14]. Les diagrammes d'Ashby [15] illustrent les performances mécaniques des céramiques comparées à celles des autres classes de matériaux.

II.4. Eléments constitutifs d'un matériau composite

II.4.1. Renfort : matériau dispersé dans le composite sous forme de particules ou de fibres [16].

❖ Renfort discontinu

Les renforts dont toutes les dimensions sont très inférieures aux dimensions du composite. Trois types de renfort discontinu utilisés dans les composites à matrice métallique, renfort de particules, de trichites, de fibres courtes (Fig II.1). Les caractéristiques de ces renforts sont rassemblées dans le tableau II.1.

• Renfort à particules

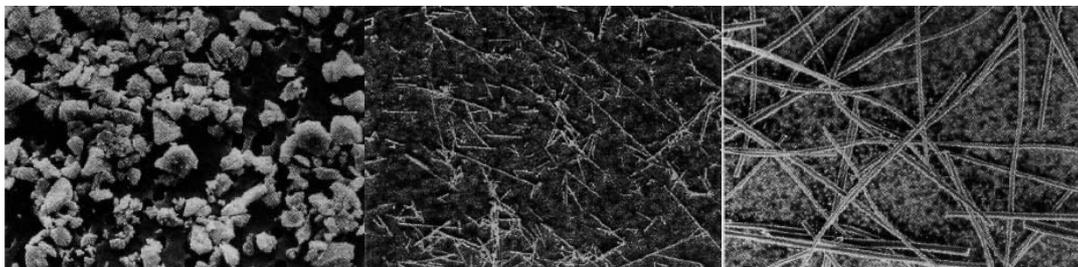
Les particules sont toutes les morphologies de renfort quasi isotropes (facteur l/d (longueur/diamètre) compris entre 0,2 et 1). Ces morphologies peuvent être de type sphérique ou aciculaire de taille moyenne des particules variant entre 5 et 50 μm . Pour les renforts de particules, les fractions volumiques varient généralement entre 10 et 50 %. Les particules peuvent être directement associées au métal sous forme dispersée par mélange, ou préparées en préformes et imprégnées ultérieurement par le métal.

• Renfort de trichites

Les trichites sont des fibres discontinues monocristallines, elles ont des propriétés mécaniques très élevées. Pour les CMM, généralement les trichites utilisées sont (carbure de silicium, nitrure de silicium et le titanate de potassium) de diamètre moyen varie entre 0,1 et 0,5 μm , leur longueur entre 20 et 100 μm . Les fractions volumiques de trichites dans les CMM sont comprises entre 15 et 25 %.

• Renforts de fibres courtes

Les fibres courtes sont des fibres polycristallines ou amorphes d'alumine ou de mélanges d'alumine et de silice. Les caractéristiques de ces fibres sont inférieures à celles des trichites, leurs fractions volumiques comprises entre 5 à 25 %. Le diamètre moyen des fibres courtes varie entre 3 et 5 μm , leur longueur entre 100 et 600 μm .



a) particules

b) trichites

c) fibres courtes

Figure II.1 : Morphologie des renforts discontinus

Tableau II .1 : Caractéristiques des renforts discontinus utilisés dans les CMM[16].

Type	Nature chimique	Densité à 20°C	Diamètre (µm)	Module d'Young (GPa)	Résistance à la rupture (GPa)
Particules	SiC	3,2	5 à 50	480	
	TiC	4,7	5 à 10	310 à 380	
	B ₄ C	2,5	5	390	
	Al ₂ O ₃	3,9	3 à 30	390	
Trichites	SiC	3,2	0,1 à 0,5	400 à 700	3 à 14
	K ₂ O _n (TiO ₂)	3,3	0,2 à 0,5	280	17
Fibres courtes	Al ₂ O ₃	3,3	3	300	2
	Al ₂ O ₃ +SiO ₂	2,7	3	158	2,5

❖ Renforts continus

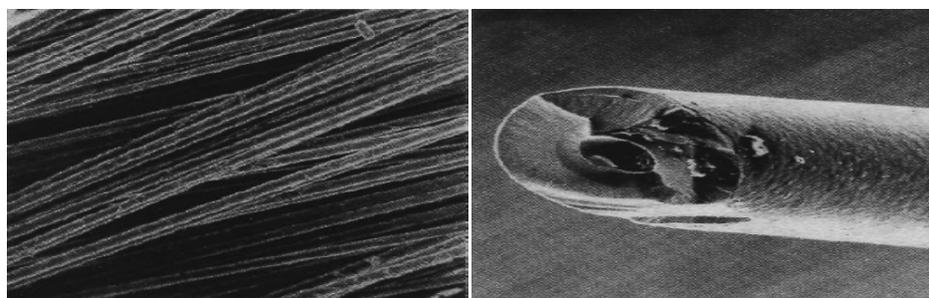
On distingue deux types de renforts continus : les Mèches multifilamentaires, les Monofilaments (Fig II.2), leurs caractéristiques sont données dans le tableau II.2.

• Mèches multifilamentaires

Ces renforts sont présentés sous forme de mèches de 300 à 10 000 filaments unitaires, de diamètres varient entre 5 et 20 µm. Les plus utilisées sont en SiC, alumine, carbone et en acier.

• Monofilaments

Ils s'agit de produits à rigidité élevée, Les renforts présentent des diamètres de 100 à 300 µm. Les fibres de bore et de SiC sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un monofilament de tungstène ou de carbone. Elles sont les plus utilisées.



a) Multifilamentaire

b) monofilamentaire

Figure II.2 : Morphologie des renforts continus

Tableau II.2 : Caractéristiques des renforts continus utilisés dans les CMM [16].

Type	Nature chimique	Densité	Diamètre (µm)	Module d'Young (GPa)	Résistance à la rupture (GPa)
Mèche multifilamentaire	PCS-SiC	2,55	15	196	2,75
	PTCS-SiC	2,4	8à12	200	2,8
	Al ₂ O _{3α}	3,9	20	379	1,4
	AL ₂ O ₃ -SiO ₂	3,2	17	200	1,5
	Carbone-HR	1,76	7	230	3,53
	Carbone-HM	1,81	6	392	2,74
	Acier	7,74	13	196	4,12
monofilament	Bor	2,49	140	392	3,5
	SiC	3	140	427	3,5
	Acier	7,8	150	200	2,2
HR Haute résistance HM haut module					

II.4.2. Matrices métalliques utilisés dans les matériaux composites

Les deux matrices métalliques les plus couramment utilisées sont à base d'aluminium et de titane. Ces deux métaux ont relativement de faibles gravités spécifiques et sont disponibles dans une variété de formes en alliage. Bien que le magnésium soit encore plus légère, sa grande affinité pour l'oxygène favorise la corrosion atmosphérique et le rend moins approprié pour de nombreuses applications [1].

- **Matrice d'aluminium**

Les composites à matrice d'aluminium (CMAI) sont très largement étudiés, présentent des propriétés très attrayantes, du fait de l'addition de particules céramiques fines (généralement SiC ou fibres d'alumine). Leurs modules d'Young sont très élevés, ont un très bon comportement en fatigue et une très bonne résistance à l'usure. Les propriétés mécaniques de CMAI dépendent des propriétés de la matrice, de la mouillabilité à l'interface, de la nature et la forme de renfort, et de procédé d'élaboration du CMM. Ils sont largement utilisés dans l'industrie mécanique, notamment dans le secteur aéronautique pour des pièces soumises à des chargements et des températures modérées. Ces composants (CMAI) sont réalisés par métallurgie des poudres [13],[17]. Leurs principales propriétés sont données à la référence [13]

- **Matrice de magnésium**

La combinaison de propriétés mécaniques, module de Young et la densité ainsi que leur basse température de fusion les rend très utiles pour des applications comme matrice de matériaux composites. Ils sont à renforts de particules SiC ou d'alumine ou de graphite. Le renfort de particules de SiC permet d'augmenter les modules d'élasticité et les propriétés statiques (R_m , $R_{p0,2}$) et le renfort de particules d'alumine permet d'accroître la résistance à l'usure [16]. Les alliages de magnésium les plus utilisés comme matrice pour CMM sont donnés par le tableau II. 3.

Tableau II. 3 : Les alliages de magnésium utilisés comme matrice pour CMM [13].

designation	composition chimique
WE54	Mg, 3.0% terres rares, 5.1%, 0.5%Zr
AE42	AE42 Mg, 4.2%Al, 2.5% terres rares, 0.3% Mn
AZ31	Mg, 3%Al, 1%Zn
AZ61	Mg, 6%Al, 1%Zn
AZ91	Mg, 9%Al, 0.6%Zn
QE22	Mg, 2.5%Ag, 2.0%Nd, 0.6%Zr
ZC63	Mg, 6%Zn, 3%Cu
ZE41A	Mg, 4.2%Zn, 1.2% terres rares, 0.7%Zr

- **Matrice de titane**

Les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées à l'ambiante et à chaud, mais leur module d'élasticité est de l'ordre de 120 GPa, Ils sont néanmoins fragiles. L'intérêt des composites à matrice titane est donc d'augmenter la rigidité sans dégrader les caractéristiques mécaniques de la matrice [16]. Les composites à matrice d'alliage de titane sont renforcés principalement par les borures et les carbures de titane (TiB, TiC) .

Les propriétés mécaniques à haute température des composites à matrice d'alliage de titane sont plus élevées par rapport à celles des aciers qui résiste à la chaleur. La figure II. 3 montre la limite d'élasticité des CMTi renforcé par 10% TiB

en volume à une température de 810°C. Ces composites sont prévus pour fabrication des soupapes d'admission et d'échappement et des billes de moteurs à combustion interne et les engrenages [13]

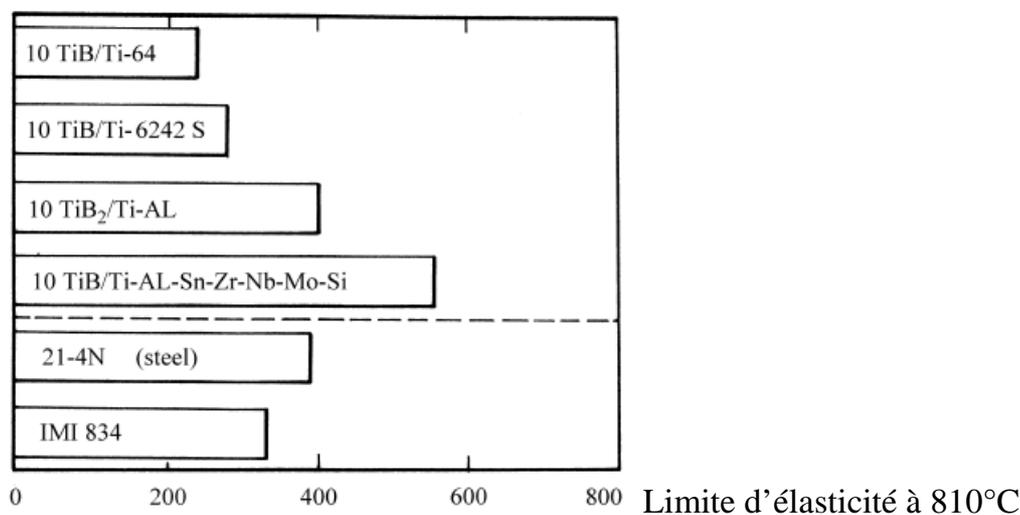


Figure II. 3 : La limite d'élasticité des CMTi renforcé par 10% TiB en volume à une température de 810°C [13].

- **Matrice réfractaire**

Sont des matériaux à haute température de fusion comme le cuivre, les aciers, les superalliages à base de fer, de nickel et de cobalt. Pour toutes ces matrices la fibre continue utilisée est un monofilament de tungstène ou d'alliages de tungstène (W-ThO₂, W-Re, W-Hf, W-Re-Hf) [16]. Les composites à matrice de cuivre présentent ainsi de très bonne propriétés mécaniques et une conductivité électrique relativement importante. Les CMCu sont souvent élaborés par métallurgie des poudres [18].

Les composites Cu-W ont une grande importance pour l'usage commercial, Caractérisés par leur conductivité thermique élevée, faible dilatation thermique, résistance à l'usure élevée et une excellente conductivité électrique. Leurs applications sont envisagées pour les moteurs de propulsion spatiale [19] [16] [20]. Les matrices d'alliages intermétalliques sont aujourd'hui très étudiées. Citons le cas du composé FeAl utilisé comme matrice pour un CMM à particules de TiC ou de WC [21, 22].

II.5. Elaboration des composites à matrices métalliques et renforts de particules (CMMp)

II.5.1. A partir d'une matrice liquide

II.5.1.1. La fonderie

La facilité de mise en œuvre des procédés de fonderie les rend intéressants en termes de productivité. Ils permettent l'obtention de CMM_p sous forme de pièces moulées présentant leur forme quasi-définitive. Le principe consiste à l'incorporation des particules dans l'alliage liquide. Ensuite, la coulée en lingots qui seront refondus pour la mise en forme ultérieure. Toutefois, les procédés de fonderie rencontrent certaines difficultés lors de l'introduction du renfort dans la matrice en fusion. En effet, la différence de densité entre le renfort et la matrice et la mauvaise mouillabilité peut poser des problèmes d'agglomération ou de sédimentation, ces deux phénomènes augmentent la difficulté à obtenir une répartition homogène du renfort au sein de la matrice [12, 17]. Le brassage lors du mélange qui s'effectue sous atmosphère protectrice (vide ou gaz neutre) permet une meilleure répartition des particules de renfort dans le métal fondu, Il existe plusieurs technologies de brassage :

Le brassage mécanique (développé par Alcan) ;

Le brassage électromagnétique (utilisation d'un four à induction) ;

Le brassage électromagnétique assisté par ultrasons. [17]

II.5.1.2. Infiltration du métal liquide dans une préforme de particules

Les procédés classiques d'infiltration d'une préforme peuvent s'appliquer à la fabrication des CMMp qui se déroulent en deux étapes. La première consiste à la fabrication de la préforme de particules par compression à froid, suivie ou non par un frittage. Dans une seconde étape, l'infiltrant passe à l'état de fusion et s'écoule dans la porosité laissée par les particules solides de la préforme [23].

L'infiltration peut s'effectuer sous pression ou sous vide. Dans le premier cas, une pression est appliquée sur le métal liquide qui est forcé à infiltrer une préforme. La pression externe fournie par un gaz ou un dispositif mécanique est utilisée pour obtenir la densité totale du composite. Dans l'infiltration spontanée (sous vide) l'écoulement du liquide entre les particules est favorisé par la gravité et le phénomène

de capillarité [24]. La facilité d'infiltration dépend de la morphologie des pores de la préforme, de la viscosité du métal, de la tension de surface entre le liquide et les particules, de la taille des particules et de la pression appliquée [12].

Beaucoup de travaux sont effectués pour élaborer des composites répondants à des applications spécifiques. Par exemple l'élaboration d'un CMMp à base de carbure de tungstène dans l'acier est effectué par broyage des poudres Fe-C et WC. Les poudres mélangées sont compactées à froid ensuite infiltrée par du cuivre liquide qui possède la plus basse température de fusion des éléments en présence [12]. Le procédé d'élaboration des CMMp basé sur le principe d'infiltration est très employé actuellement pour l'élaboration d'une large gamme de cermets tels que WC-Cu, WC-FeAl et TiC-FeAl [25] [21]. Cette technique permet la fabrication des cermets à des densités plus élevées que par frittage en phase liquide de poudres mélangées. La figure II.4 représente le schéma d'élaboration par infiltration.

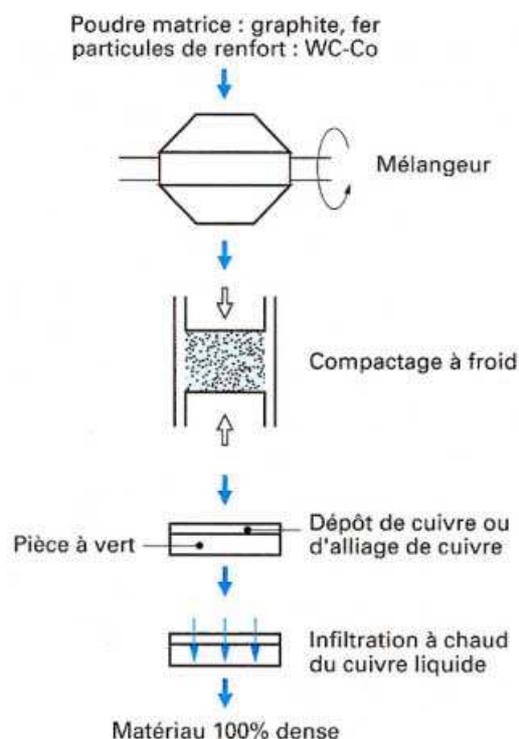


Figure II.4: Schéma de fabrication des CMMp par infiltration [12]

(a) Température et Temps

L'infiltration ne débute qu'à des températures supérieures à des températures de fusion des liants et se traduit par un retrait de plus en plus important en fonction de la

température. Pour une densification incomplète, un temps prolongé est bénéfique mais l'augmentation de la température fait diminuer le temps d'infiltration.

L'importance de la température et du temps sur le traitement d'infiltration à été prouvé dans l'article [26]. La densité du composite WC-Cu élaboré par infiltration à été trouvée proche de la densité théorique avec augmentation de la température et le temps de traitement. Les composites traités à 1350 °C et d'autres traités à des températures (1250, 1300°C), avec 8 min de temps d'infiltration, à l'exception de 1200°C, ont de très faibles porosités (figure II.5). Il apparait que la densité augmente avec le temps et la température de traitement des composites. L'augmentation de la température à 1350°C permet de diminuer le temps de maintien à 2 min seulement (figure II.6).

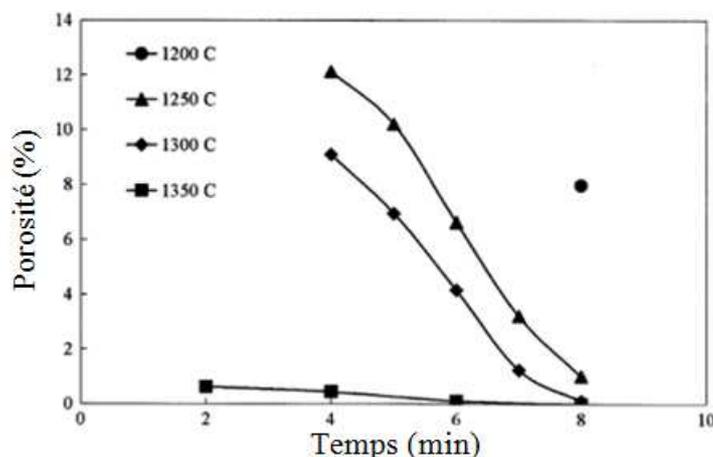


Figure II.5 : variation de la porosité en fonction de la température et le temps de traitement[26].

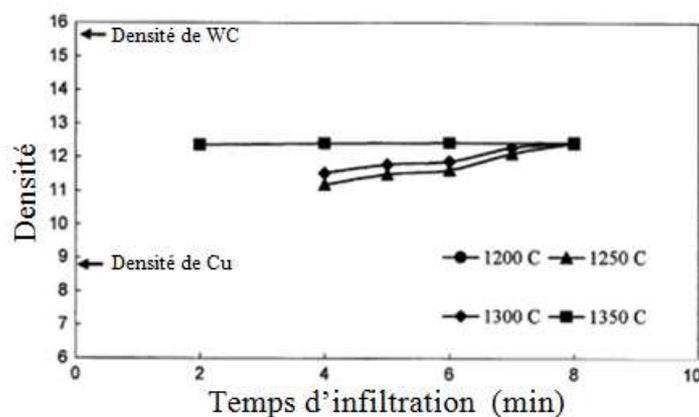


Figure II.6 : Variation de la densité en fonction de la température et le temps d'infiltration [26].

(b) Mouillabilité

La mouillabilité est l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface d'un corps solide et d'occuper le maximum de place en se réduisant à un film mince. La mesure de la mouillabilité se fait par pose d'une goutte de liquide sur un solide horizontal (figure II.7). Aux interfaces entre ce liquide et le solide, d'une part et le gaz d'autre part, sont associées deux tensions interfaciales notées γ_{sl} et γ_{lg} , respectivement. Au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz, l'équilibre entre ces forces de tension interfaciale et la tension superficielle du solide (γ_{sg}) est donné par l'équation suivante :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (01)$$

Où θ est l'angle de mouillage

De l'équation (01) on déduit :

$$\cos \theta = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg} \quad (02)$$

- ✓ Si $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$ $\theta > 90^\circ$ le liquide ne mouille pas le solide ;
- ✓ Si $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$ $\theta < 90^\circ$ le liquide mouille le solide (bonne mouillabilité) ;

Si $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ aucun angle ne satisfait la condition précédente et le liquide s'étalera sur toute la surface. (Mouillage total) [8]

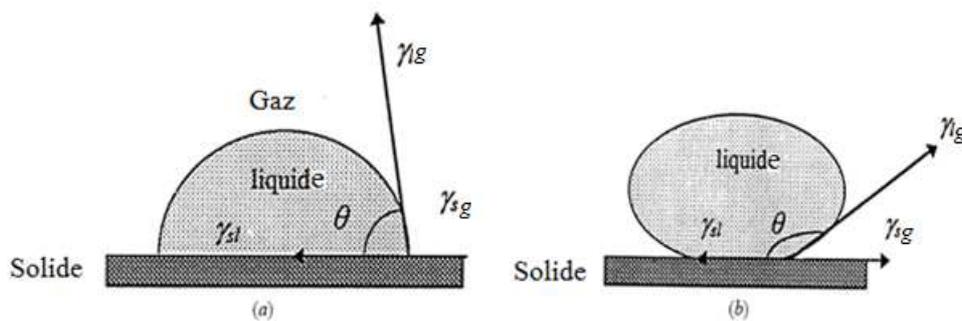


Figure II.7 : Mouillabilité d'une surface plane (a) bonne mouillabilité, (b) mauvaise mouillabilité

II.5.2. Obtention des CMMp par métallurgie des poudres

Ces procédés sont intéressants sur le plan technique et économique. L'un des intérêts majeurs de ces procédés est de pouvoir obtenir souvent des pièces directement utilisables, sans usinage supplémentaire et sans perte de matière première. Un autre

point important est que certains matériaux mis en forme ont des caractéristiques de tenue à haute température particulièrement élevés comme le cas des cermets.

Le principe général de la mise en forme des poudres consiste en l'élaboration d'un matériau compact, de bonne tenue mécanique et de forme définie, à partir d'un matériau granulaire. L'énergie nécessaire à la densification est délivrée sous forme thermique et/ou mécanique.

II.5.2.1. Procédé général

Ce procédé est une technique classique très utilisée pour la fabrication des CMM. Il comporte plusieurs étapes :

Les poudres métalliques et de renfort sont introduites dans un cylindre rotatif ou équipé d'un agitateur mécanique (type malaxeur) qui les mélange pendant un certain temps. Un bon malaxage du mélange permet d'obtenir une certaine homogénéisation de la poudre, Généralement, les particules sont plus petites que les poudres métalliques, ce qui favorise l'élimination des porosités aux interfaces métal-particule. Dans le cas où les particules sont de petites dimensions, il est nécessaire d'utiliser le liant pour éviter l'agglomération des poudres.

Le dégazage sous vide à froid ou à chaud est nécessaire pour éviter la formation de porosités lors du compactage et des couches d'oxydes sur les particules.

Le compactage peut se faire en compression uniaxiale, à froid ou à chaud, ou isostatique à chaud (HIP : *Hot Isostatic Pressing*). Cette dernière a permis de produire des cermets en Mo-TiC denses à 98% [9]. Dans certains procédés, le compactage se fait en deux étapes, d'abord la formation d'une pièce à vert, puis l'étape de frittage, à chaud, sans ou avec pression uniaxiale ou isostatique, le frittage à haute pression et haute température permet d'avoir une pièce totalement densifiée.

Plusieurs matériaux sont synthétisés par frittage réactif SHS. Le carbure de titane (TiC), de silicium (SiC) et de zirconium (ZrC) sont les plus étudiés [27, 28]. Le carbure de tungstène (WC) fait aussi part des matériaux synthétisés par SHS [29]. Parfois, une étape supplémentaire de mise en forme par laminage ou extrusion ou HIP est réalisée afin d'éliminer les pores résiduels. La figure II. 8 montre un schéma d'élaboration des CMMp par la technique classique de la métallurgie des poudres [12].

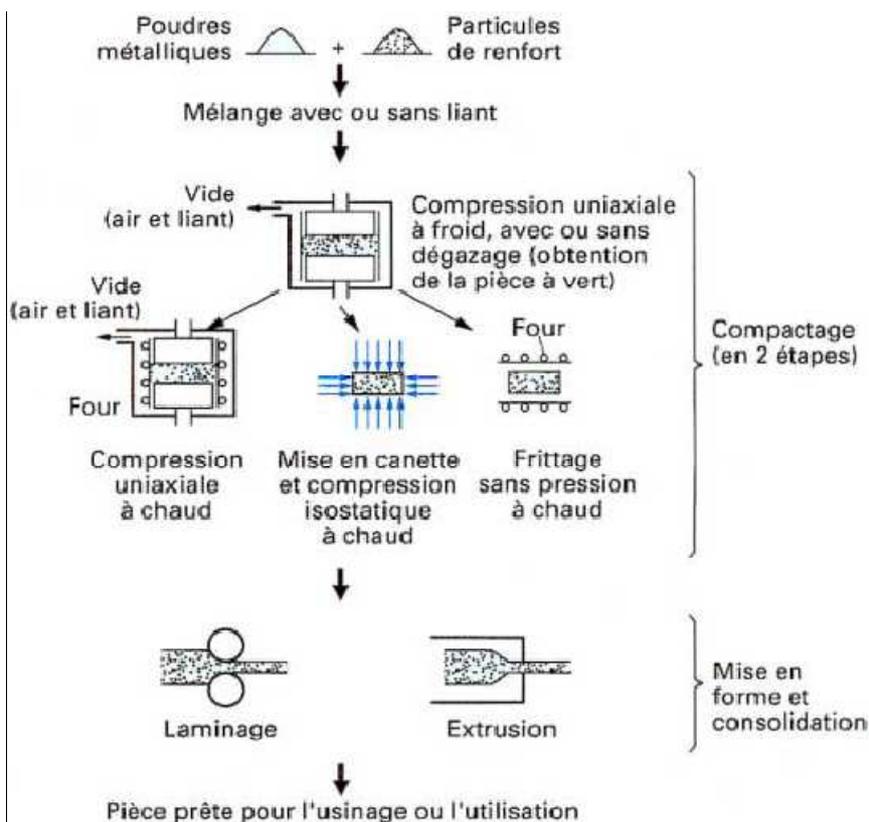


Figure II.8 : Procédé général d'élaboration des CMMp par métallurgie des poudres

II.5.2.2. Incorporation des particules par alliage mécanique : (*mechanical alloying*)

Le principe de ce procédé consiste à mélanger des poudres métalliques et céramiques dans un broyeur rotatif avec des boulets d'alumine pour limiter les interactions chimiques et l'oxydation. Dans le mouvement de rotation les boulets obligent les particules à s'incorporer mécaniquement dans les poudres. Par déformation plastique des poudres métalliques ductiles, les particules dures s'introduisent dans la matrice métallique [12]. L'étape suivante est la mise en forme par compactage puis l'opération de frittage.

L'avantage spécifique de ce procédé est de produire des alliages d'éléments non miscibles qui sont difficiles à traiter par la méthode classique et permet d'obtenir une répartition homogène des éléments [30]

Il existe d'autres procédés de mise en forme de poudres déjà utilisés dans l'industrie.

II.5.3. Moulage par injection de poudres métalliques (MIM) ou céramiques

Le procédé de Moulage par Injection de Poudres Métalliques (MIM) permet la réalisation de pièces tridimensionnelles aux formes particulièrement complexes, possédant de bonnes résistances mécaniques et des propriétés physiques contrôlées [20]. Ce procédé combine deux technologies de mise en forme distinctes : l'injection des thermoplastiques et la métallurgie des poudres. Le principe de ce procédé est pratiquement identique à l'injection des polymères. Il permet la mise en forme de matériaux métalliques. La poudre métallique est mélangée à un liant afin d'obtenir des granulés qui sont injectés dans un moule comme le montre la figure II.9. Suite au démoulage, le liant est éliminé par une étape appelée déliantage puis la pièce est exposée à haute température pour la phase de frittage. Ce procédé a l'avantage de conduire à une densité homogène au sein de la pièce [31]. Les matériaux composites fabriqués par MIM incluent les matrices d'acier inoxydable, des métaux réfractaires, composés intermétalliques et les alliages de titane [32].

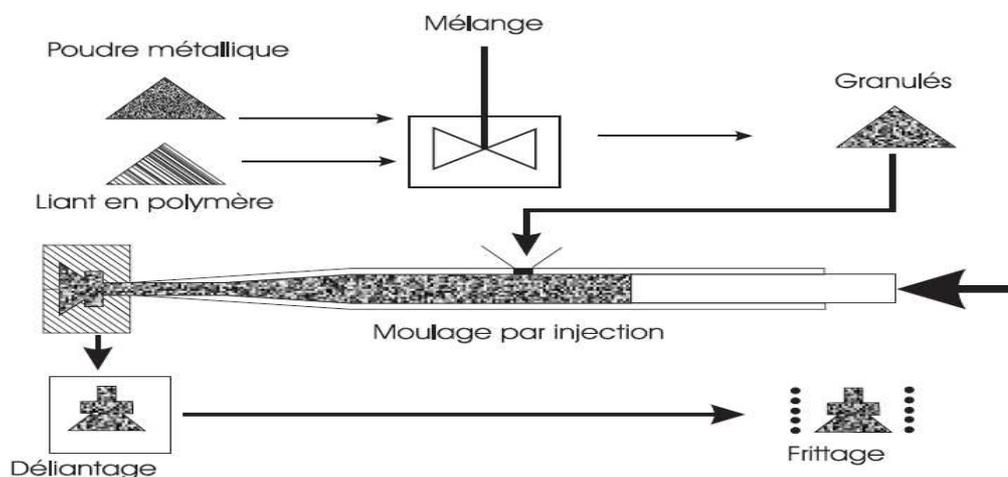


Figure II.9: Principe du moulage par injection

II.6. Broyage à haute énergie et activation mécanique

Le broyage à haute énergie est une opération qui consiste à agiter violemment une poudre dans un conteneur contenant des billes, de matériaux plus durs que les particules de poudre. Sous l'effet des collisions, les particules de poudre sont

déformées plastiquement puis fracturées, mélangées et soudées. La figure II.10 montre les différentes situations lors du broyage à haute énergie.

Lorsque la fréquence des chocs augmente, les déformations-ruptures-soudures alternées des particules engendrent une diminution de leurs tailles. Le rapport fréquence de rupture et de collage détermine la taille finale des particules. Des particules dures, donc fragiles, subissent davantage de fractures que de collages. Il s'ensuit une diminution rapide de leurs tailles à l'inverse des particules ductiles qui s'agglutinent et forment des agrégats. La taille des particules atteint par ailleurs une valeur minimale qui dépend de la contrainte mécanique engendrée par les chocs (loi de Hall-Petch)

Ce traitement engendre des modifications au niveau des propriétés physico-chimiques du solide (massiques et superficielles) et au niveau des transformations chimiques (recuit, SHS ou frittage) [33].

La microstructure finale et les performances associées dépendent de nombreux paramètres comme la nature des billes, l'atmosphère de broyage et la température [34].

Une autre méthode de production de matériaux purs et nanostructurés a été étudiée par Charlot et Gaffet, appelée MASHS (Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis) qui se déroule en deux étapes successives : la première est l'activation mécanique menée à l'intérieur du broyeur planétaire, dans lequel les poudres élémentaires sont cobroyées 4 heures au plus. Cette étape d'activation mécanique (MA) permet l'élaboration de poudres micrométriques constituées de composants élémentaires répartis à l'échelle nanométriques. La seconde étape, consiste à un amorçage de la réaction SHS dans le mélange activé après compactage [35]. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur ce procédé pour l'élaboration des produits nanométriques, comme la synthèse du composé FeAl[36].

La densification des produits de la réaction pendant son déroulement est aussi un autre procédé qui permet de produire des matériaux nanométriques très denses, appelée MAFAPAS (Mechanically Activated Field Activated Pressure Assisted Synthesis). Cette technique est initiée par une activation mécanique des poudres dans un broyeur planétaire (comme la MASHS) conduisant à la formation d'agrégats micrométriques dans lesquelles les cristallites des constituants élémentaires sont

répartis à l'échelle nanométrique de manière aléatoire, la synthèse et la consolidation par activation de la réaction appliquant simultanément une activation par un champ électrique et une pression mécanique. Ce procédé a été appliqué avec succès au cas de FeAl [37].

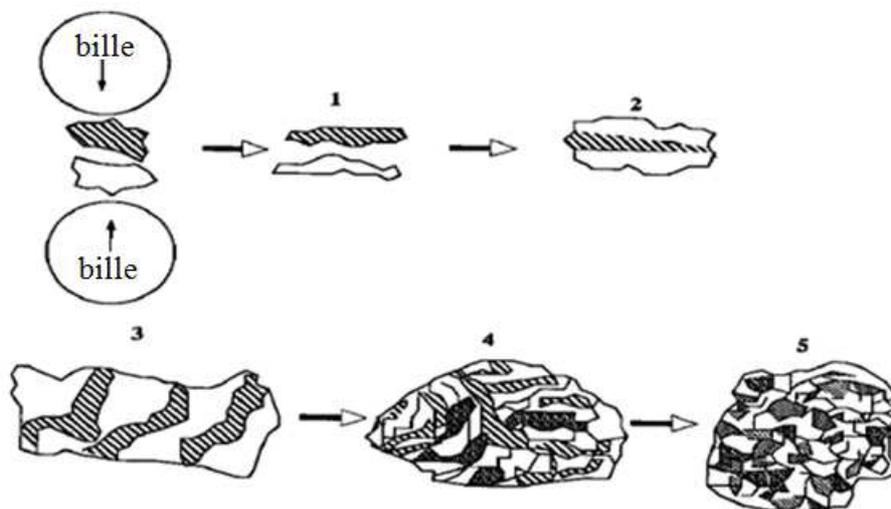


Figure II.10 : Etat des poudres métalliques lors des différentes étapes du broyage à haute énergie [38]

De différents types de broyeurs peuvent être utilisés (vibrant, planétaire, attriteur).

Le broyeur planétaire : constitué d'un disque tournant (plateau) et de jarres - solidaires au plateau- tournant en sens inverse. Les vitesses de rotation du plateau (disque) et des jarres sont généralement liées (figure II.11 a) [39].

L'attriteur : constitué d'un bol cylindrique à l'intérieur duquel les billes sont agitées par des bras liés un arbre central vertical tournant. Les billes sont parfaitement calibrées de diamètre variant de 0,3 à 3mm, (figure II.11. b). Le broyage par attrition en milieu liquide de poudres céramiques a été aussi développé [33].

Le broyeur à vibrations : on distingue deux types

Le premier broyeur constitué d'un creuset, relié à un système de vibration, contenant une bille et la poudre. Les vibrations du creuset provoquant le décollage de la bille, qui en retombant écrase la poudre au fond du creuset. Le schéma de principe de ce type de broyeur est représenté sur la figure II.11. c. L'intérêt de ce broyeur est d'avoir une cinématique des chocs simple et continue [34].

Dans le second le mouvement de l'enceinte de broyage et des billes est vibratoire et aléatoire dans toutes les directions de l'espace. Le broyage se fait par chocs alternés et frottements.

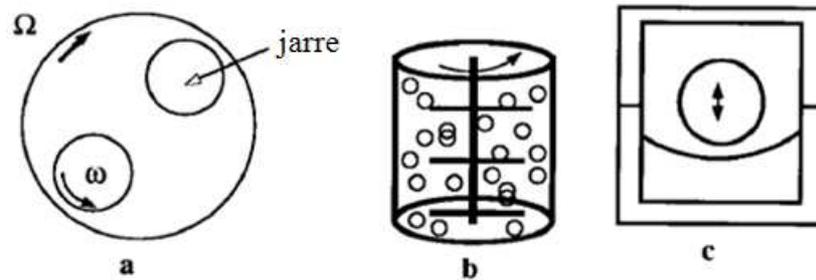


Figure II. 11 : Différents types de broyeurs : a) planétaire, b) attriteur, c) vibrant

Chapitre III : Les cermets

Carbure de tungstène-Cuivre

III.1. Introduction

Les cermets font partie d'un groupe de matériaux à hautes performances spécifiques dues aux propriétés intermédiaires entre celles des céramiques et des métaux. Ils ont une excellente résistance à l'usure, à la déformation à haute température, présentent aussi une dureté et une ténacité qui leur permettent une large plage d'utilisation notamment pour l'usinage des métaux, le forage et l'usure,

Les composites carbures de tungstène-cuivre sont des cermets qui combinent la haute conductivité électrique et la ductilité du cuivre et les excellentes propriétés mécaniques et physiques des carbures de tungstène. Ces matériaux sont largement utilisés dans les industries électroniques de contacts électriques, des électrodes de soudage, en outre associé au Co dans les revêtements en couches minces comme une couche abrasive ou de protection [40].

L'élaboration des composites WC-Cu a été recherchée intensivement au cours des dernières années. La métallurgie des poudres reste la technique d'élaboration préférée pour de tels matériaux vu les avantages techniques et économiques de ce procédé.

III.2. Le tungstène

Le tungstène est un élément naturel qui, dans la plupart des milieux, est un solide. Dans la nature, il se produit dans la roche et le sol comme minerai. Les sels minéraux exploitables sont la scheelite CaWO_4 (tungstate de calcium) et la wolframite $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ tungstate de fer et de manganèse. Le tungstène peut être employé comme un métal pur ou mélangé à d'autres métaux pour faire des alliages [41].

III.2.1. Elaboration du tungstène

- **Traitement des minerais**

La wolframite, après fusion avec du carbonate de sodium, est placée sous un courant d'air continu afin d'oxyder complètement le fer et le manganèse. Le tungstène est alors récupéré soit par recristallisation sous forme de tungstate (Na_2WO_4), soit par précipitation sous forme monohydrate ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

La scheelite, attaquée avec une solution d'acide chlorhydrique, forme de l'acide tungstique H_2WO_4 [42].

- **Elaboration de paratungstate d'ammonium APT**

Le paratungstate d'ammonium est obtenu par dissolution de l'acide tungstique dans une solution ammoniacale suivie d'une cristallisation, soit à partir de scheelite naturelle, soit à partir de scheelite artificielle [42].

On obtient WO_3 par calcination de l'APT au-dessus de 250 °C. L'action de l'acide chlorhydrique sur des solutions ou des suspensions aqueuses d'APT permet de précipiter l'acide tungstique pur H_2WO_4 qui, par calcination, conduit aussi à WO_3 ;



III.2.2. Production de la poudre de tungstène

Cette poudre s'obtient par réduction de l'oxyde WO_3 par l'hydrogène, la réaction de réduction est : $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$

La granulométrie de la poudre de tungstène obtenue dépend des facteurs qui sont

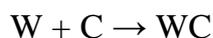
- La température de réduction,
- La granulométrie de l'oxyde de départ,
- le débit d'hydrogène [43]

III.3. Les carbure de tungstène

III.3.1. Production des carbures de tungstène

Afin d'obtenir les carbures de tungstène, la poudre de tungstène de granulométrie déterminée et du noir de carbone sont mélangés dans un broyeur à billes d'acier suivant les proportions stœchiométriques, soigneusement contrôlées. Le mélange obtenu est disposé dans des nacelles de graphite qui passent dans un four tubulaire de graphite sous courant d'hydrogène circulant à contre-courant.

Le carbure se forme par diffusion directe à l'état solide



Ou par l'intermédiaire de la phase gazeuse



III.3.2. Système W-C

Selon le degré d'enrichissement en carbone, le système binaire W-C présente deux formes qui sont le monocarbure WC et l'hémicarbure W_2C .

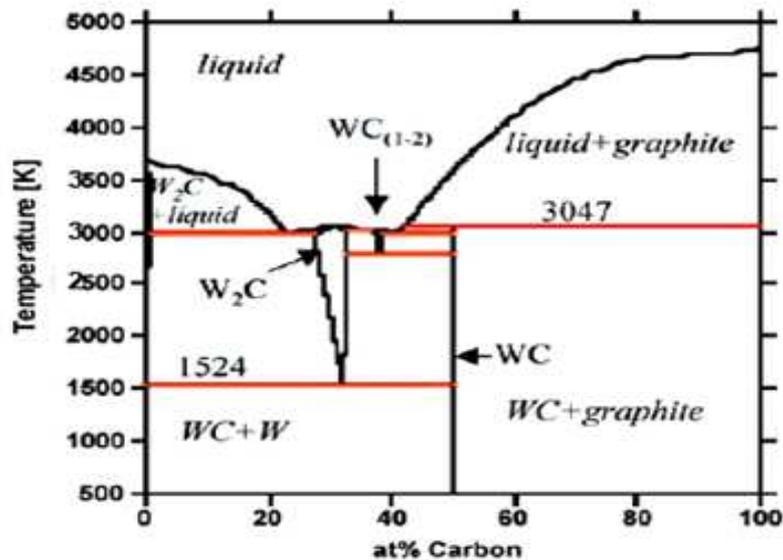


Figure III.1 : Diagramme binaire W-C

- **Le monocarbure de tungstène WC**

La structure cristalline du WC est hexagonale simple avec empilement de plans de W et de C alternativement selon la direction [001] dans la position de la structure compacte (figure III.2.a). Celle-ci donne aux monocristaux de WC leur forme caractéristique facettée (figure III.2.b). Les grains de carbure de tungstène apparaissent ainsi de forme triangulaire ou rectangulaire ou polyédrique lors d'observations en microscopie à balayage [11].

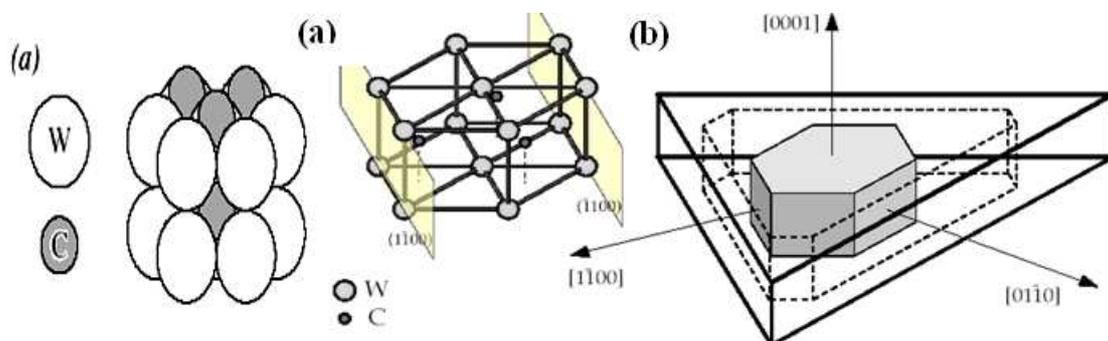


Figure III.2 : (a) Structure cristalline hexagonale du carbure de tungstène et (b) forme des monocristaux.

- **L'hémi-carbure de tungstène W_2C**

Le carbure W_2C a une structure hexagonale compacte, C'est un carbure non stœchiométrique qui présente un domaine d'homogénéité qui s'élargit aux hautes températures. Sa fusion est au voisinage de $2750 \pm 50^\circ C$.

III.4. Cuivre

Le cuivre est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement derrière l'aluminium, à point de fusion relativement élevé ($1083^\circ C$) de densité 8,9, sa résistance à la corrosion est bonne grâce à une couche de corrosion constituée principalement d'oxydes et de sulfates de cuivre. L'eau pure est sans action à toute température. L'oxydation à l'air commence vers $500^\circ C$ en plus de ses bonnes propriétés de soudage et sa bonne flexibilité. La moitié des applications du cuivre sont liées à son excellente conductibilité thermique et surtout électrique. La structure est de type CFC (Figure III.3) ce qui le rend très ductile et très malléable [44].

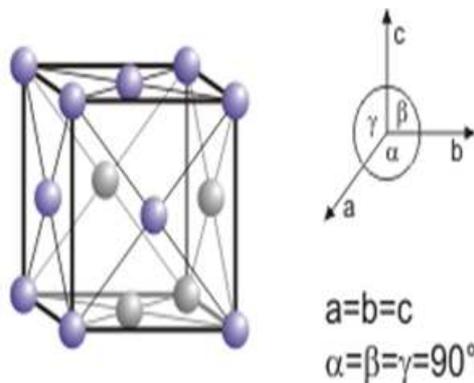


Figure III.3 : Structure CFC de cuivre

Les alliages de cuivre possèdent des propriétés mécaniques intéressantes car ils résistent bien à l'usure et à la corrosion. Il existe trois groupes d'alliages :

- les laitons : composés de cuivre et de zinc
- les bronzes : composés de cuivre et d'étain
- les cupro-aluminiums : composés de cuivre et d'aluminium.

III.5. Composite tungstène-cuivre

Le cuivre est largement utilisé comme matériau des contacts électriques en raison de sa haute conductivité électrique et thermique, son faible coût et sa facilité de

fabrication. Cependant, la résistance à l'usure relativement faible limite ses applications [45]. La résistance à l'usure peut être améliorée en incorporant un renfort céramique dans le cuivre, pour avoir un composite à matrice métallique de cuivre renforcé par des particules céramiques (CMMp) en raison de leur facilité de traitement, à faible coût de fabrication et propriétés presque isotropes par rapport aux composites à fibres. Les principales applications des matériaux composites à base de cuivre sont indiquées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Principales applications des matériaux composites à base de cuivre [13]

Matériau composite	Application
Cu-W	Contacts électriques, électrodes de soudage par résistance, électrodes de soudage automatique
Cu-TiC	Contacts électriques, électrodes de soudage par résistance, électrodes de soudage automatique
Cu-C	contacts coulissants
Cu-Co	Éléments de systèmes électroniques
Cu et autre renfort	Anneaux de glissement, les matériaux composites à particules de réacteurs nucléaires

Les composites Cuivre-tungstène ont été étudiés en détail. De différentes méthodes ont été utilisées pour élaborer le composite Cu / W :

- Mélange de poudre de cuivre et de tungstène suivi de compactage et frittage à haute température [18] ;
- Moulage par injection de poudre [20] ;
- Infiltration en phase liquide : Ce procédé constitue encore une autre technique de fabrication de composites à matrice métallique, qui consiste à un pré-frittage de la préforme de tungstène suivie par une infiltration de cuivre liquide dans un environnement protecteur [20]. L'importance commerciale de Cu / W composites a conduit des divers chercheurs à obtenir des brevets pour non seulement le processus de production de ce composite, mais aussi le processus de fabrication des poudres de

départ pour la fabrication de ce composite [46]. Cette étude montre que la formation d'une couche CuO entre les grains d'une poudre W et Cu, permet d'améliorer le mouillage de la phase W par Cu. L'adhérence de l'interface W-Cu améliore les propriétés mécaniques et la conductivité thermique.

Des chercheurs ont montré que la poudre nanocristalline W-Cu n'atteint pas la densité maximale par le procédé de frittage en phase liquide en raison de la faible solubilité de W dans le liquide Cu. Par ailleurs des auteurs ont montré que la densité de mélange des poudres nanocristallines W-Cu augmente avec la température de recuit et atteint sa valeur théorique à 900C°. Les pores ont presque disparu et la surface spécifique a diminué en raison de la fermeture des pores [47].

III.6. Composite Carbure de tungstène - cuivre

Pour les contacts électriques et autres applications similaires, les matériaux ayant une bonne conductivité électrique et résistance à l'usure avec une faible densité sont souhaitables. En raison de sa faible densité (15,63 g/cm³), le carbure de tungstène à la place de tungstène (19.3 g/cm³) a été utilisé comme renfort d'un composite à matrice de cuivre pour les applications de contact électrique [26]. Le carbure de tungstène conserve sa dureté de la température ambiante jusqu'à 1400 ° C [45]. Sa résistance à l'usure est meilleure que celle des aciers à outils résistant à l'usure. Le carbure de tungstène ne subit pas de changements de phase au cours du chauffage et du refroidissement et conserve sa stabilité indéfiniment [26].

L'utilisation des carbures de tungstène comme phase de renforcement pour le cuivre est justifiée par :

- les deux matériaux ont une bonne compatibilité et présentent un excellent mouillage qui peut former une bonne liaison interfaciale entre la matrice et le renfort [26].
- les composites à base d'alliage de cuivre présentent une résistance à l'usure importante lorsqu'ils sont renforcés par des particules céramiques dures, tels que le carbure de tungstène [45].

- Les carbures de tungstène ont une solubilité limitée dans le cuivre et ne produisent pas des couches intermétalliques à l'interface avec les alliages de cuivre [26].

III.6.1. Infiltration des carbures de tungstène (WC) par le cuivre

La densification des carbures de tungstène est souvent réalisée par frittage en phase liquide [43] ou par infiltration [24] en raison de leur température de fusion élevée (env. 3050 K). Cependant, Il a été démontré que la technique d'infiltration permet la fabrication de cermets à des densités plus élevées que par frittage en phase liquide de poudres mélangées [21].

La technique d'infiltration permet une distribution uniforme de particules de tungstène dans la matrice en alliage de cuivre sans fissures à l'interface entre les particules et la matrice, indiquant une bonne liaison entre la matrice et le renfort [25].

L'infiltration sous air provoque souvent un mauvais mouillage des particules, du essentiellement à la formation de fines couches d'oxydes sur le liant et à une décarburation superficielle des particules de carbures. Par ailleurs, un traitement sous hydrogène empêche la formation d'oxydes et favorise la densification par un meilleur réarrangement des particules [24,48]. Il a été signalé que le composite de poudres Cu-WC peut être fabriqué par mécanosynthèse et métallurgie des poudres. Une étude récente développe une technique combinant l'alliage mécanique et la métallurgie des poudres qui permet une réaction chimique entre le tungstène et le graphite et l'incorporation des particules dures dans la matrice de cuivre. Les propriétés du composite (Cu-WC) après frittage est en fonction de la durée de broyage [18].

La technique d'infiltration par le chauffage à l'infrarouge a réussi à produire des composites WC- Cu de haute densité. Il fournit un chauffage rapide (environ 80 °C/s) et un refroidissement relativement lent (environ 20° C / s). Leur microstructure montre d'excellentes caractéristiques de mouillage entre les deux phases constitutives [26].

La compression isostatique à chaud (HIP) à haute pression (155 MPa) après les traitements de frittage a également prouvé son efficacité dans l'élimination de la

porosité résiduelle avec une amélioration remarquable de la résistance à la rupture du composite WC-Co [49].

La synthèse d'auto-propagation (réaction SHS) est un autre processus d'élaboration des carbures cimentés [50]. Cette réaction se produit dans certains mélanges de poudres comprimés et portés à une température favorable au déclenchement d'une réaction chimique de synthèse entre les éléments en présence. Le principe du procédé est basé sur le caractère exothermique et l'autopropagation de la réaction chimique.

III.6.2. Effet de la composition chimique de la matrice sur WC

La composition chimique de la matrice a une forte influence sur la réaction d'interface entre WC et la matrice et la stabilité structurale des particules WC dans le composite. L'effet de la teneur en carbone semble moins important pour le processus de diffusion, les auteurs ont montré que les particules WC dans PM10V sont assez stables même si certains atomes de W sont dissous et diffusent dans la matrice, alors que Co, Fe, W et Cr peuvent avoir plus d'influence, et Mo peut être le facteur clé pour influencer sur la dissolution de WC et de la formation de phases W_2C et M_6C dans les matériaux à base de cobalt et des alliages de fer [51]. Le tungstène est capable de diffuser facilement à travers la couche M_6C à la zone d'interface, et les atomes de Co dans la matrice ont également une possibilité de diffuser dans WC à travers la couche M_6C ($M = W, Fe$ et Mo).

Les réactions entre la matrice et le renfort pourraient être réduites par l'utilisation d'un renfort non poreux, ce qui empêcherait l'extrusion de la matrice dans les particules de renfort lors de la consolidation de poudres à haute température ou lors de la compression.

S.Y. Park, M.C. Kim [52] montrent qu'après les traitements thermiques des nano-revêtements WC-Co dans la gamme de température de 400-900°C plusieurs précipités formés sont dus à la récupération de phases carbures dissociées.

L'effet du carbone (C) sur la forme des grains WC dans les cermets WC-Co à 30% pendant le frittage en phase liquide est étudié [53]. Lors de l'augmentation de la teneur en C de 0,1 à 1,0% C, les grains de WC tendent à montrer une forme allongée. Cela

signifie que les grains de WC croissent préférentiellement dans la direction [100] du cristal avec augmentation de la teneur en C dans l'alliage WC-Co. Il a été observé que les différentes formes de grains de WC se produit de manière réversible avec la teneur en C. il a été montré par ailleurs que l'ajout de VC, $Cr_3 C_2$ réduit la croissance des grains WC. Le carbure de chrome se dissout dans la phase Co pendant le frittage, sa solubilité dans WC est très faible et par la réduction de l'énergie d'interface une séparation des grains WC et matrice Co au niveau des interfaces [54].

III.7. Propriétés des cermets à base de WC

Toutes les propriétés des carbures cémentés résultent d'un compromis entre les propriétés intrinsèques de la phase dure (WC) et celle de la phase liante (Cu).

Le carbure de tungstène est connu par sa dureté élevée, module d'élasticité élevé et une résistance élevée à l'usure. Ceci permet de répondre aux exigences d'un bon renfort d'un matériau tandis que le cuivre relativement mou et ductile augmente la ténacité à la rupture.

Pour obtenir la combinaison des propriétés du matériau composite requise pour une application donnée, il faut connaître les relations qui existent entre ces propriétés et les facteurs de structure et de composition. Il en découle d'ailleurs que la connaissance des propriétés des poudres de départ est également nécessaire.

Facteurs de structure : sont essentiellement la porosité, la taille des grains de carbure, le libre parcours moyen dans la phase liante, la contiguïté de la phase carbure.

Les principales causes de la porosité sont : une teneur en carbone insuffisante ; un broyage insuffisant ; un mélange insuffisant ; irrégularités de densité de la poudre ; présence de gaz occlus ; présence d'impuretés.

L'influence de la composition de la phase carbure ou de la teneur en liant sur les propriétés du matériau est bien connue. Par contre l'influence de la composition de la phase liante est plus controversée, probablement en raison de la difficulté à déterminer la teneur en tungstène dissous dans le liant.

La détermination des cordes moyennes l_{WC} et l_{Cu} permet d'introduire la taille des grains dans les corrélations avec les propriétés mécaniques. La perfection du carbure (par exemple l'absence de gros grains anarchiques) et la quantité et la

répartition de porosités ont des conséquences évidentes sur les propriétés mécaniques du matériau [2].

III.7.1. Usure

L'effet de la dureté sur la résistance à l'usure dans des conditions d'usure abrasive est souvent discuté en utilisant la loi Archard, qui décrit la relation inverse entre la perte de volume d'usure (W) et la dureté (H) comme indiqué par l'équation(1).

$$W = K \frac{L S}{H} \quad (1)$$

K : le coefficient d'usure ;

L : la charge appliquée ;

S : la distance de glissement.

Les carbures cémentés sont généralement considérés comme très résistants à l'usure abrasive en raison de leur combinaison unique de dureté élevée et des niveaux modérés de ténacité à la rupture. C'est une des raisons importantes pour la sélection de ces matériaux pour un grand nombre d'applications dans les outils de coupe, de forage et d'exploitation minière.

Le comportement à l'usure de Cu / WC avec 53% en volume de particules a été étudié avec une technique de pion-disque (disque abrasif de carbure de silicium SiC fritté) [45]. Les résultats montrent que le taux d'usure augmente linéairement avec la pression appliquée, aussi l'augmentation de la charge appliquée provoque l'augmentation de la température de la surface d'usure qui conduit à l'arrachement de particules lors de l'usure. Le cuivre qui est un métal mou, subit une déformation plastique lors de l'essai.

La Figure III.4 indique que l'usure augmente en fonction du degré de porosité et montre également que l'effet de porosité sur le taux d'usure du composite est plus important aux hautes charges appliquées [45].

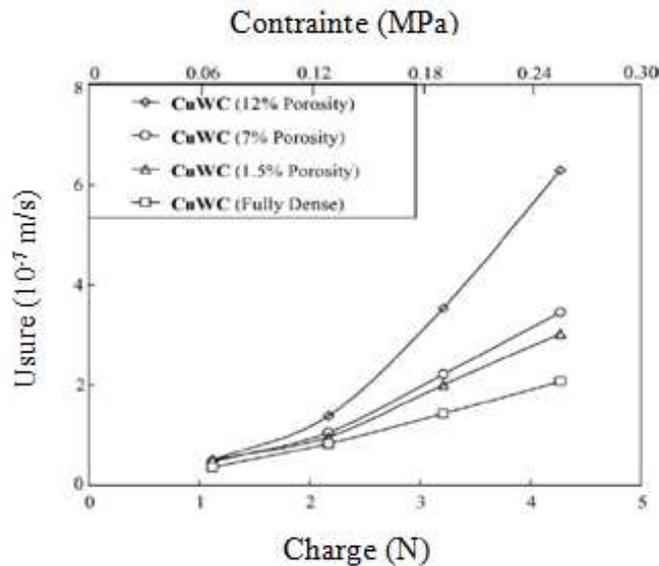


Figure III.4: taux d'usure du composite WC-Cu à porosités différentes

Pour améliorer les propriétés mécaniques des cermets et aussi de surmonter certaines lacunes, à savoir, une mauvaise résistance à la corrosion, le coût élevé et la toxicité de l'environnement [21, 55]. Les alliages de fer, de cobalt et de nickel ont été jugés par divers chercheurs comme des liants pour des cermets à base de WC [50, 56, 57] en raison de leur excellent mouillage des phases de carbure et aussi, la solubilité des phases de carbure dans le liant fondu.

Le renforcement de WC dans une matrice d'alliage à base de composés intermétalliques Ni_3Al -B et FeAl-B sont également étudiés en tant que matériaux de substitution pour plus d'usure par abrasion. L'ajout de bore permet d'améliorer la ténacité des WC- Ni_3Al (40% vol) et WC-FeAl (40% vol) et peut aussi entraîner une augmentation de la force d'interface. Ce qui confirme la meilleure résistance à l'usure des composites. La résistance à l'usure de WC-40vol% FeAl a été trouvée similaire à celle de composite WC-Co 10% wt [57]. Zulai Li et Yehua Jiang [58] montrent que La résistance à l'usure abrasive de composites WC-Fe augmente avec la fraction volumique de la phase dure jusqu'à atteindre le maximum lorsque la fraction volumique de WC est de 27%, puis diminue. L'auteur note qu'il doit y avoir un point critique de la fraction volumique des particules de WC dans la matrice de fer.

L'indium permet d'améliorer les performances d'usure globale de 38% sous une charge normale avec 10N d'un composite WC/alliage Cu, due essentiellement à l'effet de renforcement de solution solide de l'indium dans la matrice en alliage de cuivre [25].

III.7.2. Tenue en température

En général les cermets travaillent en température (ainsi la pointe d'un outil de coupe est portée à des températures pouvant atteindre 800 à 1000°C) [59]. Le comportement du composite WC- 6%Co jusqu'à 600°C est essentiellement fragile, entre 600 et 800°C, un début de plasticité apparaît qui s'accompagne d'une chute de la contrainte de rupture. Ceci est probablement dû à la plasticité de transformation qui se produit dans la phase liante

III. 8 . Nanocomposites

Pour différentes applications, il est souhaitable de fabriquer des matériaux nanogranulaires (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm), formés de grains nanométriques dans une matrice métallique ou céramique. Les propriétés recherchées seront très fortement dépendantes des paramètres (nano) structuraux.

Les méthodes de synthèse de la nanostructure WC ou WC-liant comprennent le processus de pulvérisation qui permet la réduction des tailles de particules WC à 30nm avec une dispersion homogène dans la phase Co [54]. Ce processus est caractérisé par une déformation plastique des particules de poudre avec une vitesse de déformation extrêmement élevée et par conséquent, la création d'une haute densité des défauts de réseau (dislocations). [56]

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des carbures de tungstène sont fortement dépendantes de leurs microstructures, et en outre de la microstructure des poudres WC avant la mise en forme. Les composites de taille nanométrique (nanocomposites) offrent des propriétés mécaniques (ténacité, dureté) nettement supérieures à celles des composites avec des tailles micrométriques. La grande surface et les énergies des joints de grains associés à des nanocomposites offrent également une meilleure force motrice pour la densification [60].

III.9. Broyage de WC

Le spectre de diffraction des RX de poudres WC-Co17% en poids broyées ne comprend que les pics de la phase cristalline WC sans traces de Co (figure III.5). Le broyage à boulets pendant (2, 5, 10, 40h) conduit à un élargissement remarquable de pics de diffraction de WC comme un résultat de deux effets (Figure III.5): affinement de taille des cristallites WC ainsi que l'augmentation des microdéformations internes. À la suite du broyage à boulets de WC les auteurs ont atteint facilement une structure nanocristalline de 15nm pendant 40h de broyage. La figure III.6 montre une réduction de taille des cristallites WC en fonction du temps de broyage [61].

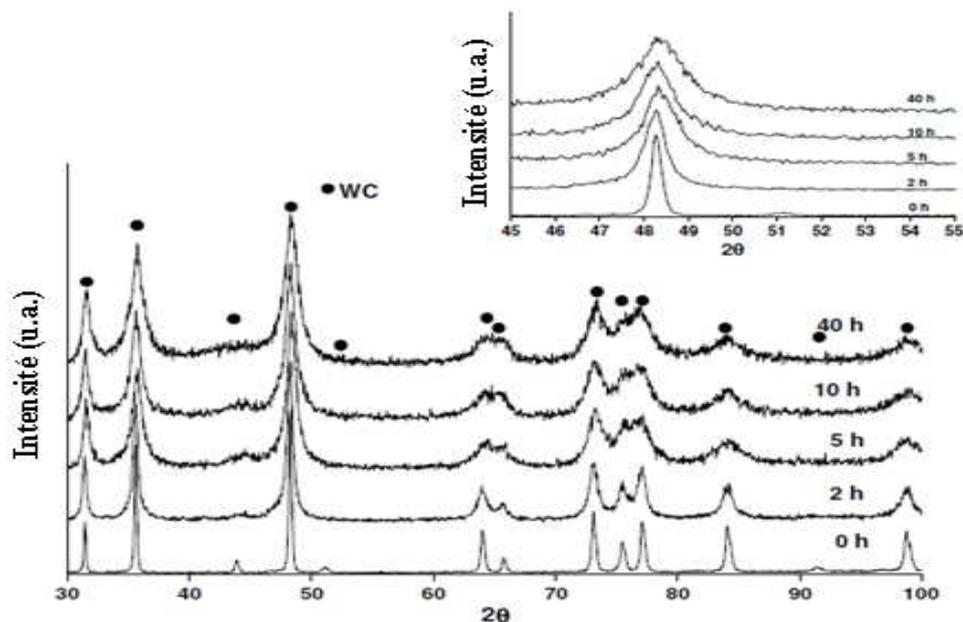


Figure III.5. Diffractogrammes de WC-10%Co en fonction de la durée du broyage

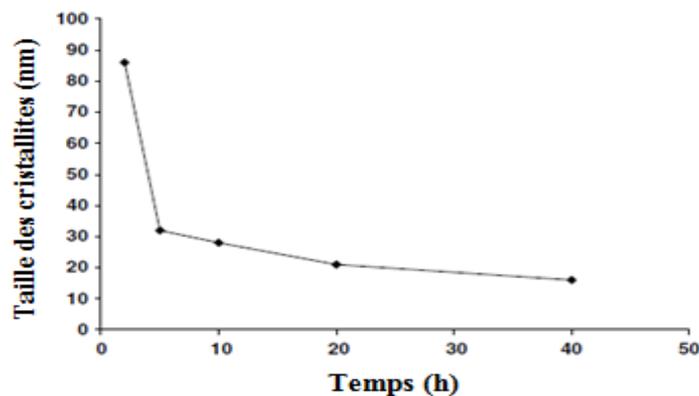


Figure III.6. Réduction de la taille des cristallites WC en fonction du temps de broyage

Le broyage à haute énergie peut favoriser la mise en alliage mécanique, ce qui améliore la génération des dislocations. La fracturation des poudres au cours du broyage introduit des défauts dans la poudre et génère de nouvelles surfaces propres qui sont bénéfiques pour la diffusion atomique. Les nanostructures cuivre-carbure de tungstène ont été synthétisées avec succès par mécanosynthèse des poudres mélangées Cu, W et C, leurs broyages pendant des durées différentes puis leur frittage ont montré que la phase W_2C a été formée au début du processus de broyage (20 heures), tandis que des carbures WC ont été précipités avec l'augmentation de la durée de broyage (40 heures). Cependant, un inconvénient du temps de broyage est la contamination par le Fe qui a abouti à la formation de Fe_3W_3C . Le broyage à haute énergie améliore la dureté du composite avec réduction de la conductivité électrique. [18]. La réactivité dans les mélanges de poudres WO_3 , Mg et de graphite broyé à haute énergie a été étudiée [62]. L'auteur note que le composite WC-MgO obtenu offre une combinaison unique de haute dureté et la ténacité aussi excellente que celle du composite WC-Co.

Une amélioration des propriétés des cermets WC-CuAl, densités 93,3%, microdureté 201 HV sont obtenus après 5 h de broyage mécanique avec la distribution homogène de particules de renfort [63]. L'étude montre une réaction exothermique totale entre les températures de recuit 460 et 540 °C se produit par la décomposition des WC en W et la formation de l'intermétallique $Al_{12}W$. La microstructure finale et les performances associées dépendent aussi de l'atmosphère de broyage [64,65].

III.10. Frittage des cermets

A partir de deux constituants pulvérulents les techniques de la métallurgie des poudres permettant d'obtenir un matériau compact, dans lequel la liaison des grains de carbures durs et fragiles, est assurée par un film d'un matériau ductile et tenace. Dans le cas des cermets le frittage en phase liquide est un processus de consolidation des comprimés de poudres. Après la fusion de métal liant l'écoulement du liquide par capillarité assure un retrait où l'on distingue trois stades :

Stade de retrait rapide ou réarrangement : pendant ce stade le liquide qui s'est formé réunit les particules solides en un arrangement plus compact par action

capillaire. La vitesse à laquelle se produit ce réarrangement dépend de la vitesse à laquelle la phase liquide se forme ou devient disponible.

La cinétique de densification obéit à la relation de KINGERY [8]

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = K \cdot t^{1+\alpha} \quad \text{III.1}$$

Où $\frac{\Delta V}{V_0}$ est le retrait volumique k : constant

$\frac{\Delta L}{L_0}$ retrait relatif dans une direction α coefficient inférieur à 1

Stade de dissolution précipitation : Au cours de ce stade les particules solides ayant la plus grande énergie superficielle sont dissoutes par le liquide et le carbure est reprécipité sur les particules de plus faible énergie superficielle, de sorte que l'énergie libre totale du système diminue. La tension interfaciale entre les très petits cristaux et leur solution saturée est plus grande que celle des gros cristaux, de sorte que les grains très anguleux disparaissent au profit des gros cristaux.

Les particules en contact sont séparées par un film fin de liquide. À pression, température et composition constantes, le potentiel chimique des espèces présentes dans la phase solide située du côté convexe de l'interface solide/liquide se trouve augmenté. Pour un constituant i de volume molaire V_i , cette augmentation $\Delta\mu_i$ est liée, pour des grains sphériques de rayon r , à la tension interfaciale γ_{sl} par la relation de Kelvin :

$$\Delta\mu_i = \frac{2\gamma_{sl} V_i}{r} \quad \text{III.2}$$

Stade de grossissement de grain : ce dernier stade est caractérisé par un grossissement des grains de carbure et un retrait très faible. Le grossissement de grain se produit essentiellement par un mécanisme de coalescence des grains par déplacement des joints de grains [8, 43].

Une étude du frittage par laser d'un cermet WC-Cu-Co montre que les grosses particules de renforts en comparaison avec les caractéristiques des particules d'origine sont dissoutes partiellement dans la matrice liquide, les particules WC nanométriques sont complètement dissoutes avec d'autres particules affinées. Cela pourrait être produit par le réarrangement rapide de particules solides sous l'influence des forces capillaires [66].

Deuxième partie: Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre IV : Matières premières et techniques expérimentales

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les matières premières utilisées ainsi que les techniques d'élaboration et de caractérisation des matières premières (poudres métalliques) et des produits élaborés, les modes opératoires ainsi que les paramètres expérimentaux.

IV.2. Matières premières

Dans le but d'élaborer les cermets WC-Cu, nous avons utilisé une poudre de carbure de tungstène à différentes granulométries (granulométrie initiale, diamètre inférieur à 50 μ m et compris entre 50 et 80 μ m), et une poudre de cuivre pur à 99,5%. Le tableau IV.1 présente la composition de cette dernière.

Tableau IV.1: Composition de la poudre de cuivre

Elément	Pourcentage
Cuivre (Cu)	99,5
Argent (Ag)	0,005
plomb (Pb)	0,05
Étain (Sn)	0,005
Fer (Fe)	0,005
Manganese (Mn)	0,005
Antimony (Sb)	0,005
Arsenic (As)	0,0002
Elements d'impureté	0,05

IV.2.1. Le renfort

Pour l'élaboration du composite à matrice métallique à renforts particuliers (CMMp), la poudre de carbure de tungstène a été utilisée comme renfort. La figure IV.1 représente l'analyse par diffraction des rayons X de cette poudre qui révèle la présence de deux carbures de tungstène WC, W₂C et du tungstène en faible quantité.

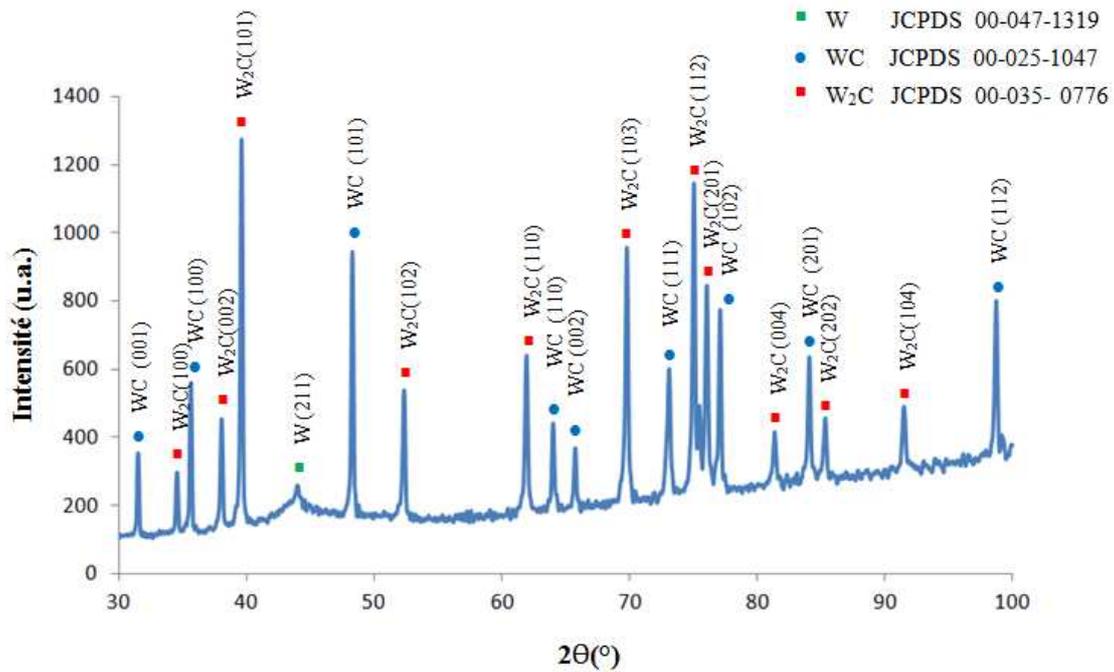


Figure IV.1 : Diffractogramme de la poudre de carbure de tungstène

IV.2.2. La matrice

Le liant utilisé est la poudre de cuivre pur qui a été analysé par DRX dont le diffractogramme est porté sur la figure IV.2. L'analyse révèle uniquement les pics de cuivre coïncidant avec la fiche JCPDS du cuivre.

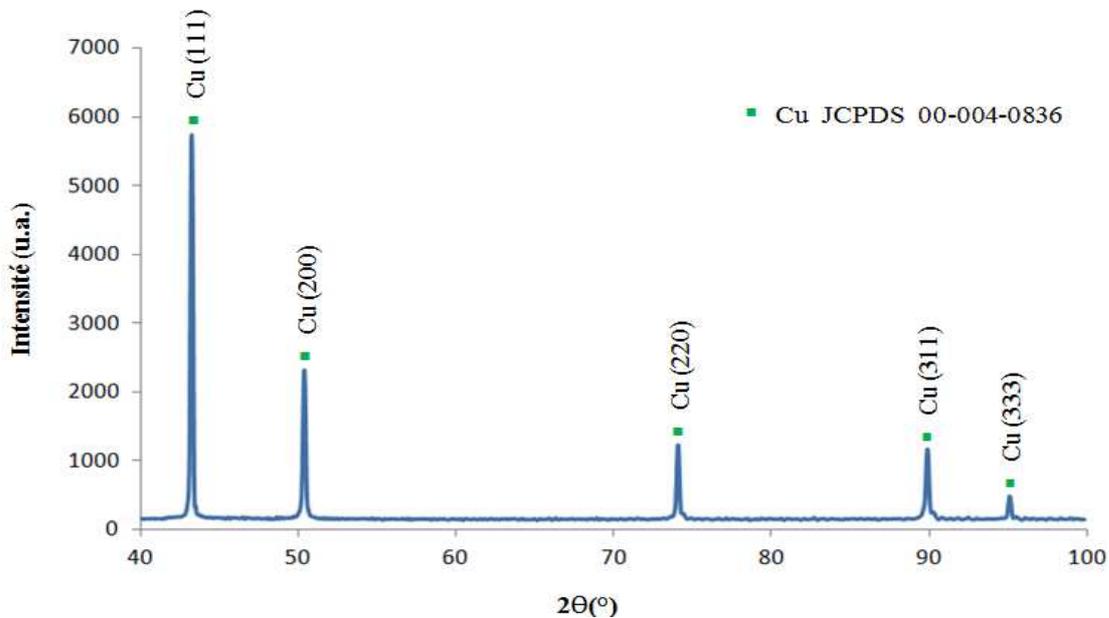


Figure IV.2 : Diffractogramme de la poudre de cuivre

IV.2.3. L'ajout

L'ajout utilisé est le nickel qui a été analysé par diffraction des rayons X dont le spectre est représenté sur la figure IV.3.

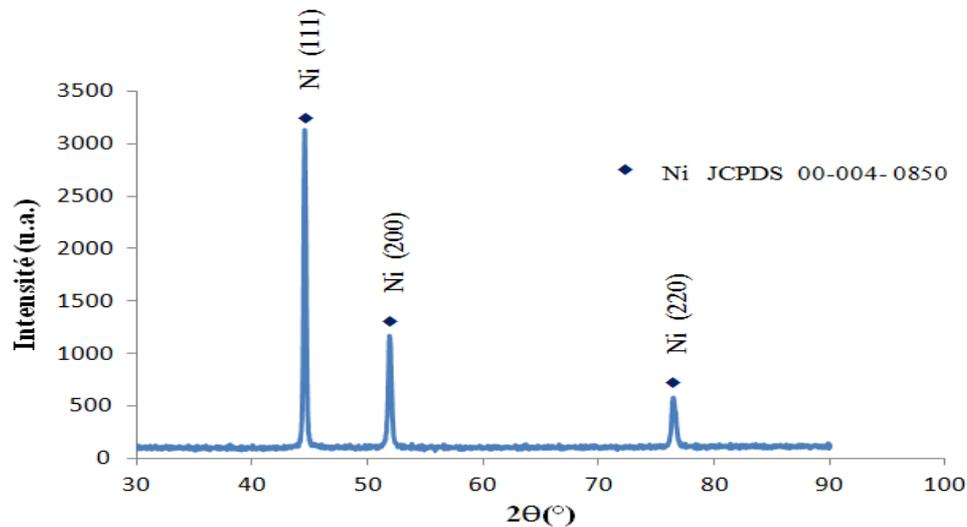


Figure IV. 3 : Diffractogramme de la poudre de Nickel

IV.3. Techniques de caractérisation des poudres

IV.3.1. Tamisage

Pour déterminer la distribution granulométrique des particules de carbure de tungstène, nous avons utilisé un tamiseur vibratoire de marque RETSCH AS200 Digit d'une amplitude réglable (Fig. IV.4). Un ensemble de 08 tamis sont superposés verticalement par ordre décroissant de la taille des mailles (630, 550,.....50 μ m) sur lesquels un couvercle plat permet de serrer, au moyen d'écrous vissés sur une tige filetée, pour les maintenir sur la table vibrante. Une fois que la poudre à tamiser est versée dans le dernier tamis, on sélectionne l'amplitude de vibration et la durée et on lance l'opération. Les particules de poudre se séparent et traversent les tamis en fonction de leurs tailles. Ainsi, à la fin de l'opération, chaque tamis recueille les particules dont les tailles sont supérieures à son ouverture (taille de la maille) et inférieures à l'ouverture du tamis disposé immédiatement plus haut.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés aux particules de tailles qui sont comprises entre 80 et 50 μ m et celles inférieures à 50 μ m.



Figure IV.4: Tamiseur RETSCH

IV.3.2. Granulométrie laser

L'analyse granulométrique des poudres utilisées dans notre travail est effectuée sur un granulomètre laser de type COULTER LS 1100. Le faisceau de lumière monochromatique, de longueur d'onde 750 nm, est focalisée sur les particules de poudre dispersée dans l'eau. Chaque particule diffuse une lumière qui forme une image d'anneaux concentriques d'intensité centrale et d'angle de diffraction caractéristiques de sa taille. Une petite particule diffuse une lumière peu intense mais sur une large zone angulaire alors qu'une grosse particule diffuse intensément sur une petite zone angulaire. La mesure des flux lumineux et des angles de diffraction est effectuée par une série de détecteurs disposés de sorte à couvrir tout le domaine angulaire. La lumière diffusée est focalisée sur les détecteurs au moyen de deux lentilles. Un logiciel enregistre et analyse les résultats. En fin d'analyse, 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. La mesure couvre une gamme de tailles de 0,4 à 1000 μm . La figure IV.5 montre le schéma de principe de l'appareil utilisé.

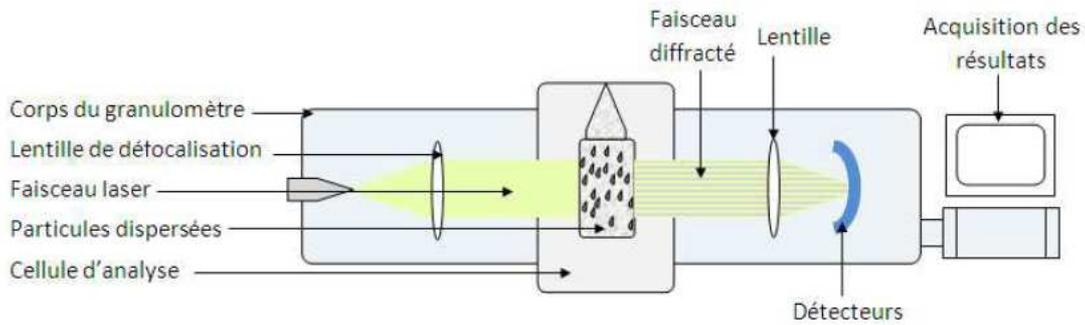


Figure IV.5 : Schéma de principe du granulomètre laser

IV.4. Techniques d'élaboration

IV.4.1. Compression uniaxiale

Après pesée, les mélanges de poudres sont homogénéisés dans un turbulot pendant 20 minutes et sont soumis à une compression sur un ensemble presse hydraulique-pastilleuse cylindrique montré sur la figure IV.6.

La pastilleuse est constituée d'un corps cylindrique de diamètre intérieur 13 mm dans lequel coulisent deux pistons. Le jeu entre les pistons et le corps est très faible, de sorte que les particules de poudre ne puissent quitter la cavité de la pastilleuse lors de la compression. L'ensemble des pièces en contact avec la poudre sont en acier traité.

La poudre à comprimer est mise entre les deux pistons de la pastilleuse et une pression de 60 KN est appliquée sur un poinçon par le biais d'une presse hydraulique. Une fois la pression désirée est atteinte, la compression est relâchée et le comprimé à vert est éjecté de la pastilleuse.

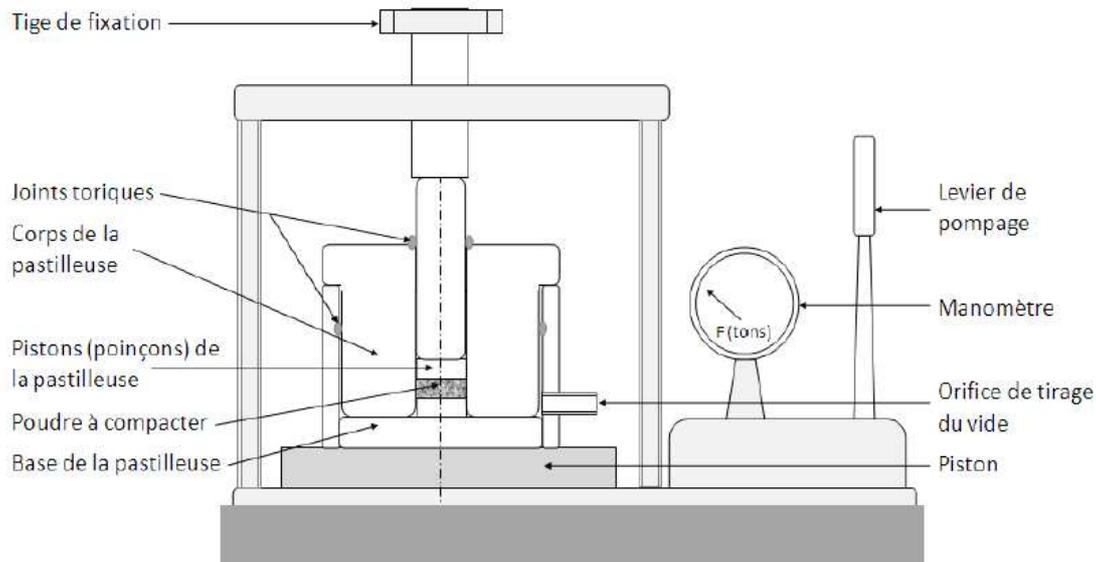


Figure IV.6: Schéma du dispositif de compression uniaxiale.

IV.4.2. Four de traitement thermique de frittage

Le traitement thermique de frittage est réalisé dans un four tubulaire électrique composé d'un tube chauffée par un résistor pouvant monter en température jusqu'à 1400°C sous atmosphère contrôlée.

La pastille obtenue par compression à froid est placée sur un porte échantillon dans un tube borgne en céramique disposé dans la zone chaude du four. Le tube est tiré au vide au moyen d'une pompe primaire pendant 10 min après quoi la pompe est séparée de l'enceinte et de l'argon est injecté dans le tube. La pression de l'argon est contrôlée par un manomètre. Lorsque le gaz est en légère surpression un robinet est ouvert pour permettre l'échappement de l'argon à travers une soupape d'huile. Un courant dynamique d'argon est maintenu pendant toute l'opération de traitement thermique afin d'éviter toute oxydation de l'échantillon

Le contrôle de la température est assuré par un programmateur électronique par le biais d'un thermocouple placé sous l'échantillon. Cet appareil donne la possibilité de régler les vitesses de chauffe et de refroidissement. Les durées de paliers isothermes et les températures sont injectées dans le programme avant de lancer le cycle. L'échantillon est retiré du four après le refroidissement complet. Le schéma du four est représenté sur la figure IV.7.

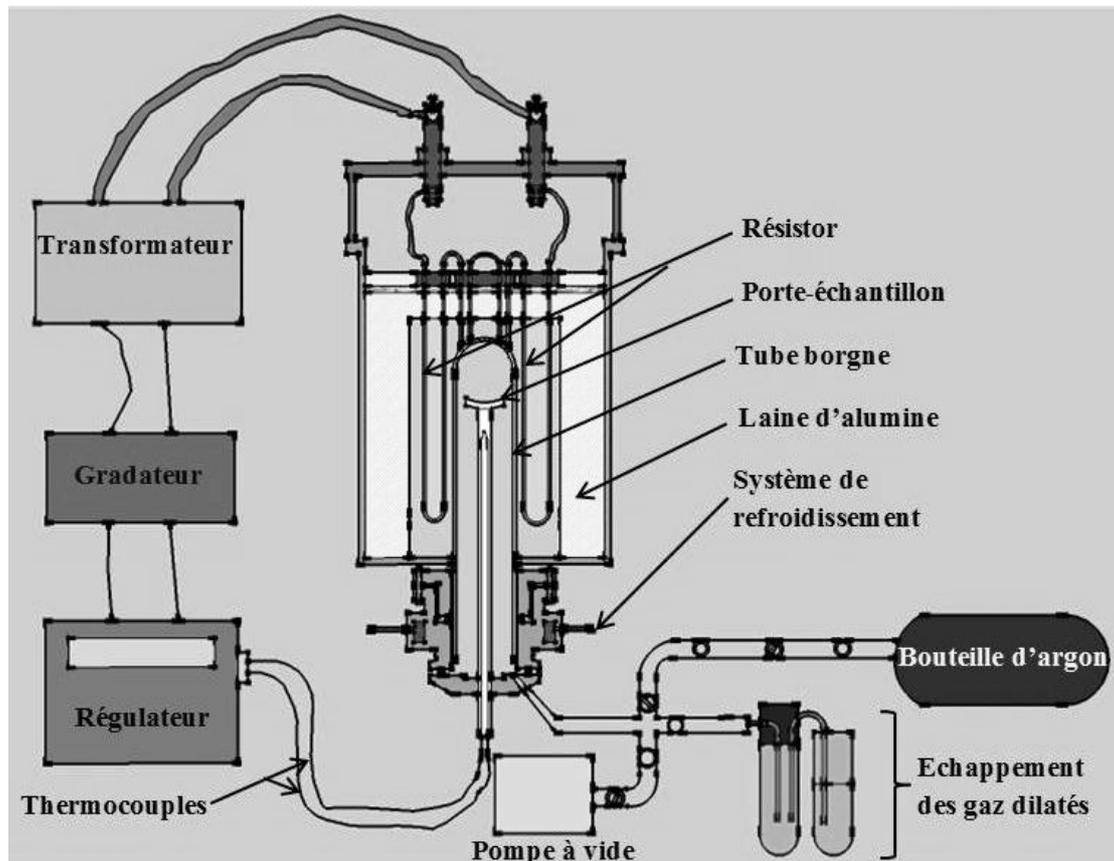


Figure IV.7: Four de frittage

IV.4.3. Infiltration

La technique d'infiltration consiste à tasser la poudre de carbure de tungstène dans un moule en graphite et déposer des morceaux de cuivre au dessus, l'ensemble est placé dans le four tubulaire électrique sous atmosphère d'argon. A la température de 1120°C l'infiltrant passe à l'état de fusion et s'écoule dans la porosité laissée par les particules solides du carbure de tungstène. L'écoulement du liquide entre les particules est favorisé par la gravité et le phénomène de capillarité. Un maintien d'une heure à température permet une meilleure densification du matériau. Après refroidissement jusqu'à l'ambiante, le cermet obtenu est démoulé puis analysé. Il est formé d'une matrice de cuivre et de particules dures de carbure de tungstène (figure IV.8).

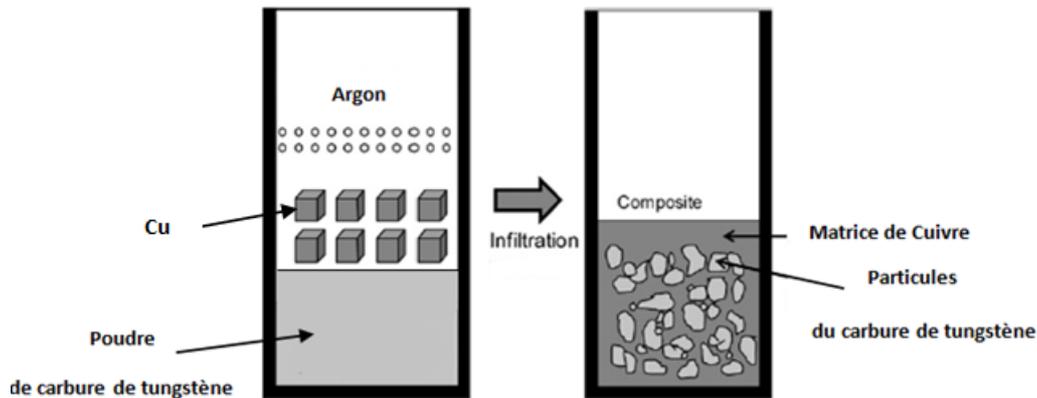


Figure IV.8 : schéma du procédé de l'infiltration

IV. 5. Techniques de caractérisation

IV.5.1 Préparation des échantillons

Pour observer les microstructures, les échantillons ont subi des opérations de polissage au moyen d'une polisseuse mécanique (type STRUERS) tournant à 150 ou 300 tr/min. En raison de la grande dureté du carbure de tungstène, nous avons utilisé un disque diamanté pour créer une surface plane sur chaque échantillon. Cette surface est ensuite polie par des papiers abrasifs au carbure de silicium sous un courant d'eau jusqu'à la disparition des rayures. Le polissage de finition est effectué sur un feutre comportant une pate diamantée dont les granulométries des particules de diamant de 15, 9, 6, 3 et 1 μm). Les échantillons sont ensuite lavés et nettoyés à l'alcool puis séchés.

IV.5.2. Essai de microdureté

L'essai de microdureté est effectué à l'échelle microscopique sur les différentes phases de l'échantillon. Le microduromètre utilisé est semi-automatique de type ZWICK ZHV10 constitué d'un microscope permettant d'avoir une image agrandie à 400 fois et d'un système d'indentation. Le pénétrateur utilisé est en diamant de forme pyramidale à base carrée (Vickers).

Après avoir fixé les paramètres dans le programme (valeur de la charge), la phase à indenter est localisée par le système de microscopie puis positionnée au niveau du point d'indentation. La charge est appliquée graduellement par un micromoteur en

appuyant sur START. Le pénétrateur est alors enforcé pendant 20 secondes dans la phase laissant après son retrait une empreinte mesurable (les deux diagonales) par déplacement de deux droites. L'appareil affiche les mesures effectuées et le programme calcule alors la valeur de la microdureté correspondante.

IV.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie EDS-X

Pour des analyses micrographiques, un microscope électronique à balayage (MEB) de type Philips XL30 équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS-X) a été utilisé.

Les images obtenues suite à la détection des électrons rétrodiffusés (backscattered électrons) permettent d'avoir des contrastes de couleur traduisant la répartition des éléments chimiques dans les phases. En effet, les éléments lourds renvoient davantage d'électrons rétrodiffusés du fait de leur nombre atomique élevé, ce qui produit des zones claires sur la micrographie, contrairement aux éléments légers qui produisent des zones sombres. 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.

Le système EDS-X enregistre le rayonnement X produit lorsqu'un point, une ligne ou une surface de l'échantillon est bombardé par les électrons. La détection et le traitement des rayonnements diffusés permettent d'accéder aux teneurs des éléments dans la zone ciblée. De même, le logiciel identifie les rayonnements X caractéristiques émis par une surface de l'échantillon et distingue les différents éléments chimiques correspondants. Ce qui permet d'obtenir une cartographie X où chaque élément est distingué par une couleur.

Le microscope est piloté au moyen de deux microordinateurs sur lesquels sont installés les logiciels de commande du microscope, d'acquisition et de traitement des résultats

IV.5.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant sur un diffractomètre de type PANALATICAL.

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) couplé à un filtre en nickel. La tension appliquée aux bornes du tube est de 45 kV. Le tube et le générateur sont régulièrement refroidis par un circuit d'eau maintenant la température à 20°C.

Le diffractomètre est piloté grâce à un microordinateur comprenant les logiciels de commande, d'enregistrement et de traitement des résultats. Pour nos analyses, l'intervalle de balayage choisi est de 20 à 100° avec un pas de 0,02°, un temps d'exposition de 1 seconde et la vitesse de rotation de l'échantillon est de 30 tr.min⁻¹.

Le logiciel EVA permet l'identification des phases par comparaison aux fiches JCPDS regroupées dans une banque de données installée sur le disque dur de l'ordinateur ainsi que divers traitements des spectres obtenus (détermination précise des angles et des intensités de diffraction, largeur des raies, surfaces des pics, etc).

La condition de diffraction, par une famille de plans (hkl) définie par une distance interréticulaire d_{hkl} , est donnée par la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

θ : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau incident

IV.5.5. Microscopie optique

Pour la caractérisation microstructurale de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope optique de type Hund équipé d'une caméra connectée à un ordinateur et permettant d'acquérir et enregistrer la micrographie observée. Un logiciel de traitement des micrographies PicedCora est installé sur l'ordinateur. Ce microscope est

équipé de quatre objectifs de grossissement 40, 100, 200 et 400 fois et de deux oculaires de grossissement de 10 fois.

IV.5.6. Broyage mécanique

Pour le broyage et le cobaroyage de notre poudre, nous avons utilisé un conteneur-broyeur contenant des billes en acier inoxydable, Le rapport de la masse de poudre à la masse des billes est fixé à 1/10. Le conteneur est rempli d'argon afin d'éviter l'oxydation de la poudre lors du broyage. L'ensemble est fixé sur un mandrin à 4 mores d'un tour et tourné avec une vitesse de rotation de 90 tr/min pendant des durées allant de 2 à 50 heures.

Chapitre V : Densification du composite à matrice de cuivre et renforts WC par infiltration

V.1. Introduction

Le monocarbure de tungstène (WC) et l'hémi-carbure W_2C sont appréciés pour leurs grandes duretés et tenue à l'usure. Néanmoins, ces deux composés ne sont jamais utilisés comme matériaux de structures en raison de leur grande fragilité. Cependant, ils sont mélangés à des métaux ou alliages qui apportent la ductilité nécessaire. Les matériaux obtenus conjuguent les propriétés réfractaires de la céramique WC et la ténacité du métal d'où leur nom de cermet (Céramique-métal). Dans notre travail nous avons opté pour le cuivre comme phase liante des carbures WC et W_2C . Le cuivre est un métal malléable et ductile et considéré comme un excellent conducteur d'électricité et de chaleur.

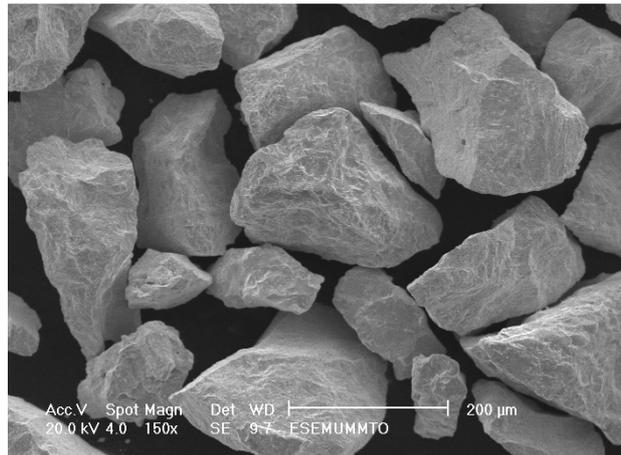
Dans ce chapitre, nous caractérisons d'abord les poudres élémentaires utilisées et nous exposons les résultats portant sur l'élaboration par infiltration et la caractérisation microstructurale du composite à matrice de cuivre et particules WC.

V.2. Caractérisation des poudres élémentaires

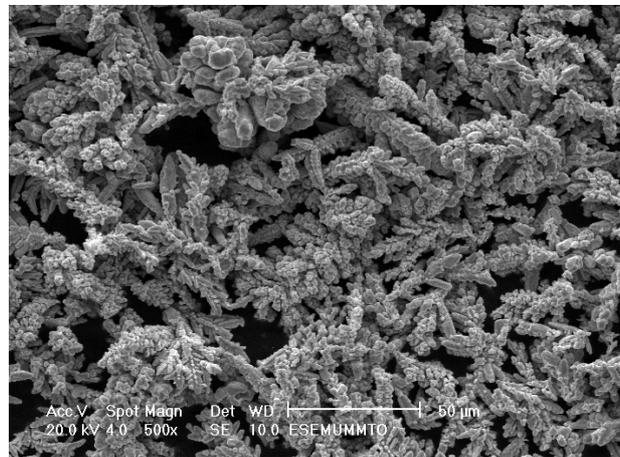
V.2.1 Observations au microscope électronique (MEB)

La forme des particules de chaque poudre a été mise en évidence par observation au microscope électronique à balayage en mode d'électrons secondaires. Les micrographies obtenues sont illustrées sur les figures V.1.a, b et c, respectivement pour WC, cuivre et WC broyé.

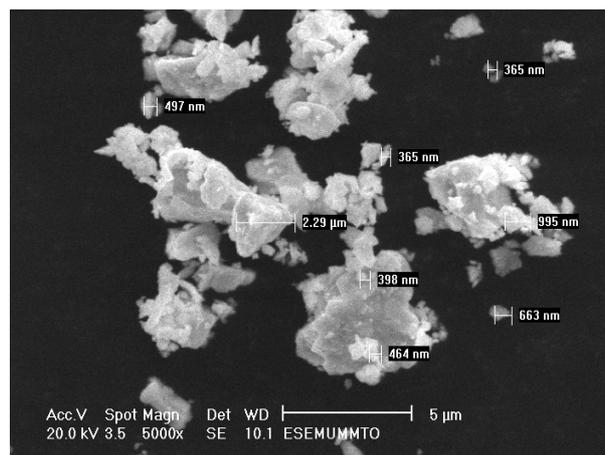
La figure V.1.a et b illustre les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode d'électrons secondaires montrant respectivement l'aspect polyédrique des particules du carbure de tungstène et la forme dendritique de celles du cuivre. La figure V.1.c révèle la finesse des particules du carbure de tungstène suite à une opération de broyage mécanique d'une durée de 50 heures.



a) Monocarbure WC



b) Cuivre



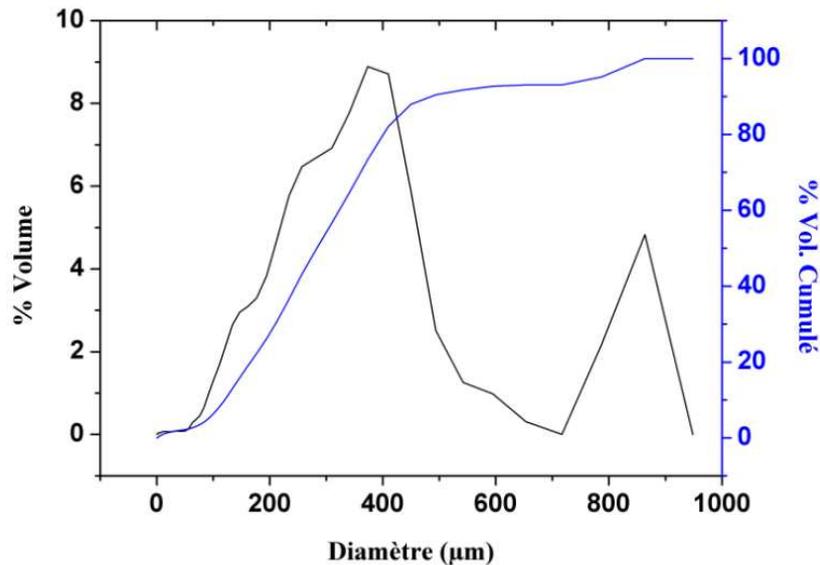
c) WC broyé 50 heures

Figure V.1 : Aspect des particules des poudres utilisées.

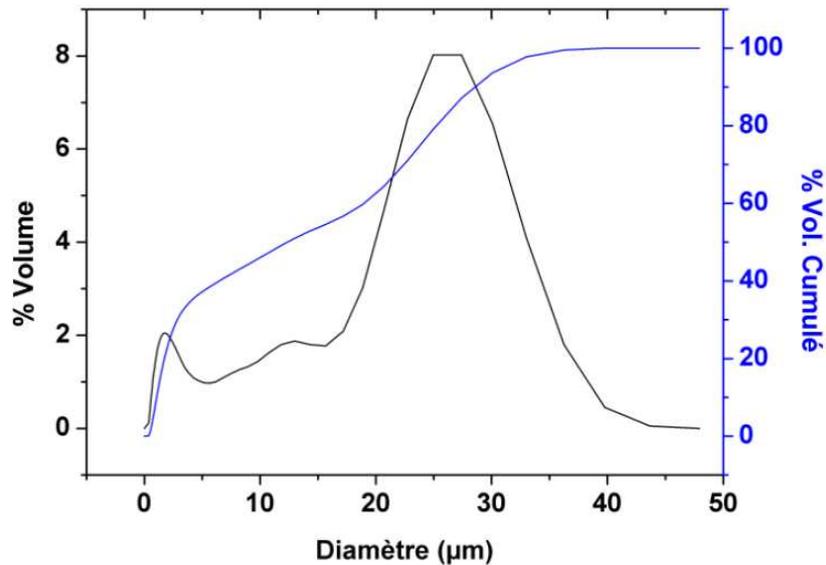
V.2.2 Répartitions granulométriques

La répartition granulométrique de chaque poudre a été déterminée par granulométrie laser. Les courbes de répartitions granulométriques, superposées aux courbes de variation du volume cumulé, sont rapportées sur la figure V.2.

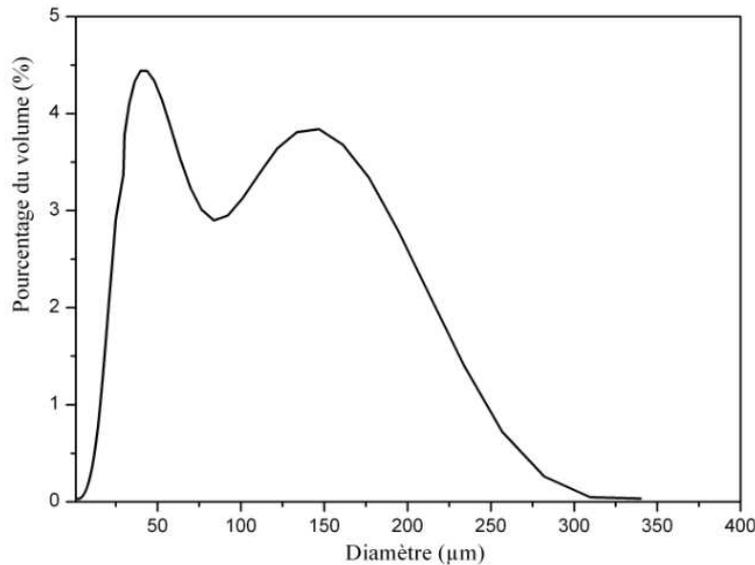
La poudre de WC non broyé (figure V.2. a) présente une répartition granulométrique bimodale de l'ordre de 370 et de 860 μm . La courbe du volume cumulé montre que 50% de son volume est constitué des particules de tailles inférieures à 300 μm .



a) Poudre WC



b) Poudre WC broyée 50 heures



c) poudre de cuivre.

Figure V.2 : Répartitions granulométriques des poudres utilisées

Après 50 heures de broyage et tamisage avec un tamis de 50μm, la poudre WC présente une grande finesse et une forme irrégulière des particules comme le montre la micrographie (fig. V.1.c). La poudre broyée de WC a une répartition granulométrique bimodale avec des tailles de 1,25 et de 27,5μm (figure V.2.b). La moitié du volume de la poudre est constituée de particules de tailles inférieure à 12 μm, 20% de son volume sont des particules de taille inférieure à 3μm.

La courbe de répartition granulométrique met en évidence un taux voisin de 2 % du volume présentant des tailles voisines de 1 μm.

La figure V.2.c. représente la courbe de répartition granulométrique de la poudre de cuivre. On voit que cette distribution est bimodale de l'ordre de 35 et de 140 μm.

V.3. Elaboration du CMMp à matrice de cuivre et particules WC

Dans la première partie du travail, nous avons utilisé la technique d'infiltration qui consiste à faire fondre le cuivre placé au dessus d'un mélange de carbures WC et W_2C tassé dans un moule en graphite. L'écoulement du liant fondu est accéléré par les forces de gravité et favorisé par les forces capillaires.

Nous avons élaboré deux échantillons en infiltrant le cuivre en quantité représentant 40 à 50% en masse dans des carbures non broyés et broyés 50 heures de

granulométrie inférieure à 50 μ m. Tous les échantillons sont infiltrés à 1120°C sous atmosphère d'argon pendant un temps de maintien d'une heure.

V.4. Caractérisation du CMMp élaboré par infiltration

V.4.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Après élaboration, les composites ont été polis et observés au microscope électronique à balayage. La figure V.3 montre la micrographie en mode d'électrons rétrodiffusés de l'échantillon de carbures non broyés. On observe les particules WC (en clair) incrustées dans la matrice de cuivre (en sombre) et des zones non infiltré par le liquide apparaissent en noir. Les particules de carbures présentes des points sombres qui sont probablement des micropores infiltrés par le cuivre.

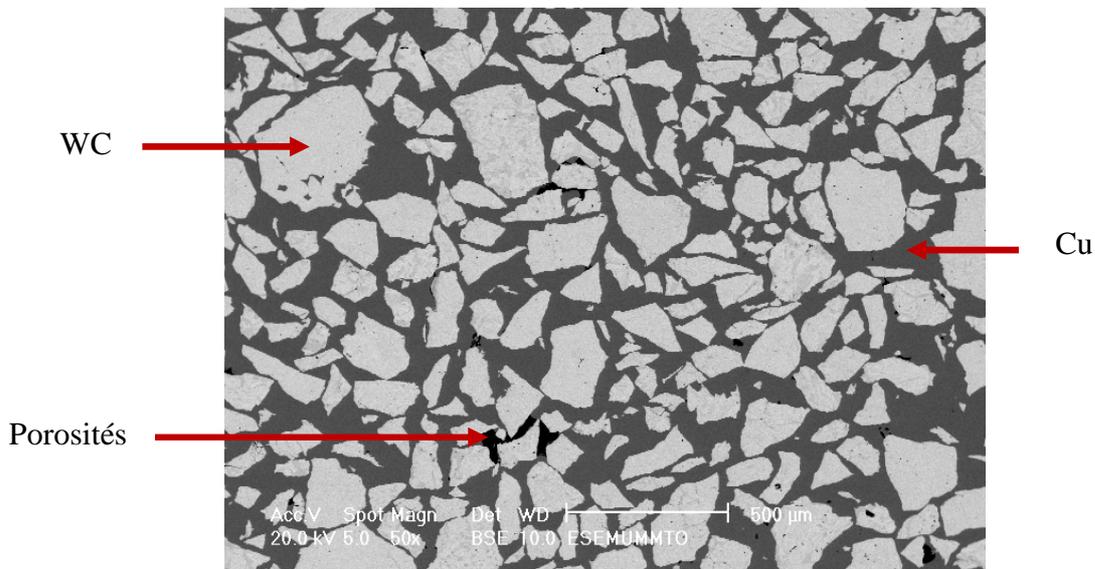


Figure V.3. Micrographie MEB du WC non broyé infiltré par le cuivre

Les observations microscopiques de l'infiltré montrent une certaine inhomogénéité de répartition des particules de carbures dans la matrice. Cette ségrégation affecte les caractéristiques mécaniques du matériau. Pastor [43] a montré que les caractéristiques mécaniques du cermet sont liées au rapport de l'épaisseur du liant à celui du carbure. Plus l'épaisseur du liant est relativement plus grande et plus le matériau est déformable et moins dur.

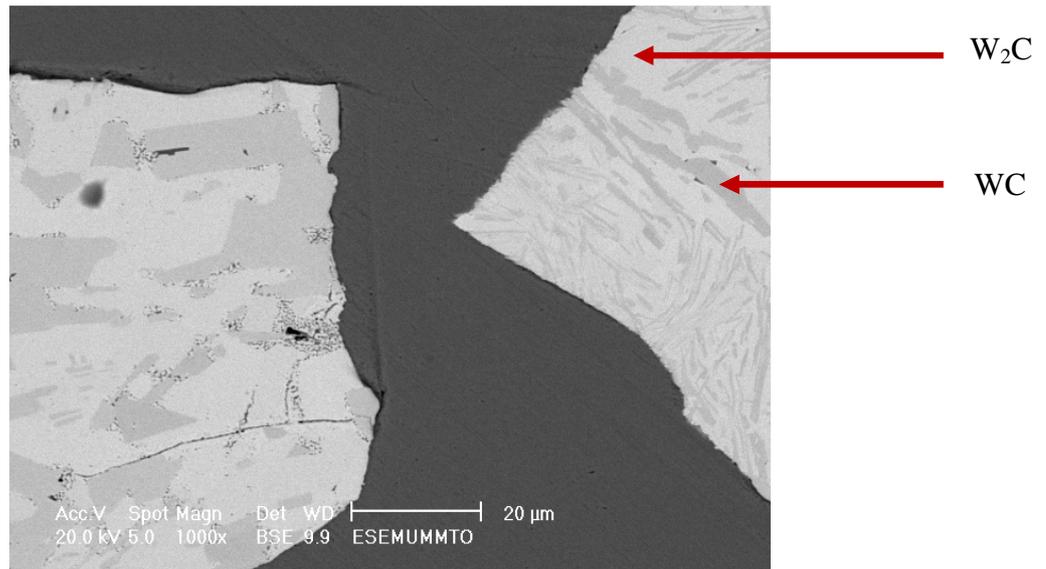


Figure V.4. Hémicarbure et monocarbure de tungstène

L'analyse en électrons rétrodiffusés du composite WC-Cu (figure V.4) montre un contraste chimique au sein d'un même grain de carbure de tungstène. Ceci met en évidence l'hémicarbure W_2C qui est plus riche en tungstène et apparaît en conséquence plus clair que le monocarbure WC . Cette micrographie montre aussi une bonne mouillabilité à l'interface carbure-cuivre.

Dans le but de voir l'influence de la granulométrie sur la microstructure et de réduire la quantité de porosité dans le cermet élaboré par infiltration, la poudre de carbure a été préalablement broyée pendant 50 heures puis tamisée à 50 μm .

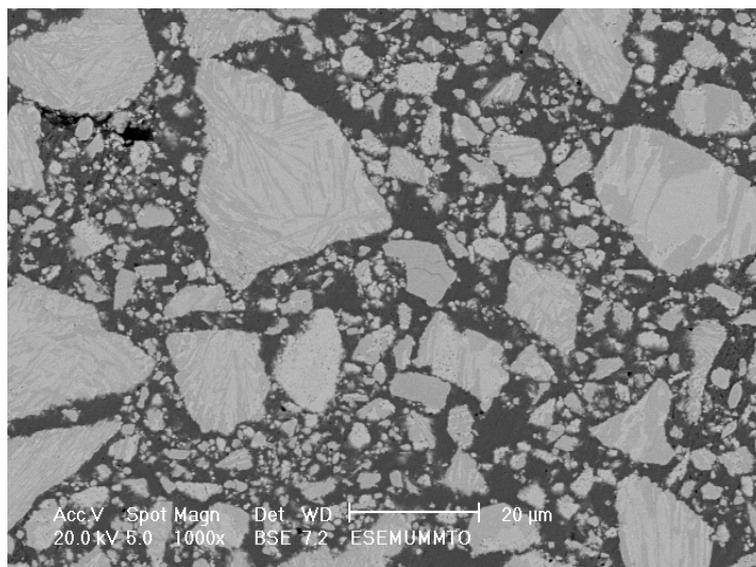


Figure V.5. Micrographie MEB du WC broyé infiltré par le cuivre

L'observation microscopique de l'échantillon de carbure broyé montre un bon mouillage et une meilleure homogénéité de répartition des particules de carbures dans la matrice de cuivre ainsi qu'une faible porosité (figure V.5). La bonne distribution des particules est due à une large répartition granulométrique du renfort après broyage. Les petites particules favorisent une bonne distribution dans la matrice en occupant les espaces entre les grosses particules contrairement à l'échantillon élaboré avec la poudre non broyée qui montre une ségrégation du cuivre et des particules grossières du WC. Des grains de différents diamètres favorisent la densification par un meilleur réarrangement des particules en remplissant les pores au voisinage des gros grains par les plus petits. Ce bon réarrangement minimise la porosité et accélère la densification par les forces capillaires. Une rare porosité est par ailleurs observée essentiellement au voisinage des grosses particules de WC.

Le broyage confère au composite des propriétés mécanique relativement élevées du fait d'une taille nanométrique des domaines cohérents du réseau cristallin et la réduction de la taille des particules. En effet, la relation de Hall-Petch montre l'influence de la taille (d) des cristallites sur les caractéristiques de résistance. La taille nanométrique des cristallites nécessite davantage de contrainte pour assurer des déformations plastiques comme le montre la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$$

Où σ est la caractéristique de résistance, d dimensions moyennes des cristallites, σ_0 est la caractéristique initiale et k une constante.

Le libre parcours moyen de la phase cuivre est plus faible en comparant avec l'infiltré de carbures non broyé où les phases sont clairement séparées. Par conséquent l'épaisseur moyenne de la phase liante entre grains de carbure et dépend à la fois de la teneur en phase liante et de la taille des grains de carbure.[2]

Pour bien vérifier l'influence de la granulométrie du renfort sur l'interdiffusion des éléments pendant l'infiltration des deux échantillons, des profils de concentration, des microanalyses ponctuelles EDS-X et une cartographie X ont été effectués.

V.4.2. Profils de concentration des éléments à l'interface WC/Cu

Dans le but de voir la différence de concentration en éléments constituant l'infiltré, un profil de concentration à travers l'interface WC/Cu de l'infiltré de carbure non broyé a été effectué par EDS-X suivant le segment AB comme le montre la figure V.6.

Les courbes de la figure V.6 révèlent la répartition du Cu (en rouge et violet) et du tungstène (en vert et bleu clair) qui présentent des profils de concentration avec des changements d'allure au niveau de l'interface WC-Cu.

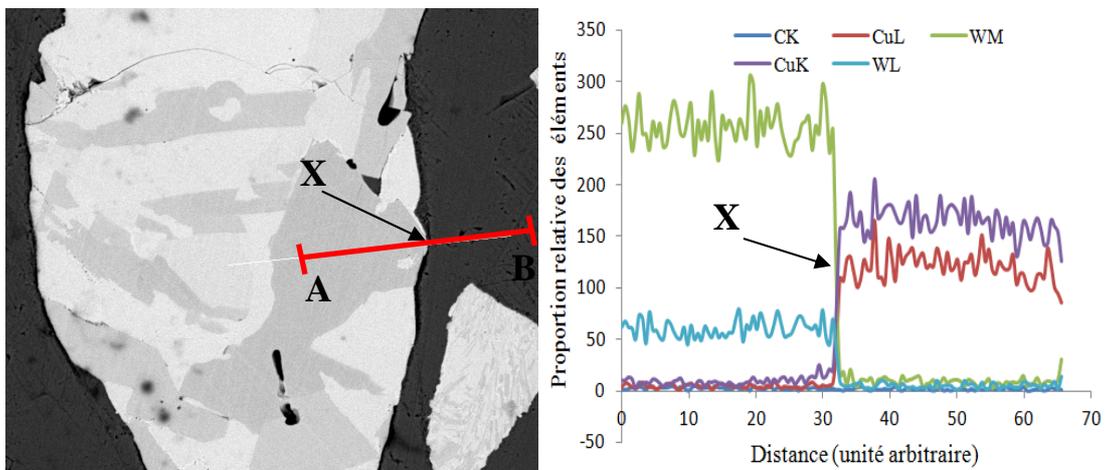


Figure V.6 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface WC-Cu de WC non broyé infiltré par le cuivre

Nous remarquons que la proportion en tungstène est quasiment constante jusqu'à l'interface WC-Cu où elle diminue brusquement. Au même niveau de cette interface, une augmentation brusque de la proportion de cuivre est également observée.

Afin de mieux comprendre le phénomène d'interdiffusion des éléments, un profil de concentration le long d'un segment CD traversant une phase grise d'une particule WC et l'interface WC/Cu de l'infiltré de carbures broyés a été réalisé par EDS-X (figure V.7). On voit que les répartitions de tungstène (en vert) et de cuivre (en rouge et violet) le long du segment présentent des concentrations variables.

Dans un premier temps la proportion en tungstène est quasiment constante jusqu'à l'interface W_2C -WC où elle diminue puis reste uniforme sur la partie sombre de la particule avec une augmentation de la proportion de cuivre. Cette

inhomogénéité de la distribution de tungstène explique l'existence de l'hémicarbure W_2C dans les zones plus claires et le monocarbure WC dans les zones plus sombres au sein du même grain. A un point de l'interface (point Y), les proportions de tungstène et de cuivre s'égalisent. A l'intérieur de la particule, on voit que la proportion de tungstène est importante tandis qu'au niveau de la matrice, cette teneur est très faible.

Dans la matrice on voit une augmentation de la proportion de W avec une diminution de la proportion de Cu, ceci peut être due à la présence de particules WC de très faibles tailles noyées dans la matrice, ce qui est significatif d'une bonne mouillabilité et la bonne répartition des particules WC dans la matrice.

En comparant les changements d'allure des courbes de la proportion en tungstène et en cuivre à travers l'interface particule-matrice dans les deux infiltrés, on remarque que cette proportion est brusque dans le premier infiltré tandis qu'elle est progressive dans le second. Ce qui traduit une meilleure interdiffusion des éléments dans l'infiltré de WC broyé.

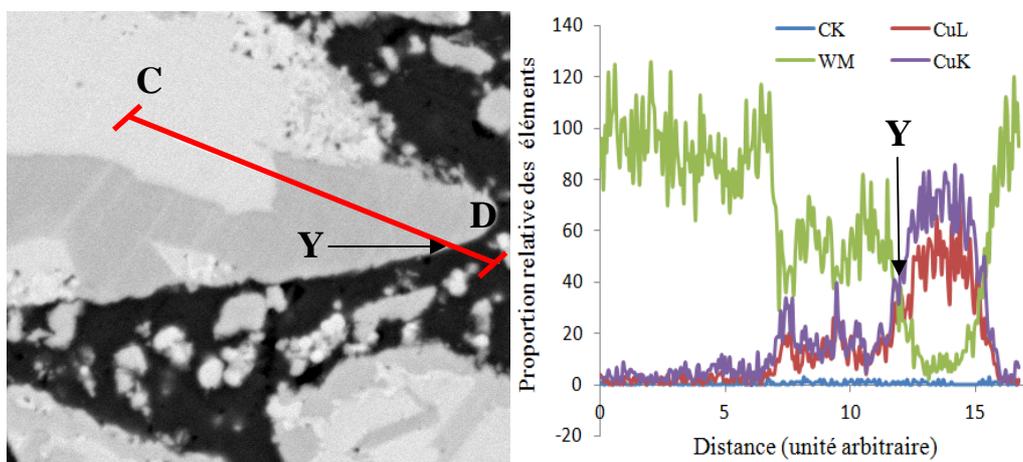


Figure V.7 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface WC-Cu de WC broyé infiltré par le cuivre

V.4.3. Analyses ponctuelles EDS-X

Pour vérifier les résultats obtenus par MEB, des microanalyses EDS-X ont permis d'identifier et de quantifier la composition chimique en des zones de l'échantillon infiltré. La figure V.8 illustre les zones ciblées de la microstructure et

montre les spectres des rayons X caractéristiques. Des analyses effectuées sur des aires rectangulaires montrent la présence du tungstène dans la matrice et du Cu dans les particules (taches sombres dans la particule WC : zone A) respectivement à 24,64 et à 22,84 % (tableau V.1).

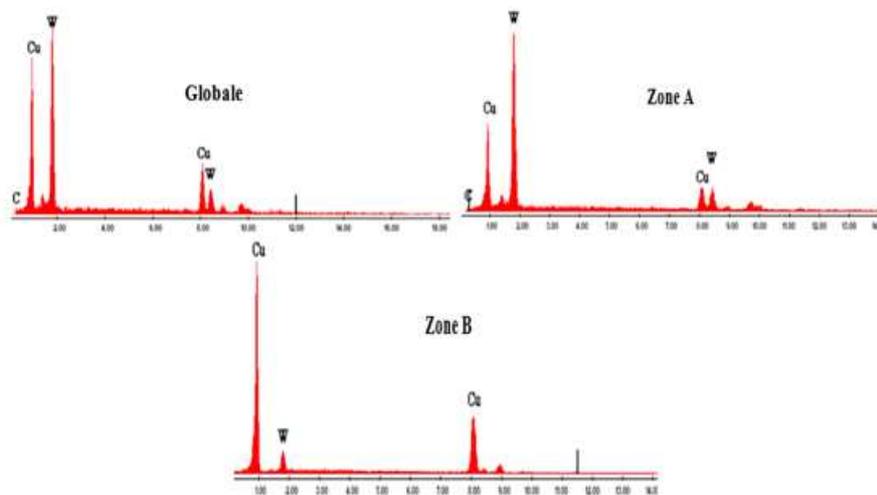
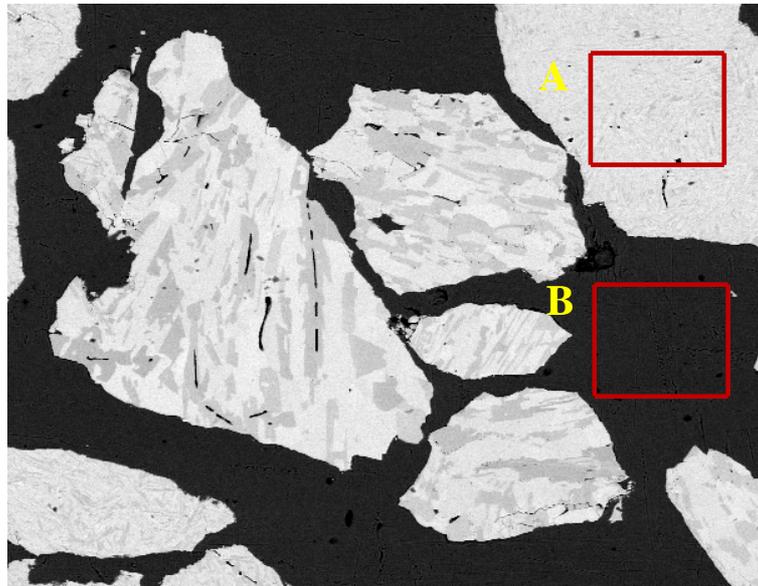


Figure V.8 : Micrographie de l'infiltré WC-Cu (non broyé) et analyses EDS-X

Tableau V.1 Composition chimique des zones analysées de l'infiltré non broyé

Région ciblée	C(%)		Cu(%)		W(%)	
	massique	atomique	massique	atomique	massique	atomique
Globale	3,95	27,36	34,06	44,59	61,99	28,05
A	5,93	39,78	22,84	28,98	71,23	31,24
B			75,36	89,85	24,64	10,15

De même, l'étude des spectres de dispersion en énergie des rayons X caractéristiques de l'infiltré de carbure broyé (figure V.9) montre que le point A de la matrice contient le cuivre en quantité prépondérante (93,43% en masse) et une quantité de tungstène (6,57%). Ce résultat traduit une diffusion de W dans la matrice de Cu.

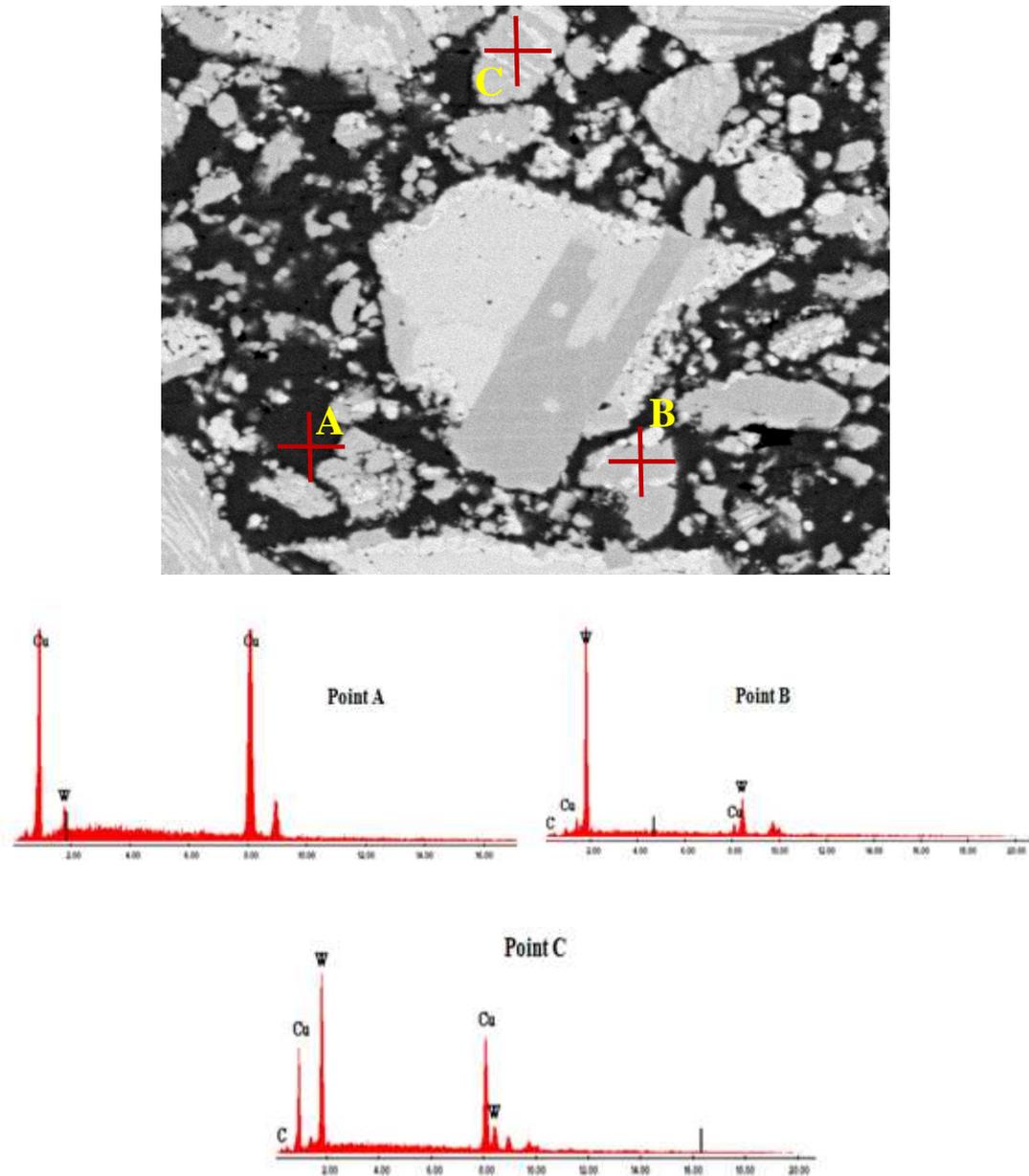


Figure V.9: Micrographie et résultats d'analyse EDS-X de l'infiltré WC-Cu broyé.

L'analyse au point B révèle la présence de grande proportion de tungstène (89,58% en masse), Le cuivre est également présent avec une proportion de 7,02% en masse et 3,40 % de carbone ce qui vérifie la diffusion du cuivre dans le WC.

Au point C, il se trouve que le cuivre est en quantité plus importante (56,65% en masse) que le tungstène (40,78 %) et le carbone (2,57 en masse) dans cette zone qui semble être un micropore dans la particule WC.

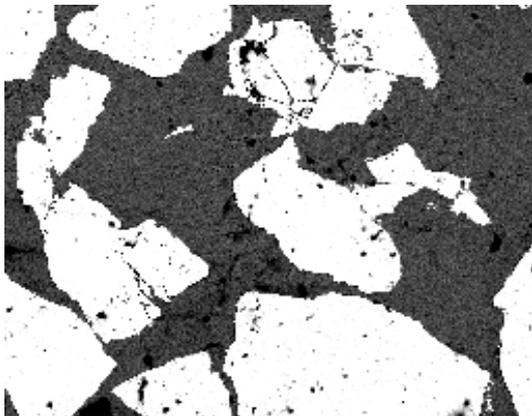
Tableau V.2. Compositions des zones analysées de l'infiltré WC-Cu broyé

Région ciblée	C(%)		Cu(%)		W(%)	
	massique	atomique	massique	atomique	massique	atomique
A			93,43	97,63	6,57	2,37
B	3,40	32,12	7,02	12,55	89,58	55,33
C	2,57	16,11	56,65	67,18	40,78	16,71

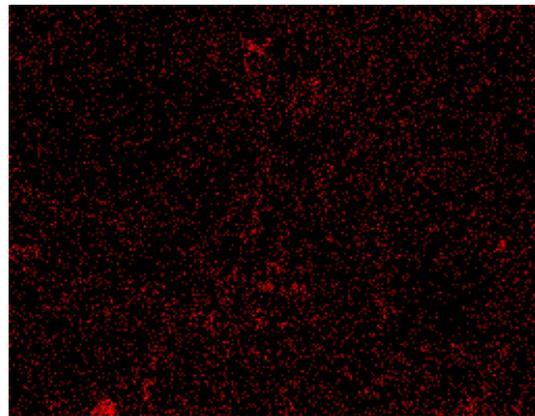
V.4.4. Répartition des éléments (Cartographie-X)

Pour mettre en évidence la répartition des éléments dans les différentes phases du composite WC-Cu élaboré, une cartographie X a été réalisée et représentée sur la figure V.10. Cette figure montre d'abord la micrographie analysée (figure V.10 a). Les différentes phases apparaissent avec un contraste de couleur en fonction des éléments qu'elle contient.

La figure V.10.b montre que le carbone en rouge initialement contenu dans les particules présente une répartition assez homogène. Sur les figures V.10.c et V.10.d,



a) Zone analysée



b) C K

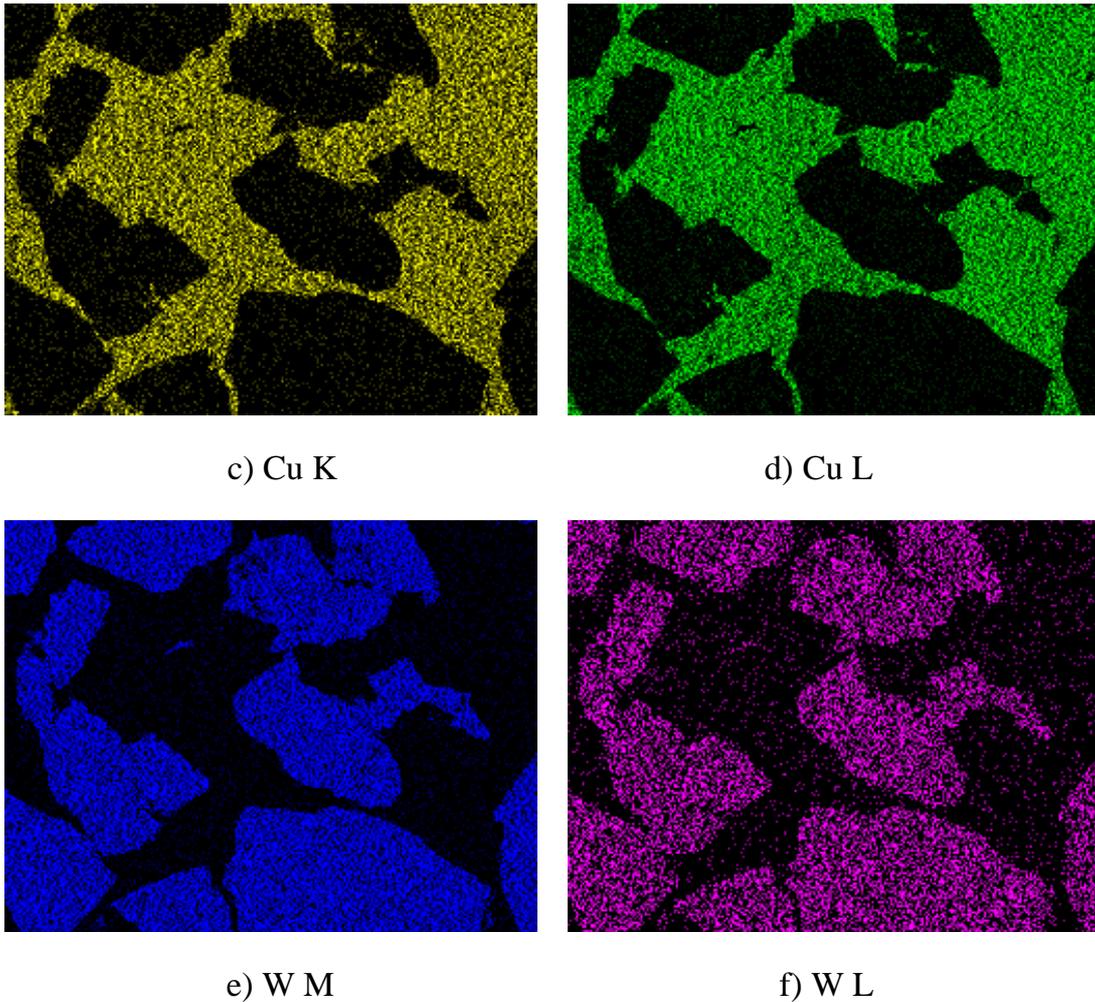


Figure V.10 : Cartographie X de l'infiltré WC-Cu non broyé.

Nous constatons que le cuivre apparaissant respectivement en jaune et vert est concentré au niveau de la matrice et présente d'importantes teneurs au niveau des micropores des particules WC qui apparaissent en noir. Par contre, le tungstène (en bleu et mauve) est essentiellement concentré au niveau des particules WC avec de faibles teneurs au niveau de la matrice de cuivre figure V.10.e et V.10.f.

La figure V.11 représente la zone analysée et les cartographies de répartition des éléments de l'infiltré broyé

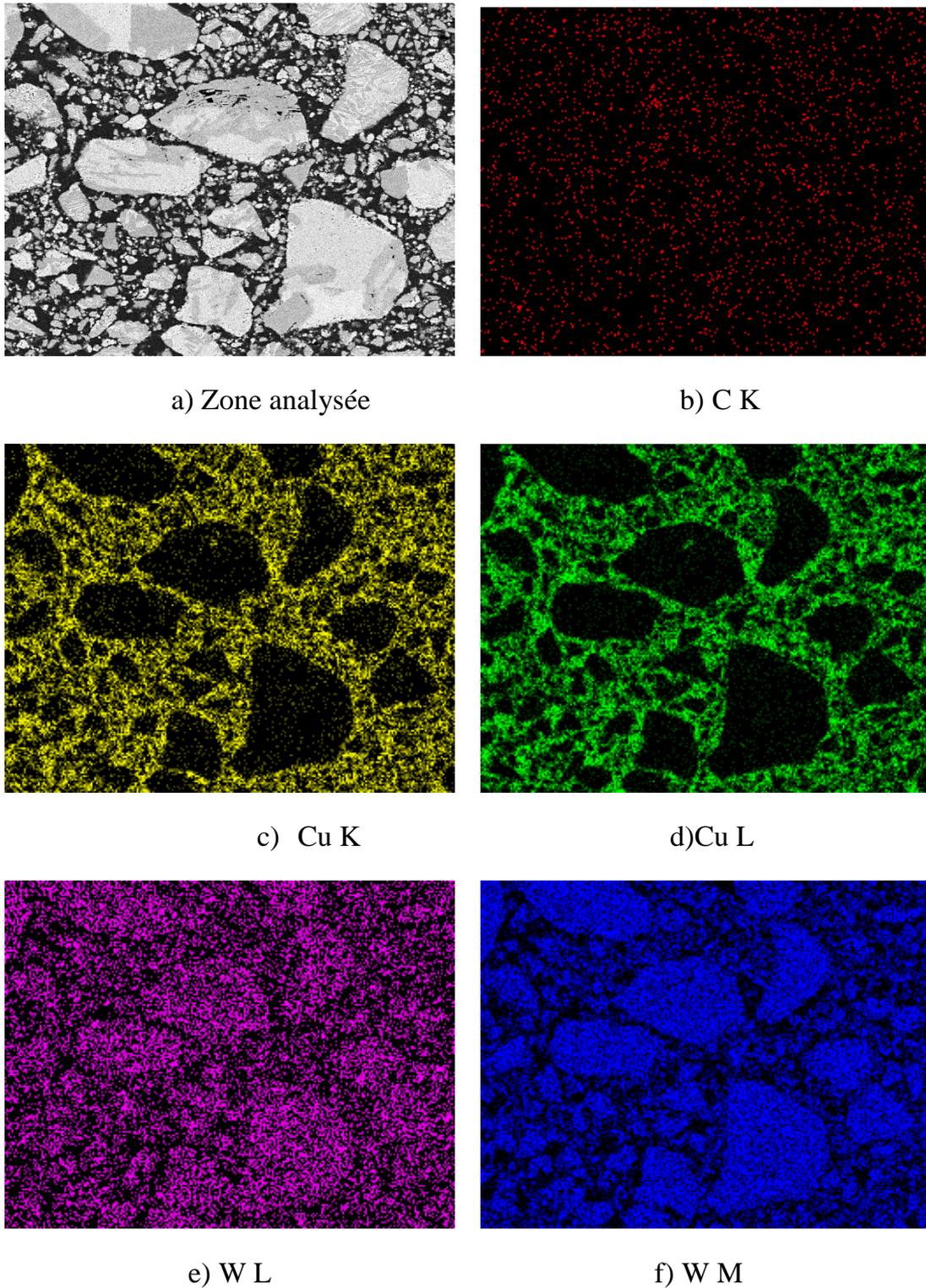


Figure V.11 : Cartographie X de l'infiltré WC-Cu broyé.

Le carbone (en rouge) présente une répartition quasi-homogène dans tout l'échantillon figure V.12.b.

Les figures V.12.c et V.12 .d montrent les plages de la phase liante riches en cuivre apparaissant respectivement en jaune et vert. Par contre les plages occupées par

les carbures apparaissent en noir avec des petits points jaune ou vert indiquant la présence du cuivre dans les micropores des particules de carbure.

Les figures V.12.e et V.12.f mettent en évidence la répartition du tungstène qui apparaît avec les couleurs mauve et bleu sur les plages des carbures. Le tungstène est plus concentré au niveau des particules WC avec une répartition homogène dans la matrice de cuivre.

V.4.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des différentes phases dans le composite élaboré a été réalisée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont superposés et montrés sur la figure V.12 qui met en évidence les raies du monocarbure WC et de l'hémicarbure W_2C ainsi que les raies du tungstène W et du cuivre Cu. Les pics de WC et de W_2C coïncident respectivement avec les raies des fiches JCPDS 25-1047 et 35-0776, et les pics de W et Cu coïncident respectivement avec les raies des fiches JCPDS 004-0806 et JCPDS 004-0836. Les fiches JCPDS correspondantes sont portées en annexe.

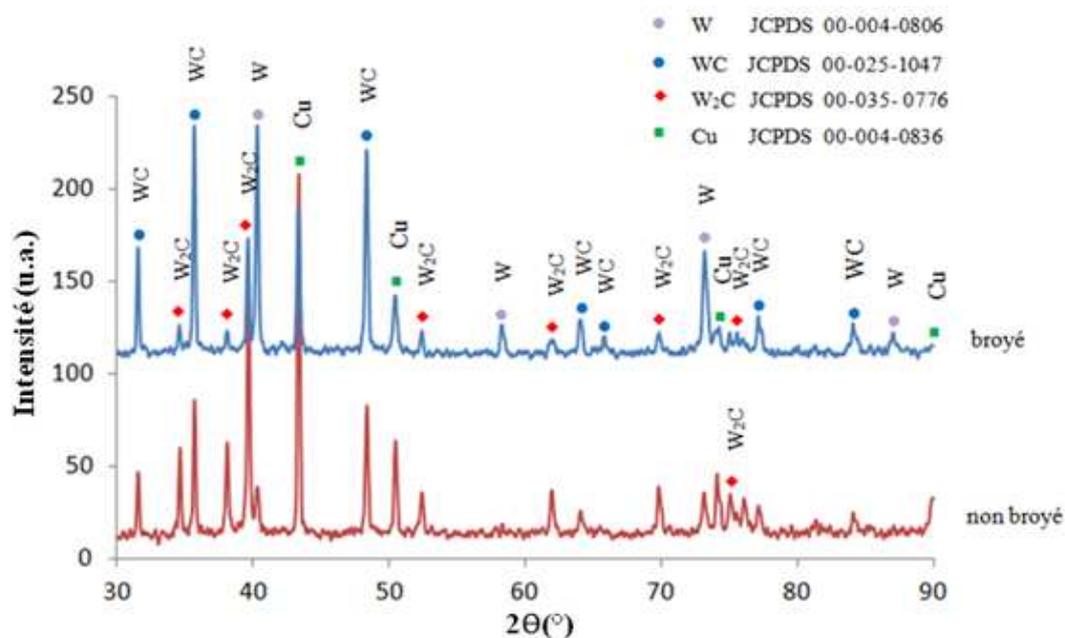


Figure V.12. Diffractogrammes du WC broyé et non broyé infiltrés par le cuivre.

La superposition des diffractogrammes des deux échantillons montre une augmentation de l'intensité des raies du monocarbure WC et du tungstène pur pour le

carbure broyé. Par contre une diminution des raies de l'hémicarbure W_2C a été enregistrée par rapport au carbure non broyé. La formation de W pur est due probablement à la décomposition de W_2C sous l'effet de l'énergie du broyage. Les atomes du W diffusent en plus grande quantité dans la matrice au cours du traitement thermique.

Cette analyse nous montre également que l'intensité de la raie du cuivre est relativement plus faible ce qui témoigne de la présence d'une quantité plus faible de cuivre dans le composite contenant le carbure broyé. Ceci s'explique par une plus grande porosité dans l'échantillon non broyé par rapport à l'échantillon broyé où la compacité est relativement plus grande en raison d'une large répartition granulométrique. Par conséquent la quantité de cuivre infiltrant la porosité est plus faible dans le cas de la poudre broyée.

V.4.6. Essai de microdureté et dureté

Dans le but d'estimer l'effet de cette interdiffusion des éléments sur la dureté des phases, des micro-indentations ont été effectuées sur l'infiltré du carbure broyé. La diffusion d'une grande quantité de W semble être la cause de la dureté élevée (114HV_{0,2}) de la phase liante, avec une dureté importante des carbures de tungstène dont la valeur moyenne est de 2218 HV_{0,2}.

La répartition granulométrique de la poudre de carbure impose la quantité de phase liquide qui influe sur la résistance du matériau [24]. En effet l'infiltré broyé présente une grande dureté (280,33 HV) par rapport à l'infiltré non broyé qui présente une dureté de 178,27 HV.

A travers ce chapitre nous avons montré qu'il est tout à fait possible d'élaborer un matériau composite par infiltration de la poudre de carbure par un liant métallique. La qualité du matériau infiltré dépend de la répartition granulométrique de la poudre de carbure.

Chapitre VI : Elaboration du composite à matrice de cuivre et renforts WC par frittage

VI.1. Introduction

Ce chapitre regroupe les résultats portant sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale d'un composite à matrice de cuivre et particules WC et l'influence du cobroyage, de la granulométrie et de l'ajout du nickel sur le frittage de ce composite.

VI.2. Influence de la granulométrie sur le frittage du composite WC-20%Cu

Le broyage mécanique est un procédé qui permet de réduire la taille des particules des poudres par fragmentation due à l'accumulation des déformations plastiques dans les particules. La formation de fines particules a été mise en évidence par la mesure de la répartition granulométrique de la poudre WC broyée et non broyée. Les figures V.1.b et V.3.b montrent que la taille des particules se réduit jusqu'à une valeur voisine de $1\mu\text{m}$ au bout de 50 heures de broyage.

Les mélanges de poudres à 20% en masse de cuivre et 80% de WC ont été réalisés avec de différentes granulométries de la poudre de WC afin d'étudier l'influence de la granulométrie sur le frittage des composites WC-Cu. La première est la poudre initiale de WC (non broyée), la seconde est celle de granulométrie comprise entre 50 et $80\mu\text{m}$ et la troisième de granulométrie inférieure à $50\mu\text{m}$ (broyée 50h). Le tableau VI.1 montre les différents échantillons étudiés et obtenus par compression uniaxiale de 452 MPa après homogénéisation des mélanges pendant 20 minutes. Le frittage est effectué dans le four tubulaire à 1120°C (chapitre IV).

Tableau VI.1 Echantillons étudiés

Désignation	Composition	Poudre de WC	Temp. Frittage ($^\circ\text{C}$)
C1	WC + 20%Cu	Initial	1120
C2		$50 < D_{\text{WC}} < 80 \mu\text{m}$ Non broyé	
C3		$D_{\text{WC}} < 50 \mu\text{m}$ broyé 50 heures	

VI.2.1. Composite C1

Le composite C1 a été élaboré avec la poudre WC non broyée mélangée à 20% Cu et fritté à 1120°C sous atmosphère d'argon pendant une heure. A l'issue du frittage, l'échantillon a subi un léger retrait. Après polissage il a été examiné au microscope électronique à balayage.

Sa micrographie en électrons rétrodiffusés (fig. VI.1), permettant de distinguer les phases par contraste chimique, montre de grosses particules WC (en clair) incrustées dans la matrice de cuivre (zones sombres) et une rare porosité en noir. A l'intérieur des particules WC apparaissent des points sombres qui semblent être du cuivre et des fissurations remplies du cuivre. En effet les grosses particules de carbures montrent des micropores internes.

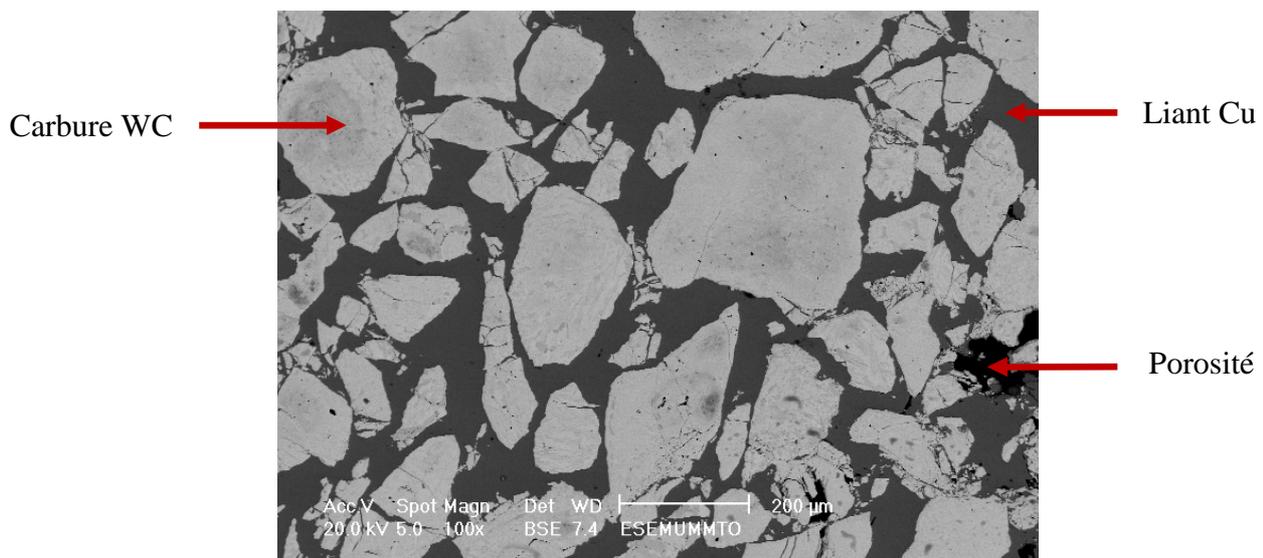


Figure VI.1 : Micrographie MEB de l'échantillon C1

VI.2.2. Composite C2

Le renfort utilisé pour élaborer le composite C2 est la poudre de WC obtenue après tamisage de la poudre initiale avec des tamis de la taille des mailles 80 et 50µm pour garder des particules de tailles qui sont comprises entre 50 et 80 µm. La figure VI.2.a est une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires montrant l'aspect polyédrique et facetté des particules WC tamisé. Cette poudre présente une répartition granulométrique monomodale de taille 92,09µm en raison des tailles allongées des particules WC. La courbe du volume

cumulé montre que La moitié du volume de la poudre est constitué des particules de tailles inférieures à $90\mu\text{m}$. (figure VI.2.b)

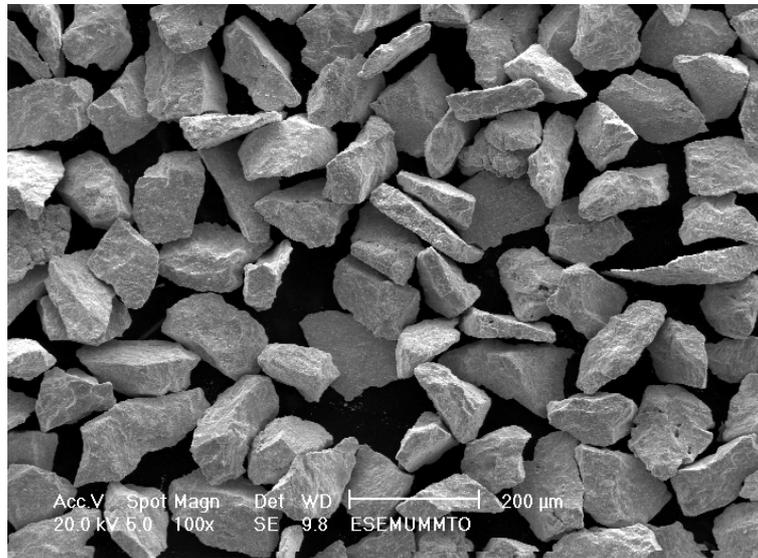


Figure VI.2.a Aspect des particules de la poudre tamisée

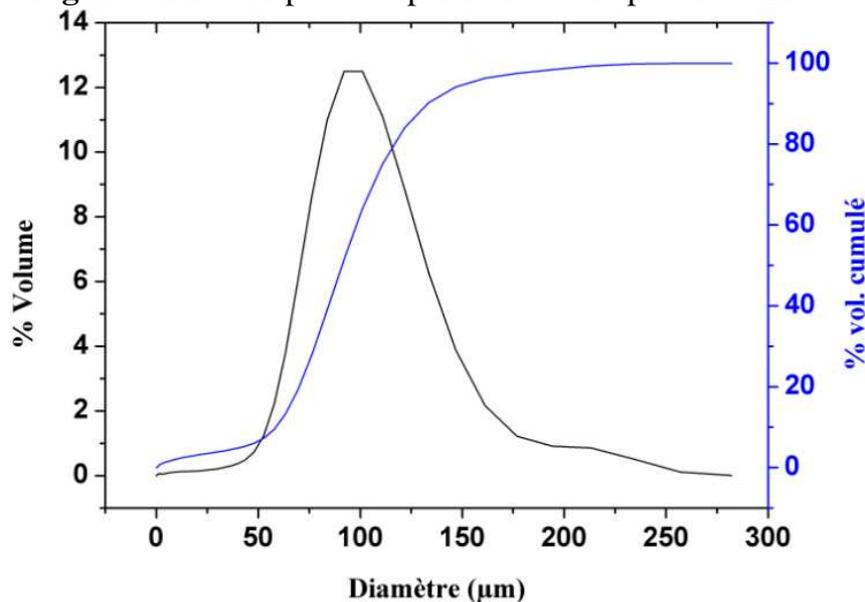


Figure VI.2.b : Courbe de répartition granulométrique de la poudre WC après tamisage

L'échantillon C2 est fritté à 1120°C puis examiné au microscope électronique à balayage (MEB). L'observation a été effectuée en mode d'électrons secondaires permettant de montrer le relief de la surface examinée. La micrographie du fritté est représentée sur la figure VI.3.

Cette figure montre les particules WC (en clair) réparties dans une matrice de cuivre (en sombre) et une importante porosité (en noir). A l'intérieur des particules WC apparaissent des zones filamenteires relativement sombres traversant les particules. Elles semblent être des fissures remplies de cuivre. En effet, les particules de WC en contact entre elles se fissurent sous l'action de la compaction initiale. La mauvaise densification de l'échantillon est due à la répartition granulométrique monomodale de la poudre WC.

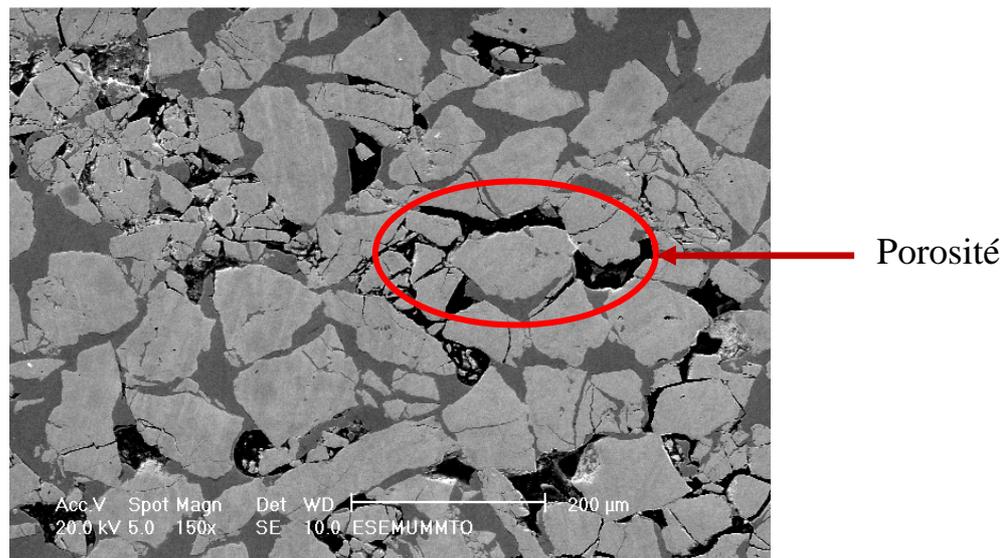


Figure VI.3 : Micrographie MEB de l'échantillon C2

Les microanalyses par dispersion d'énergie EDS-X montrent que le cuivre diffuse bien dans certaines zones des particules de WC où on le retrouve avec un pourcentage massique proche de 20,5 % (point C) (figure VI.4) contrairement à certaines zones, restées impénétrables au cuivre (point A). Ceci montre une inhomogénéité de la diffusion au niveau des particules dont le contact avec le cuivre est insuffisant en raison de la porosité et les particules WC qui sont collées les unes aux autres empêchant ainsi l'écoulement du cuivre à l'interface. La dissolution du tungstène dans la matrice reste cependant assez faible (point B : 5,48 %). Le tableau VI.2 regroupe les résultats d'analyses ponctuelles effectuées sur le composite C2.

Des tests de microdureté ont été menés sur cet échantillon dans le but de déterminer la dureté des phases en présence. Les indentations Vickers ont révélé une dureté de 2358 HV_{0,2} pour les carbures WC tandis que pour la matrice de cuivre, la valeur moyenne mesurée est de 145 HV_{0,2}.

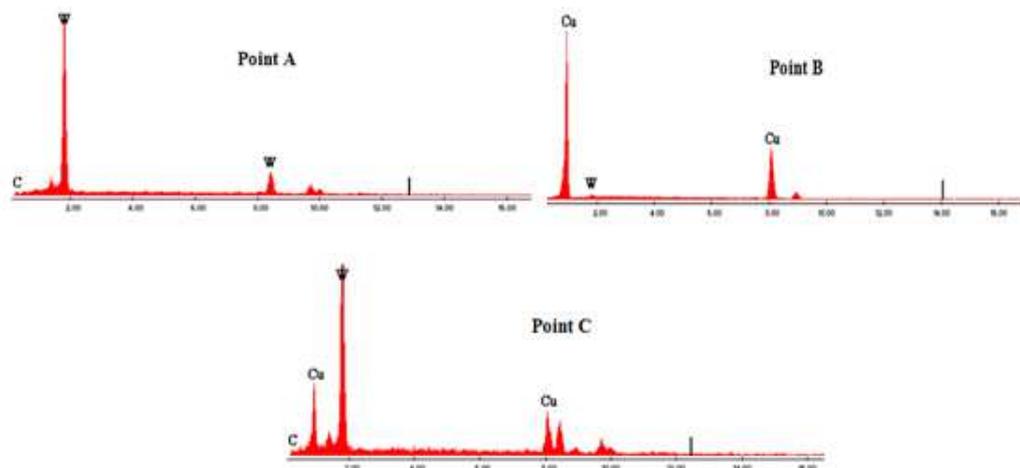
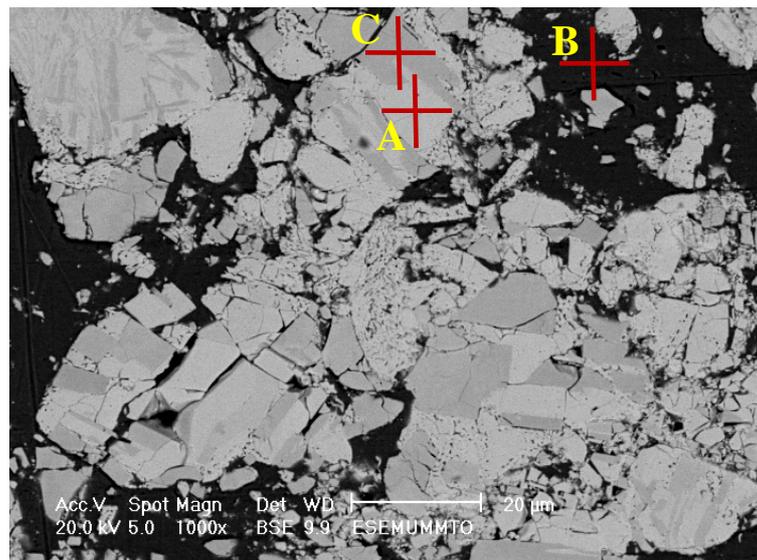


Figure VI.4: Micrographie et résultats d'analyse EDS-X de l'échantillon C2.

Tableau VI.2. Compositions des zones analysées sur l'échantillon C2

Zone ciblée	C(%)		Cu(%)		W(%)	
	massique	atomique	massique	atomique	massique	atomique
Globale	4,59	30,32	34,81	43,50	60,61	26,18
A	4,87	43,94			95,13	56,06
B			94,52	98,03	5,48	1,97
C	3,15	26,19	20,49	32,26	76,37	41,55

VI.2.3. Composite C3

L'échantillon C3 de même composition a été élaboré dans des conditions similaires aux précédentes, mais avec une poudre de WC broyée, de granulométrie inférieure à 50 μ m.

Après le broyage, la poudre WC a subi des diminutions de la taille des particules. Le broyage provoque les fractures successives qui s'initient à partir des micropores et traversent entièrement les particules qui se fragmentent.

La figure VI.5 illustre la micrographie de l'échantillon C3 en mode d'électrons rétrodiffusés montrant une meilleure homogénéité de répartition des particules de carbures dans la matrice en raison de leur finesse. Les fines particules sont réparties dans le volume laissé entre les particules relativement plus grosses. Les particules WC (phase claire) présentent des points sombres, correspondant à du cuivre aspiré par les micropores et une fine porosité répartie dans la matrice.

D'un autre côté, les particules WC sont collées les unes aux autres dans certaines zones en formant des agglomérats qui engendrent une certaine porosité. En effet, les tests de dureté effectués sur l'échantillon C3 donnent la valeur moyenne de 165 HV.

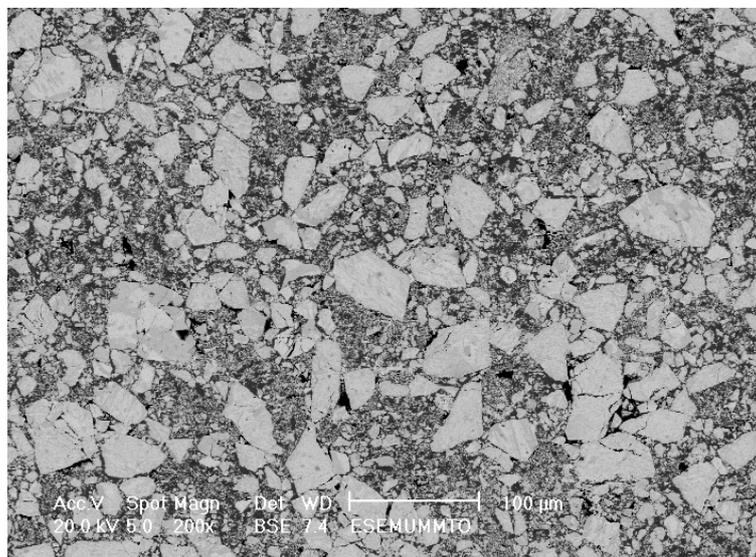


Figure VI.5: Micrographie MEB de l'échantillon C3

VI.2.3.1 Analyses EDS-X

Le fritté est soumis à des analyses EDS-X sur les différentes phases afin de mettre en évidence l'interdiffusion éventuelle des éléments. Les points d'analyses sont

indiqués sur les micrographies des figures VI.6 et VI.7 représentant deux différentes zones de l'échantillon C3. Les résultats d'analyses sont portés dans les tableaux VI.3 et VI.4.

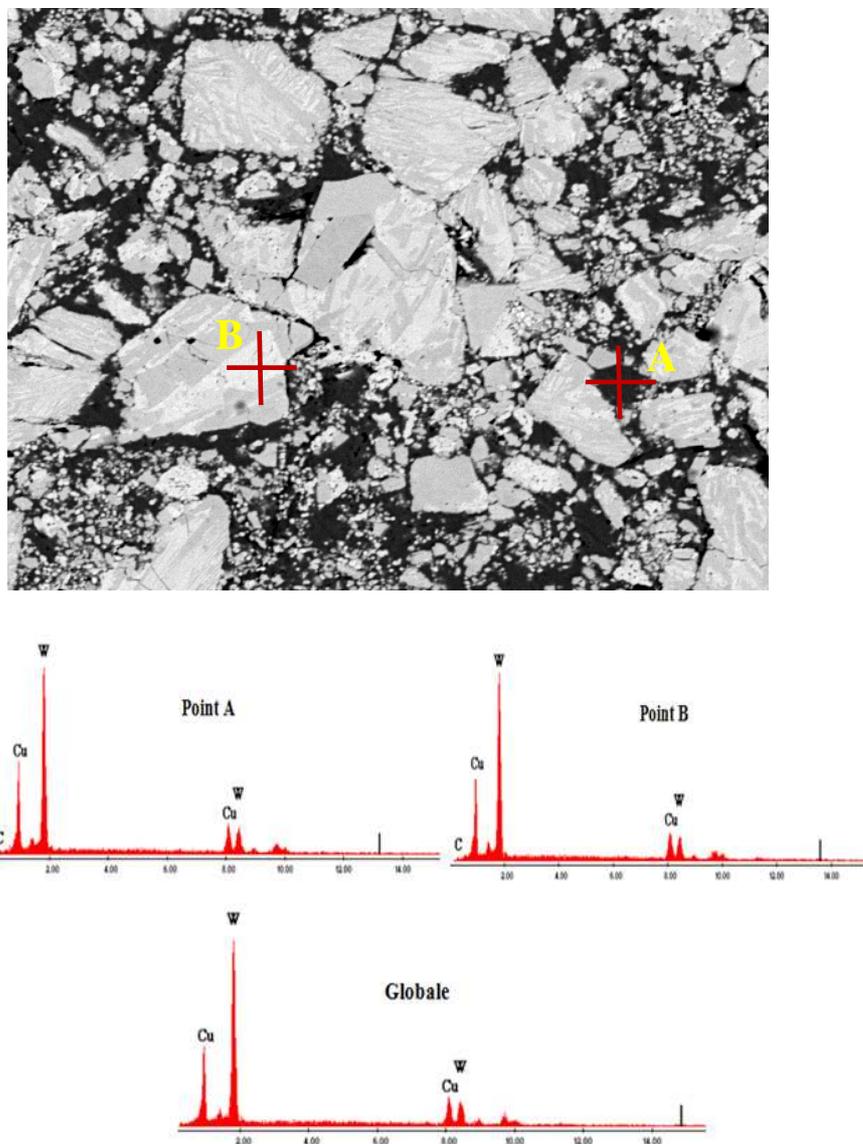


Figure VI.6 : Micrographie et résultats d'analyse EDS-X de l'échantillon C3 (zone I)

Tableau VI. 3. Compositions des zones analysées de l'échantillon C 3 (zone I)

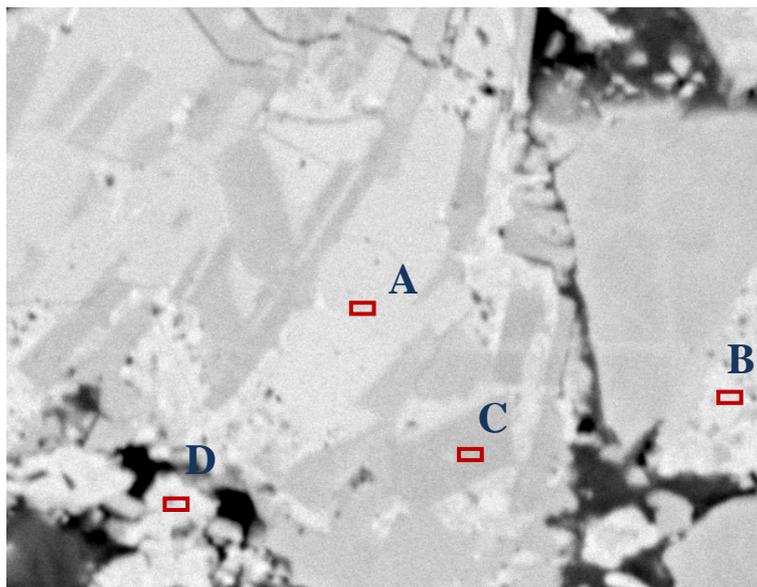
Zone ciblée	C(%)		Cu(%)		W(%)	
	massique	atomique	massique	atomique	massique	atomique
Globale			23,87	47,57	76,13	52,43
A	5,93	39,24	24,59	30,74	69,48	30,02
B	5,43	37,30	23,91	31,03	70,65	31,68

L'étude des spectres de dispersion en énergie des rayons X caractéristiques (fig VI.6) montre que le point A de la matrice contient du cuivre (24,59% en masse) et des quantités du W (69,48%) et C (5,93%). Ce résultat traduit la présence du carbone et du tungstène dans la matrice de cuivre. Ceci est dû à une dissolution partielle du tungstène et du carbone dans la phase liquide au cours du frittage. De plus, les fines particules noyées dans le cuivre sont souvent incluses dans le volume d'analyse.

Le point B, situé dans une particule (phase dure), contient du tungstène en forte quantité (70,65 % en masse) et du carbone (5,43%) ainsi qu'un pourcentage assez important de Cu (23,91%). Cette zone contient un micropore rempli de cuivre suite à une aspiration capillaire du cuivre en fusion lors du frittage en phase liquide.

De plus la quantité du tungstène qui diffuse dans le cuivre est beaucoup plus importante que dans le cas de la poudre non broyée (composite C1). La finesse de la poudre de départ a facilité la dissolution du tungstène dans le liquide. En effet, la thermodynamique prévoit une dissolution des particules relativement fines et leur précipitation sur les plus grosses.

Dans une zone II de l'échantillon C3, des points d'analyse A, B, C et D sont choisis sur des particules de différentes tailles comme le montre la micrographie de la figure VI.7. Les résultats de la figure VI.7 révèlent une certaine homogénéité de répartition du cuivre aux différents points dont les concentrations sont regroupées dans le tableau VI.4.



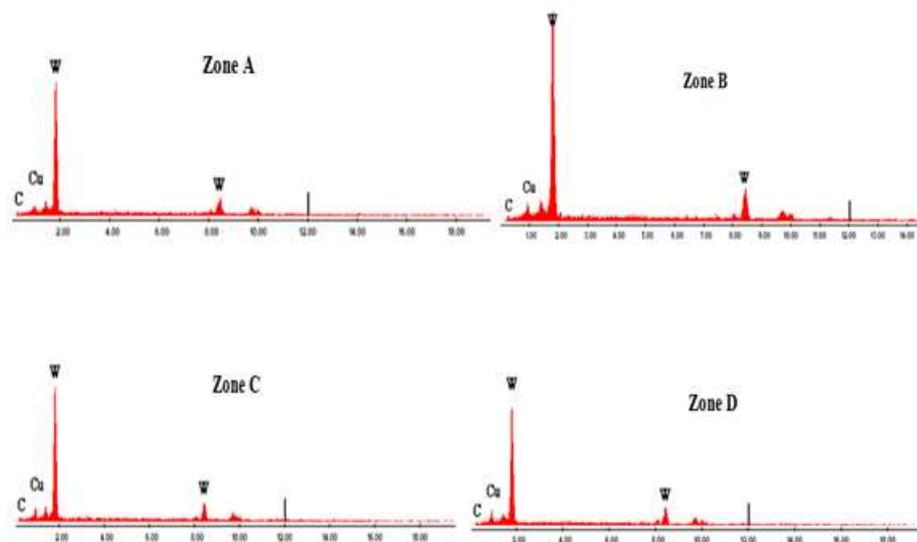


Figure VI.7 : Microanalyses de l'échantillon C3 (zone II)

Tableau VI.4. Compositions des points analysés de l'échantillon C3 (zone II)

Zone ciblée	C (%)		Cu (%)		W (%)	
	massique	atomique	massique	atomique	massique	atomique
A	5,66	44,39	7,45	11,06	86,89	44,55
B	4,91	41,06	6,78	10,71	88,31	48,23
C	4,58	39,13	7,17	11,59	88,25	49,28
D	5,13	41,84	7,59	11,70	87,27	46,46

VI.3.2.2. Analyse de l'interface WC/Cu

Pour étudier la répartition des éléments au niveau de l'interface WC/Cu des profils de concentration sont déterminés par analyses EDS-X suivant des lignes traversant ces interfaces. La figure VI.8 montre la ligne EF traversant l'interface au point Z. Les profils de concentrations le long de cette droite sont représentés pour le cuivre, le tungstène et le carbone.

Les courbes montrent une forte proportion du tungstène et une faible quantité en cuivre dans la particule. Au niveau de l'interface (point Z) nous remarquons une légère inclinaison de la courbe de représentant la proportion de tungstène, ce qui est dû à la dissolution en faible quantité du tungstène dans la phase liante. Le profil montre que le tungstène existe dans la phase liante au voisinage de l'interface et diminue progressivement à mesure qu'on s'éloigne de l'interface vers la phase liante.

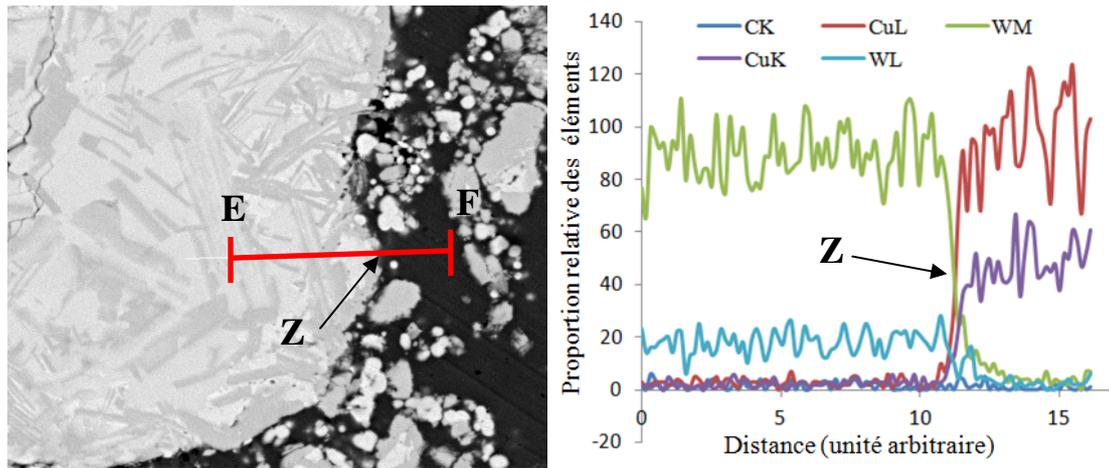
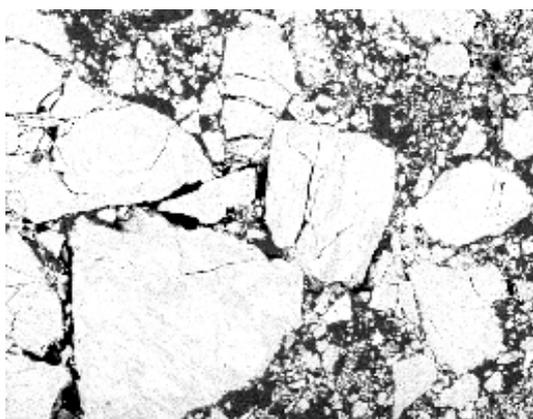


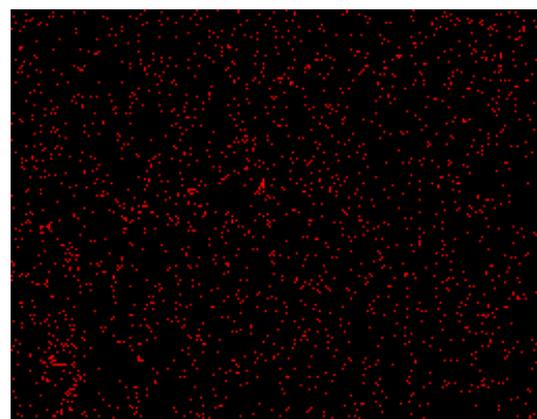
Figure VI.8 : Profils de concentrations des éléments à travers l'interface WC- Cu de l'échantillon C3

VI.2.3.3 Cartographie X

Une cartographie X est effectuée sur la surface observée au MEB. Ceci permet de montrer la répartition des éléments sur les différentes phases de la structure. La figure VI.9 révèle cette répartition. Nous observons une répartition du tungstène principalement sur les particules de WC (fig. VI.9 e et f). Par contre le cuivre est présent en forte proportion dans la phase liante et se retrouve en des zones ponctuelles au sein des particules de WC ce qui confirme une aspiration de la phase liquide dans les micropores existants dans les particules de carbure.



a) Zone analysée



b) C K

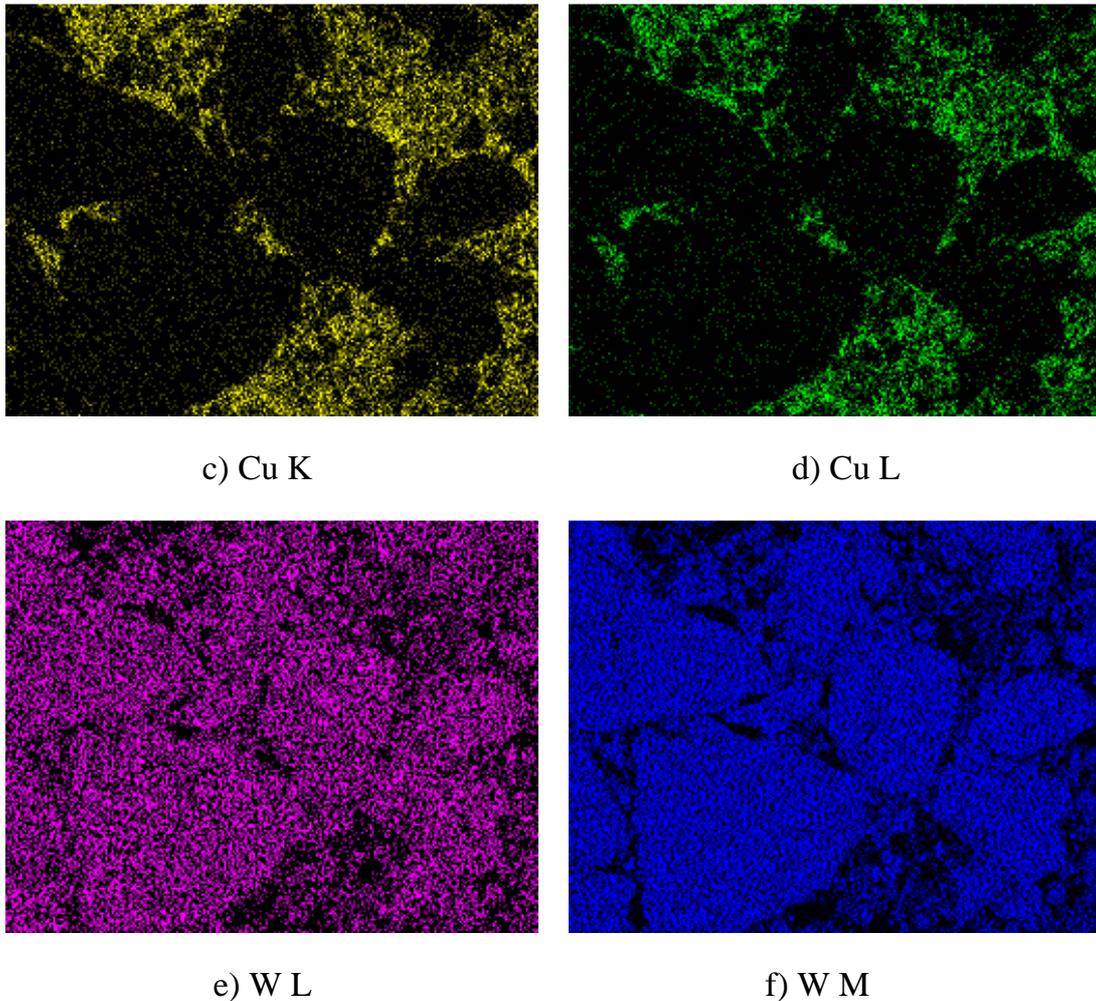


Figure VI.9 : Cartographie X de l'échantillon C 3.

VI.3 Influence du cobroyage sur le frittage du composite WC-20%Cu

Le broyage à haute énergie de la poudre WC réduit la taille des particules et par conséquent la quantité de microporosité. Ensuite, un cobroyage de la poudre obtenue avec du cuivre pur permet un enrobage des particules WC et par conséquent une bonne répartition du liant et une meilleure densification après frittage.

Une poudre de WC a été broyée pendant 50 heures puis mélangée à la poudre de cuivre pur pour subir un cobroyage pendant 2 et 4h dans les mêmes conditions expérimentales. Le tableau VI.5 donne les échantillons traités. Les mélanges sont ensuite comprimés à 452 MPa et frittés à 1130°C sous atmosphère d'argon pendant une heure.

Tableau VI.5 : Echantillons cobroyés

Désignation	Composition	Durée de broyage de WC (h)	Durée du cobroyage (h)	Température de frittage (°C)
C4	80% WC+20% Cu	50	2	1130
C5			4	

VI.3.1 Echantillon C4

L'opération de cobroyage assure un recouvrement des particules de WC par le cuivre et pendant la compression les particules de WC sont séparées par un film de cuivre qui assure une meilleure densification à froid. L'observation au microscope électronique en modes d'électrons rétrodiffusés met en évidence un enrobage des petites particules (figure VI.10).

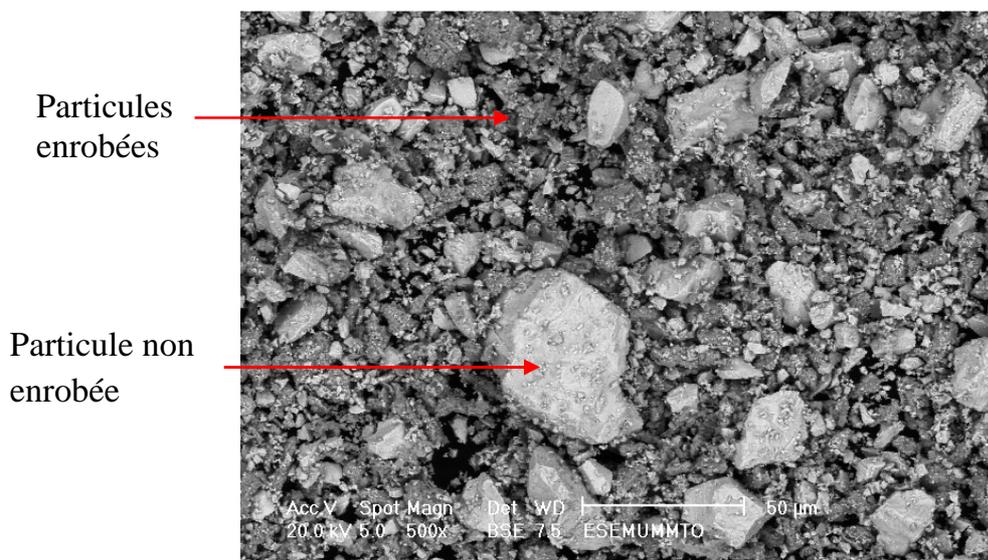


Figure VI.10: Micrographie du mélange WC-20% Cu cobroyé 2h.

L'observation au microscope électronique en mode électrons secondaires de l'échantillon C4 (Fig VI.11) montre des ramifications de cuivre (phase sombre) au sein des particules WC (phase claire). Une porosité isolée entre les particules de carbure apparaît en noir sur la micrographie. Les pores semblent se concentrer au voisinage des particules relativement grosses.

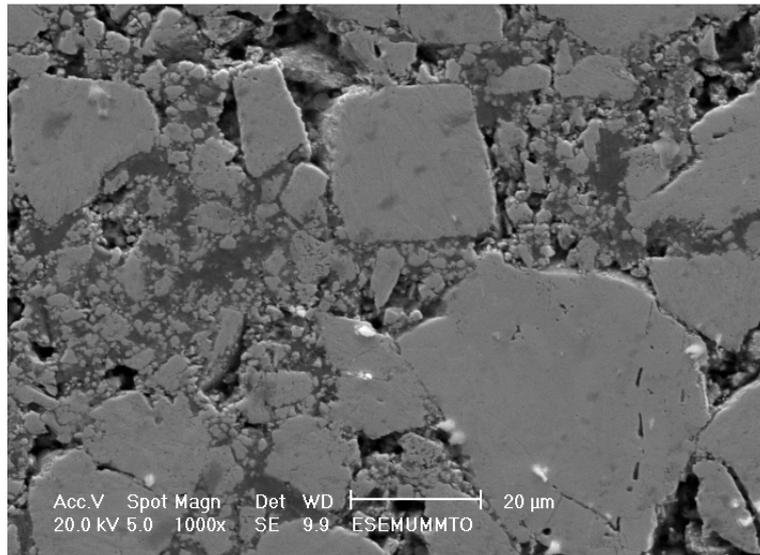
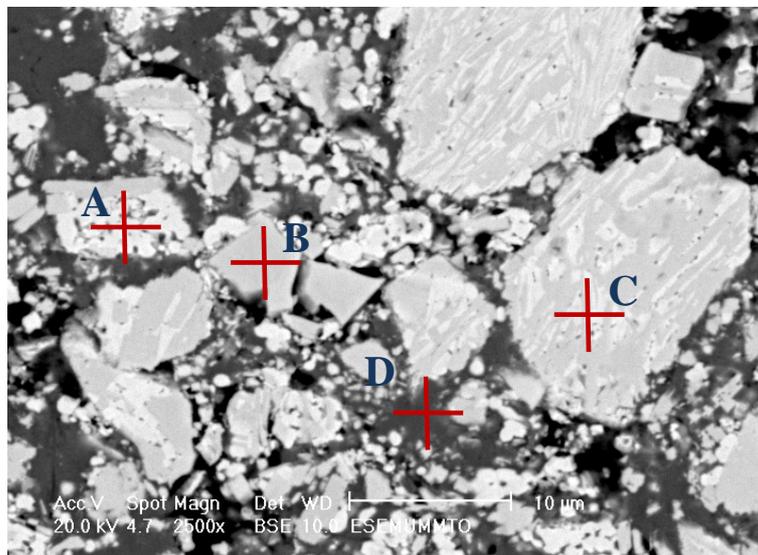


Figure VI.11: Micrographie de l'échantillon C4

Des microanalyses EDS-X ont permis d'identifier et de quantifier la composition chimique en quelques points de l'échantillon. La figure VI.12 regroupe la micrographie et les résultats d'analyse.

La répartition du cuivre dans l'échantillon est homogène puisque son pourcentage dans les différents points analysés varie entre 19,75 et 21,35 %.



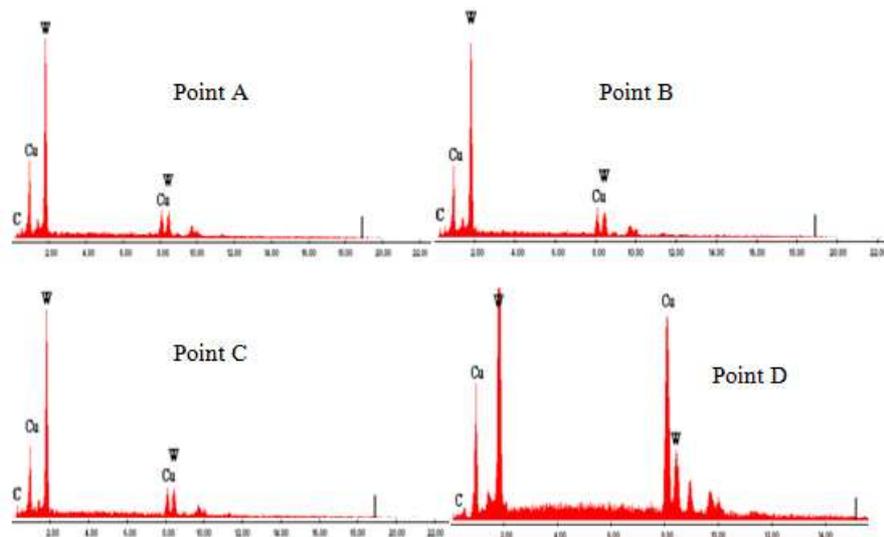


Figure VI.12 : Micrographie de l'échantillon C4 et microanalyses EDS-X

Tableau VI.6. Compositions des zones analysées de l'échantillon C4

Zone ciblée	C(%)		Cu(%)		W(%)	
	massique	atomique	massique	atomique	massique	atomique
A	4,01	31,01	21,34	31,23	74,66	37,76
B	7,68	47,55	19,75	23,11	72,57	29,35
C	4,41	33,28	20,96	29,92	74,63	36,81
D	1,80	12,55	49,76	65,44	48,44	22,02

La figure VI.13 montre la cartographie X de l'échantillon C4 qui met en évidence la répartition des éléments dans les différentes phases. Cette figure nous permet, grâce au contraste de couleurs, de situer les éléments du mélange dans les différentes phases observées sur la micrographie. La cartographie confirme l'effet du cobroyage sur la distribution et la forme des particules qui sont plus ou moins sphériques.

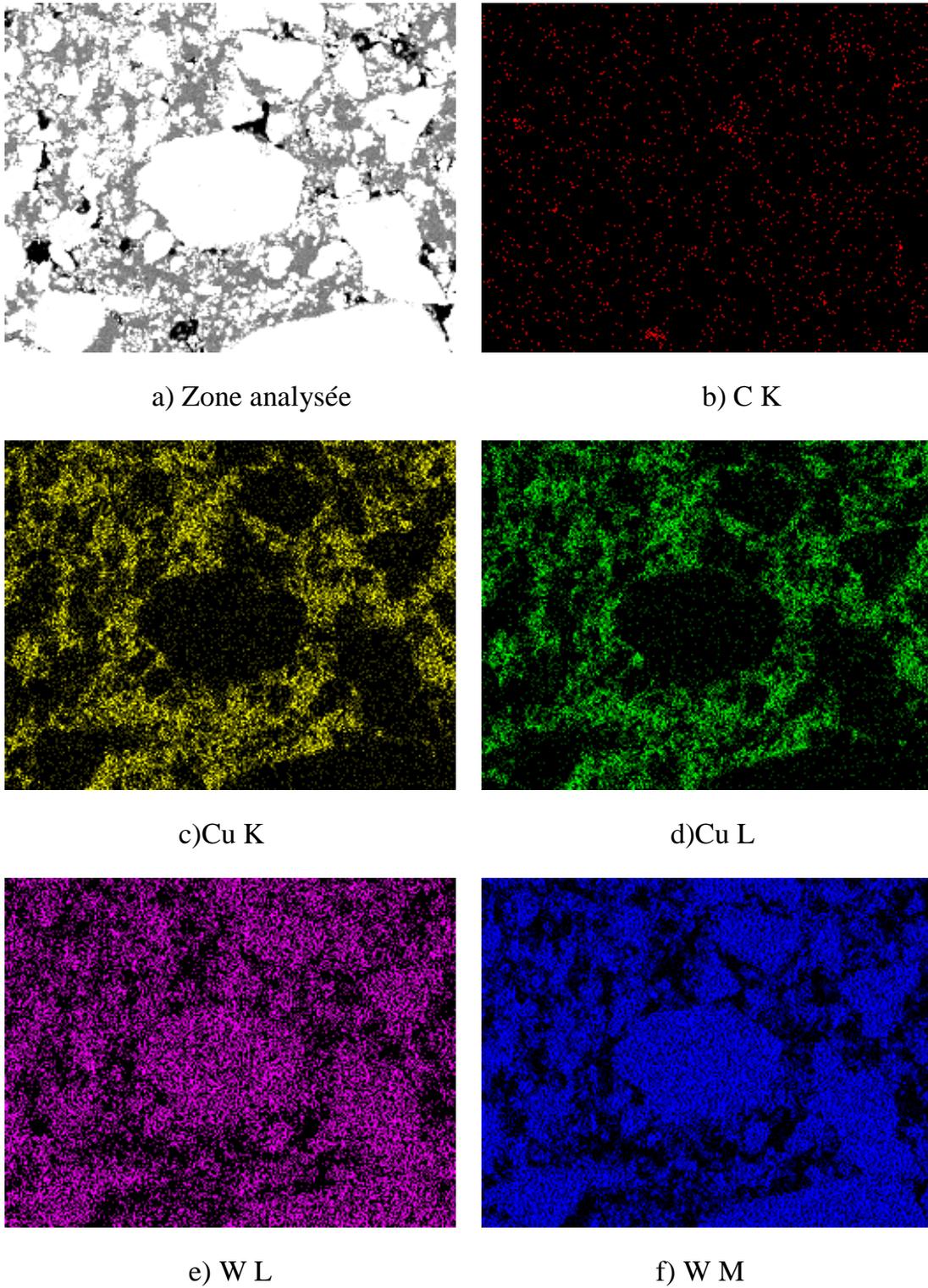


Figure VI.13 : Cartographie X de l'échantillon C 4.

VI.3.2 Echantillon C5.

L'examen microstructural de l'échantillon C5 (fig VI.14) met en évidence la bonne distribution des particules dans la matrice et une tendance à la sphérisation surtout des particules de faible taille. Les micropores sur les particules sont entièrement remplis de cuivre par aspiration capillaire. A l'interface WC-Cu prévaut une continuité de matière. Ce qui montre que les particules sont bien enrobées et mouillées par le cuivre en fusion pendant le frittage. La sphérisation des bords vifs des petites particules s'explique par un mécanisme de dissolution précipitation favorisé par la durée de cobroyage élevée.

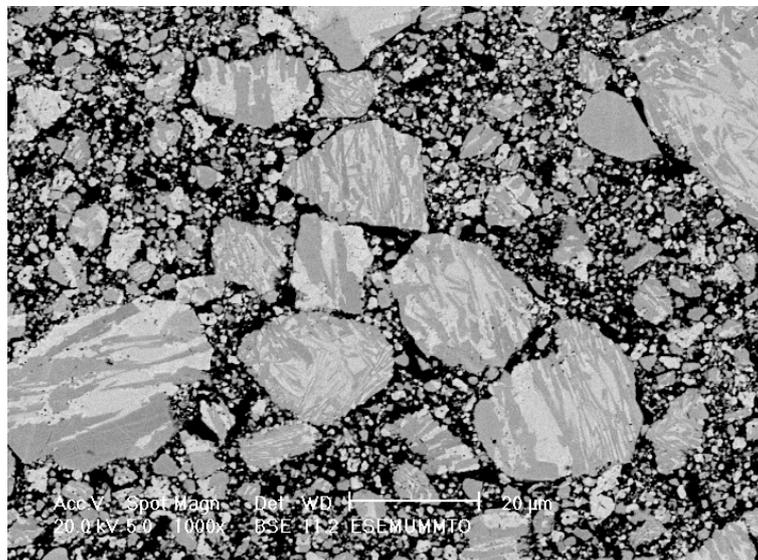


Figure VI.14 : Micrographie de l'échantillon C5

Les microanalyses par dispersion d'énergie EDS-X ont permis de confirmer ce résultat. La figure VI.15 montre les points ciblés et les teneurs spectrales d'analyses des différents points. Le tableau VI.7 regroupe les résultats de ces analyses. Le cuivre se retrouve encore au sein des grosses particules WC avec des pourcentages assez importants.

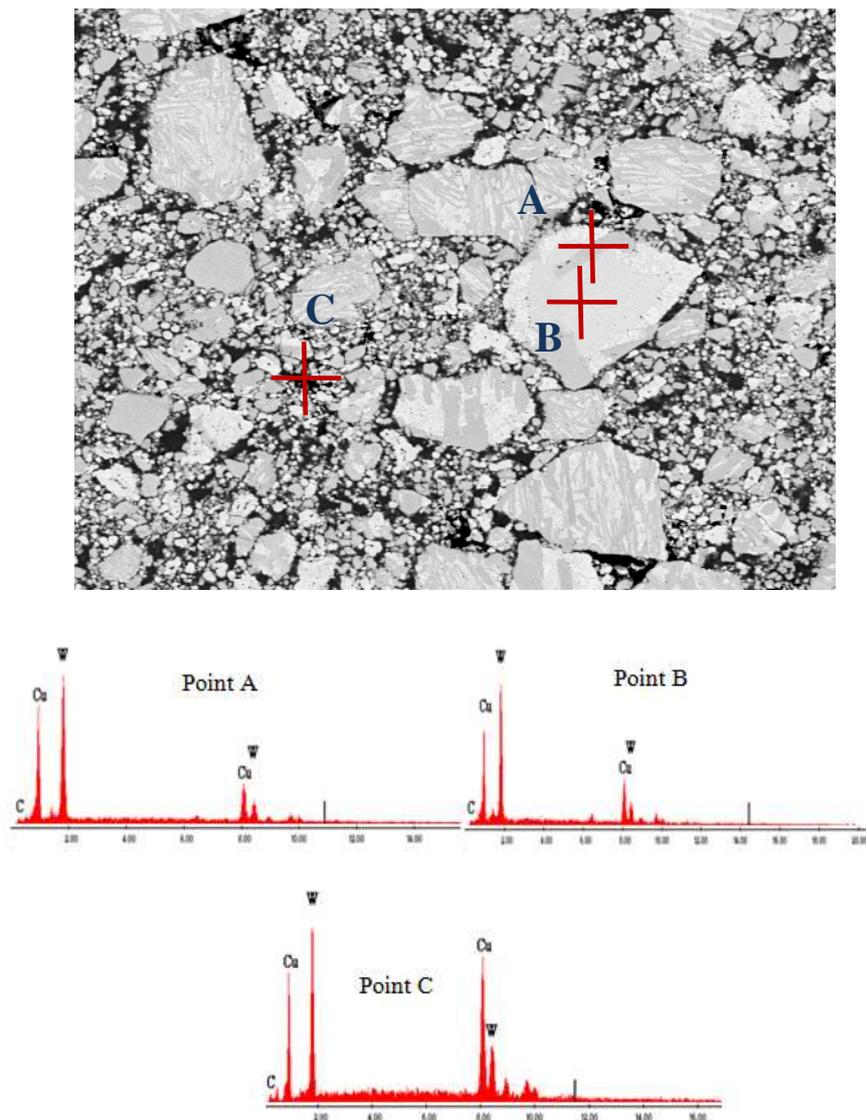


Figure VI.15 : Micrographie de l'échantillon C5 et microanalyses EDS-X

Tableau VI.7. Compositions des zones analysées de l'échantillon C5

Zone ciblée	C(%)		Cu(%)		W(%)	
	massique	atomique	massique	atomique	massique	atomique
A	4,98	32,89	32,00	39,93	63,02	27,18
B	6,27	37,88	33,68	38,44	60,05	23,69
C	2,66	18,17	45,29	58,57	52,05	23,26

Une cartographie X de l'échantillon révèle une meilleure répartition du tungstène (en bleu) dans toute la matrice, le carbone (en rouge) présente une répartition homogène

dans tout l'échantillon. Le cuivre (en vert), comme dans les cas précédents, se retrouve aspiré par les pores des grosses particules de WC (Figure VI.16)

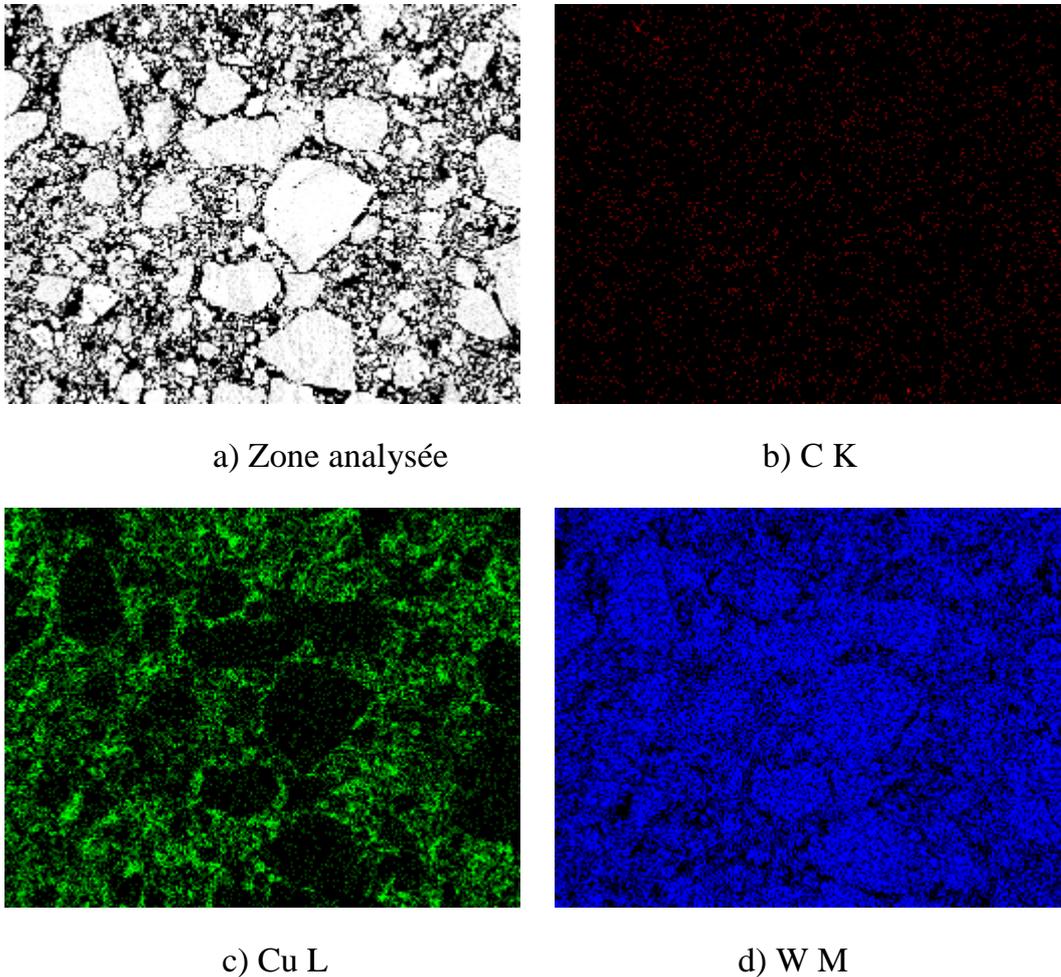


Figure VI.16 : Cartographie X de l'échantillon C5.

Pour conforter ce résultat, un profil de concentration des éléments est réalisé à travers la ligne MN comme le montre la figure VI.17

Les distributions du tungstène est uniforme sur le grain par contre dans le liant il présente une zone relativement plus riche, due à la présence de très fines particules qui sont noyées dans la matrice et sont ainsi incluses totalement ou partiellement dans le volume d'analyse. La courbe relative à la proportion du cuivre présente une variation sur la particule WC ce qui explique la présence de cet élément dans le carbure (micropores remplis de Cu).

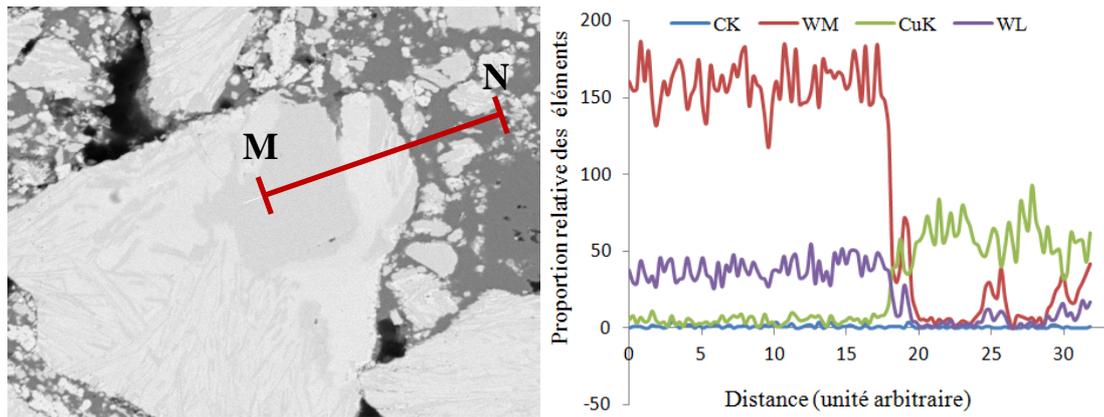


Figure VI.17 : Profil de concentration des éléments à travers l'interface WC-Cu de l'échantillon C5

Pour une complémentarité des résultats, une analyse par diffraction des rayons X a été également réalisée sur les échantillons C3 et C5.

- **Analyse par diffraction des rayons X**

La superposition des diffractogrammes des différents frittés est illustrée par la figure VI.18 montrant une légère augmentation des intensités de diffraction de WC et dans le composite WC-20% Cu cobroyé 4h en présence du cuivre. Par contre, une disparition quasi-totale des raies de l'hémicarbure W_2C et une légère augmentation de celles du tungstène sont observées par rapport au composite WC-20%Cu broyé. Cette réaction semble être favorisée par le cobroyage.

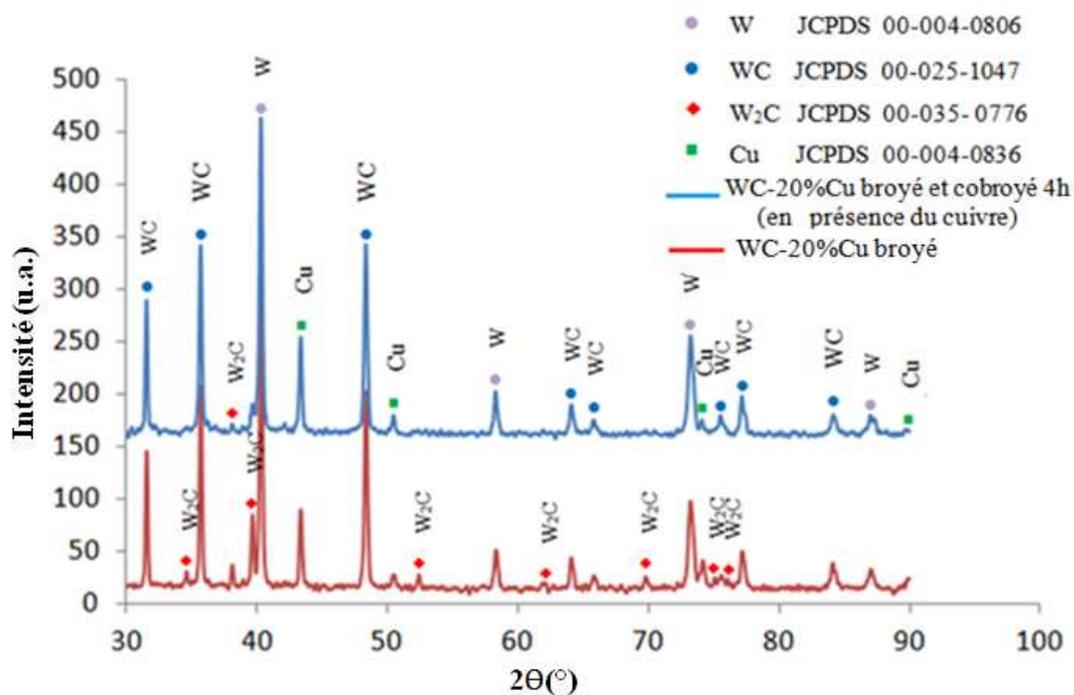


Figure VI.18. Diffractogrammes superposés de l'échantillon C3 et C5.

VI.4. Influence de l'ajout du nickel sur la densification du CMMp.

Le Nickel est un métal qui est utilisé essentiellement pour sa grande résistance à la corrosion humide dans le placage et la fabrication de monnaie, mais il a trouvé sa place dans les trépan à corps de carbure comme agent de liaison entre la phase dure et la phase ductile en améliorant les propriétés mécaniques du liant. Il forme avec le cuivre une solution solide illimitée et forme ainsi une matrice à propriétés améliorées (ductilité, ténacité et résistance à la corrosion).

Dans le but de mieux densifier le composite élaboré, nous avons ajouté au mélange étudié (WC-18% Cu) 2 % de nickel en masse. La pastille a été préparée dans les mêmes conditions qu'auparavant mais la température de frittage est portée à 1200°C.

L'observation de la poudre de nickel au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, révèle une forme quasi sphérique des particules (Fig. VI.19). L'échantillon fritté a été examiné au microscope électronique à balayage (MEB). La micrographie du fritté est représentée sur la figure VI.20.

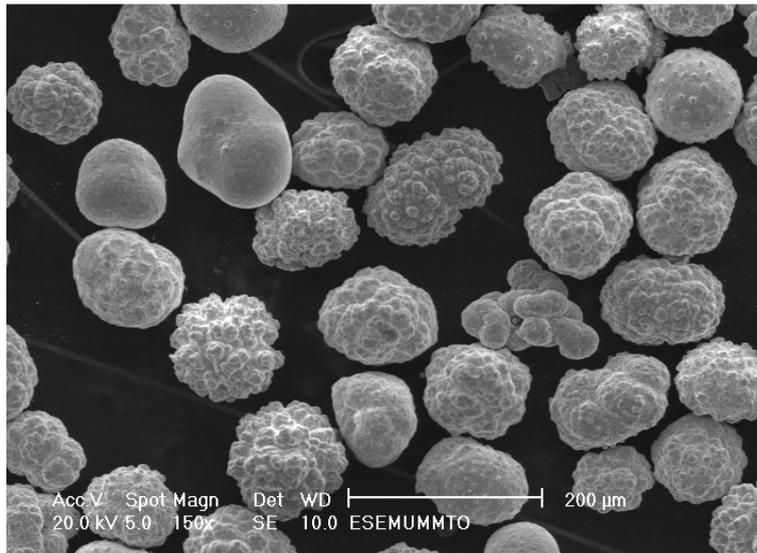


Figure VI.19. Aspect des particules de la poudre de nickel

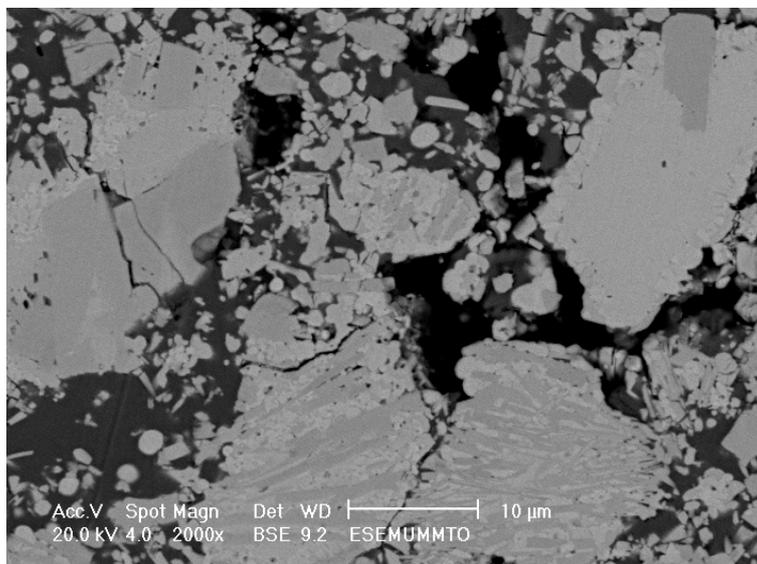


Figure VI.20 : Micrographie de l'échantillon WC-18%Cu-2%Ni fritté à 1200°C

Les électrons rétrodiffusés, nous ont permis de distinguer deux phases par contraste chimique qui sont : une phase sombre (Cu), une phase moins sombre (WC) ainsi qu'une porosité en noir. La répartition des phases dans cet échantillon semble moins bonne que dans le cas de l'échantillon C5.

L'analyse par DRX de l'échantillon révèle l'existence des carbures de tungstène WC, W_2C , du tungstène W et du cuivre. Une nouvelle phase qui est le carbure mixte FeW_3C a été identifiée (figure VI.21). Les pics de WC et de W_2C coïncident respectivement avec les raies des fiches JCPDS 25-1047 et 35-0776. Par contre les raies expérimentales du cuivre sont décalées à droite par rapport à celles du cuivre pur

(JCPDS 004-0836). Le décalage des raies résulte d'une dissolution du nickel dans le réseau du cuivre. En effet, le rayon ionique du nickel est plus petit que celui du cuivre ainsi le paramètre de maille de la solution solide Cu-Ni sera relativement plus faible que celui du cuivre pur.

La formation du carbure mixte FeW_3C est le résultat d'une réaction chimique entre l'hémicarbure W_2C et le fer qui provient des éléments de broyage. Ce type de carbure est indésirable dans le matériau en raison de sa très grande fragilité.

En présence du nickel, La dureté est nettement meilleure que dans les cas de l'échantillon C3. La valeur moyenne mesurée est de 176,94 HV.

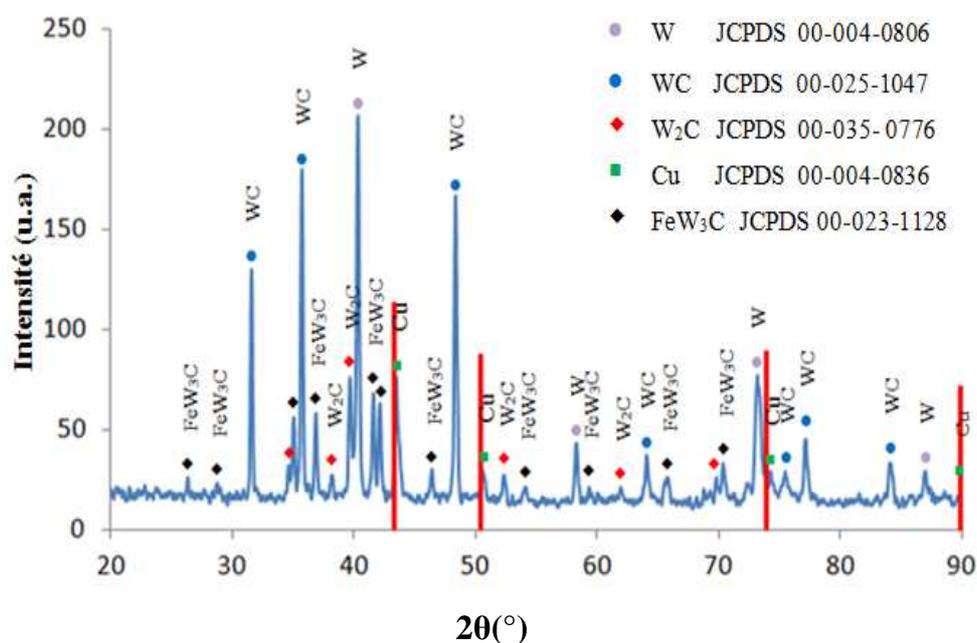


Figure VI.21: Diffractogramme de l'échantillon (WC-18%Cu broyé)-2%Ni fritté à 1200°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour but d'élaborer un cermet, à base du monocarbure WC et de l'hémi-carbure W_2C densifiés par du cuivre. L'objectif principal était d'étudier la possibilité d'une infiltration des carbures de tungstène par le cuivre.

Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont révélé une bonne mouillabilité et un important libre parcours moyen dans le cuivre entre les grains de carbure. La phase liquide est aspirée par capillarité dans la microporosité des particules de carbure.

Le broyage mécanique des particules WC a permis de réduire leurs tailles et par conséquent la quantité de microporosité. L'élargissement de la répartition granulométrique diminue la quantité de l'infiltrant ce qui améliore l'homogénéité et la densification du matériau infiltré. En effet, la dureté de l'infiltré est dans ce cas relativement élevée et atteint 280HV.

Des analyses par dispersion en énergie des rayons X (microanalyses ponctuelles, profils de concentration et cartographie X) ont permis la mise en évidence d'une interdiffusion des éléments, en particulier le tungstène et le cuivre, à travers l'interface. Cette interdiffusion est plus importante dans le cas du carbure broyé et infiltré. En conséquence, la dissolution du tungstène améliore la dureté de la phase liante.

L'influence de la granulométrie sur la microstructure du cermet WC-20%Cu élaboré par frittage en phase liquide a été mise en évidence par des analyses au microscope électronique à balayage (MEB). En effet, il a été constaté que l'augmentation de la surface spécifique de la poudre de carbure due au broyage et la diminution de la quantité de cuivre augmente les interfaces carbure-carbure et fragilise le matériau.

Le broyage du carbure de tungstène suivi d'un cobroyage avec le cuivre diminue la taille et provoque un enrobage des particules. Le matériau fritté présente

une meilleure distribution et un bon mouillage des particules. La dissolution des éléments dans la phase liquide favorise la sphérisation des particules. La diffraction des rayons X révèle la disparition de l'hémicarbure W_2C , phase instable et fragile.

Un ajout de 2% de nickel à la composition WC-18%Cu confère au fritté une dureté meilleure (176,94 HV). Le nickel se dissout dans la phase liante donnant naissance à une solution solide de substitution à base de cuivre. Cependant, l'examen microscopique révèle une porosité plus élevée. Ces résultats suggèrent d'étudier la densification du composite en fonction de la teneur en nickel et d'utiliser une température de traitement supérieure afin d'assurer une fusion plus complète de la solution solide Cu-Ni.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : *M. Rosso* : Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *Journal of Materials Processing Technology* 175, pp. 364-375 : 2006.
- [2] : *H.Pastor, U.Carbone* : Les carbures réfractaires 2^{ème} partie ; Matériaux durs : les carbures cémentés, l'industrie céramique N° 710, 663-669. Octobre 1977
- [3] : *Robert Girsching* : La métallurgie des poudres, Edition la « revue d'optique » ; 1951.
- [4] : Thèse Doctorat : Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets, université Joseph Fourier de Grenoble : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie ; 2009.
- [5] : *Arnaud Franchon* : Métallurgie des poudres, Institut des Matériaux Industriels (IMI), Canada ; Novembre 2002.
- [6] : *M. Eudier* : Fabrication des produits frittés. M 864. Techniques de l'ingénieur
- [7] : *Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet* : Frittage : Aspects physicochimique : partie 1 : Frittage en phase solide. AF6620. Techniques de l'ingénieur.
- [8] : *Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet* : Frittage : Aspects physicochimique : partie 2 : Frittage en phase liquide. AF6621. Techniques de l'ingénieur.
- [9] : *M. Le Flem, A. Allemand, S. Urvoy, D. Cedat, C. Rey*. Développement de Cermets Mo-TiC pour les Systèmes Nucléaires du Futur. *Congrès Matériaux 2006, Dijon, France*.
- [10] : *M. Le Flem, J-L Séran*. Matériaux Céramiques et Composites. Gedepeon Groupement de recherche CEA-CNRS-EDF-FRAMATOME ; 2006.
- [11] : *S. Bolognini* : thèse N° 2161 ; propriétés mécaniques à haute température de Cermets Ti(C, N)-WC-Mo-Co à gradient de composition pour outils de coupe. Lausanne EPFL 2000. Thèse de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne, EPFL 2000.
- [12] : *J. Masounave, N. Villar* : Elaboration des composites à particules. Techniques de l'Ingénieur, M 2 448 ; 2001.
- [13] : *J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski* : The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of Materials Processing technology* 106, pp. 58-67 ; 2000.
- [14] : *C. Palmonari, G. Timellini*. Classification and use of ceramics. *La Ceramica*, n°1 ; 1986.

- [15] : *M. F. Ashby*. Materials Selection in Mechanical Design. *Pergamon Press* ; 1993.
- [16] : *S. Dermakar* : Matériaux composites à matrice métallique. Techniques de l'Ingénieur, M 250 pp. 1-16 ; 2001
- [17] : *A. Kremer* : étude du choix structurel d'outils coupants en diamant revêtu ou polycristallin massif pour l'usinage compétitif et environnemental des composites à matrice métalliques et renfort céramique particulaire (CMMp Al/SiC). Thèse de docteur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech. Mai 2009.
- [18]: *Mahani Yusoff, Radzali Othman, Zuhailawati Hussain* : Mechanical alloying and sintering of nanostructured tungsten carbide-reinforced copper composite and its characterization. *Materials and Design* 32, 3293-3685 ; 2011.
- [19] *S. H. Hong, B. K. Kim* : Fabrication of W–20 wt % Cu composite nanopowder and sintered alloy with high thermal conductivity. *Materials Letters* 57, pp. 2761-2767 : 2003.
- [20] : *P. W. Ho, Q. F. Li, J. Y. H. Fuh* : Evaluation of W–Cu metal matrix composites produced by powder injection molding and liquid infiltration. *Materials Science and Engineering A* 485, pp. 657-663; 2008.
- [21] *R. Subramanian, J.H. Schneibel* : FeAl–TiC and FeAl–WC composites—melt infiltration processing, microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A244*, pp.103-112 : 1998.
- [22] : *R. Subramanian, J.H. Schneibel* : FeAl-TiC cermets-melt infiltration processing and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A239-240*, pp.633-639 : 1997.
- [23] : *S. Tariolle, F.Thévenot, M.P. Dariel, N.Frumin, N.Frage* : Cermets carbure de dore infiltrés par un alliage de cuivre. *Matériaux* 2002.
- [24] : *S.Azem, M. Nechiche, M. Hakkoum* : Elaboration et caractérisation d'un composite céramique-métal (WC-bronze) par la méthode d'infiltration. Laboratoire d'Elaboration, Caractérisation et Modélisation des Matériaux (LEC2M). Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie
- [25] : *Eunji Hong, Bradley Kaplin, Taehoon You, Min-soo Suh, Yong-Suk Kim, Heeman Choe*: Tribological properties of copper alloy-based composites reinforced with tungsten carbide particles. *Wear* 270, 591-597 ; 2011.
- [26] : *P.K. Deshpande, J.H. Li, R.Y. Lin* : Infrared processed Cu composites reinforced with WC particles. *Materials Science and Engineering A* 429, 58-65; 2006.

- [27] : Z. Y. Fu, H. Wang, W. M. Wang, R. Z. Yuang : Composites fabricated by self-propagating hightemperature synthesis. *Journal of Materials Processing Technology* 137, pp. 30-34 ; 2003.
- [28] : J. Li , Z.Y. Fu , W.M. Wang , H. Wang , S.H. Lee , K. Niihara : Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International* 36, pp.1681-1686 ; 2010.
- [29]: M.J. Mas-Guindal, L. Contreras, X. Turrillas, G.B.M. Vaughan, A. Kvick, M.A. Rodríguez : Self-propagating high-temperature synthesis of TiC–WC composite materials. *Journal of Alloys and Compounds* 419, 227-233 ; 2006.
- [30]: M.A. Shaikh, M. Iqbal, J.I. Akhter, M. Ahmad, Q. Zaman, M. Akhtar, M.J. Moughal, Z. Ahmed, M. Farooque : Alloying of immiscible Ge with Al by ball milling. *Materials Letters* 57, 3681- 3685 ; 2003
- [31] : C. Quinard : Expérimentation, Modélisation et simulation dans le domaine de l'élaboration de micro-composants injectes à partir de poudres. Thèse à L'U.F.R. des sciences et techniques de l'université de franche-comte ; 2008
- [32] : Hezhou Ye, Xing Yang Liu, Hanping Hong: Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding-A review. *Journal of materials processing technology* 2 0 0, 12-24; 2008.
- [33] : F. Naimi, S. Le Gallet, D. Aymes, J-C. Niepce, F. Bernard : Synthèses de poudres nanostructurées par broyage mécanique. *Materiaux* 2006, 13-17 novembre 2006, Dijon, France.
- [34] : F. Legendre, S. Poissonnet, P.Bonnaillie, L. Boulanger :Poudres nanostructurées d'hydrure de magnésium élaborées par un procédé de broyage réactif contrôlé. *Materiaux* 2006, 13-17 novembre 2006, Dijon, France.
- [35] : F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmati, F. Bernard, J.C. Niepce : Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system. *Materials Science and Engineering A*262 pp. 279-288 ; 1999.
- [36]: F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein, J. C. Niepce : In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal I. R. camera to study Mechanically Activated SHS reaction : case of Fe+Al binary system. *Acta materialia*, vol. 47, n° 2, pp. 619-629 : 1999.
- [37] : S. Paris, F. Bernard, E. Gaffet, Z. Munir : Le procédé MAFAPAS : une solution alternative pour élaborer des massifs nanostructurés. *Congrès Matériaux 2002, Dijon, France.*

- [38] : *E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charlot, Ch. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin & O. Tillement* : Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *Journal of Materials and Chemistry* 9 pp. 305-314 ; 1999.
- [39] : *C. Suryanarayana* : Mechanical alloying and milling : *Progress in Materials Science* 46, pp. 1-184; 2001.
- [40]: *W. Makoto Watanabe , Masayuki Komatsu, Seiji Kuroda* : Multilayered WC-Co/Cu coatings by warm spray deposition. *Surface & Coatings Technology* 205, 5358-5368 ; 2011.
- [41] : *H. Pastor* : Propriétés du tungstène et de ses alliages. M570. *Technique de l'ingénieur*
- [42] : *G. Nicolas* ; métaux et alliages non ferreux, chapitre 15 ; molybdène, tungstène et leurs alliages
- [43] : *H. Pastor* ; métallurgie des poudres, fabrication et propriétés des cermets carbure de tungstène-cobalt. Prospective dans le domaine de la coupe. *Matériaux et techniques*, 433-443. Décembre (1984).
- [44]: *D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot* : Propriétés du cuivre et de ses alliages. M430. *Technique de l'ingénieur*
- [45]: *P.K. Deshpande, R.Y. Lin*: Wear resistance of WC particle reinforced copper matrix composites and the effect of porosity. *Materials Science and Engineering A* 418, 137-145; 2006
- [46] : *Xiaoliang Shi, Hua Yang, Sheng Wang, Gangqin Shao, Xinglong Duan, Zhen Xiong, Tianguo Wang*: Characterization of W-20Cu ultrafine composite powder prepared by spray drying and calcining-continuous reduction technology. *Materials Chemistry and Physics* 104, 235-239 ; 2007.
- [47] : *Sung-Soo Ryu, Gil-Su Kim, Jin-Chun Kim, Sung-Tag Oh, Young Do Kim* : The influence of annealing temperature on the microstructural development of W-Cu composite powder prepared by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds* 424, 209-212; 2006.
- [48] : *S. Azem, M. Hakkoum, M. Halil, M. Nechiche* : Infiltration des carbures de tungstène par un alliage de cuivre sous atmosphère d'hydrogène. Département de Génie mécanique, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [49]: *J.M. Sánchez, A. Ordóñez, R. González* : HIP after sintering of ultrafine WC-Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23, 193-198; 2005.
- [50] : *E. Taheri-Nassaj, S.H. Mirhosseini* : An in situ WC-Ni composite fabricated by the SHS method. *Journal of Materials Processing Technology* 142 , 422-426 ; 2003.

- [51] : *D. Lou, J. Hellman, D. Luhulima, J. Liimatainen, V.K. Lindroos* : Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites. *Materials Science and Engineering A340*, 155-162; 2003.
- [52] : *S.Y. Park, M.C. Kim, C.G. Park* : Mechanical properties and microstructure evolution of the nano WC–Co coatings fabricated by detonation gun spraying with post heat treatment. *Materials Science and Engineering A* 449-451, 894-897 ; 2007.
- [53] : *Sona Kim, Seok-Hee Han, Jong-Ku Park, Hyoun-Ee Kim* : Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering. *Scripta Materialia* 48, 635–639 ; 2003.
- [54] : *X.L. Shi, G.Q. Shao* : Characterizations of WC-10Co nanocomposite powders and subsequently sintered sintered cemented carbide. *Materials Characterization* 57 . 358-370 ;2006
- [55] : *R. Subramanian, J. H. Schneibel* : Intermetallic bonded WC-based cermets by pressureless melt infiltration. *Intermetallics* 5, pp. 401-408 ; 1997.
- [56] : *F.L. Zhang, C.Y. Wang, M. Zhu* : Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. *Scripta Materialia* 49, 1123-1128 ;2003.
- [57] : *M. Ahmadian, D. Wexler, T. Chandra, A. Calka* : Abrasive wear of WC–FeAl–B and WC–Ni3Al–B composites. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23, 155-159 ; 2005.
- [58] : *Zulai Li, Yehua Jiang, Rong Zhou, Dehong Lu, Rongfeng Zhou* : Dry three-body abrasive wear behavior of WC reinforced iron matrix surface composites produced by V-EPC infiltration casting process. *Wear* 262, 649-654 ;2007.
- [59] : *H. Si Mohand, G. Fantozzi, G. Orange, J. Dubois* ; comportement mécanique à haute température des carbures cémentés WC-Co. *Rev. Int. Hautes températures. Refract*, pp 311-323; Paris 1982.
- [60] : *M.F. Zawrah* : Synthesis and characterization of WC–Co nanocomposites by novel chemical method. *Ceramics International* 33,155-161 ; 2007.
- [61] : *M.H. Enayati, G.R. Aryanpour, A. Ebnonnasir* : Production of nanostructured WC–Co powder by ball milling. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27, 159-163 ; 2009.
- [62] : *C.X. Wu, S.G. Zhu, J. Ma, M.L. Zhang* : Synthesis and formation mechanisms of nanocomposite WC–MgO powders by high-energy reactive milling. *Journal of Alloys and Compounds* 478, 615-619 ; 2009.
- [63] : *Alper Evirgen, M. Lütfi İveçoğlu* : Characterization investigations of a mechanically alloyed and sintered Al–2 wt% Cu alloy reinforced with WC particles. *Journal of Alloys and Compounds* 496, 212-217 ; 2010.

[64] : *T. Raghu, R. Sundaresan, P. Ramakrishnan , T.R. Rama Mohan*: Synthesis of nanocrystalline copper–tungsten alloys by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A304-306*, 438-441 ; 2001.

[65] : *F.Legendre, S.Poissonnet, P.Bonnaillie, L.Boulanger* : poudres nanostructures d'hydrure de magnésium élaborées par un procédé de broyage réactif contrôlé. *MATERIAUS –Dijon,France* ; 13-17 Novembre 2006.

[66]: *Dongdong Gu, Yifu Shen*: WC–Co particulate reinforcing Cu matrix composites produced by direct laser sintering. *Materials Letters* 60, 3664-3668 ; 2006.

Annexes
Fiches JCPDS

Annexes : Fiches JCPDS des principaux constituants des matériaux élaborés.

Pattern : 00-004-0836		Radiation = 1.540600		Quality : High		
Cu Copper Copper, syn		2th 43.298 50.434 74.133 89.934 95.143 116.923 136.514 144.723	i 100 46 20 17 5 3 9 8	h 1 2 2 3 2 4 3 4	k 1 0 2 1 2 0 3 2	l 1 0 0 1 2 0 1 0
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm-3m (225)		Mol. weight = 63.55 Volume [CD] = 47.24				
a = 3.61500	Z = 4	Dx = 8.935 Dm = 8.950				
<p> Melting point: 1083° Sample preparation: It had been heated in an H2 atmosphere at 300 C. Sample source or locality: Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA. Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C. General comments: Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R₃R% = 60.65, Disp. = Std. Vickers hardness number: VHN₁₀₀ = 96-104, General comments: Measured density and color from <i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i>, 199. Color: Red Additional pattern: See ICSD 64699 (PDF 85-1326). Data collection flag: Ambient. </p>						
Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 15 (1953) CAS Number: 7440-50-8						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F8= 89(0.0112,8)		Filter : Beta d-sp : Not given				

Pattern : 00-004-0806		Radiation = 1.540600		Quality : High		
W		<i>2th</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Tungsten <i>Also called: wolfram</i>		40.265	100	1	1	0
		58.276	15	2	0	0
		73.198	23	2	1	1
		87.024	8	2	2	0
		100.651	11	3	1	0
		114.928	4	2	2	2
		131.184	18	3	2	1
		153.603	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	I/cor = 18.00				
<p>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.</p>						
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)						

Pattern : 00-047-1319		Radiation = 1.540600		Quality : High		
<p>β-W</p> <p>Tungsten</p>		<p>2th</p> <p>35.525</p> <p>39.885</p> <p>43.880</p> <p>63.795</p> <p>66.731</p> <p>69.603</p> <p>75.199</p> <p>86.025</p> <p>88.694</p>	<p>i</p> <p>26</p> <p>100</p> <p>96</p> <p>14</p> <p>29</p> <p>55</p> <p>15</p> <p>13</p> <p>28</p>	<p>h</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>3</p> <p>4</p> <p>4</p> <p>4</p>	<p>k</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>2</p> <p>2</p>	<p>l</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>1</p>
<p>Lattice : Cubic</p> <p>S.G. : Pm3n (223)</p> <p>a = 5.05000</p>		<p>Mol. weight = 183.85</p> <p>Volume [CD] = 128.79</p> <p>Dx = 18.964</p>		<p>Z = 8</p>		
<p>General comments: D-values calculated using cell parameter given in reference.</p> <p>Sample preparation: Tungsten was electrodeposited at 450 C from a melt of Zn Cl₂, Na Cl and W Cl₆ and 350 mv and a total deposition charge of 25 coulombs/cm².</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Katagiri, A., Suzuki, M., Takehara, Z.-i., J. Electrochem. Soc., volume 138, page 767 (1991)</p>						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F9=1000(0.0002,14)</p>		<p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p>				

Pattern : 00-025-1047		Radiation = 1.540600		Quality : High		
WC		2θ	i	h	k	l
Tungsten Carbide Unnamed mineral, syn [NR]		31.475	45	0	0	1
		35.627	100	1	0	0
		48.267	100	1	0	1
		63.981	20	1	1	0
		65.703	6	0	0	2
		73.066	25	1	1	1
		75.445	14	2	0	0
		77.103	30	1	0	2
		84.018	20	2	0	1
		98.737	14	1	1	2
		108.190	10	2	1	0
		109.031	1	0	0	3
		109.716	10	2	0	2
		117.297	20	2	1	1
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 195.86				
S.G. : P-6m2 (187)		Volume [CD] = 20.76				
a = 2.90620	Z = 1	Dx = 15.669				
c = 2.83780						
<p><i>Sample source or locality:</i> Sample obtained from General Electric, type KB, lot no. 131412. <i>Additional pattern:</i> To replace 5-728. <i>Sample source or locality:</i> Described as a mineral from Mengyin, Shandong and Danba, Sichuan, China. Zianhong, Z., Guojie, Y., Zhao, L., <i>Acta Mineral. Sinica</i>, 6 344-349 (1986). <i>Data collection flag:</i> Ambient.</p>						
<p>Bind, McCarthy, G., Penn State Univ, University Park, PA, USA., ICDD Grant-in-Aid (1973) CAS Number: 12070-12-1</p>						
Radiation : CuK α 1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54056		d-sp : Not given				
SS/FOM : F14= 29(0.0350,14)						

Pattern : 00-035-0776		Radiation = 1.540600		Quality : High		
α -W ₂ C		2θ	i	h	k	l
Tungsten Carbide		34.524	25	1	0	0
		38.029	22	0	0	2
		39.569	100	1	0	1
		52.300	17	1	0	2
		61.861	14	1	1	0
		69.769	14	1	0	3
		72.839	2	2	0	0
		74.979	12	1	1	2
		75.984	10	2	0	1
		81.328	2	0	0	4
		85.228	3	2	0	2
		91.472	2	1	0	4
		100.511	3	2	0	3
		103.472	1	2	1	0
		106.614	5	2	1	1
		112.189	3	1	1	4
		116.452	1	2	1	2
		120.239	2	1	0	5
		123.650	1	2	0	4
		125.841	1	3	0	0
		135.299	3	2	1	3
		142.932	2	3	0	2
Lattice : Hexagonal S.G. : P-3m1 (164) a = 2.99704 c = 4.72790 Z = 1		Mol. weight = 379.71 Volume [CD] = 36.78 Dx = 17.144				
Sample source or locality: The sample was obtained from CERAC, Incorporated, Milwaukee, WI, USA. Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 23.5 C. Additional pattern: To replace 2-1134. Color: Dark gray Data collection flag: Ambient.						
Metcalfe, A., J. Inst. Met., volume 73, page 591 (1947) Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 128 (1984) CAS Number: 12070-13-2						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F22= 93(0.0085,28)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer Internal standard : W				

Pattern : 00-004-0850		Radiation = 1.540600		Quality : High							
Ni		2 θ	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>					
		44.508	100	1	1	1					
		51.847	42	2	0	0					
		76.372	21	2	2	0					
Nickel		92.947	20	3	1	1					
Nickel, syn		98.449	7	2	2	2					
		121.936	4	4	0	0					
		144.679	14	3	3	1					
		155.666	15	4	2	0					
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 58.70									
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 43.76									
a = 3.52380		Dx = 8.911									
Z = 4											
<p>Color: White Sample source or locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C. Data collection flag: Ambient.</p>											
<p>Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 13 (1953) CAS Number: 7440-02-0</p>											
Radiation : CuK α 1		Filter : Beta									
Lambda : 1.54050		d-sp : Not given									
SS/FOM : F8= 87(0.0115,8)											

Pattern : 00-023-1128		Radiation = 1.540600		Quality : Blank							
FeW ₃ C		2 θ	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>					
Iron Tungsten Carbide		22.607	5	0	0	2					
		26.268	5	1	0	2					
		28.776	20	2	0	1					
		35.165	80	2	0	2					
		36.963	80	1	0	3					
		39.673	80	3	0	0					
		41.584	80	3	0	1					
		42.195	100	2	1	2					
		43.694	40	2	0	3					
		46.134	40	0	0	4					
		47.915	40								
		49.903	5	2	1	3					
		52.294	10	1	1	4					
		54.060	20	2	0	4					
		59.304	40	2	1	4					
		64.179	40	4	1	1					
		65.599	40	2	0	5					
		69.115	40	3	1	4					
		70.420	80	2	1	5					
		72.352	10	0	0	6					
		73.462	80	3	0	5					
		74.065	20	1	0	6					
		77.103	20	1	1	6					
		82.957	1	2	1	6					
		84.018	5	4	0	5					
		85.656	20	3	0	6					
		86.811	40								
		87.297	20	6	0	1					
		88.592	20	1	0	7					
Lattice : Hexagonal S.G. : P63/mmc (194)		Mol. weight = 619.41 Volume [CD] = 412.56									
a = 7.81000 c = 7.81000 Z = 6		Dx = 14.959									
General comments: Co3 W9 C4 type with additional assumption that only octahedral holes are occupied by carbon to account for composition. Data collection flag: Ambient.											
Pollock, Stadelmaier., Private Communication CAS Number: 66578-68-5											
Radiation : CoK α Lambda : 1.79020 SS/FOM : F27- 3(0.2000,41)		Filter : Beta d-sp : Debye-Scherrer									