



**HAL**  
open science

## La mise en forme des poudres d'aciers

Phac Vu Chat

► **To cite this version:**

Phac Vu Chat. La mise en forme des poudres d'aciers. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1986. Français. NNT: . tel-01140765

**HAL Id: tel-01140765**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01140765>**

Submitted on 15 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

presentée par

VU CHAT PHAC

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

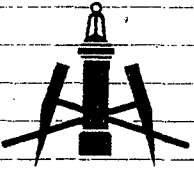
SPECIALITE METALLURGIE

LA MISE EN FORME DES POUDRES D'ACIERS

soutenue à Saint-Etienne le 21 novembre 1986  
devant la commission d'examen.

M.	G. CIZERON	President
M.	Y. BIENVENU	Rapporteur
Mme	C. ALLIBERT	} Examineurs.
MM.	C. BRODHAG	
	D. HUET	
	A. KOBYLANSKI	
	R. MEYER	





ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE  
DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

A mes parents

A ma femme

A mes filles





## REMERCIEMENTS.

Avant de présenter l'exposé de cette étude, je tiens à remercier tous ceux qui, par leur travail, leurs conseils, leur disponibilité et leurs encouragements m'ont aidé à la mener à bien.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur KOBYLANSKI, Maître de recherche à l'École, qui m'a aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur CIZERON, Professeur à l'Université Paris-Sud de m'avoir fait l'honneur de présider le jury

Mes remerciements s'adressent aussi tout particulièrement à Monsieur BIENVENU, Maître de recherche à l'École des Mines de Paris qui a accepté d'être rapporteur de cette étude

Je remercie également les membres du jury

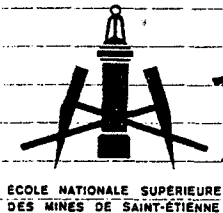
M. me C. ALLIBERT

MM. C. BRODHAG

D. HUET

R. MEYER.

Je remercie Monsieur MERMET, Directeur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne de m'avoir permis d'effectuer cette étude dans le laboratoire de l'École.

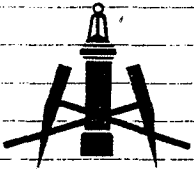


Je remercie également Monsieur HUIET de la Société WHEELABRATOR - ALLEVARD de s'être intéressé à cette étude et de l'avoir financée.

Que soient enfin particulièrement remerciés :

- M. LEVEQUE (UNIREC) pour les essais de dilatométrie et d'usure
- M. JOUFFREY pour les observations au MEB
- M. JULLIEN pour la transformation des alliages.
- Messieurs DUTARTRE et DELABRE ainsi que tout le personnel de l'atelier pour l'usinage de nombreuses épreuves et de différentes pièces mécaniques.
- Mesdames KOBZLANSKI et FRACHON pour l'analyse chimique des échantillons.
- Madame CHAUSSAT pour les discussions et pour les corrections au cours de la rédaction du manuscrit.
- Madame FELIX et Madame GIBERT pour la dactylographie du manuscrit.
- Madame AVONDO pour les photographies.
- Messieurs LOUBET, VELAY et DARLES pour la réalisation pratique de cet ouvrage.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance envers mes camarades de thèse pour leur soutien et leur amitié



ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE  
DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

## RESUMÉ DE LA THESE :

La mise en forme des poudres d'acier hypereutectoïde ainsi que des mélanges d'acier hypereutectoïde, d'acier rapide (6.5.4) avec du fer, du cuivre et des carbures de tungstène, de vanadium et de titane a été effectuée par les différentes techniques de la métallurgie des poudres. L'examen de la cinétique du frittage, des microstructures et des propriétés mécaniques etc... a montré qu'il est possible d'utiliser les poudres d'acier hypereutectoïde et d'acier rapide (6.5.4) pour fabriquer des pièces de machine possédant des propriétés intéressantes (résistance à la traction, résistance à l'usure etc...).

MOTS. CLES significatifs du contenu :

Poudres, acier, acier hypereutectoïde, acier rapide, compression, frittage, forgeage, martelage à chaud, dilatométrie, propriétés mécaniques.



1 ex pour TRADELSI.

Corrections pour la thèse de Vu chat :

- P. 14 ; en bas de page :

$$\ln(1-D_0) - \ln(1-D) = \underline{\underline{K I}}$$

- P 48 ; 5<sup>e</sup> ligne :

...  $\frac{1}{ab}$  représente la pente et  $\frac{1}{a}$  l'ordonnée  
à l'origine.  $\frac{1}{ab}$



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>		<b>1</b>
<b>CHAPITRE I</b>		<b>5</b>
	<b>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I	Atomisation	5
I,1	Généralités	5
I,2	Classification des procédés d'atomisation	5
I,2.1	Atomisation sous pression	6
I,2.2	Atomisation par gaz ou eau	6
I,3	Mécanisme d'atomisation	7
I,4	Influence de diverses variables	8
I,4.1	La taille des particules	8
I,4.2	La forme des particules	9
I,4.3	Composition chimique et structure des particules	9
I,5	Equation empirique de LUBANSKA	9
II	Compression des poudres	11
II,1	Généralités	11
II,2	Physique de la compression	11
II,3	Relation Porosité - Pression	12
II,4	Modèle de HECKEL	14
II,5	Modèle de KAWAKITA	15
II,6	Conclusions	15
III	Frittage	17
III,1	Frittage naturel	17
III,1.1	Généralités	17
III,1.2	Force motrice du frittage	18

III,1.3	Stades du frittage	21
	a. Croissance de contacts	21
	b. Stade de densification et croissance des grains	22
	c. Stade finale	22
III,1.4	Mécanismes possibles du transport de matière	22
III,1.4.1	Mécanisme d'écoulement visqueux	23
III,1.4.2	Mécanisme d'évaporation - condensation	24
III,1.4.3	Transport de matière par diffusion	24
III,1.5	Détermination des mécanismes du transport	25
III,1.5.1	Loi de croissance des ponts	25
III,1.5.2	Détermination du mécanisme du frittage à partir du retrait	27
III,1.6	Influence des autres facteurs sur le frittage	28
III,2	Frittage en présence d'une phase liquide	29
III,3	Frittage sous charge	31
III,4	Frittage - forgeage	32
III,4.1	Pores et inclusions	32
III,4.2	Origine des inclusions	33
III,4.3	Inclusions et propriétés	33
IV	Conclusions sur le frittage	34

## **CHAPITRE II** 35

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

1	Recuit	35
2	Mélange	35
3	Compression	36
4	Frittage	36
5	Forgeage	36
6	Martelage des poudres	37
6,1	Préparation des mélanges	37
6,2	Martelage à chaud	37

7	Compression à chaud	37
8	Mesure de densité	38
8,1	Cas des échantillons massifs	38
8,2	Cas des poudres	38
9	Essais mécaniques	39
9,1	Mesure de dureté	39
9,2	Essai d'usure	39
9,3	Essai de flexion	39
9,4	Essai de traction	40
10	Métallographie	40
11	Traitement thermique	41
12	Dilatométrie	41
12,1	Dilatométrie anisotherme	41
12,2	Dilatométrie isotherme	41

### **CHAPITRE III** 43

#### **POUDRE D'ACIER HYPEREUTECTOÏDE (AH)**

1	Généralité	43
2	Caractérisation des poudres	44
3	Recuit	45
4	Compression des poudres	46
4,1	Compressibilité	46
4,1.1	Utilisation de l'équation de HECKEL	47
4,1.2	Utilisation de l'équation de KAWAKITA	47
5	Influence du lubrifiant	49
6	Frittage	49
6,1	Influence de la température	49
6,2	Influence du temps de frittage	50
6,3	Discussion et conclusion sur le frittage de AH	50
7	Influence de l'atmosphère contrôlée	51

8	Forgeage des préformes	54
9	Frittage sous charge	55
10	Etude dilatométrique des poudres AH	56
10,1	Dilatométrie isotherme	56
10,1.1	Relation entre les densités initiale et finale des corps frittés	57
10,1.2	Volume des pores en relation avec le temps du frittage isotherme	58
10,1.2.1	Equation d'IVENSEN	59
10,1.2.2	Equation de FRENKEL	62
10,1.2.3	Equation de BALSHIN	62
10,1.2.4	Equation de FEDORCHENKO et ANDRIEVSKI	63
10,1.2.5	Equation de MAKIPIRTTI et TIKKANEN	64
10,1.2.6	Equation de PINES	64
10,1.2.7	Autres paramètres de densification	66
10,1.3	Conclusions sur la dilatométrie isotherme	68
10,2	Dilatométrie anisotherme	69
10,3	Détermination de l'énergie d'activation	69
10,3.1	Considérations théoriques	69
10,3.2	Application à la poudre AH	70
11	Métallographie	73
12	Propriétés mécaniques	74
12,1	Essai de traction	74
12,2	Essai de flexion	74
12,3`	Essai de dureté	75
13	Conclusion sur l'acier hypereutectoïde	75

## **CHAPITRE IV** 77

### **ETUDE DE MELANGES D'ACIER HYPEREUTECTOÏDE AVEC LE FER ET LE CUIVRE**

1	Mélange de l'acier hypereutectoïde AH avec le fer "Mannesmann"	77
2	Conclusion sur le mélange (AH + Fe)	79

3	Mélange d'acier hypereutectoïde avec le cuivre	79
4	Conclusion sur le mélange (AH + Cu)	82

## **CHAPITRE V** 83

### **ETUDE DE MELANGES COMPACTS D'ACIER HYPEREUTECTOÏDE (AH) ET D'ACIER RAPIDE (6.5.4) AVEC DES CARBURES DE TUNGSTENE, DE VANADIUM ET DE TITANE**

1	Généralités, intérêt de l'étude	83
2	Mise au point de la technologie de martelage à chaud	85
2,1	Choix des paramètres	85
2,2	Densification au cours du martelage	86
2,3	Problème de l'hétérogénéité de structure	87
3	Matériau composite à base d'acier rapide	88
3,1	Intérêt de l'utilisation de l'acier 6.5.4 (M4)	88
3,2	Choix des compositions	89
3,3	Métallographie	90
3,4	Propriétés mécaniques	90
3,4.1.	Dureté	90
3,4.2.	Résistance à la flexion	91
3,4.3	Essai d'usure	91
3,5	Conclusions	92
4	Mélange d'acier hypereutectoïde (AH) avec WC, VC, TiC	93
4,1	Densification au cours de martelage	93
4,2	Propriétés mécaniques	94
4,2.1	Résistance à la flexion	94
4,2.2	Résistance à l'usure	94
4,3	Conclusion	95

## **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES** 96

## **BIBLIOGRAPHIE** 104

# INTRODUCTION

Il n'existe aujourd'hui pratiquement plus aucune branche industrielle dans laquelle des produits frittés ne sont pas utilisés, dans bien des cas même, c'est la seule technologie possible. Il y a trois raisons essentielles au choix de cette technologie :

- Elle permet l'élaboration de pièces de matériaux difficiles, sinon impossibles à traiter par des procédés classiques à cause de leur point de fusion trop élevé ou de la différence des points de fusion ou de l'insolubilité des composants de l'alliage.

- La métallurgie des poudres permet d'obtenir des structures qui ne peuvent être élaborées par des procédés métallurgiques classiques comme par exemple des matériaux poreux pour filtres, éléments de machine autolubrifiants ou bien les aciers rapides, qui se distinguent de ceux obtenus par fonderie par la finesse de leurs grains et la répartition absolument régulière des phases.

- Elle permet de réaliser d'importantes économies de matières et d'énergie.

La métallurgie des poudres est un ensemble de techniques complexes où toutes les opérations ont une importance capitale pour les propriétés recherchées d'un matériau.

Actuellement, dans la pratique, les poudres destinées à la fabrication des pièces de machine sont principalement des poudres de fer (exemple fer-Mannesmann ou Hogānas). Mais il y a aussi des cas où l'on fabrique des particules préallliées en acier hypereuctectoïde très dur : les grenailles. Cet acier contient  $\sim 0,9\%$  en poids de carbone,  $\sim 1\%$  en poids de silicium et  $\sim 0,8\%$  en poids de manganèse. En cours d'élaboration de ces grenailles, on trouve des particules de granulométrie inférieure à  $160\mu\text{m}$  c'est à dire telles qu'elles ne peuvent plus être considérées comme des grenailles mais comme des poudres. Jusqu'à présent, à notre connaissance, il n'existe aucun travail effectué sur ces matériaux par les techniques de la métallurgie des poudres. Notre étude a donc porté sur la mise en forme de ce matériau. La mise en forme sera effectuée par la méthode classique (compression + frittage) puis nous examinerons les possibilités d'obtention de pièces dépourvues de

porosités par compression à chaud (frittage sous charge), frittage-forgeage et martelage à chaud des conteneurs avec la poudre AH. Ensuite nous étudierons deux possibilités supplémentaires que seule peut offrir la métallurgie des poudres :

- "Adoucir" l'acier hypereutectoïde AH par des additions de fer pur et de cuivre. Par addition du cuivre, nous examinerons en plus, la densification complète par le frittage en présence d'une phase liquide. L'addition du fer aux poudres AH pourrait permettre d'obtenir un matériau composite biphasé du type acier duplex ferrite + perlite.

- "Renforcer" le matériau de base par des carbures durs introduits par la voie du mélange (AH + carbures). Ici, il est possible d'obtenir un matériau composite anti-usure où la matrice en acier allié résistant est renforcée par l'addition de carbures (par exemple : WC, VC et TiC). Cette possibilité peut nous permettre d'obtenir un matériau composite à base d'acier hypereutectoïde AH encore fortement allié (par exemple : l'acier rapide 6.5.4) avec addition de carbures durs. Nous nous intéressons à la seconde possibilité pour les raisons suivantes :

1- L'étude d'AKSAS effectuée sur le mélange fer + carbures montre que le mélange contenant du fer pur avec des additions de carbures de tungstène et de vanadium pourrait fournir des matériaux intéressants soit pour l'usure, soit pour la coupe.

2- L'élaboration éventuelle de matériaux de coupe et d'anti-usure se situant entre les aciers rapides et les carbures durs frittés.

Enfin nous allons examiner les propriétés mécaniques de nos produits de base AH.

\*  
\* \*

Pour bien étudier les possibilités offertes par la métallurgie des poudres, et pour comprendre mieux la mise en forme des poudres AH préallées, nous avons consacré une grande partie de notre étude à :

- La compression des poudres AH, en utilisant les lois communes de la compressibilité pour notre poudre préallée...

- Le frittage : l'influence des divers facteurs (temps, température, atmosphère contrôlée...) sur la densité relative des pièces frittées. Par des essais de dilatométrie, nous allons suivre la cinétique du frittage de nos poudres. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner quel mécanisme de frittage prédomine et comment l'énergie d'activation du processus de frittage des poudres préallées AH est modifiée par rapport au cas du fer pur.

\*

\* \*

Ayant examiné les possibilités offertes par la métallurgie des poudres, nous espérons que les résultats obtenus et les conclusions formulées permettront d'apporter des renseignements utiles à l'application industrielle des poudres d'acier hypereutectoïde AH préallées.

Notre étude se compose de 5 chapitres :

- Le Chapitre I fait une brève revue bibliographique des théories de l'atomisation, de la compression et du frittage.

- Le Chapitre II décrit l'ensemble des techniques expérimentales utilisées et conçues pour effectuer cette étude.

- Le Chapitre III est consacré à l'étude de l'acier hypereutectoïde AH fritté. Nous étudierons l'influence de l'atmosphère contrôlée, l'aptitude de la compression, ainsi que le rôle du lubrifiant. Nous examinerons l'application des différentes équations reliant la densité relative du comprimé avec la pression appliquée aux poudres AH. Nous nous intéresserons plus particulièrement au frittage en examinant l'influence de plusieurs paramètres sur la densité finale. Une étude sur la cinétique du frittage est effectuée en se basant sur des essais de dilatométrie. Nous allons tester plusieurs équations représentant l'évolution du volume des pores en fonction du temps de maintien isotherme. A partir des résultats de ces essais nous déterminerons le mécanisme prépondérant au cours du frittage et nous calculerons l'énergie d'activation du processus. Dans ce chapitre nous allons présenter aussi les possibilités d'effectuer la mise en forme par compression à chaud (frittage sous charge), ainsi que l'aptitude des pièces AH frittées vis à vis des transformations mécaniques à chaud (matriçage). Finalement, une étude micrographique et des essais mécaniques compléteront notre étude sur l'acier hypereutectoïde fritté.



Le Chapitre IV présente les possibilités "d'adoucir" l'acier hypereutectoïde AH par des additions de fer et de cuivre. Nous exposerons également les résultats de nos études métallographiques et de nos essais mécaniques.

✓ Le Chapitre V étudie la possibilité de renforcer l'acier hypereutectoïde AH par des additions de carbures de tungstène, de vanadium et de titane. Nous décrivons une nouvelle méthode d'élaboration des mélanges AH + carbures : le martelage à chaud des poudres enfermées dans un conteneur en acier inoxydable. Une étude sur la densification au cours du martelage à chaud et une étude sur l'hétérogénéité de la structure seront présentées. Enfin, nous compléterons cette étude par une métallographie et nous résumerons les propriétés mécaniques des mélanges AH + carbures, ainsi que des mélanges d'acier rapide 6.5.4 avec les carbures de tungstène, de vanadium et de titane.

Nous terminerons notre mémoire par quelques conclusions générales et perspectives d'avenir.

# CHAPITRE I

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### I - ATOMISATION

#### I, 1 Généralités

Il existe actuellement plusieurs méthodes pour obtenir les poudres. Parmi les méthodes d'élaboration des poudres, l'atomisation d'un métal liquide et ses variantes, constitue actuellement le procédé le plus adapté pour obtenir, à partir de n'importe quel métal et alliage, des quantités importantes de poudres à granulométrie moyenne (particules comprises entre 10 et 500  $\mu\text{m}$ ) à composition précise, et relativement pures (voire très pures dans l'atomisation sous gaz inerte). C'est le seul procédé pratique qui permet d'obtenir une poudre préalliée quelconque.

Les procédés d'atomisation sont basés sur la pulvérisation d'un jet vertical de métal liquide par un courant violent d'eau ou de gaz sous pression et peuvent être appliqués à la plupart des métaux et alliages de point de fusion inférieur à 1600°C [1].

Du point de vue énergétique, il est a priori beaucoup plus facile de désintégrer en petites particules un liquide plutôt qu'un solide. Par conséquent, dans la gamme des procédés mécaniques, l'atomisation apparaît comme la meilleure méthode par rapport aux diverses techniques de broyage.

En ce qui concerne les propriétés chimiques des poudres obtenues par atomisation, on note une faible réactivité due aux faibles valeurs de la surface spécifique. La quantité d'oxygène adsorbée est faible par rapport aux poudres obtenues par des méthodes physico-chimiques.

#### I, 2. Classification des procédés d'atomisation

Les principes fondamentaux qui régissent l'atomisation du jet liquide métallique consistent en une croissance de la surface de celui-ci jusqu'au moment où il devient instable et se désintègre.

L'énergie nécessaire à la désintégration peut provenir de différentes sources. En relation avec le mode par lequel cette énergie est fournie, les processus d'atomisation peuvent être classés en trois catégories :

### ***I, 2.1. : Atomisation sous pression***

Le liquide est contraint de traverser un orifice avant d'arriver dans une atmosphère gazeuse. La vitesse du jet liquide est sous la forme [2] :

$$V_L = a \sqrt{\frac{2g (P - P_a)}{\rho_L}}$$

- Avec  $P$  - *pression appliquée*  
 $P_a$  - *pression de l'atmosphère environnante*  
 $\rho_L$  - *densité du liquide*  
 $g$  - *accélération due à la gravitation*  
 $a$  - *constante.*

### ***I, 2.2. : Atomisation mécanique ou centrifuge***

Dans ce cas, l'énergie est due à une force centrifuge. Le métal liquide tombe dans un disque tournant à grande vitesse. Il est centrifugé sous forme de gouttes assez grossières (0,5 à plusieurs millimètres de diamètre) qui se solidifient dans la chambre.

### ***I, 2.3. : Atomisation par gaz ou eau***

Dans ce cas, l'énergie cinétique d'un courant violent provenant d'un second jet d'eau ou de gaz, injecté sous pression d'une tuyère, est utilisée pour désintégrer le métal fondu. La pulvérisation par l'eau qui refroidit et solidifie très vite la gouttelette de métal liquide, donne en général des particules de forme irrégulière ou allongée. Au contraire, l'atomisation par gaz qui laisse le temps à la gouttelette de prendre la forme sphérique, donne des poudres sphéroïdales ou même quelquefois parfaitement sphériques.

Parmi les trois processus d'atomisation, la pulvérisation sous pression ne peut être utilisée que pour la désintégration d'un jet liquide de faible tension superficielle. Les métaux fondus

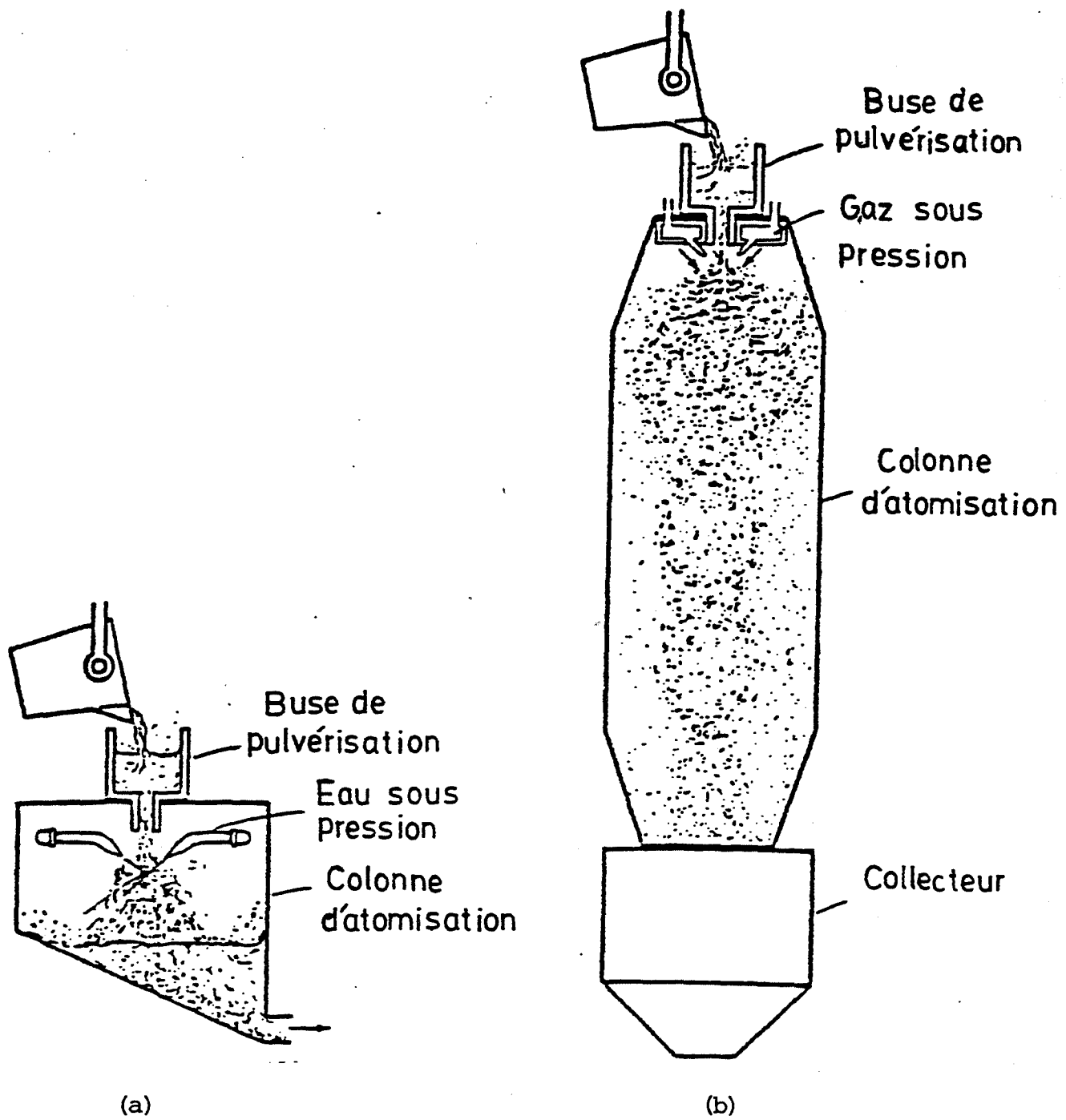


Fig.1.1 - Représentation schématique de l'atomisation par eau(a) et par gaz(b)

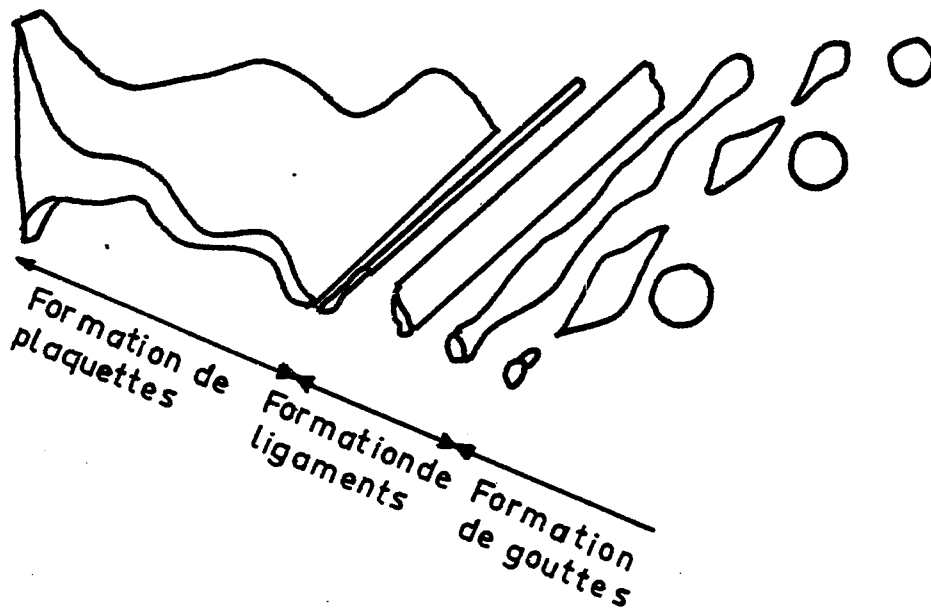


Fig.1.2 - Formation des gouttelettes à partir des plaquettes liquides [4]

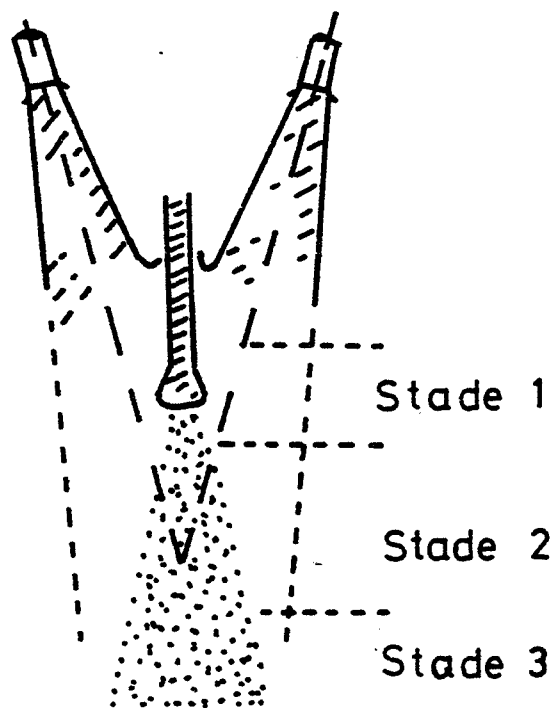
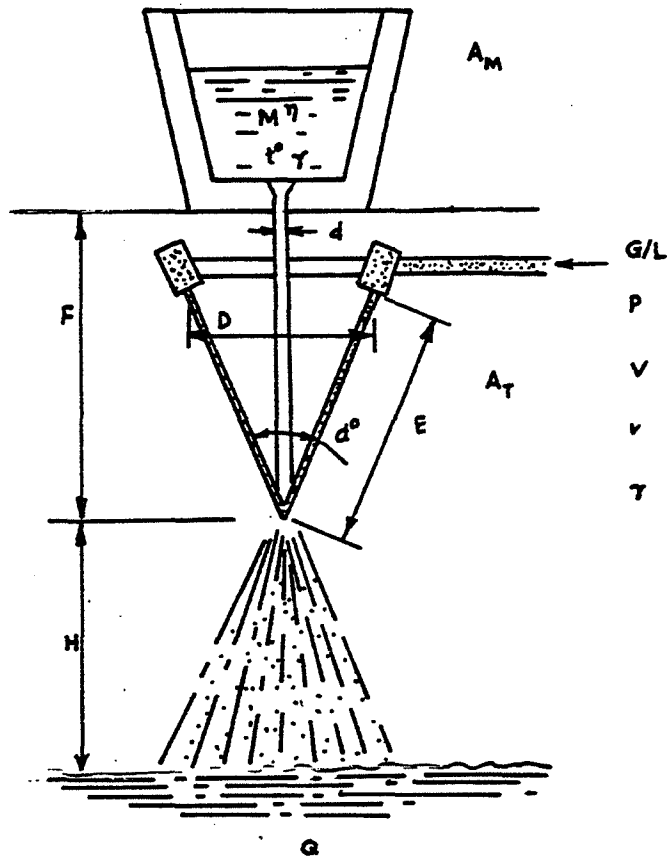


Fig.1.3 - Représentation schématique de trois stades de désintégration du liquide par gaz [5,6]



- ATMOSPHERE :** - Pendant la fusion ( $A_m$ )  
 - Dans la colonne d'atomisation ( $A_T$ )
- MÉTAL FONDU :** - Composition chimique ( $M$ )  
 - Viscosité ( $\eta$ )  
 - Tension superficielle ( $\gamma$ )  
 -  $\Delta t^{\circ m} = t^{\circ} \text{liquide} - t^{\circ} \text{fusion}$   
 - Vitesse d'écoulement du métal fondu ( $V_m$ )  
 - Diamètre d'orifice ( $d$ )
- AGENT D'ATOMISATION :** - Gaz ou liquide ( $G/L$ )  
 - Pression ( $P$ )  
 - Volume ( $V$ )  
 - Vitesse ( $v$ )  
 - Viscosité ( $\eta$ )
- GÉOMETRIE DU JET :** - Distance entre les tuyères ( $D$ )  
 - Longueur ( $E$ )  
 - Longueur du jet de métal ( $F$ )  
 - Angle au sommet du jet ( $\alpha^{\circ}$ )
- PARAMÈTRE DE LA COLONNE D'ATOMISATION :**  
 - Hauteur de chute de particules ( $H$ )  
 - Milieu de refroidissement ( $Q$ )

Fig 1.4 - Paramètres d'atomisation

qui, en général, ont de hautes tensions superficielles, ne peuvent pas être pulvérisés par l'application de seulement une haute pression.

Pour l'atomisation des poudres, la taille, la distribution granulométrique et spatiale sont des caractéristiques importantes pour des raisons liées au contrôle et à l'efficacité de la production. Ces caractéristiques, à leur tour, dépendent de nombreux facteurs comprenant les propriétés physiques du liquide désintégré et du milieu d'atomisation telles que la température, la vitesse du courant de gaz ou d'eau, la trajectoire des gouttelettes...

### I, 3. Mécanisme d'atomisation

Un jet liquide injecté à travers un orifice dans l'espace pourrait prendre la forme d'une colonne cylindrique, d'une plaquette ou d'une surface conique. Cela dépend des propriétés physiques du liquide, du gaz environnant, de la vitesse et de la pression du milieu d'atomisation, et de la géométrie de l'orifice. DOMBROWSKI et FRASER [3] ont étudié des orifices de géométrie différente et les conditions influant les formes du jet liquide. L'atmosphère ambiante qui est un des facteurs importants contribuant à l'instabilité et la désintégration du jet liquide, interagit avec lui et impose rapidement des ondes perturbées croissantes. Pour certaines valeurs critiques de l'amplitude des ondes, les fragments du jet liquide sont déchirés en forme de ligaments instables dus à la tension superficielle, et se transforment ensuite en gouttelettes sphériques.

Sur la figure 1.2, nous montrons la représentation schématique du mécanisme de la formation des gouttelettes à partir des plaquettes liquides. En se basant sur des études expérimentales, SEE et JOHNSTON [5, 6] identifient trois stades se produisant lors de l'atomisation par gaz :

- *la désintégration primaire,*
- *la désintégration secondaire,*
- *la solidification.*

Ces trois stades sont schématiquement représentés sur la figure 1.3. Ainsi, le mécanisme discuté précédemment, décrit incomplètement la désintégration primaire. ORR [7] GORDON [8] et al [9 - 11] ont montré qu'une goutte formée par la désintégration primaire peut être soumise aux pressions additionnelles et peut subir une désintégration si la pression dynamique due à la vitesse de gaz dépasse la force liée à la tension superficielle.

La vitesse de solidification des gouttelettes des métaux fondus est importante car elle détermine la forme des particules. Si le temps nécessaire pour la solidification est plus grand que celui nécessaire pour que les formes dues à la tension superficielle restituent le liquide sous la forme d'une sphère, les poudres obtenues ont la forme sphérique.

#### **I, 4. Influence de diverses variables**

Sur la figure 1.4, nous présentons les variables essentielles du processus d'atomisation qui influent directement sur les propriétés des poudres atomisées.

Les paramètres d'atomisation représentés sur la figure 1.4 influent directement sur les trois caractéristiques importantes des poudres telles que :

- la taille des particules (la taille moyenne, la distribution granulométrique) ;
- la forme de particules (et les propriétés concernées telles que la densité apparente, l'écoulement, la surface spécifique, résistance "à vert", etc...) ;
- la composition chimique et la structure des poudres.

##### ***I, 4.1. : La taille des particules***

L'obtention de particules de petites tailles est favorisée par :

- basse viscosité du métal ;
- basse tension superficielle du métal fondu ;
- surchauffe du métal ;
- petit diamètre d'orifice ;
- haute pression ;
- grand volume d'agent d'atomisation ;
- haute viscosité d'agent d'atomisation ;
- court jet du métal (F) ;
- courte longueur du jet (E) ;
- angle optimal au sommet ( $\alpha^\circ$ ).



### ***1, 4.2. : La forme des particules***

Un des avantages de l'atomisation est le contrôle de la forme des particules. Les particules sphériques qui ont une grande densité apparente et un grand facteur d'écoulement, sont obtenues plus facilement dans les cas suivants :

- forte tension superficielle du liquide ;
- faible surchauffe du métal fondu [12] ;
- atomisation par gaz (refroidissement lent) ;
- basse vitesse du jet (eau) [13, 14] ;
- grand angle au sommet en cas d'atomisation par eau ;
- longue distance de chute des particules (refroidissement lent).

### ***1, 4.3. : Composition chimique et structure des particules***

Plusieurs études ont montré que la composition chimique des alliages a une influence sur la taille des particules. Dans les cas, où il y a réaction des gouttelettes du métal fondu avec l'agent d'atomisation ou avec le milieu de refroidissement, nous percevons un grand effet sur les tailles des particules.

En ce qui concerne la structure des particules on note qu'elle est fonction de la vitesse de solidification. L'atomisation par l'eau provoque une microstructure plus fine que celle obtenue dans le cas d'atomisation par gaz, grâce à la haute pression, à la viscosité et à la vitesse du jet d'agent d'atomisation et grâce à la courte hauteur de chute des particules.

## **I, 5. Equation empirique de LUBANSKA**

Actuellement dans la littérature, on trouve plusieurs équations empiriques pour décrire le processus d'atomisation. Parmi elles, l'équation proposée par LUBANSKA [15] est la plus satisfaisante. Elle est sous la forme :

$$\frac{dm}{D} = K_1 \left[ \left( 1 + \frac{M_L}{M_g} \right) \frac{v_L}{v_g \cdot We} \right]^{1/2}$$

avec :  $dm$  - diamètre moyen des particules

$D$  - diamètre du jet liquide (diamètre d'orifice) ;

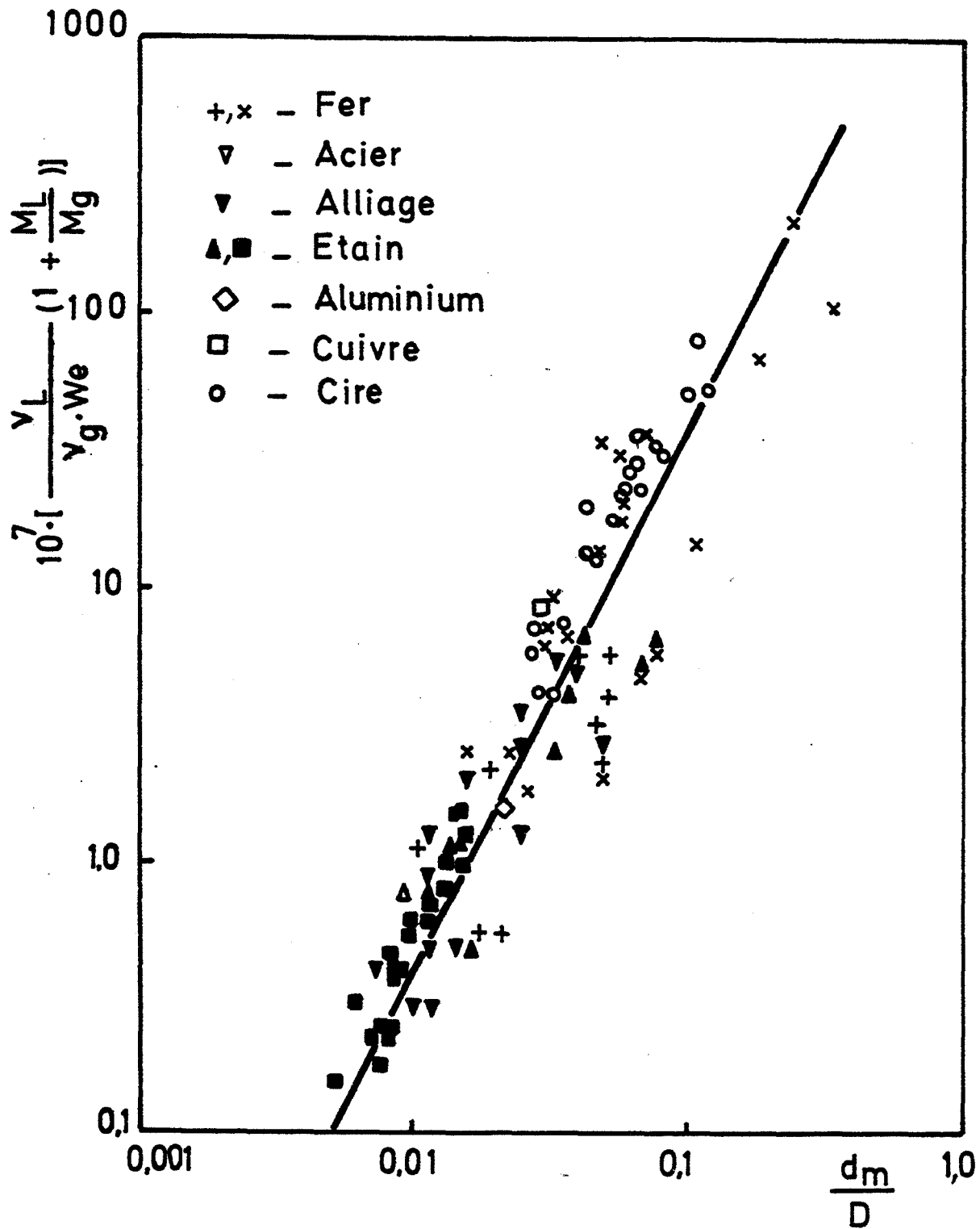


Fig.1.5 - Relation de LUBANSKA pour métaux fondus

- $K_I$  - constante variant entre 40 et 50 ;  
 $M_L, M_g$  - vitesse massique des fluides liquide et gazeux ;  
 $\nu_L, \nu_g$  - viscosités dynamiques du liquide et du gaz ;  
 $We$  - nombre de WEBER.

Cette équation a été déterminée à partir des essais effectués sur l'atomisation par gaz, du fer, de l'étain et des alliages à basses températures de fusion.

En se basant sur les données expérimentales, LUBANSKA a tracé la courbe de  $\log (dm/D)$  en fonction de  $\log [(M_L / M_g) \cdot \nu_L / (\nu_g \cdot We)]$ . Cette courbe (figure 1.5) est une droite de pente 0,5. La relation de LUBANSKA est bien en accord avec les résultats expérimentaux de TAMURA [16] sur le cuivre, de THOMPSON [17] sur l'aluminium, de CLARE et RADCLIFFE [18] sur la cire et de RAO et MEHROTRA [19] sur l'étain, le plomb et l'alliage Pb-Sn.

A la lumière de l'équation de LUBANSKA, nous pouvons revoir certains paramètres : la taille et la forme des particules, etc... On remarque que le nombre de WEBER exprime un rapport de force.  $M_L$  et  $M_g$  dépendent directement de la géométrie du système d'atomisation.

La connaissance de la théorie d'atomisation nous permet de mieux comprendre l'influence de la forme, de la taille, et de la composition des poudres entre autres, sur les opérations ultimes et sur les propriétés des pièces frittées. En effet, dans notre étude, les poudres que nous avons utilisées sont :

a. des poudres d'un acier hypereutectoïde (AH) atomisées par l'eau, puis broyées mécaniquement à l'air. Elles présentent une forme angulaire avec une faible surface spécifique et une teneur importante en oxygène (voir chapitre III, tableau d'analyse chimique des poudres AH).

b. des poudres de fer (procédé "RZ") Mannesmann atomisées par air puis recuites sous hydrogène. Les particules sont creuses ou poreuses. Elles présentent une bonne compressibilité.

c. des poudres préallées d'acier rapide (M4) pulvérisées par un gaz neutre. Ces poudres contiennent une faible quantité d'oxygène. Elles se présentent sous une forme sphérique avec une granulométrie différente et une faible compressibilité.

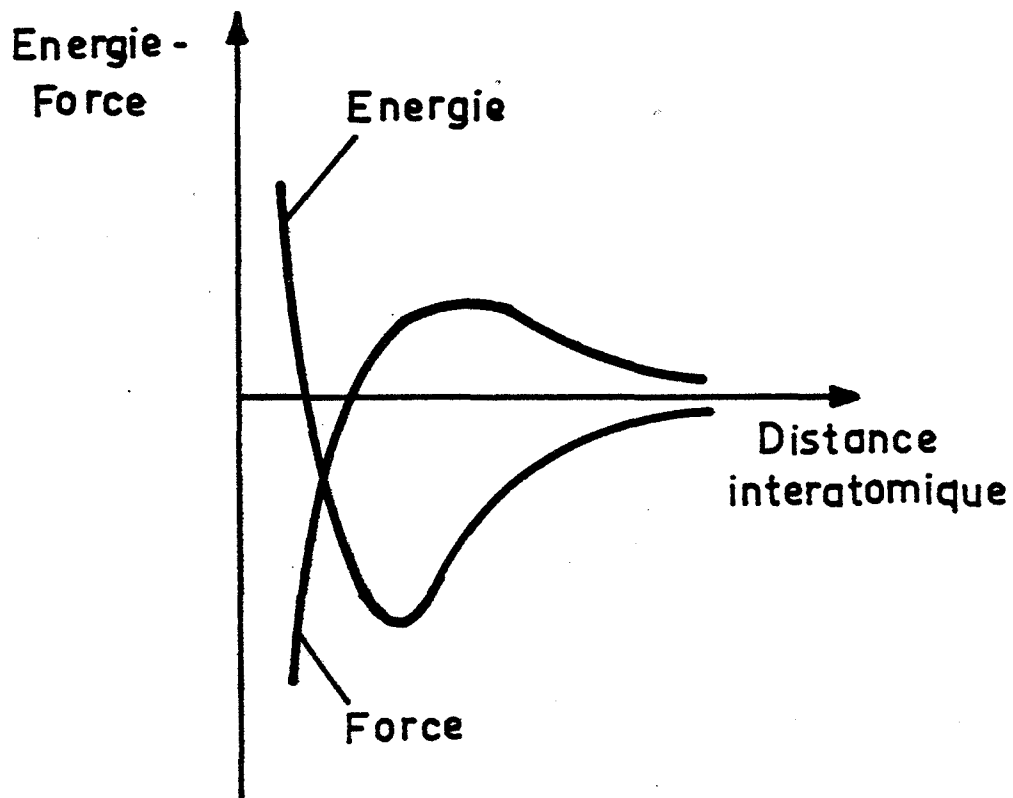


Fig.1.6 - Energie de l'ensemble des atomes en fonction de la distance moyenne interatomique

## II - COMPRESSION DES POUDRES

### II, 1. Généralités

Le but de la compression est de donner la forme et les dimensions à la pièce ; celle-ci est alors cohérente et manipulable avec une densité élevée et enfin, les grains sont suffisamment rapprochés pour faciliter le frittage.

La cohésion de l'aggloméré est due principalement à une soudure à froid entre les grains amenés en contacts locaux très intimes pour assurer des échanges d'atomes. De plus, la rupture des films de gaz adsorbés ou la déformation des particules, favorisent aussi la cohésion. Celle-ci dépend ainsi en premier lieu du nombre de points de contact créés entre grains voisins. Ainsi la cohésion de l'aggloméré comprimé est d'autant plus grande que la poudre est plus fine et de formes irrégulières. Une poudre à grains poreux et friables donne en particulier des comprimés très résistants.

### II, 2. Physique de la compression

La densité du comprimé de poudre est fonction de la compressibilité de la poudre et de la charge de compression.

Du point de vue physique, il est intéressant de connaître l'origine de la résistance mécanique du comprimé. Selon Hutting, elle est due à l'attraction des atomes des grains de poudre en contact. On sait en effet, que si l'on considère un ensemble d'atomes éloignés que l'on rapproche de façon à former un cristal, l'énergie de l'ensemble des atomes en fonction de la distance moyenne interatomique est une courbe qui a l'allure donnée par la figure 1.6. On en déduit que si l'on rapproche très fortement deux surfaces cristallines, elles s'attirent suffisamment pour que l'ensemble ait une résistance mécanique non négligeable. Cependant, dans le cas de la compression des poudres, il semble que l'agglomération provienne surtout de l'imbrication des surfaces irrégulières des grains les unes dans les autres [20]. Il est en effet pratiquement impossible d'agglomérer par compression des grains sphériques ou dont la forme générale n'est pas dendritique.

### II, 3. Relation Porosité-Pression

De nombreux auteurs ont étudié la densification des poudres au cours de la compression et ont cherché des lois qui rendent compte de l'évolution de cette densification.

**Tableau 1.1 [21]**

Auteur	Année	Formule	Matériel étudié	Référence
WALKER	1923	$1 - p = \frac{1}{A - B \ln P}$	Sels et poudre de plomb	22
BALSHIN	1938		Poudre métallique et céramique	23
BALSHIN	1948	$1 - p = \left( \frac{P}{\sigma_K} \right)^{1/a}$	Poudre métallique, céramique	24
SHAPIRO	1947		AgBr	25
KONOICKY	1948		Fe, acier, quartz magnétite, magnésite	26
HECKEL	1961	$\ln \frac{1}{1 - D} = A + KP$	Fe, Acier, Ni, W, graphite	27
BALLHAUSEN	1951	$P = \frac{P_F}{1 - A(1 - P_F)P}$	Fe, Cu, acier, Pb	28
NIKOLAEV	1962	$\left( \frac{p}{1 - p} \right)^{1 - p} = e^{-\frac{C}{\sigma_0} P}$	Fe, Cu, acier, Al	29
COOPER	1962	$P_0 - p = a_1 e^{-\frac{k_1}{P}} + a_2 e^{-\frac{k_2}{P}} + \dots$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
SHAPIRO	1963	$p = a_1 e^{-k_1 P} + a_2 e^{-k_2 P} + \dots$	Th, Al	31
KAWAKITA	1963	$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1 + bP}$	Verre, Cu, Fe	32
BRACPOOL	1970	$P = K\varepsilon^n \text{ avec } \varepsilon = \frac{D - D_T}{D(1 - D_T)}$	Fe, Cu, Ni, Ag, acier	33

Le tableau 1.1 donne les formules proposées par les différents auteurs pour décrire le processus du compactage des poudres.

*Dans ce tableau :*

$p$	-	<i>porosité à la pression <math>P</math></i>
$p_0$	-	<i>porosité extrapolée à la pression nulle</i>
$p_F$	-	<i>porosité des poudres non tassées</i>
$\sigma_0, \sigma_k$	-	<i>limite élastique</i>
$a_1, a_2, A, K, C, k_1, k_2, a, b, n$	-	<i>constantes</i>
$V_0$	-	<i>volume initial à pression nulle</i>
$V_T$	-	<i>volume de la poudre tapée</i>
$V$	-	<i>volume à pression <math>P</math></i>
$D_T$	-	<i>densité tapée</i>
$D$	-	<i>densité relative à la pression <math>P</math>.</i>

La multiplicité des équations proposées est due à l'existence de plusieurs phénomènes mis en jeu dans la compression d'une poudre. On sait que le comportement d'une poudre soumise à une compression peut s'expliquer en faisant intervenir les étapes suivantes [34, 35, 36, 37].

- Réarrangement par glissement et rotations des particules les unes sur les autres;
- Déformation élastique des particules à leurs points de contact ;
- Déformation plastique des particules ;
- Déformation plastique massive du matériau à haute pression et éventuellement fragmentation des particules.

Ces différentes étapes n'apparaissent pas nécessairement les unes après les autres, mais peuvent coexister. Par ailleurs, suivant les poudres comprimées, certains stades peuvent disparaître totalement.

Nous allons examiner ci-dessous deux modèles décrivant le processus de densification en fonction de la pression appliquée. Nous avons choisi les modèles de HECKEL et KAWAKITA, qui sont les plus souvent utilisés pour le fer et l'acier. Ils permettent aisément de

calculer la pression à appliquer à une poudre pour obtenir un matériau de densité voulue. Nous verrons par la suite que ces modèles sont bien applicables pour les poudres d'acier hypereutectoïde.

#### II,4. Modèle de HECKEL

Si la compression des poudres est considérée comme étant analogue à une réaction chimique du premier ordre, la "cinétique" du processus peut être représentée par une proportion entre le changement de la densité au cours du compactage, et la fraction des pores [ 38].

$$\frac{dD}{dP} \sim (1 - D)$$

$$\text{ou } \frac{dD}{dP} = K(1 - D) \quad (1.2)$$

où  $D$  - densité relative  
 $P$  - pression appliquée  
 $K$  - constante.

La relation (1.2) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dD}{(1 - D)} = KdP$$

ou bien

$$\int_{D_0}^D \frac{dD}{1 - D} = K \int_0^P dP \quad (1.3)$$

$D_0$  est la densité relative des poudres à la pression nulle.

Après l'intégration de l'expression (1.3) on obtient :

$$\ln(1 - D_0) - \ln(1 - D) = K$$

$$\text{ou } \ln\left(\frac{1}{1 - D}\right) = KP + \ln\left(\frac{1}{1 - D_0}\right)$$

$$\text{ou encore : } \ln\left(\frac{1}{1 - D}\right) = A + KP$$

$$\text{où } A = \ln\left(\frac{1}{1 - D_0}\right)$$



La constante A tient compte de la taille des particules et de leur sphéricité.

HECKEL a montré que  $K \sim \frac{1}{3 \sigma_0}$  avec  $\sigma_0$  la limite du matériau étudié.

## II,5. Modèle de KAWAKITA [32]

Pour rendre compte de la variation du volume du comprimé en fonction de la pression appliquée, KAWAKITA propose la formule suivante :

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1 + bP}$$

Cette relation est plus commode à utiliser sous la forme :

$$\frac{1}{C} = \frac{V_0}{V_0 - V} = \frac{1}{a} + \frac{1}{ab} * \frac{1}{P}$$

- avec  $C$  : diminution relative du volume de la poudre ;  
 $V_0$  : volume initial de la poudre ;  
 $V$  : volume de la poudre comprimée sous pression  $P$  ;  
 $a, b$  : constantes.

La courbe représentant la variation de  $1/C$  en fonction de  $1/P$  est une droite.

En utilisant la condition limite  $P \rightarrow \alpha$ , la constante "a" peut être déterminée par la formule suivante :

$$a = 1 - \frac{V_\alpha}{V_0}$$

avec  $V_\alpha$  : volume de la poudre comprimée sous une pression théorique infinie.

BRACKPOOL [33] a montré expérimentalement que dans le cas des poudres métalliques (Fe, Cu, Ni, Pb, Ag, acier), le coefficient "a" est équivalent à la porosité du matériau de départ.

## II, 6. Conclusions

Nous avons présenté une étude sur la compression des poudres. Cette étude fait la lumière sur l'origine de la résistance mécanique du comprimé qui est due à la force d'attraction entre les particules. Pour fabriquer une pièce de porosité contrôlée, il faut connaître la relation liant la

porosité résiduelle à la pression de compactage. Il existe plusieurs équations pour décrire le processus de compactage. L'utilisation d'une de ces équations dépend du matériau étudié. Au cours de la compression, plusieurs phénomènes sont mis en jeu. En effet, il faut tenir compte de tous les facteurs qui peuvent influencer la compressibilité des poudres. Ces facteurs peuvent être :

- la forme, la taille et la structure des poudres ;
- le frottement entre les particules, et entre les particules et la paroi de la matrice ;
- le rôle du lubrifiant (voir chapitre III, l'influence du lubrifiant) ;
- le mode de compression (compression unilatérale, bilatérale, matrice flottante...);

Cependant, l'utilisation des équations de HECKEL et KAWAKITA nous permet de choisir les conditions optimales de compactage, et de préciser les différents mécanismes mis en jeu au cours de la compression.

### III - FRITTAGE

#### III, 1. Frittage naturel

##### III, 1.1 - Généralités

Le frittage a une importance prépondérante dans les trois disciplines techniques suivantes : métallurgie des poudres, céramiques et agglomération. La métallurgie des poudres elle-même est systématiquement développée depuis 1900. Le frittage est un facteur essentiel dans la plupart des applications pratiques ; il est étudié en détail depuis 1950. A partir de cette date, les publications sur le frittage des métaux et des oxydes ont été nombreuses. Des investigations détaillées ont été publiées par HÜTTIG [39-41] et ensuite des revues par BALSHIN [42], DAWILL [43] et HEDVALL [44]. Ces auteurs ont étudié l'influence des poudres, de la compression et du frittage sur les propriétés des produits frittés. L'ensemble des études confirment que le processus du transport des atomes joue un rôle important au cours du frittage.

Des recherches inspirées de la théorie de FRENKEL sont consacrées à la croissance des zones en contact des particules individuelles. Ces études théoriques et expérimentales ont d'abord été menées par KUCZYNSKI. Les recherches ultérieures ont donné beaucoup d'indications en ce qui concerne l'influence des joints de grains sur le frittage. Au cours de cette période, nous trouvons aussi des travaux publiés sur le frittage des systèmes multicomposants avec et sans la présence d'une phase liquide.

Jusqu'à présent, il n'existe pas de définition qui tienne compte de tous les aspects théoriques et pratiques du frittage. Il existe, en effet, un nombre de facteurs essentiels dont on doit tenir compte, il s'agit de :

a) Une diminution de l'enthalpie libre du système représentant la force motrice du frittage, résultant de :

- diminution de la surface spécifique due à l'initiation et/ou croissance des contacts.
- réduction du volume des pores et/ou la surface des pores.
- élimination des stades non-équilibrés dans le réseau.

b) Propriétés importantes s'approchant de celles du matériau compact (sans porosité).

c) Une phase liquide n'est présente que dans la mesure où elle laisse place à un squelette solide.

Selon ces bases, on peut formuler une définition du frittage comme suit : le frittage est le traitement thermique d'un système de particules individuelles ou d'un corps poreux avec ou sans l'application de pression extérieure, dans lequel certaines ou toutes les propriétés du système sont changées par la réduction de l'enthalpie libre dans le sens d'un corps dépourvu de porosité.

### *III, I.2 - Force motrice du frittage*

Lors du frittage, l'évolution du système initial se caractérise essentiellement par la modification de deux propriétés :

- masse volumique, qui augmente par suite de l'élimination progressive de la porosité,
- résistance mécanique, qui croît du fait de la création de ponts entre les particules.

Cette évolution du système au cours du frittage est un processus essentiellement irréversible aboutissant à un état final pratiquement stable. Par suite, il faut, soit utiliser la thermodynamique des processus irréversibles, soit utiliser la théorie des quasi-équilibres [58] (supposant l'existence d'un état de transition proche de l'état d'équilibre), ce qui permet de raisonner à partir des concepts de la thermodynamique classique. Dans ce deuxième cas, l'énergie motrice de l'évolution considérée est représentée par la différence d'enthalpie libre existant entre l'état final et l'état initial.

En l'absence de contraintes mécaniques extérieures, le processus du frittage des particules se fait sous l'action de forces motrices tendant à diminuer l'énergie libre du système par réduction de sa surface.

La chaleur communiquée au système fournit l'énergie nécessaire à cette transformation tandis que la tension superficielle oriente l'évolution de celui-ci.

La création d'une surface est un processus endothermique. Inversement, la tension de surface, ou tension superficielle, est la force qui agit pour minimiser une surface, et qui est donnée par l'équation :

$$dW = \gamma_s \cdot dS$$

$dW$  étant le travail (positif ou négatif) qu'il faut effectuer pour modifier la surface de la quantité  $dS$ .

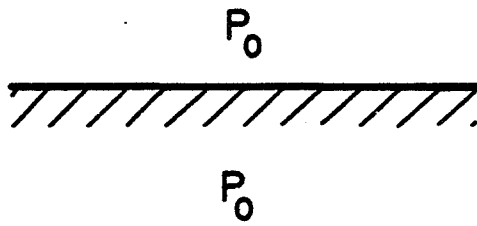


Fig.1.7a - Surface plane

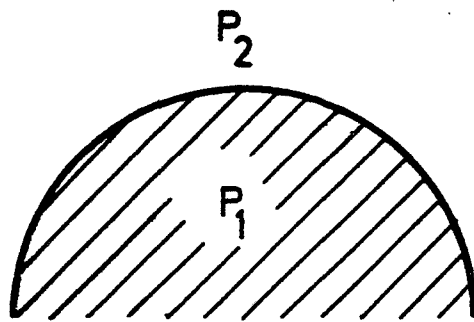


Fig.1.7b - Surface courbe

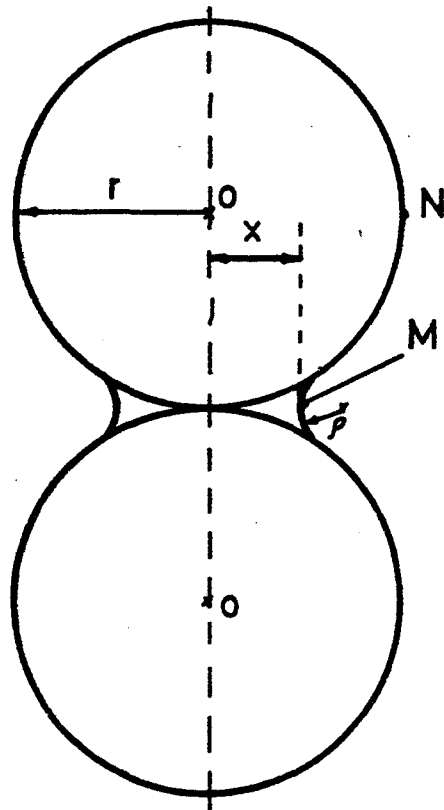


Fig.1.8 - Géométrie du modèle

$\gamma_s$  étant l'énergie nécessaire pour créer une unité de surface.

Considérons deux phases (1) et (2) séparées par une surface plane. Si ces deux phases sont en équilibre dans les conditions données, la différence de pression entre ces deux phases est alors nulle (figure 1.7a) :

$$P_1 - P_2 = 0$$

Un matériau fritté à une température constante est constitué d'une phase solide en équilibre avec sa vapeur. Il s'agit alors d'explicitier l'influence des changements de courbure (figure 1.7b) de l'interface solide/vapeur sur cet équilibre en utilisant l'équation de LAPLACE qui donne la différence de pression entre les deux phases en fonction des rayons de courbure principaux  $r_1$  et  $r_2$ .

$$P_1 - P_2 = \gamma_s \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Dans une poudre comprimée ou non, il existe toujours des contacts entre les particules. On suppose que les particules de poudre sont assimilées à des sphères de rayon  $r$  et l'on considère qu'une seule espèce d'atome est mise en jeu.

La figure 1.8, représente la géométrie du modèle utilisé. Il est constitué de deux sphères, de même rayon  $r$ , entre lesquelles est supposé exister un pont (cou) dont le rayon minimal est  $x$ . La surface de ce pont a un rayon de courbure  $\rho$ . Ce système comporte des surfaces courbées, les unes étant convexes (sphère), les autres étant concaves (pont).

Soit  $p_0$ , la pression de vapeur à l'équilibre au voisinage d'une surface plane et  $p_1$  la pression de vapeur à l'équilibre au voisinage d'un point d'une surface courbe de rayons de courbure principaux  $r_1$  et  $r_2$ .

D'après l'équation de THOMSON, on a :

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{\gamma \Omega_m}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.4)$$

$\Omega_m$  - volume molaire de la vapeur.

Pour le point M situé dans la surface concave du pont, on a :

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{\gamma \Omega_m}{RT} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (1.5)$$

Si  $\Delta P_1 = P_1 - P_0$  est petit, on peut écrire (1.5) sous la forme :

$$\frac{\Delta P_1}{P_0} \approx \frac{\gamma \Omega_m}{RT} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) = \frac{\gamma \Omega}{kT} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (1.6)$$

avec  $\Omega_m = N\Omega$  ;  $\Omega$  - volume atomique.

En plus pour  $x \gg \rho$ , on obtient :

$$\frac{\Delta P_1}{P_0} \approx - \frac{\gamma \Omega}{k T \rho} \quad (1.7)$$

La relation (1.7) montre qu'il existe un écart négatif  $\Delta P_1$  par rapport à la pression  $P_0$  au voisinage de la surface latérale du pont.

Pour un point N situé sur la surface des sphères (particules des poudres), on a également :

$$\frac{\Delta P_2}{P_0} = + \frac{2\gamma\Omega}{kTr} \quad (1.8)$$

La relation (1.8) indique qu'au voisinage d'une surface des sphères, il existe un écart positif  $\Delta P_2$ . En définitive, la pression de vapeur au-dessus de la surface convexe des sphères est donc supérieure à la pression au voisinage de la surface concave des ponts. Il s'établit donc un gradient de pression susceptible de provoquer un transport de matière par l'intermédiaire de la phase vapeur depuis la surface des sphères jusqu'au pont.

L'équation (1.7) peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta P_1 \approx - \frac{\gamma}{\rho} \left( \frac{P_0 \Omega_m}{RT} \right) \approx - \frac{\gamma}{\rho} = \sigma_t \quad (1.9)$$

L'écart de pression  $\Delta P_1$  est donc équivalent à une contrainte superficielle de tension  $\sigma_t$  s'exerçant à la surface du pont et tendant à accroître le volume de celui-ci. Cette contrainte est susceptible de créer un écoulement visqueux. De plus, elle augmente la concentration en lacunes au voisinage du pont.

Un raisonnement similaire est appliqué aux lacunes.

$C_0$  est la concentration de lacunes à l'équilibre au voisinage d'une surface plane.

Lorsque la surface devient courbe, cette concentration est modifiée et prend une valeur  $C$ .



En assimilant les lacunes à un gaz dissout on peut modifier l'équation (1.4) et la mettre sous la forme :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\gamma \Omega_m}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.10)$$

Si on pose  $\Delta C = C - C_0$ , on a au voisinage d'un point M situé sur la surface du pont :

$$\frac{\Delta C_1}{C_0} \approx \frac{\gamma \Omega}{kT\rho} \quad (1.11)$$

$\Delta C_1$  - sursaturation locale en lacunes.

Au voisinage d'un point situé sur la surface des sphères, on a :

$$\frac{\Delta C_2}{C_0} = - \frac{2 \gamma \Omega}{kT r}$$

$\Delta C_2$  - sous-saturation locale en lacunes.

On a donc un excès de lacunes au voisinage du pont, tandis que la surface des sphères comporte un défaut de lacunes. Ce gradient de lacunes est responsable des transports de matière par mécanisme de diffusion lacunaire classique.

Les résultats obtenus montrent que la sursaturation en lacunes [l'équation (1.11)] reste inférieure à quelques pour cents et les contraintes [l'équation 1.9)] à quelques bars.

On peut conclure que les énergies motrices liées à l'existence de courbures de surface ne peuvent qu'orienter l'évolution du système et qu'il sera toujours nécessaire d'activer thermiquement le processus du frittage.

### *III, 1.3 - Stades du frittage*

Au cours du frittage d'un comprimé, on peut distinguer 3 stades :

#### **a. Croissance de contacts**

Sous l'influence des contraintes et des excès en lacunes, la croissance de ponts se poursuit selon une loi exponentielle en fonction du temps. Pendant cette étape, les particules de poudres restent individuelles. La contrainte de tension résultant de la tension superficielle maintient les joints entre deux particules adjacentes. Cependant, la formation de nouveaux grains est possible. Les

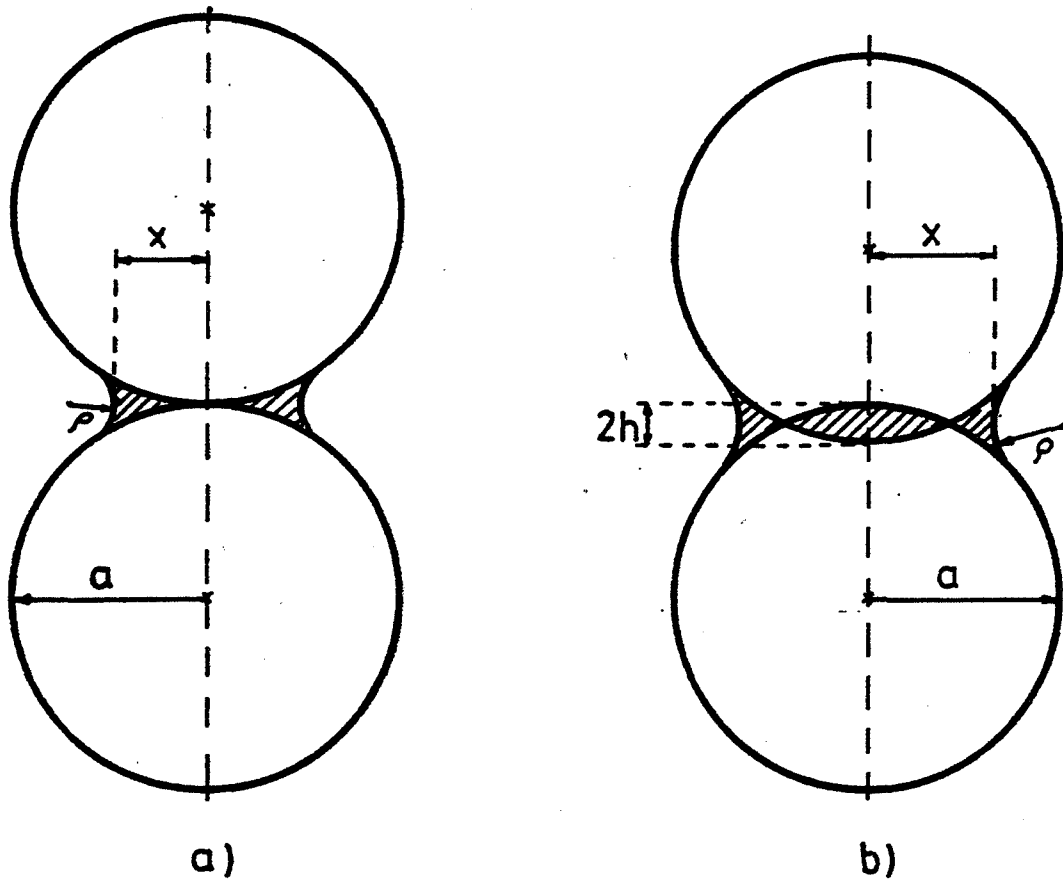


Fig.1.9 - Modèles des sphères tangentes (a) et des sphères sécantes (b)

centres des particules s'approchent peu, mais il y a une diminution importante de l'activité superficielle.

**b. Stade de densification et croissance des grains**

Quand le rapport  $x/a$  ( $x$  - rayon du pont ;  $a$  - rayon de particules) atteint une certaine valeur après la croissance intensive des contacts, les particules séparées commencent à perdre leur identité. Le retrait le plus important a lieu à ce stade. Un réseau de pores interconnectés se forme et la croissance des grains continue. Lorsque la densité relative atteint environ 90 %, la proportion des pores isolés devient de plus en plus importante et cela nous conduit au stade final du frittage.

**c. Stade final**

Les pores isolés deviennent sphériques. La densification ultérieure ne se fait que très lentement. Dans le cas, où le gaz est enfermé dans un pore, la densification ultérieure deviendra impossible pour un pore intergranulaire, lorsque sa pression interne *équilibrera* sa tension superficielle. Dans certains cas, on observe une coalescence des pores. *équilibrera*

**III, I.4 - Mécanismes possibles du transport de matière**

Avant d'aborder les mécanismes susceptibles d'intervenir au cours du frittage, nous allons faire des hypothèses valables pour tous les mécanismes :

- a. Le diamètre des particules ne varie pas au cours du frittage.
- b. La tension superficielle  $\gamma$  reste constante.
- c. Les particules constituent un matériau pur et homogène sans aucune couche absorbée.
- d. Dans le cas de sphères sécantes (où on prévoit le retrait du comprimé) la quantité de matière perdue par formation de la partie commune aux deux sphères doit se retrouver dans le col fermé par les petits triangles sphériques.

Pour expliquer les mécanismes du frittage, on étudiera la formation d'un pont entre deux particules sphériques. Selon différents mécanismes, nous considérerons deux cas (figure 1.9) :

- cas de deux sphères tangentes,
- cas de deux sphères sécantes.

Le modèle des sphères sécantes sera appliqué au mécanisme du transport de la matière, où l'on prévoit le retrait du comprimé au cours du frittage.

Les mécanismes susceptibles d'intervenir au cours du frittage peuvent être :

- *Écoulement visqueux ou plastique.*
- *Transport de matière en phase vapeur.*
- *Transport de matière par diffusion.*

### III, 1.4.1 - Mécanisme d'écoulement visqueux

Nous avons vu que la courbure de la surface latérale du pont entraîne l'existence d'une contrainte de compression axiale  $\sigma_c$ . Cette contrainte est donc susceptible de provoquer un écoulement de matière de type newtonien [45].

Si  $\eta$  est la viscosité du matériau, la relation entre la contrainte  $\sigma$  et la vitesse de déformation  $d\varepsilon/dt$  par écoulement visqueux peut s'écrire :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma$$

FRENKEL a établi la relation :

$$\frac{x^2}{a} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta} t$$

Cette relation est valable dans le cas du frittage de billes de verre [46, 47].

Dans le cas des matériaux cristallins, LENEL [48] a trouvé :

$$\left(\frac{x^2}{a}\right)^{4,5} = K t \quad (K - \text{constante})$$

Cependant ce type d'équation ne donne pas une description correcte du frittage en phase solide lorsque le matériau n'est pas comprimé au cours du frittage. Les théories du frittage basées sur la prédominance du mécanisme de l'écoulement plastique ne sont plus actuellement très utilisées. Mais elles permettent de bien comprendre les mécanismes se produisant au cours de la compression à chaud.

### III, 1.4.2 - Mécanisme d'évaporation - condensation

La différence entre la pression au-dessus de la surface convexe des particules et la pression au-dessus de la surface concave des ponts entraîne un transport d'atomes dans la phase vapeur depuis la surface des particules vers les ponts.

En considérant que, d'une part, l'accroissement du volume des ponts par unité de temps est égal au volume de matière condensée sur leur surface et que, d'autre part, la vitesse de condensation est égale à la vitesse de vaporisation, on obtient :

$$\frac{x^3}{a} = F(T) t$$

KINGERY et BERG [49] ont bien appliqué cette équation pour décrire le frittage de petites billes de chlorure de sodium.

### III,1.4.3 - Transport de matière par diffusion

Comme nous avons montré qu'il existe un gradient de concentration de lacunes entre la surface des sphères et les ponts, les lacunes vont migrer depuis les régions à forte concentration vers les régions à faible concentration (surface des particules). Cette migration des lacunes s'accompagne d'un flux d'atomes, en sens opposé, qui augmente le volume des ponts. Une théorie du frittage a été élaborée sur cette base [50, 51].

Suivant les chemins de diffusion choisis, on peut distinguer :

- la diffusion en surface,
- la diffusion aux joints de grains,
- la diffusion en volume.

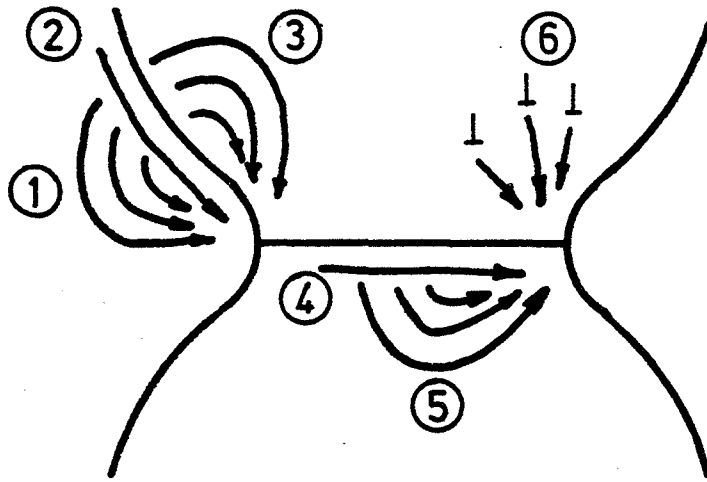
Pour les différents mécanismes de transport de matière par diffusion, on obtient les équations suivantes :

$$\frac{x^n}{a^m} = K D \left( \frac{\gamma \Omega}{KT} \right) t$$

avec :  $D$  - coefficient de diffusion,

$K$  - constante dépendant des approximations géométriques utilisées pour décrire le système,

$n, m$  - exposants, fonction du mécanisme de diffusion considéré.



N°	MECANISMES	SOURCE
1	Evaporation Condensation	surface
2	Diff. en Surface	Surface
3	Diff. en Volume	Surface
4	Diff. aux Joints de Grains	Joints
5	Diff. en Volume	Joints
6	Diff. en Volume	Disloc.

Fig.1.10 - Différents mouvements de matière au cours du frittage en phase solide

L'évolution de tous ces flux diffusionnels est liée à la répartition et à la nature des "puits" et "sources" de lacunes.

<b>Sources</b>	<b>Puits</b>
Pores (petits)	Joints de grains
Surface concave (dislocations)	Surface plane ou convexe Pores (grands) (dislocations)

Les différents chemins qui peuvent être suivis par la matière au cours du frittage sont représentés sur la figure 1.10. Moyennant quelques approximations géométriques, ces schémas de diffusion servent de base de calcul aux équations théoriques décrivant les divers mécanismes.

### *III, 1.5 - Déterminations des mécanismes du transport*

#### *III, 1.5.1 - Loi de croissance des ponts*

Les équations traduisant les diverses lois de croissance des ponts entre deux particules sphériques sont toutes de la forme :

$$\frac{x^n}{a^m} = F(T) t \quad (1.12)$$

Pour déterminer les coefficients n et m correspondant à chaque mécanisme, on étudie la cinétique de croissance du pont en fonction du temps. HERRING [52] a proposé la méthode suivante ; l'équation (1.12) peut s'écrire :

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = K(T) t a^{m-n}$$

Soit deux séries de particules de rayons respectivement égaux à  $r_1$  et  $r_2$ , et  $t_1$  et  $t_2$ , les durées au bout desquelles une même valeur du premier membre de la relation précédente est atteinte à une température donnée :

$$\left(\frac{x_1}{r_1}\right)^n = \left(\frac{x_2}{r_2}\right)^n = K(T) t_1 r_1^{n-m} = K(T) t_2 r_2^{n-m}$$

Tableau 1.2

Mécanisme	n	m	n - m	F(T)	Auteur	Référence	
Ecoulement visqueux ou plastique	2	1	1	$\frac{3\gamma}{2\eta}$	FRENKEL	45	
Evaporation	3	1	2	$\left(\frac{9\pi V_0 P_0}{2MRT}\right)^{1/2}$	KUCZYNSKI	53	
Condensation	7	3	4		PINES	50	
Diffusion	5	2	3	$\frac{K D_v V_0}{RT}$	KUCZYNSKI	53	
					KINGERY and BERG	49	
Volumique	4	1	3	$\frac{K' D_v V_0}{RT}$	PINES	50	
Diffusion	7	3	4	$\frac{56 V_0 \gamma \delta D_s}{RT}$	KUCZYNSKI	53	
	-	-	-		$x^6 \ln \frac{x}{2a} \sim t$	ROCKLAND	54
						PINES	50
Superficielle	5	2	3		CABRERA	55	
	3	1	2		SCHWED	56	
Diffusion	6,2	4	2,2	$\frac{11 V_0 \gamma D_j \delta_j}{RT}$	JOHNSON	57	
Intergranulaire	6	2	4	$\frac{96 \gamma D_j \delta_j V_0}{RT}$	CIZERON	58	



ou

$$\frac{t_2}{t_1} = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^{n-m}$$

ou bien

$$\log \frac{t_2}{t_1} = (n-m) \log \frac{r_2}{r_1} \quad (1.13)$$

Pratiquement, il suffit d'effectuer des expériences avec deux tailles de particules et de déterminer la valeur de  $(n - m)$  à partir d'un graphe dérivé de l'équation (1.13).

Le tableau 1.2 donne les lois régissant la croissance du contact. Dans ce tableau, on voit que dans certains cas, les mêmes valeurs de  $m$  et  $n$  peuvent correspondre à plusieurs mécanismes suivant le modèle géométrique qui a été utilisé pour calculer les équations.

### III, I.5.2 - Détermination du mécanisme du frittage à partir du retrait

A partir des mécanismes conduisant au retrait des échantillons, on peut définir le mécanisme intervenant au cours du frittage. En effet, on peut exprimer le retrait  $\Delta L/L_0$  en fonction de  $x$  (rayon des cous). On a démontré que :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{x^2}{4r^2}$$

En remplaçant  $x$  dans les différentes équations correspondant aux différents mécanismes exprimant la loi de croissance des ponts, on obtient les lois de retrait théorique qui sont rassemblées dans le tableau 1.3.

**Tableau 1.3**

Mécanismes	Loi de retrait théorique
Ecoulement visqueux	$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3 \gamma}{4 \eta r} t$
Diffusion volumique	$\frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{3 \gamma \Omega D_v}{k T r^3} \right) t^{2/5}$
Diffusion intergranulaire	$\frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{3 \gamma \Omega D_j \delta_j}{2 k T r^4} \right) t^{1/3}$

On constate que ces lois sont toutes du type :

On constate que ces lois sont toutes du type :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K (T) t^n$$

A l'aide des études dilatométriques, on détermine le coefficient n et en comparant avec celui du tableau 1.2 on peut dire quel mécanisme prédomine au cours du frittage.

ASHBY et ses collaborateurs [59, 60] ont élaboré des diagrammes de frittage pour déterminer le mécanisme prépondérant à partir des équations analytiques. Les diagrammes conçus par ASHBY permettent de suivre le frittage d'une poudre par la représentation de l'évolution de la taille normalisée des ponts  $x/a$  en fonction de la température réduite  $T/T_f$ . Ces courbes sont tracées en considérant un temps de frittage constant, ou une vitesse de croissance des ponts constante, mais dans tous les cas, pour un diamètre de particules bien défini.

### ***III,1.6 - Influence des autres facteurs sur le frittage***

THÜMMLER [61] a publié un système de classification (tableau 1.4) des facteurs qui ont des influences sur le processus du frittage.

**Tableau 1.4**


---

<b>A</b>	<b>Propriétés du matériau dépendant de la température</b> <ol style="list-style-type: none"> <li>1 - Surface libre et énergie interfaciale, y compris les surfaces des pores ;</li> <li>2 - Coefficients de diffusion ;</li> <li>3 - Coefficients de viscosité (substances amorphes) ;</li> <li>4 - Contrainte de cisaillement critique (combiné avec l'écoulement plastique) ;</li> <li>5 - Pression de vapeur et vitesse d'évaporation ;</li> <li>6 - Structure cristalline et nature de liaison.</li> </ol>
----------	--

---

<b>B</b>	<b>Propriétés des poudres, pré-traitement et condition de frittage</b> <ol style="list-style-type: none"> <li>1 - Surface globale effective de contact ;</li> <li>2 - Activité superficielle (structure réelle de surface) ;</li> <li>3 - Activité du réseau (travail à froid, contraintes de tension et de compression, défauts du réseau lié à la fabrication, taille des cristallites).</li> <li>4 - Orientation réciproque des faces en contact.</li> </ol>
----------	---

---

<b>C</b>	<b>Constituants étrangers</b> <ol style="list-style-type: none"> <li>1 - Soluble (homogène ou hétérogène) ;</li> <li>2 - Insoluble ;</li> <li>3 - Couches superficielles (solubles et insolubles, réductibles et non réductibles, dissociées et non dissociées sous les conditions de frittage, films oxydés) ;</li> <li>4 - Gaz (adsorbé, dissout et effet de l'atmosphère de frittage).</li> </ol>
----------	--

### **III, 2. Frittage en présence d'une phase liquide**

Le frittage en présence d'une phase liquide a lieu dans le cas du système où l'un des constituants fond ou forme un alliage fusible à la température de l'opération. Lors du frittage en phase liquide, les mécanismes de diffusion sont accélérés et des phénomènes de dissolution et de reprecipitation peuvent intervenir. La présence d'une phase liquide peut entraîner, dans certaines

conditions, l'élimination pratiquement totale de la porosité. Par ailleurs, lorsque les poudres ont un point de fusion très élevé, le frittage en phase liquide permet d'abaisser considérablement la température de frittage et les temps de frittage sont beaucoup plus courts que pour le frittage en phase solide.

Basé sur des observations phénoménologiques et en étudiant les travaux de LENEL et al [62, 63], GURLAND et NORTON [64], KINGERY [65, 66, 67] a considéré que, au cours du frittage en phase liquide, on peut distinguer trois stades :

**(1) - Réarrangement des particules de la phase solide résiduelle par l'écoulement visqueux dans la phase liquide.**

Le réarrangement des grains après le mélange et la compression sont facilités, cela conduit à un retrait rapide. Une augmentation du volume de la phase liquide fait accroître la densification car la "friction" est diminuée. La densification complète est possible en présence de 35 % en volume de phase liquide. Le mouillage des grains par le liquide est le facteur le plus important. NAIDICH et al. [68, 69] ont souligné qu'étant donné la dimension du ménisque, la densification prend place plus rapidement avec la croissance du mouillage. Les forces d'attraction entre deux particules sphériques, entre lesquelles se trouve une phase liquide lenticulaire concave, dépendent de leurs dimensions et de la quantité de phase liquide. Des particules de grande dimension et une petite quantité du liquide, peuvent conduire à une grande force d'attraction.

**(2) - Dissolution et reprécipitation.**

Pour que ces processus se produisent, il est nécessaire qu'il existe une limite de solubilité du solide dans la phase liquide, sinon ce stade de densification est complètement absent. La densification se produit plus lentement que dans le cas d'un réarrangement car le transport de matière peut se poursuivre par la dissolution et la diffusion dans le métal fondu. Les petits grains ayant les grandes courbures convexes disparaissent, tandis que les grands grains conservent une forme régulière. La force motrice pour le transport de matière résulte des contraintes de compression accrues et donc du potentiel chimique intensifié et de la haute solubilité dans les zones de contact. La substance solide est emportée et reprécipitée dans les zones où la contrainte est plus faible. Il en résulte que les centres des particules s'approchent et il y a donc un retrait.

### (3) - Coalescence.

Dans le cas du mouillage incomplet (angle de contact  $< 90^\circ$ ), les grains solides sont en contact partiel sans l'intervention de la phase liquide.

Après le premier stade, des processus assimilables à ceux du frittage en phase solide, interviennent. Ils deviennent plus tard prépondérants et conduisent à la densification lente avec une diminution simultanée de la force motrice.

Une phase liquide non mouillante (l'angle de contact  $> 90^\circ$ ) est inefficace et elle se sépare partiellement de la pièce frittée sous forme de gouttelettes.

Pour le premier stade, KINGERY trouve :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = k r^{-1} t^{1+x}$$

avec  $1+x \approx 1$

Pour le stade de la dissolution et de la réprécipitation :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = k' r^{-4/3} t^{1/3}$$

KINGERY n'a pas trouvé de relations pour le troisième stade, mais il suppose que les conditions sont les mêmes que celles dans le cas du frittage en phase solide.

### III, 3 Frittage sous charge

Pour fabriquer des matériaux compacts, il est possible de fritter la poudre à la température choisie tout en appliquant une pression. Cette technique a d'abord été utilisée pour les matériaux réfractaires et pour ceux qui présentent une faible déformation plastique à froid [70]. L'intérêt de ce procédé est double : l'élévation de température permet aux particules de se déformer plastiquement sous l'effet de la pression et les dislocations ainsi créées dans le matériau accélèrent les phénomènes de diffusion.

Par le frittage sous charge, on obtient une pièce sans porosité et à des dimensions définitives. La contrainte relativement faible (0,1 à 1,5 T/cm<sup>2</sup>) est maintenue tout au long de l'opération de frittage.

Au cours du frittage sous charge, deux possibilités sont à envisager :

1 - L'écoulement visqueux (flux newtonien)

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\eta} \sigma$$

2 - L'écoulement plastique

$$\dot{\epsilon} = \beta \sigma^n \quad (n = 4,5 \text{ pour les métaux purs}).$$

D'après McCLELLAND [71, 72] nous pouvons distinguer 3 stades au cours du frittage sous charge :

(1) *Stade de densification rapide* (micro-écoulement). Il se produit probablement par réarrangement des particules de poudres sous l'action de la pression.

(2) *Stade de densification retardée* (prédominance de l'écoulement plastique).

(3) *Approche graduelle de la densité limite*, probablement due au mécanisme de NABARO-HERRING associé à l'influence de la taille de grains.

### III, 4. Frittage - Forgeage

Les procédés consistant à densifier par compression ou forgeage à chaud des pièces déjà frittées, pour donner des pièces pratiquement sans porosité, ont été développés initialement vers 1965. C'est dès 1970 que l'on vit apparaître les premiers résultats sur la compression à chaud de pièces frittées poreuses en acier soit au moyen du calibrage à chaud par déformation verticale dans une matrice de même forme, soit au moyen du forgeage à chaud en matrice fermée. Le forgeage est la méthode actuellement la plus efficace et la plus économique pour éliminer complètement toute porosité résiduelle et pour rendre maximales la ductilité, la ténacité et la résilience d'un alliage obtenu à partir de poudre.

Pour la qualité d'une pièce forgée, deux des critères essentiels sont l'absence de porosité et une teneur la plus faible possible en inclusions.

#### III, 4.1. - Pores et inclusions

Dans les pièces frittées, il existe encore 20 à 30 % de porosités. Au cours du forgeage, les pores se déforment. BOCKSTIEGEL [73] a montré qu'en appliquant une pression

hydrostatique, le volume des pores est diminué. Cependant, la pression nécessaire pour éliminer complètement les pores est si haute qu'il n'est pas possible de l'atteindre en pratique.

Il est évident que les propriétés mécaniques comme la résistance à la traction, l'élongation et la résistance aux chocs diminuent avec l'augmentation de la porosité.

L'existence et la maîtrise des inclusions non métalliques sont fondamentales en ce qui concerne les propriétés de l'acier fritté-forgé.

### *III, 4.2. - Origine des inclusions*

Dans les poudres atomisées par l'eau, les inclusions proviennent :

- a - d'occlusions du laitier provenant du métal fondu ;
- b - des produits de désoxydation ;
- c - de l'usure des réfractaires ;
- d - de la formation des sulfures ;
- e - de l'interaction des gouttelettes de métal avec l'eau d'atomisation.

La structure des inclusions dans une pièce forgée comprend relativement peu de grosses particules et un nombre bien plus grand de petites particules dont la taille se situe au-dessus de quelques microns. Un facteur important dans la formation de petites inclusions est l'oxydation pendant le contact entre la gouttelette de métal et l'eau d'atomisation. Un film d'oxyde mince se forme. Il est ensuite réduit lors du recuit ultérieur sous hydrogène. Dans les poudres d'alliage les oxydes de fer, nickel et molybdène se réduisent rapidement, mais pas ceux de manganèse, chrome, silicium et aluminium.

### *III, 4.3. - Inclusions et propriétés*

Il est évident [74] que la présence d'un grand nombre d'inclusions très fines diminue la résistance aux chocs, tandis que les plus grosses particules semblent avoir un effet plus grand sur les propriétés d'endurance.

Les propriétés dynamiques des aciers frittés-forgés comme les résistances aux chocs et à la fatigue [75] sont un peu plus faibles par rapport aux aciers forgés conventionnels, tandis que la résistance à la traction est équivalente aux aciers conventionnels.

## IV - CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE.

L'étude bibliographique du frittage montre l'importance de cette opération dans l'ensemble des techniques de métallurgie des poudres. Tout d'abord, il faut noter que le frittage est un processus très compliqué. Jusqu'à présent, il n'existe pas de théorie unique du frittage.

Au cours du frittage, plusieurs mécanismes possibles et facteurs peuvent intervenir (la taille, la forme, la nature des particules ; la pression appliquée, la température, l'atmosphère de frittage, etc...). Tous ces paramètres supplémentaires pris en compte par les modèles ne suffisent pas en général à décrire le comportement du frittage dans le cas réel. Le frittage doit être étudié cas par cas. Dans le cas où l'on prévoit un retrait, des essais dilatométriques (anisotherme et isotherme) nous permettent de mieux comprendre le mécanisme prépondérant intervenant au cours du frittage. C'est pourquoi, dans le chapitre III, nous essayons d'interpréter les résultats des essais dilatométriques en utilisant différentes équations empiriques de retrait, et les calculs de l'énergie d'activation nous permettent de prévoir le mécanisme dominant au cours du frittage.

Enfin, remarquons la complexité du frittage d'un mélange de plusieurs constituants. Notons également que le frittage naturel ne conduit pas à la densification complète, qui peut s'obtenir par le frittage en phase liquide, le frittage sous charge ou le frittage suivi d'un forgeage.



# CHAPITRE II

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 1 - RECUIT

Dans notre étude, le recuit a deux buts.

#### a) Cas de poudres :

Les poudres de l'acier hypereutectoïde (AH) obtenues par atomisation par l'eau ont une microdureté de  $HV_{0,3} = 1250$  et contiennent une teneur d'oxygène importante : 0,2 % pds. Afin de faciliter la mise en forme de ces poudres et de réduire la quantité d'oxygène, nous avons effectué un recuit sous atmosphère réductrice pendant des temps différents dans un four du type ADAMEL.

#### b) Cas de pièces massives :

Cette opération est appliquée aux pièces qui ont au préalable subi un forgeage à chaud ou des passages à chaud à travers la machine à rétreindre.

### 2 - MELANGE

En métallurgie des poudres, le mélange est une des opérations primordiales. Grâce à lui, on peut obtenir des matériaux possédant une structure homogène. Le mélange de la poudre AH ou des poudres d'acier rapide M4 avec les éléments d'addition et le lubrifiant s'effectue dans un mélangeur à billes. L'opération dure une heure pour le mélange AH avec le lubrifiant et 24 heures pour les mélanges AH avec le cuivre, le fer et les carbures. Elle s'accompagne de certaines modifications des caractéristiques des poudres initiales. En particulier l'addition de stéarate de zinc à la poudre AH permet un meilleur arrangement des grains les uns par rapport aux autres en diminuant le coefficient d'auto-glissement ; ceci entraîne une augmentation sensible de la densité apparente du mélange. Les nuances contenant AH, M4, le cuivre, le fer pur et les carbures sont mélangées en présence d'alcool éthylique pour éviter l'oxydation. Dans ce cas, les mélanges sont séchés dans une étuve sous vide.

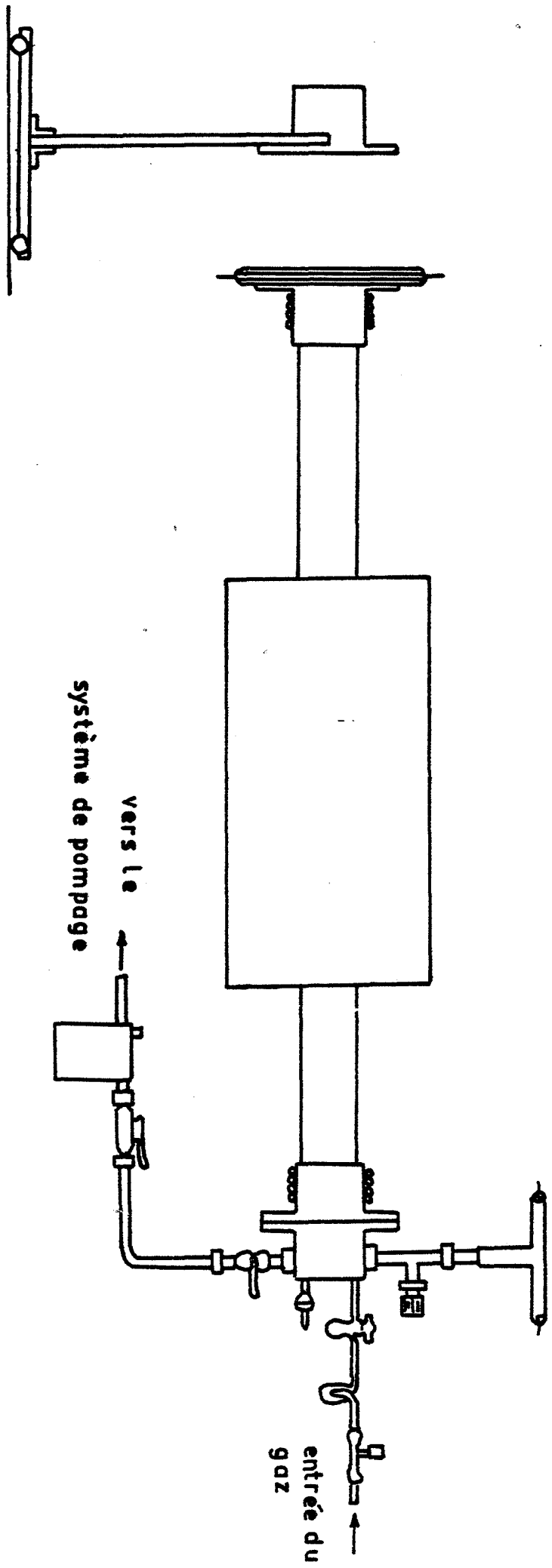
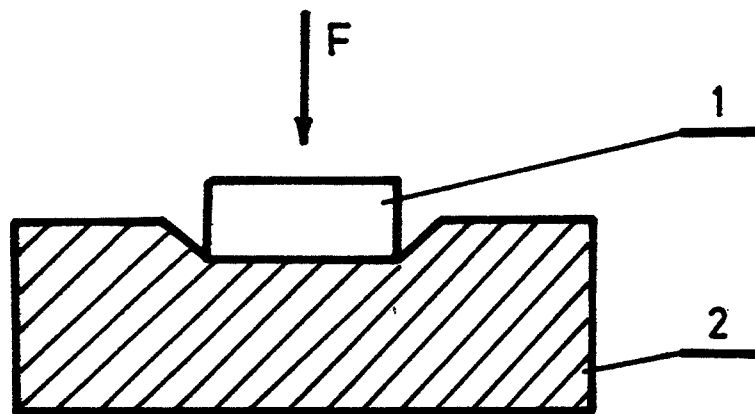


Fig.2.1 - Four de frittage



1 - Préforme

2 - Matrice

Fig.2.2 - Dispositif de forgeage des préformes

### 3 - COMPRESSION

Le but de cette opération est de réaliser sur une presse (et à l'aide d'une matrice, de poinçons et de broches) un aggloméré de forme donnée, manipulable par compression unilatérale à partir du mélange obtenu précédemment, en soumettant celui-ci à des pressions allant de 200 à 1000  $MN/m^2$ . Pour les échantillons destinés à l'étude dilatométrique, nous avons utilisé une pression de 1000  $MN/m^2$ . Pour étudier l'influence de la température et du temps de frittage, nous avons utilisé des éprouvettes comprimées à des taux de compression différents, 600  $MN/m^2$  et 800  $MN/m^2$ . Pour les pastilles de diamètre 30 mm, nous avons effectué la compression à l'aide d'une matrice démontable pour faciliter l'injection après le compactage. Ces pastilles de grand diamètre offrent la possibilité de réaliser de petites éprouvettes destinées aux essais mécaniques.

### 4 - FRITTAGE

La consolidation du comprimé doit être obtenue par le frittage à une température inférieure à la température de fusion. Les échantillons sont déposés sur un rail en molybdène poussé au milieu d'un four du type ADAMEL. Pour protéger les éprouvettes contre l'oxydation, au cours du frittage, on effectue un balayage de gaz protecteur. Ce gaz peut encore servir comme élément réducteur. Il s'agit soit d'hydrogène, soit d'argon, soit d'un mélange (hydrogène + 1 % méthane). La température du four est mesurée à l'aide d'un thermocouple de WRe 5 % - WRe 26 %.

Sur la figure 2.1, nous présentons le schéma du four de frittage, que nous avons utilisé dans notre étude.

### 5 - FORGEAGE DES PREFORMES

Un frittage simple en phase solide ne permet pas toujours d'obtenir un produit dépourvu de porosité, c'est pourquoi, plusieurs de nos échantillons ont été forgés.

Les échantillons cylindriques de diamètre  $\varnothing$  10 sont préalablement préchauffés dans un four maintenu à 1100°C sous un balayage de mélange (20 %  $H_2$  + 80 %  $N_2$ ). Puis ils sont déposés dans une matrice représentée sur la figure 2.2 et sont ensuite pilonnés.

La forme de la matrice permet :

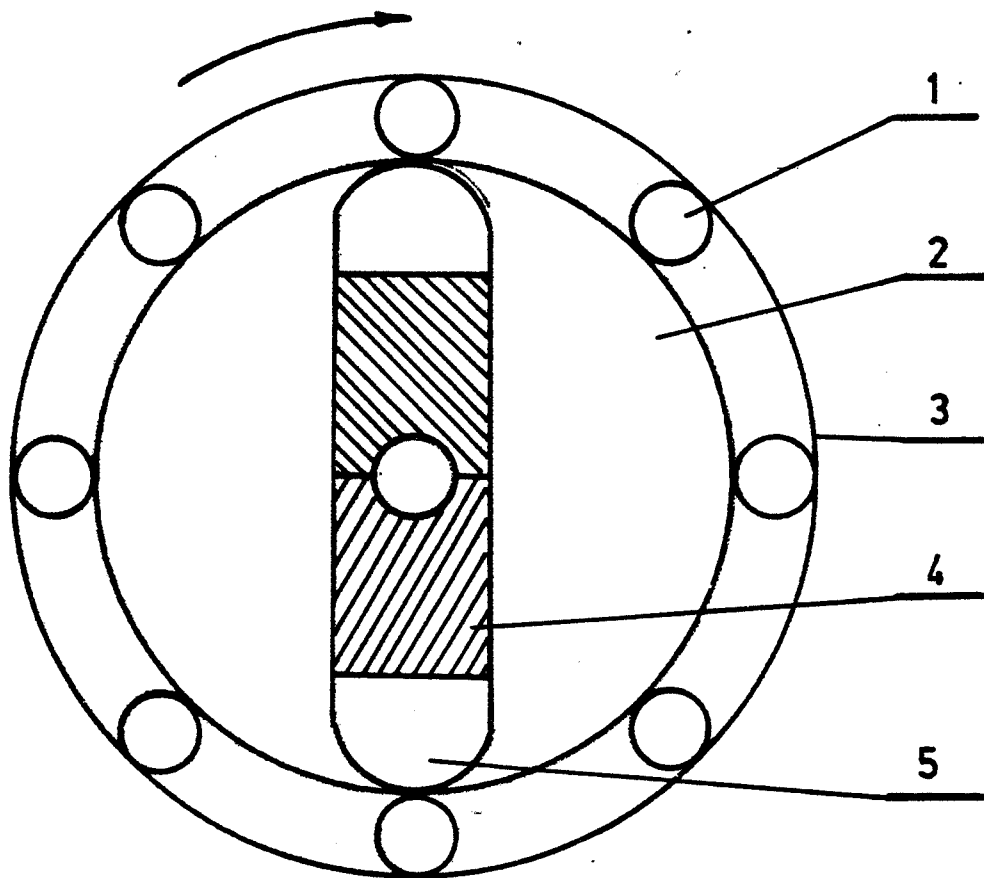
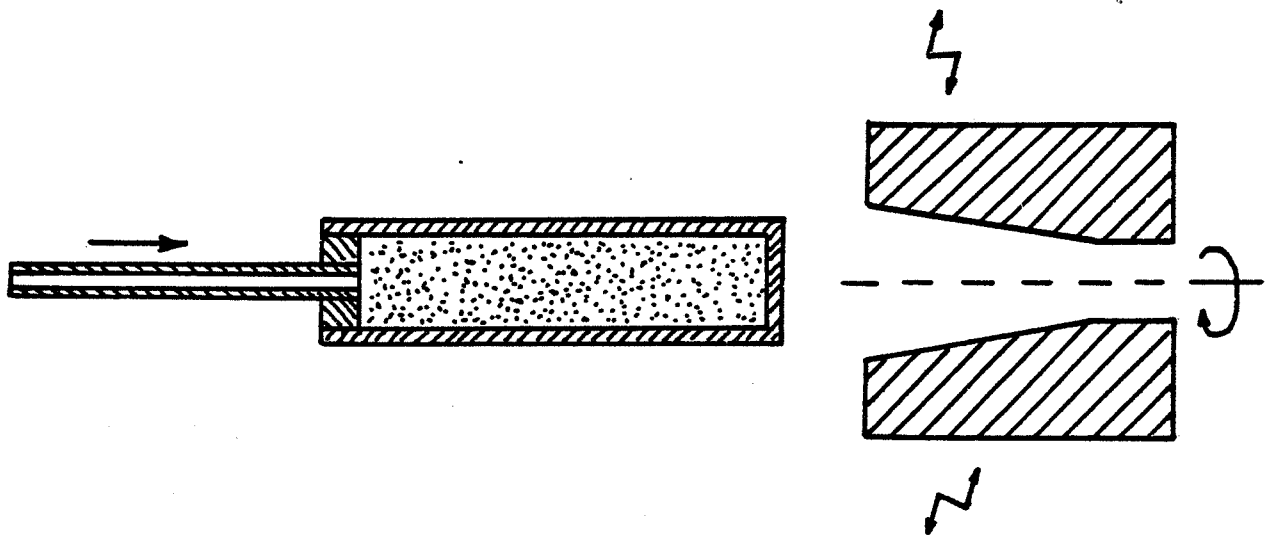


Fig.2.3 - Machine à retreindre

- 1- Rouleau ; 2- Arbre ; 3- Cage
- 4- Matrice ; 5- Marteau

- de calculer le poids précis de l'échantillon pour obtenir une pièce aux dimensions voulues ;
- de suivre l'écoulement de la matière ; et de voir s'il y a des fissures sur la surface latérale de l'éprouvette.

## 6 - MARTELAGE DES POUDRES

Le martelage à chaud des poudres enfermées dans un conteneur est une opération de mise en forme directe des poudres. Elle comporte :

### *6.1. Préparation des mélanges :*

Après avoir mélangé des nuances contenant des compositions désirées, nous les versons dans un conteneur sous forme de tube en acier inoxydable.

Les conteneurs avec les poudres sont fermés par soudure sous vide. L'ensemble est ensuite transformé par martelage à chaud.

### *6.2. Martelage à chaud :*

La compression par martelage à chaud souvent citée parmi les techniques de la métallurgie des poudres, par exemple dans le cas de la mise en forme des métaux réfractaires, a été réalisée sur une machine à rétreindre. La figure 2.3 représente schématiquement cette machine.

Une pression normale à la surface du récipient est exercée de façon homogène sur la circonférence grâce à un très grand nombre de coups de marteaux par unité de temps. On obtient ainsi la densification complète sur toute la longueur du conteneur en effectuant des passages successifs pour différents diamètres de marteaux.

Les conteneurs avec les poudres sont préalablement préchauffés avant le martelage à une température comprise entre 1100°C et 1200°C pendant 30 mn pour le premier passage puis 15 <sup>mn</sup> pour les passages intermédiaires.

## 7 - COMPRESSION A CHAUD

Dans le cas des poudres d'acier hypereutectoïde AH nous avons testé le frittage sous charge afin d'obtenir des échantillons de densité élevée. Pour cela, la poudre est versée dans une

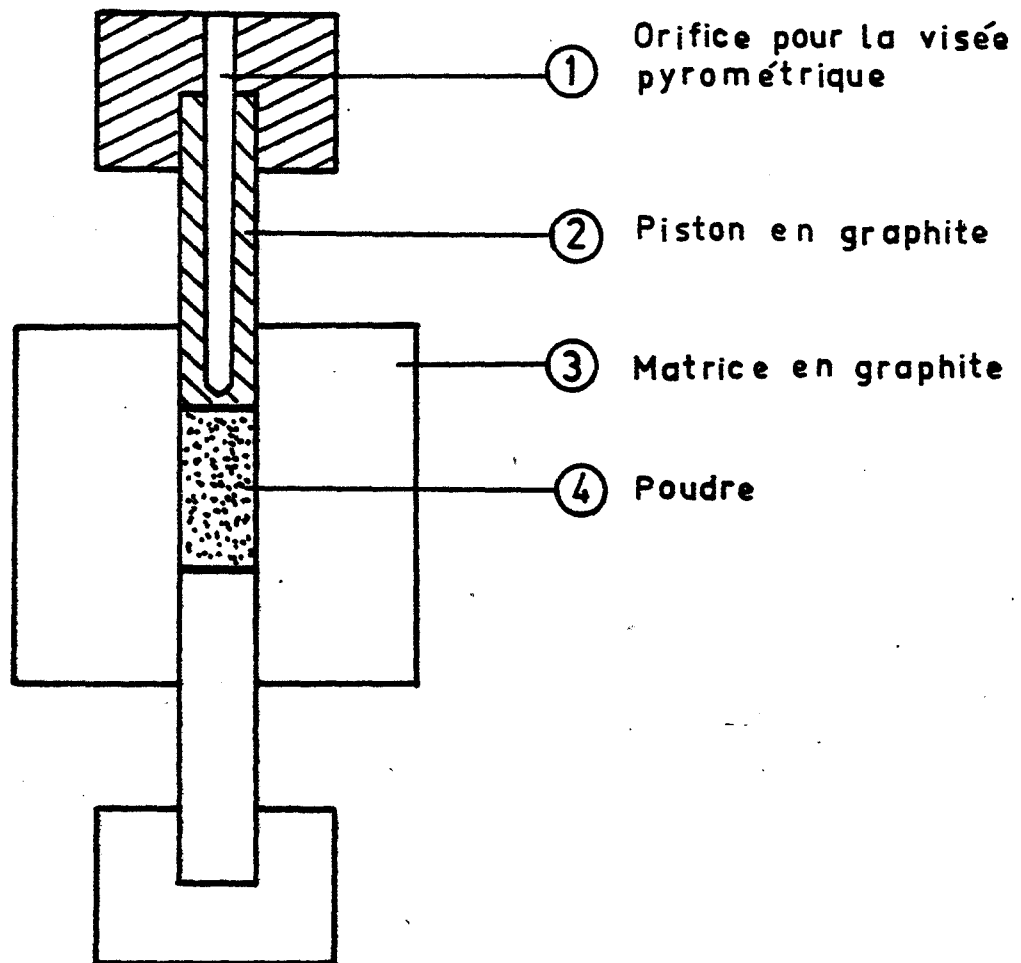


Fig.2.4 - Dispositif de frittage sous charge

matrice en graphite (figure 2.4). Deux pistons, en graphite également, permettent d'appliquer la force. L'un d'eux est percé et sert d'orifice pour la visée pyrométrique supérieure. Un second hublot latéral permet une visée sur le corps de la matrice. Afin de faciliter l'éjection de la pastille après traitement, nous avons inséré du papier graphite entre la poudre et la paroi de la matrice, ainsi que deux rondelles de ce même papier entre le piston et la poudre.

Le traitement est le suivant : la matrice contenant les poudres est placée dans l'enceinte sous vide, puis sous argon. Une charge de l'ordre de 40 MPa est ensuite appliquée sur les pistons. L'ensemble est chauffé jusqu'à 950°C avec une vitesse de 20°C/mn. On maintient à cette température pendant 30 mn puis on refroidit avec la même vitesse de 20°C/mn.

## 8 - MESURE DE DENSITES

### 8.1. Cas des échantillons massifs

La mesure de densité se base sur le principe du pesage de l'échantillon puis l'immersion de celui-ci afin de déterminer son volume (NFA-95-203).

La densité de l'échantillon est calculée par la formule suivante :

$$d = \frac{M_1}{M_2 - M_3} \text{ g/cm}^3$$

- avec  $M_1$  - le résultat de la pesée dans l'air de l'échantillon initial non imprégné.
- $M_2$  et  $M_3$  - les résultats de pesées de l'échantillon éventuellement imprégné, suspendu à un fil, en grammes.
- $M_2$  - pesée dans l'air.
- $M_3$  - pesée dans l'eau.

### 8.2. Cas des poudres

On mesure la masse d'une certaine quantité de poudre qui, lorsqu'elle est en vrac, remplit exactement un récipient de volume connu.

L'état en vrac est obtenu en remplissant le récipient de mesure avec la poudre s'écoulant par l'orifice d'un entonnoir placé à une distance déterminée au-dessus du récipient. Le rapport de la masse au volume représente la masse volumique apparente.



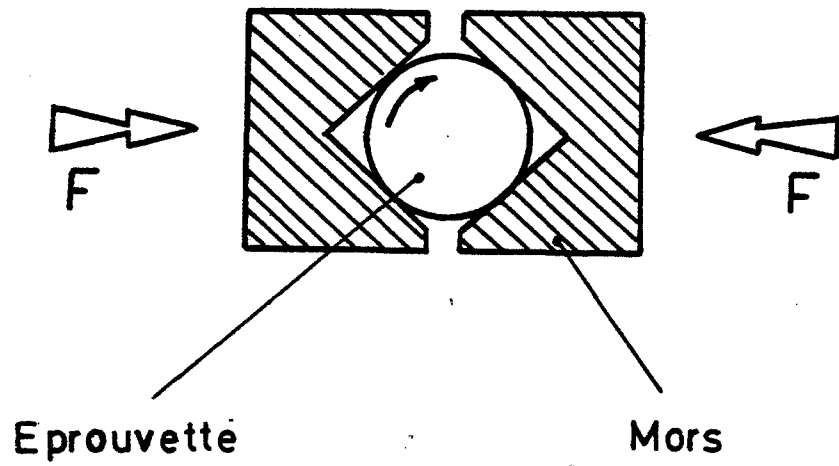


Fig.2.5 - Principe de l'essai d'usure

## 9 - ESSAIS MECANQUES

### 9.1. Mesure de dureté

Dans notre étude, nous avons mesuré la dureté des éprouvettes polies après le frittage, le forgeage ou après un traitement thermique de trempe et de revenu par les méthodes de Vickers HV et de Rockwell HRC.

### 9.2. Essai d'usure

Les essais d'usure ont été effectués sur la machine de FAVILLE [76]. La figure 2.5 montre schématiquement le principe de l'essai d'usure.

L'éprouvette cylindrique standard de  $\varnothing$  6,5 mm, entraînée en rotation à une vitesse constante frotte entre deux mors taillés en V à 90°.

Les conditions de cet essai sont les suivantes :

- Vitesse de rotation de l'éprouvette : 178 tours/mn
- Charge appliquée : 100 daN
- Temps d'essai : 30 mn

Les mors sont en acier T-15 (12.1.5.5) trempé à partir de 1240°C, ayant la dureté de 68 HRC. Les essais ont été faits à sec, à la température ambiante.

### 9.3. Essai de flexion

L'essai de flexion trois points est réalisé sur la machine INSTRON. La contrainte dans l'éprouvette est appliquée à une vitesse uniforme de 200 N.mm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> à la température ambiante. Les éprouvettes sont sous forme d'un parallélépipède de dimension, à titre d'exemple, 25 x 6,9 x 4,6 (lxbxh). Elles ont subi un traitement thermique de trempe et de revenu. En considérant l'éprouvette comme une poutre déformée élastiquement, la contrainte maximale de rupture a été calculée par la formule :

$$\sigma_R = 1,5 \frac{F l}{b h^2} \text{ N/mm}^2 \quad (\text{NFA-95-323})$$

avec  $l$ - longueur de l'échantillon (mm).

$F$ - charge maximale appliquée (N).

$b$ - largeur de l'échantillon (mm).

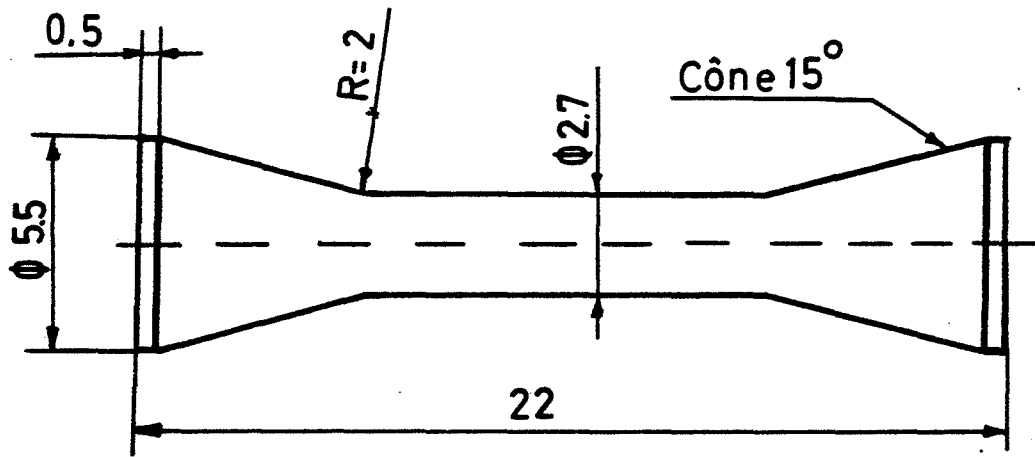


Fig.2.6 - Eprouvette pour l'essai de traction

*h - épaisseur de l'échantillon (dimension mesurée dans le sens d'application de la charge) (mm).*

#### **9.4. Essai de traction**

L'essai de traction a été réalisé sur la machine INSTRON à la température ambiante avec une vitesse initiale de déformation de  $3.10^{-3}s^{-1}$ . La figure 2.6 représente la forme et les dimensions des éprouvettes destinées à l'essai de traction.

## **10 - METALLOGRAPHIE**

Avant l'observation métallographique, les échantillons sont polis jusqu'au papier abrasif "1200" et puis à la pâte diamantée 6  $\mu m$ , 3  $\mu m$  et 1  $\mu m$ . Dans certains cas, nous avons utilisé un polissage à l'alumine 200Å. Ensuite, ils sont attaqués dans une solution de Nital à 2 % avec des durées de maintien variant de 5 à 15 secondes. Ce réactif révèle la structure générale de l'acier. Il nous a permis d'observer également les carbures premiers et, ceux ajoutés dans l'acier à coupe rapide M4, les joints de grains et la structure perlitique dans l'acier hypereutectoïde AH.

A l'aide du microscope optique nous pouvons observer la structure générale de l'échantillon, la distribution des pores, des inclusions, des carbures ajoutés et le cuivre. Nous pouvons également constater l'existence de fissures dans l'éprouvette.

Utilisant le microscope électronique à balayage (MEB), nous pouvons examiner la structure des nuances à fort grossissement, l'adhésion entre la matrice et les éléments d'addition : carbures, cuivre et fer, les surfaces de rupture des échantillons ayant subi l'essai de traction et de flexion. Certaines analyses qualitatives des inclusions existant dans l'échantillon et sur la surface de cassure sont réalisées sur le MEB amélioré d'un système d'analyse par RX. L'examen des fissures et des pores peut s'effectuer aussi d'abord par un polissage ionique puis par observation au MEB.

Nous avons estimé le nombre et la fraction volumique des pores et des inclusions. Nous avons aussi calculé la fraction volumique de cuivre, de ferrite et de perlite par analyse d'image (quantimétrie).

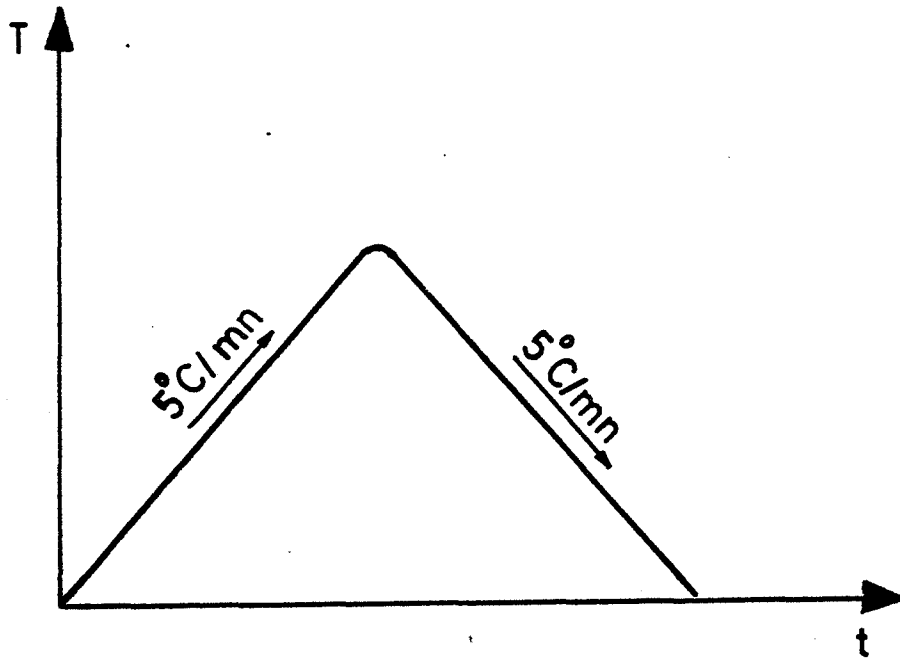


Fig.2.7 - Cycle thermique de la dilatométrie anisotherme

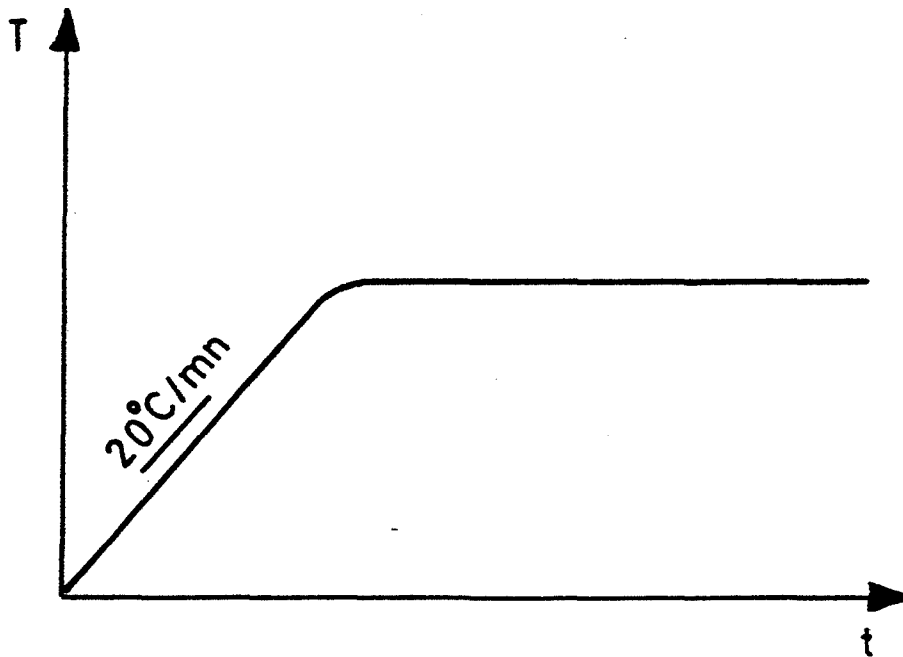
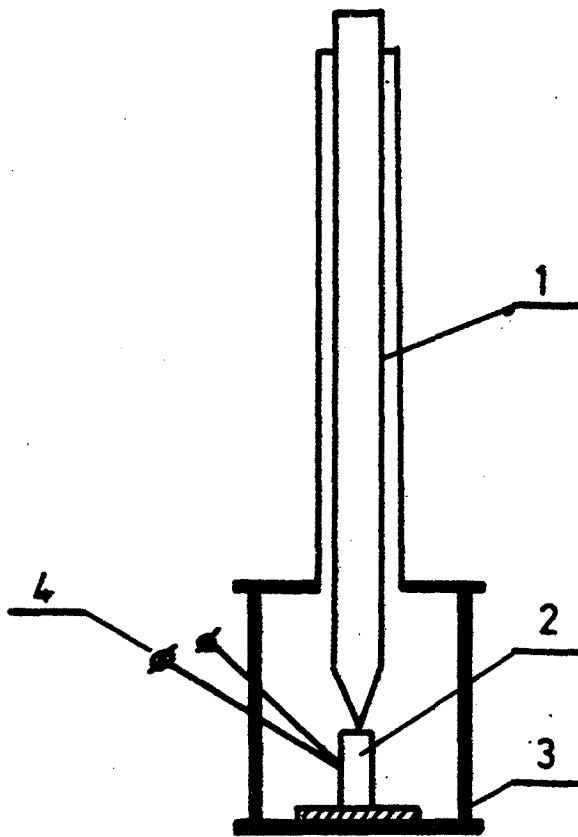


Fig.2.8 - Cycle thermique de la dilatométrie isotherme



- 1-Tige-Poussoir      2- Eprouvette  
3- Support d'éprouvette      4- Thermocouple

Fig.2.9 - Dispositif pour l'essai dilatométrique

## 11 - TRAITEMENTS THERMIQUES

Les traitements thermiques sont exclusivement appliqués aux nuances d'acier rapide M4 et d'acier AH renforcés par l'addition des carbures de W, V et Ti. Ils sont constitués d'un recuit, d'une trempe et d'un simple ou double revenu (voir au chapitre V, les conditions de chaque traitement). Toutes les opérations ont été effectuées sous atmosphère contrôlée.

## 12 - DILATOMETRIE

Afin de pouvoir suivre l'évolution de la densification au cours du frittage, nous avons effectué une étude dilatométrique à l'aide d'un dilatomètre absolu réalisé à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Cette étude consiste en deux parties :

### *12.1. Dilatométrie anisotherme :*

Cette expérience a pour but de décrire en continu l'ensemble des phénomènes qui ont lieu pendant le chauffage et le refroidissement de l'échantillon comprimé. Sur la figure 2.7, nous présentons un cycle thermique utilisé dans cette étude.

### *12.2. Dilatométrie isotherme :*

L'expérience consiste à placer l'échantillon en température à certains paliers et à observer la cinétique de retrait de celui-ci. La figure 2.8 représente l'évolution de la température en fonction du temps dans le cas de la dilatométrie isotherme.

Le dilatomètre utilise un dispositif de chauffage à très faible inertie thermique car seule une éprouvette de petites dimensions est chauffée à l'aide d'un four à image. L'utilisation d'un programmeur à microprocesseur permet de simuler tous les cycles de traitements. L'éprouvette est obtenue directement par la compression à froid des poudres. Ses dimensions sont de 6 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur. Elle est positionnée (figure 2.9) verticalement sur le support en quartz, la tige-poussoir en quartz reposant par dessus. La mesure de variation de longueur de l'échantillon est faite par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement inductif à haute résolution et de faible course ( $\pm 1$  mm). Le noyau mobile est collé en bout du poussoir en quartz et glisse librement

dans le corps du capteur sans frottement. Le capteur est associé à un pont de mesure qui, après amplification, délivre une tension continue variable de 0 à 10 volts proportionnelle à la variation de longueur de l'éprouvette. La température de l'éprouvette est mesurée par un thermocouple soudé sur la paroi de celle-ci. Le signal du thermocouple est directement relié à l'entrée "mesure" d'un régulateur.

L'ensemble éprouvette-poussoir-capteur est placé dans un tube en quartz et sous un balayage d'hydrogène.



# CHAPITRE III

## POUDRE D'ACIER HYPEREUTECTOÏDE (AH)

### 1 - GENERALITE

Le but de ce travail est d'étudier toutes les possibilités offertes actuellement par les connaissances acquises dans le domaine de la métallurgie des poudres pour la fabrication de pièces compactes à partir de poudres d'acier hypereutectoïde préallées. Jusqu'à présent encore aucune étude systématique sur l'application éventuelle de ce produit dans le domaine de la métallurgie des poudres n'a pas été effectuée.

Les poudres AH d'un acier hypereutectoïde obtenues par atomisation à l'eau suivie d'un broyage mécanique, présentent une structure mantensitique, de relativement faible surface spécifique. La teneur en oxygène étant élevée, le processus de frittage serait certainement à mettre au point. L'étude de la cinétique de frittage d'un tel matériau s'avère très intéressante, sur le plan scientifique ; il faudrait mettre au point un frittage activé sous atmosphère réductrice. De plus, les difficultés de la mise en forme par frittage des poudres sont accrues, à cause de la teneur élevée en silicium et en manganèse et aussi en raison des tailles et des formes hétérogènes. Les deux teneurs en impuretés telles que le phosphore et le soufre (de 300ppm) peuvent constituer une difficulté supplémentaire.

En conclusion, après avoir examiné à l'échelle du laboratoire le maximum de possibilités de mise en forme, seule sera proposée la meilleure technologie, pouvant déboucher rapidement sur des applications industrielles.

## 2 - CARACTERISATION DES POUDRES

Les poudres AH d'acier hypereutectoïde ont la composition chimique suivante, en pourcentage pondéral :

C	O	Si	Mn	P	S
0,870	0,200	1,000	0,760	0,026	0,025

Ce sont des grenailles broyées de forme angulaire.

L'analyse granulométrique est donnée par :

Numéro de tamis, $\mu\text{m}$	% en poids
+ 160	6,25
- 160 + 125	24,73
- 125 + 100	13,53
- 100 + 80	24,13
- 80 + 63	16,10
- 63	15,26

Les autres caractéristiques des poudres :

- Densité non tassée : 3,05 g/cm<sup>3</sup>
- Densité tassée : 4,06 g/cm<sup>3</sup>
- Ecoulement : 8,6 secondes/50 g.

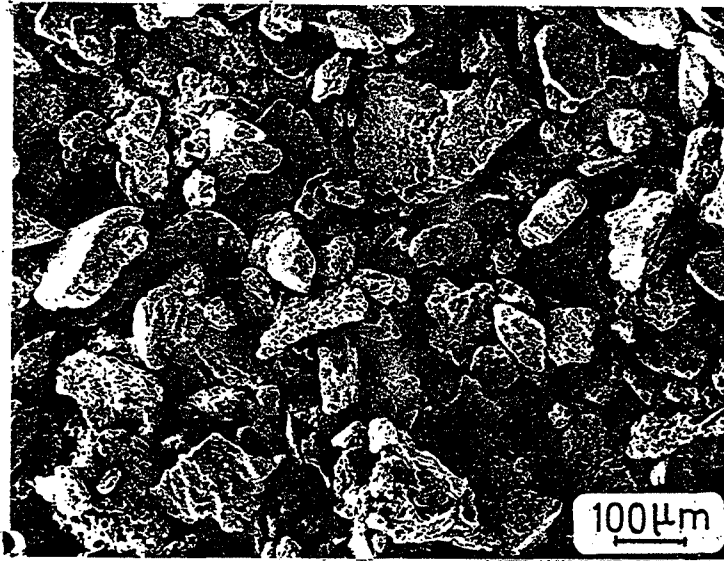


Photo 3.1a - Vue générale des poudres d'acier hypereutectoïde AH

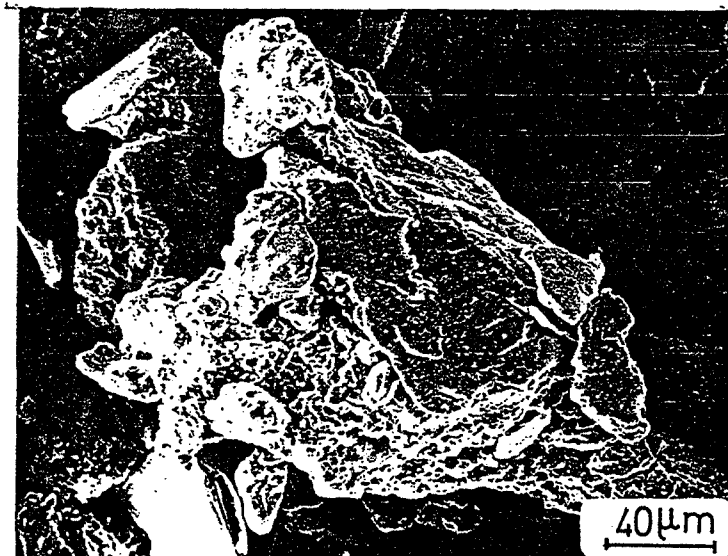


Photo 3.1b - Image d'une particule AH

Les photos 3.1 a et 3.1 b montrent l'aspect des poudres AH. Nous constatons que les poudres ont une forme angulaire avec une faible surface spécifique ; il y a parfois formation de fissures au cours du broyage mécanique.

Nous notons également l'existence de plans de clivage, ceci montre que les poudres après les traitements thermiques de fragilisation sont très dures. En conséquence, en cours de broyage, la désintégration se fait par les ruptures fragiles intergranulaires : la taille des poudres est également inhomogène.

### 3 - RECUIT

La dureté très élevée des poudres brutes de broyage (tableau 3.1) exclut la compaction. Par conséquent, le recuit nécessaire des poudres AH est fait à une température de 800°C pendant des temps différents (1 à 8 heures). Afin d'éviter la décarburation au cours du traitement, nous avons choisi de travailler sous atmosphère réductrice : Il s'agit d'un mélange  $H_2 + 1\% CH_4$ , légèrement carburé (voir § Influence de l'atmosphère contrôlée). Le tableau 3.1 donne la microdureté  $HV_{0,3}$  des poudres après le recuit.

**Tableau 3.1**

Temps (h)	Etat brut	1	3	8
$HV_{0,3}$	1256	382	301	140

Nous verrons par la suite que les poudres recuites à 800°C pendant 2 heures ont une dureté suffisamment faible pour la mise en forme par compression à froid.

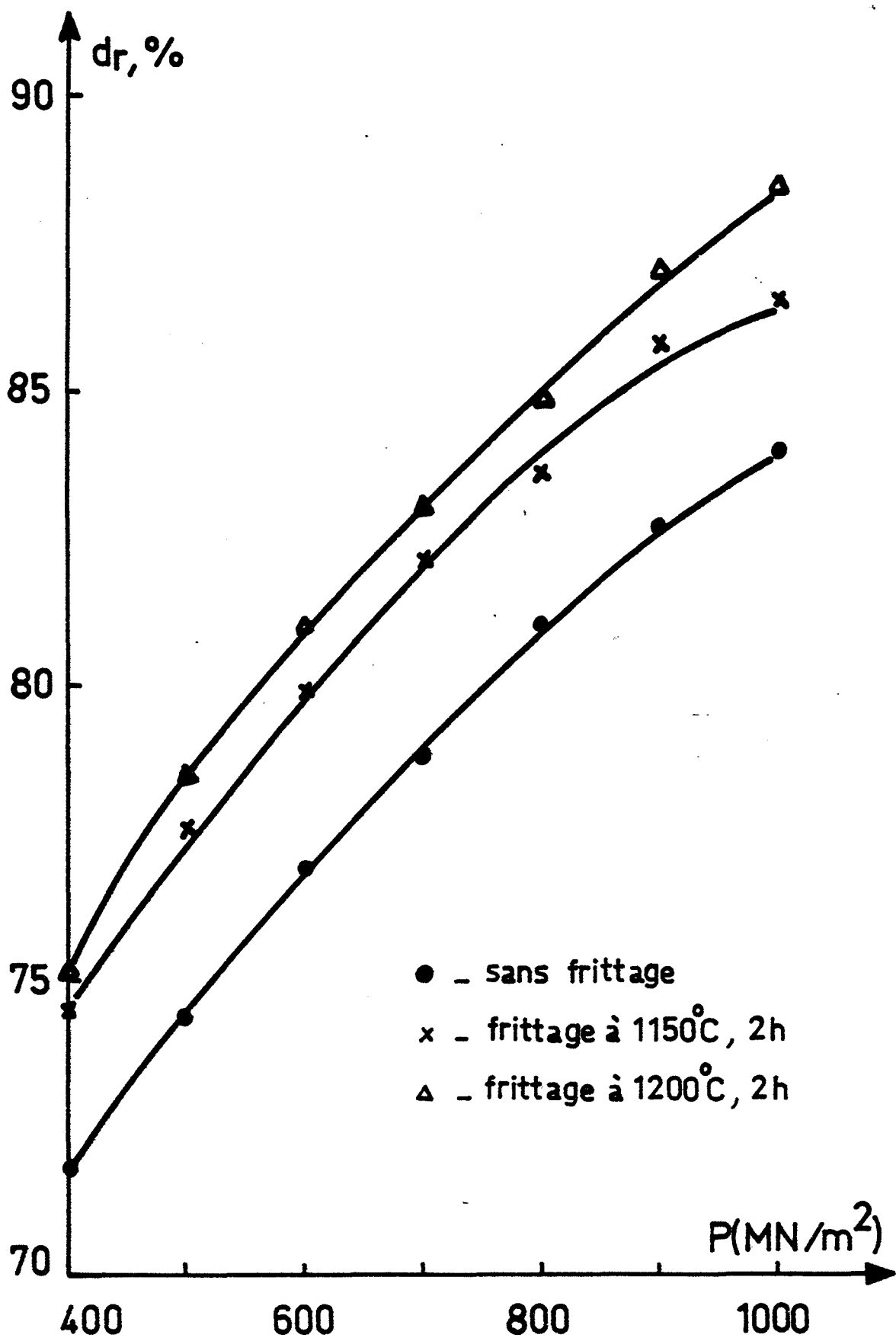


Fig.3.1 - Densité relative en fonction du taux de compression après compactage et après frittage

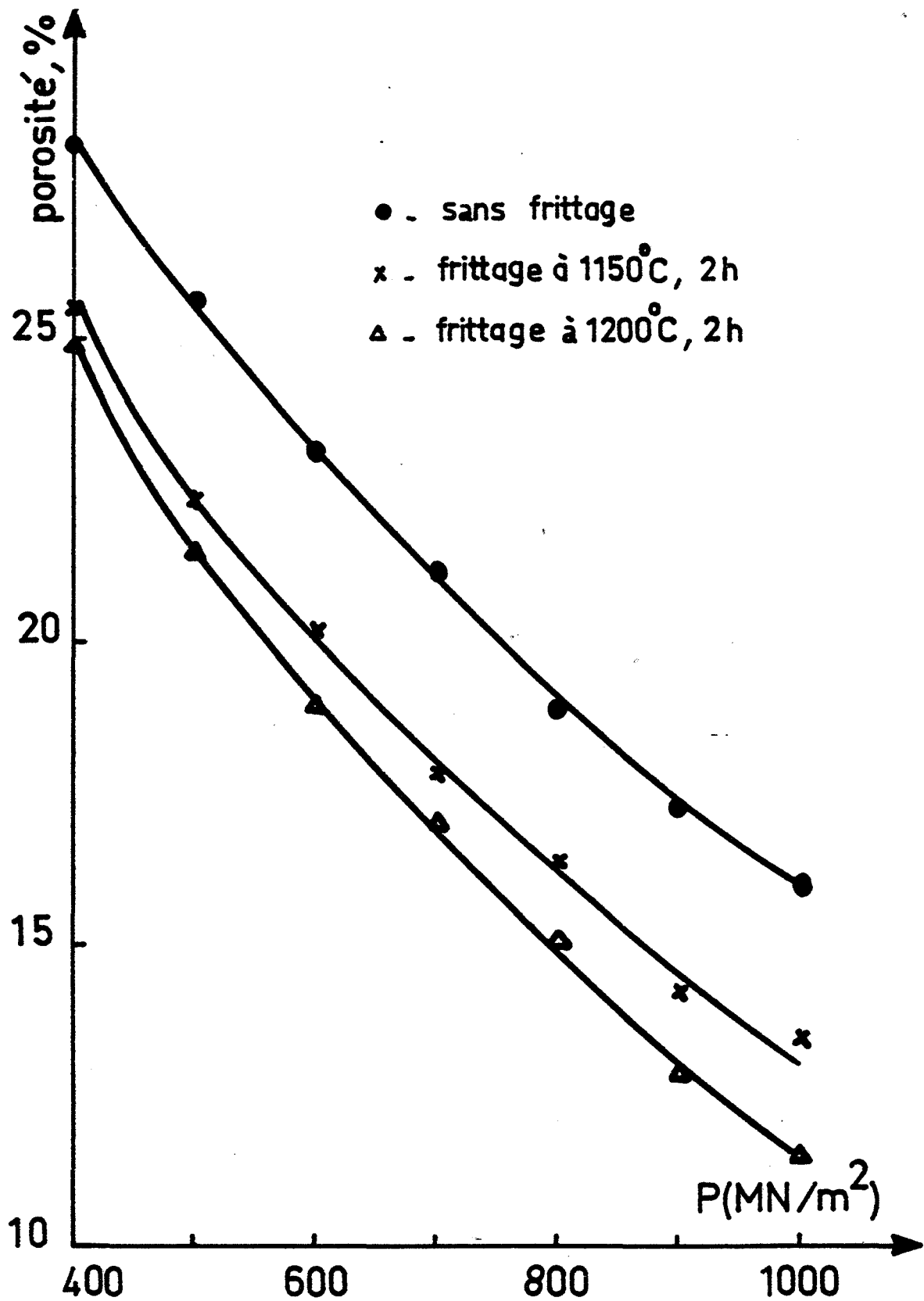


Fig.3.2 - Evolution de la porosité en fonction du taux de compression après compactage et après frittage

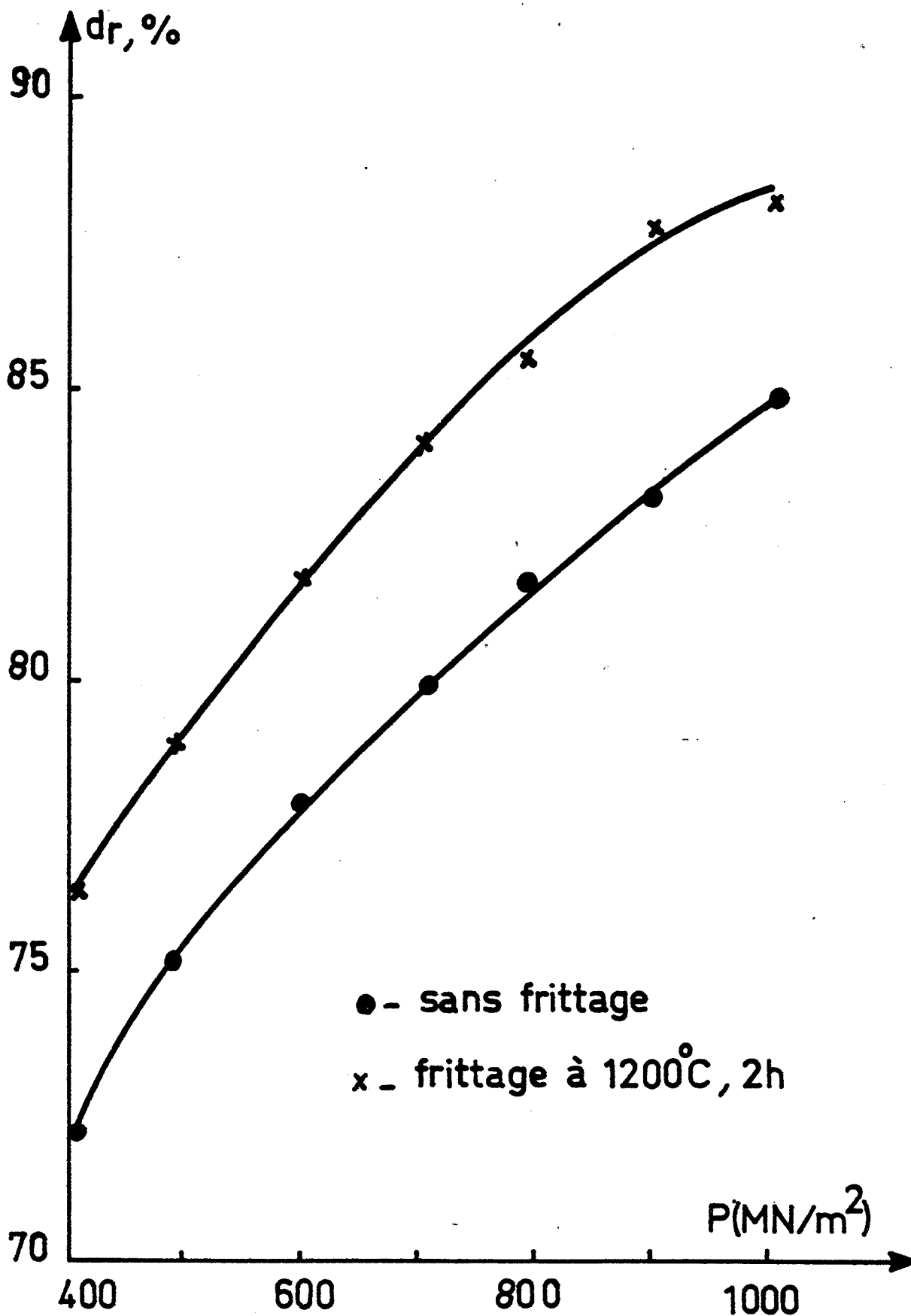


Fig.3.3 - Compressibilité des poudres AH recuites 8h à 800°C

## 4 - COMPRESSION DES POUDRES

### 4, 1 - Compressibilité

Les conditions optimales pour définir la compressibilité ont été trouvées en effectuant l'addition de 0,75 % en poids de stéarate de zinc dans les poudres AH. L'ensemble est mélangé pendant une heure puis comprimé unilatéralement dans une matrice cylindrique en acier 35NCD16 traité de diamètre 15 mm avec des taux de compression allant de 300 MN/m<sup>2</sup> à 1000 MN/m<sup>2</sup>.

Sur la figure 3.1 nous présentons la courbe de compressibilité, c'est-à-dire l'évolution de la densité relative du comprimé en fonction des taux de compactage des poudres AH recuites à 800°C pendant 2 heures sous atmosphère. H<sub>2</sub> + 1 % CH<sub>4</sub>. Nous notons que la compressibilité est faible. En effet les poudres préallées sont toujours relativement peu compressibles. Même à très forte pression, par exemple, pour une pression de 1000 MN/m<sup>2</sup>, la densité du comprimé est égale à 6,5 g/cm<sup>3</sup> soit 84 % seulement de la densité théorique.

La figure 3.2 montre l'évolution de la porosité du comprimé en fonction des taux de compression. Pour un taux de compactage de 1000 MN/m<sup>2</sup>, la porosité est égale à ~ 16 %.

Parallèlement, nous avons comprimé des poudres ayant subi un traitement de recuit de 8 heures à 800°C sous H<sub>2</sub> + 1 % CH<sub>4</sub>. La compressibilité de ces poudres est représentée sur la figure 3.3. En comparant cette courbe avec celle des poudres recuites pendant 2 heures, nous pouvons conclure qu'une durée de recuit de 2 heures est suffisante.

En effet, la présence de silicium en teneur importante ~ 1 % en poids favorise nettement la décarburation pendant un long maintien à haute température [77]. Les valeurs de micro-dureté HV<sub>0,3</sub> = 140 des poudres recuites pendant 8 heures sont dues à la décarburation. En plus, les temps de recuit, les plus courts possible sont plus adaptés aux conditions industrielles du point de vue économique.

Afin de mieux définir la compressibilité, nous avons vérifié deux équations, celles de HECKEL et KAWAKITA.



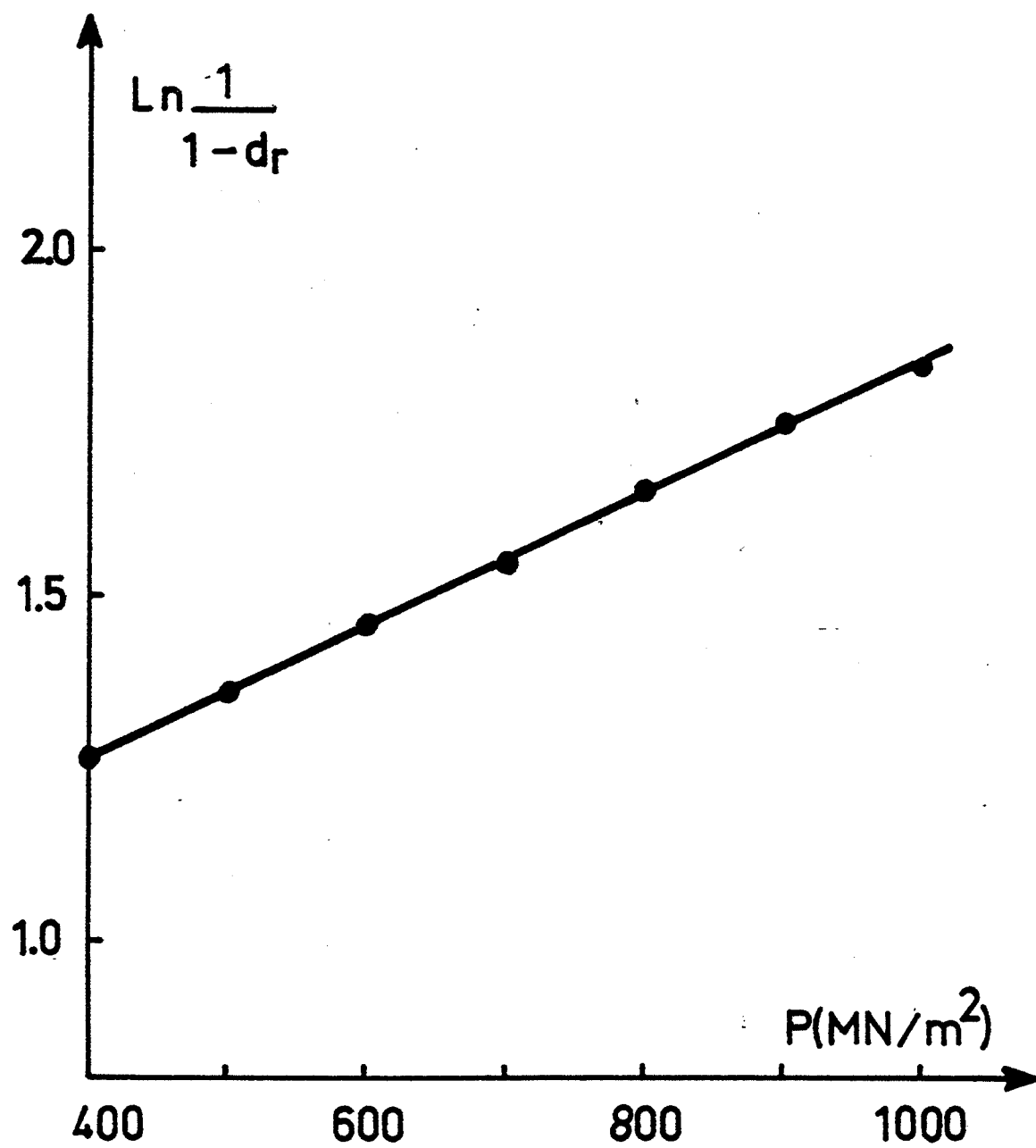


Fig.3.4 - Représentation de la relation de HECKEL

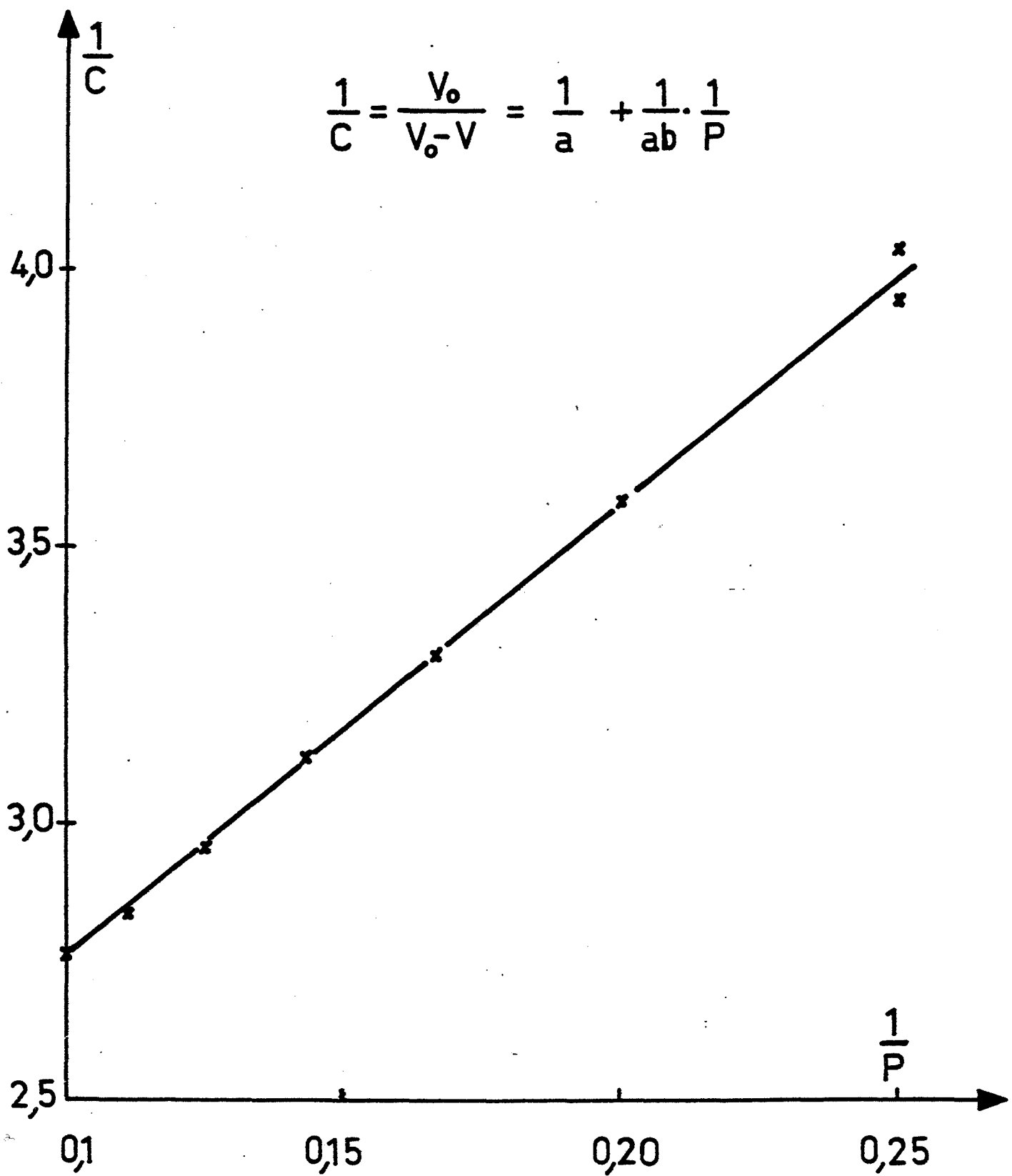


Fig.3.5 - Représentation de la relation de KAWAKITA

#### 4, 1.1 - Utilisation de l'équation de HECKEL

La figure 3.4 représente l'illustration graphique de la relation de HECKEL qui est sous la forme :

$$\ln \frac{1}{1-d_r} = A + KP$$

avec :

- $P$  - pression appliquée ;
- $A$  et  $K$  - constantes ;
- $dr = d/dc$  - densité relative ;
- $d$  - densité apparente ;
- $dc$  - densité théorique.

La figure montre clairement que nous avons une loi de compressibilité linéaire. Cela nous permet de calculer les constantes A et K. Nous obtenons :

$$A = 0,88 \quad \text{et} \quad K = 9,65 \cdot 10^{-4}$$

HECKEL a montré également que la constante K est égale à  $1/3 \sigma_y$ , où  $\sigma_y$  est la limite élastique du matériau.  $\rightarrow$  indice

$$\text{On a donc : } \frac{1}{3 \sigma_y} = 9,65 \cdot 10^{-4}$$

d'où  $\sigma_y = 345 \text{ MN/m}^2$

Un essai de traction sur une éprouvette dense donne une valeur de  $\sigma_y$  égale à  $420 \text{ MN/m}^2$  (voir § Essai de traction de AH). Nous voyons que la relation de HECKEL représente une description satisfaisante des résultats expérimentaux.

La partie droite de la représentation  $\ln(1/1 - d_r)$  en fonction de la pression P, est attribuée au domaine de déformation plastique. Les coefficients A et K ont été déterminés à partir d'un programme de régression linéaire utilisant la méthode des moindres carrés.

#### 4, 1.2 - Utilisation de l'équation de KAWAKITA

La figure 3.5 représente la loi de compressibilité proposée par KAWAKITA :

$$\frac{1}{C} = \frac{V_0}{V_0 - V} = \frac{1}{a} + \frac{1}{ab} \cdot \frac{1}{P}$$

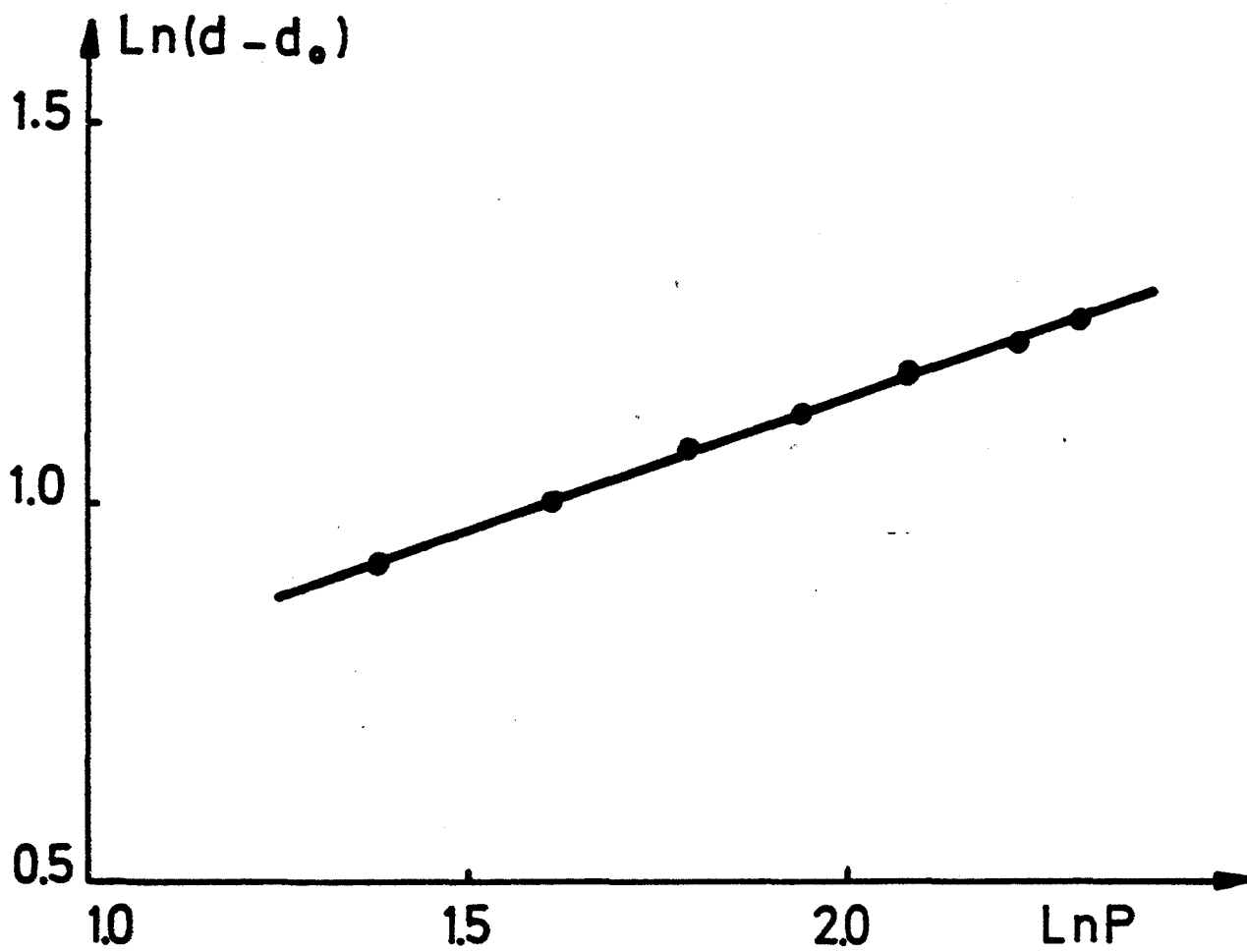


Fig.3.6 - Application de la relation  $d = d_0 + KP^m$  à la poudre AH

avec :  $V_0$  - volume initial (à pression nulle) ;  
 $V$  - volume à la pression  $P$  ;  
 $P$  - pression appliquée ;  
 $a, b$  - constantes.

Sur la figure, le paramètre  $C$  est égal à  $(V_0 - V)/V_0$ ,  $1/a$  représente la pente et  $1/ab$  l'ordonnée à l'origine. A partir de cette courbe, nous calculons les constantes  $a$  et  $b$ . Nous obtenons :

$$a = 0,52$$

$$b = 0,23.$$

La constante "a" est sensiblement égale à la valeur de la porosité initiale de la poudre, en effet :

pour AH :  $d_0 = 3,05 \text{ g/cm}^3$

$$p_0 = 1 - \frac{d_0}{d_c} = 0,60$$

Nous pouvons en conclure que les relations de HECKEL et KAWAKITA sont bien applicables pour le domaine de pression étudié s'étendant de  $300 \text{ MN/m}^2$  à  $1000 \text{ MN/m}^2$ . En outre, l'utilisation d'une autre relation connue, représentée sous la forme [78] :

$$d = d_0 + KP^m$$

avec :  $d$  - densité à la pression  $P$  ;  
 $d_0$  - densité apparente de la poudre ;  
 $K$  et  $m$  - constantes dépendant du matériau ;

donne des résultats satisfaisants (figure 3.6). En effet, sur la figure 3.6 représentant la courbe de  $\ln(d - d_0)$  en fonction de  $\ln P$ , nous obtenons une droite. Cela confirme que cette relation est bien vérifiée pour la nuance AH comprimée dans le domaine de pression étudié. Nous verrons plus loin (chapitre IV), la comparaison de ces résultats avec ceux des mélanges : AH avec le fer et le cuivre où la compressibilité est plus grande.

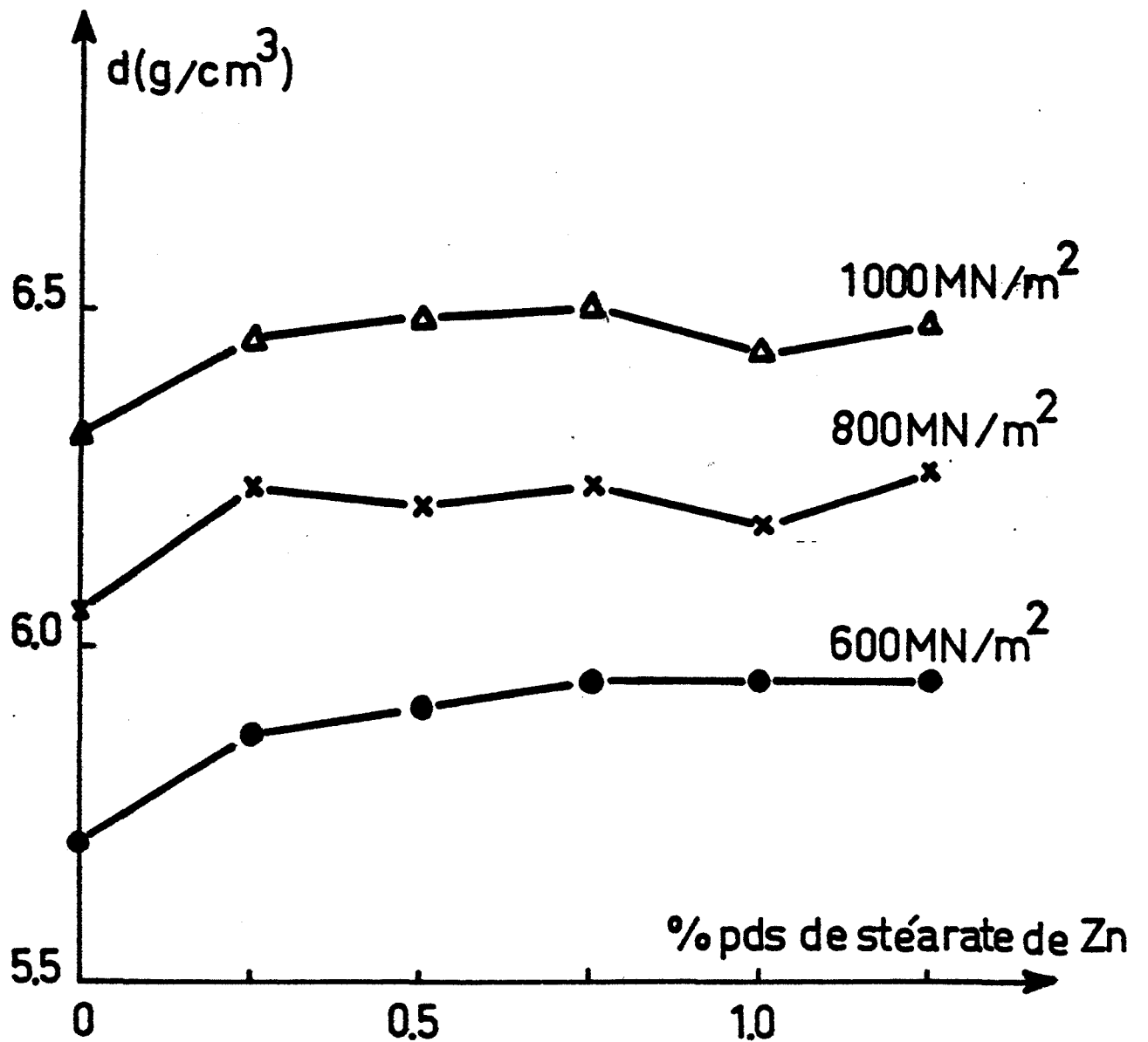


Fig.3.7 - Influence de la teneur en lubrifiant sur la compressibilité de la poudre AH

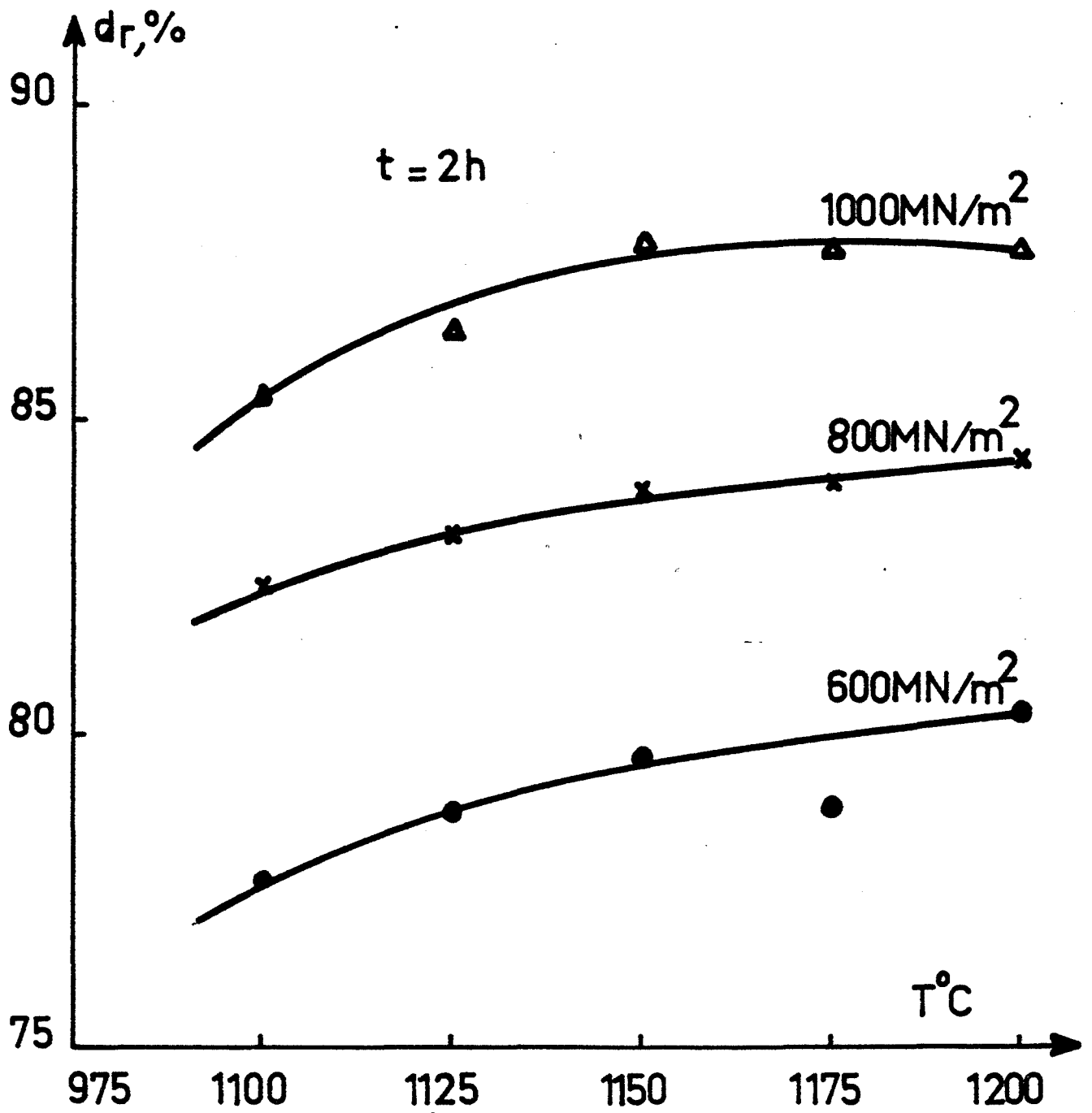


Fig.3.8 - Densité relative en fonction de la température et du taux de compression

## 5 - INFLUENCE DU LUBRIFIANT

L'addition du lubrifiant, comme nous l'avons signalé, facilite le glissement de la poudre et du comprimé sur les parois de l'outil de compression, et diminue l'usure de la matrice.

La figure 3.7 montre la densité des échantillons après compaction en fonction de la teneur de stéarate de zinc pour 3 taux de compressions  $600 \text{ MN/m}^2$ ,  $800 \text{ MN/m}^2$  et  $1000 \text{ MN/m}^2$ . La teneur de stéarate de zinc varie de 0 à 1,25 % en poids. Nous en concluons que la teneur du lubrifiant choisie égale à 0,75 en poids est optimale pour obtenir la densité maximale du comprimé après compression.

## 6 - FRITTAGE

Des pastilles comprimées sont frittées dans un four ADAMEL sous atmosphère contrôlée  $\text{H}_2 + 1 \text{ \% CH}_4$ . Le traitement est fait pour des températures et des temps différents. Le mélange de gaz ( $\text{H}_2 + 1 \text{ \% CH}_4$ ) est favorable à la carburation en absence d'oxygène. De plus, pour éviter une décarburation due à une forte quantité d'oxygène dans les poudres, les éprouvettes sont recouvertes par un mélange d'alumine et de graphite.

### 6.1 - Influence de la température

✓  
 Pour étudier l'influence de la température, nous avons fixé un temps de frittage de 2 heures et nous avons fait varier la température de  $1000^\circ\text{C}$  à  $1200^\circ\text{C}$ . Les échantillons utilisés pour cette étude ont été comprimés à 3 taux de compressions :  $600 \text{ MN/m}^2$ ,  $800 \text{ MN/m}^2$  et  $1000 \text{ MN/m}^2$ .

La figure 3.8, montre l'évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage dans ces conditions. Nous remarquons que les échantillons comprimés à 3 taux de compression différents, à partir de la température de frittage de  $1125^\circ\text{C}$  ont des densités relatives maximales. A titre d'exemple, pour le taux de compression de  $800 \text{ MN/m}^2$ , à la température  $1125^\circ\text{C}$ , la densité relative des échantillons frittés est égale  $\sim 83 \text{ \%}$ .



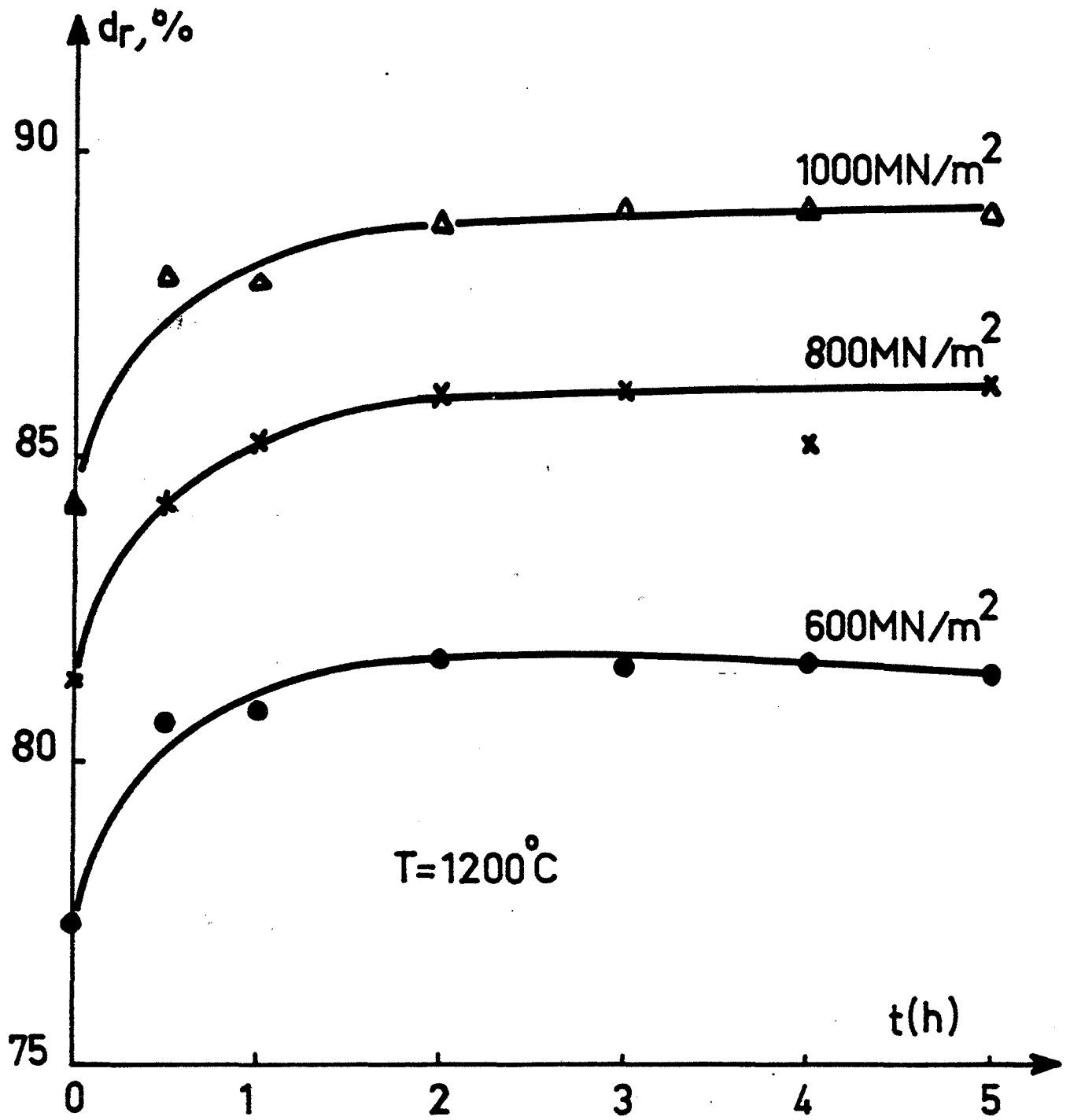


Fig.3.9 - Evolution de la densité relative en fonction du temps de frittage

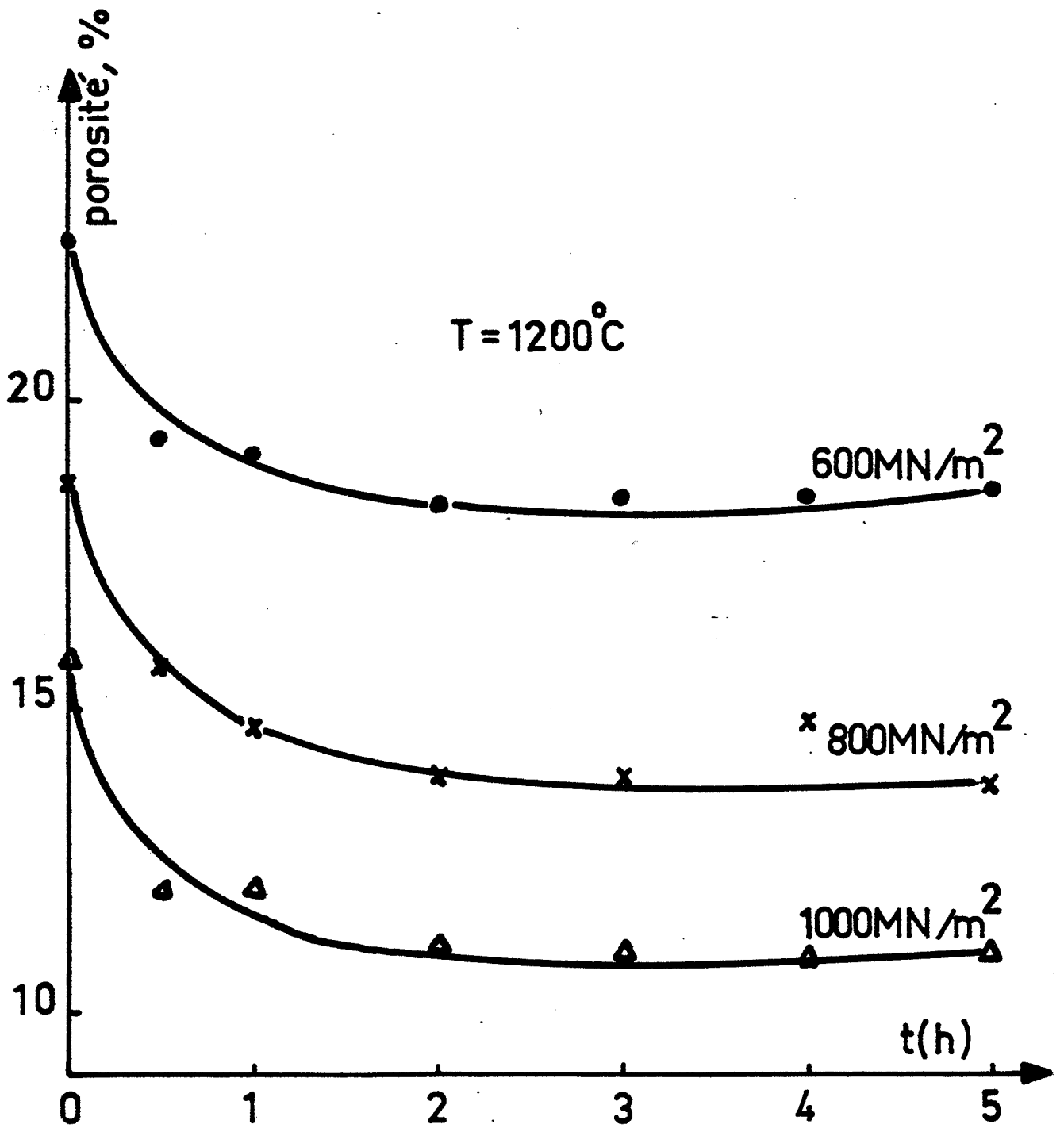


Fig.3.10 - Evolution de la porosité en fonction du temps de frittage

## 6.2 - Influence du temps du frittage

Dans ce cas, nous avons travaillé à une température constante de 1200°C et le temps de frittage a varié d'une 1/2 heure à 5 heures. Sur les figures 3.9 et 3.10, nous présentons successivement l'évolution de la densité relative et de la porosité des éprouvettes frittées en fonction du temps pour trois taux de compression (600 MN/m<sup>2</sup>, 800 MN/m<sup>2</sup> et 1000 MN/m<sup>2</sup>). Nous constatons qu'un temps de maintien de 2 heures est suffisant. Les éprouvettes comprimées à 800 MN/m<sup>2</sup> et frittées à 1200°C pendant 2 heures, ont une densité relative de 86 %.

## 6.3 - Discussion et conclusion sur le frittage de AH

Par compression des poudres à froid suivie d'un frittage, il est possible d'obtenir des pièces frittées compactes possédant cependant de 11 à 15 % de porosité.

Le taux de porosité mais aussi les additions de manganèse et de silicium ont une influence sur les propriétés finales du matériau. A partir de la littérature nous pouvons dire que :

a) La présence de manganèse améliore la trempabilité et la ductilité. Le manganèse abaisse le point  $M_S$  mais en outre, il a une tendance un peu plus marquée que le fer seul [77] à former des carbures. L'addition de silicium dans l'acier augmente la résistance au revenu des aciers trempés. Le silicium durcit la ferrite dans laquelle il est dissout.

b) Par contre, le manganèse et le silicium ont une forte sensibilité à l'oxydation. Par la réaction avec l'atmosphère de l'atomisation d'abord et du frittage ensuite, il se forme toujours des oxydes très stables dans les joints de grains [79], ce qui agit défavorablement sur la résistance mécanique et en particulier sur les propriétés mécaniques des pièces frittées. Nous verrons plus loin la présence des oxydes dans l'étude métallographique effectuée sur des éprouvettes de AH frittées.

c) Nous constatons que la densité relative de l'échantillon après le frittage n'est pas très élevée (~ 86 %). Il est probable que la présence de ces deux éléments d'addition et des oxydes formés a une influence néfaste sur la densification de l'échantillon au cours du frittage. Il est possible que des inclusions sous forme d'oxydes et de sulfures (0,025 % pds en soufre) freinent la diffusion en volume et surtout la diffusion intergranulaire de la matière au cours du frittage.

## 7 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE CONTROLEE

L'utilisation de l'atmosphère contrôlée lors du frittage est nécessaire pour les raisons suivantes [80, 81, 82] :

- . Empêcher l'entrée d'air dans le four ;
- . Réduire les oxydes sur la surface des particules ;
- . Maintenir le taux de carbone sur la surface et à l'intérieur de la pièce ;
- . Réduire la teneur en carbone pour des applications spéciales ;
- . Apporter et reporter efficacement et uniformément la chaleur ;
- . Brûler et enlever les lubrifiants (hydro-carbures).

Pour comparer l'influence de l'atmosphère contrôlée lors du recuit et du frittage sur la teneur en carbone et sur les propriétés des pièces frittées, nous avons effectué le recuit des poudres de l'acier hypereutectoïde (AH) en utilisant de l'argon, de l'hydrogène et le mélange ( $H_2 + 1\% CH_4$ )  $CH_4$ ). Les compositions des gaz que nous avons utilisés sont les suivantes :

Argon	:	>	99,995 %
H <sub>2</sub> O		<	3 ppm
O <sub>2</sub>		<	2 ppm
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>		<	1,5 ppm
Hydrogène :		>	99,9995 %
N <sub>2</sub>		<	2,5 ppm
H <sub>2</sub>		<	2 ppm
O <sub>2</sub>		<	1,5 ppm
CH <sub>4</sub>		<	0,1 ppm

Le mélange ( $H_2 + 1\% CH_4$ ) est à base de H<sub>2</sub> (99,9995 %). Le recuit et le frittage ont été effectués sous la même atmosphère.

Le tableau 3.2 montre l'influence des atmosphères sur la teneur en carbone et en oxygène en % de pds après le recuit seul et le recuit suivi de frittage. Les poudres que nous avons traitées sous hydrogène avaient une granulométrie beaucoup plus fine que celles traitées sous argon et sous ( $H_2 + 1\% CH_4$ ).

Tableau 3.2

Nuance	Départ		Recuit		Frittage		Atmosphère
	O	C	O	C	O	C	
AH	1,88	0,77	1,00	0,28	2,50	0,048	H <sub>2</sub>
	0,28	0,87	0,42	0,78	0,28	0,91	H <sub>2</sub> + 1 % CH <sub>4</sub>
	0,28	0,87	0,27	0,84	0,30	0,70	Ar

Par conséquent, ce lot de poudre contient beaucoup plus d'oxygène et moins de carbone. Lors de l'utilisation de l'hydrogène pur, nous enregistrons une chute très notable du taux de carbone due à sa réaction avec la vapeur d'eau (cette dernière se forme au cours de la réaction entre, par exemple, l'hydrogène et l'oxyde de fer).



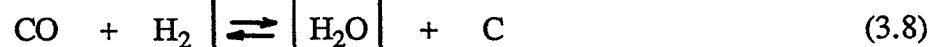
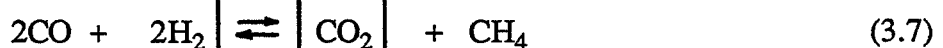
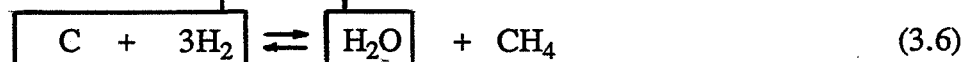
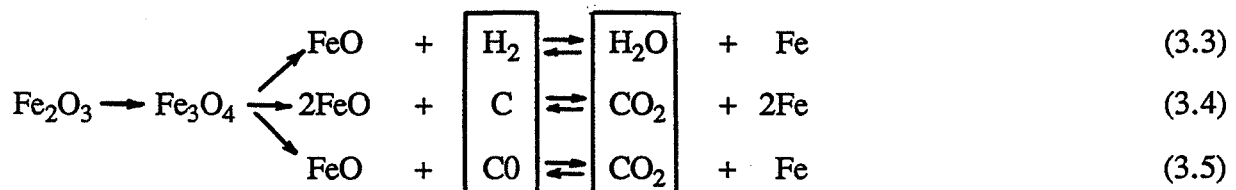
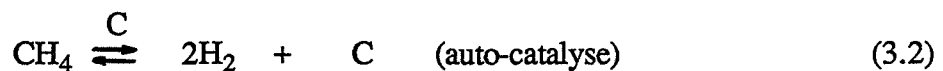
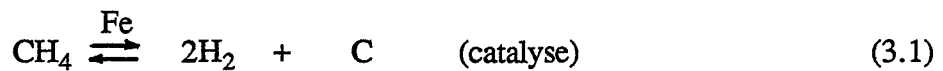
Rappelons en outre que la présence de silicium favorise la décarburation.

Dans le cas du mélange H<sub>2</sub> + 1 % CH<sub>4</sub>, l'atmosphère réductrice est légèrement carburante, nous avons noté une augmentation de la teneur en carbone de ~ 0,04 % en pds après le frittage. Le tableau 3.3 montre l'influence de la composition de l'atmosphère contrôlée sur la teneur en carbone dans les pièces frittées.

Tableau 3.3

Composition de l'atmosphère	Effet sur la teneur de carbone	Magnitude de changement
CO	Augmenter	Moyen
CO <sub>2</sub>	Diminuer	Large
H <sub>2</sub> O	Diminuer	Large
H <sub>2</sub>	Augmenter	Faible
N <sub>2</sub>	Neutre	-
O <sub>2</sub>	Diminuer	Large
CH <sub>4</sub>	Augmenter	Large

Nous constatons que l'atmosphère contenant du méthane a un effet positif sur la teneur de carbone. L'étude effectuée par A ; DOMCA [83] a montré que la réduction des oxydes de fer peut se produire directement avec le méthane suivant le mécanisme ci-après :



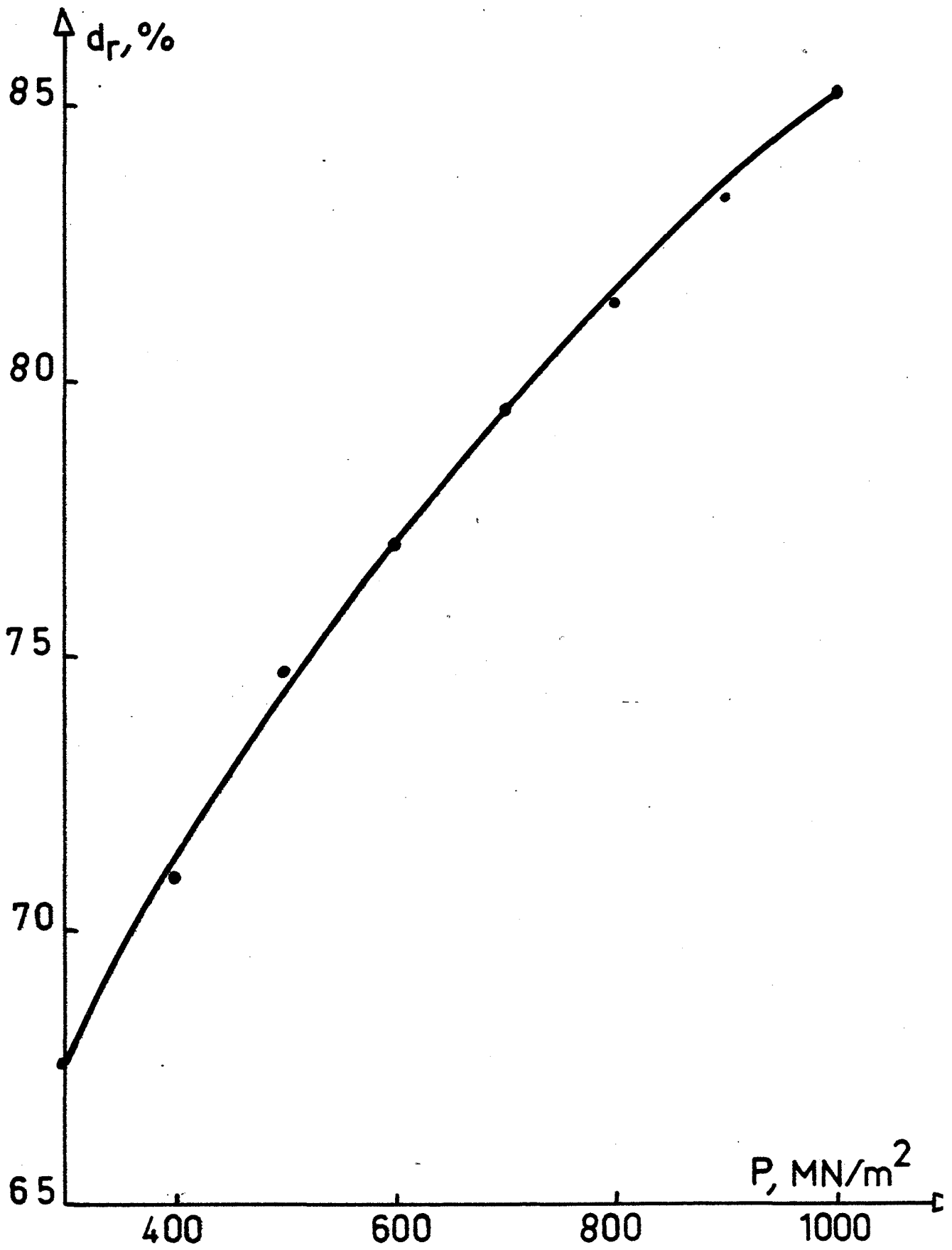


Fig.3.11 - Compressibilité des poudres AH recuites sous Argon

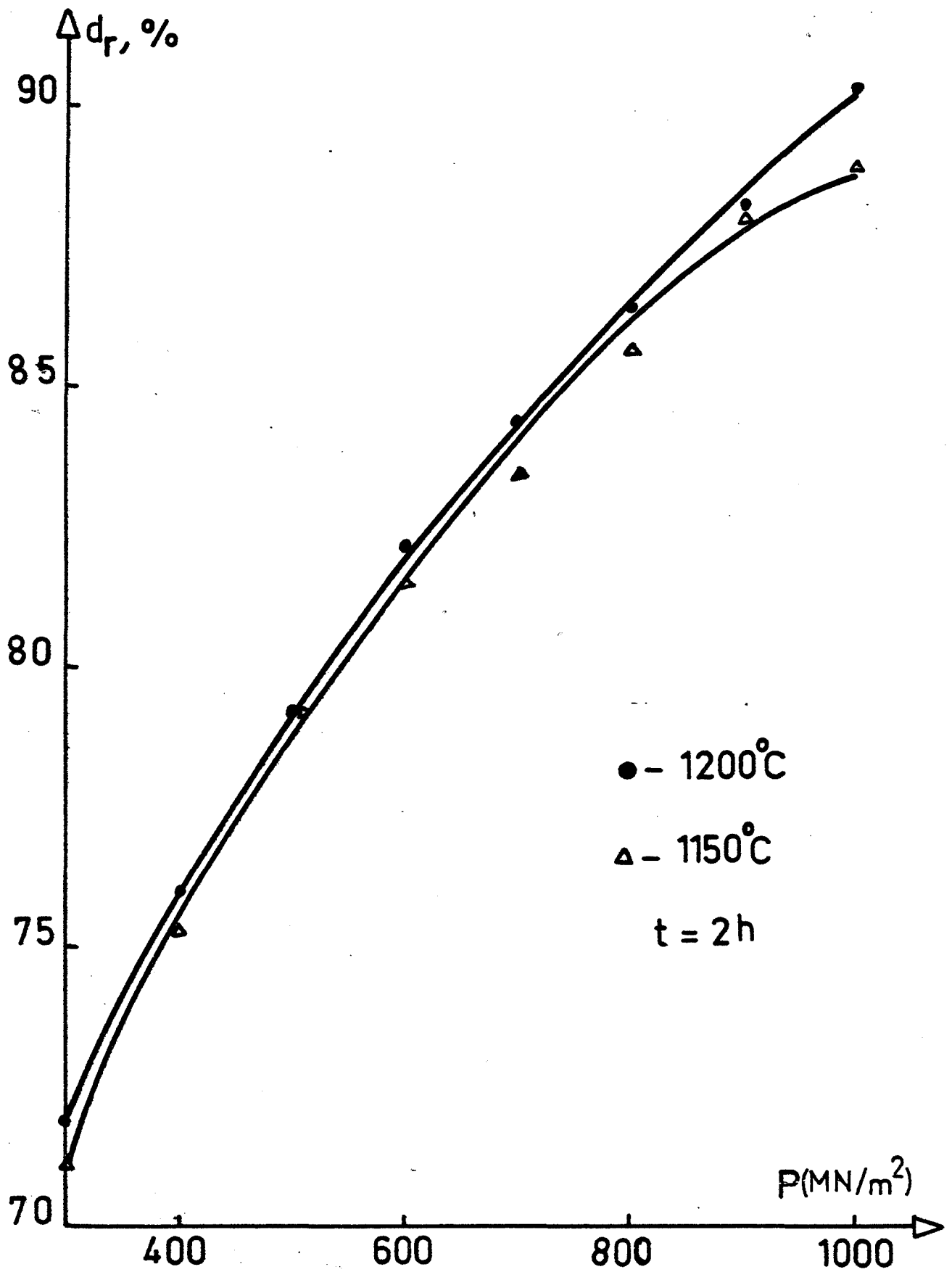


Fig.3.12 - Influence de la densité relative de l'échantillon fritté sur les taux de compactage



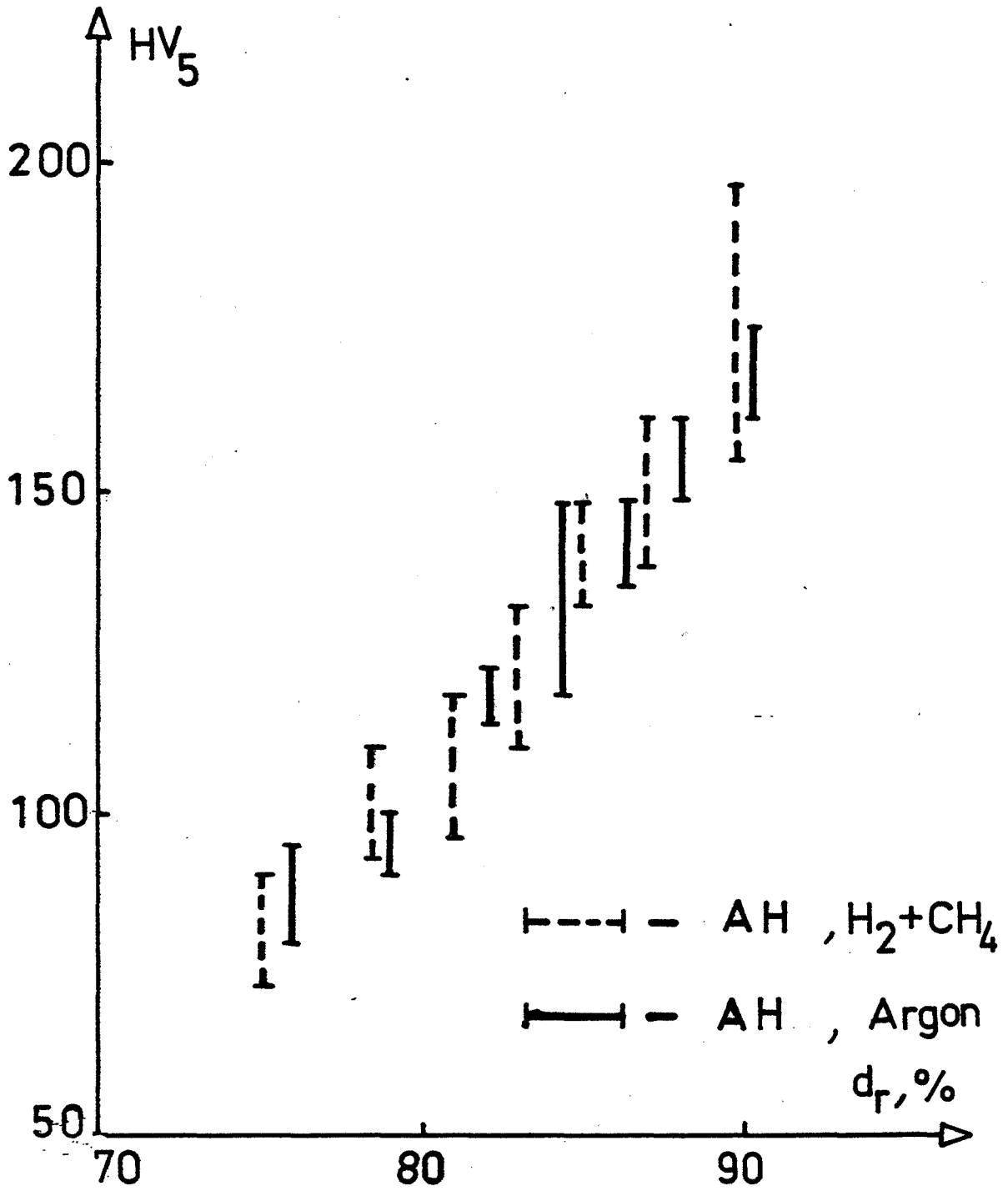


Fig.3.13 - Influence de l'atmosphère contrôlée sur la dureté des échantillons frittés de différentes densités relatives

En introduisant le méthane dans un système de réduction-oxydation de type (3.3) et (3.5), l'équilibre se déplace vers la réduction, les produits de réaction étant consommés et les agents de réduction étant régénérés par les équilibres (3.6) et (3.7).

En travaillant sous argon, la teneur en carbone est diminuée de 0,17 % en poids après le frittage. La teneur en oxygène ne change pratiquement pas, sauf dans le cas de l'atmosphère d'hydrogène, où la granulométrie des poudres est très fine. La stabilité de la teneur d'oxygène au cours des traitements pourrait s'expliquer par la présence des oxydes de Si, Mn, Ti et Al dans les poudres. En effet, ces oxydes sont très stables. Dans le cas où nous constatons une augmentation de la teneur en oxygène, il est possible que la vapeur d'eau ou le gaz  $\text{CO}_2$  ait réagi avec le fer et par conséquent, formé des oxydes de fer.

Sur la figure 3.11, nous présentons la compressibilité des poudres AH recuites sous argon et sur la figure 3.12, l'évolution de la densité relative après frittage des échantillons AH recuits et frittés sous la même atmosphère à deux températures 1150°C et 1200°C en fonction des taux de compression. En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de l'atmosphère  $\text{H}_2 + 1\% \text{CH}_4$ , nous pouvons conclure qu'il n'y a pas d'amélioration de la compressibilité. Dans les deux cas nous n'avons pas réussi à densifier complètement nos échantillons. Pour un taux de compression de 800 MN/m<sup>2</sup>, après le frittage, la densité relative est toujours de l'ordre de 85-86 %. Pour un choix définitif de l'atmosphère contrôlée, dans des conditions industrielles, il faut tester d'autres atmosphères, par exemple, l'ammoniac dissocié.

La figure 3.13 montre l'influence de l'atmosphère contrôlée sur la dureté d'éprouvettes de différentes densités relatives. On constate que dans le cas du mélange  $\text{H}_2 + 1\% \text{CH}_4$ , la dureté est légèrement supérieure que dans le cas de l'argon. Cela confirme la perte de carbone pendant le recuit et le frittage sous argon.

## 8 - FORGEAGE DES PREFORMES

Nous nous sommes intéressés à la possibilité de transformation mécanique à chaud de la nuance AH. En effet, nous avons montré que par frittage simple, il n'est pas possible de densifier complètement les échantillons. Il a donc été intéressant d'étudier si le forgeage (martelage) pouvait permettre d'atteindre une densification complète. Les éprouvettes avant le forgeage ont été

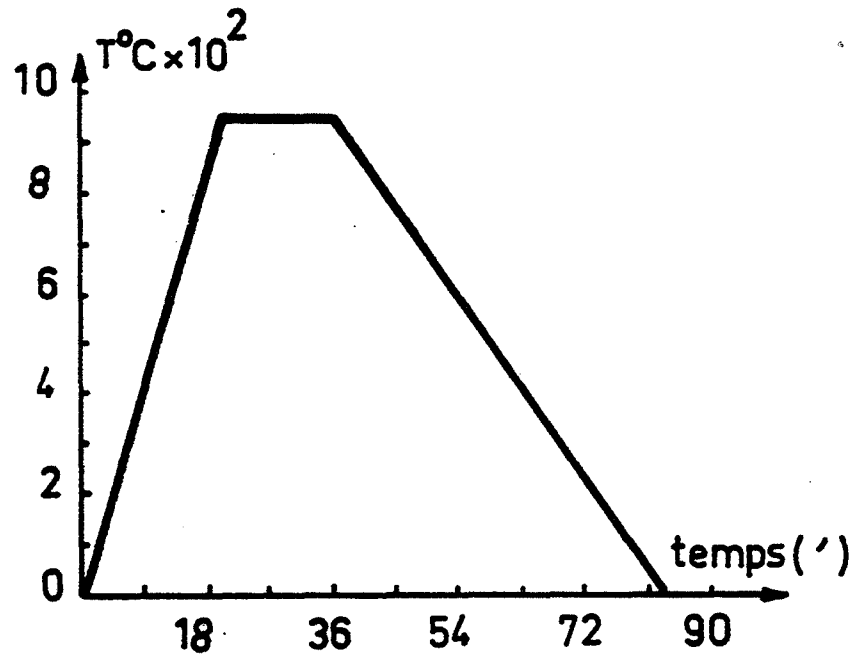


Fig.3.14 - Cycle thermique du frittage sous charge

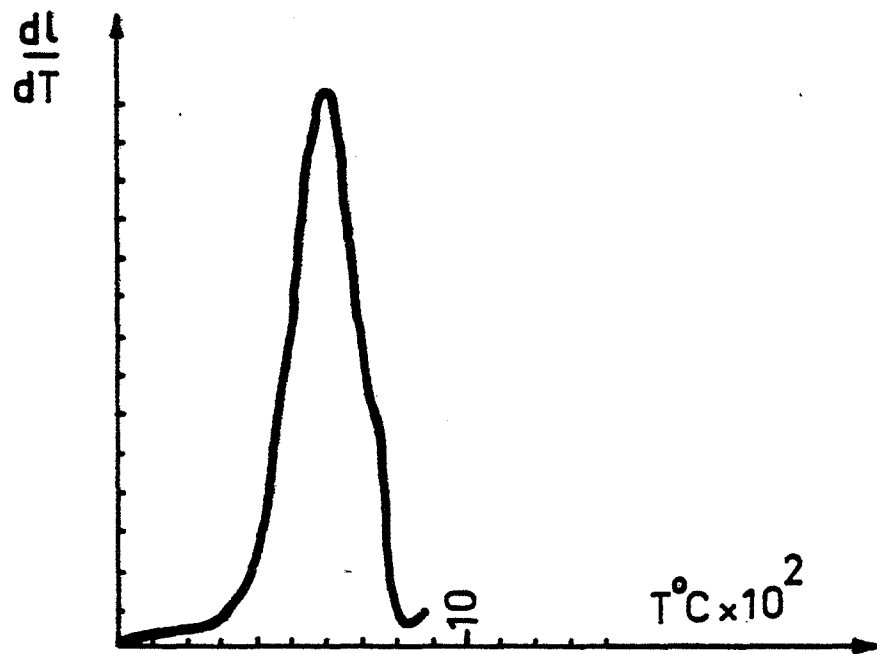


Fig.3.15 - Vitesse de densification en fonction de la température

chauffées à 1100°C sous un balayage du mélange (20 % H<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>) pendant 5 minutes, puis déposées dans une matrice dont le schéma est présenté dans le chapitre II. Ensuite, les échantillons sont pilonnés d'un seul coup de marteau. L'aptitude des échantillons vis-à-vis du forgeage est bonne. Les échantillons déformés à grande vitesse présentent un bon écoulement plastique sans fissuration. La densification est excellente. Le tableau 3.4 montre les valeurs de densité des éprouvettes avant et après forgeage.

**Tableau 3.4**

Frittage d <sub>r</sub> %	Forgeage d <sub>r</sub> %
85,37	97,33
86,43	<u>97,53</u>
87,78	97,57
87,74	98,15
87,68	98,34

## 9 - FRITAGE SOUS CHARGE

Nous avons testé le frittage sous charge avec des poudres brutes de réception et des poudres recuites deux heures à 800°C. Les poudres ont été comprimées à chaud dans une matrice en graphite de diamètre 20 mm. La charge appliquée est égale à 40 MPa et la température peut monter jusqu'à 950°C avec une vitesse de 45°C/min et le temps de maintien choisi est de 15 min. Sur la figure 3.14, nous présentons un cycle thermique de traitement. La figure 3.15 donne l'évolution de la vitesse de densification en fonction de la température pour les poudres recuites. Nous constatons que la vitesse de densification est maximale à la température de 600°C. Dans le tableau 3.5 nous présentons la densité et la dureté des éprouvettes obtenues par frittage sous charge.

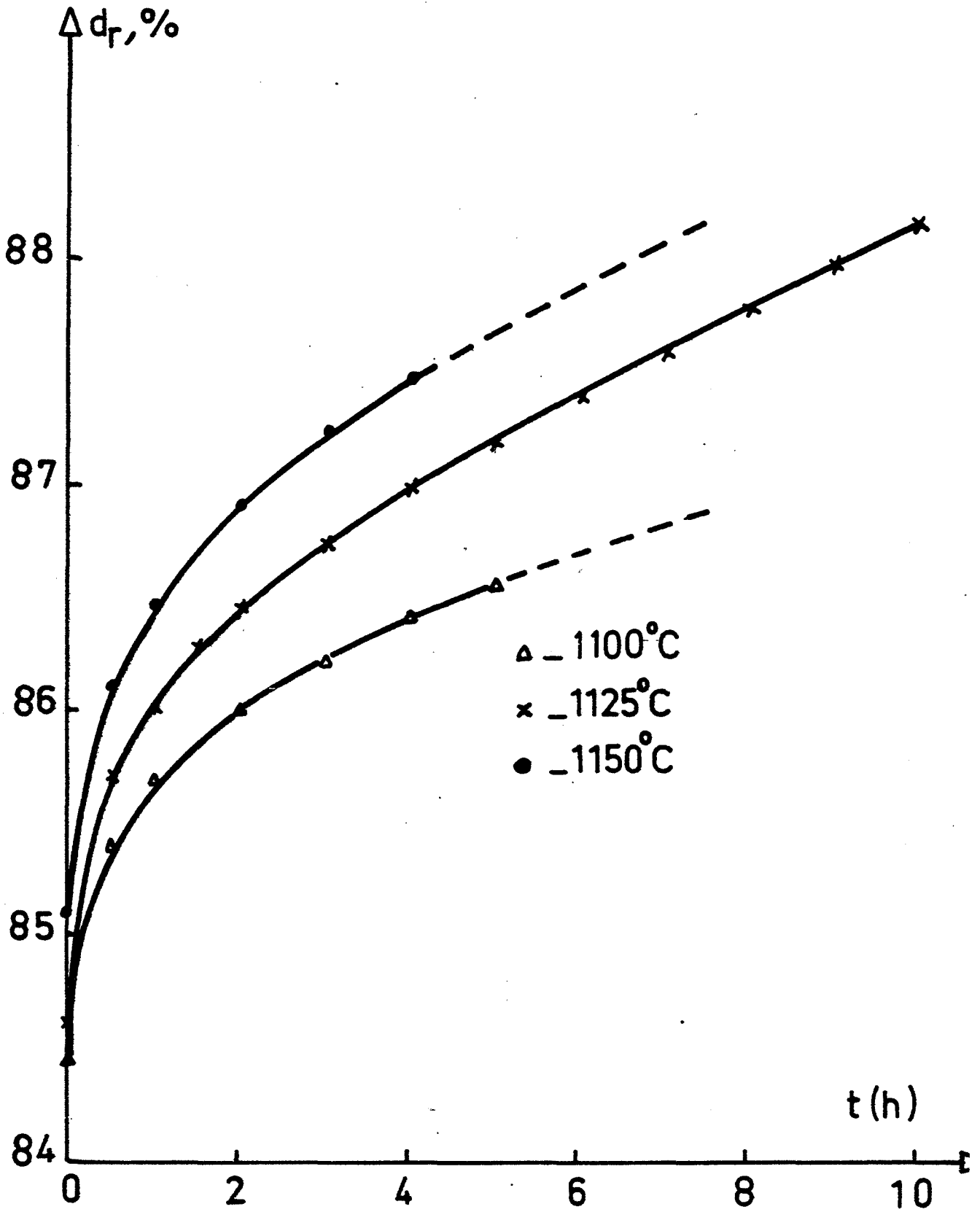


Fig.3.16 - Variation de la densité relative en fonction du temps

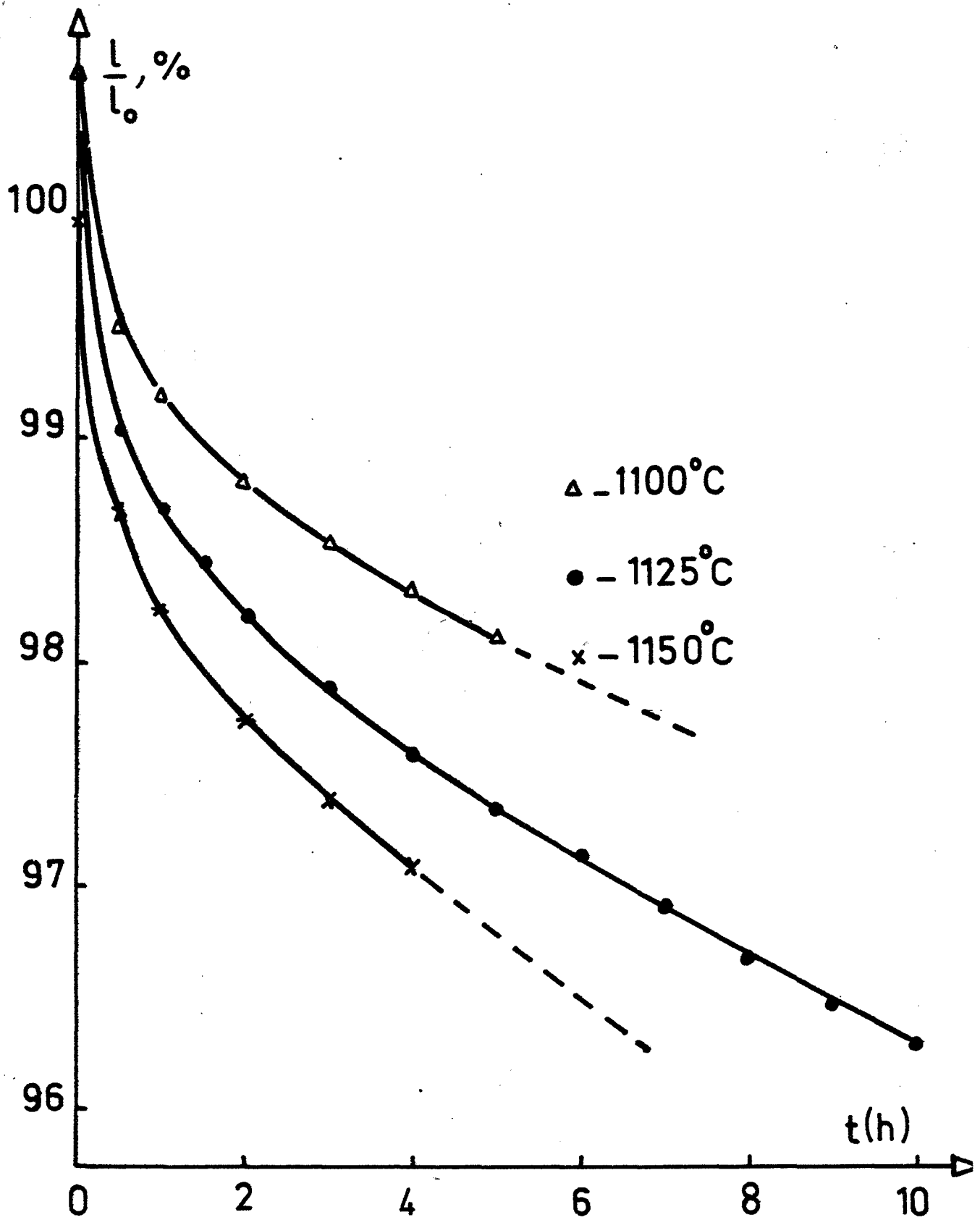


Fig.3.17 - Variation du rapport des longueurs  $l/l_0$  en fonction du temps

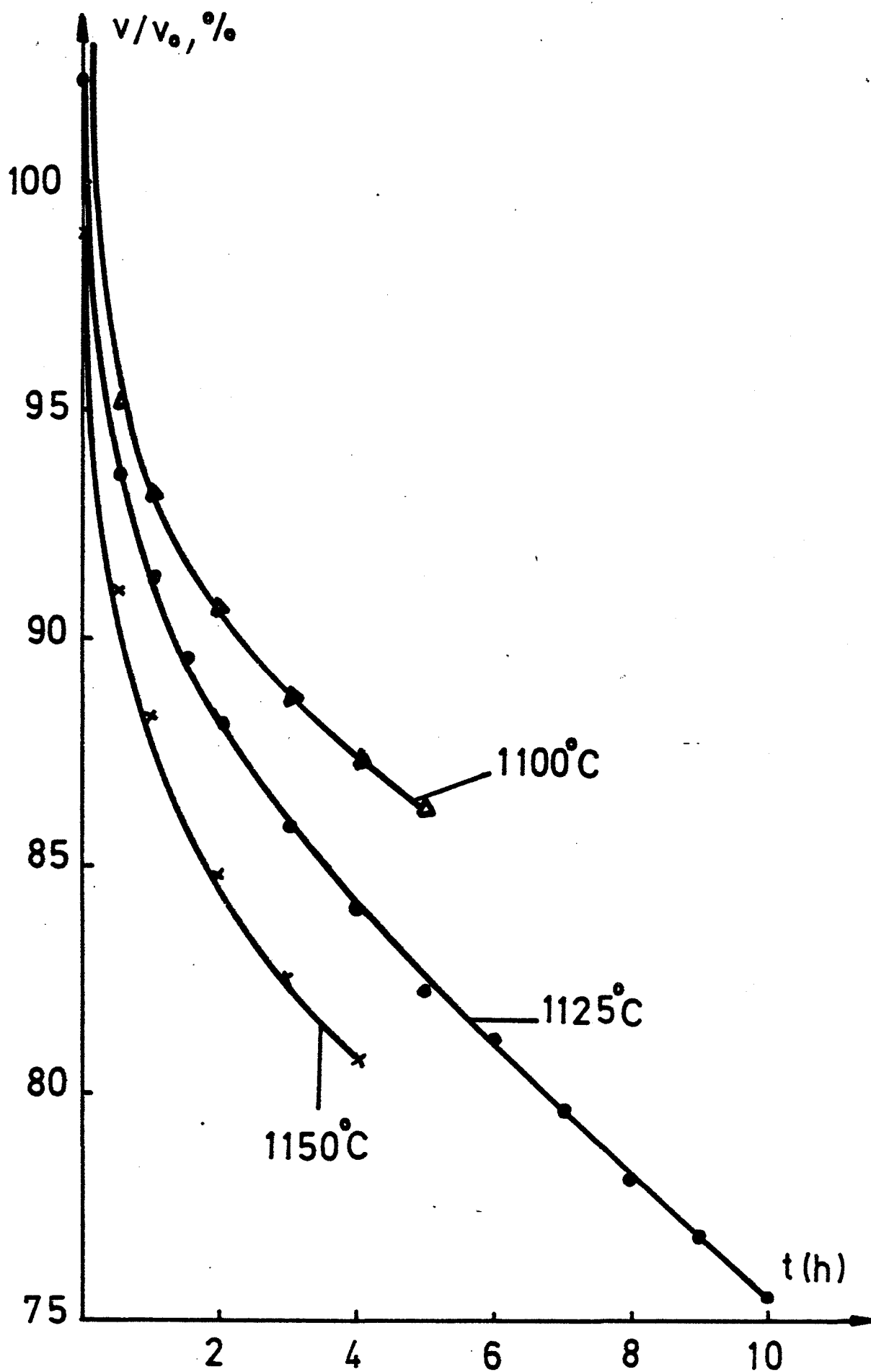


Fig.3.18 - Variation du rapport des volumes des porosités  $v/v_0$  en fonction du temps

Tableau 3.5

Propriété	Poudre brute de broyage	Poudre recuite
Densité relative	99,60 %	98,52 %
Dureté	330 HV <sub>5</sub>	<u>300</u> HV <sub>5</sub>

Il est intéressant de noter que pour une charge relativement faible (40MPa) et une température aussi relativement basse (950°C), nous avons obtenu des pièces presque complètement denses, leur dureté est très élevée. Nous remarquons également que dans le cas du frittage sous charge, l'opération du recuit des poudres n'est pas nécessaire.

## 10 - ETUDE DILATOMETRIQUE DES POUDRES AH

Rappelons que l'étude dilatométrique a pour but de suivre l'évolution de l'échantillon au cours du chauffage ou du refroidissement (dilatométrie anisotherme) ou bien d'étudier la cinétique du retrait de l'échantillon en fonction du temps du maintien isotherme (dilatométrie isotherme).

### 10, 1. Dilatométrie isotherme

Etant donné que la densification des pièces après frittage est relativement faible (85 - 86 %) par rapport au fer pur et aux aciers peu alliés, il nous a paru intéressant d'étudier la cinétique de frittage des poudres AH par des essais de la dilatométrie isotherme qui ont été effectués à températures constantes : 1100°C, 1125°C et 1150°C. Nous n'avons pas pu travailler à plus haute température, l'appareillage ne le permettant pas. La vitesse de montée au palier est de 20°C/min. L'éprouvette est sous protection hydrogène. Sur les figures 3.16, 3.17 et 3.18 nous présentons les évolutions de la densité relative, du rapport  $l/l_0$  et du rapport des volume de porosité  $v/v_0$  en fonction du temps de maintien isotherme. Nous notons que ces paramètres varient fortement au début du maintien puis ils décroissent selon une loi exponentielle. Plus la température est haute, plus la densification est rapide.



### 10, 1.1. Relation entre les densités initiale et finale des corps frittés

De nombreuses lois ont été proposées pour décrire la densification au cours du frittage. La loi de la constante de réduction spécifique du volume des pores est connue depuis longtemps [84]. Quand des corps poreux comprimés à partir d'une poudre donnée, sont frittés dans les mêmes conditions, le volume des pores est le même dans tous les corps pour la plupart des cas. Si  $v_0$  et  $v$  sont les volumes des pores avant et après frittage, le rapport  $v/v_0$  est constant. La valeur de  $v/v_0$  est déterminée :

1/ à partir des valeurs expérimentales de densité avant et après frittage  $d_p$  et  $d_s$  et de la densité théorique du métal  $d_c$  conformément avec l'expression [85] :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{d_0 (d_c - d)}{d (d_c - d_0)}$$

2/ à partir des résultats des essais dilatométriques. Pour obtenir cette relation, nous partons de l'hypothèse de la conservation de la masse pour l'échantillon comprimé et fritté :

$$\begin{aligned} \text{comprimé} & : V_0 d_0 = (V_0 - v_0) d_c = m \\ \text{échantillon fritté} & : Vd = (V - v) d_c = m \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dans ces relations :

- $V_0, v_0, d_0$  : volume du comprimé, volume de porosité du comprimé et densité du comprimé
- $V, v, d$  : volume de l'échantillon fritté, volume de porosité de l'échantillon fritté, densité de l'échantillon fritté ;
- $d_c$  : densité théorique.

A partir de (3.10) nous obtenons :

$$\frac{d}{d_c} = 1 - \frac{v}{V} \quad \frac{v}{V} = 1 - \frac{d}{d_c}$$

Soit

$$\frac{d_0}{d_c} = 1 - \frac{v_0}{V_0} \quad \frac{v_0}{V_0} = 1 - \frac{d_0}{d_c}$$

ou :

$$\frac{v}{v_0} \frac{V_0}{V} = \frac{d_c - d}{d_c - d_0}$$

ou encore :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{d_0 (d_c - d)}{d (d_c - d_0)}$$

Nous avons utilisé cette relation pour les poudres AH. Dans le tableau 3.6, nous présentons le rapport  $v/v_0$  calculé à partir des données expérimentales.

**Tableau 3.6**

$d_0$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	$v/v_0$
6,04	6,36	0,77
6,21	6,50	0,77
6,22	6,52	0,77
6,30	6,59	0,76
6,34	6,61	0,77
6,47	6,74	0,76

MACKENZIE [86] et SKOROKHOD [87] expliquent la loi de la constante de réduction du volume des pores comme suit :

Quand la densité augmente, la taille du pore moyen diminue et par conséquent la courbure de la surface entourant le pore augmente. Ceci conduit à une augmentation de la pression capillaire négative autour du pore. La baisse du volume de porosité entraîne aussi une hausse du coefficient de viscosité effective (macroscopique). Ces deux effets se compensent et ainsi la vitesse spécifique de la réduction du volume des pores n'est pas modifiée.

#### *10, 1.2. Volume des pores en relation avec le temps du frittage isotherme*

Une étape importante dans la recherche du mécanisme d'un processus physique complet est l'étude de ses caractéristiques cinétiques, en observant le changement des paramètres liés au développement du processus, en fonction du temps.

Plusieurs équations empiriques de la cinétique de frittage proposées par les différents auteurs se caractérisent par la variation du rapport  $v/v_0$  en fonction du temps pour des poudres différentes et pour différentes conditions du frittage.

#### 10, 1.2.1 Equation d'IVENSEN

A la suite d'une étude sur la densité après le frittage par rapport à la densité du comprimé, IVENSEN [85] a trouvé une relation montrant que le rapport  $v/v_0$  est constant. Rappelons que la variation du volume des pores par unité de volume initial est la même dans les échantillons de même nature et frittés sous les mêmes conditions mais ayant des densités initiales différentes. Ainsi la variation de la densité de tous les corps constitués d'une poudre donnée, en fonction du temps est déterminée par la relation commune  $v/v_0 = f(T)$ , qui peut être représentée graphiquement ou par une formule empirique.

L'étude expérimentale de la densification est effectuée à l'aide d'un dilatomètre. La montée de température au palier est la plus rapide possible. Les mesures dilatométriques sont utilisées pour définir la variation de la réduction spécifique du volume des pores  $v/v_0$  en fonction du temps. La réduction du volume de l'échantillon fritté  $V/V_0$  est égale à :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{(l - \Delta l) (a - \beta \Delta l) (b - \gamma \Delta l)}{V_0}$$

- $l$  - longueur de l'échantillon
- $\Delta l$  - variation de la longueur
- $a$  - épaisseur de l'échantillon
- $b$  - largeur de l'échantillon.

$$\beta = \frac{\Delta a}{\Delta l} \text{ et } \gamma = \frac{\Delta b}{\Delta l}$$

La réduction du volume des pores est donnée par la formule suivante :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{d_c \frac{V}{V_0} - d_0}{d_c - d_0}$$

Si  $v_1$  désigne le volume de pores après un temps  $t_1$  et  $v_2$  le volume de pores au temps  $t_2$  d'un maintien isotherme, IVENSEN expérimentalement constate que le rapport  $(v_1/v_2)^n$  est égal au rapport des vitesses d'élimination de la porosité aux instants  $t_1$  et  $t_2$ , soit :

$$\frac{\left(\frac{dv}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_2} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n$$

soit  $v_{in}$  le volume initial et  $q$  la vitesse initiale, on a :

$$\frac{dv}{v dt} = -q \left(\frac{v}{v_{in}}\right)^m \quad \text{avec } q = \frac{dv}{v_{in} \cdot dt} \text{ et } m = n - 1$$

L'intégration de la relation précédente conduit à l'équation finale décrivant la variation du volume des pores avec le temps :

$$v = v_{in} (qmt + 1)^{-1/m}$$

avec : -  $v_{in}$ , volume initial de la porosité, -  $t$ , le temps de frittage, -  $q$ , exprime la vitesse de réduction de porosité par  $\text{cm}^3$  de pores au début du maintien isotherme ( $t = 0$ ), -  $m$ , est une constante sans dimension.

Les constantes  $q$  et  $m$  se déterminent par la méthode des points sélectionnés en utilisant des valeurs expérimentales du rapport  $v/v_0$  aux instants  $t = 0, 1/2$  et 2 heures ;  $m$  est alors la solution de l'égalité.

$$\frac{\left(\frac{v_{in}}{v_2}\right)^m - 1}{\left(\frac{v_{in}}{v_1}\right)^m - 1} = 4$$

- $v_{in}$  - volume de porosité à l'instant  $t = 0$
- $v_1$  - volume de porosité à l'instant  $t = 1/2$
- $v_2$  - volume de porosité à l'instant  $t = 2$

Après résolution numérique de cette égalité, la valeur de  $q$  est donnée par l'une ou l'autre des deux équations suivantes :

$$q = \frac{\left(\frac{v_{in}}{v_1}\right)^m - 1}{0,5 m} \quad \text{ou} \quad q = \frac{\left(\frac{v_{in}}{v_2}\right)^m - 1}{2m}$$

pour la nuance AH, nous avons trouvé :

$$q = 0,5169 \text{ h}^{-1} \quad \text{et} \quad m = 21,2$$

L'équation d'Ivensen pour AH est sous la forme :

$$v = v_{in} (10,958 t + 1)^{-\frac{1}{21,2}}$$

Dans le tableau 3.7, nous comparons les valeurs expérimentales de  $v/v_0$  aux valeurs calculées à partir de l'équation d'IVENSEN pour la température de 1125°C.

**Tableau 3.7**

Durée du frittage	Valeur du $v/v_0$	
	expérience	calcul
0	1,02	1,02
0,5	0,93	0,93
1,0	0,91	0,91
1,5	0,89	0,89
2	0,88	0,88
3	0,86	0,86
4	0,84	0,85
5	0,82	0,84
6	0,81	0,83
7	0,79	0,83
8	0,78	0,82
9	0,76	0,82
10	0,75	0,81

Après 10 heures l'écart, entre les valeurs calculées et expérimentales, est de 8,5 %.

#### 10, 1.2.2. Equation de FRENKEL

D'après FRENKEL [88] un pore sphérique en milieu visqueux se contracterait avec une vitesse constante de réduction de rayon  $dr/dt = -A$ . Cela conduit pour un corps comportant des pores sphériques, à la loi :

$$v = v_{in}(1 - Bt)^3$$

Le temps de disparition complète de pores est  $t = 1/B$ . Dans le cas de la porosité ouverte l'utilisation de l'équation de FRENKEL n'est plus valable. L'équation de FRENKEL peut aussi être utilisée pour calculer la densification d'un corps ductile possédant des pores sphériques de tailles différentes.

#### 10, 1.2.3. Equation de BALSHIN

Sur la base des considérations générales sur la proportionnalité entre la vitesse de décroissance du nombre d'atomes mobiles responsables du retrait et du nombre total d'atomes, BALSHIN [89] a proposé l'expression suivante pour la vitesse du retrait :

$$\frac{dV}{V_{in} dt} = -a \exp(-Kt)$$

$V_{in}$  - volume de l'échantillon au début du traitement isotherme.

La vitesse absolue du retrait est numériquement égale à la vitesse de réduction du volume de pores. Nous pouvons obtenir à l'aide de cette expression, la variation du volume des pores avec le temps :

$$v = v_{in} - B [1 - \exp(-Kt)] \quad (3.11)$$

Les constantes B et K se déterminent par la méthode des points sélectionnés aux instants  $t = 0, 1/2$  et 2 heures.

Pour l'équation (3.11), au bout d'un temps relativement court, la densification s'arrête pratiquement. En réalité, l'expérience montre que le processus se poursuit très longtemps.

En appliquant l'équation de BALSCHIN pour AH, nous avons trouvé :

$$K = 1,86$$

$$B = 0,0063$$

$$v = v_{in} - 0,0063 [1 - \exp(-1,86t)]$$

#### 10.1.2.4. Equation de FEDORCHENKO et ANDRIEVSKI

Ces auteurs ont établi la variation du retrait en fonction du temps de frittage sous la forme [90] :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta V_{in}}{V_0} + Kt^n$$

où  $\Delta V$  - retrait volumique ;

$\Delta V_{in}$  - retrait volumique au début du frittage isotherme ;

$V_0$  - volume de l'échantillon avant frittage ;

$t$  - temps durant lequel le retrait croit de  $\Delta V_{in}$  à  $\Delta V$ .

En passant à la variation du volume de porosité au cours du frittage isotherme, on

obtient :

$$v = v_{in} (1 - K't^n)$$

où  $K' = K \cdot V_{in} / v_{in}$ .

Les constantes  $K'$  et  $n$  sont choisies par la méthode des points sélectionnés. Cette équation n'est appropriée que pour le calcul approximatif aux temps courts.

Pour une température de palier 1125°C, nous obtenons :

$$K' = 0,11$$

$$n = 0,35$$

$$v = v_{in} (1 - 0,11t^{0,35})$$

### 10, 1.2.5. Equation de MAKIPIRTTI et TIKKANEN

MAKIPIRTTI [91] a introduit un paramètre de densification dans l'équation cinétique :

$$a = \frac{V_{in} - V_s}{V_{in} - V_c}$$

$V_{in}$  - volume de l'échantillon avant frittage ;

$V_s$  - volume de l'échantillon après frittage ;

$V_c$  - volume de l'échantillon sans pore.

Ce paramètre est lié au temps de frittage par l'équation suivante :

$$\frac{a}{1-a} = (K_c t)^n$$

TIKKANEN [92] a vérifié cette équation en pratique en frittant différentes poudres de nickel carbonyl. A partir de l'équation :

$$\frac{V_{in} - V_s}{V_{in} - V_c} = 1 - \frac{v_s}{v_{in}}$$

en remplaçant  $K_c^n = K'$ , nous arrivons à :

$$v = v_{in} (K' t^n + 1)^{-1}$$

$K'$  et  $n$  sont trouvés par la méthode des points sélectionnés.

Pour AH :  $K' = 0,12$

$n = 0,39$

$v = v_{in} (1 + 0,12 t^{0,39})^{-1}$

### 10, 1.2.6. Equation de PINES

Pour de longues durées de frittage, PINES [93, 94] trouve que la quantité  $\Delta V/V_{in}$  est proportionnelle à  $t^{1/2}$ . La relation peut s'écrire :

$$v = v_{in} (1 - K t^{1/2}),$$

de manière plus générale, on peut tester des relations du type :



$v = v_{in} (1 - Kt^n)$ , où  $n$  est à priori inconnu. On constate, en réalité qu'en déterminant  $n$  par la relation :

$$n = \frac{\log \frac{V_{in} - V_2}{V_{in} - V_1}}{\log \frac{t_2}{t_1}}$$

on n'obtient pas une constante : ce paramètre varie au cours du retrait.

Pour AH, nous avons trouvé  $K = 0,12$ , et obtenu la relation :

$$v = v_{in} (1 - 0,12.t^{1/2})$$

Dans le tableau 3.8, nous présentons le rapport  $v/v_0$  calculé à partir des différentes équations. Nous présentons également la valeur  $\mathcal{E}\%$  qui indique l'écart entre l'expérience et le calcul théorique.

**Tableau 3.8**

t (h)	Rapport $v/v_0$					
	EXPERIENCE	IVENSEN	BALSHIN	FEDORCHENKO	TIKKANEN	PINES
0	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02
0,5	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
1	0,91	0,91	0,90	0,91	0,91	0,90
1,5	0,89	0,89	0,88	0,89	0,89	0,87
2	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,85
3	0,86	0,88	<del>0,86</del>	0,86	0,86	0,81
4	0,84	0,85	0,87	0,84	0,84	0,78
5	0,82	0,84	0,87	0,82	0,83	0,75
6	0,81	0,84	0,87	0,81	0,82	0,72
7	0,79	0,83	0,87	0,80	0,81	0,70
8	0,78	0,82	0,87	0,79	0,80	0,67
9	0,76	0,82	0,87	0,78	0,79	0,65
10	0,75	0,81	0,87	0,77	0,78	0,63
$\mathcal{E}\%$		8,5 %	16,4 %	2,6 %	4,1 %	15,5 %

Nous remarquons que l'équation de retrait de FEDORCHENKO donne des résultats satisfaisants, après 10 heures de maintien isotherme, l'écart du rapport  $v/v_0$  entre l'expérience et le calcul est de l'ordre de 2,6 %. Cette équation se présente sous la forme :

$$v = v_{in} (1 - 0,11.t^{0,35})$$

#### 10, 1.2.7 Autres paramètres de densification

En étudiant les lois contrôlant le rapprochement des centres des particules (retrait), on arrive souvent à la forme commune [58] :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = Kt^n$$

Par la méthode des points sélectionnés, nous avons trouvé  $K = 0,013$  et  $n = 0,44$ .

La loi exprimant la cinétique du frittage isotherme de AH est alors :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = 0,013.t^{0,44}$$

Dans le tableau 3.9, nous présentons les résultats de calcul du rapport  $\Delta l/l_0 = Kt^n$  en comparant avec les résultats expérimentaux.

**Tableau 3.9**

t (h)	$\Delta l$	$\Delta l/l_0$	
		Expérience	Calcul
0,5	0,0998	0,00965	0,00965
1	0,1351	0,01306	0,01305
2	0,1825	0,01765	0,01765
3	0,2180	0,02108	0,02106
4	0,2466	0,02385	0,02386
5	0,2714	0,02625	0,02630
6	0,2940	0,02843	0,02847
7	0,3184	0,03079	0,03045
8	0,3406	0,03294	0,03227
9	0,3612	0,03493	0,03397
10	0,3808	0,03683	0,03557

$$\epsilon_{10} = 3,42 \%$$

L'écart entre l'expérience et le calcul après 10 heures est de 3,42 %.

THUMMLER et THOMMA [95] ont introduit un paramètre de densification du type  $P. = (d - d_0)/(d_c - d_0)$  pour l'étude du fer préallié. Dans cette relation  $d_0$  est la densité du comprimé et  $d_c$  la densité théorique. L'équation de frittage proposée est :

$$P. - P.(t_0) = P.(T,t) = Kt^n$$

où  $P.(t_0) = (d_{in} - d_0)/(d_c - d_0)$  est la contribution due à la mise en température de l'échantillon et  $d_{in}$  est la densité initiale sur le palier isotherme. En remplaçant  $P.(t_0)$  dans  $P.(T,t)$ , on obtient :

$$P.(T,t) = \frac{d - d_{in}}{d_c - d_0} = Kt^n$$

Les coefficients  $K$  et  $n$  se déterminent par la méthode des points sélectionnés, on trouve :

$$K = 0,094$$

et

$$n = 0,35$$

**Tableau 3.10**

t (h)	P.(T,t)	
	Expérience	Calcul
0,5	0,0738	0,0738
1	0,0935	0,0945
1,5	0,1091	0,1092
2	0,1210	0,1210
3	0,1411	0,1398
4	0,1572	0,1549
5	0,1714	0,1677
6	0,1836	0,1790
7	0,1979	0,1891
8	0,2106	0,1983
9	0,2226	0,2068
10	0,2350	0,2147

$$\epsilon_{10} = 8,64 \%$$

Le tableau 3.10 montre les valeurs expérimentales de  $P.(T,t)$  et celles calculées à partir de l'expression :

$$P.(T,t) = \frac{d - d_{in}}{d_c - d_o} = Kt^n$$

Nous remarquons que l'écart, entre l'expérience et le calcul, est de l'ordre de 8,64 %.

### ***10,1.3 Conclusion sur la dilatométrie isotherme***

Nous avons effectué des essais de dilatométrie isotherme à trois températures  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $1125^\circ\text{C}$  et  $T = 1150^\circ\text{C}$ . Pour ces trois températures nous pouvons remarquer qu'au cours d'un palier, la vitesse de densification est plus rapide pour la première heure, ensuite elle a tendance à diminuer. Plus la température est élevée, plus la densification est rapide et donc plus on obtient des éprouvettes denses.

Expérimentalement, nous avons montré que le rapport de  $v/v_o$  est constant pour les poudres alliées de l'acier hypereutectoïde (AH). Il existe donc une cinétique du frittage et cela nous a permis de tester plusieurs équations de la cinétique du retrait de l'échantillon en fonction du temps. Il faut noter que toutes ces équations sont empiriques. La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques montre que l'équation proposée par FEDORCHENKO donne les meilleurs résultats. Cela se manifeste par l'écart faible entre l'expérience et la théorie (2,8 %) pour une durée relativement longue (10 heures). Il est intéressant de noter que l'utilisation du modèle de THÜMMLER pour le fer préallié avec du cobalt, du nickel ou du chrome (jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10 % pds) a donné des résultats tout à fait acceptables. Après 10 heures du maintien, l'écart entre l'expérience et la valeur théorique est de l'ordre de 8,5 %. L'application du paramètre de densification représenté sous la forme  $\Delta l/l_o = Ktn$  donne également des résultats satisfaisants ( $\mathcal{E} = 3,4 \%$ ). Toutefois, il faut souligner ici que toutes les relations proposées par les différents auteurs sont empiriques dans tous les cas et que notre poudre est beaucoup plus alliée et présente des formes hétérogènes et des tailles variées. Enfin, il ne faut pas négliger l'influence des inclusions (voir plus loin) sur la cinétique de frittage.

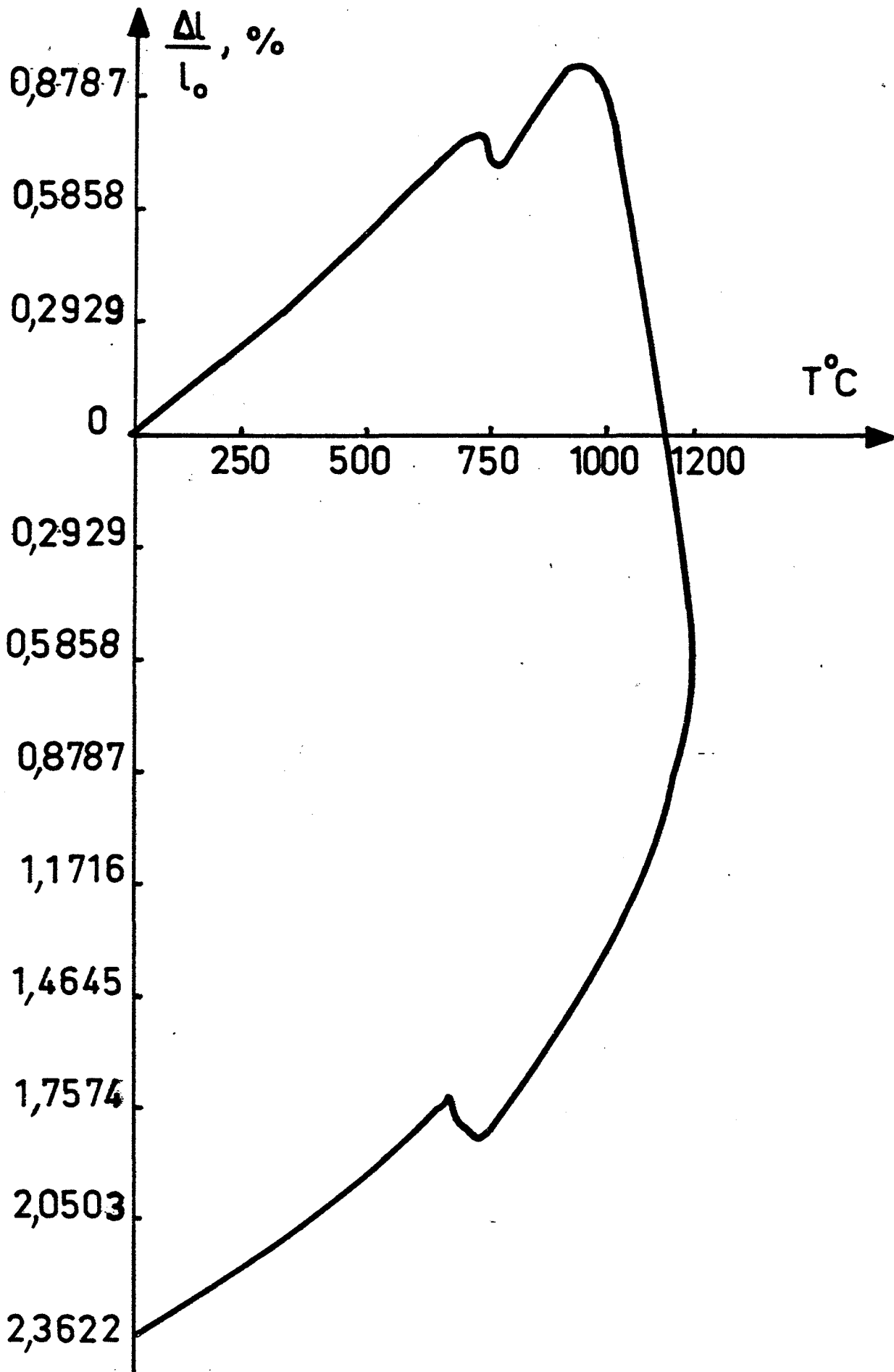


Fig.3.19 - Courbe complète de dilatométrie anisotherme de l'échantillon AH

## 10, 2 Dilatométrie anisotherme

La figure 3.19 représente une courbe complète de la dilatométrie anisotherme de l'échantillon AH, c'est à dire de la variation de la longueur  $\Delta l/l_0$  en fonction de la température. La montée et la descente de température se font avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}$  par minute. Nous pouvons constater, au cours du chauffage jusqu'à  $940^\circ\text{C}$  environ, une dilatation de l'échantillon. Ainsi dans le domaine a, contrairement au cas du fer pur [96], la pièce ne se fritte pas. Le frittage, donc le retrait, ne se produit qu'à partir de  $940^\circ\text{C}$  environ. Dans l'intervalle de température  $940^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ , nous remarquons une variation importante de la longueur de l'éprouvette. Nous notons aussi que le retrait de l'éprouvette est très faible. Nous obtenons une valeur de  $\Delta l/l_0$  égale 2,4 %.

## 10, 3 Détermination de l'énergie d'activation

### 10,3.1 Considérations théoriques

Différents paramètres sont utilisés par différents auteurs pour caractériser l'évolution du processus de frittage en fonction du temps. En accord avec les approches thermodynamiques, nous avons pris le paramètre volumique comme une mesure quantitative de densification [97] :

$$\eta = \frac{V_0 - V}{V - V_c} \longrightarrow \quad (3.12)$$

où  $V_0$  - Volume du comprimé ;

$V$  - Volume à l'instant  $t$  ;

$V_c$  - Volume théorique de l'échantillon avec une composition

donnée.

Pour que  $\eta$  soit un paramètre cinétique convenable, l'équation suivante doit être vérifiée :

$$\eta = k't^n \quad (3.13)$$

$$\text{ou} \quad \eta = (kt)^n \quad (3.14)$$

où  $t$  - durée du frittage ;

$k', k$  - constantes de la réaction ;

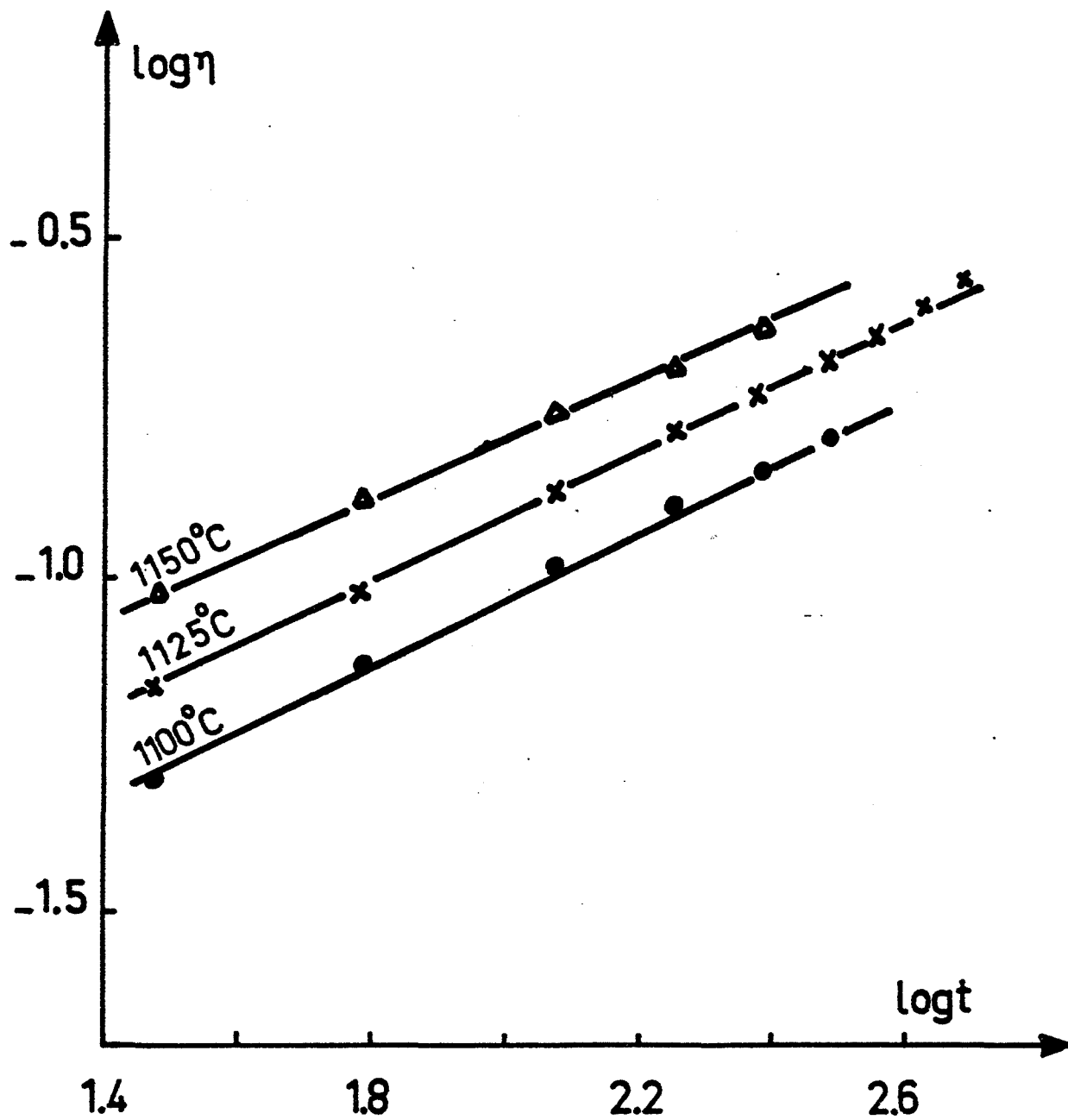


Fig.3.20 -  $\log \eta = f ( \log t )$

$n$  - exposant de la réaction.

L'exposant (3.14) est plus intéressante car  $k$  est une fonction du temps et représente

la vitesse réelle constante du processus. Cette constante  $k$  peut être écrite sous la forme :

$$k = A \exp(-Q/RT) \quad (3.15)$$

où  $Q$  est l'énergie d'activation de la réaction et  $A$  est le facteur préexponentiel.

A partir des équations (3.14) et (3.15), nous pouvons écrire :

$$\eta^{1/n} = A \exp(-Q/RT)t \quad (3.16)$$

ou

$$\log t = \log \left( \frac{\eta^{1/n}}{A} \right) + \frac{Q}{2,3R} * \frac{1}{T} \quad (3.17)$$

L'énergie d'activation pour une certaine étape du frittage peut être trouvée en prenant une valeur constante de  $\eta^{1/n}$  et en déterminant les valeurs respectives de  $\log t$  pour différentes températures.

L'équation (3.17) peut s'écrire sous la forme :

$$\log C = \log t - \frac{T'}{T} \quad (3.18)$$

$$\text{ou} : \quad C = \eta^{1/n} / A \quad (3.19)$$

et

$$T' = \frac{Q}{2,3R} \quad (3.20)$$

L'équation (3.18) donne la possibilité de prévoir la durée nécessaire pour atteindre une certaine étape de réaction ( $\eta^{1/n}$ ) à une température fixée et au contraire, la température nécessaire pour atteindre une certaine étape de réaction pendant un temps donné.

### 10, 3.2 Application à la poudre AH

La figure 3.20 montre l'évolution de  $\log \eta$  en fonction de  $\log t$ . Les droites obtenues montrent que le processus du frittage est bien décrit par l'équation (3.13). Les pentes sont les exposants respectifs de la réaction ( $n$ ). La connaissance de  $n$  et  $\eta$  pour un moment  $t$  donne la



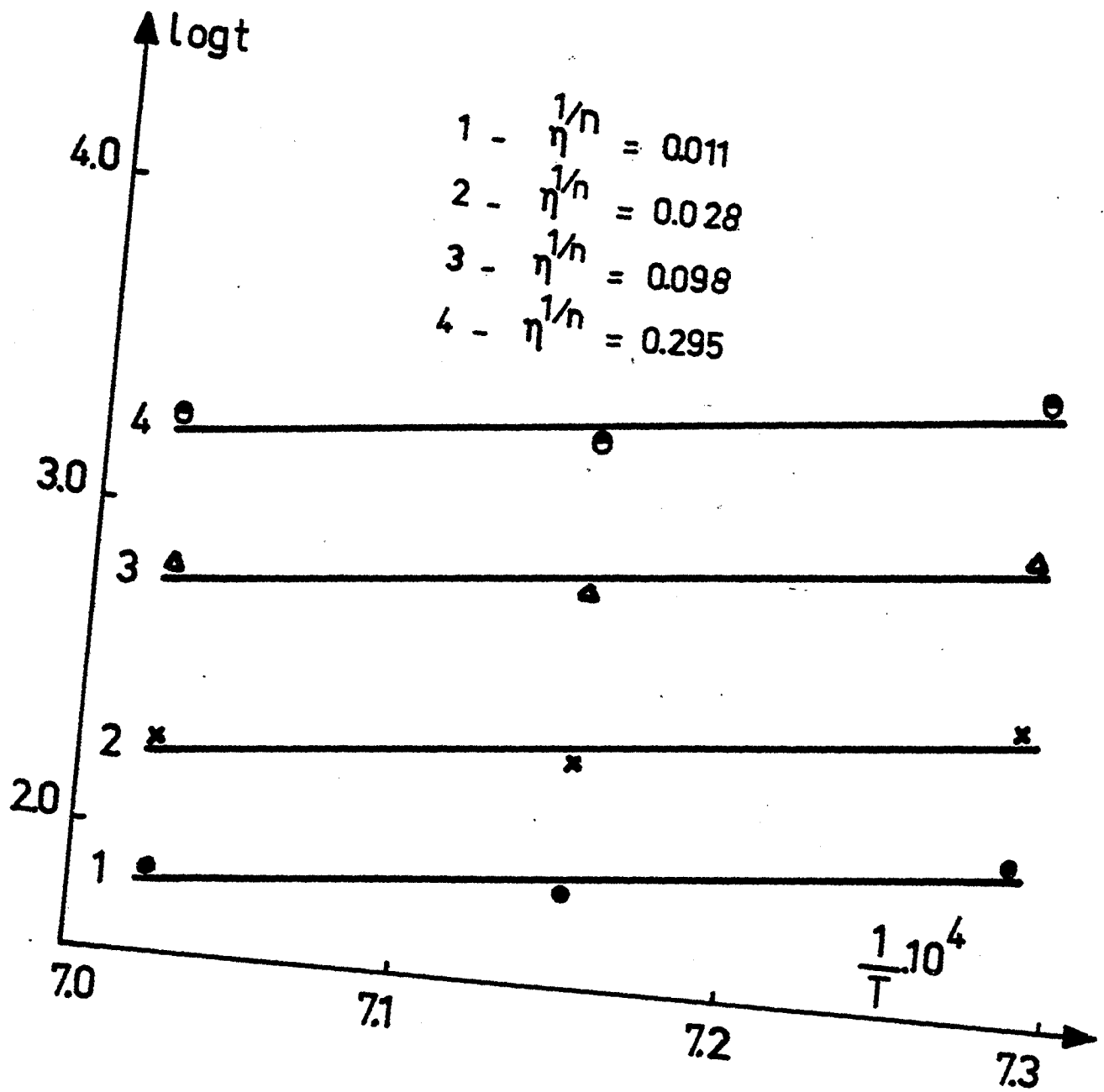


Fig.3.21 -  $\log t = f\left(\frac{1}{T}\right)$

possibilité d'obtenir les constantes de la réaction  $k$ . Les résultats du calcul sont présentés dans le tableau 3.11.

**Tableau 3.11**

Valeurs des constantes et exposants de réaction.

Température °C	$(1/T).10^4$ K <sup>-1</sup>	$n$	$k^n$ min <sup>-n</sup>	$k$ min <sup>-1</sup>
1100	7,283	0,4977	0,00949	$8,640.10^{-5}$
1125	7,153	0,4951	0,01251	$1,436.10^{-4}$
1150	7,027	0,4333	0,02198	$1,492.10^{-4}$

L'étape suivante est le calcul des énergies d'activation pour différents stades de la réaction à l'aide de l'équation (3.17). Les temps, correspondants à chaque température pour une valeur de  $\eta^{1/n}$  donnée, sont lus sur la figure 3.21. La procédure est répétée pour quatre stades successifs du frittage  $\eta^{1/n} = 0,011$  ;  $0,028$  ;  $0,098$  et  $0,295$ . Les valeurs des paramètres volumiques  $\eta$  pour différentes étapes de la réaction sont données dans le tableau 3.12.

**Tableau 3.12**

Paramètre volumique  $\pi$  pour différents stades de frittage

Température °C	$\eta^{1/n} = 0,011$		$\eta^{1/n} = 0,028$		$\eta^{1/n} = 0,098$		$\eta^{1/n} = 0,295$	
	$\eta$	$t$ (min)	$\eta$	$t$ (min) →	$\eta$	$t$ (min)	$\eta$	$t$ (min)
1100	0,1059	127,13	0,1687	324,02	0,3147	1134,07	0,5446	3413,52
1125	0,1072	76,56	0,1703	195,01	0,3166	682,31	0,5464	2054,33
1150	0,1417	73,74	0,2124	187,67	0,3655	656,80	0,5892	1977,10

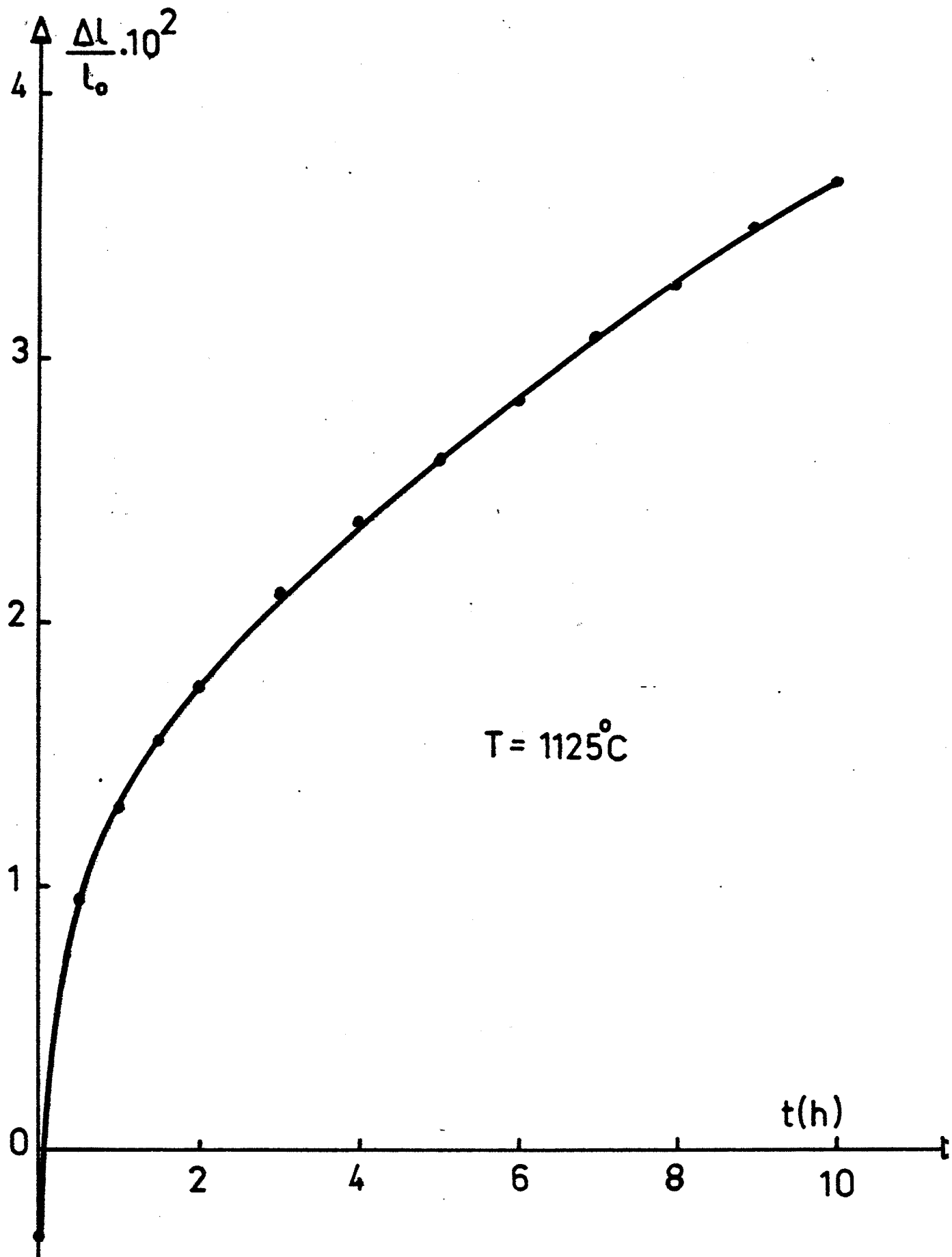


Fig.3.22 - Courbe expérimentale du rapport  $\Delta l/l_0$  en fonction du temps

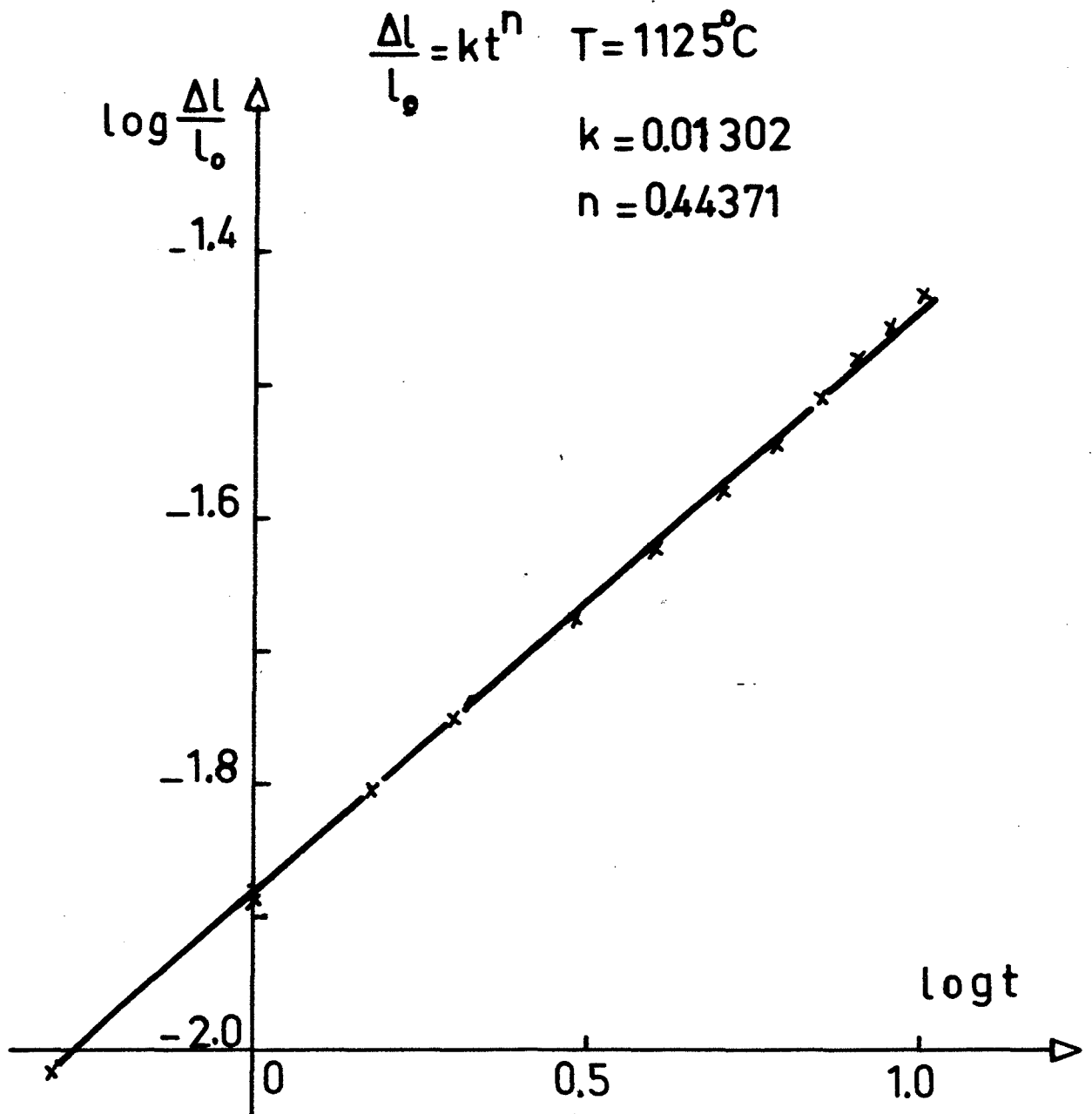


Fig.3.23 - Détermination des constantes K et n à partir des résultats expérimentaux

La figure 3.21 est une représentation graphique de l'équation (3.17). Ces courbes donnent la possibilité de calculer les énergies d'activation qui sont présentées dans le tableau 3.13 pour différentes étapes de frittage.

**Tableau 3.13**

**Energie d'activation pour différents stades du frittage**

$\eta^{1/n}$	Q cal/mole
0,011	42700
0,028	42800
0,098	42800
0,295	42800

La proximité des valeurs de l'énergie d'activation à différents stades de la réaction indique que le même processus domine durant tout le frittage. L'énergie d'activation pour le frittage est plus faible que l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion volumique dans le fer pur qui est de l'ordre de 64,8 K cal/mole [98, 99]. L'addition d'éléments et ainsi que du carbone dans le fer abaisse l'énergie d'activation [100]. Les calculs théoriques de la loi de retrait conduisent à une relation générale sous la forme :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = Kt^n$$

Pour le frittage, qui se produit par diffusion volumique, nous trouvons que  $n$  se situe entre 0,4 et 0,5 [58]. Dans le cas du frittage des poudres AH à  $T = 1125^\circ\text{C}$ , les calculs basés sur les résultats de l'essai dilatométrique donne pour valeur à  $n = 0,44$  (figures 3.22, 3.23 et le tableau 3.11). Les valeurs de l'exposant  $n$  ainsi déterminées, indiquent que le mécanisme de la diffusion volumique semble être prédominant dans notre cas. Cependant, pour les poudres préallliées avec des tailles et des formes de très différentes particules, la détermination exacte du mécanisme prédominant tout au long du frittage s'avère très délicate (voir chapitre I). En outre, les études dilatométriques nous ont fourni des informations sur l'évolution de la densification de la densification de l'éprouvette lors du frittage. Les calculs de l'énergie d'activation effectués nous ont permis de montrer l'influence des éléments d'addition dans le fer sur le processus de diffusion.

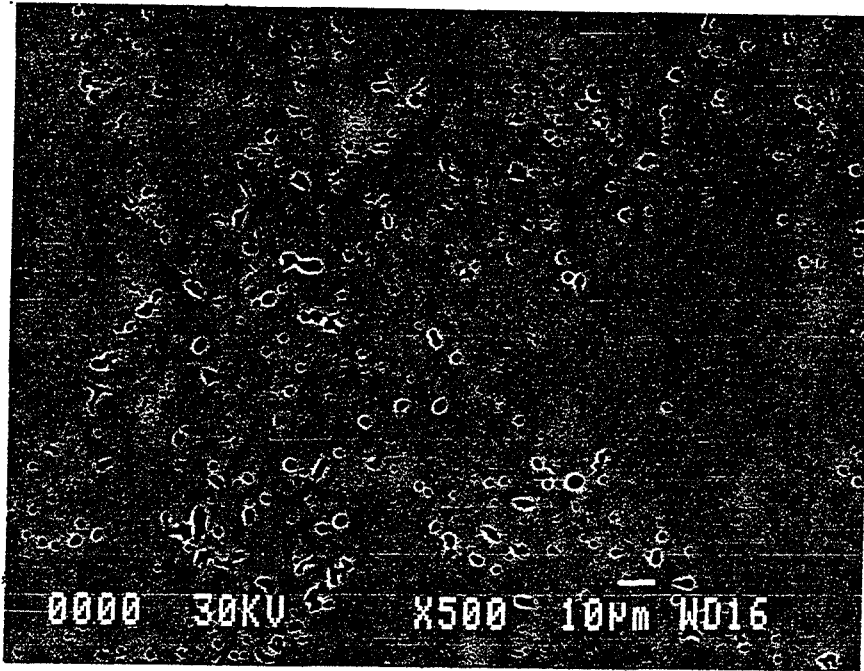


Photo 3.2 - Structure de l'échantillon AH fritté et forgé ( sans attaque )



Photo 3.3 - Existence de deux types d'inclusions

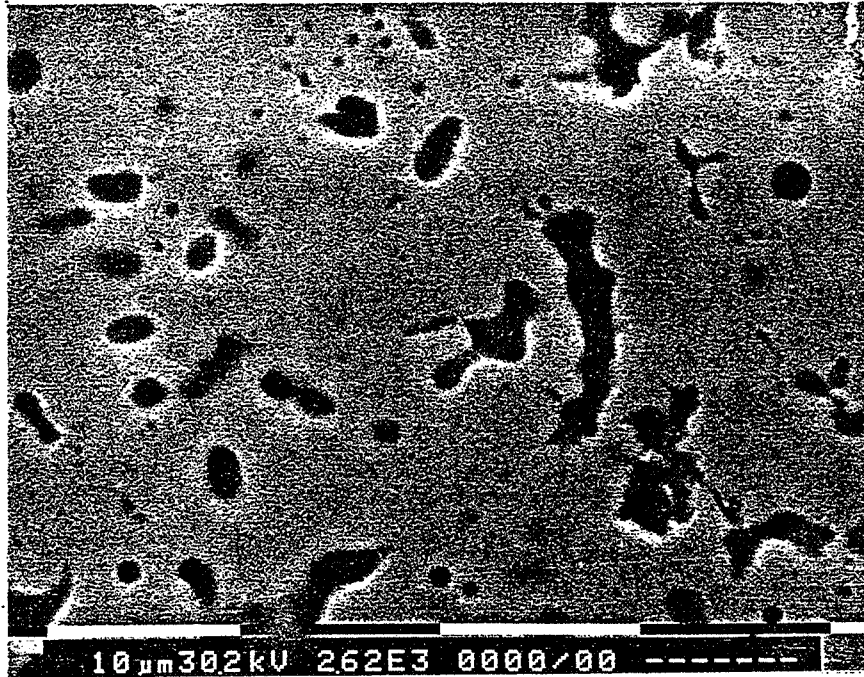


Photo 3.4 - Ensemble de petites inclusions

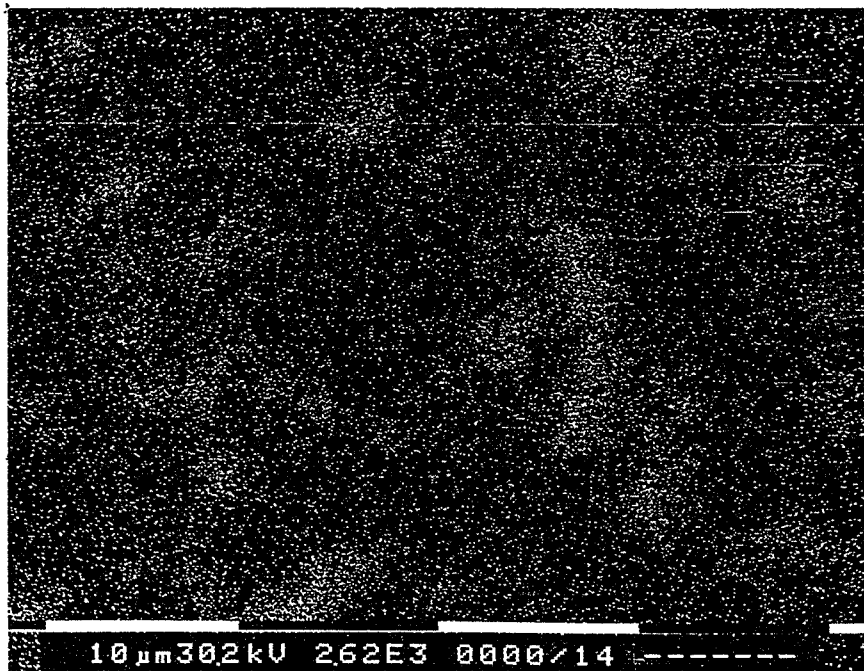


Photo 3.5 - Image RX de silicium

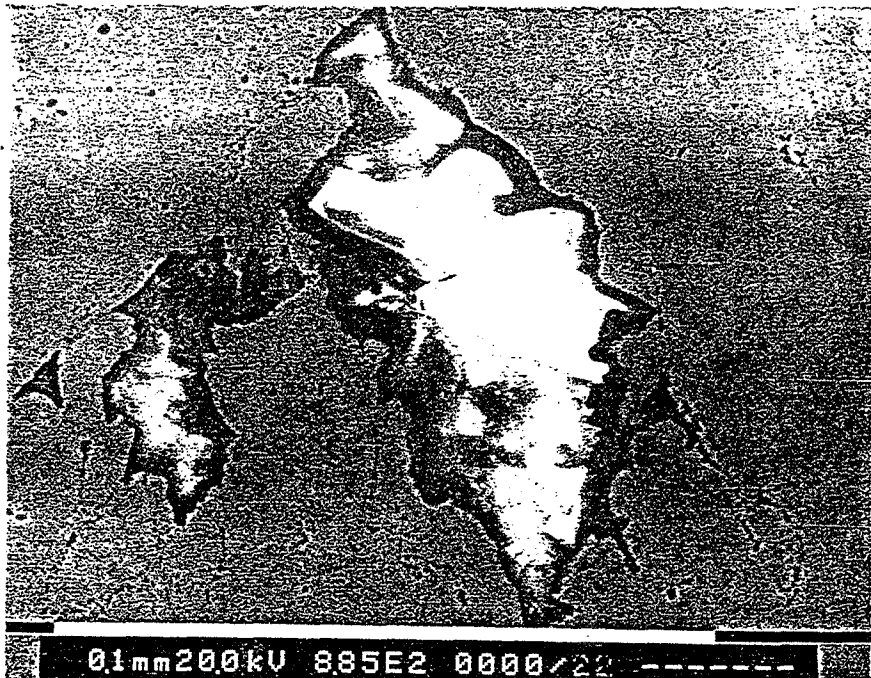


Photo 3.6 - Image d'une grosse inclusion

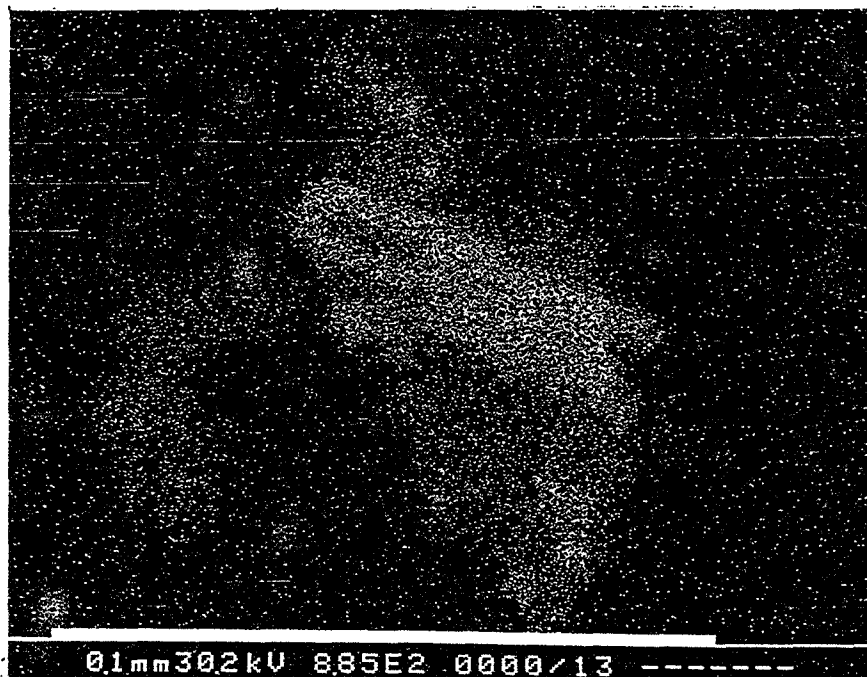


Photo 3.7 - Image RX d'aluminium



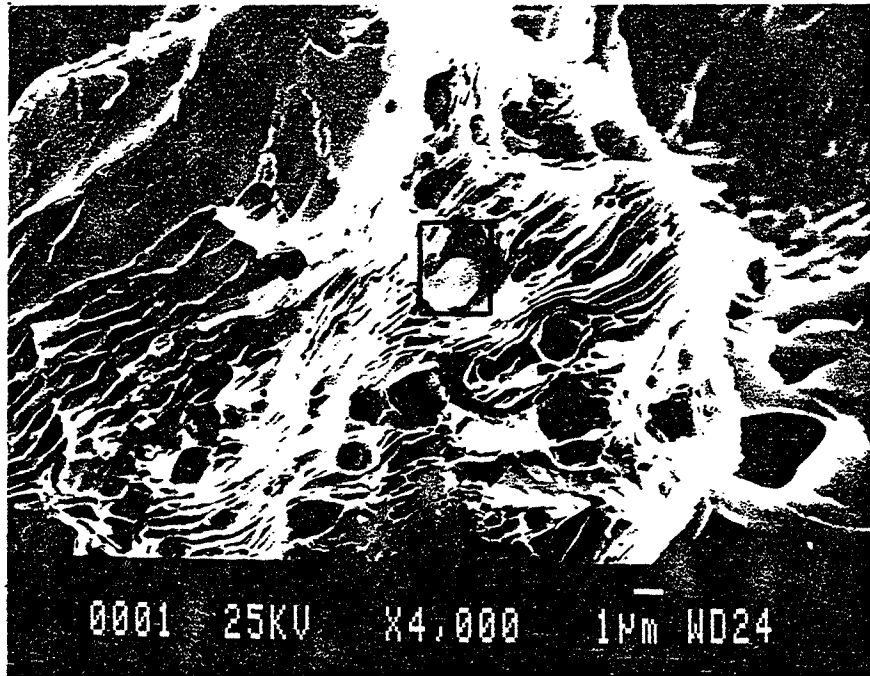


Photo 3.10 - Existence des inclusions de Si et Al sur la surface de rupture de AH



Fig.3.24 - Analyse par RX de Si et Al sur la surface de rupture

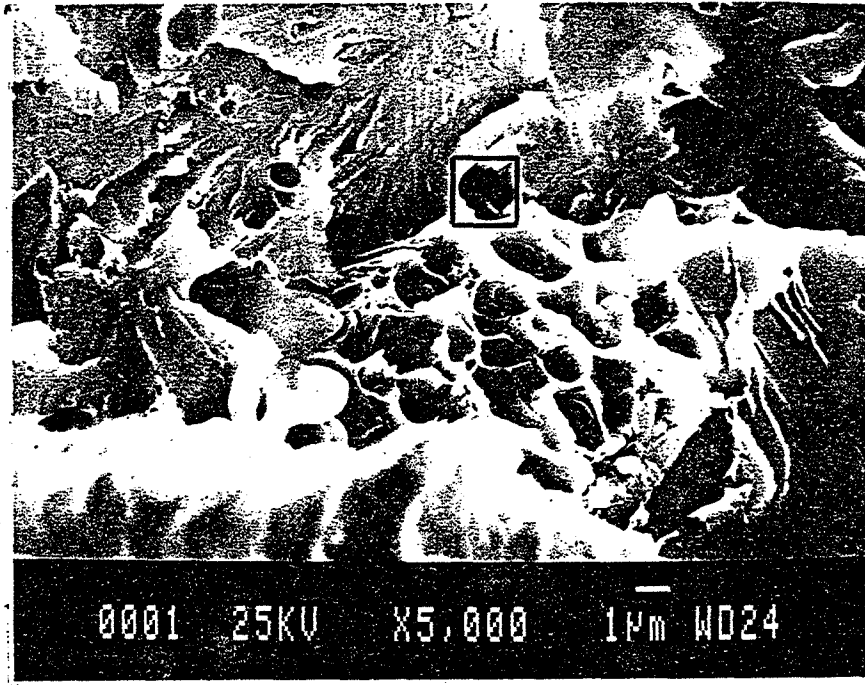


Photo 3.11 - Existence d'inclusion de titane

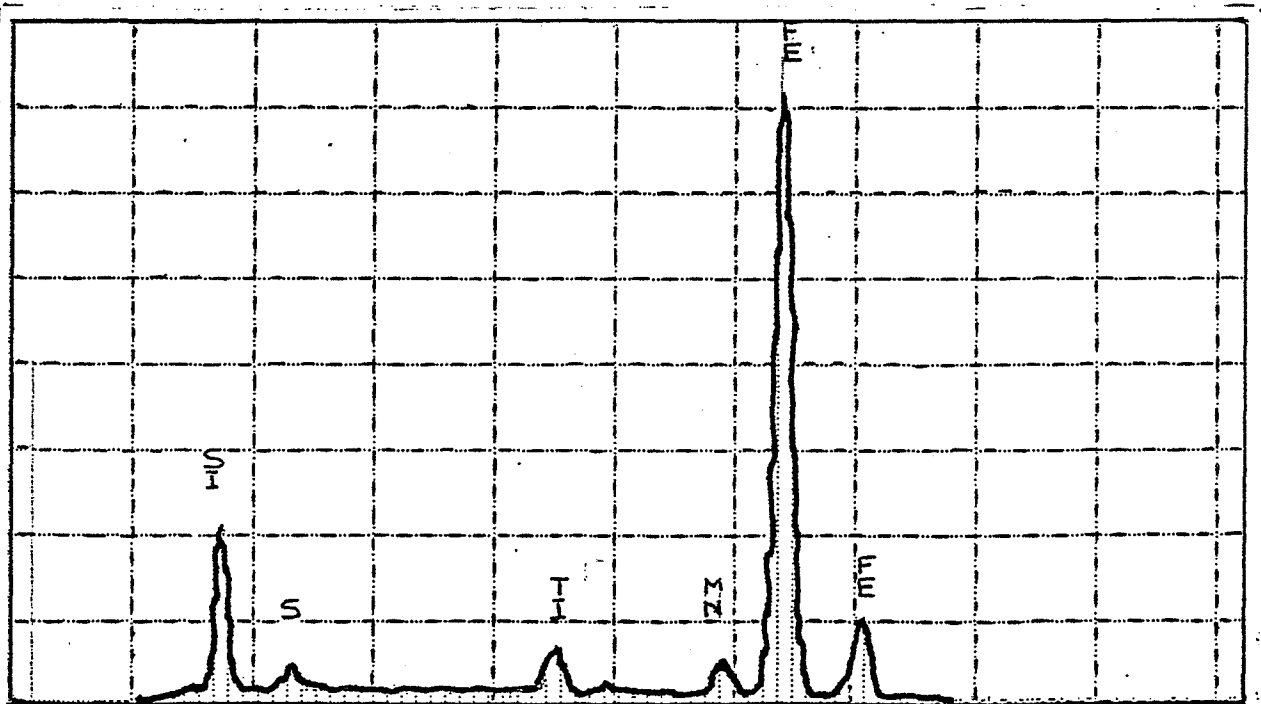


Fig.3.25 - Analyse de titane par RX

vu chat

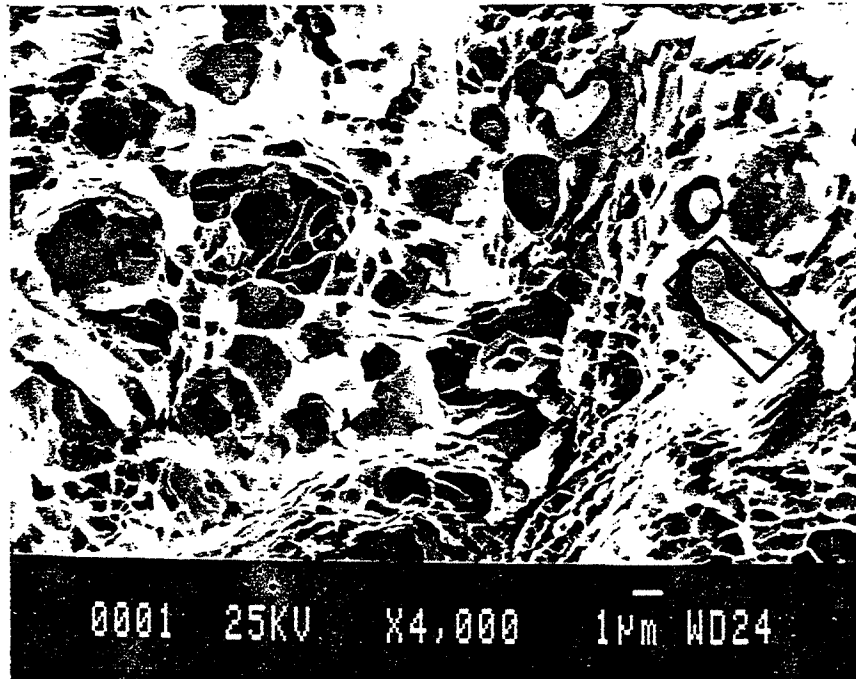


Photo 3.12 - Existence de MnS sur la surface de rupture de AH

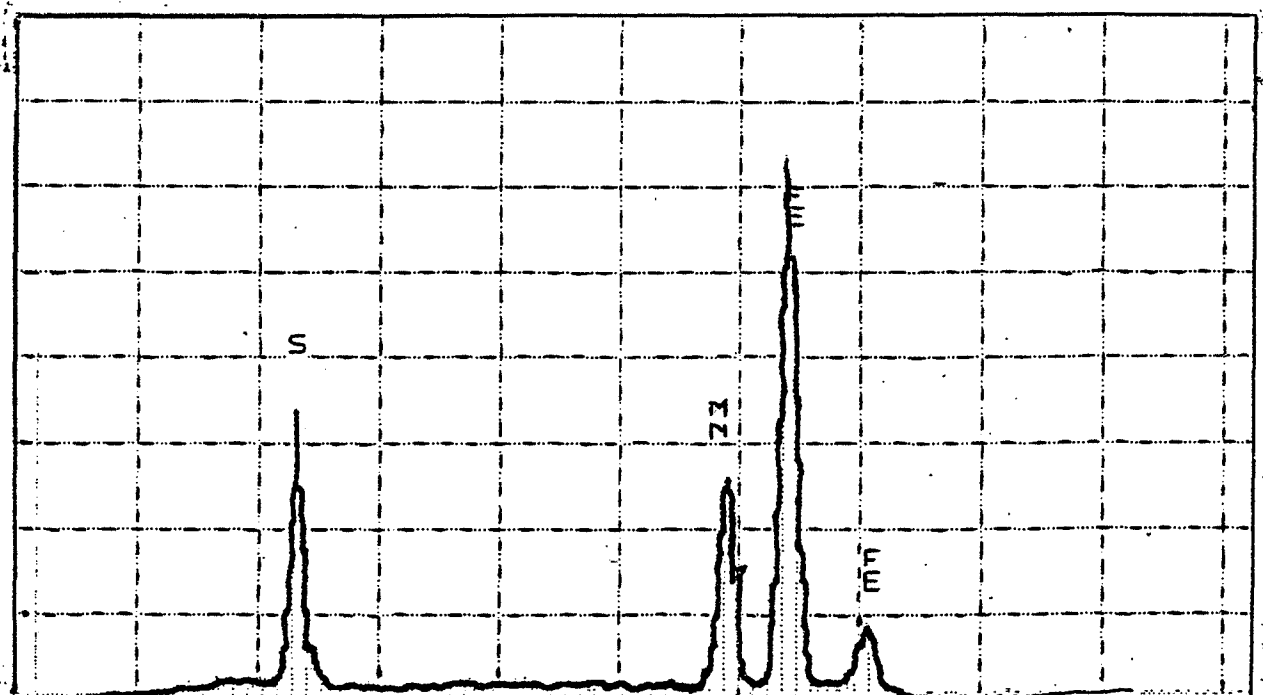


Fig.3.26 - Analyse de MnS par RX



Photo 3.13 - Structure de AH fritté-forgé et attaqué par 2% Nital

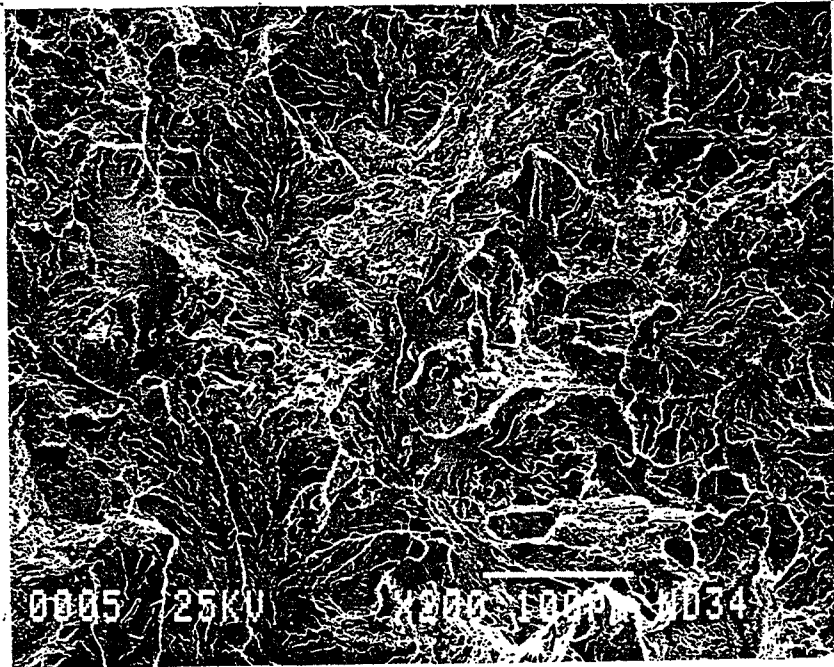


Photo 3.14 - Surface de rupture de AH ( Essai de traction )

## 11. METALLOGRAPHIE

Sur la photo 3.2, nous présentons la microstructure d'un échantillon de AH. Cette éprouvette frittée et forgée possède une porosité résiduelle de 3 %.

La microstructure montre que la densification est bonne, l'échantillon ne présente pas de fissures. Les pores sont arrondis. On note également l'existence de taches noires qui pourraient être des inclusions d'oxydes. En réalité, au cours de la coulée et de l'atomisation par l'eau, une partie de silicium, de manganèse... se transforme en oxydes. Ces oxydes très stables ne s'éliminent pas lors du recuit et du frittage sous atmosphère réductrice. La photo 3.3 présente deux types d'inclusions. Les petites inclusions, qui sont en quantité importante et ont une taille de l'ordre de 2µm, sont des inclusions de silicium et les grosses proviennent de Si, Al et de Mn. Sur la photo 3.4 <sup>rayon X</sup> représentant un ensemble de petites inclusions et sur la photo 3.5 (image ~~des RX~~), nous constatons clairement la présence de silicium dans les petites inclusions. D'autre part, la photo 3.3 <sup>rayons X</sup> montre aussi la présence de grosses inclusions. Par l'analyse de ~~RX~~, sur les photos 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9, nous pouvons mettre en évidence l'existence de Mn, Si, Al et de Ti.

<sup>rayons X</sup> L'examen par ~~RX~~, de la surface de rupture d'une éprouvette soumise à un essai de traction a montré les inclusions provenant soit des oxydes de Si, d'Al et de Ti (photos 3.10, 3.11 et les figures 3.24, 3.25) soit du sulphure de Mn (photo 3.12 et figure 3.26). L'existence des inclusions sous forme d'oxydes a une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. Il est connu qu'une quantité croissante d'inclusions diminue la résistance au choc et l'allongement [101]. Les plus grosses inclusions semblent avoir un effet plus grand sur les propriétés d'endurance. Par contre la résistance à la traction est à peine influencée [102]. Sur la photo 3.13, nous présentons la structure de l'échantillon AH fritté-forgé et attaqué dans une solution de Nital 2 %. Remarquons l'existence de perlite et de martensite (l'échantillon après forgeage à 1100°C est refroidi à l'air).

## 12. PROPRIETES MECANIKES

### 12, 1 Essai de traction

Les éprouvettes AH destinées à l'essai de traction sont élaborées par martelage à chaud des poudres versées dans un conteneur de forme cylindrique. Par cette technique, nous obtenons des éprouvettes denses ( $\approx 99 \%$ ). L'essai de traction s'effectue à température ambiante sur une machine INSTRON avec une vitesse initiale de déformation :  $\dot{\epsilon} = 3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs de la résistance à la traction ( $R_m$ ) et l'allongement ( $A \%$ ) sont présentées dans le tableau 3.14 en comparaison avec la nuance FN-04XX [103] contenant 4 % en poids de Ni et 0,8 % en poids de carbone, et élaborée par la métallurgie des poudres.

Tableau 3.14

Nuance	$R_m$ MPa	A %	$\rho$ %
AH	910	6,20	99
Fe - 2 Ni - 0,35 C [104]	938	13,00	99
FN - 0,4 XX (4 % Nickel Steel - 0,8 % C)	920	5,70	97

La résistance à la traction et l'allongement de AH sont tout à fait comparables avec les résultats déjà publiés dans la littérature (voir le tableau ci-joint). Sur la photo 3.14, nous présentons une surface de cassure de AH lors d'un essai de traction. Nous constatons que la rupture de l'éprouvette AH est transgranulaire, de nombreux clivages sont observés, il n'y a pas de traces de rupture intergranulaire.

### 12, 2 Essai de flexion

Les essais de flexion trois points ont été effectués sur les éprouvettes AH frittées de forme parallélopédique et de différentes densités avec une vitesse uniforme de  $200 \text{ N.mm}^{-2}$ . Avant l'essai de flexion elles ont subi un traitement thermique de trempe à l'eau à partir de  $840^\circ\text{C}$  et de

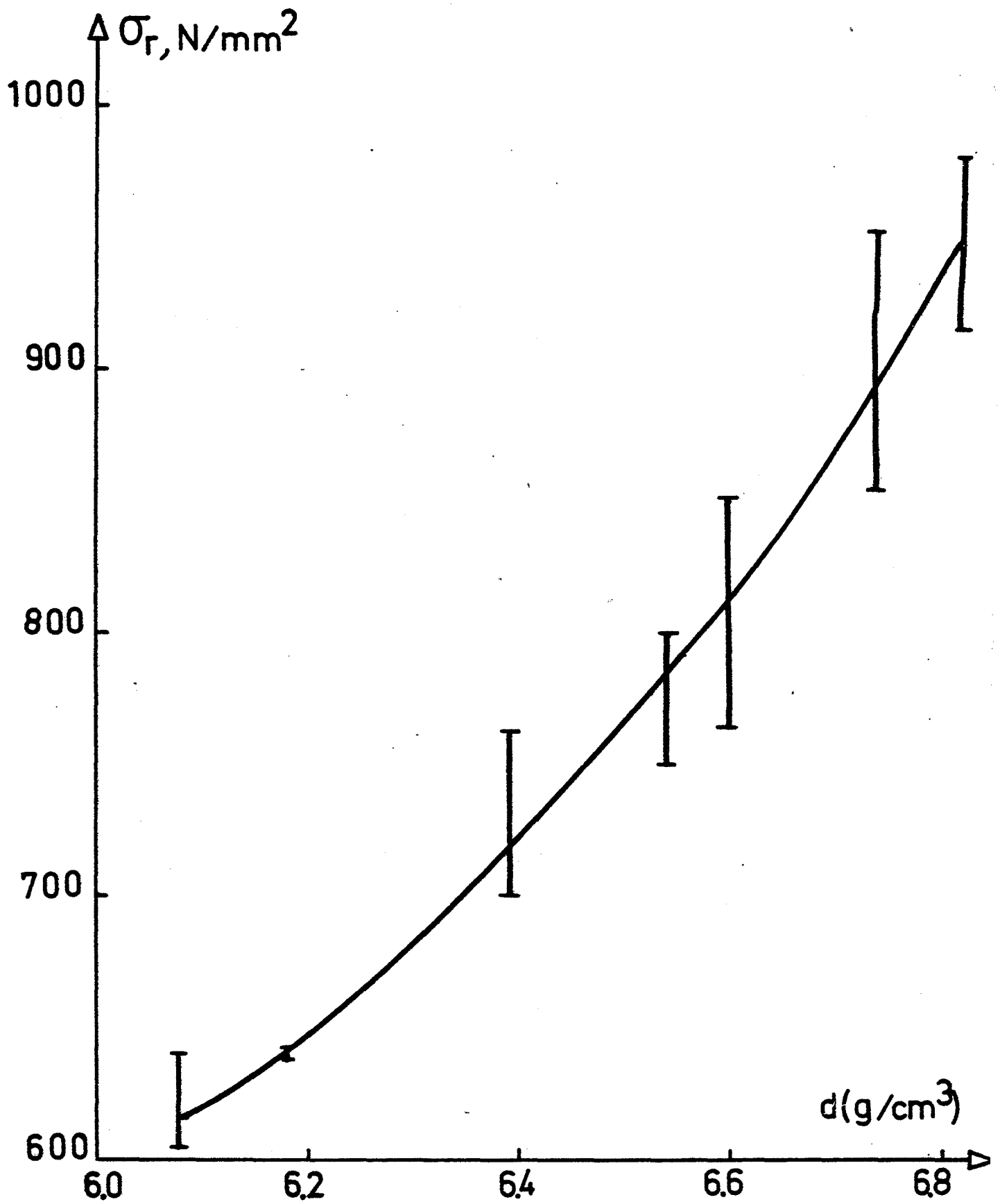


Fig.3.27 - Résistance à la flexion de AH fritté en fonction de la densité

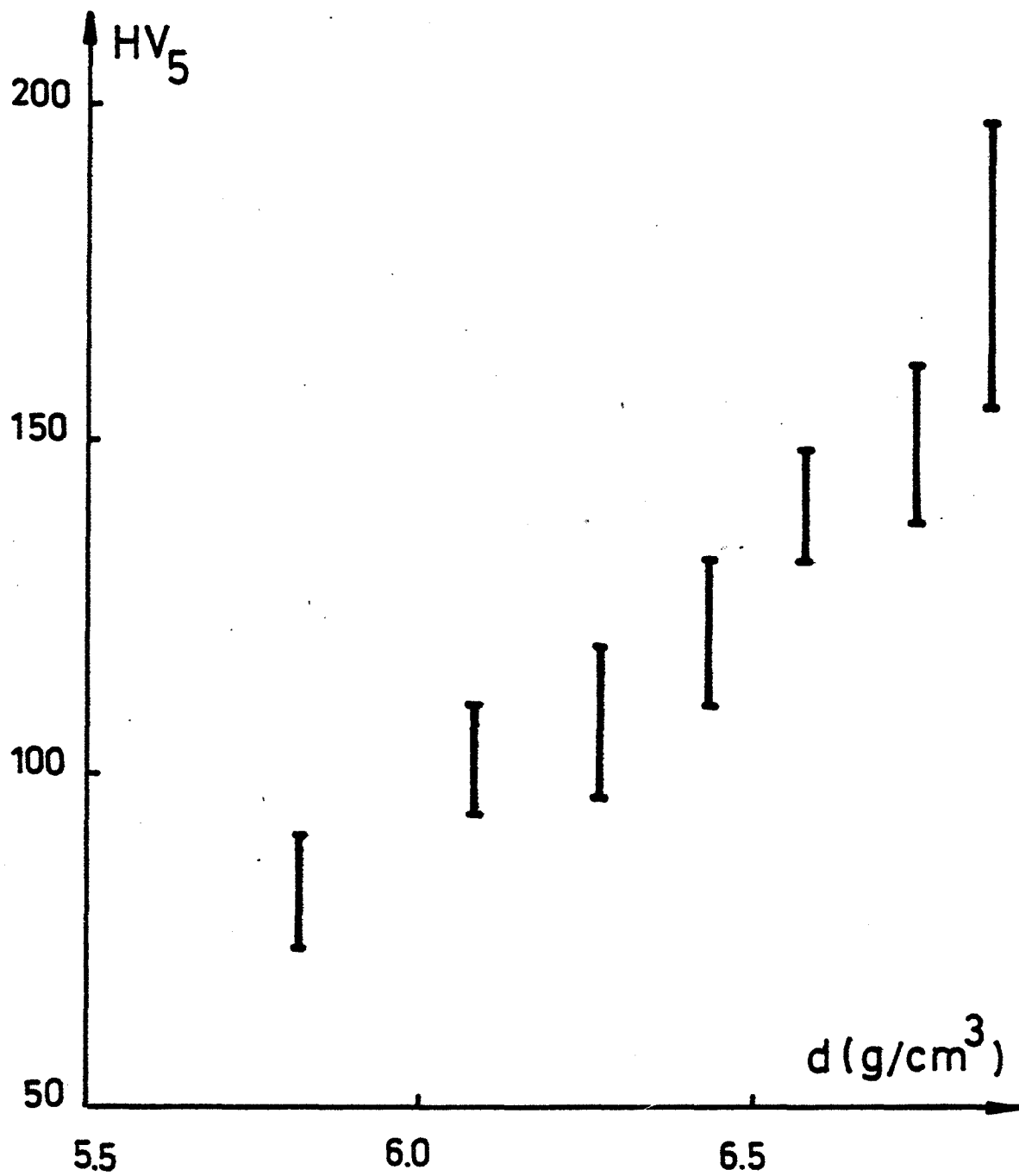


Fig.3.28 - Dureté de l'échantillon de AH fritté en fonction de la densité



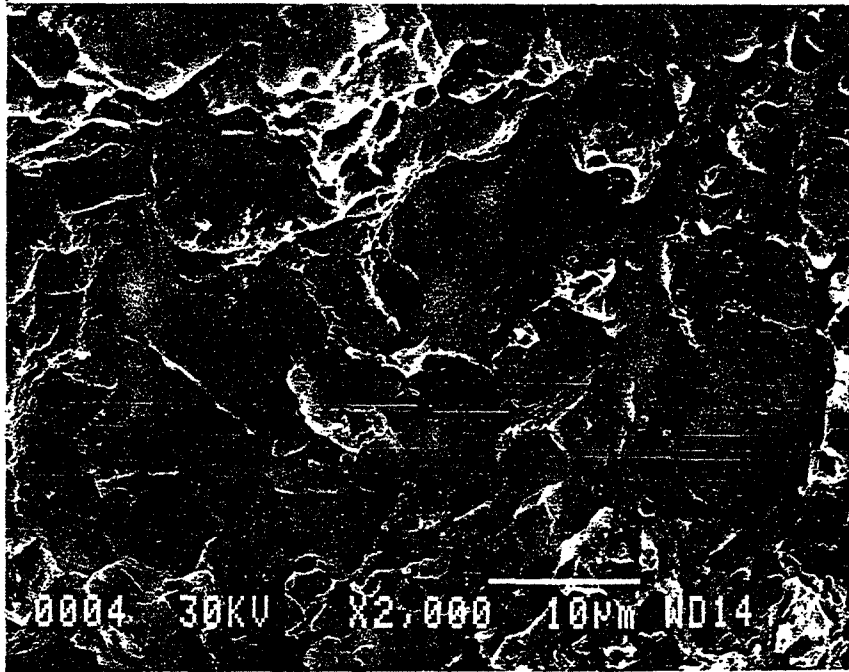


Photo 3.15 - Surface de rupture de AH ( Essai de flexion )

revenu à 400°C pendant une heure. La figure 3.27 représente l'évolution de la résistance à la rupture de AH fritté en fonction de la densité. Nous pouvons noter que pour l'échantillon de densité relative 88 %, la résistance à la rupture est de l'ordre 950 MPa et que tous les échantillons présentent une rupture fragile. Sur la photo 3.15, nous voyons la surface de rupture intergranulaire de l'échantillon AH ayant subi un essai de flexion.

### 12, 3 Essai de dureté

La dureté des éprouvettes frittées est mesurées par la méthode de Vickers HV<sub>5</sub>. Sur la figure 3.28, nous présentons l'influence de la densité sur la dureté des échantillons AH frittés. Pour la densité relative de 88 %, la dureté de la pièce est de l'ordre de ~ 200 HV<sub>5</sub>. L'évolution de la dureté en fonction de la densité ou de la porosité est en accord avec une relation proposée par R.V. SARA [105] de la forme :

$$H = H_0 (1 - kP^{2/3})$$

où  $k$  - constante ;  
 $H_0$  - dureté du corps non poreux ;  
 $P$  - porosité.

## 13. CONCLUSION SUR L'ACIER HYPEREUTECTOÏDE

Les poudres d'acier hypereutectoïde (AH), atomisées à l'eau puis broyées à l'air, sont de taille et de forme bien différentes. Leur surface spécifique et leur densité apparente sont faibles. La mise en forme directe de ces poudres n'est pas possible à cause de leur dureté élevée. Un recuit à 800°C pendant 2 heures sous atmosphère contrôlée (Argon, Hydrogène ou mélange de H<sub>2</sub> + 1 % CH<sub>4</sub>) est nécessaire avant le compactage. Pour les applications, où l'on aurait besoin de maintenir le potentiel en carbone au cours des traitements thermiques, le mélange de H<sub>2</sub> + 1 % CH<sub>4</sub> est bien adapté. La compression unilatérale des poudres AH recuite 2 heures sous atmosphère protectrice en présence de 0,75 % pds de lubrifiant (stéarate de zinc), dans une matrice à poinçon est possible. Pour le taux de compactage de 800 MN/m<sup>2</sup>, nous avons obtenu des comprimés de densité relative (dr) de l'ordre de 82 %. L'utilisation des modèles de HECKEL et de KAWAKITA représentant l'évolution de la densité du comprimé en fonction de la pression appliquée montre que ceux-ci sont

bien applicables à nos poudres. Le frittage des comprimés a été réalisé à la température de 1100°C à 1200°C avec des durées de maintien variant de 0,5 à 5 heures sous balayage du mélange  $H_2 + 1\% CH_4$ . Pour l'échantillon comprimé à 800 MN/m<sup>2</sup> et fritté à 1200°C pendant 2 heures, la densité relative est 86 %. L'aptitude de l'éprouvette vis à vis du forgeage (matriçage) et du frittage sous charge (compression à chaud) est bonne. Après le matriçage de l'échantillon, préalablement fritté ensuite chauffé à 1100°C, nous avons obtenu une densification presque complète avec absence de fissures. Pour la compression à chaud, avec une charge appliquée (40MPa) et une température (950°C) relativement basse, la densification de l'échantillon est parfaite. En plus, le recuit préliminaire est inutile. En ce qui concerne les propriétés mécaniques des pièces frittées et forgées, nous constatons que la dureté, la résistance à la traction et l'allongement sont tout à fait comparables aux autres produits industriels frittés-forgés. Cependant, l'existence de nombreuses inclusions (surtout des oxydes dispersés aux joints de grains) a certainement une grande influence sur les résistances au choc et à la fatigue. Le choix d'un matériau à base de AH fritté dépend donc des exigences pour les propriétés mécaniques. Dans le cas, où la dureté et la résistance à la traction sont prédominantes du point de vue de l'utilisation, notre matériau peut absolument remplacer celui fabriqué par la méthode classique. Les études dilatométriques (anisotherme et isotherme) montrent que le frittage commence à partir de la température se situant dans le domaine  $\gamma$ . Le retrait est faible  $l/l_0 = 97\%$  pour 4 heures de maintien isotherme à 1150°C. L'expérience a justifié que le rapport  $v/v_0$ , des volumes de porosité  $v$  finale et initiale  $v_0$  d'une même poudre compactée sous différentes pressions et frittée dans les mêmes conditions, est constant. Le frittage des poudres de AH obéit aux différentes équations cinétiques, dont l'équation de FEDORCHENKO, qui est bien applicable. Nous avons profité des essais isothermes pour calculer l'énergie d'activation du processus de frittage. Pour une température variant entre 1100°C et 1150°C, l'énergie d'activation est de l'ordre de 43 Kcal/mole. Cette valeur est inférieure à celle du processus d'autodiffusion volumique dans le fer pur qui est de l'ordre de 64,8 Kcal/mole. La valeur du coefficient  $n = 0,44$  nous a permis de conclure qu'il est probable que le mécanisme prépondérant au cours du frittage est celui de la diffusion volumique.

L'étude métallographique de AH montre que l'échantillon présente une porosité fermée, les pores sont arrondis. L'analyse par RX montre qu'il existe 2 sortes d'inclusions : les petites correspondent à celles provenant du silicium ; les grosses sont des inclusions provenant de l'aluminium, du titane, du silicium et du manganèse.

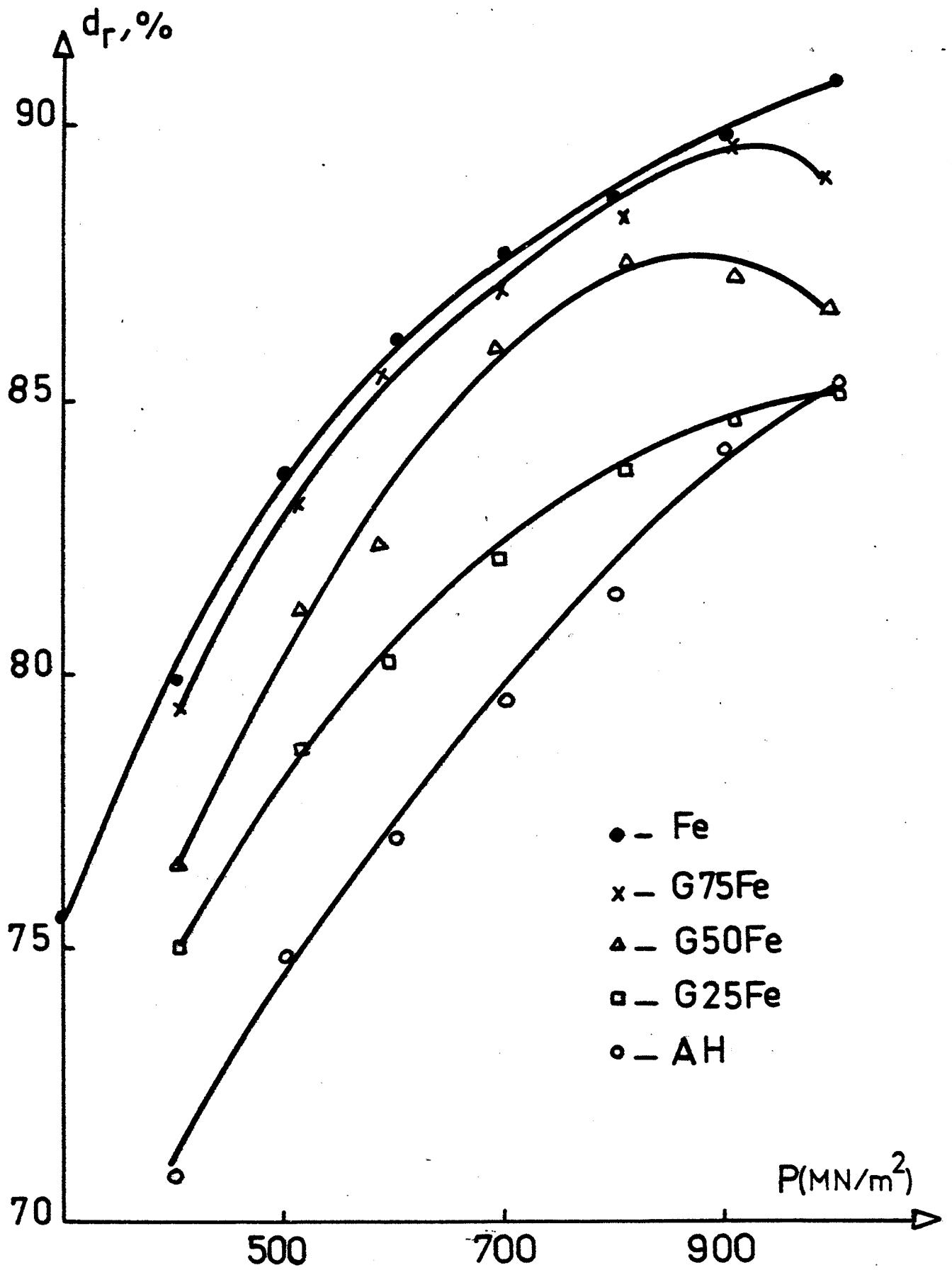


Fig.4.1 - Compressibilité des mélanges ( AH + Fe )

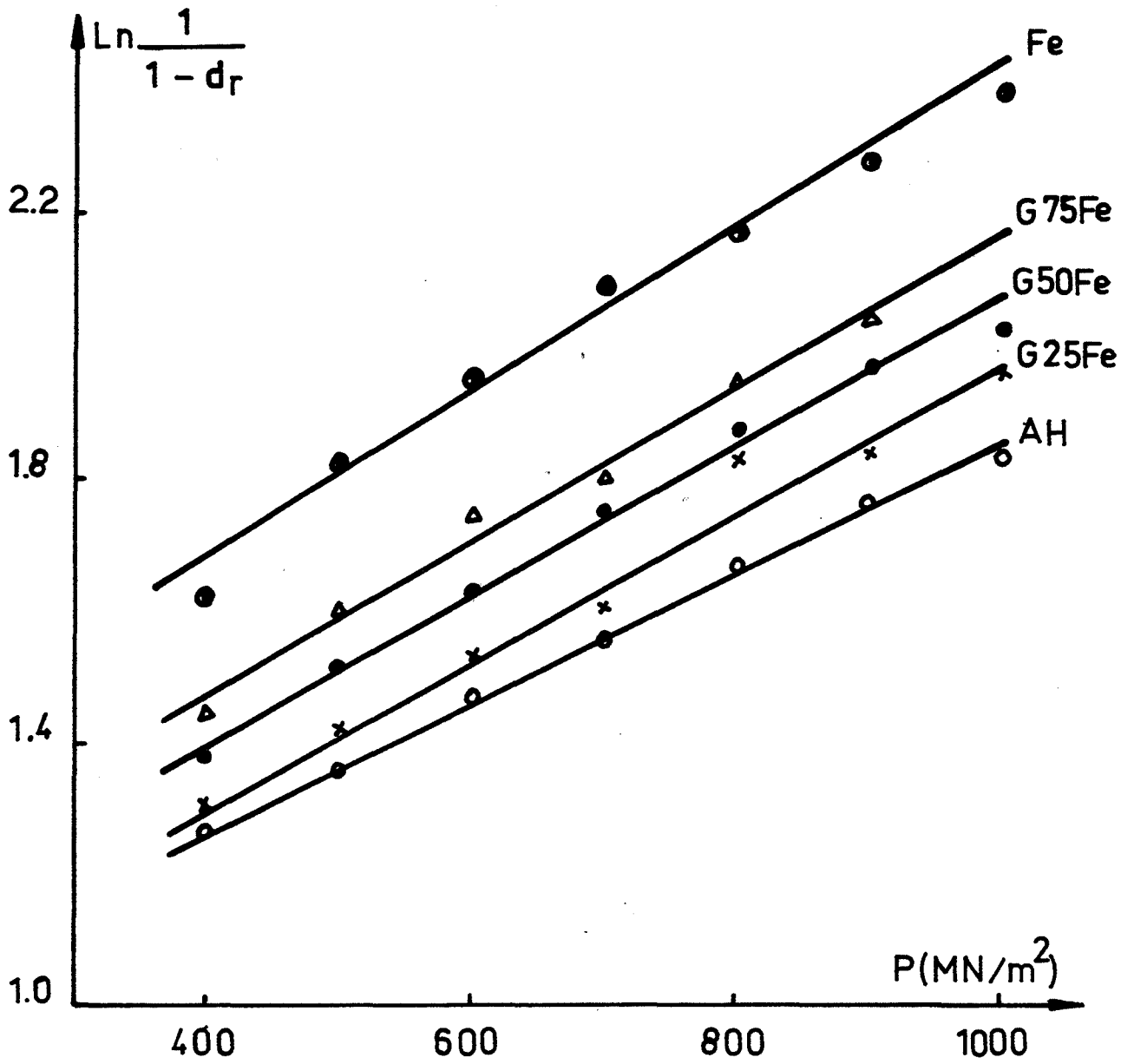


Fig.4.2 - Utilisation de l'équation de HECKEL pour les nuances ( AH + Fe )

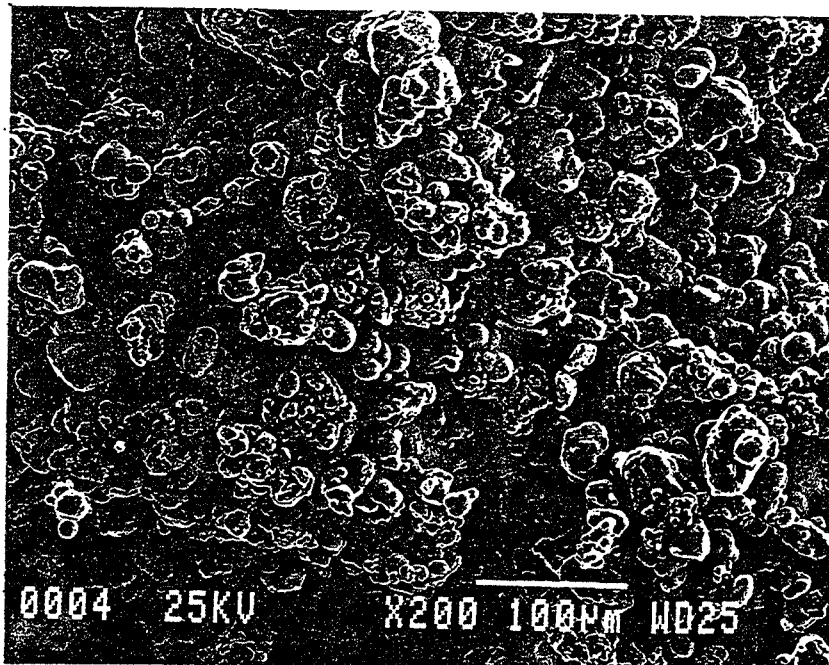


Photo 4.1a - Aspect général des poudres de fer - Mannesmann

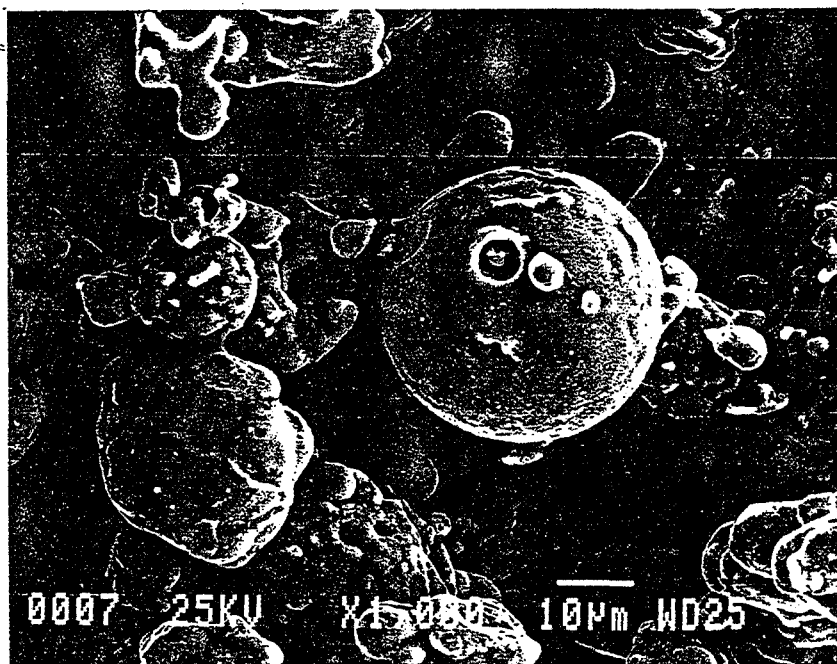


Photo 4.1b - Vue en détail de particules de fer

## CHAPITRE IV

### ETUDE DE MELANGES D'ACIER HYPEREUCTOIDE AVEC LE FER "MANNESMANN" ET LE CUIVRE

Nous avons déterminé que la compressibilité des poudres AH est relativement faible. Dans le but d'améliorer la mise en forme, d'augmenter la densité des produits frittés et par conséquent d'élargir le champ d'application éventuelle, nous avons choisi d'une part les poudres de fer "Mannesmann" pur et d'autre part le cuivre comme élément d'addition pour les poudres AH.

#### 1. MELANGE DE L'ACIER HYPEREUCTOIDE AH AVEC LE FER "MANNESMANN"

Dans cette étude, nous avons utilisé le fer pur fabriqué par la Société "Mannesmann". La poudre de fer obtenue par atomisation a la composition et la teneur (en % pds) suivantes :

S	P	Mn	Si	C	Fe
< 0,01	< 0,02	< 0,27	< 0,04	< 0,04	Bal.

Les photos 4.1a et 4.1b représentent l'aspect de ces poudres.

Les mélanges de AH avec 25 %, 50 % et 75 % pds de fer - Mannesmann sont malaxés dans un broyeur rotatif pendant 24 heures dans l'alcool éthylique pour obtenir l'homogénéisation des produits. Ensuite ils sont séchés et comprimés. La figure 4.1 représente la compressibilité des mélanges de AH avec 25 %, 50 % et 75 % pds du fer Mannesmann et la figure 4.2 montre l'utilisation de la relation de HECKEL appliquée à ces mélanges. Pour pouvoir établir une comparaison sur la même figure, nous présentons les courbes de compressibilité de fer-Mannesmann pur et de AH, nous notons que la compressibilité des mélanges de base AH augmente avec les teneurs en fer. Pour le mélange AH + 75 % pds Fe (G75 Fe) la densité relative du comprimé atteint  $\sim 90$  % pour un taux de compression de  $900 \text{ MN/mm}^2$ .

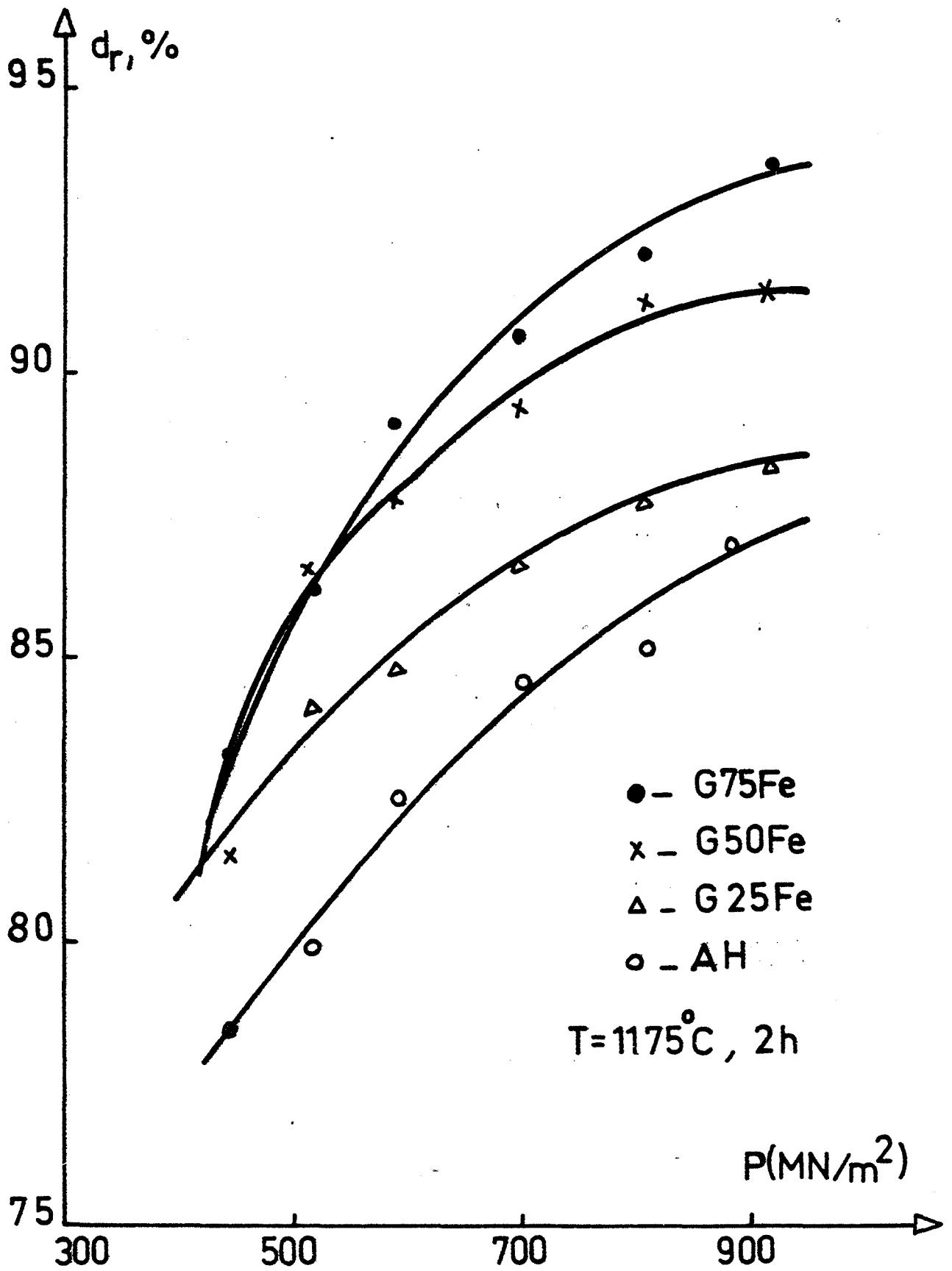


Fig.4.3 - Densité relative des mélanges ( AH + Fe ) après frittage en fonction des taux de compression



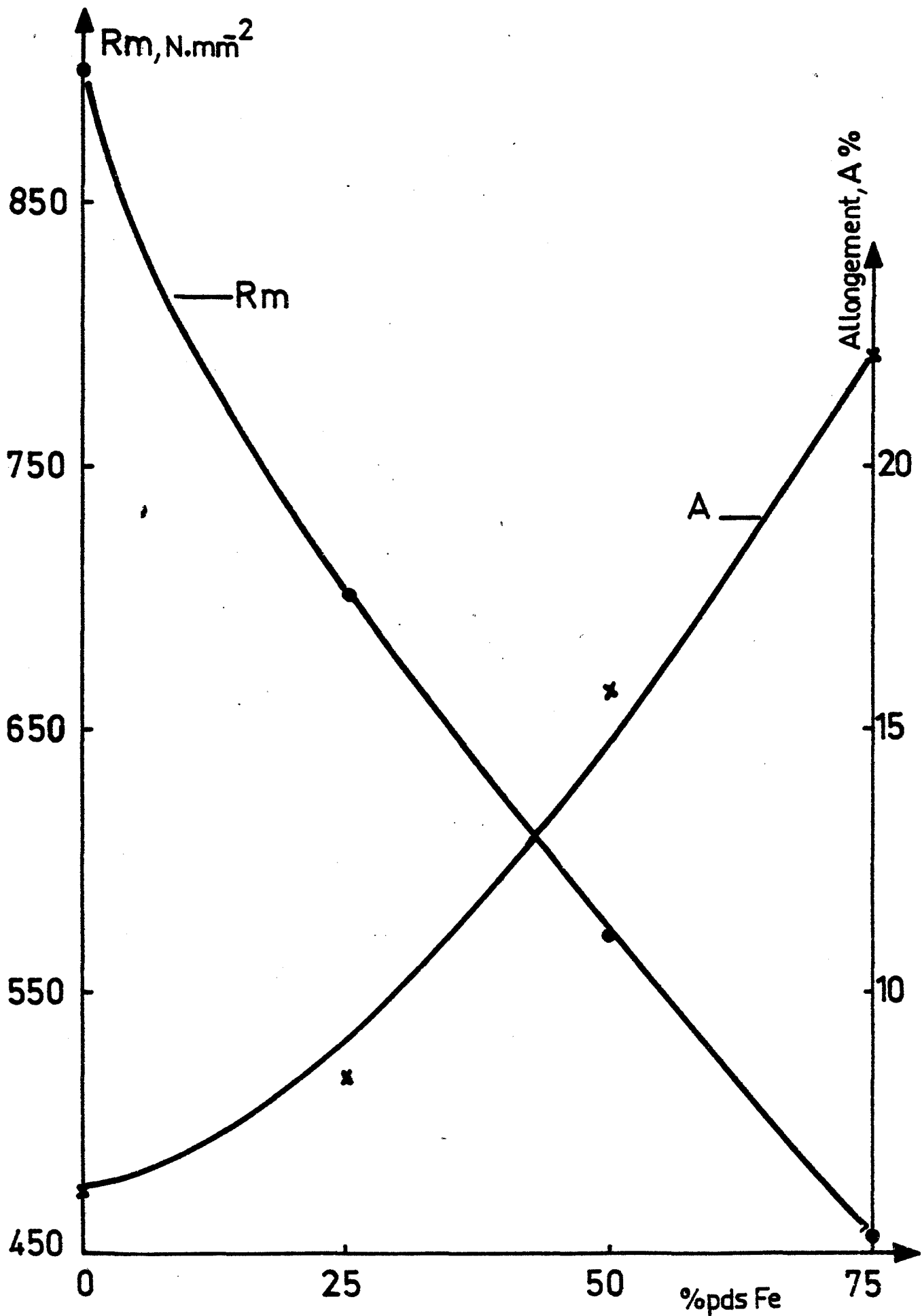


Fig.4.4 - Résistance à la traction et allongement de ( AH + Fe ) en relation avec la teneur de fer ajouté

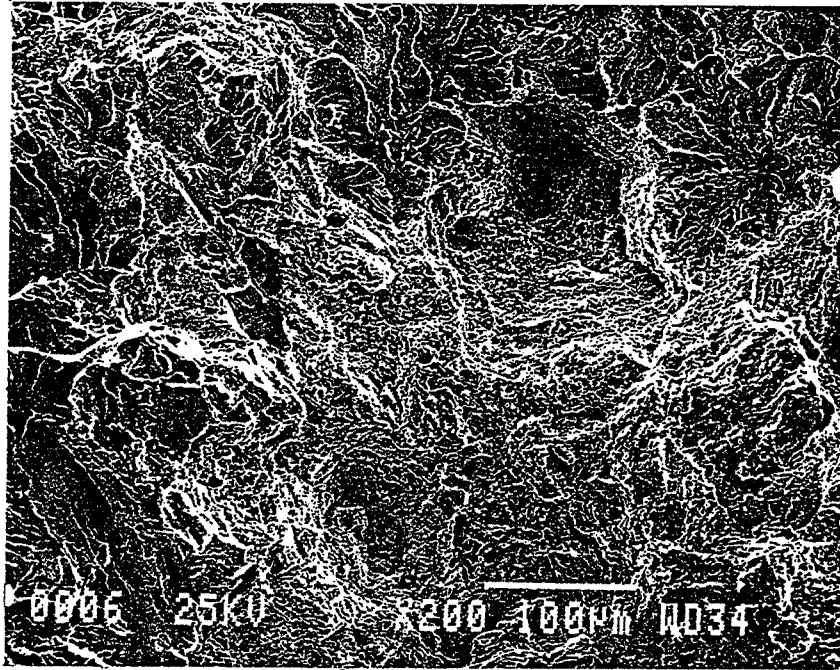


Photo 4.3 - Rupture transgranulaire de l'échantillon

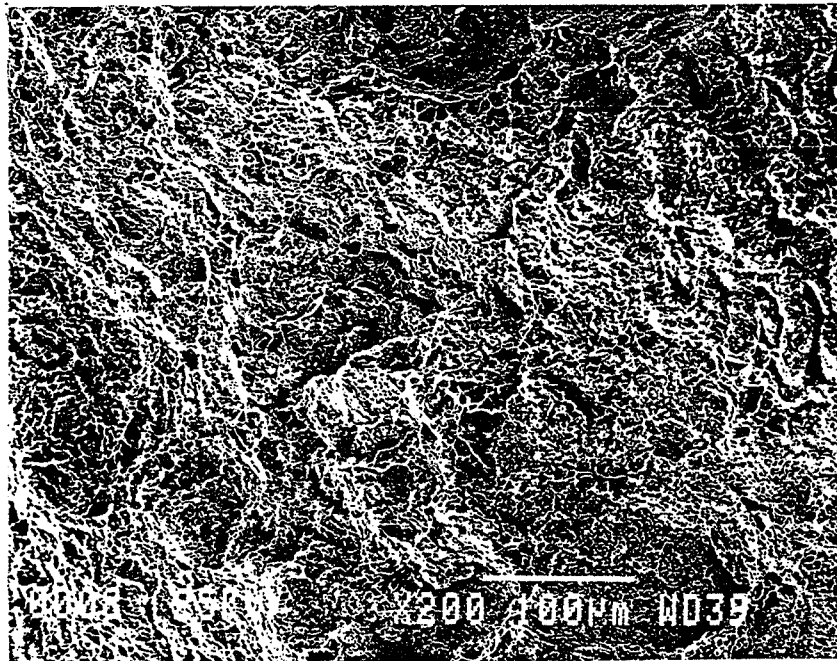


Photo 4.4 - Rupture intergranulaire de l'échantillon AH + 50% pds Fe

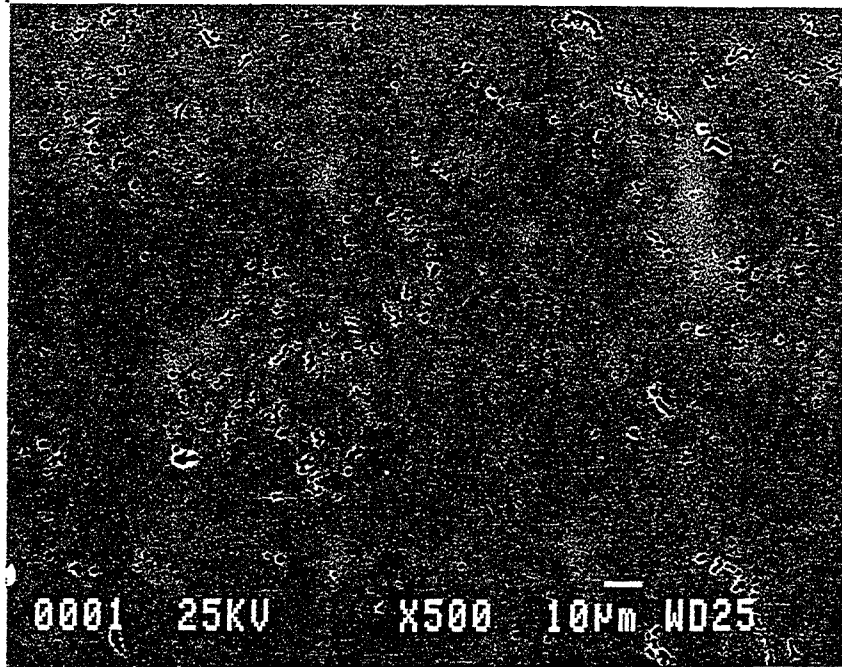


Photo 4.2a - Structure non attaquée de nuance AH + 50% pds Fe

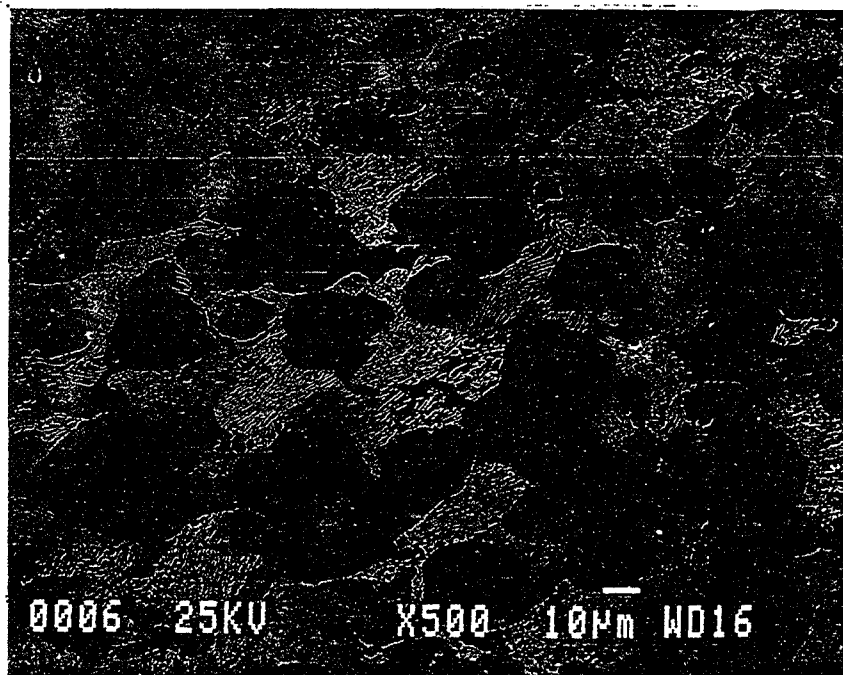


Photo 4.2b - Structure de AH + 50% pds Fe attaquée par 2% Nital

L'équation de HECKEL est aussi bien vérifiée.

La figure 4.3 représente la densité relative des mélanges AH avec le fer après frittage à 1175°C pendant 2 heures sous atmosphère protectrice de H<sub>2</sub> + 1 % CH<sub>4</sub>. Pour la nuance AH + 75 % pds Fe nous obtenons une densité relative de 94 %.

La photo 4.2a montre à titre d'exemple une microstructure du mélange AH + 50 % pds de Fe fritté et forgé. Nous remarquons la présence de nombreuses inclusions de petite taille (1 µm). Sur la photo 4.2b, nous présentons la structure de même nuance de AH + 50 % pds Fe mais attaquée par du Nital de 2 %. Nous avons bien distingué la présence de perlite représentant AH (acier hypereutectoïde) et de ferrite représentant le fer ajouté. Il est intéressant de noter que par addition de fer dans AH, nous avons bien obtenu une structure biphasée. La perlite et la ferrite se distribuent uniformément. La figure 4.4 montre l'évolution de la résistance à la traction et de l'allongement en fonction de la teneur en fer ajouté. Les éprouvettes destinées à l'essai de traction, comme dans le cas de l'acier AH, sont préparées à partir des barreaux martelés. Nous constatons qu'en ajoutant du fer, la résistance à la traction diminue, par contre l'allongement augmente. En observant les surfaces de rupture des échantillons (photos 4.3 et 4.4) nous notons également que la rupture se transforme de transgranulaire AH à intergranulaire (G50Fe). Si nous comparons les propriétés des nuances G25Fe, G50Fe avec celles de FN-0700 [103] frittées et de Conalloy [74] frittée-forgée qui ont les compositions suivantes :

<b>FN.0700</b>		<b>CONALLOY</b>	
<b>C</b>	= 0,3 %	<b>C</b>	= 0,44 %
<b>Ni</b>	= 6,0 - 8,0 %	<b>Si</b>	= 0,21
<b>Cu</b>	= 2,0 %	<b>Mn</b>	= 0,57
<b>Fe</b>	= 87,7 - 94,0 %	<b>Ni</b>	= 0,50
<b>d<sub>r</sub></b>	= 97 %	<b>Cr</b>	= 0,20
		<b>Mo</b>	= 0,30

Tableau 4.1

Nuance	Rm(MPa)	A %
G25Fe	702	8,3
Conalloy	760	7,0
G50Fe	572	15,7
FX.0700	585	6,0

Les nuances élaborées par le mélange des poudres AH avec le fer pur sont comparables aux autres produits en ce qui concerne les propriétés mécaniques comme la résistance à la traction ou l'allongement.

## 2. CONCLUSION SUR LE MELANGE (AH + Fe)

L'addition de poudres de fer "Mannesmann" pur dans les poudres préallées d'acier hypereutectoïde AH conduit à une augmentation sensible de la compressibilité du mélange, par exemple pour le mélange AH + 50 % Fe (G50 Fe), la densité relative du mélange est égale à 87 % pour un taux de compactage de 800 MN/m<sup>2</sup> et ~ 91 % après frittage à 1175°C pendant 2 heures. Les essais de traction effectués sur les éprouvettes (AH + Fe) martelées montrent que les propriétés du mélange comme la résistance à la traction et l'allongement sont équivalentes aux nuances déjà élaborées dans la pratique. Pour la nuance AH avec 25 % pds de fer ajouté, la résistance à la traction et l'allongement sont comparables avec le "Conalloy" constitué de fer, de nickel, de cuivre et de carbone. Par ailleurs, dans nos nuances, il existe toujours des inclusions qui peuvent influencer les propriétés mécaniques du matériau.

## 3. MELANGE D'ACIER HYPEREUTECTOÏDE AVEC LE CUIVRE

Dans le but d'améliorer les densités des pièces AH frittées, nous avons effectué le frittage de nos poudres en présence d'une phase liquide. L'élément qui forme la phase liquide au cours du frittage est le cuivre. L'addition du cuivre dans le fer ou dans l'acier entraîne un gros problème quant à l'instabilité dimensionnelle au cours du frittage. Il existe beaucoup de travaux effectués sur l'étude des mécanismes exacts du gonflement de l'échantillon. BOCKSTIEGEL [106]

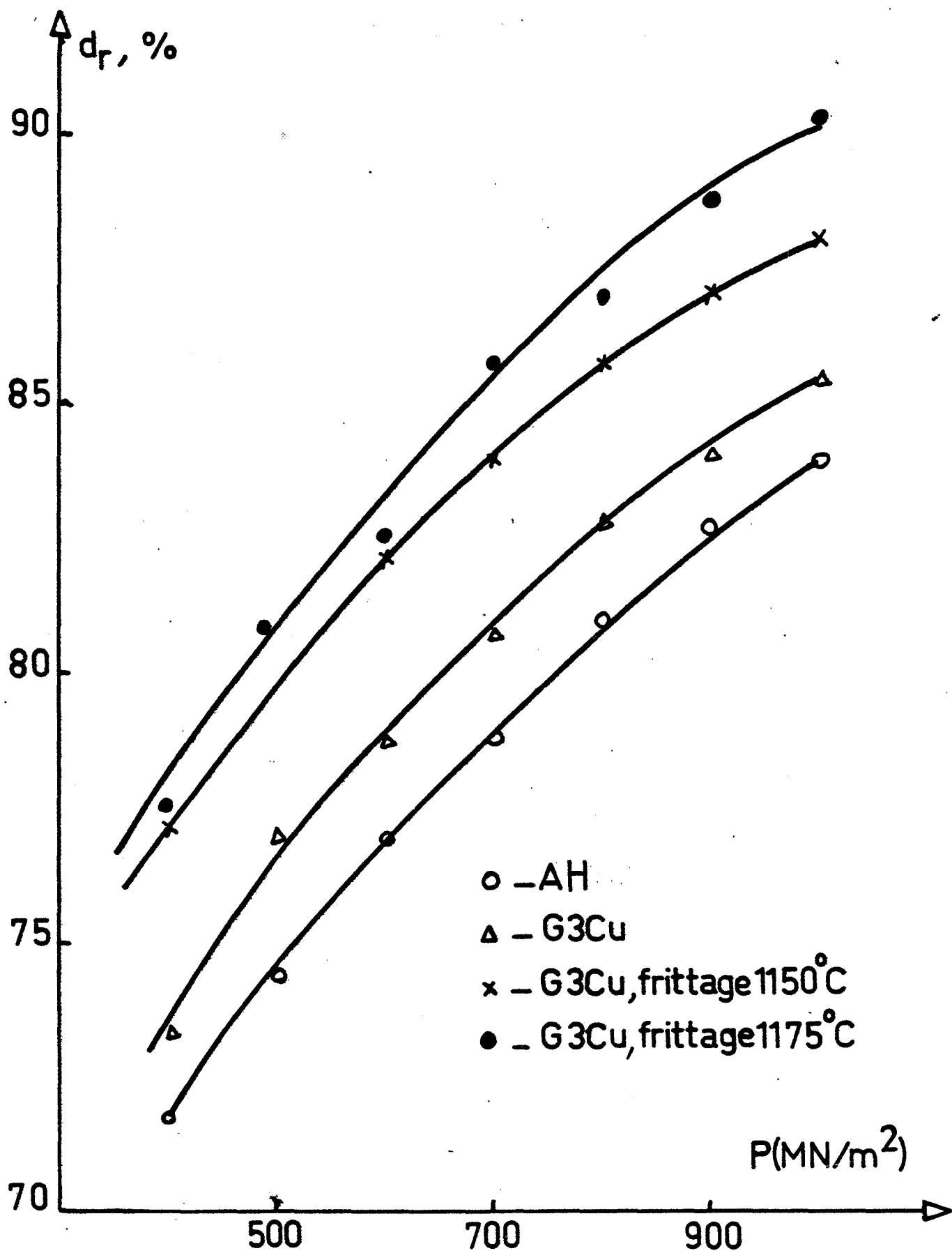


Fig.4.5 - Densité relative des comprimés et des comprimés-frittés en fonction du taux de compression (Nuance AH + 3% pds Cu)

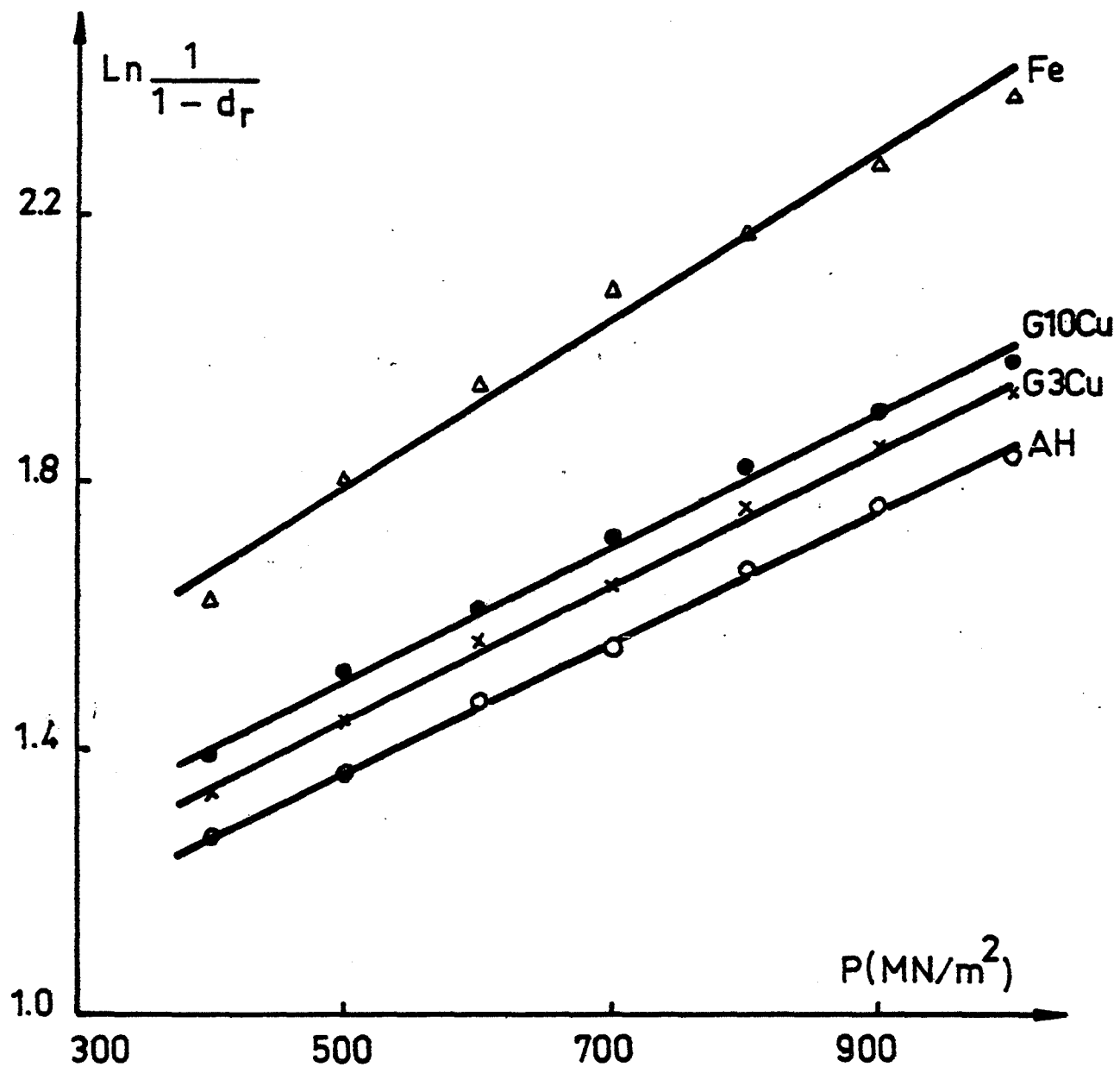


Fig.4.6 - Utilisation de la relation de HECKEL pour les mélanges ( AH + Cu )

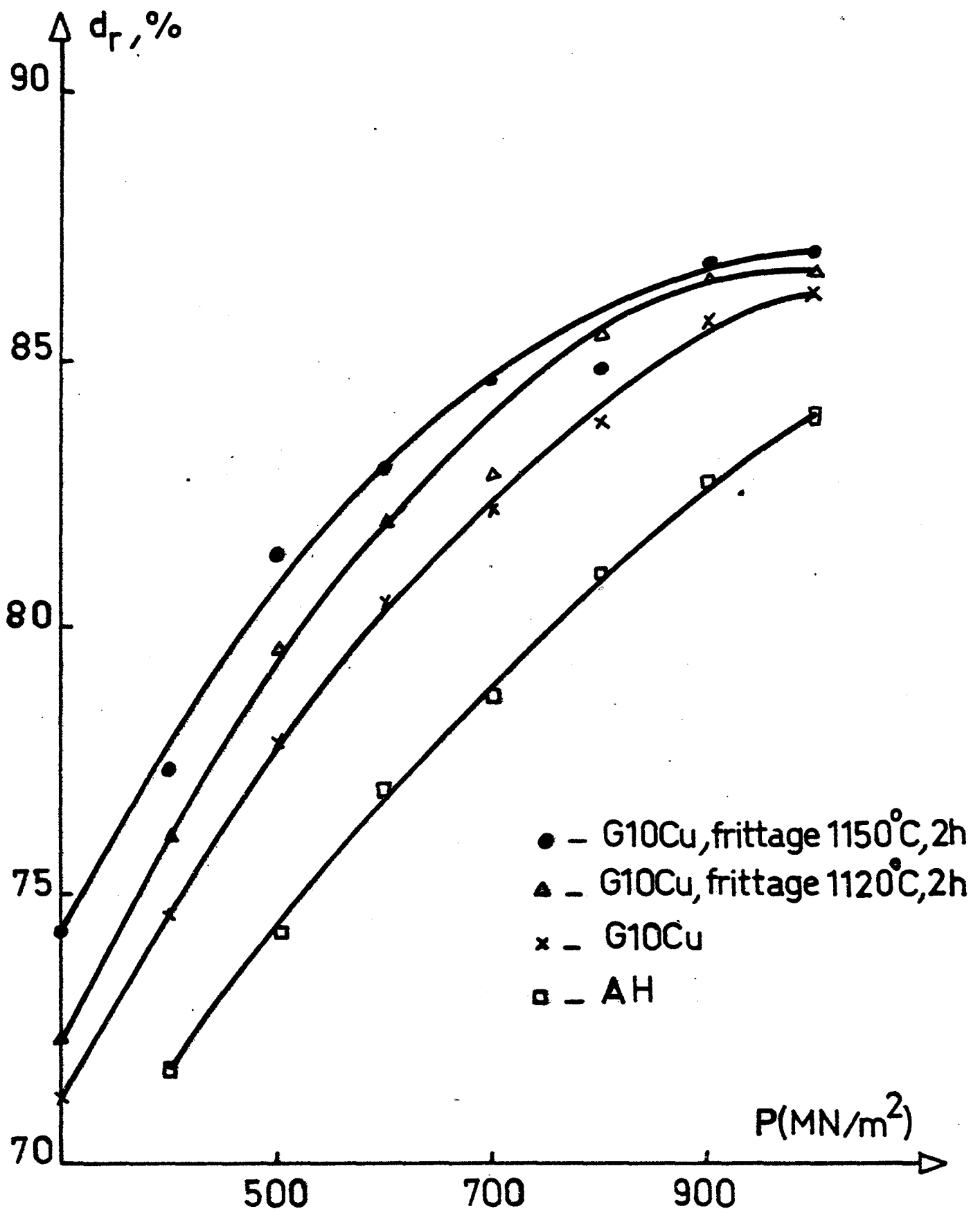


Fig.4.7 - Densité relative des éprouvettes comprimées et comprimées-frittées en fonction du taux de compactage ( Nuance AH + 10% pds Cu )



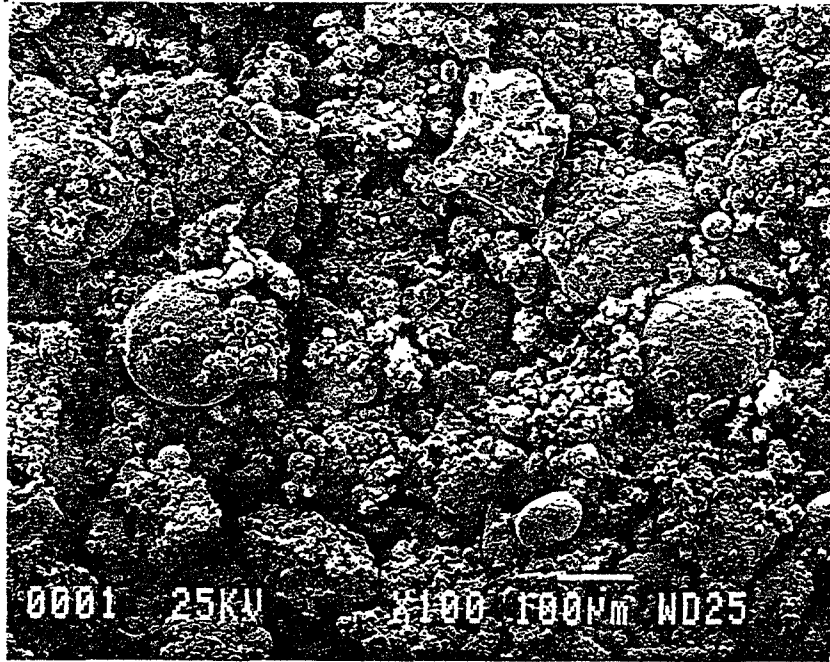


Photo 4.5a - Aspect général des poudres de cuivre

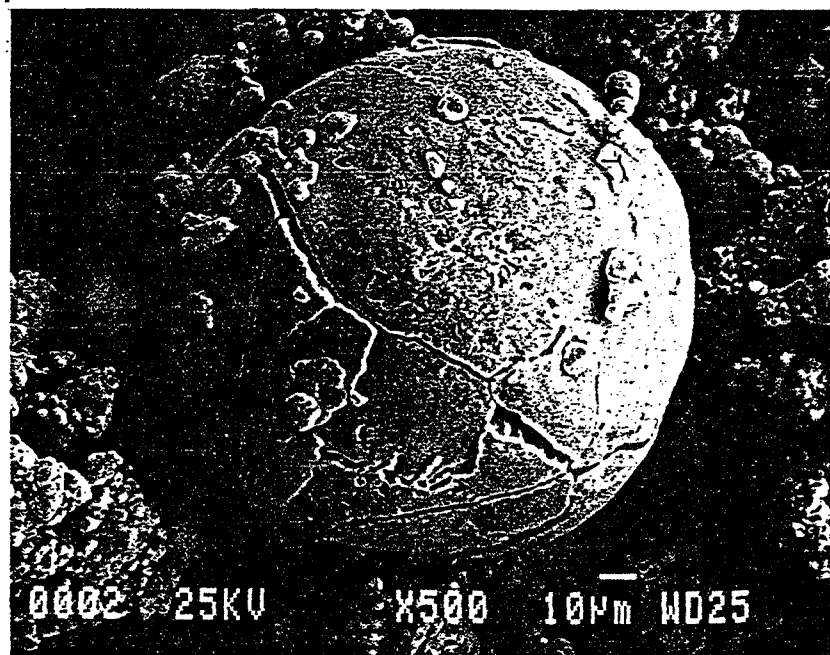


Photo 4.5b - Image d'une particule de cuivre

considère que la croissance du volume de l'échantillon Fe-Cu au cours du frittage est due à la diffusion à l'état solide du cuivre dans les grains de fer, laissant de larges pores stables dans les sites du cuivre. Cependant DAUTZENBERG [107] et BERNER et al. [108] ont supposé sur la base d'études dilatométriques et des calculs des cinétiques du gonflement, que la diffusion seule ne peut être responsable de l'augmentation rapide du volume lors du frittage. Ces auteurs pensent que l'expansion rapide observée dans l'éprouvette est entraînée par la pénétration du cuivre liquide dans les surfaces entre les particules et suivant certaines trajectoires intergranulaires à l'intérieur des particules de fer. KAYSSER et al. [109] font une analyse quantitative du gonflement et ont supposé que pendant le premier stade du frittage (8 min), la pénétration du cuivre liquide dans les zones de contacts entre les particules et suivant les frontières des grains représente le mécanisme dominant du gonflement. Tandis qu'après le frittage prolongé (1 h), la diffusion du cuivre dans les grains de fer devient responsable (pour plus de 50 %) du gonflement total.

L'introduction de certains éléments [108, 110] et du graphite [108] est un moyen pour réduire la croissance volumique des échantillons frittés. Enfin avec des particules poreuses comme des poudres de fer-éponge, la pénétration du cuivre est plus facile et la croissance en volume est plus faible.

Dans notre étude, nous avons examiné les deux compositions suivantes :

AH + 3 % pds Cu	(G 3Cu)
et AH + 10 % pds Cu	(G10Cu)

Les poudres de cuivre atomisées puis recuites ont une granulométrie variant entre 40  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ .

Les nuances sont mélangées dans un mélangeur à billes pendant 24 heures sous la protection d'alcool éthylique. Après avoir été mélangées, les poudres sont séchées et ensuite comprimées à différents taux de compression. Puis les comprimés sont frittés à deux températures différentes sous atmosphère contrôlée.

Les photos 4.5a et 4.5b montrent l'aspect des poudres de Cu, que nous avons utilisées dans cette étude et sur les figures 4.5, 4.6, 4.7 nous présentons les évolutions de densité relative des échantillons comprimés et comprimés-frittés en fonction du taux de compression. Nous

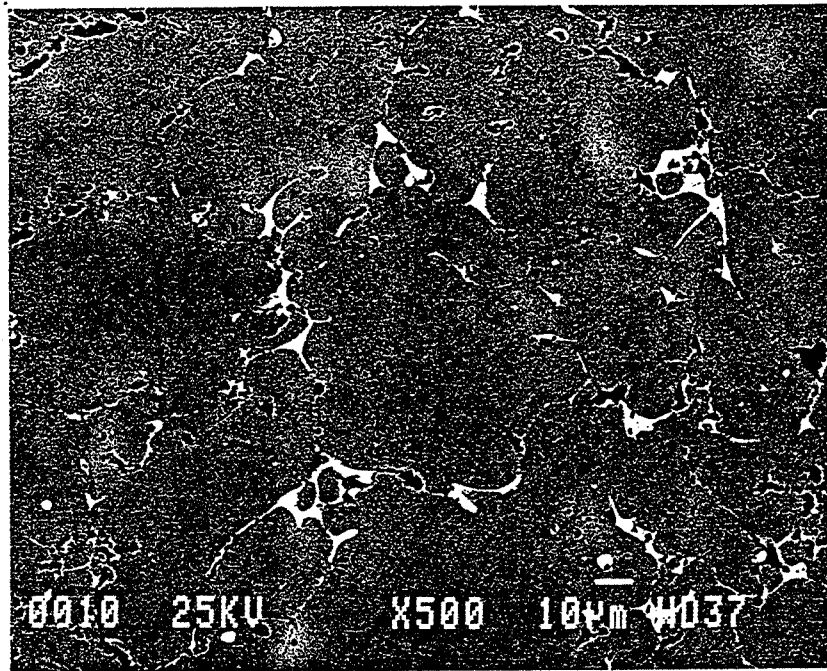


Photo 4.6 - Structure de AH + 10% pds Cu

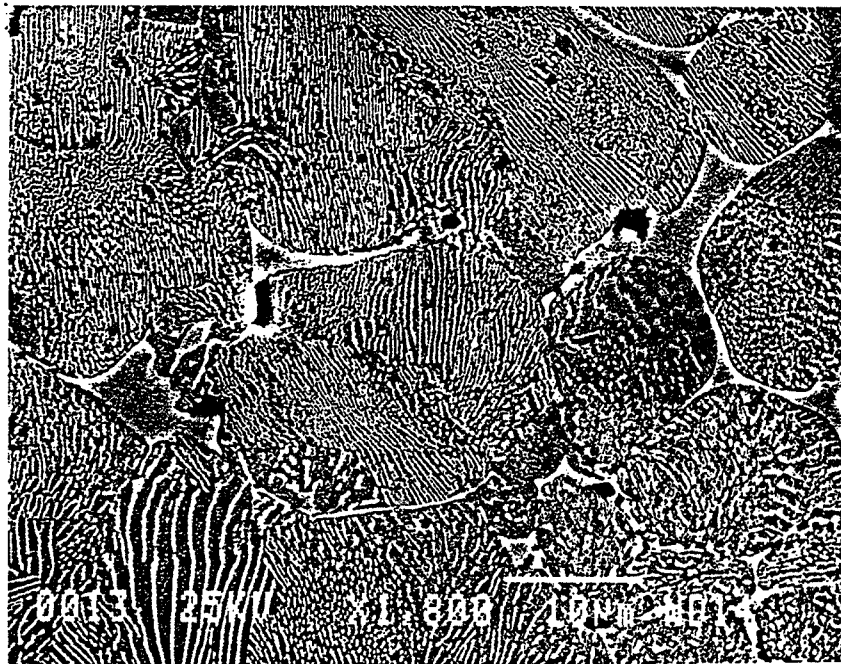


Photo 4.7 - Nuance AH + 10% pds Cu attaquée par 2% Nital

constatons qu'en ajoutant du cuivre, la compressibilité des mélanges G3Cu et G10Cu augmente par rapport à AH pur. La densité relative après frittage est améliorée sensiblement pour la nuance G3Cu, mais elle ne change que très peu pour la nuance G10Cu. Cela est lié à l'effet du gonflement (ou l'effet de KIRKENDALL), que nous avons signalé. En effet, la diffusion du cuivre dans le fer est plus rapide que celle du fer dans le cuivre. Il en résulte qu'il y a formation de lacunes dans le cuivre. Il est connu que la limite de solubilité du cuivre dans le fer est de l'ordre de 8 %. Pour la nuance G3Cu, la teneur en cuivre est inférieure à la limite de solubilité et toute la quantité de cuivre se dissout dans le fer. Dans le cas d'addition de 10 % en pds de cuivre (G10Cu), l'effet de KIRKENDALL est bien visible.

La photo 4.6 donne une image générale de la nuance G10Cu, et la photo 4.7 montre la même nuance à fort grandissement (attaque au Nital 2 %).

Sur les deux photos, nous voyons que le cuivre a bien mouillé les grains de particules AH. Les pores se situant aux joints sont partiellement remplis par le cuivre. La porosité semble être plus développée, les pores forment un réseau en commun avec le cuivre non dissout. Notons que pour l'échantillon attaqué dans du Nital à 2 %, la structure est typiquement perlitique. Aucune décarburation n'a été observée.

A partir des échantillons martelés, nous avons préparé des éprouvettes pour l'essai de traction. Nous avons travaillé à l'ambiante avec une vitesse initiale de déformation égale à  $3.10^{-3}s^{-1}$ . Dans le tableau 4.2, nous présentons les résultats de cet essai.

**Tableau 4.2**

Nuance	Rm (MPa)	A %	$\phi_r$ %
G3Cu	838	5,27	96
G10Cu	868	3,17	96
FX-1008	620	2,50	96

Nous constatons que les valeurs de l'allongement et de la résistance à la traction des nuances G3Cu et G10Cu sont sensiblement supérieures par rapport à la nuance commerciale

FX-1008 [103] contenant de 0,6 à 1,0 % en poids de carbone, de 8,0 à 15 % en poids de cuivre et de 80,1 à 91,4 % en poids de fer.

#### 4. CONCLUSION SUR LE MELANGE (AH + Cu)

L'ensemble des études effectuées sur les mélanges d'acier hypereutectoïde avec addition du cuivre de 3 % et 10 % pds montre que :

- La compressibilité de ces mélanges augmente sensiblement,  $d_r = 84$  % pour G10Cu.

- Le frittage de ces nuances se produit en présence d'une phase liquide (Cu). Pour la nuance avec 3 % pds Cu, la densité relative des pièces frittées augmente notablement par rapport à la poudre AH seule. L'addition de 10 % pds de cuivre ne conduit pas à une densification aussi bonne de l'échantillon en raison de l'apparition de l'effet de KIRKENDALL, qui est lié au fait que la vitesse de diffusion du cuivre dans le fer est plus rapide que celle du fer dans le cuivre. Nous remarquons qu'il existe toujours des inclusions provenant des poudres AH et des pores (photo 4.6) ; cela conduit à une chute importante des propriétés du produit fritté. Mais en comparant avec la nuance FX-1008 contenant du carbone et du cuivre en teneur équivalente, la résistance et l'allongement à la rupture des nuances G3Cu et G10Cu sont toujours supérieures.

# CHAPITRE V

## ETUDE DE MELANGES COMPACTS D'ACIER HYPEREUTECTOIDE AH ET D'ACIER RAPIDE 6.5.4 AVEC DES CARBURES DE TUNGSTENE DE VANADIUM ET DE TITANE

### 1. GENERALITES, INTERET DE L'ETUDE

Il est connu que dans le domaine des matériaux anti-usure et de coupe, les carbures métalliques en général et les carbures de tungstène, de vanadium et de titane en particulier jouent un rôle important. Dans les conditions habituelle de solidification du lingot d'un acier rapide, les carbures primaires ont pour les nuances surcarburées (par exemple, au vanadium), des dimensions relativement importantes et une tendance à la ségrégation. La métallurgie des poudres permet d'obtenir, grâce à un changement du processus de solidification et une vitesse de refroidissement élevée, des particules exemptes de ségrégations avec des carbures très fins. D'autre part, grâce à la métallurgie des poudres, il est possible d'élaborer des nuances d'aciers rapides avec une teneur élevée en certains éléments tels que le carbone, le vanadium et le cobalt, nuances qui sont difficiles voir impossibles à élaborer par la métallurgie classique [96, 111]. Cependant, l'utilisation des poudres atomisées impose aussi des limites pour la teneur d'éléments tels que le vanadium, le tungstène ou le carbone. En effet, cela peut poser des problèmes pour l'atomisation d'une part et pour la mise en forme d'autre part [112].

Cette limitation peut être surmontée grâce à l'introduction de mélanges de carbures tels que WC, VC et TiC avec une poudre atomisée d'aciers préalliés. Il est bien connu qu'une des propriétés essentielle des carbures des métaux de transition en général et du vanadium, du tungstène et du titane en particulier, est leur grande dureté. De nombreux carbures ont des micro-duretés comprises entre 2000 et 3000 daN.mm<sup>-2</sup> - valeurs comprises entre celles de l'alumine et du diamant. Cette propriété est utilisée dans le domaine des outils de coupe et des pièces anti-usure (cas d'aciers rapides).

Des études effectuées au Laboratoire de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne ont montré les propriétés très intéressantes des mélanges binaires Fe-VC [96]. La cinétique de frittage de tels mélanges (2 à 50 % en poids de VC) a été très notablement augmentée.

L'examen des mélanges ternaires Fe-VC-WC (avec 40 % en poids de carbures) a montré que la mise en forme par matriçage est possible et que le matériau présente une très bonne résistance à l'usure [113]. Par contre, la matrice de ce matériau étant constituée uniquement de fer avec des additions de carbone, la dureté (70 HRC après trempe) diminue très sensiblement après les traitements thermiques. KIEFFER et ses collaborateurs [114], ainsi que WILSON et al [115] ont étudié les mélanges des carbures TiC, VC, NbC et TaC avec l'acier à coupe rapide 6.5.2 (M2). Ils ont montré que la dureté, la vitesse de coupe, ainsi que la résistance au revenu d'adoucissement ont été augmentées. Par frittage et forgeage, ils ont obtenu des matériaux à 100 % de densité. "Sintercast Corporation of América" [116] a mis au point le ferro-TiC par la technique de la métallurgie des poudres. Le ferro-TiC comporte une structure particulière consistant en grains de carbure de titane d'extrême dureté enrobé dans un liant d'acier. Le ferro-TiC fournit une résistance exceptionnelle à l'usure qui provient pour une part de son liant en acier martensitique traité et pour une autre part, de sa phase de carbure métallique dur.

Les considérations ci-dessus nous ont permis de conclure que :

1 - L'étude du Laboratoire effectuée sur Fe + carbures a montré une voie intéressante (méthode du mélange de poudres), cependant l'utilisation du fer pur (fer carbonyl avec des additions de carbone seulement) n'a pas permis d'obtenir une dureté suffisante après trempe et revenu.

2 - Quelques tentatives visant à faire un matériau composite avec une matrice très dure (acier rapide) ont été faites.

3 - L'utilisation du carbure de vanadium donne des résultats intéressants. Celui-ci, actuellement, malgré ses propriétés physiques intéressantes a cependant été peu utilisé en métallurgie des poudres.

En conséquence, nous nous sommes posés la question suivante : en considérant la limitation de la méthode d'obtention des poudres (très chargées de carbures) par atomisation, serait-il intéressant de fabriquer, un matériau de base la poudre AH, et renforcé par des carbures introduits par

la voie du mélange ? Nous avons montré (Chapitre III) que l'écoulement plastique de AH est bon lors du pilonnage. De plus, l'étude [94] a montré que l'addition jusqu'à 40 % en poids des carbures (VC + WC) dans le fer n'a pas posé de problèmes pour la transformation mécanique à chaud (matrçage). Dans les deux cas, la densification est parfaite.

Nous avons pensé ainsi explorer mieux le domaine des aciers à outils. Nous avons donc utilisé la poudre AH comme matériau de base (matrice) à laquelle nous avons ajouté les carbures de tungstène, de vanadium et de titane.

Cette partie de l'étude nous permet d'examiner en plus toutes les possibilités de mise en forme de la poudre AH celle-ci étant rendue encore plus dure et plus résistante. En outre, l'utilisation de 6.5.4 comme matrice, nous permet d'explorer un domaine de matériaux inconnus, situés entre les aciers rapides et les carbures durs frittés. Ces matériaux plus durs que les aciers rapides devraient en outre donner "une réponse" aux traitements thermiques et pourraient être produits sous forme de semi-produits (découpage, façonnage possible...). De plus, nous porterons une attention particulière sur les propriétés des matériaux ainsi élaborés. Nous nous intéressons plus particulièrement au cas du carbure de Vanadium.

Nous avons tout d'abord résolu le problème de la mise en forme et de la densification de ces produits. Nous n'avons pas pu utiliser la compression isostatique à chaud dans les conditions du laboratoire. La technique de frittage-forgeage permet seulement d'obtenir de petites pièces. Nous avons donc examiné la possibilité de mettre en forme, en utilisant le martelage à chaud, à l'aide d'une machine à rétreindre.

## **2. MISE AU POINT DE LA TECHNOLOGIE DE MARTELAGE A CHAUD**

### **2,1 Choix des paramètres**

Le but du martelage à chaud utilisé pour la mise en forme de matériaux réfractaires et d'acier rapide [117], est d'obtenir des produits denses avec une structure homogène sans fissures internes.

Cependant, la mise en forme d'un tel produit nécessite le contrôle de plusieurs paramètres tels que : la température et le temps de chauffage avant la déformation, le taux de



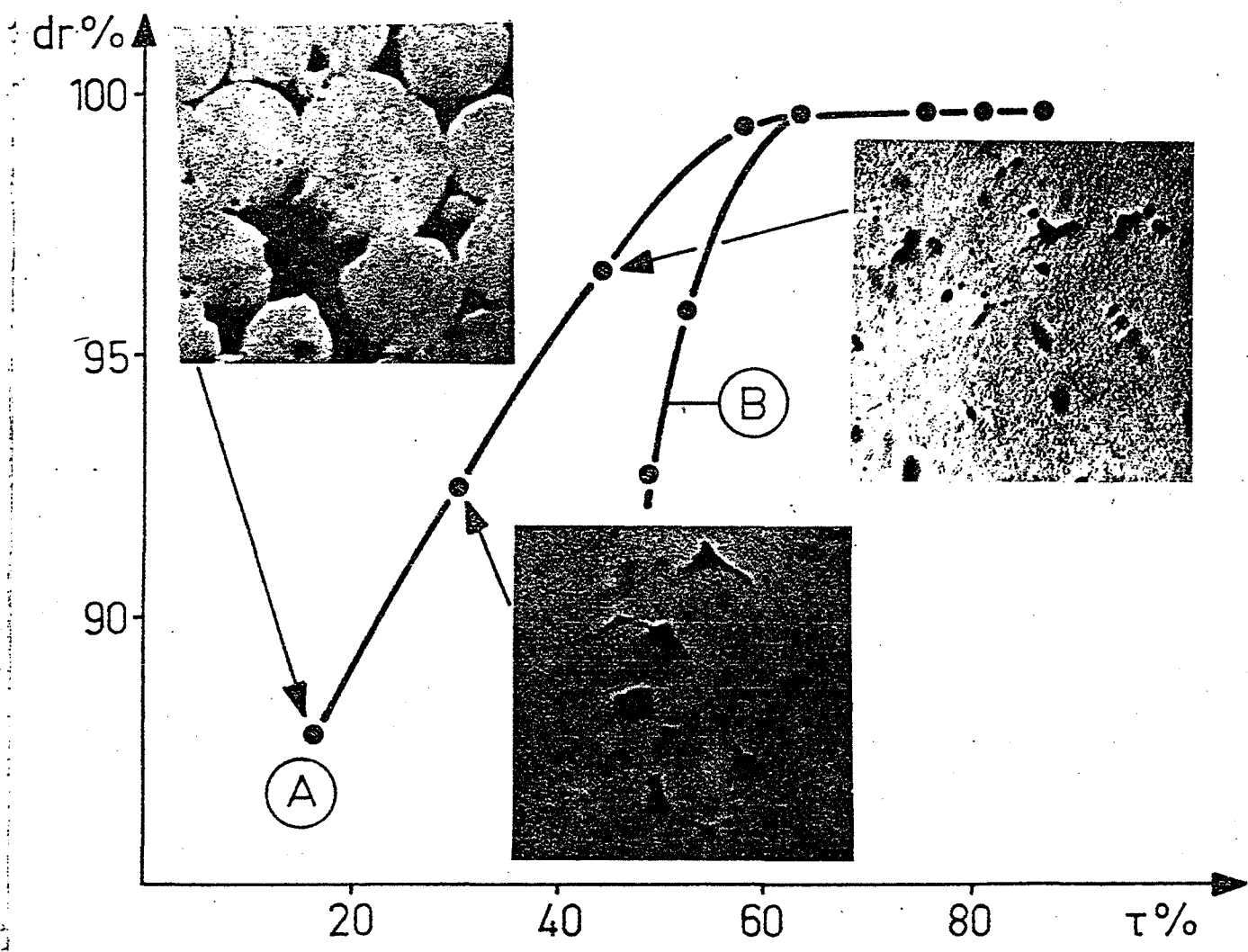


Fig 5.1 - Densité relative en relation avec les taux de corroyage

corroyage (défini par le jeu de marteaux), la vitesse de passage à travers la machine à rétreindre, la température et le temps des recuits (frittage) intermédiaires et enfin la dimension du conteneur. La composition et la granulométrie des poudres utilisées jouent aussi un rôle important. Pour la mise en forme par martelage nous avons utilisé la poudre d'acier rapide 6.5.4 (M4).

A titre d'exemple, le choix des paramètres pour obtenir un produit parfaitement dense et sans fissures internes peut être le suivant :

**Tableau 5.1**

Diamètre des marteaux (mm)	Taux de corroyage (%)	Température (°C)	Temps de maintien avant le martelage (min)
14 - 12	26,5	à froid	—
12 - 10,7	41,6	1200	30
12 - 8,8	60,5	1200	15
12 - 7,6	70,5	1200	15
12 - 6,5	78,0	1200	15

## 2, 2 - Densification au cours du martelage

La figure 5.1 représente l'évolution de la densité relative ( $d_r$ ) en fonction du taux de corroyage ( $\tau$ ) de la poudre 6.5.4 avec deux granulométries différentes.

- La première granulométrie 80 à 120  $\mu\text{m}$  versée dans un conteneur de diamètre extérieur 25 mm (courbe A), avec un premier passage à froid.

- La deuxième granulométrie 20 - 250  $\mu\text{m}$  versée dans un conteneur de diamètre 14 mm (courbe B) sans passage à froid.

Suivant la courbe A, nous présentons les trois microstructures qui correspondent successivement aux taux de corroyage de 15, 30 et 45. Sur ces photos (figure 5.1) nous distinguons nettement l'évolution de la porosité et de la forme des pores. La première microstructure correspond au taux de corroyage 15 %. Nous voyons nettement la formation de ponts entre les particules sphériques. Les pores ont une forme compliquée et ils communiquent entre eux. Sur la deuxième

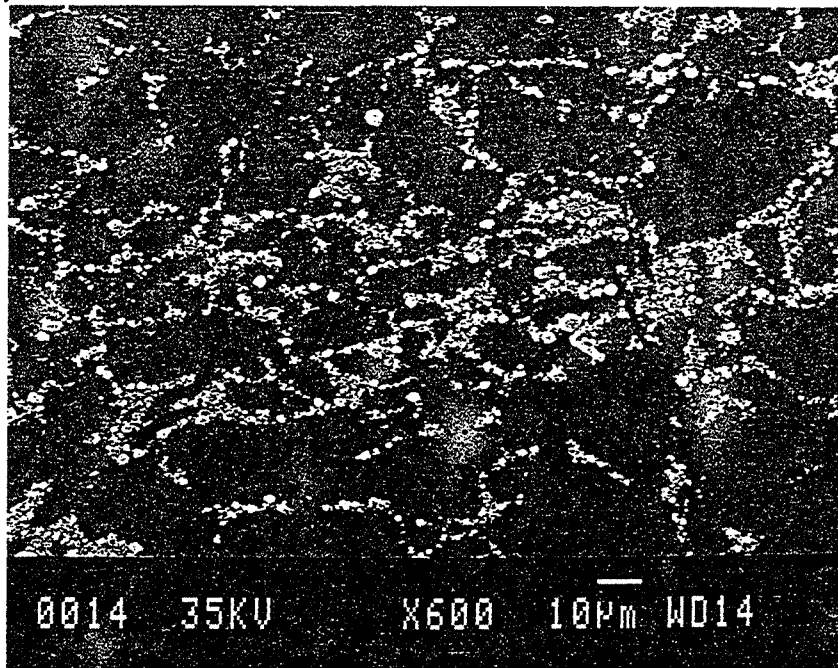


Photo 5.1 - Structure du mélange AH + 10% WC. Direction transversale,  $\tau = 80\%$

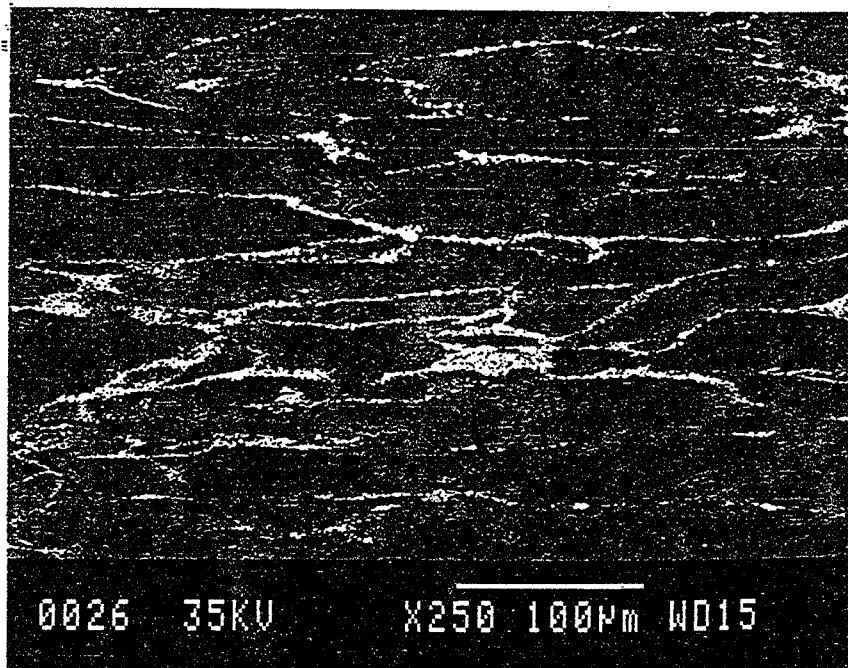


Photo 5.2 - Structure de AH + 10% pds WC. Direction longitudinale,  $\tau = 80\%$

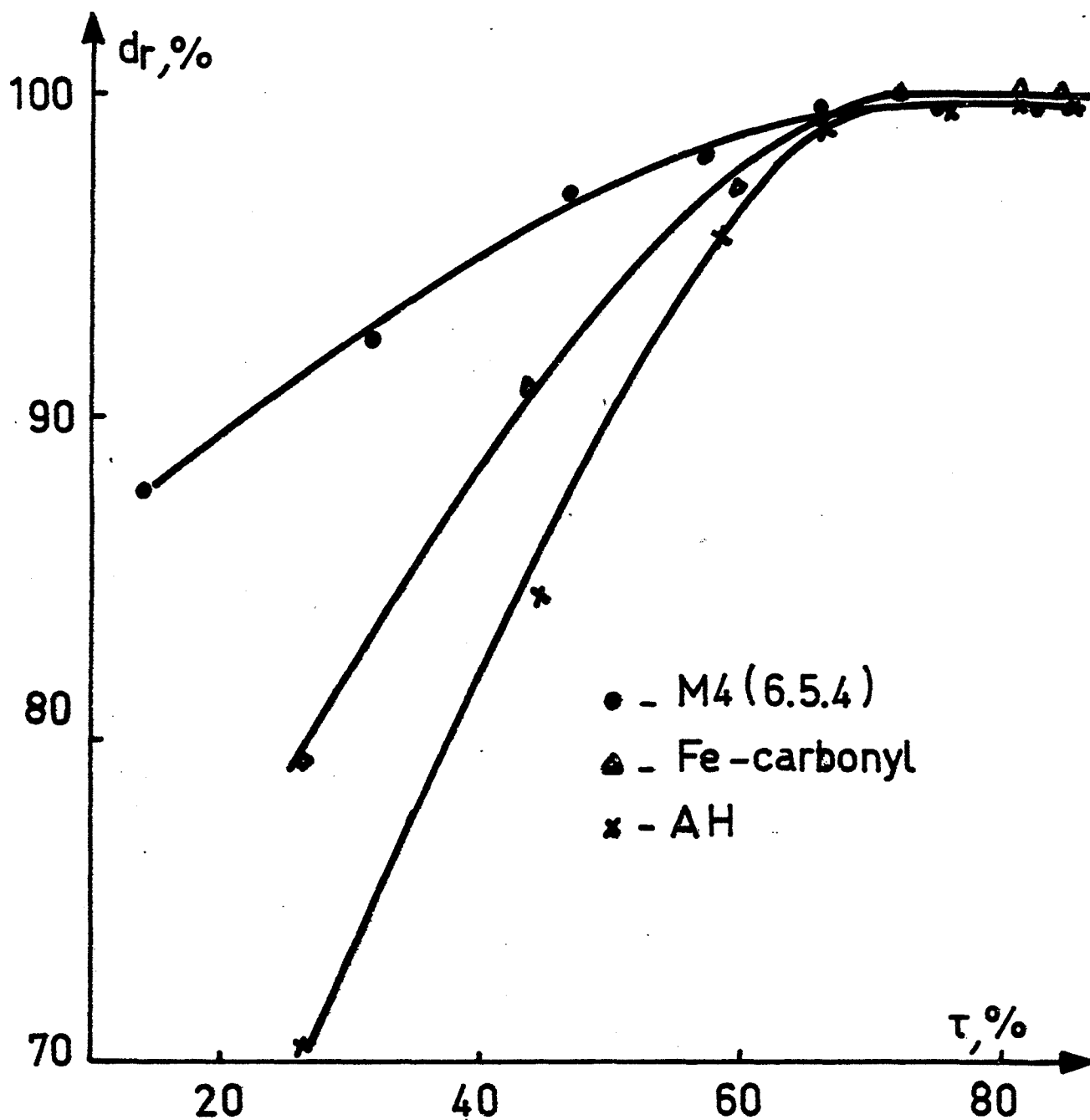


Fig.5.2 - Densité relative en fonction de taux de corroyage pour les différentes poudres

photo, le taux de corroyage atteint 30 % et la densité relative est de  $\approx 93$  %. L'éprouvette est plus dense. Les pores sont déjà isolés, leur volume est diminué mais ils ont encore une forme compliquée. La dernière photo, où le taux de corroyage et la densité relative sont respectivement égaux à 45 % et 97 % montre que le volume des pores est encore diminué, ceux-ci étant isolés et devenant parfaitement sphériques.

Les trois microstructures représentent clairement l'évolution de la densification analogue à la cinétique du frittage [118].

Pour la courbe B, où le spectre granulométrique est plus large et le diamètre du conteneur plus faible, la densification complète est obtenue plus rapidement mais avec un taux de corroyage un peu plus grand par suite de l'absence de passage à froid.

Dans les deux cas, trois ou quatre passages dans la machine à rétreindre suffisent pour densifier le matériau et pour obtenir une porosité fine, régulière et sphérique. Des corroyages ultérieurs conduisent à une diminution accrue de cette porosité résiduelle.

Après avoir déterminé les conditions de martelage sur l'acier 6.5.4, nous avons procédé aux essais sur l'acier AH et aussi à titre de comparaison sur le fer carbonyl. Sur la figure 5.2 nous présentons l'influence de la densité relative en fonction du taux de corroyage pour trois matériaux différents 6.5.4, AH et fer-carbonyl. Pour tous ces matériaux, nous arrivons à la densification complète pour un taux de corroyage ( $\tau$ ) de l'ordre de 65 %. Avant ce stade là, nous notons une vitesse différente de densification de chaque nuance et pour un taux de corroyage donné, nous avons une densité relative différente. Au cours du martelage à chaud, la densification dépend de la nature des poudres, de la granulométrie et de la forme des particules.

### 2.3 Problème de l'hétérogénéité de structures

Nous avons signalé que la densification dépend du taux de corroyage. Ce dernier, à son tour, influe sur la structure des produits obtenus. Si le martelage est réalisé avec des taux de corroyage situés au-dessous de 65 %, nous avons une évolution croissante de la densité relative. Pour un taux de corroyage  $\tau = \sim 65$  %, nous avons obtenu une structure homogène. Pour des valeurs de  $\tau$  supérieures à cette limite, la structure du matériau est modifiée. Pour illustrer cette

influence du taux de corroyage sur la structure, nous avons effectué le martelage du mélange AH + 10 % WC et nous avons suivi la distribution du carbure de tungstène au cours du martelage. Sur les photos 5.1 et 5.2 nous montrons les structures du mélange AH + 10 % en poids WC obtenu par martelage à chaud à l'aide de la machine à rétreindre, pour un taux de corroyage  $\tau = 80\%$  selon les directions transversale et longitudinale. Dans ce cas, nous pouvons observer l'existence d'un notable écoulement plastique dans le sens longitudinal du barreau. Evidemment, la structure obtenue risque de présenter le même inconvénient que par exemple l'acier 6.5.4 solidifié avec des gros carbures primaires allongés dans le sens de laminage. Ce phénomène est illustré sur les photos 5.1 et 5.2.

### 3. MATERIAU COMPOSITE A BASE D'ACIER RAPIDE

#### 3, 1 Intérêt de l'utilisation de l'acier 6.5.4 (M4)

L'acier à coupe rapide 6.5.4 ou Z130WDCVO6050404 (ou M4 selon la norme AISI) appartient au groupe de l'acier au tungstène-molybdène surcarbure, sa composition chimique est la suivante :

C	Cr	W	Mo	V
1,30 %	4 %	6 %	5 %	4 %

Les trois propriétés importantes de l'acier rapide 6.5.4 sont la dureté, la ténacité et la résistance à l'usure.

Cet acier est recommandé pour la fabrication de tous les outils destinés à l'usinage de matériaux abrasifs, alliages légers, magnésium, cupro-alliages, plastiques (outils de tour, de rabotage, fraises etc...).

D'autre part, en raison de sa bonne résilience dans la zone des duretés de 65 - 66 HRC, il est utilisé pour les outils travaillant dans des conditions difficiles (forets, alésoirs, tarauds utilisés dans des aciers durs, tarauds pour trous borgnes...).

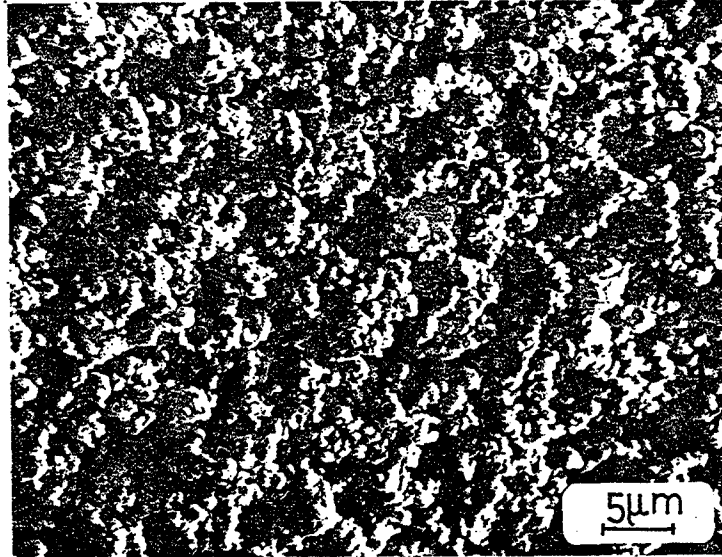


Photo 5.3c - Poudre WC

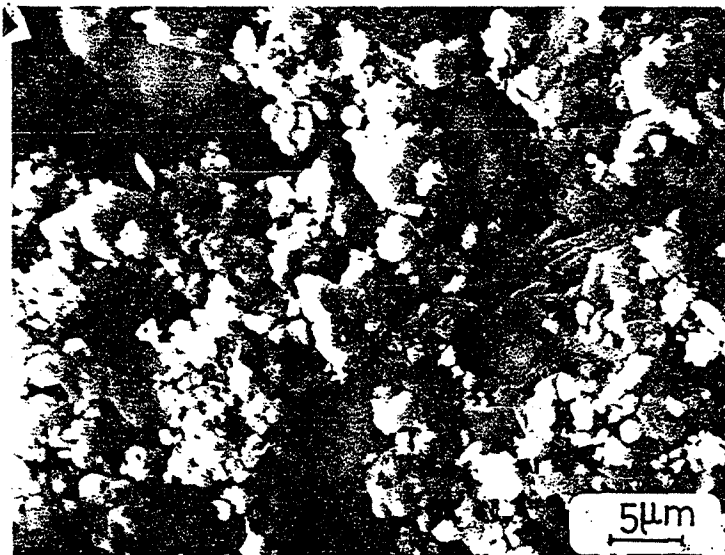


Photo 5.3d - Poudre TiC

### 3,2 Choix des compositions

Le matériau composite à base d'acier rapide se compose d'une part, de la matrice dure en acier rapide 6.5.4, et d'autre part, des carbures de tungstène, de vanadium et de titane. Dans le tableau 5.2, nous présentons les caractéristiques de ces poudres.

**Tableau 5.2**

Poudre	Granulométrie moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Composition chimique (% pds)
6.5.4	20 à 220	1,3C ; 4 Cr ; 5,5 W ; 4,5 Mo ; 4 V
VC	5,6	80,5V ; 17,23 C ; 1,17 C libre
WC	2,5	6,13 C ; 0,01 C libre
Ti C	2	—

Les photos 5.3a ; 5.3b, 5.3c et 5.3d représentent les aspects des poudres 6.5.4 ; VC, WC et TiC utilisées dans notre étude. Nous avons élaboré les nuances suivantes :

6.5.4 + 2 % MC (M = W, V, Ti)

6.5.4 + 4 % MC (M = W, V, Ti)

6.5.4 + 10 % MC (M = W, V, Ti)

Pour compenser la perte de carbone au cours du martelage à chaud, nous avons ajouté dans toutes les nuances 0,2 % en poids de carbone. Les poudres de composition désirée, après avoir été mélangées, sont versées dans un conteneur en acier inoxydable. Les conteneurs sont ensuite fermés sous vide. Par le martelage à chaud à l'aide de la machine à rétreindre, nous avons obtenu des barreaux parfaitement denses sans fissures internes. Les conditions nécessaires appliquées au martelage à chaud sont décrites dans § 2.1.



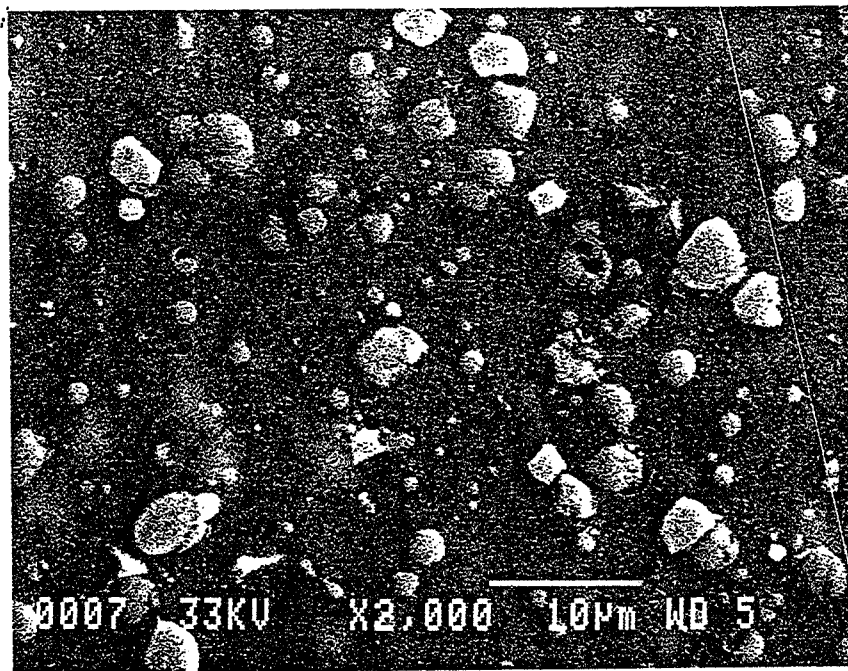


Photo 5.4 - Structure de 6.5.4 + 4% pds WC

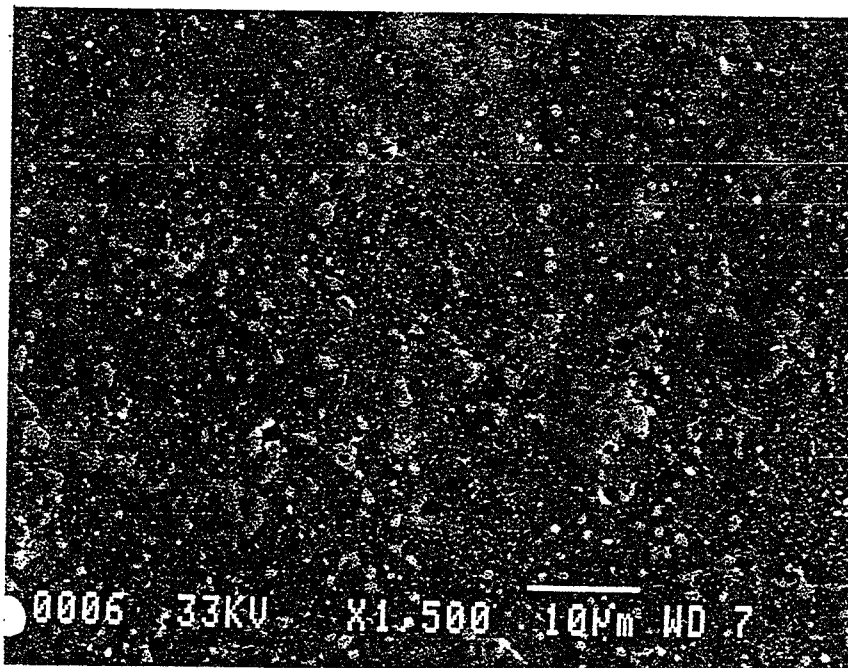


Photo 5.5 - Structure de 6.5.4 + 4% pds VC

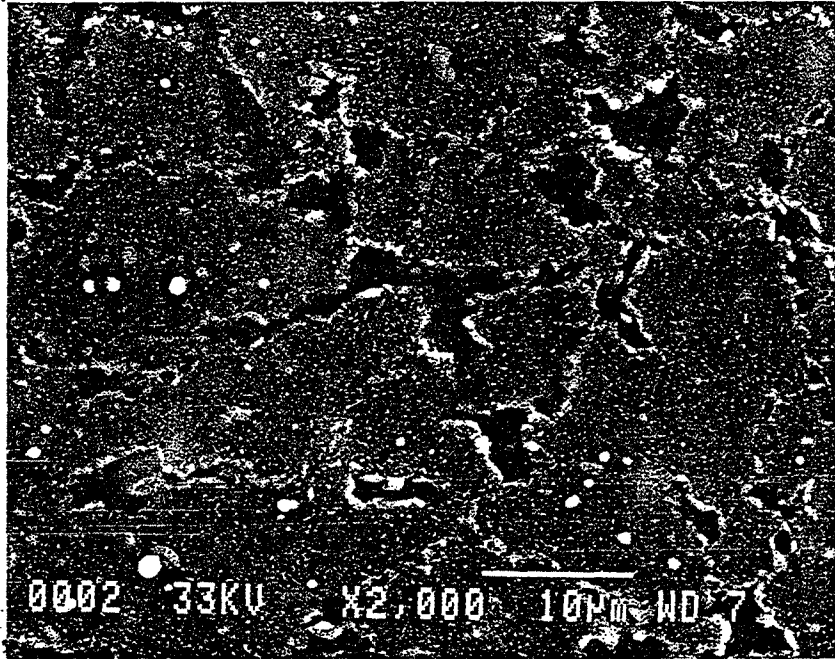


Photo 5.6 - Structure de 6.5.4 + 4% pds TiC

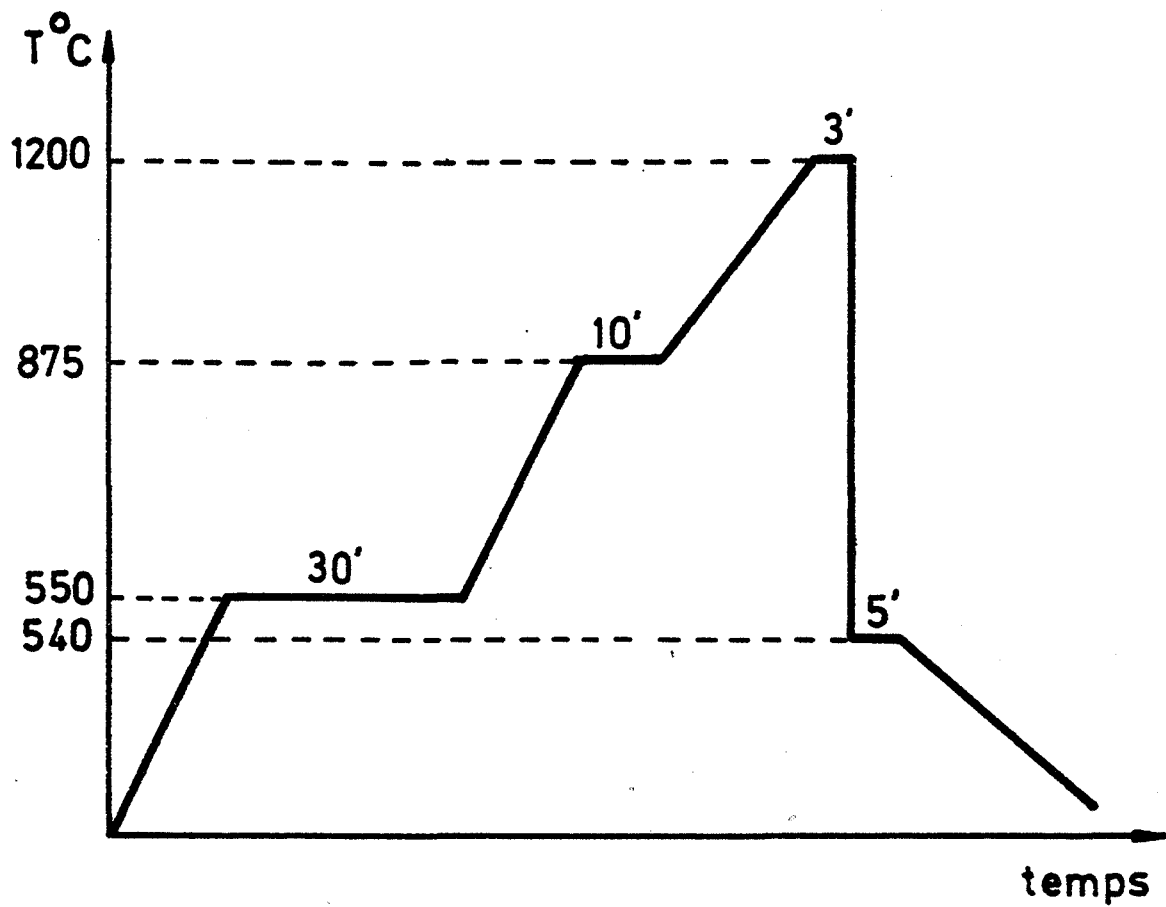


Fig.5.3 - Cycle thermique de trempe

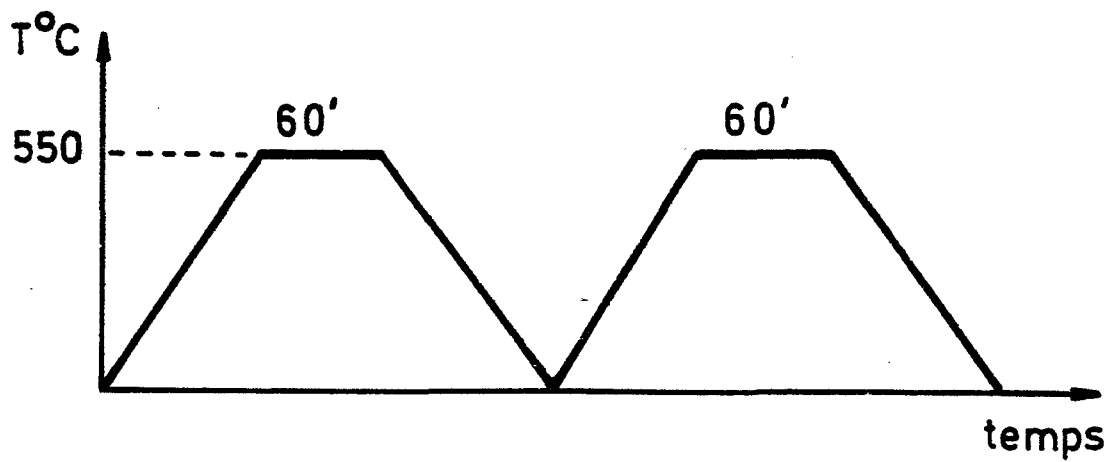


Fig.5.4 - Cycle thermique de revenu

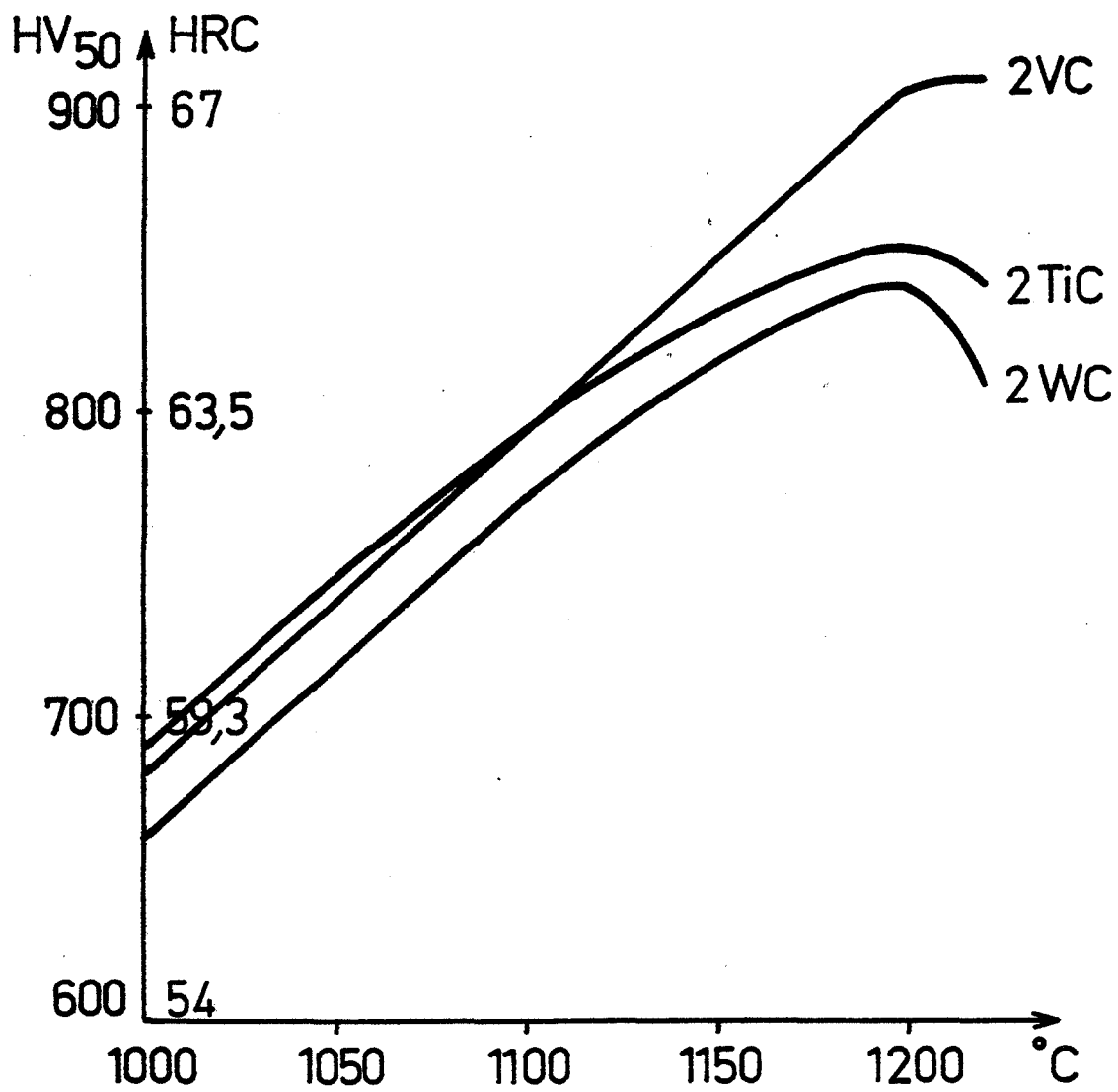


Fig.5.5 - Relation entre la dureté après un double revenu ( 2 x 1h ) à 550°C et la température de trempage

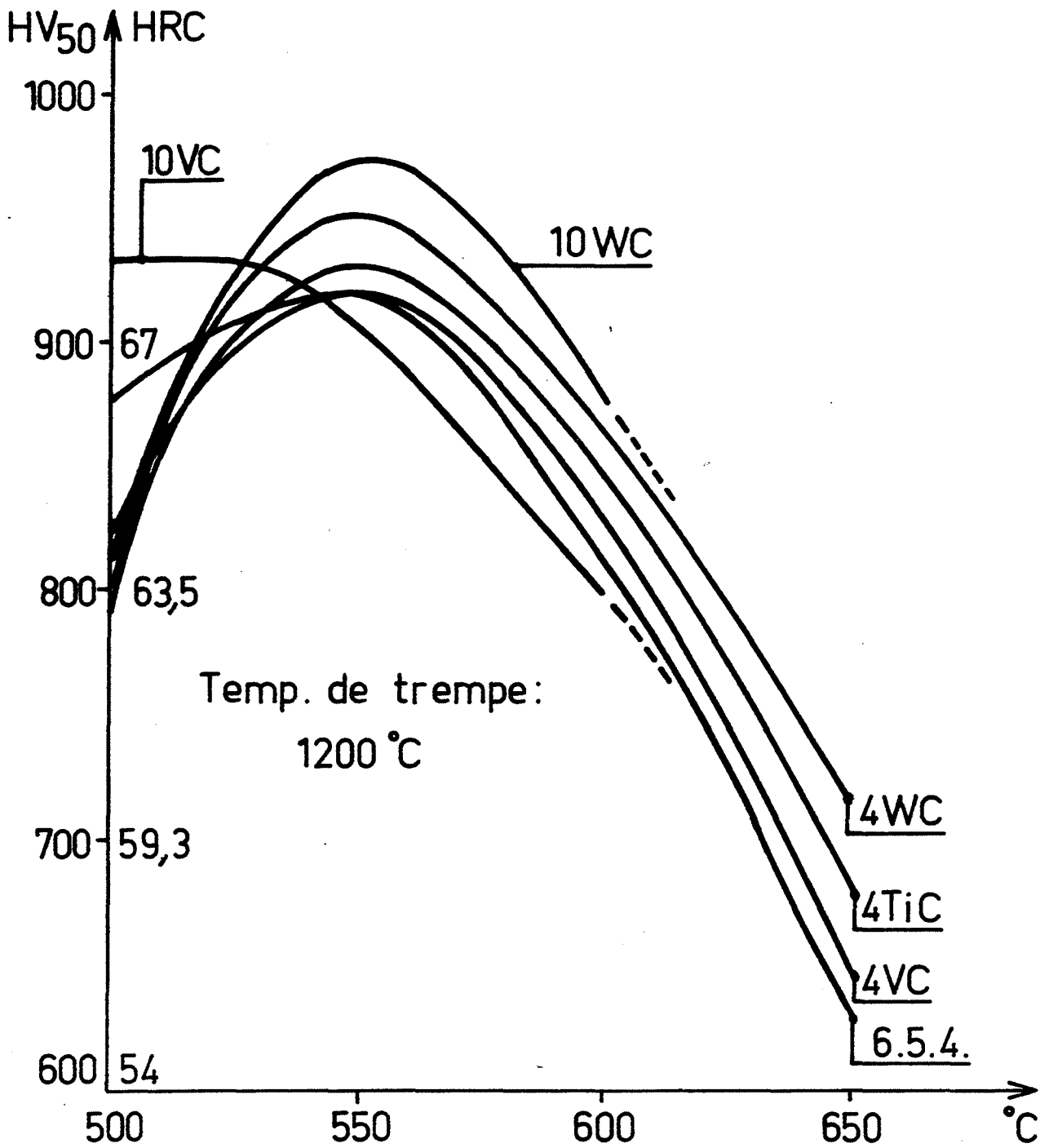


Fig.5.6 - Dureté après double revenu ( 2 x 1h )  
en fonction de la température de revenu

### 3,3 Métallographie

Dans le cas des mélanges 6.5.4 + WC + 0,2 % C nous avons une structure ayant une bonne cohésion entre la matrice et les carbures ajoutés, peu de pores et une distribution homogène des carbures de tungstène dans la matrice (photo 5.4).

Pour les mélanges 6.5.4 + VC + 0,2 % C (photo 5.5) le carbure de vanadium ne forme pas de réseau dans la matrice. La cohésion des carbures ajoutés avec la matrice est bonne, mais une porosité légèrement plus grande est généralement observée. On observe en même temps une plus grande hétérogénéité des dimensions des particules.

Dans le cas des compositions 6.5.4 + TiC + 0,2 % C (photo 5.6) les structures obtenues sont très différentes. Le carbure de titane est très finement dispersé aux joints de grains, formant ainsi un réseau et une porosité accrue. Dans nos conditions de martelage à chaud, cette structure est mauvaise et influence les propriétés mécaniques comme la dureté et la résistance à la flexion.

### 3,4 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques comme la dureté, la résistance à la flexion et la résistance à l'usure, que nous allons présenter correspondant aux échantillons ayant subi les traitements thermiques de trempe et de revenu. Sur les figures 5.3 et 5.4 nous présentons les cycles thermiques de trempe et de revenu appliqués à nos nuances.

#### 3,4.1. Dureté

En se basant sur le cycle de traitement thermique imposé à l'acier 6.5.4, nous avons fait varier la température de trempe entre 1000°C et 1200°C et la température de revenu de 500°C à 650°C. La figure 5.5 représente la relation entre la dureté après un double revenu (2 x 1 h) à 550°C et la température de trempe pour trois compositions à 2 % de carbure ajouté.

Après avoir choisi la température de trempe, nous avons fait varier la température de double revenu de 500°C à 650°C. Les résultats pour les compositions de 4 % et 10 % en poids de carbures ajoutés sont représentés sur la figure 5.6.

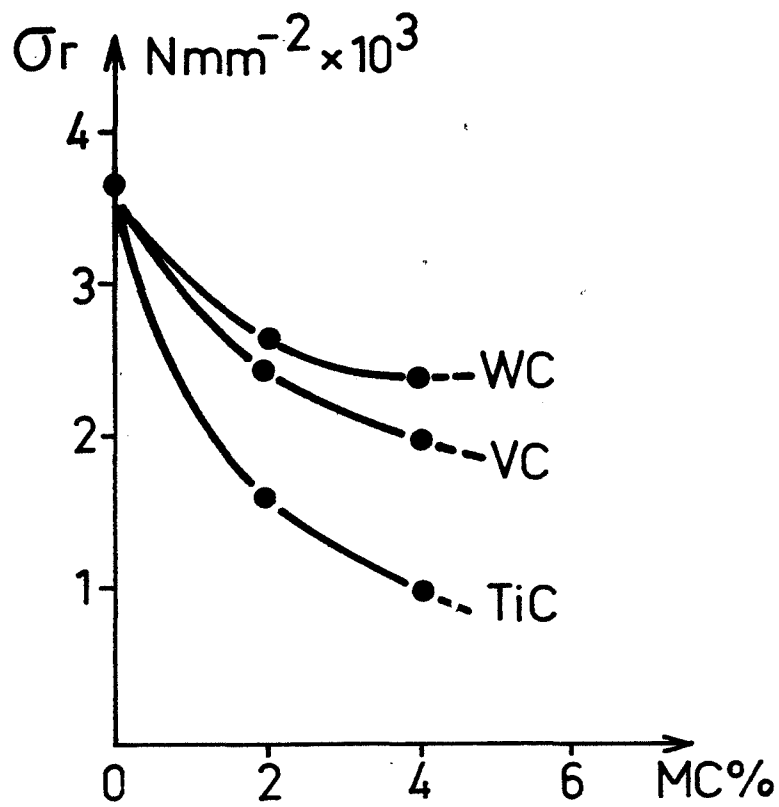


Fig.5.7 - Résistance à la rupture en fonction de la quantité des carbures ajoutés

Sur la même figure, nous représentons la courbe pour l'acier 6.5.4 atomisé et martelé. Le maximum de la dureté se trouve à 550°C et correspond à 67 HRC. Cette valeur est légèrement supérieure à celle indiquée pour l'acier 6.5.4 fritté commercial, qui varie de 63 à 65 HRC. Nous pouvons suivre sur la figure 5.6 l'évolution de la dureté pour différentes compositions et différentes quantités de carbures ajoutés. Le maximum de dureté est obtenu après un double revenu à 550°C pour une composition de 10 % WC et nous obtenons des valeurs élevées de la dureté pour 10 % VC aux plus basses températures de revenu.

### ***3,4.2 Résistance à la flexion***

La figure 5.7 représente les valeurs de la résistance à la rupture en fonction de la quantité de carbures ajoutés. Les expériences ont été effectuées à la température ambiante en utilisant l'essai de flexion sur trois appuis. La contrainte dans l'éprouvette augmente à la vitesse uniforme de 200 N.mm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

Nous notons une chute très notable de la résistance à la rupture pour les matériaux contenant le carbure de titane. Pour l'acier 6.5.4 (sans addition de carbure) la valeur de  $\sigma_r$  est située au même niveau que pour des aciers rapides industriels de même condition [119].

### ***3,4.3 Essai de l'usure***

Le tableau 5.3 présente les résultats des essais d'usure effectués sur la machine FAVILLE. Les résultats obtenus montrent des propriétés d'usure très notablement augmentées par rapport à l'acier 6.5.4 pour toutes les compositions sauf TiC 2 % et 10 % TiC. Pour ces deux derniers matériaux, des fissures ont empêché l'exécution complète des essais.

Les meilleures propriétés d'usure sont obtenues pour des compositions contenant du carbure de vanadium. Ces propriétés sont 3,4 fois à 5,3 fois meilleures qu'avec l'acier 6.5.4 et elles se situent au même niveau que pour l'acier T15 nitruré.



Tableau 5.3

N°	Composition (teneur en carbure ajouté)	Perte en poids, p (mg)		$n = \frac{P_{6.5.4}}{P_{\text{épreuve}}}$
		Mors	Epreuve	
1	VC 4 %	12,0	7,0	5,3
2	VC 10 %	12,5	8,0	4,6
3	VC 2 %	9,5	11,0	3,4
4	WC 2 %	11,5	13,5	2,7
5	TiC 4 %	12,5	15,5	2,4
6	WC 10 %	12,5	17,0	2,2
7	WC 4 %	10,5	21,0	1,8
	6.5.4 (65 HRC)	6,5	37,1	1,00
	6.5.2 (65,5 HRC)	1,1	71,2	0,52
	T15 HV1 = 1280 nitruré	11,9	10,6	3,50

### 3,5 Conclusions

Nous avons montré qu'il est possible de densifier parfaitement par martelage à chaud des poudres d'acier rapide 6.5.4 avec des additions de carbures de tungstène et de vanadium allant jusqu'à 10 % en poids. Pour les nuances avec du carbure de titane, nous n'avons pas réussi à éliminer complètement les défauts (fissures internes, porosité accrue...). L'aptitude des mélanges 6.5.4 avec les WC et VC vis à vis du martelage est bonne. La cohésion entre les carbures de tungstène et de vanadium avec la matrice (6.5.4) est parfaite. Dans le cas de l'addition de WC, le WC est uniformément dispersé dans la matrice, mais dans le cas d'addition de VC, nous avons observé parfois la coalescence du VC. Par contre, l'addition du TiC provoque des difficultés. Dans les nuances 6.5.4 + TiC, il existe des fissures après le martelage à chaud, la structure de ces nuances est mauvaise et cela influe directement les propriétés mécaniques du matériau élaboré.

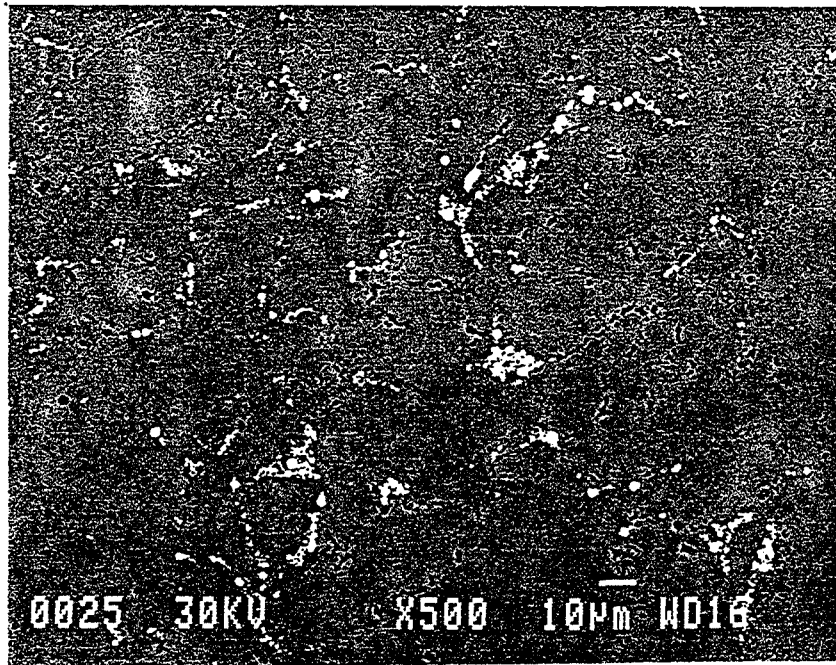


Photo 5.7 - Structure de AH + 4% pds WC

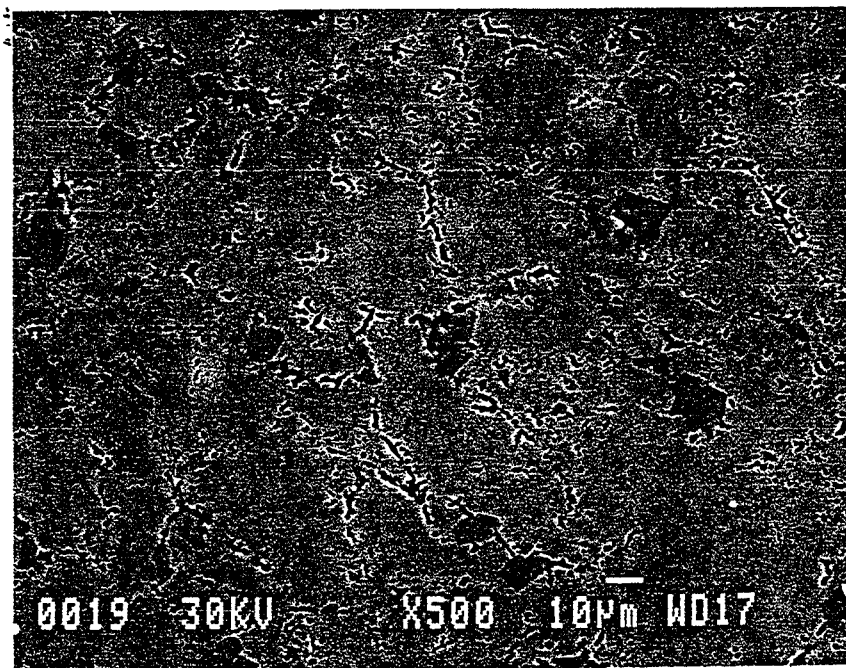


Photo 5.8 - Structure de AH + 4% pds VC

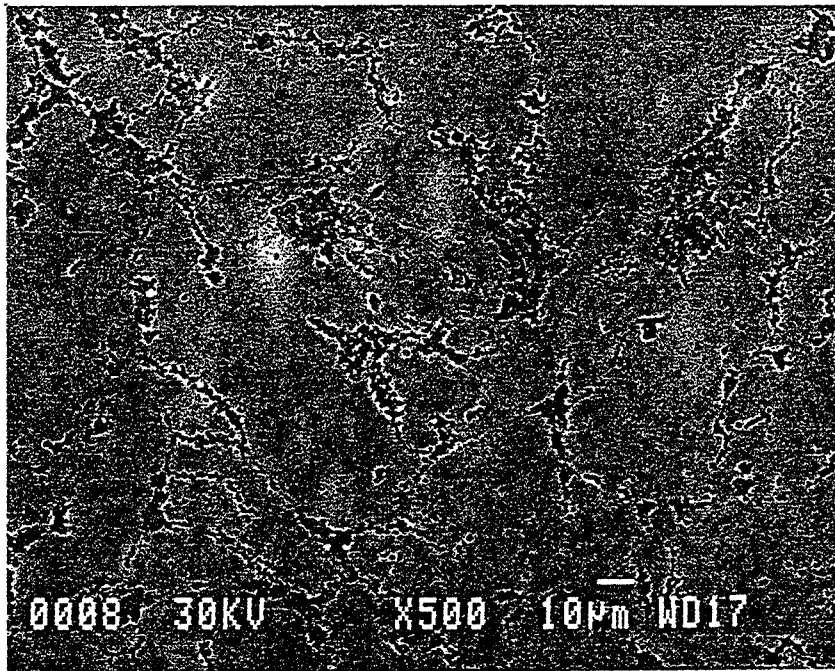


Photo 5.9 - Structure du mélange AH + 4% pds TiC

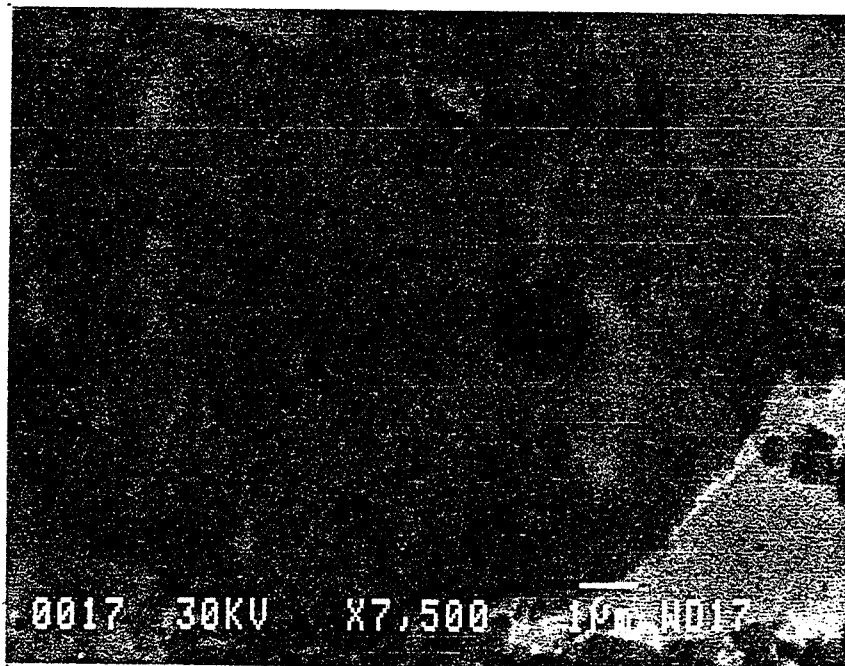


Photo 5.10 - Coalescence des carbures ( AH + 4% pds TiC )

Par martelage à chaud des poudres 6.5.4 avec addition de carbures, il est possible d'obtenir des matériaux, dont les propriétés mécaniques telles que la dureté et la résistance à l'usure sont augmentées par rapport aux aciers rapides classiques, ou fabriqués à partir de poudres atomisées. Avec 10 % en poids de WC et VC ajoutés, la dureté après un double revenu est  $68 \div 70 \text{HRC}$  ~~HRC~~. La dureté augmente sensiblement pour les nuances avec le carbure de tungstène. La résistance à l'usure est accrue aussi avec l'addition des carbures, surtout avec l'addition du carbure de vanadium. Avec 4 % en poids de VC ajouté, la résistance à l'usure augmente 5 fois par rapport à l'acier 6.5.4.

Pour toutes les nuances, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant les compositions suivantes : acier atomisé 6.5.4 renforcé par addition de VC et de WC de 2 à 10 % en poids et de 0,2 % C dans toutes les nuances. Par contre l'utilisation du carbure de titane s'avère plus délicate.

#### **4. MELANGE D'ACIER HYPEREUTECTOÏDE (AH) AVEC WC, VC, TiC**

##### **4, 1 Densification au cours du martelage.**

Nous avons examiné deux compositions :

AH + 4 % pds MC (M = W, V, Ti)

et AH + 10 % pds MC (M = W, V, Ti)

Pour compenser la perte de carbone au cours du martelage à chaud, dans toutes les nuances, nous avons ajouté 0,2 % de carbone. Le martelage s'est réalisé à l'aide de la machine à rétreindre. Avant le martelage, les conteneurs sont chauffés à 1100°C. Après des passages successifs à travers la machine à rétreindre, les échantillons sont bien densifiés. Sur les photos 5.7, 5.8, 5.9 nous présentons les structures des mélanges AH + 4 % pds de WC, VC et TiC. Nous constatons que la densification est bonne et que les échantillons ne présentent pas de fissures. La cohésion entre les carbures ajoutés et la matrice est bonne dans le cas de l'addition de WC et VC mais mauvaise dans le cas de TiC. Nous retrouvons dans tous les cas la présence des inclusions préexistantes dans la poudre

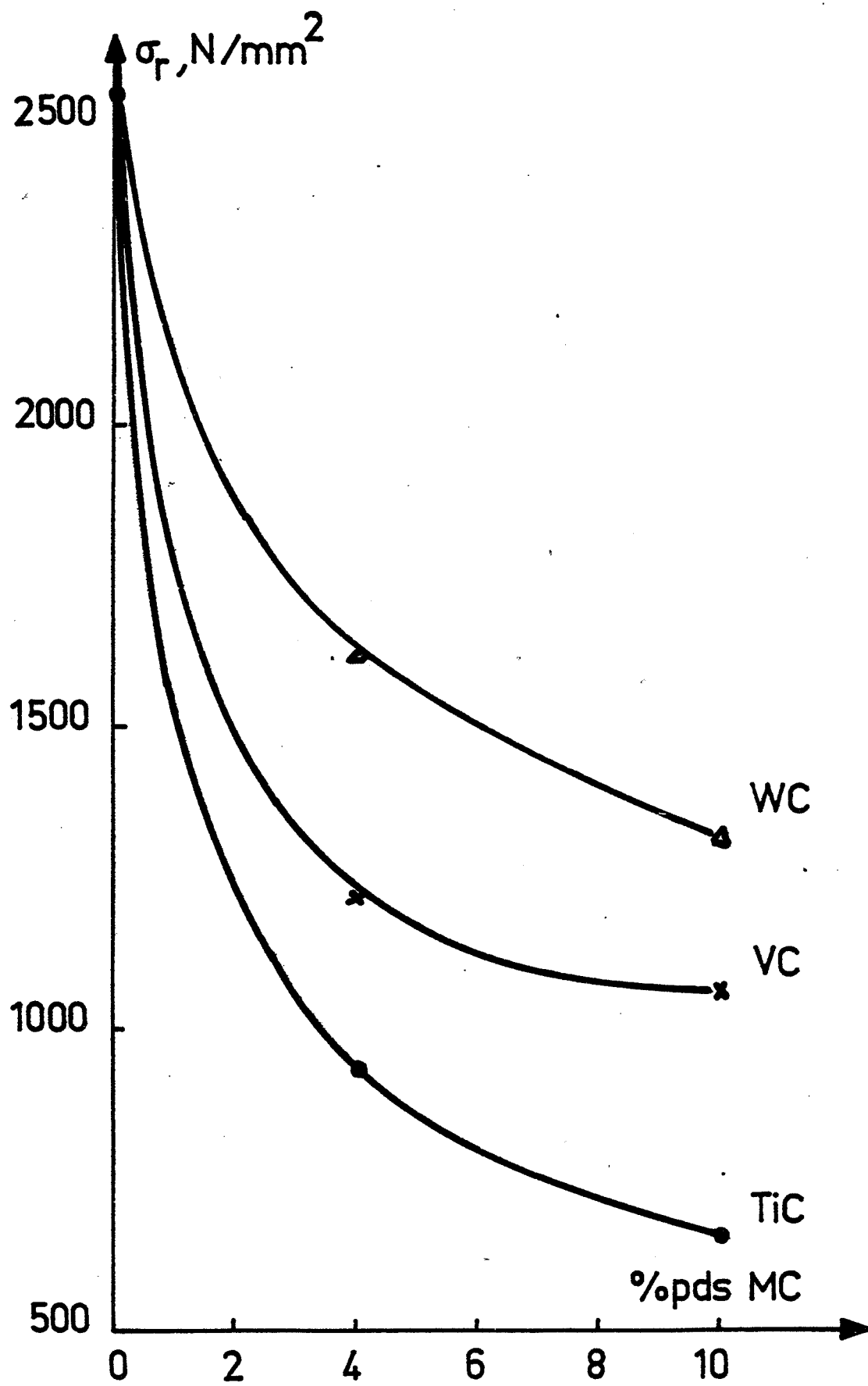


Fig.5.8 - Résistance à la flexion des mélanges ( AH + MC )  
 en fonction de la teneur en carbures ajoutés

de AH. Dans le cas de TiC les inclusions se trouvent aussi aux joints mais surtout autour des carbures ajoutés. Dans tous les cas nous pouvons noter la coalescence des carbures (photo 5.10).

## 4, 2 Propriétés mécaniques

### 4.2.1 Résistance à la flexion

Par la technique de martelage à chaud sur la machine à rétreindre, nous avons obtenu des barreaux à partir desquels nous avons préparé des éprouvettes pour l'essai de flexion trois points à température ambiante. Sur la figure 5.8 nous présentons la variation de la résistance à la flexion en fonction des teneurs et de la nature des carbures ajoutés. Nous constatons que la présence des carbures ajoutés et des inclusions non métalliques entraîne la chute de la résistance à la flexion ( $\sigma_R$ ). Cette diminution de  $\sigma_R$  est très importante dans le cas l'addition de TiC et moins nette dans le cas de WC. Dans le cas de la poudre AH sans addition de carbure, nous avons  $\sigma_R = 250 \text{ daN/mm}^2$ . Il faut noter que les échantillons avant l'essai de flexion ont subi un traitement thermique de trempe à  $900^\circ\text{C}$  à l'huile et un revenu à  $300^\circ\text{C}$  pendant une heure sous argon.

### 4.2.2 Résistance à l'usure

Pour tester la propriété d'anti-usure des nuances AH avec des carbures de W, V et Ti, nous avons utilisé la machine de FAVILLE et avec les mêmes conditions d'essai que précédemment. Le tableau 5.4 représente les résultats de l'essai d'usure.

**Tableau 5.4**

Nuance	Perte du poids de l'éprouvette P (mg)	$n = \frac{P_{AH}}{P_{A-MC}}$
AH	130,0	1,00
A4TiC	88,5	1,47
A4VC	90,0	1,44
A4WC	107,5	1,21
A10TiC	87,0	1,49
A10VC	84,0	1,55
A10WC	86,0	1,51

En ajoutant les carbures de tungstène, de vanadium et de titane pour des teneurs variant de 4 à 10 % pds, nous obtenons des matériaux de résistance à l'usure 1,5 fois supérieure à celle de AH. Les échantillons destinés à l'essai d'usure ont subi le même traitement thermique que ceux destinés à l'essai de flexion.

### **4,3 Conclusion**

L'étude des mélanges d'acier hypereutectoïde (AH) avec des carbures de tungstène, de vanadium et de titane, obtenus par martelage à chaud à l'aide de la machine à rétreindre montre que :

- La densification est bonne. Il n'y a pas de fissures dans les échantillons.
- Comme les nuances précédentes (AH, AH + Fe et AH + Cu) ; les nuances de AH + MC contiennent toujours des inclusions non métalliques et ces inclusions influencent très nettement la résistance à la flexion. Nous notons une chute notable de la résistance à la flexion des nuances d'acier AH avec des carbures de W, V et de Ti.

Quant à la résistance à l'usure nous constatons une légère amélioration (1,5 fois) des mélanges AH + MC par rapport à l'acier hypereutectoïde sans addition de carbures.

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Notre étude expérimentale a été consacrée à l'examen de toutes les possibilités d'obtenir des semi-produits ou des produits denses à partir de la poudre de l'acier hypereutectoïde (AH) fortement chargé en silicium et en manganèse.

L'étude bibliographique qui a précédé ce travail, nous a permis d'orienter la recherche expérimentale. Etant donné la spécificité du matériau examiné, nous nous sommes préoccupés en permanence de la mise en évidence des phénomènes agissant au cours de la densification de celui-ci.

Les particules en acier, sélectionnées pour l'étude (fournies par un partenaire industriel) avait une granulométrie comprise entre  $63\mu\text{m}$  et  $160\mu\text{m}$ .

Mise à part leur composition chimique, les propriétés de la poudre ont été déterminées essentiellement par son origine : atomisation à l'eau suivie d'un broyage mécanique.

Nos conclusions sont divisées en trois parties : l'une concerne essentiellement l'acier hypereutectoïde seul ; l'autre concerne les mélanges de l'acier hypereutectoïde avec le fer et le cuivre et enfin la dernière partie est consacrée à l'étude de l'acier hypereutectoïde et de l'acier à coupe rapide 6.5.4 renforcés par l'addition des carbures.

## 1. ACIER HYPEREUTECTOÏDE (AH)

Les particules atomisées puis broyées présentent des cassures fragiles par clivage. La structure est entièrement martensitique. La teneur globale en oxygène est de 0,20 % en poids. La mise en forme directement par compression unilatérale suivie d'un frittage naturel s'avère impossible.

En effet, la compressibilité est très faible même pour un taux de compression très élevé (1000

V 1000 MN/m<sup>2</sup>). La résistance à vert est nulle.



. La compressibilité augmente notablement après le recuit de la poudre sous une atmosphère réductrice et carburante :  $H_2 + 1 \% CH_4$ . C'est ainsi que sa dureté passe de 1260  $HV_{0,3}$  à 300  $HV_{0,3}$  après 3 heures de recuit. En outre, la teneur en carbone reste la même. Les conditions de recuit sont :  $T = 800^\circ C$  et  $t = 2 h$ .

. Le lubrifiant choisi est le stéarate de zinc, dont la teneur optimale est de 0,75 % en poids.

. Les pastilles, de 15 mm de diamètre et de 7 mm de hauteur, obtenues par compression unilatérale ont une densité relative allant de 72 % à 83 % pour des taux de compression appliquée variant de 300  $MN/m^2$  à 1000  $MN/m^2$ .

. L'étude de compressibilité nous a permis de tester plusieurs équations reliant la densité relative du comprimé avec la pression appliquée. Parmi elles, l'équation de HECKEL et celle de KAWAKITA sont bien vérifiées dans le cas de notre poudre AH. Une déformation plastique du comprimé a donc bien lieu dans le domaine des pressions appliquées.

. Les conditions optimales du frittage sont les suivantes :

<i>Température</i>	:	<i>1150°C</i>
<i>Temps</i>	:	<i>2 h</i>
<i>Atmosphère</i>	:	<i><math>H_2 + 1 \% CH_4</math></i>

Dans ces conditions, nous avons obtenu une densité relative de l'ordre de 84 % (la densité du comprimé étant égale à 81 %).

. Le choix des atmosphères contrôlées possibles nous permet de dire que :

- *pour l'hydrogène* : nous avons enregistré une perte très notable de carbone après des traitements de recuit et de frittage.

- *pour l'argon* : il y a une chute légère du taux du carbone.

- *pour le mélange  $H_2 + 1 \% CH_4$*  : la teneur en carbone ne change pratiquement pas au cours des traitements thermiques.

En ce qui concerne la teneur en oxygène, nous avons noté qu'elle n'est pas modifiée lors du recuit et du frittage. Effectivement, la présence de silicium et de manganèse est très

favorable à l'oxydation et ces éléments servent de pièges vis à vis de l'oxygène. En plus les oxydes de silicium et de manganèse sont très stables et il est impossible de les réduire lors du recuit et du frittage sous atmosphère réductrice.

. Le gain de densité relative obtenu lors du frittage est très faible 3 % en moyenne. La porosité résiduelle est très élevée (15 % en moyenne). Les pores internes sont isolés et arrondis et ne semblent pas former de réseau.

. Pour une éprouvette de densité relative 86 %, les propriétés mécaniques sont les suivantes (la teneur en carbone n'est pas modifiée et est égale à 0,9 % en poids) :

<i>Dureté</i>	:	340 HV <sub>5</sub>
<i>Résistance à la flexion</i>	:	940 N/mm <sup>2</sup> .

En ce qui concerne la résistance à la flexion, nous avons constaté que lors des essais, tous les échantillons de différentes densités relatives sont cassés élastiquement (les éprouvettes destinées à cet essai ont subi des traitements thermiques de trempe et de revenu).

. L'étude dilatométrique dans les conditions isothermes nous a montré qu'au début de maintien durant 30 mn, le retrait est relativement important ensuite il diminue et après 4 heures de maintien à 1150°C, le retrait de l'échantillon est de l'ordre de 3 %. Cette étude nous a permis de calculer la valeur "n" de l'équation cinétique de retrait. Elle est égale à 0,44. Cela signifie que le mécanisme prédominant au cours du frittage semble être la diffusion volumique. Nous avons aussi calculé l'énergie d'activation du processus de frittage. Elle est de l'ordre de 42.800 cal/mole. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour la diffusion volumique dans le fer pur. En utilisant les résultats des essais de la dilatométrie isotherme, nous avons testé plusieurs équations de frittage reliant la variation du volume de la porosité avec le temps. Parmi les équations étudiées, celle de FEDORCHENDKO a donné le meilleur résultat. Cela se traduit par des écarts faibles (2,6 %) entre les valeurs calculées et expérimentales.

. La dilatométrie anisotherme nous a montré qu'un gonflement de la pièce a lieu au début de la montée en température. Elle est due à la dilatation et probablement aussi au relâchement des contraintes internes créées lors de la compression. Contrairement au fer pur fritté, le retrait de

l'échantillon d'acier hypereutectoïde commence réellement seulement dans le domaine austénitique à partir d'une température élevée (940°C).

. Le faible retrait de l'échantillon enregistré par l'étude dilatométrique confirme donc la densification très faible lors du frittage des pastilles comprimées. L'étude métallographique de l'éprouvette frittée a montré que malgré la petite valeur du retrait, la pièce est déjà frittée, les pores sont isolés et arrondis. Les échantillons frittés contiennent une grande quantité d'inclusions non-métalliques. Il existe deux types d'inclusions. Les grosses d'une taille de 10 à 20  $\mu\text{m}$  proviennent du silicium, du manganèse, de l'aluminium, du titane, etc.... Les petites inclusions d'une taille de 2 à 3  $\mu\text{m}$  proviennent essentiellement du silicium. Elles se trouvent soit à l'intérieur, soit aux joints de grains. Il semble que ce sont elles qui bloquent la diffusion de la matière lors du frittage. Par conséquent, le retrait de l'échantillon est faible et la cinétique de frittage est fortement diminuée. La présence des inclusions conduit aussi à une baisse de plasticité lors de la compression des poudres.

. Malgré une mauvaise aptitude au frittage naturel, de bons résultats ont été obtenus par forgeage des préformes frittées. Cela se traduit par un bon écoulement plastique et la densification parfaite de l'échantillon ( $d_r \approx 100\%$ ). Les pièces après matriçage ne présentent pas de fissures.

Leurs propriétés mécaniques sont les suivantes :

<i>Résistance à la traction</i>	:	910 N/mm <sup>2</sup>
<i>Allongement</i>	:	6,2 % .

. La compression à chaud (frittage sous charge) directe des poudres (AH) sans recuit préalable a montré qu'à une température relativement basse (950°C) et pour une charge appliquée de 40 N/mm<sup>2</sup>, les éprouvettes sont complètement denses sans fissures. Cette expérience concluante permet d'envisager une éventuelle mise en forme de lingots par compression isostatique à chaud.

## 2. ACIER HYPEREUTECTOÏDE AVEC LE FER ET LE CUIVRE

### 2, 1. Addition du fer

. La compressibilité des mélanges AH + fer augmente sensiblement (87 % de densité relative du comprimé du mélange AH + 50 % Fe pour un taux de compression 800 MN/m<sup>2</sup>).

. L'addition du fer dans AH nous a permis d'obtenir une structure biphasée (ferrite-perlite) bien intéressante. La phase perlitique provenant de particules de l'acier hypereutectoïde durcie par le silicium et le manganèse, est enrobée par la ferrite pure provenant du fer ajouté.

. L'aptitude des mélanges d'aciers hypereutectoïdes avec 25 %, 50 % et 75 % en poids de fer ajouté, vis-à-vis du forgeage est bonne. La densification est complète. Les échantillons forgés ne présentent pas de fissures internes.

. Les propriétés mécaniques sont tout à fait comparables avec les autres nuances déjà étudiées en détail. A titre d'exemple, pour la nuance AH + 25 % Fe :

<i>Résistance à la traction</i>	:	700 N/mm <sup>2</sup>
<i>Allongement</i>	:	8,31 %.

### 2, 2. Addition du cuivre

Nous avons examiné deux compositions de l'acier hypereutectoïde avec le cuivre : 3 % et 10 % Cu. L'ensemble de ces résultats nous a permis de tirer quelques conclusions :

. Pour les deux compositions étudiées, la compressibilité est légèrement augmentée.

. La densité relative des pièces (AH + 3 % Cu) frittées est accrue ( $d_r = 87\%$ ) ~~(~3~~

✓ (~3 % après frittage). En revanche pour la nuance (AH + 10 % Cu), la densité relative de la pièce frittée augmente de ~ 1,5 % par rapport à la pièce comprimée. Cette faible amélioration de la densité relative de l'échantillon fritté traduit probablement l'influence de l'effet de KIRKENDALL qui se manifeste lors du frittage en phase liquide du mélange de l'acier hypereutectoïde avec le cuivre.

. Les propriétés mécaniques des mélanges sont les suivantes (pour les échantillons martelés) :

- Résistance à la traction : 840 N/mm<sup>2</sup> pour AH + 3 % Cu et 870 N/mm<sup>2</sup> pour AH + 10 % Cu,

- **Allongement** : 5,27 % pour AH + 3 % Cu et 3,17 % pour AH + 10 % Cu.

Il est possible de forger les mélanges AH + 3 % et 10 % Cu pour obtenir des pièces denses sans fissures internes.

Nous espérons que la voie du mélange d'acier hypereutectoïde avec le fer et le cuivre ouvrira des perspectives intéressantes (pièces de machine).

### **3 ACIER HYPEREUTECTOÏDE (AH) ET ACIER RAPIDE (6.5.4) AVEC LES CARBURES (WC, VC, TiC)**

En se basant sur les excellents résultats du forgeage des échantillons AH frittés et de la compression directe à chaud des poudres AH, l'étude de martelage à chaud, à l'aide d'une machine à rétreindre, effectuée sur des mélanges l'un d'acier hypereutectoïde (AH) renforcé par des carbures très durs de tungstène, de vanadium et de titane ; l'autre de l'acier rapide (6.5.4) fortement allié avec ces carbures montre que :

#### **3, 1. Mélange AH + MC (WC, VC, TiC)**

. La transformation à chaud par martelage des mélanges (AH + 4 % et 10 % de WC, VC ou TiC) est bonne. Elle donne des barreaux denses sans fissures.

. Avec l'addition de WC ou VC, la structure obtenue est relativement bonne, les carbures ajoutés sont uniformément distribués dans la matrice. La cohésion entre la matrice et les carbures est bonne. Par contre, pour le carbure de titane la structure est mauvaise. La cohésion entre la matrice et les carbures n'est pas bonne. Les pores et les inclusions se regroupent autour des carbures (TiC).

. Par rapport au AH seul, la résistance à la flexion des mélanges AH + carbures est diminuée. Par contre, nous avons noté une légère amélioration des propriétés d'anti-usure (1,5 fois en moyenne).

#### **3, 2. Mélange 6.5.4 + MC (WC, VC, TiC)**

. L'aptitude des mélanges (4 % et 10 % des carbures WC, VC et TiC) avec l'acier rapide (donc nettement plus allié que AH), vis-à-vis du martelage à chaud est aussi bonne sauf pour

les mélanges avec additions du carbure de titane. Dans les cas d'addition de WC et VC, la structure est bonne sans fissures internes. Les carbures ajoutés sont uniformément distribués dans la matrice. La cohésion entre les carbures ajoutés et la matrice est bonne. Nous avons noté une coalescence partielle du VC. Dans le cas d'addition du TiC, nous avons trouvé des fissures internes le long du réseau des carbures TiC ajoutés.

- . La dureté des éprouvettes 6.5.4 + MC après des traitements thermiques de revenu est de 2 à 3 points HRC supérieure par rapport à l'acier 6.5.4 seul.

- . La résistance à la flexion est sensiblement diminuée avec l'addition des carbures.

- . La propriété d'anti - usure est notablement augmentée ( 5 fois pour la nuance 6.5.4 + 4 % VC).

Les perspectives pour la suite de cette étude peuvent être les suivantes :

- . Amélioration de la qualité des poudres d'acier hypereutectoïde AH (réduire au minimum) la teneur des inclusions.

- . Etude plus approfondie sur l'influence de la nature et de la teneur des éléments d'additions et des inclusions non-métalliques seuls ou ensemble sur la cinétique du frittage.

- . Choix définitif d'une atmosphère contrôlée plus acceptable dans les conditions industrielles (par exemple : amoniac dissocié etc...).

- . Mise en forme par compression isostatique à chaud (voir la densification complète).

- . Compléter les essais mécaniques sur diverses compositions frittées ou frittées-forgées par exemple par essai de fatigue ou de fluage...

- . En ce qui concerne le frittage en présence d'une phase liquide, nous avons signalé que l'addition de 10 % en poids du cuivre ne conduit qu'à une faible amélioration de la densité relative de l'échantillon fritté (probablement, à cause de l'effet de KIRKENDALL). Il serait intéressant d'étudier des mélanges (AH + Cu) à des teneurs en Cu intermédiaires entre 3 % et 10 % ou des mélanges de teneur en Cu supérieure à 10 %.

. Nous avons noté qu'une structure biphasée (ferrite-perlite) a été obtenue à partir des mélanges AH + fer. Il serait intéressant de voir si des traitements thermiques (de trempe et de revenu par exemple) influence sa structure et ses propriétés mécaniques.

. Les mélanges d'acier hypereutectoïde AH ou d'acier encore plus chargé en éléments d'addition (acier rapide 6.5.4) avec les carbures WC, VC et TiC (jusqu'à 10 % en poids) fournissent des résultats très encourageants (augmentation sensible de la propriété d'anti-usure). Il faudrait voir s'il existe des limites aux possibilités des transformations à chaud (matriçage ou martelage) et quelles sont les propriétés mécaniques des mélanges de AH et d'acier rapide (6.5.4) avec des carbures WC, VC, TiC en teneur supérieure à 10 %.

. On pourrait aussi étudier les mélanges d'acier hypereutectoïde AH et d'acier rapide 6.5.4 avec des combinaisons de deux ou trois carbures pour voir leur action combinée sur les structures et les propriétés mécaniques. Par ailleurs des additions d'autres carbures (par exemple NbC, TaC etc...) pourraient fournir des résultats intéressants.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. MEYER  
Technique de l'ingénieur, 7, M541, 1969.
- [2] W.D. JONES  
Fundamental principles of powder metallurgy, 1960, 213.
- [3] N. DOMBROWSKI and R.P. FRASER  
Phil. Trans. Roy. Soc. London 247A (1954), 101.
- [4] N. DOMBROWSKI and W.R. JOHNS  
Chem. Engg. Sci. 18 (1963), 203.
- [5] G.H. JOHNSTON and J.B. SEE  
Process Engg. Pyromet (M.J. Jones Ed), Inst. Min. Met. London (1974).
- [6] J.B. SEE and G.H. JOHNSTON  
Powd. Tech. 21, (1978), 119.
- [7] C. ORR  
Jr. Particulate Tech. Mac Millan Co., New-York 1966.
- [8] G.D. GORDON  
J. Appl. Phys. 30, (1959), 1759.
- [9] Yu. I. NAIDA  
Sov. Powder Met. & Met. Ceram. 10, (1971), 21.
- [10] O.S. NICHIPORENKO  
Ibid 13, (1974), 433.
- [11] W.R. LANE  
Ind. Eng. Chem. 43, (1951), 1312.
- [12] K. TAMURA and T. TADETA  
Trans. Nat. Res. Inst. Metals (Japan), 7, (1965).
- [13] K. TAMURA and S. VANIKAWA  
J. Japan Soc. Powder Met. 15, (1968), 36.
- [14] S. SMALL and T.J. BRUCE  
Int. J. Powder Met. 4, (1968), 7.
- [15] H. LUBANSKA  
J. Metals 22, (1970), 45.
- [16] K. TAMURA  
Trans. N.R.I. for metal 5, (1963)



- [17] J. S. THOMPSON  
J. Inst. Met. 74, (1948), 101.
- [18] H. CLARE and A. RADCLIFFE  
J. Inst. Fuels 27, (1954), 510.
- [19] K. P. RAO and S. P. MEHROTRA  
Int. Proc. Met. Conf. at Washington, D.C. (1980).
- [20] M. EUDIER  
Matériaux et techniques, octobre-novembre 1984.
- [21] G. BOCKSTIEGEL  
Modern developments in powder metallurgy, Ed. H. Hausner, Vol. 1, Plenum press. New-York 1966.
- [22] WALKER  
"The compressibility of powder" Trans. Faraday Soc. 19, (1923), 83.
- [23] M. Yu. BALSIN  
"Theory of compacting" Vestn. Metalloprom. 2, (1938), 124 - 137.
- [24] M. Yu. BALSIN  
Poroshk. Met. (Moscow), (1948).
- [25] I. SHAPIRO and M. KOLTHOFF  
J. Phys. Colloid. chem. 51, (1947), 483 - 493.
- [26] K. KONOPICKY  
Radex.Rundschau, (1948), 141 - 148.
- [ 27] R. W. HECKEL  
Trans. Metal. Soc. AIME, 221 (1961), 671 - 675 and 1001 - 1008.
- [28] C. BALLHAUSEN  
Arch. Eisenhüttenwesen, 22, (1951), 185 - 196.
- [29] A. N. NICOLAEV  
Poroshk. Met. 9 (3), (1962) 3 - 9.
- [30] A. R. COOPER and L.E. EATON  
J. Am. Ceram. Soc. 45, (1962), 97 - 101.
- [31] I. SHAPIRO  
Tech. Doc. Rept. N° ASDTDR - 63-147, U.S. Departement of Commerce, (1963).
- [32] K. J. KAWAKITA  
J. Japan Soc. Powder Met. 10, (1963), 236.
- [33] J. L. BRACKPOOL  
University of technology Loughborough, M. Tech. Thesis, (1970).
- [34] J. P. JERNOT et J. L. CHERMANT  
Mémoires scientifiques, Rev. Métal. 581 (octobre 1979).
- [35] J. S. HIRSCHORN  
"Introduction to Powder Metallurgy" APMI, New-York, (1969).

- [36] J. R. MEYER  
Métallurgie des poudres, cours présentés à ENSEE, Grenoble, (1971).
- [37] P. J. JAMES  
Powder Met. Int. 4, (1982), 82.
- [38] R. W. HECKEL  
Trans. Met. Soc. AIME, vol. 221, (august 1961), 675.
- [39] G. F. HÜTIG  
Kolloid Z., 97 (1941), 281 ; 98 (1942), 263.
- [40] G. F. HÜTIG  
Arch. Metallkunde, 2, (1948), 93.
- [41] G. F. HÜTIG and KIEFFER  
Angew. chem. 64, (1952), 41.
- [42] M. Yu. BALSHIN  
Vestnik Metalloprom., 16, 17, (1936), 87.
- [43] W. DAWIHL  
Stahl u. Eisen. 61, (1941), 909.
- [44] J. A. HEDVALL  
Arch. Metallkunde 1, (1947), 296.
- [45] J. FRENKEL  
J. physics (URSS) 9, (1945), 385.
- [46] Y. E. GEGUZIN  
Doklady Akad. Nauk URSS (1953) 92, 45.
- [47] G. C. KUCZYNSKI and I. ZAPLATYNSKI  
J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956), 349.
- [48] F. V. LENEL  
Modern developments in Powder metallurgy, Ed. H. Hausner, vol. 4 (1971), 199  
Plenum Press, New-York.
- [49] W. D. KINGERY and M. BERG  
J. Appl. Phys., 26, (1955), 1205.
- [50] B. Y. PINES  
Uspekfiz. Nauk, 52, (1954), 501.
- [51] G. C. KUCZYNSKI  
Trans. AIME, 185, (1949), 169.
- [52] C. HERRING  
J. Appl. Phys. 21, (1950), 301.
- [53] G. C. KUCZYNSKI  
"Powder metallurgy" (edited by W. Leszynski), 1961, New-York and London  
(Interscience publishers).
- [54] J. ROCKLAND  
Acta Met. 14, (1966), 1273.

- [55] N. CABRERA  
Trans. AIME, 188, (1950), 667.
- [56] P. SCHWED  
Trans. AIME, 191 (1951), 245.
- [57] D. L. JOHNSON  
J. Appl. Phys. 1, (1969), 40.
- [58] G. CIZERON et al.  
"Séminaire de chimie de l'état solide, t. 8, Ed. J. P. Suchet, 1974.
- [59] M. F. ASHBY  
Acta Met. vol. 22 (march 1974).
- [60] A. S. HELLE et al.  
Acta Met. vol. 33, N° 12 (1985), 2163 - 2174.
- [61] F. THÜMLER and W. THOMMA  
Met. rev. 12, N° 115, (1967), 69.
- [62] F. V. LENEL  
Trans. AIME, 175, (1948), 1051.
- [63] H. S. CANNON and F. V. LENEL  
Plansee Proced. (1953), 106.
- [64] J. GURLAND and J. T. NORTON  
Trans. AIME, 194, (1952), 1051.
- [65] W. D. KINGERY  
"Kinetics of high temperature process", (1959) 187, New-York and London  
(John Wiley).
- [66] W. D. KINGERY  
J. Appl. phys. 30, (1959), 301.
- [67] W. D. KINGERY et al.  
J. Amer. Ceram. Soc. 44, (1961), 29.
- [68] Yu. V. NAIDICH et al.  
Int. J. Powder Met. 1, (1965), 41.
- [69] Yu. V. NAIDICH et al.  
Soviet powder Met. 2, (1965), 129.
- [70] J. S. HIRSCHORN  
Introduction to powder metallurgy, APMI, New-York, (1969).
- [71] J. D. Mc CLELLAND  
"Powder metallurgy" (Edited by W. Leszynski), (1961) 157, New-York and  
London.
- [72] J. D. Mc CLELLAND and E.H. ZEHMS  
J. Amer. Ceram. Soc. 46, (1963), 77.
- [73] G. BOCKSTIEGEL  
"A study of the work of compaction in Powder metallurgy", Powder Met. Int.  
vol. 3 1, (1971).

- [74] G. T. BROWN, J. A. STEED  
Powder metallurgy 17 (33), (1974), 157 - 177.
- [75] W. J. HUPPMANN  
Int. Metals reviews, (1978) N° 5, 209.
- [76] O. JACURA  
Comportement à l'usure des aciers rapides. Influence des traitements thermiques et thermomécaniques, 1976, Jour. C.P.T.
- [77] L. COLOMBIER  
Les aciers à outils et leur traitement thermique, PYC. EDITION, 1971.
- [78] A. CYUNCZYK  
Powder Met. Int. 4, (1979), 162.
- [79] G. ZAPF  
Matériaux et techniques. Numéro hors série, 1975.
- [80] R.M. GERMAN  
Powder metal science, Metal powder Industry Federation, Princeton, N. J., 1984.
- [81] F. V. LENEL  
Powder metallurgy, Metal powder Industry Federation, Princeton, N. J., 1980.
- [82] R. HECKEL  
Prog. Powder Metall., vol. 35, (1979).
- [83] A. DOMSA et al.  
Modern developments in powder metallurgy, Ed. H; Hausner, Vol. 1, 1966.
- [84] V. A. IVENSEN  
Zh. Tekh. Fiz. 17, (11) : 1301 (1947).
- [85] V. A. IVENSEN  
"Densification of metal powder during sintering". Consultants bureau, New-York - London, 1973.
- [86] J. K. MACKENZIE and R. SHUTLEWORTH  
Proc. Roy. Soc. 62 : 833 (1949).
- [87] V. V. SKOROKHOD  
Porosh. Met. 2, (1961), 14.
- [88] Ya. I. FRENKEL  
Zh. Eksperim. Tekh. Fiz, 16 : 29 (1946).
- [89] M. Yu. BALSIN  
Powder Met. Metallurgizdat (1948).
- [90] R. A. ANDRIEVSKI and I. M. FEDORCHENKO  
Probleme of powder Met. and Strength of metals, Izd. AN Ukr SSR, Kiev, 6, (1958), 19.
- [91] S. MÄKIPIRTTI  
Acta polytechnica Scand., 265 (10) : 1 (1959).

- [92] M. TIKKANEN  
Planseeber. pulvemetallurgie 11 (2), (1963).
- [93] B. Ya. PINES  
Usp. Fiz. Nauk, 52, (1954), 501.
- [94] B. Ya. PINES  
Zh. Tekh. Fiz. 23, (1953), 2077.
- [95] F. THÜMLER, W. THOMMA  
Z. Metallkunde, 60, (1969), 546.
- [96] H. AKSAS  
Thèse docteur d'Etat, Grenoble 1981.
- [97] L. LEVIN et al.  
Powder Met. Int., vol. 12, 1, (1980).
- [98] F. S. BUFFINGTON et al.  
"Self-diffusion in Iron" Acta Met. 9 (1961), 430 - 434.
- [99] D. GRAHAM et al.  
"Self-diffusion in Iron" Phil. Mag. 8, (1963), 1581 - 1585.
- [100] H. W. MEAD et al.  
"Self-diffusion of iron in austenite", J. Metals 8, (1956), 1336 - 1339.
- [101] G. BOCKSTIEGEL  
4e symposium européen de métallurgie des poudres, Grenoble 13 - 14 - 15 Mai 1975.
- [102] G. T. BROWN  
Matériaux et techniques, Numéro hors série, (1975), 96.
- [103] Metals handbook, Vol. 7, Powder Metallurgy (1984), 467.
- [104] F. BADIA et al.  
Modern developments in Powder metallurgy, Ed. H. Hausner, Vol. 7, (1974), 255.
- [105] R. V. SARA  
J. Amer. Ceram. Soc. 48, (1965), 251.
- [106] G. BOCKSTIEGEL  
Metallurgia, (1962), 3 (4), 67.
- [107] N. DAUTZENBERG  
Arch. Eisenhüttenwes, (1970) 41, 1005.
- [108] D. BERNER et al.  
Modern developments in powder metallurgy, Vol. 6, (1974), 237, Princeton, NJ, Metal powder industries federation.
- [109] W. A. KAYSSER et al.  
Powder Met. (1980), 86 - 91.
- [110] E. PELZEL  
Metal, 2, (1955), 565.

- [111] R. LEVEQUE et al.  
Colloque international sur les aciers à coupe rapide, Saint-ETienne 6 et 7 novembre 1975.
- [112] R. MEYER  
Aciers spéciaux, 43, (septembre 1978).
- [113] H. AKSAS et A. KOBYLANSKI  
(à publier)
- [114] A.R. KIEFFER et al.  
Modern developments in powder metallurgy, Ed. H. Hausner, Vol. 8, (1974), 519.
- [115] F. GRAHAM WILSON and P. W. JACKSON  
Powder Met., Vol. 16, 32, (1973).
- [116] J. BOCUZE et Cie S. A.  
Ferro-TiC, le carbure self-service.
- [117] T. NAKAGAWA et al.  
Modern developments in powder metallurgy, Ed. H. Hausner, Vol. 7, (1974), 203.
- [118] A. KOBYLANSKI  
Théorie du frittage, cours présenté à ENSM, St-Etienne, 1975 - 1976.
- [119] Acier de Champagnol, catalogue d'aciers rapides.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE**

---

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,  
VU les rapports de présentation de MM. BIENVENU et KOBYLANSKI

Monsieur VU CHAT Phac

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention  
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Métallurgie

Fait à Saint-Etienne, le 20 novembre 1986

Le Directeur de l'EMSE,







