

**CARACTERISATION D'UN CARBURE CEMENTE CONTENANT 11% EN MASSE DE
COBALT ELABORE PAR COMPRESSION ISOSTATIQUE A CHAUD
ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA GAINEN EN ACIER AVEC LE
COMPOSANT WC**

Hassiba RABOUHI^a, Smaïl BOUDRAHEM^b, Abdelkrim Khireddine^c

^a Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, Route de Targa Ouzemmour, 06000 Bejaia, Algérie

^b LTMGP, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Route de Targa Ouzemmour, 06000 Bejaia, Algérie

^c Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Route de Targa Ouzemmour, 06000 Bejaia, Algérie

Abstract - Characterization of cemented carbide containing 11% mass cobalt elaborated by hot isostatic pressing : A study of the reactivity of the steel container with the component WC.

Hot isostatic pressing (HIP) is known to be a process which permits to elaborate totally dense cemented carbide with perfect homogenous structure. It also offers the possibility to totally consolidate the powders mixtures WC-Co without reaching the fusion temperature of the binding cobalt. The HIP process was used in this work to produce three cemented carbide simples with 11% mass cobalt. The temperatures of treatment are 1350°C to 1400°C. The pressure of HIP cycle used is 1950 Bars. The conditioning of powders mixtures of tungsten carbide and cobalt is realized in a titanium and mild steel containers. The densification by hot isostatic pressing induces a specific microstructure which is different of that observed in tungsten carbides elaborate by sintering. This change allows an improvement in the hardness of the products elaborated by the HIP process. It is noted that the improvement in mechanical properties is weakened by the use of steel container to encapsulate the powder mixtures of tungsten carbide and cobalt.

Résumé - Caractérisation d'un carbure cimenté contenant 11% en masse de cobalt élaboré par compression isostatique à chaud : Etude de la réactivité de la gaine en acier avec le composant WC.

La compression isostatique à chaud (CIC) est un puissant procédé qui permet d'élaborer des carbures cimentés totalement denses avec des microstructures parfaitement homogènes. Il permet aussi de densifier les mélanges des poudres de base sans atteindre la température de fusion du liant. Le procédé CIC a été mis en œuvre dans ce travail pour élaborer trois échantillons de carbure cimentés contenant 11% en masse de cobalt. Les températures de traitement sont de 1350°C à 1400°C. La pression du cycle CIC utilisé est de 1950 Bars. Le conditionnement des mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt est réalisé dans des conteneurs en titane et en acier doux. La densification par CIC conduit à l'obtention d'une microstructure spécifique qui est différente de celle observée dans les carbures cimentés élaborés par frittage simple. Le carbure cimenté obtenu est caractérisé par une micro dureté très élevée. On note que l'amélioration des propriétés mécaniques est atténuée par l'utilisation d'un conteneur en acier doux pour encapsuler les mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt.

Tirés à-part : Hassiba Rabouhi, Dpt. de physique, FSE, Université de Bejaia, Algérie.

1. INTRODUCTION

Le frittage avec phase liquide (Liquid Phase Sintering) est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de mélanges de poudres ayant au moins deux composants : l'un d'eux doit fondre à la température de frittage pour constituer une phase liquide qui assure la densification du mélange après refroidissement. La fraction volumique du liquide est choisie à la fois en fonction des effets du liquide sur la densification et en fonction des propriétés mécaniques que l'on souhaite conférer au matériau [1]. Dans le cas des carbures cémentés par exemple, on ne peut promouvoir leur densification complète par frittage conventionnel que si on introduit une quantité suffisante de cobalt dans le mélange des poudres de base. Dans le cas contraire, le frittage conventionnel peut conduire à un blocage mécanique. Les ponts liquides qui se forment à la température de frittage peuvent diffuser par capillarité vers les zones sans liquide en laissant derrière eux des amas de particules solides en contact et des cavités poreuses [2]. Seule l'application simultanée d'une pression externe permettra de vaincre la forte énergie mécanique résultant de ces contacts. En effet la contrainte effective qui représente la force par unité de surface de contact peut être très élevée au niveau des interfaces solide-solide et solide-liquide. Elle provoque une désintégration des poches de phase liquide et un écoulement plastique dans les zones solide-solide. Ces phénomènes engendrent une homogénéisation du liquide dans la phase solide et permet l'obtention d'un matériau totalement dense [3-4].

L'élaboration de carbures cémentés performants à faible teneur en cobalt nécessite l'utilisation d'un procédé de densification beaucoup plus puissant que le frittage conventionnel. Nous avons utilisé le procédé de compression isostatique à chaud pour fabriquer un carbure cémenté contenant 11% en masse de cobalt préalablement encapsulé dans des conteneurs en titane et en acier doux. L'objectif recherché est l'obtention d'un matériau totalement dense avec des propriétés mécaniques améliorées. En effet, la CIC est connue pour être un procédé qui permet d'élaborer des matériaux composites avec des structures parfaitement homogènes [5]. Une étude de la réactivité de la gaine en acier avec les constituants WC et Co sous les effets simultanés de la pression et de la température est réalisée.

2. METHODES EXPERIMENTALES

Les poudres de carbure de tungstène et de cobalt utilisées pour élaborer le carbure étudié ont été préparées dans le laboratoire de l'unité industrielle ERIS de Batna (Algérie).

Dans une première étape, on procède à la réduction par l'hydrogène du trioxyde de tungstène et du dioxyde de cobalt pour obtenir des poudres de W et de Co. La poudre de tungstène obtenue est mélangée avec du noir de carbone dans des proportions stœchiométriques et sa carburation est réalisée à 1450°C dans un four tubulaire en graphite sous un flux continu d'hydrogène. Les conditions expérimentales utilisées ont permis de produire une poudre de WC avec un pourcentage massique de carbone très proche de la concentration appropriée qui est de l'ordre de 5.5%.

Le mélange des deux poudres dans des proportions massiques de 89% en WC et 11% en Co est réalisé par broyage humide pour optimiser son homogénéisation. La qualité du mélange des poudres est contrôlée par la détermination des fractions massiques de carbone et de cobalt. Les valeurs obtenues qui sont respectivement de 5.3 et 11.2% montrent que les opérations de carburation et de mélange des composants sont parfaitement maîtrisées.

La densification par CIC est réalisée après conditionnement du mélange des poudres dans des conteneurs scellés sous vide par bombardement électronique. Le vide créé entre les grains de poudre permet d'assurer une densification totale du comprimé sous les effets combinés de la température et de la pression appliquée. Les conteneurs sont choisis de telle sorte à éviter toute réaction des composants des poudres avec le matériau de la gaine. Dans un premier temps nous

avons utilisé des conteneurs en acier, par la suite nous avons opté pour des conteneurs en titane dont la réactivité avec les composants des poudres semble très faible.

Les essais CIC sont réalisés à l'aide d'une presse de type HIP 6 du laboratoire de métallurgie physique de Poitiers (France). Le déroulement du cycle de traitement CIC est régi par des programmes de pression et de température préalablement chargés dans deux automates programmables. Le cycle de compression isostatique à chaud utilisé pour élaborer le carbure cémenté étudié est représenté par les graphes de pression et de température de la *figure 1*. L'essai de densification est réalisé à une température de 1350 à 1400°C inférieure à la température usuelle du frittage simple qui est de l'ordre de 1450°C. L'objectif recherché est de limiter les effets des phénomènes chimiques et diffusionnels qui apparaissent entre les constituants pendant l'opération de densification [6].

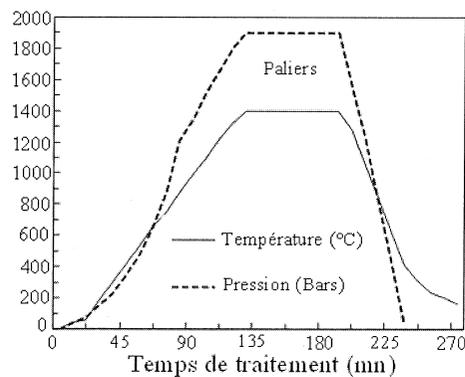


Figure 1. Cycle de traitement de compression isostatique à chaud.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

L'étude par diffraction des rayons X est réalisée sur des zones situées au centre et à l'interface poudre-conteneur en acier, dans l'échantillon traité à 1350°C. L'échantillon traité à 1400°C présente une gaine totalement fondue. Sous l'effet de la température, une réaction s'est opérée entre la gaine et les composants WC et Co de la poudre.

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée respectivement sur deux types de diffractomètres :

- Un diffractomètre de type XRG 3000 avec une tension de 30 KV. La longueur d'onde utilisée est la raie K_{α} du chrome $\lambda_{Cr} = 2.2897 \text{ \AA}$.
- Un diffractomètre de type Siemens D5005 avec une tension de 40 KV. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$.

Les spectres de raies obtenus, sont présentés aux *figures 2 et 3* correspondent aux mélanges de poudres de carbure de tungstène et de cobalt contenant 11% en masse de cobalt réalisé dans des conteneurs en titane et en acier doux

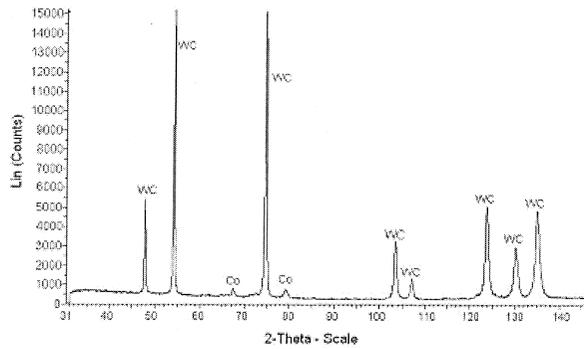


Figure 2. Spectre de diffraction X de l'échantillon obtenu par CIC avec conteneur en titane. (Diffractomètre de type XRG 3000).

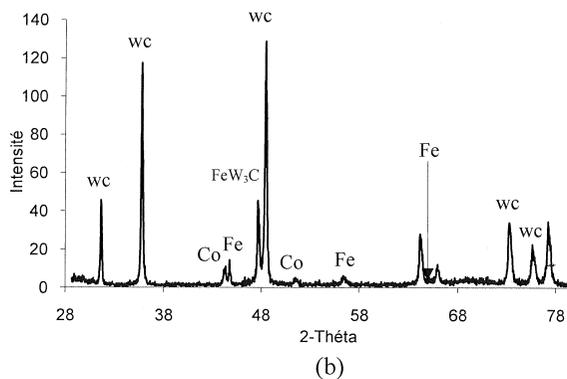
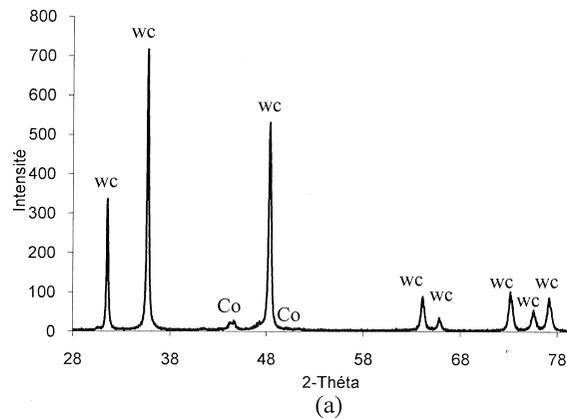


Figure 3. Spectre de diffraction X de l'échantillon obtenu par CIC avec conteneur en acier. (Diffractomètre de type Siemens D5005).

a) centre de l'échantillon b) zone proche de l'interface gaine-comprimé.

Les résultats de l'analyse montrent que le carbure cémenté avec la gaine en titane est constitué uniquement des phases dures de WC et liante de Co comme le montre le spectre de diffraction de la *figure 2*. Par contre le spectre de diffraction de l'échantillon avec la gaine en acier, présente des raies de fer et de FeW_3C qui mettent en évidence une réactivité de la gaine avec les composants de WC. Ce phénomène conduit à une diminution en volume de la phase dure de carbure de tungstène. Il en résulte une altération des propriétés mécaniques des zones situées près de l'interface de l'échantillon élaboré.

L'échantillon WC-11%Co élaboré par C.I.C à 1400°C présente un aspect qui montre que la gaine a complètement fondue durant l'opération de densification. La fusion de la gaine en acier a provoqué un affaissement de l'échantillon dont la forme initiale est cylindrique. L'écoulement du liquide de la partie supérieure vers la partie inférieure a conduit à un élargissement de la base de l'échantillon.

Une analyse globale par diffraction des rayons X a été alors réalisée (*figure 4*) :

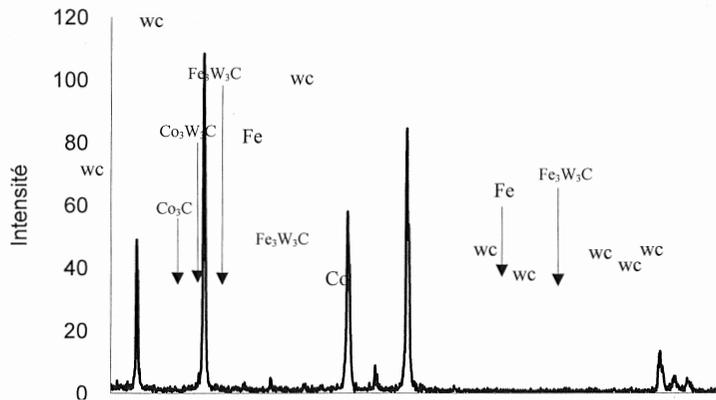


Figure 4. Spectre de diffraction X enregistré au centre de l'échantillon obtenu par CIC à 1400°C avec un conteneur en acier. (Diffractomètre de type Siemens D5005).

La présence de carbures mixtes de types FeW_3C dans les zones situées près de l'interface conteneur en acier-comprimé s'explique par une dissolution très importante de la phase solide de WC dans le fer liquide et la phase liante. L'utilisation d'un conteneur en acier doux semble donc être à l'origine du phénomène de décarburation observé dans l'échantillon.

Pendant la montée en température et en pression, une diffusion des composants se produit entre les grains de WC et la gaine du conteneur. Des zones d'inter-diffusion se développent au niveau des contacts entre les grains de cobalt et de carbure de tungstène avant que la température de l'eutectique $T_e=1320^\circ\text{C}$ ne soit atteinte. Les zones dont la composition de l'eutectique est atteinte, commencent alors à fondre à la température de l'eutectique. Certaines zones de la gaine atteignent probablement une composition critique et vont fondre à la température de traitement. Le tungstène et le carbone libérés diffusent alors facilement dans le liquide et s'associe avec le fer pour donner naissance aux carbures mixtes de types FeW_3C pendant l'étape de refroidissement.

Les observations en microscopie électronique à balayage, effectuées en mode électrons rétrodiffusés, ont permis d'obtenir des informations concernant les phases en présence dans les deux types d'échantillons élaborés. La micrographie de la *figure 5* représente l'aspect de la structure observée dans l'échantillon élaboré par C.I.C. On observe une phase du liant cobalt fermée et

finement dispersée dans la phase dure de WC. Les grains de carbure de tungstène sont difficiles à distinguer. Ce phénomène est probablement dû aux mécanismes de frittage sous pression tels que la déformation plastique, le fluage et les mécanismes de transport de matière qui provoquent le soudage par brasage-diffusion des grains de WC en contact ou séparés par des films minces de cobalt. Les observations au microscope ont permis de mettre en évidence une répartition non homogène des deux phases de WC et Co au voisinage de l'interface gaine en acier-comprimé.

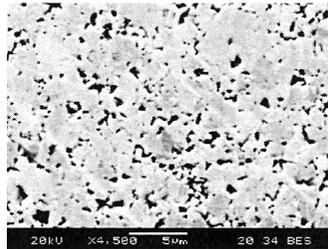


Figure 5. Microstructure observée au centre de l'échantillon densifié par CIC.

Une analyse par dispersion d'énergie est réalisée de manière complémentaire sur l'échantillon avec la gaine en acier. Les résultats obtenus sont présentés à la *figure 6* sous forme de cartographies qui mettent en évidence la répartition géographique des éléments carbone, oxygène, fer, tungstène et cobalt.

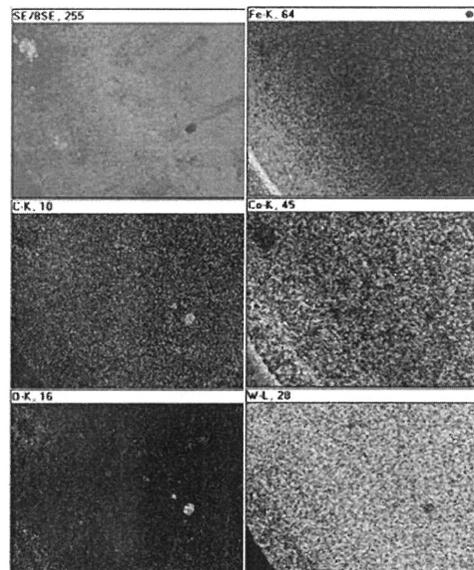


Figure 6. Cartographies mettant en évidence la diffusion du fer dans l'échantillon avec la gaine en acier.

L'exploitation de ces résultats montre un phénomène de diffusion à l'interface, des éléments chimiques du WC-Co dans la gaine en acier et réciproquement.

Dans une zone proche de l'interface gaine- comprimé on observe que la zone adjacente à la gaine est très riche en fer. L'interaction du conteneur en acier avec les composants de la poudre de base est très intense. Cette interaction se traduit par une diffusion du fer à l'interface, il en résulte une dissolution plus intense de WC qui donne lieu à la formation de carbures mixtes à base de fer et de tungstène. Ces derniers sont généralement indésirables car ils augmentent fortement la fragilité des carbures cémentés.

En effet, les travaux de Giménez et al [7] montrent que lors d'un maintien en contact permanent pendant une heure, d'un échantillon de carbure de tungstène WC-Co et d'un échantillon en acier sous une pression et une température fixées, que le cobalt diffuse dans l'acier. Cette diffusion est observable pour les trois cas de températures considérées (900, 1100, 1300°C), alors que la diffusion du tungstène (W) dans le fer n'est observable qu'à 1100°C et 1300°C. En revanche les auteurs indiquent que la diffusion du fer dans le carbure de tungstène fritté n'est identifiable qu'à 1300°C. Cette diffusion peut fragiliser la matrice du carbure fritté WC-Co.

Des essais de microduretés ont été réalisés sur les deux types d'échantillons. Les tests ont été réalisés à l'aide d'une charge de 500grs appliquée pendant 15s.

La dureté moyenne a été évaluée à partir d'une dizaine de points effectués le long de segment de droite qui relie le bord au centre de l'échantillon. On note que les filiations de microdureté ont été prises loin de la périphérie dans le cas de l'échantillon avec la gaine en acier, afin d'éviter les zones affectées par la réactivité de la gaine avec les composants des poudres.

L'ensemble des résultats relatifs aux essais réalisés est présenté dans le *tableau 1*.

Tableau I. Micro duretés des deux types d'alliages élaborés

Echantillons	Micro dureté (HV 0.5) des échantillons élaborés par C.I.C
WC-11%Co (gaine en titane)	1426 ± 23.5
WC-11%Co (gaine en acier)	1311 ± 24.5

L'analyse des résultats obtenus montre que la micro dureté moyenne correspondant à l'échantillon avec la gaine en titane est nettement supérieure à celle de l'échantillon similaire avec la gaine en acier. L'amélioration de la microdureté est certainement due à l'utilisation d'un conteneur en titane pour encapsuler les mélanges de poudre de carbure de tungstène et de cobalt. On note que la réactivité des conteneurs en titane avec les composants des poudres semble très faible.

Pour évaluer les degrés d'influence du conteneur en acier sur les propriétés mécaniques de l'échantillon, nous avons réalisé des filiations de micro duretés Vickers sous une charge de 500 grammes depuis l'interface gaine-comprimé jusqu'au centre de l'échantillon (*figure. 7*). On relève que la largeur de la zone affectée par la diffusion du fer dans l'échantillon est de l'ordre de 400 µm pour une chute de dureté de 189HV.

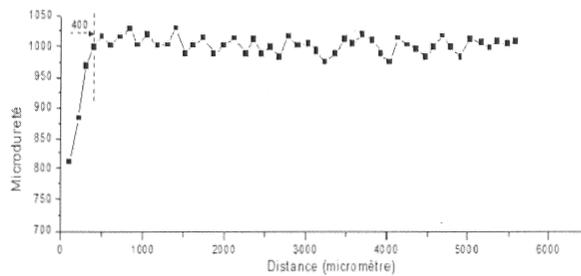


Figure 7. Evolution de la micro dureté de l'échantillon de l'interface jusqu'au centre de l'échantillon

A la température de traitement, le fer fond et se comporte comme le liant cobalt. Ce phénomène engendre une augmentation en volume de la phase liante qui est à l'origine de la diminution de la micro dureté relevée dans l'échantillon avec la gaine en acier. L'ensemble des résultats montre que la gaine doit être sans forte réactivité avec les constituants de la poudre utilisée. On note que l'échantillon avec la gaine en titane présente des propriétés améliorées.

Les observations en microscopie électronique des lames minces ont permis de décrire la morphologie des grains de WC et de cobalt. Les observations ont été effectuées en utilisant un microscope à haute résolution équipé d'un filtre Ω en énergie dans la colonne ainsi que d'un détecteur STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark-Field). Les lames minces ont été préparées par polissage mécanique suivi d'une opération très délicate de cuvetage avant de procéder à leur amincissement final par bombardement ionique. Les observations effectuées montrent une coexistence de grains de formes et de tailles variables sur une même plage où les particules de WC ne sont pas différenciables de celles de cobalt. L'ambiguïté sur l'identification des grains a été levée en utilisant la technique d'analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy). Les résultats de l'analyse d'une zone mince de l'échantillon étudié sont portés sur la micrographie de la *figure 8* où tous les grains sont identifiés.

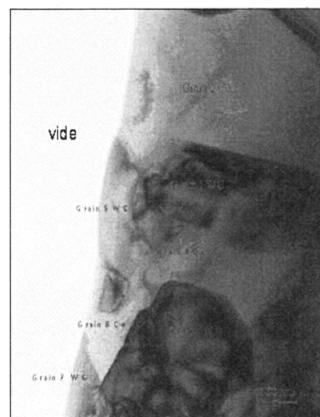


Figure 8. Identification des grains de WC et de Cobalt.

On remarque que le cobalt joue bien le rôle de liant puisqu'il s'insère parfaitement entre les grains de WC pour former un composite dense et probablement très tenace. La densification s'est opérée sans grossissement des grains de WC (mûrissement d'Oswald). Ce phénomène est souvent observé dans les structures des carbures cémentés obtenus par frittage simple [8].

L'étude en haute résolution des interfaces WC-Co et WC-WC est réalisée sur un point triple situé entre deux grains de WC et une particule de cobalt. On constate que les trois grains sont facetés et que les interfaces WC-Co sont parfaitement planes. La configuration générale du point triple observé est illustrée par la micrographie de la *figure 9*. Elle fait apparaître un joint de grain de WC et deux interfaces WC-Co de faible épaisseur.

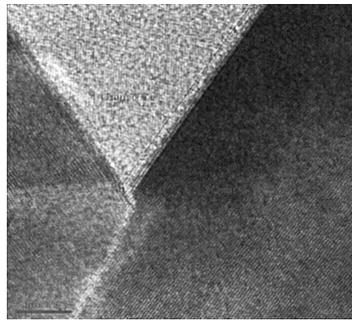


Figure 9. Image haute résolution d'un point triple: Les deux grains de WC sont séparés par un film mince de cobalt.

Les interfaces WC-Co ont été étudiées séparément en haute résolution et par nano diffraction. Les images obtenues ainsi que les clichés de diffraction qui leur sont associés sont présentés à la *figure 10*.

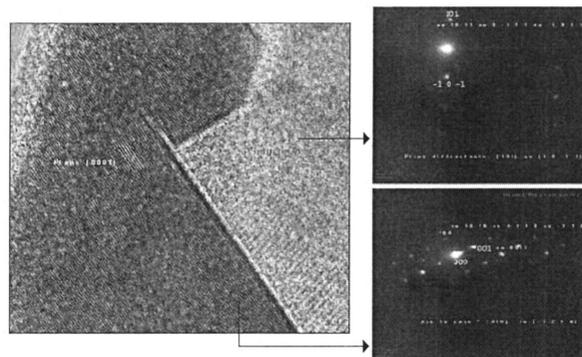


Figure 10. Image haute résolution des grains de Co et de WC montrant les plans (0001) dans WC: Nanodiffractions dans le grain de WC selon l'axe de zone $[-1\ 2\ 1\ 0]$ et dans le grain de Cobalt.

On remarque que les interfaces WC-Co sont parallèles aux plans cristallographiques simples du réseau de WC. Cette configuration laisse supposer qu'une précipitation du WC dissout dans la phase liante, se produit lors de l'étape de refroidissement sur les plans prismatiques de WC. Les

interfaces WC-WC apparaissent riches en cobalt et se présentent sous forme de films minces qui assurent la cohésion entre les grains de la phase dure de WC.

4. CONCLUSION

Le frittage conventionnel avec formation de phase liquide de cobalt reste le processus le plus souvent utilisé pour l'élaboration de carbures cémentés WC-Co. Cependant, les produits obtenus ne sont pas toujours très denses et très homogènes. Les hétérogénéités des composants et des porosités sont accentuées quand la quantité de la phase liante est insuffisante. Il en résulte une limitation et une dispersion des caractéristiques mécaniques des produits ainsi obtenus.

Nous avons cherché, dans le cadre de ce travail, à optimiser les propriétés mécaniques des carbures cémentés à faible teneur en cobalt en procédant à la densification des mélanges de poudres de base par compression isostatique à chaud, et par le choix du matériau du conteneur pour encapsuler les mélanges des poudres de carbure de tungstène et de cobalt.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont permis de mettre en évidence une microstructure très homogène. L'analyse réalisée par dispersion d'énergie d'un alliage similaire obtenu par frittage conventionnel à 1450°C a permis de constater que ce type de matériau renferme également des porosités contenant du graphite suite à une probable décarburation des grains de WC [9].

Les essais de microdureté réalisés ont permis de constater que le procédé d'élaboration par CIC est très performant. On constate que l'obtention de carbures cémentés à hautes performances mécaniques passe par l'utilisation du procédé de densification par compression isostatique à chaud [10-11] et par l'utilisation d'un conteneur en titane pour encapsuler les mélanges de poudre de carbure de tungstène et de cobalt. On note que la réactivité des conteneurs en titane avec les composants des poudres semble très faible. Cependant, le choix de la qualité du matériau de la gaine, est très important pour l'obtention de carbures cémentés performants. La forte réactivité du fer avec le tungstène à l'interface gaine-comprimé atténue l'amélioration des propriétés mécaniques.

Le travail réalisé nous a permis de constater que les grains de WC sont liés entre eux par des films minces de cobalt. Les interfaces WC-Co sont dépourvues de phase secondaire. Les interfaces WC-WC et WC-Co semblent d'une grande stabilité et peuvent conférer au matériau de hautes performances mécaniques.

5. REFERENCES

- [1] R.-M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York (1985)
- [2] D. Bernache-Assolant, *Chimie physique du frittage*, Ed. Hermès, Paris (1993).
- [3] B. Ronald, H. Cahn, J.-W. Cahn, *Met. Trans.*, 1(1970) 185-191.
- [4] A.-S. Helle, K.-E. Eaeesterling, M.-F. Ashby, *Acta Met.*, 33(1985) 2163-2174.
- [5] G.-S. Upadhyaya, *Materials & Design*, 22 (2001) 483-489.
- [6] S. Haglund, J.-W. Agrsen, *Acta Mater.*, 45 (7) (1997) 2995-3003.
- [7] S. Giménez, S. G. Huang, O. Van der biest, J. Vlengels, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 3547-3556
- [8] S. Kim, S. Han, J. Park, H. Kim, *Scripta. Mater.*, 48 (2003) 635-639.
- [9] H. Rabouhi, S. Boudrahem, M. Grosbras, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 32 (1) (2007), 11-18.
- [10] A.-F. Lisovsky, *Int. J. Refract. Met. H.*, 21 (2003) 63-67.
- [11] C.-H. Allibert, *Int. J. Refract. Met. H.*, 19 (2001) 53-61.

(Article reçu le 07/12/2015, sous forme définitive le 22/12/2016.