

Elaboration de multimatériaux multifonctionnels par métallurgie des poudres

Mécanismes de frittage de bimatériaux

Aurélie THOMAZIC



Pourquoi des multimatériaux ?

→ Pour associer des propriétés complémentaires



Pourquoi par métallurgie des poudres ?

→ Pour réduire le cycle de production

→ Pour limiter l'usinage



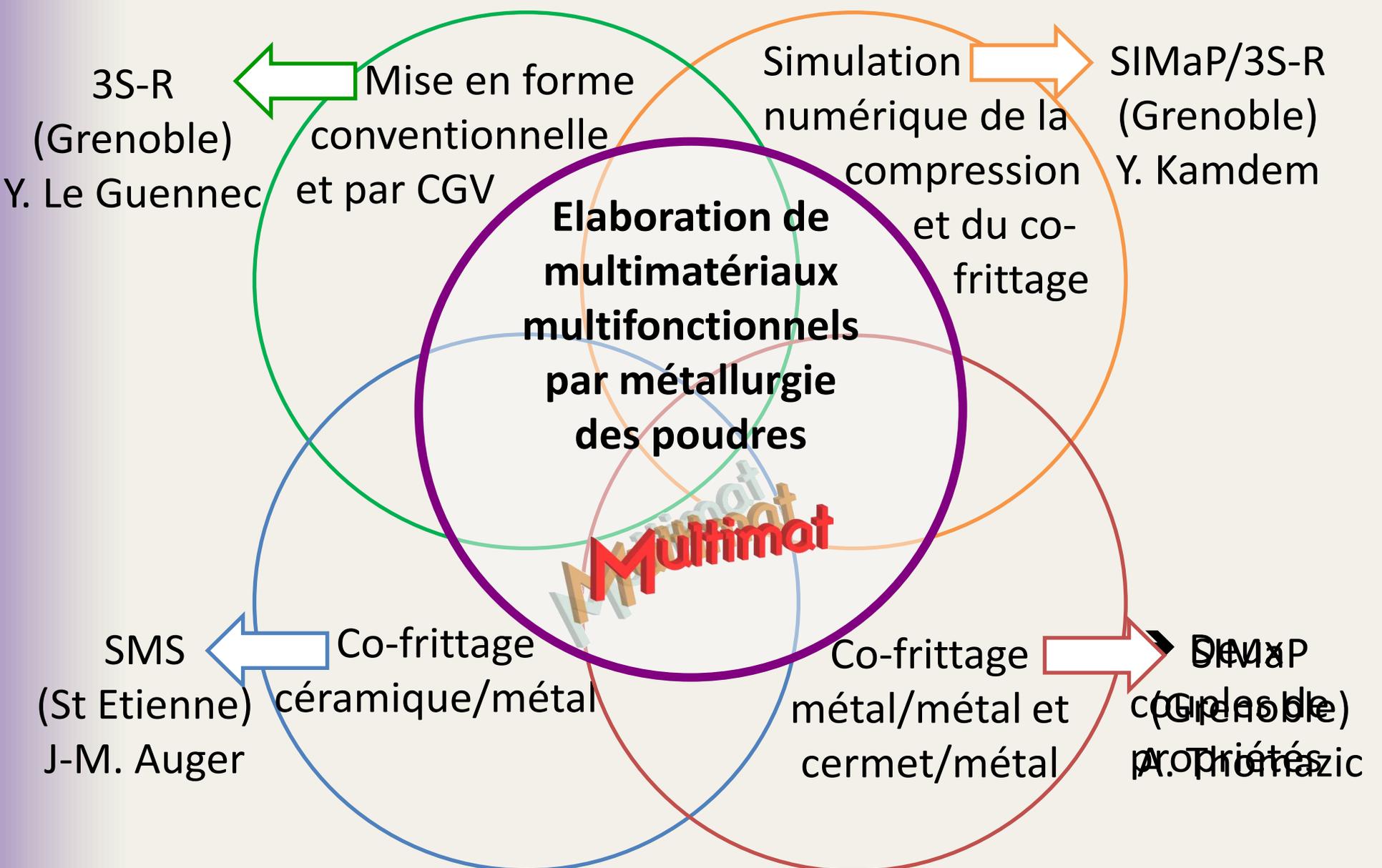
Mélange de poudre



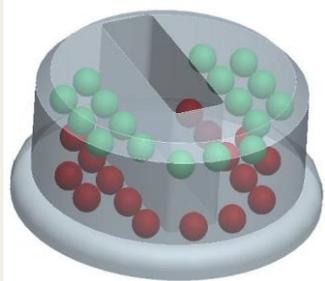
Co-compaction



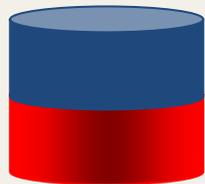
Co-frittage



Premier couple de propriétés : ténacité/dureté



Bimatériau acier X120Mn12/carbure
→ Résistance à l'impact (ténacité)
→ Résistance au perçage, sciage (dureté)
Exemple : pastille anti-effraction (Cetim)

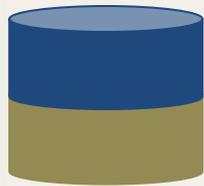


Base Fe

Base WC

Bimatériau modèle base Fe/base WC
→ Etude des aspects fondamentaux des multimatériaux

Second couple de propriétés : Résistance mécanique/résistance à la corrosion et à l'usure



Acier

Superalliage

Bimatériau acier/stellite 6

→ Résistance mécanique

→ Résistance à la corrosion et à l'usure

-Exemple : soupape, engrenage, vis d'extrusion



Procédure expérimentale commune aux deux couples

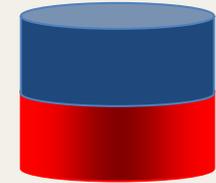
Couche supérieure

Couche inférieure

Mélange

Mélange de poudres

Ajout d'un liant organique
facilitant la compression

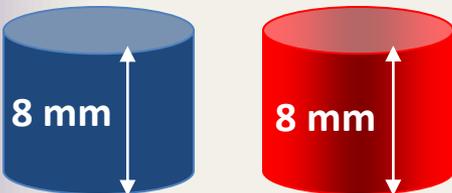


Co-compaction

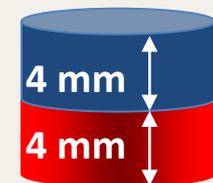
$\varnothing=8$ mm

Traitement thermique
(déliantage+frittage)

Monomatériaux



Bimatériau



Démarche commune aux deux couples étudiés

- Définition des compositions
- Caractérisation des poudres
- **Avant frittage**
 - Elaboration des mélanges
 - Etude de la compressibilité
 - Etude du déliantage
- **Frittage d'un monomatériau**
 - Changement de phases : ATD
 - Pertes de masse : ATG
 - Variations dimensionnelles : dilatométrie
- **Frittage d'un bimatériau**
 - Interactions et Interface
 - Microstructure : MEB, DRX, microsonde

Sommaire

- Contexte

- **Frittage d'un monomatériau**

 - **Stellite 6**

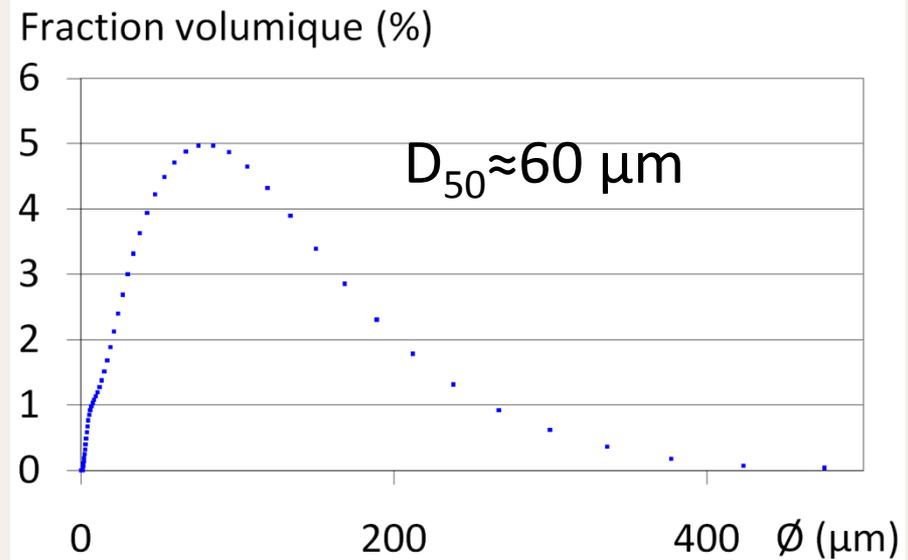
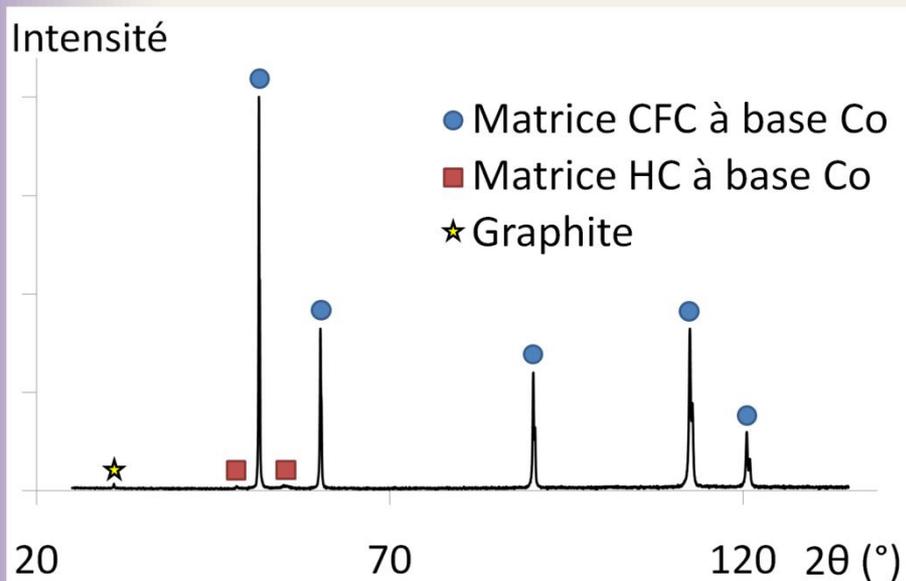
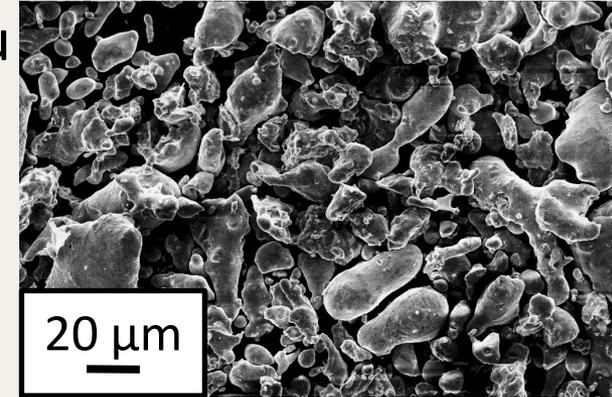
- Frittage d'un bimatériau

 - Matériau modèle base Fe/base WC

- Conclusions et perspectives

Mélange Stellite 6

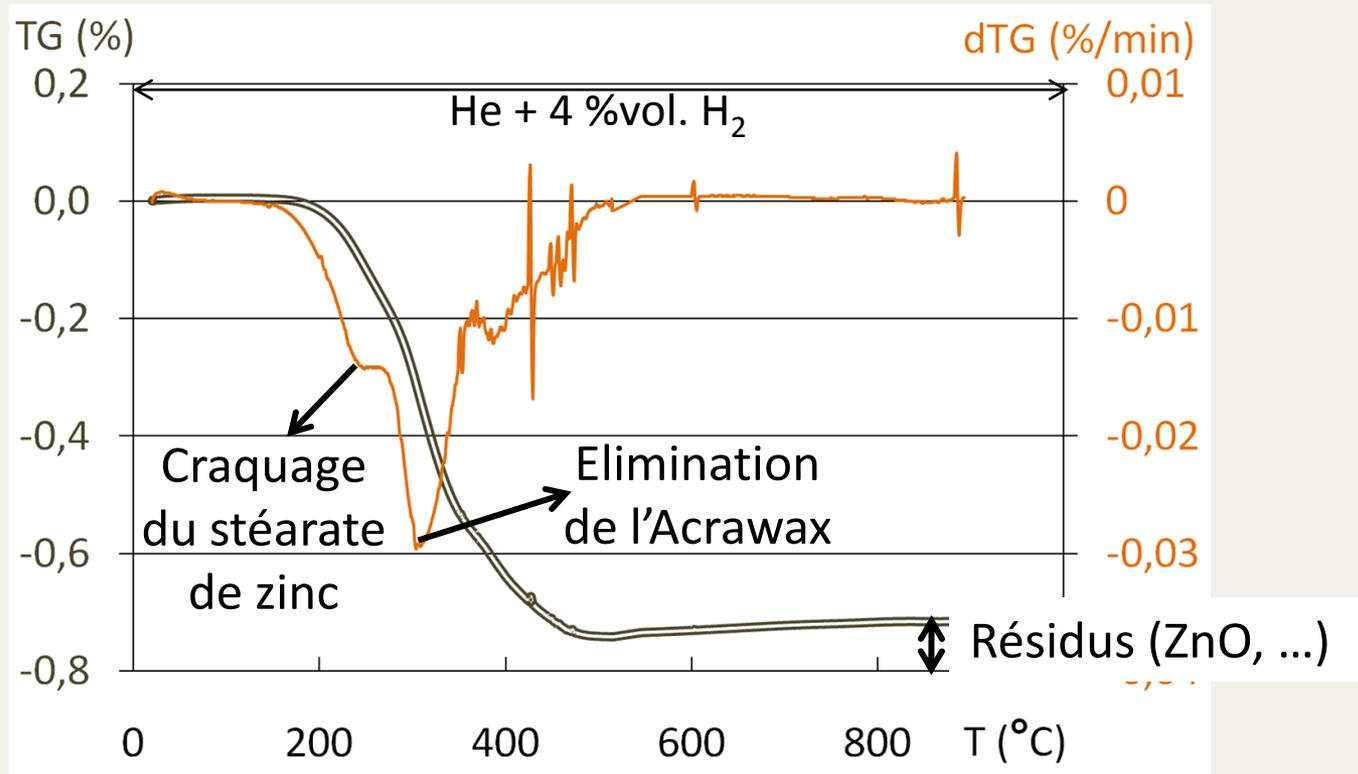
- Poudre préalliée sans carbone atomisée à l'eau
 - Stellite 6 sans C : Co – 29 % Cr – 5 % W
- +1,2 % carbone graphite ($D_{50}=6 \mu\text{m}$)
- +0,8% Kenolube (Acrawax et stéarate de zinc)



Déliantage : élimination du liant organique avant frittage

Kenolube : 20-25 %m. stéarate de zinc + 75-80%*m.* Acrawax + additifs

P=800 MPa



Craquage stéarate de zinc → Résidus à longues chaînes carbonées

→ Nécessité d'utiliser un four dédié au déliantage

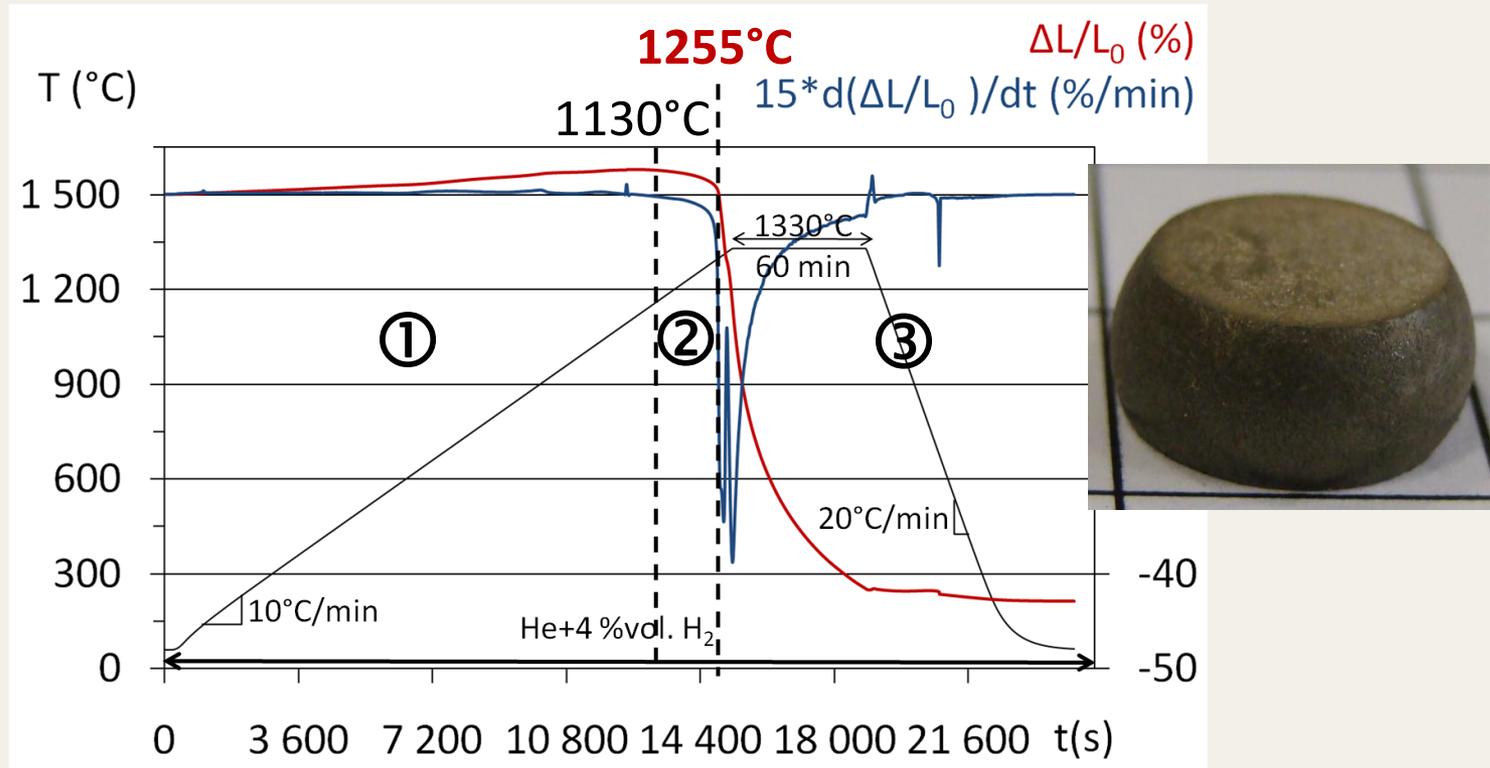
Etude du frittage du monomatériau stellite 6

- Littérature : - Le frittage supersolidus dépend de la température
 - Fraction volumique de liquide = 30 à 40 %

- Variations dimensionnelles au cours du frittage
 - ➔ Dilatométrie

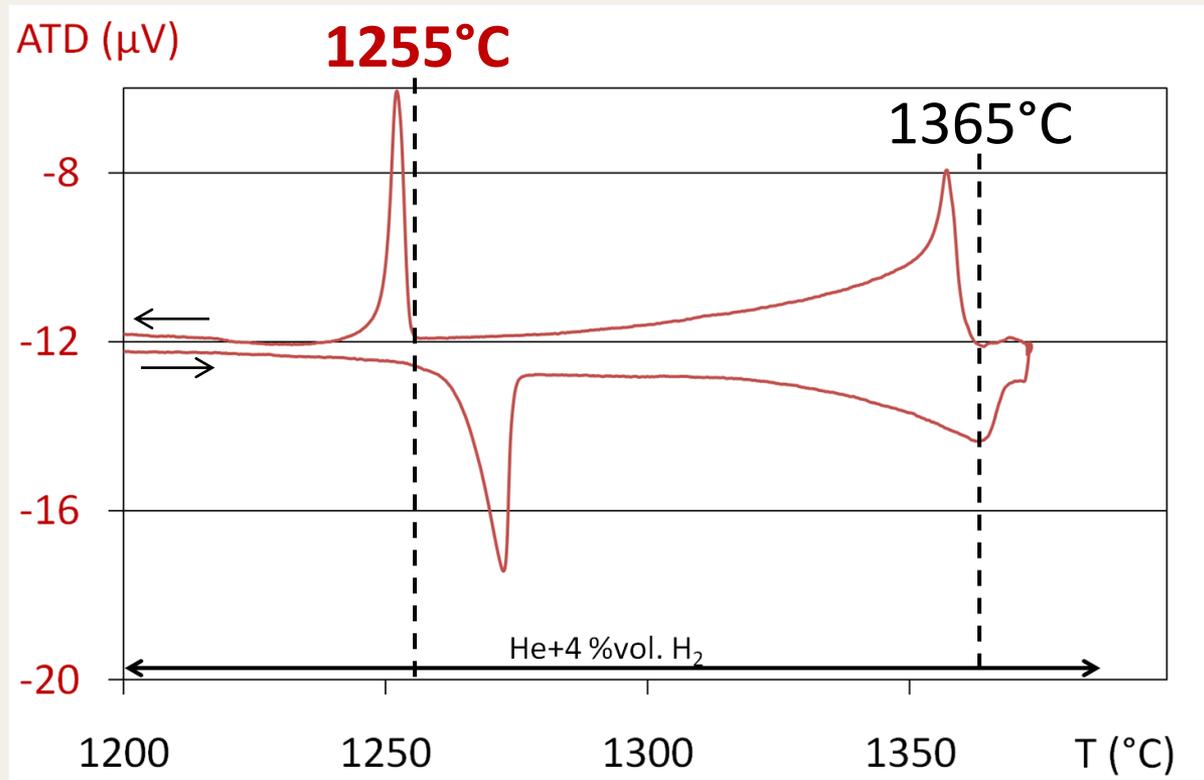
- Températures d'apparition de premier liquide et de liquidus
 - ➔ ATD

Variations dimensionnelles lors du frittage du monomatériau stellite 6



- ①: Gonflement lié à la dilatation thermique, aux changements de phases et la dissolution du graphite
- ②: Début du frittage en phase γ (1130°C)
- ③: Accélération du frittage à partir de **1255°C**

Températures caractéristiques du monomatériau stellite 6

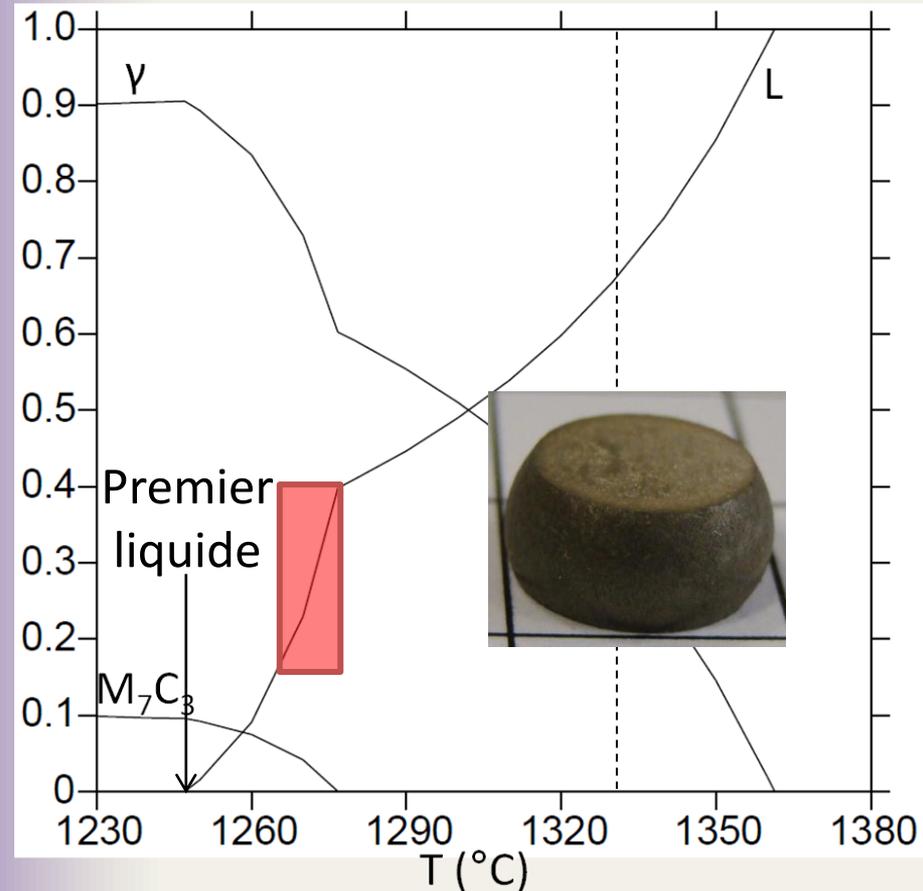


Premier liquide : **1255°C** / Liquidus : 1365°C

➔ Accélération du frittage correspond à l'apparition du liquide

Essais préliminaires sur le monomatériau stellite 6

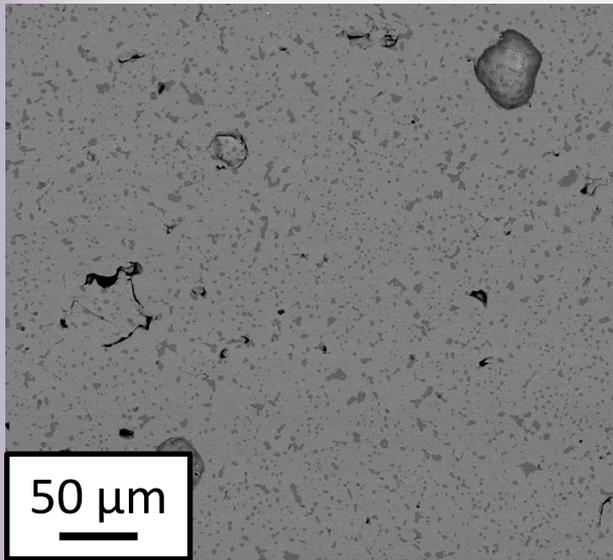
Fraction vol.



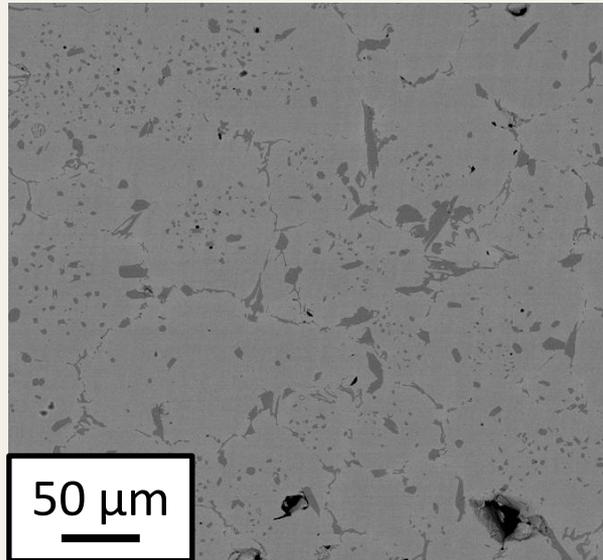
- Frittage à réaliser au-delà de 0% liq. (1255°C)
- Etude entre 15% liq. (1265°C) et 40% liq. (1275°C)
- Four tubulaire : décalage de température de 30°C
➔ 1295 à 1305°C

Evolution de la microstructure du Stellite 6 en fonction de la température de frittage

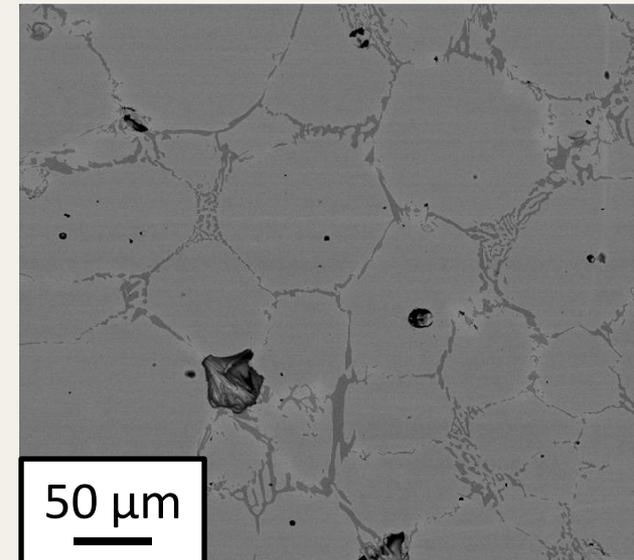
1295°C / 1h



1300°C / 1h



1305°C / 1h



→ Grossissement des grains de matrice (gris clair)

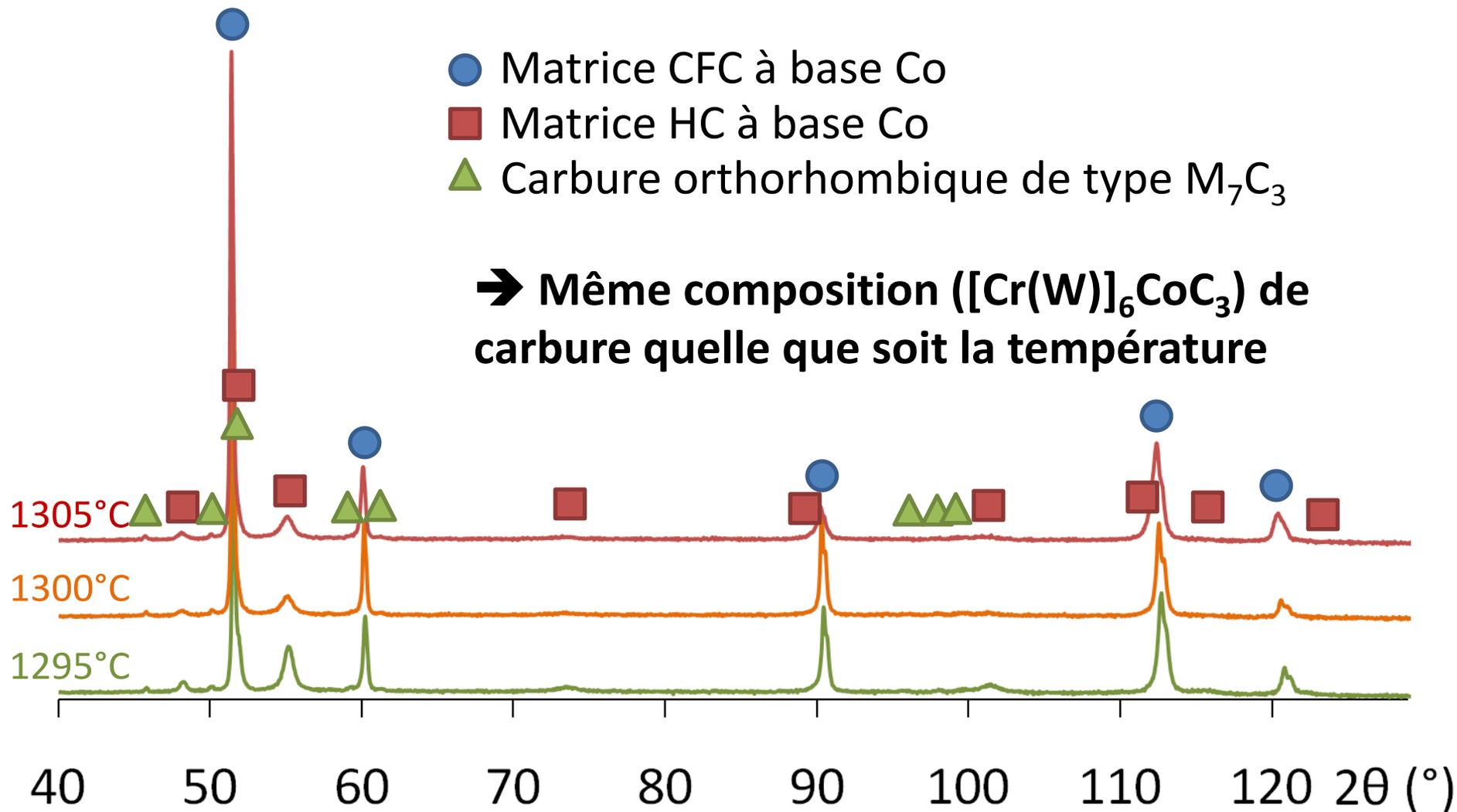
→ Modification des carbures (gris foncé)

Composition :

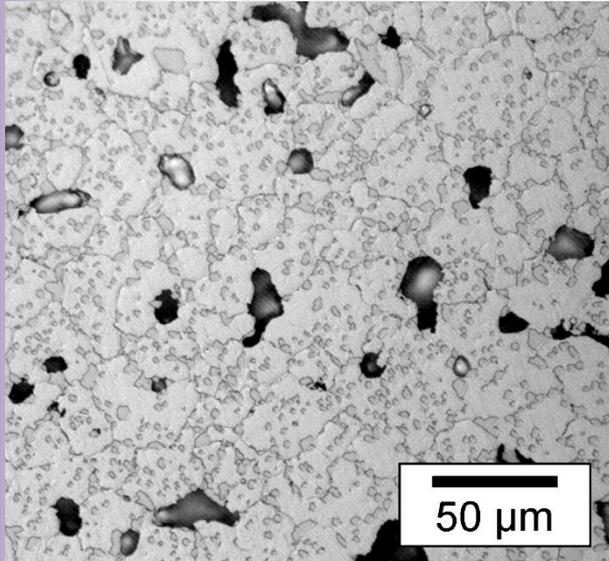
M_7C_3 / $M_{23}C_6$?

Distribution ?

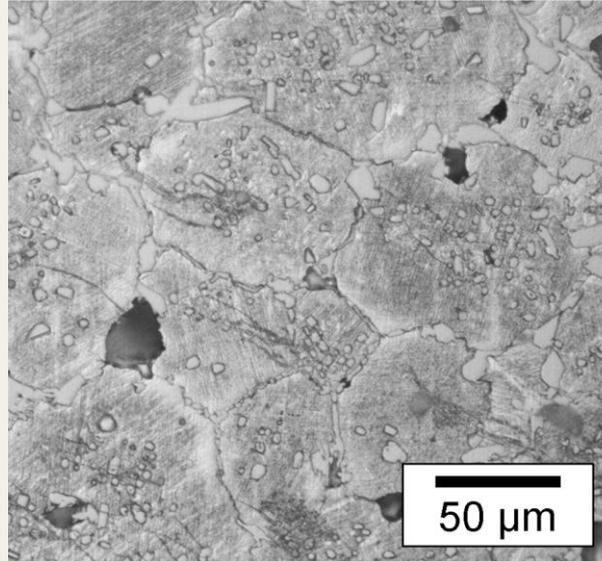
Identification des phases majoritaires par DRX et microsonde



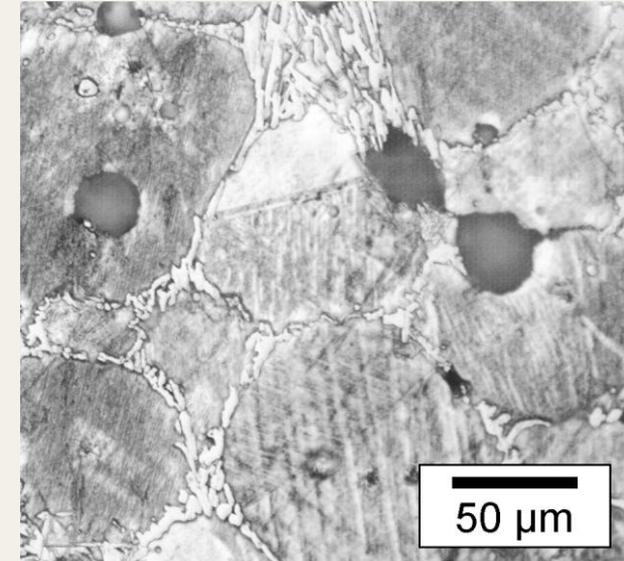
Evolution de la microstructure du Stellite 6 en fonction de la température de frittage



1295°C



1300°C



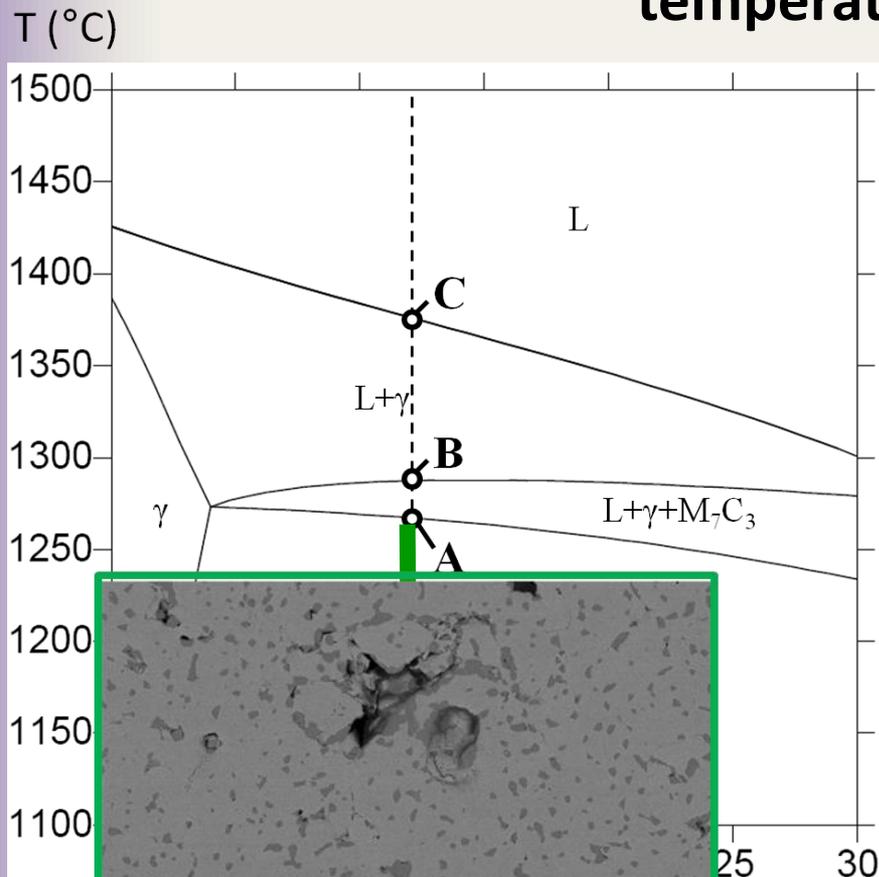
1305°C

Carbures intra- et intergranulaires

Carbures
intergranulaires de
forme eutectique

➔ **Changement de la distribution des carbures**

Evolution de la microstructure du Stellite 6 en fonction de la température de frittage



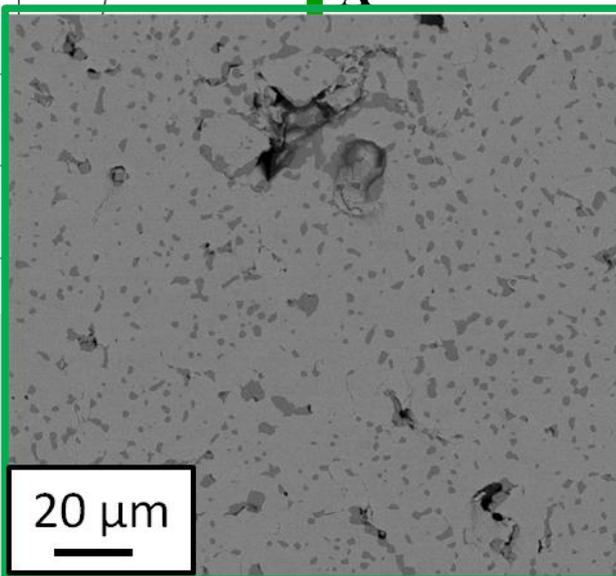
Frittage avant le point A ($\gamma + M_7C_3$)

- Formation de fins carbures M_7C_3
- Frittage en phase solide

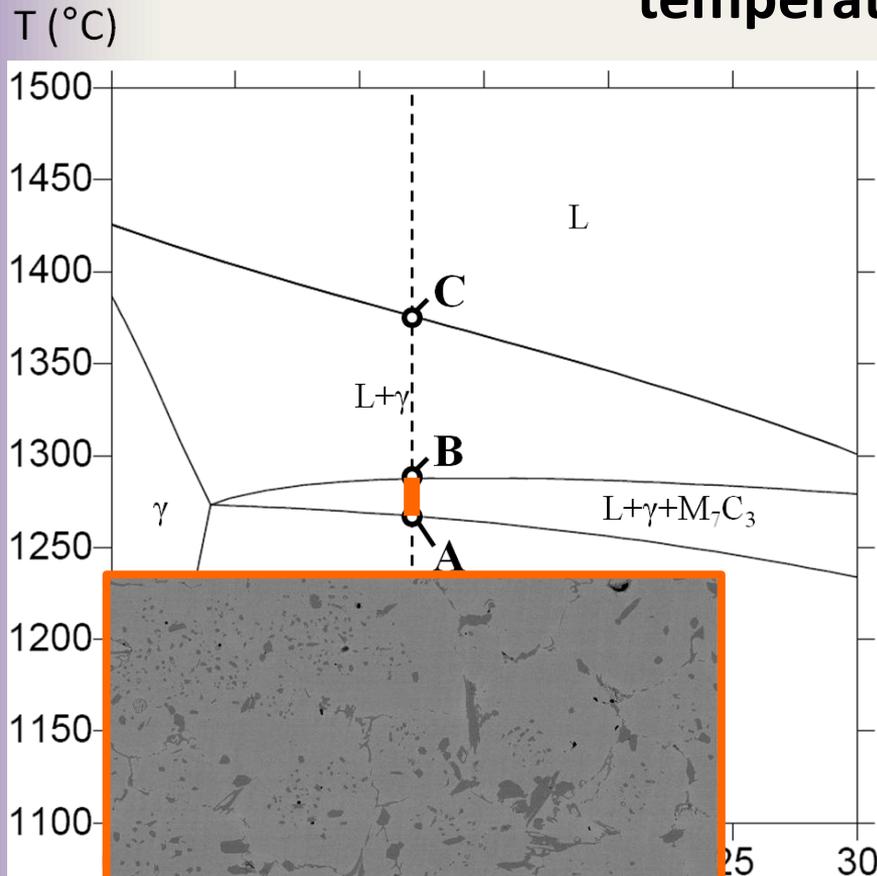


Après refroidissement

- Répartition homogène des carbures
- Porosité



Evolution de la microstructure du Stellite 6 en fonction de la température de frittage



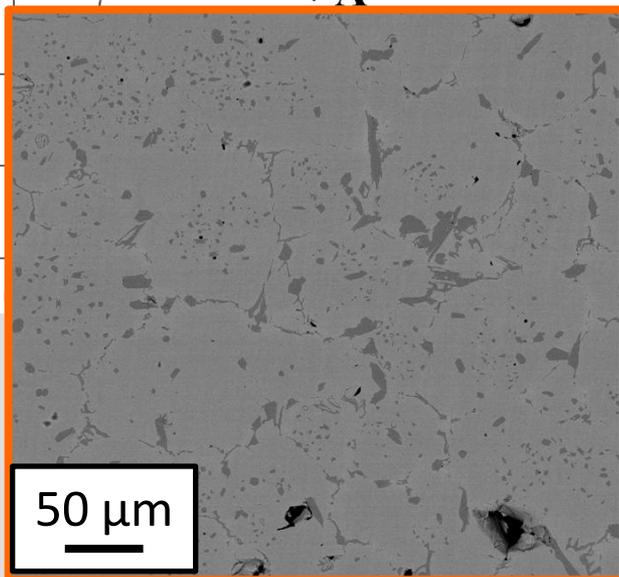
Frittage entre A et B ($L + \gamma + M_7C_3$)

- Frittage en phase liquide
- Dissolution des carbures M_7C_3 et de la matrice dans le liquide
- Grossissement des grains

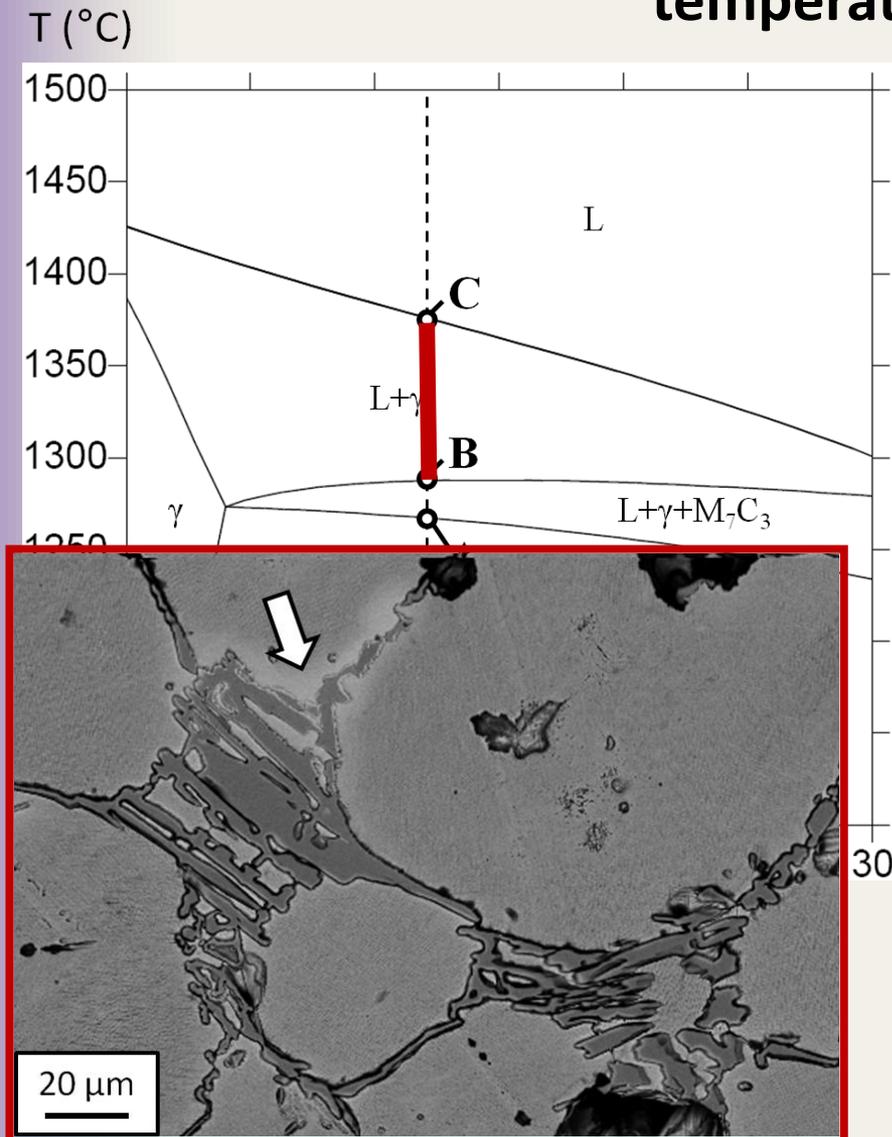


Après refroidissement

- Moins de porosité
- Carbures intragranulaires fins
- Précipitation de carbures intergranulaires grossiers



Evolution de la microstructure du Stellite 6 en fonction de la température de frittage



Frittage entre B et C (L + γ)

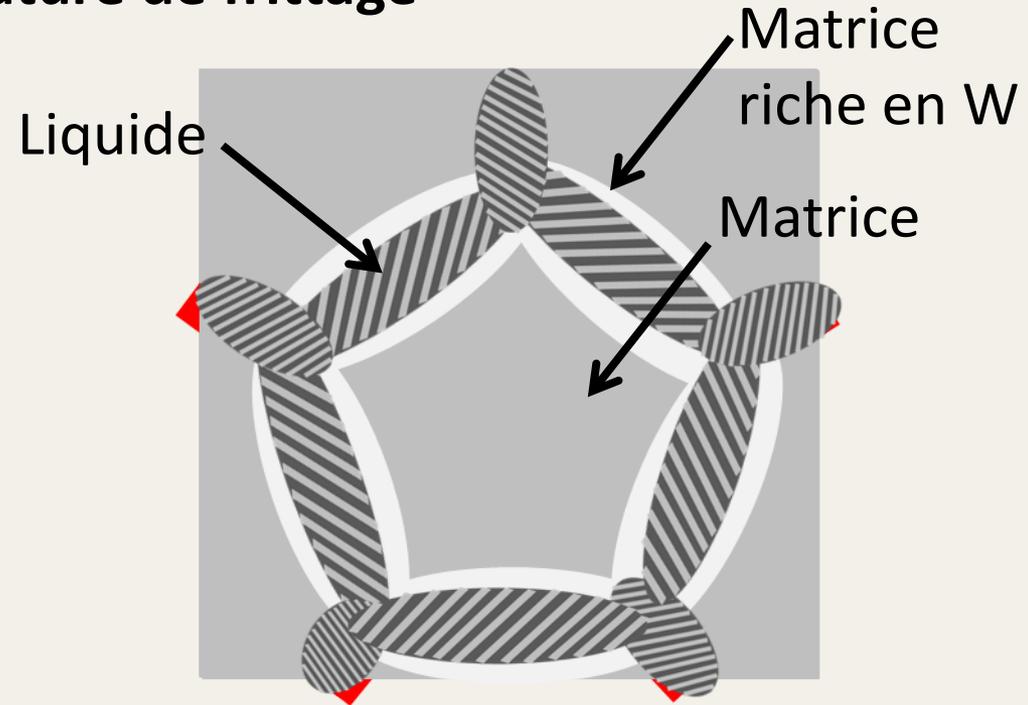
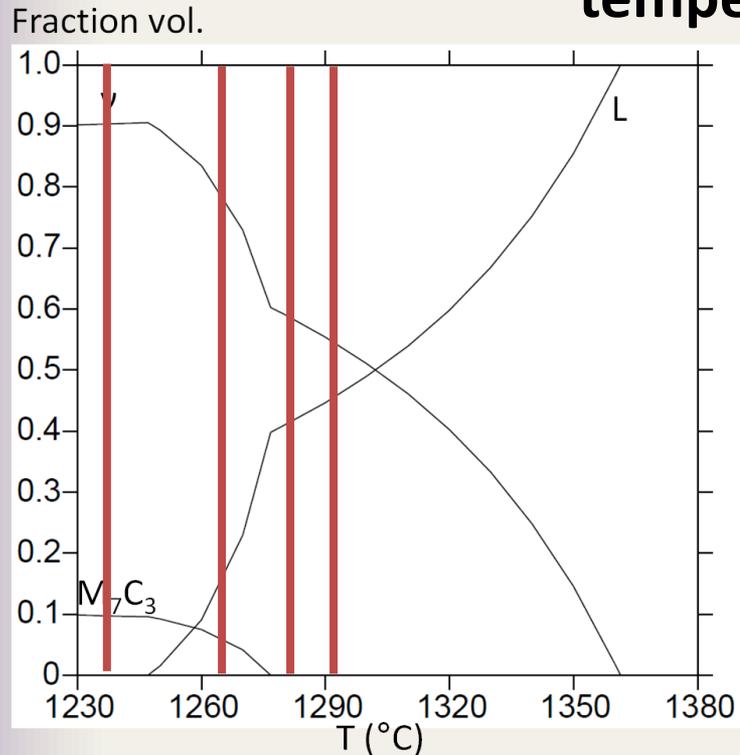
- Frittage en phase liquide
- Dissolution complète des M₇C₃
- Grossissement des grains



Après refroidissement

- Carbures intergranulaires grossiers de forme eutectique
- Zone claire riche en tungstène au bord des grains

Evolution de la microstructure du Stellite 6 en fonction de la température de frittage

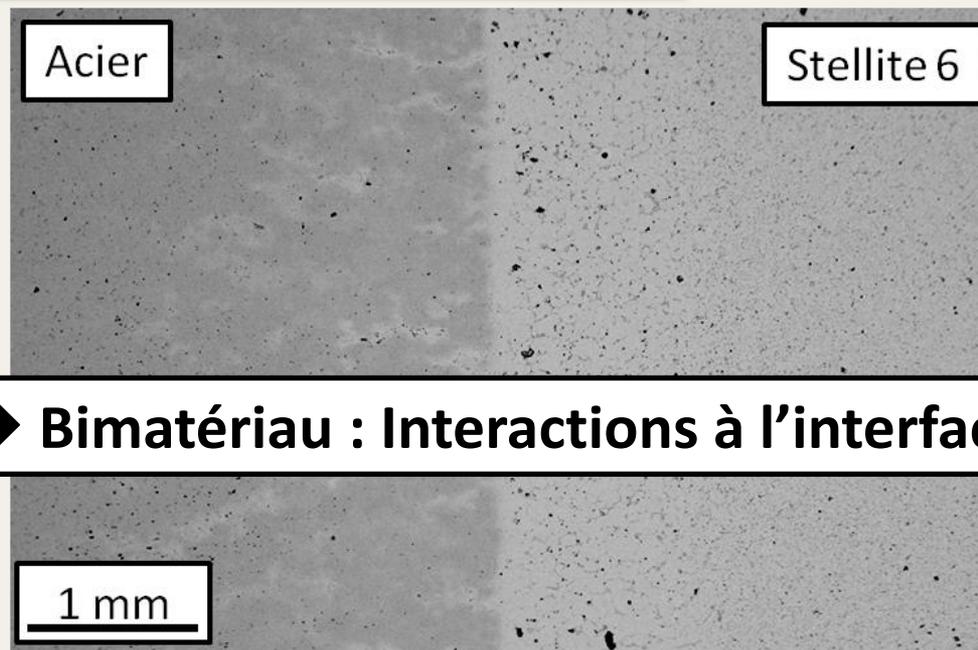


- Solidification des grains γ
 - ➔ Enrichissement du liquide en carbone, chrome et tungstène
- Solidification d'un eutectique carbures/matrice
 - ➔ Rejet du tungstène dans le liquide
- Solidification du dernier liquide riche en tungstène

Des monomatériaux au bimatériau

	Acier	Stellite 6
Densité à cru	-	Élevée
Vitesse de chauffe	-	Élevée
Température	$\geq 1350^{\circ}\text{C}$	$\leq 1300^{\circ}\text{C}$
Atmosphère	He+4 %vol. H ₂	
Débit de gaz	-	Compromis
Temps de palier	≥ 60 min	≤ 60 min

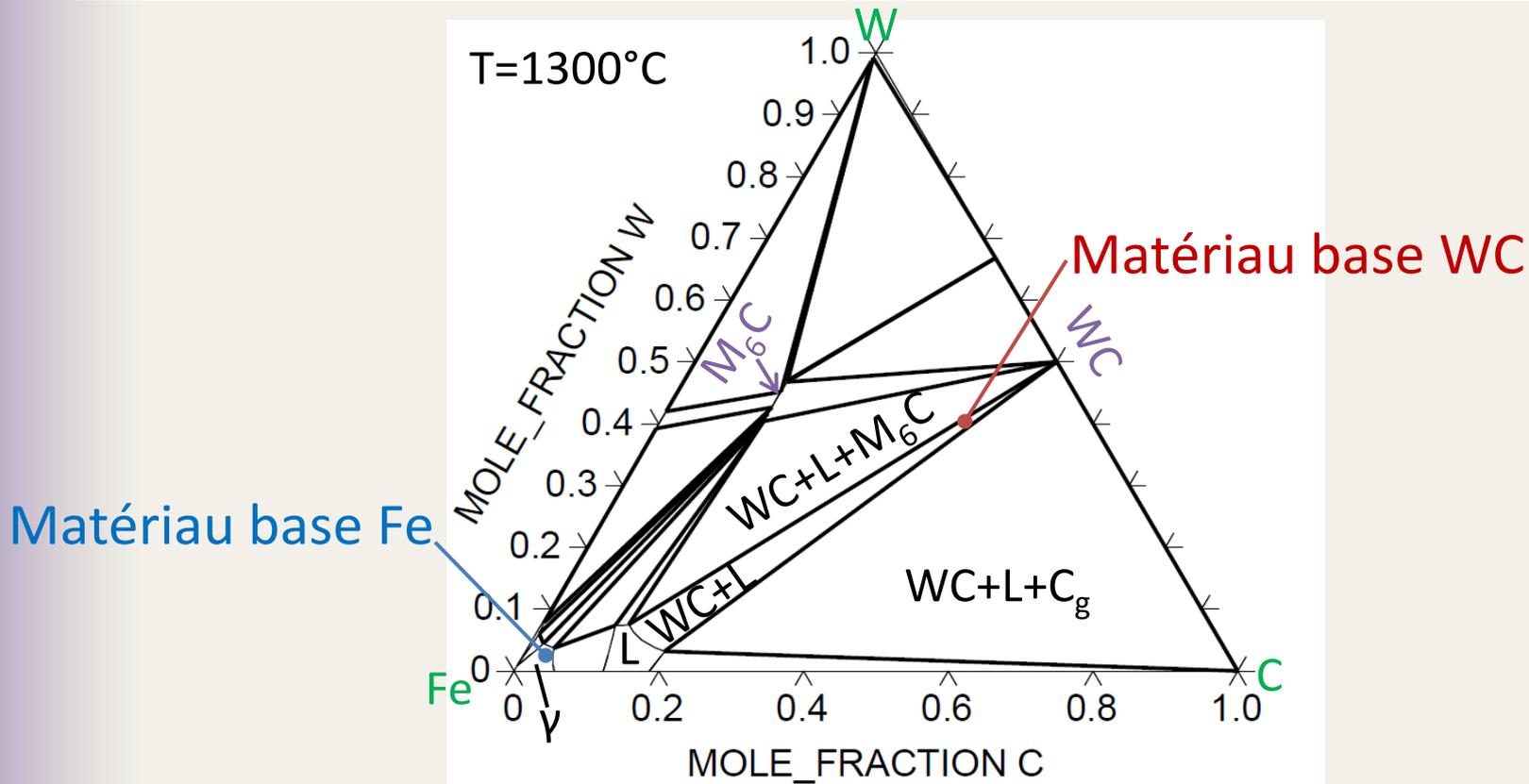
➔ Compromis : 1300°C/1h



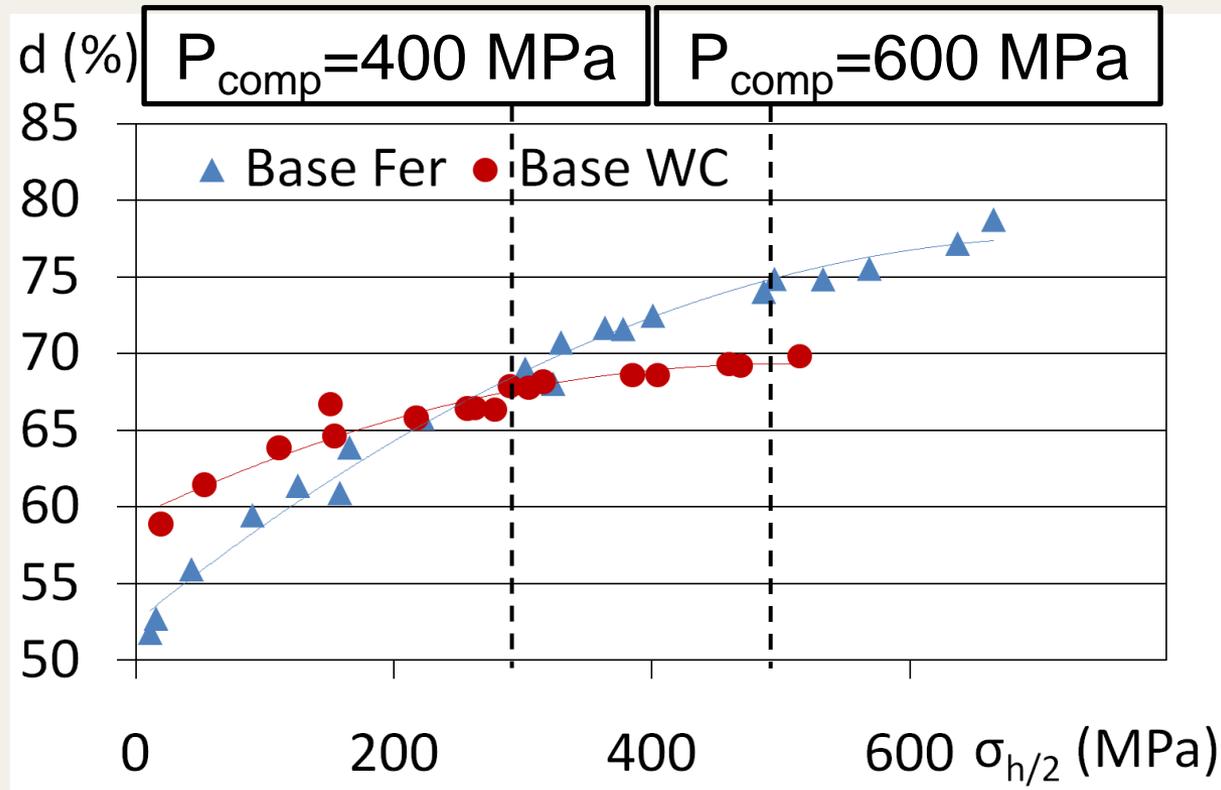
- Contexte
- Frittage d'un monomatériau
 - Stellite 6
- **Frittage d'un bimatériau**
 - **Matériau modèle base Fe/base WC**
- Conclusions et perspectives

Mélanges base Fe/base WC

Matériau	Base Fe			Base WC		
Composition [%m]	(Fe-7 %WC-0,6 %C) + 2% PEG			(WC-6,6 %Fe-0,14 %C) + 2% PEG		
Poudre	Fe	WC	C	Fe	WC	C
D ₅₀ (μm)	6,8	1,6	18,6	6,8	6,1	18,6



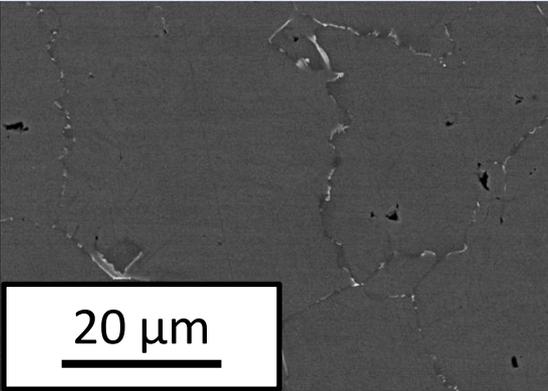
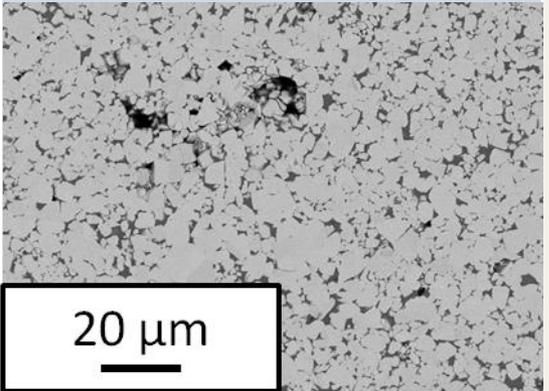
Compression des monomatériaux



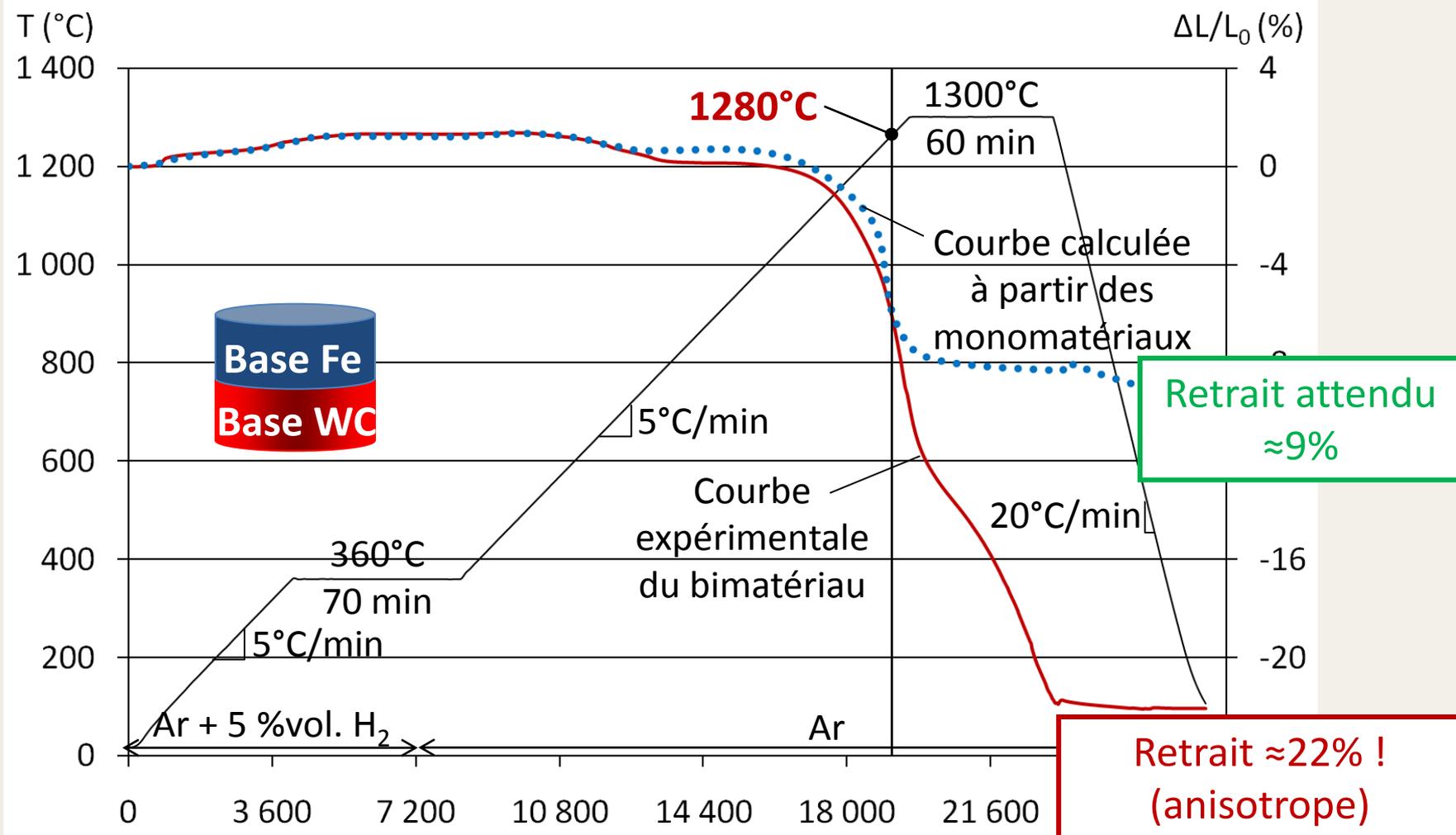
→ $P=400$ MPa : même densité à cru

→ $P=600$ MPa : compromis entre amélioration densité à cru de matériau base Fe et différence de densité entre les couches

Les monomatériaux après frittage

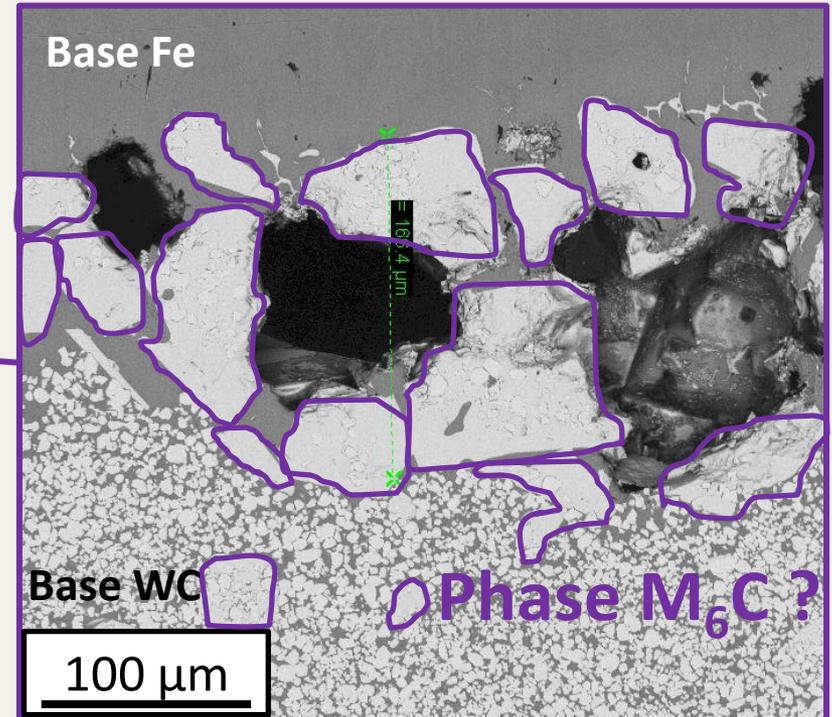
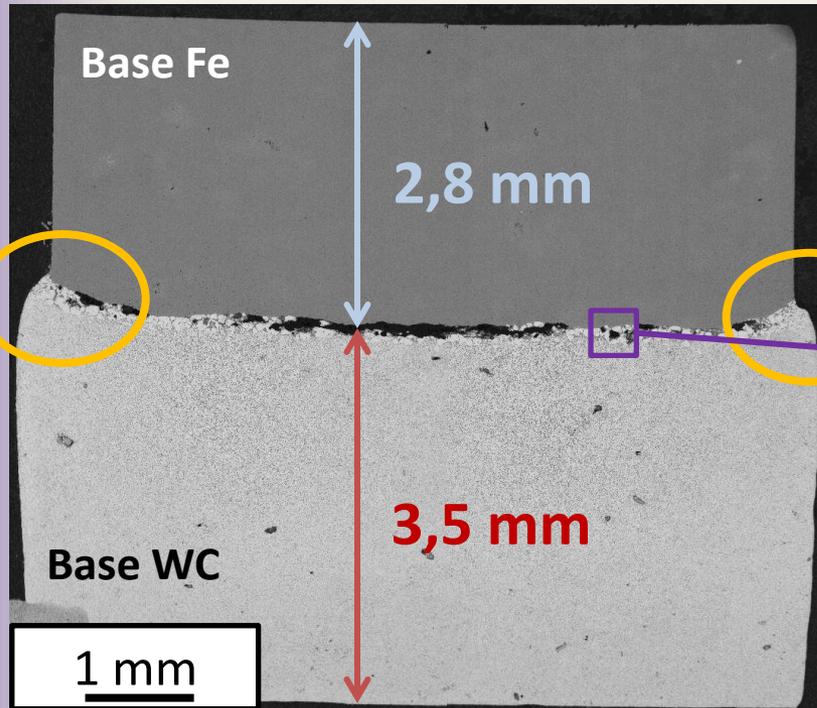
Cycle 1300°C/1h	Base Fe	Base WC
Densité à cru (P=600 MPa)	75 %	69 %
Début de retrait	950°C	1100°C
Vitesse de retrait maximale	0,13 %/min à 1165°C	1,35 %/min à 1245°C
Retrait final	8,8 %	10,3 %
Densité finale	97 %	94 %
Phases en présence	αFe , Fe_3C , liseré riche en tungstène	WC, αFe , M_6C (traces)
Microstructure		

La réalité bimatériel



➔ Changement de comportement à partir de **1280°C**

Aspect microscopique du bicouche fritté

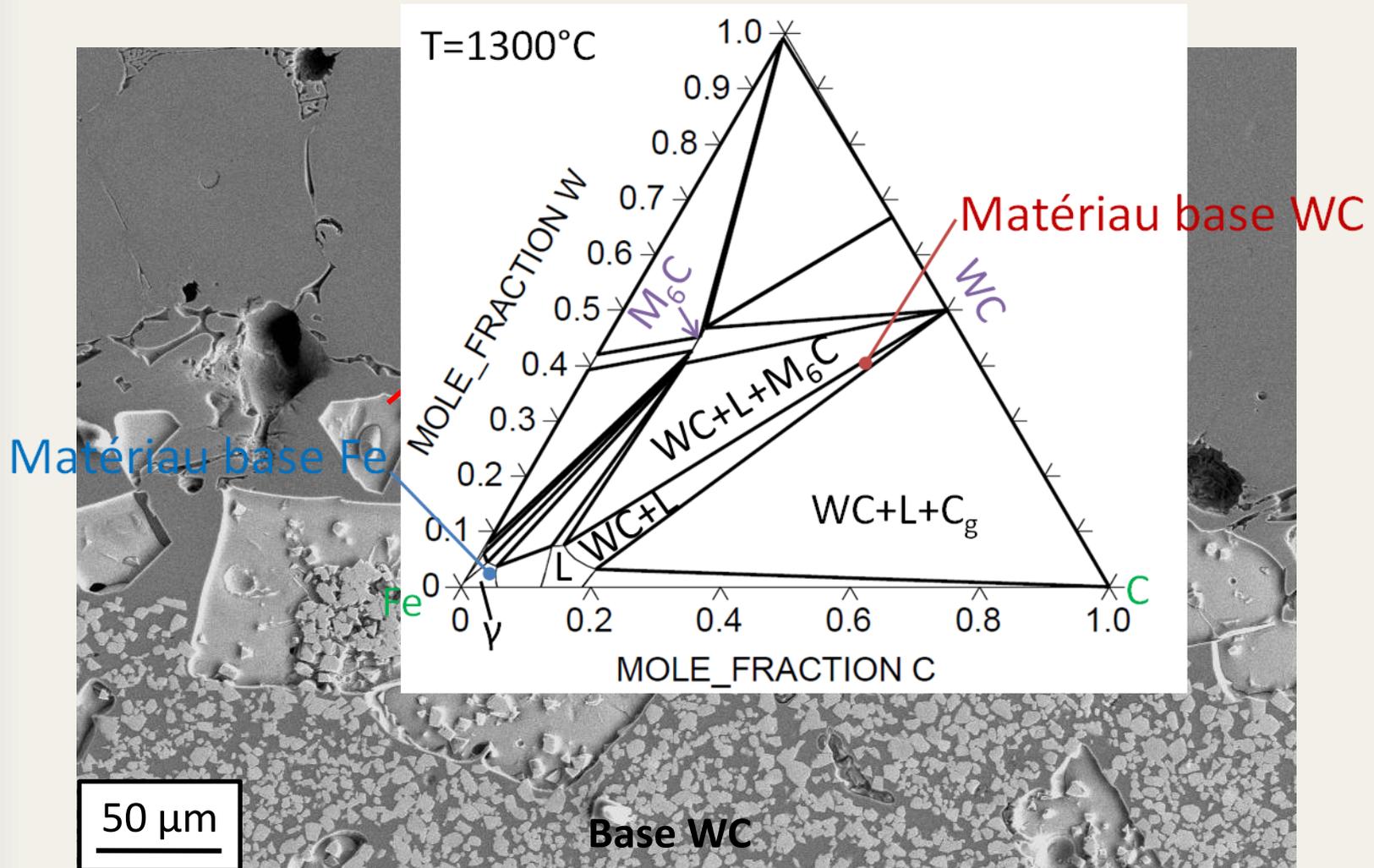


👉 : Bonne densification

👎 : Formation d'une marche, d'une autre phase et de fissures à l'interface

Identification de la nouvelle phase à l'interface : M_6C ?

Attaque sélective des carbures M_6C au réactif de Murakami

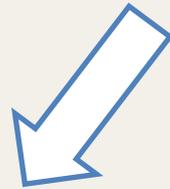


Vers un plan d'expériences

□ *Problèmes mis en évidence par l'essai préliminaire*

- Différence de retrait radial élevée (marche)
- Fissure à l'interface
- Nouveau carbure, de type M_6C , à l'interface ($150\ \mu\text{m}$)

□ *Deux objectifs principaux :*



Donner un cycle de référence pour les simulations numériques du frittage



Comprendre et contrôler la formation carbure de type M_6C

➔ **Plan d'expériences**

Plan d'expériences : cinq paramètres

- Température T : 1280-1300°C
 - Phase M_6C , densification,...
- Vitesse de chauffe r : 3-5°C/min
 - Accommodation, interdiffusion, densification...
- Temps de palier t : 10-60 min
 - Interdiffusion, densification,...
- Pression de compaction P : 400-600 MPa
 - Différence de retrait radial, densification,...
- Teneur en carbone de la couche base Fe C : 0,62-0,82 %m.
 - Phase M_6C , liquide dans le matériau base Fe,...

Plan d'expériences : treize réponses

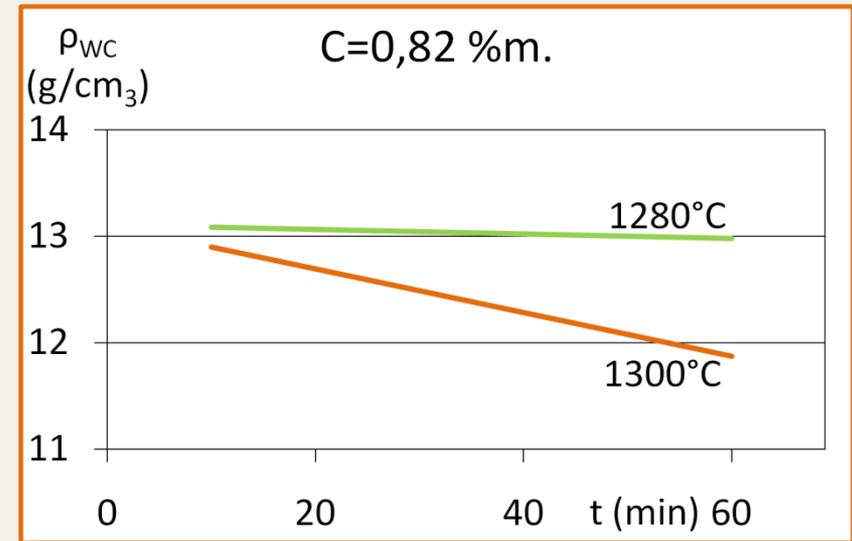
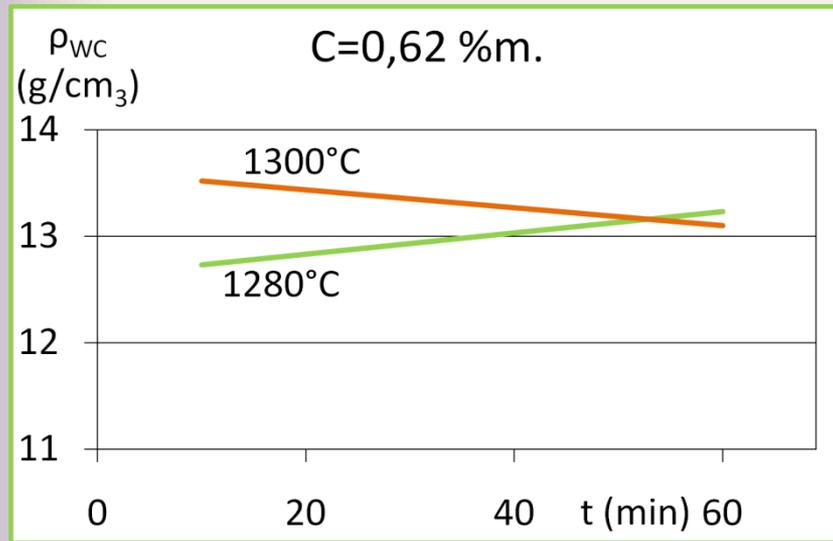
Températures { - Début de frittage du bimatériau
- Vitesse de retrait maximale
- ...

Retraits { - Retrait axial
- Retraits radiaux de chaque couche
- Indice d'anisotropie
- ...

Masses volumiques de chaque couche

Epaisseur affectée par la phase M_6C

Masse volumique de la couche base WC



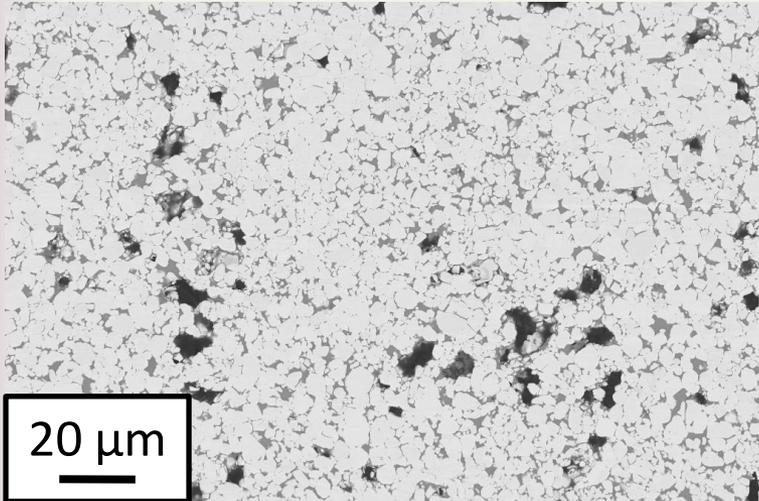
- **C** : teneur en carbone de la couche base Fe
- **C**=0,62 %m., **T**=1280°C, ρ_{WC} augmente quand t augmente
- **T**=1300°C, ρ_{WC} diminue quand t augmente !
- **C**=0,82 %m., $\forall T$, ρ_{WC} diminue quand t augmente !

Surprenant ! ➔ La teneur en carbone de la couche base Fe **C a un effet sur la masse volumique de la couche base WC**

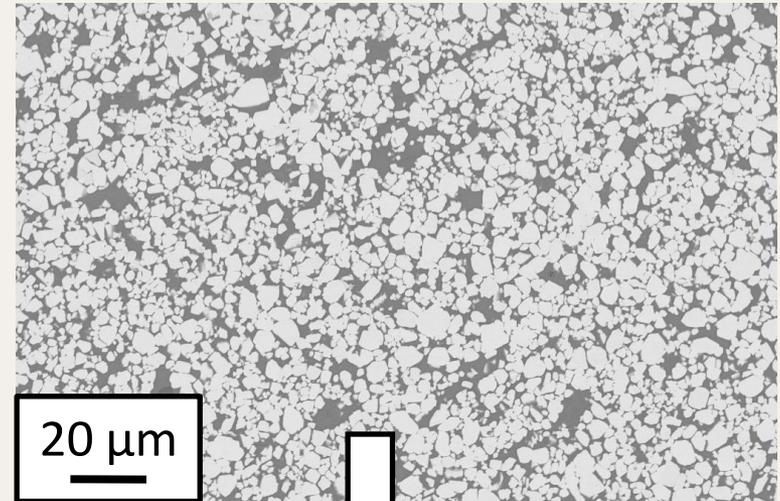
Masse volumique de la couche base WC

$C=0,62 \text{ \%m}$ / $t=60 \text{ min}$

$T=1280^\circ\text{C}$



$T=1300^\circ\text{C}$

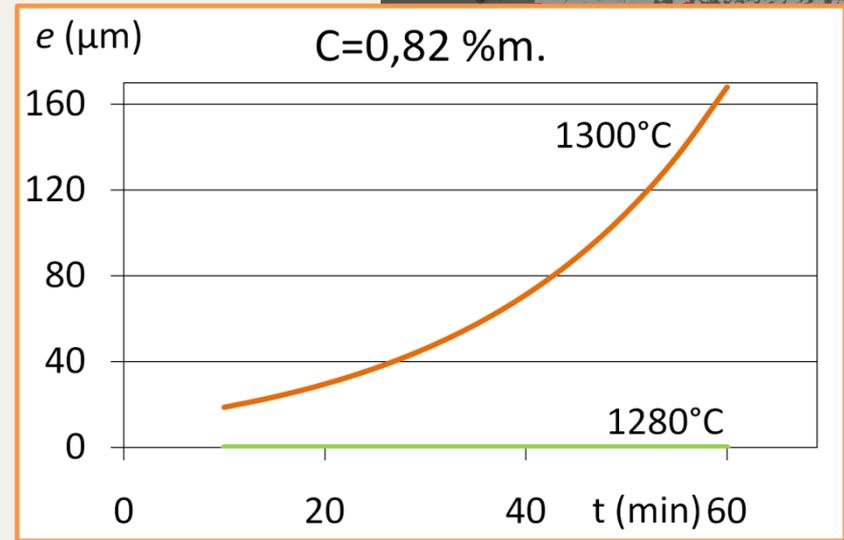
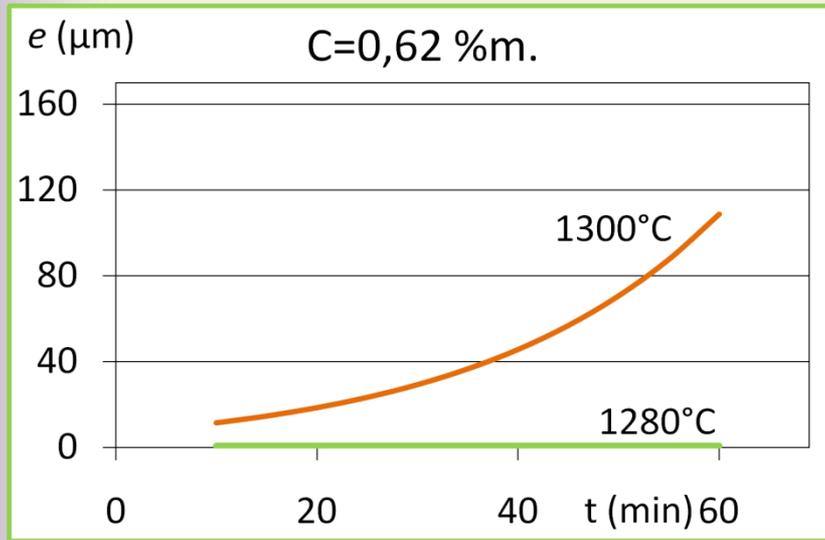
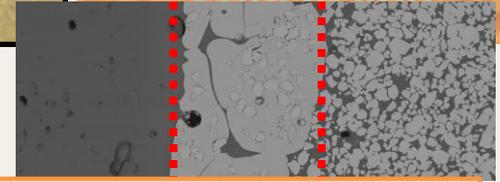


- Couche base WC enrichie en liant Fe-C
- Pas de porosité



- ➔ Migration liquide de la couche base Fe → base WC
- ➔ Modification de la composition de la base WC
- ➔ **Diminution de la masse volumique**

Epaisseur de phase M_6C



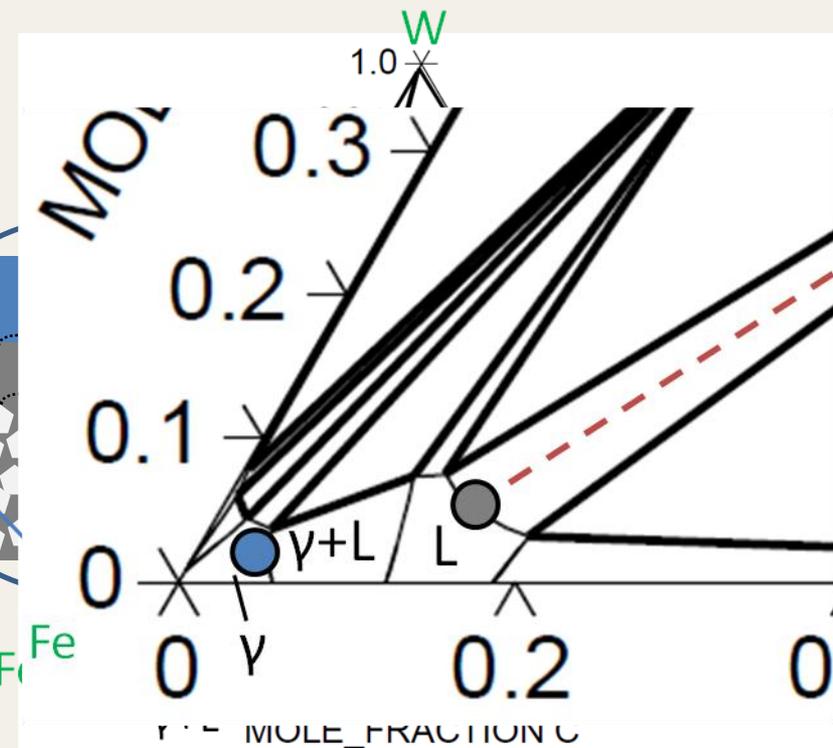
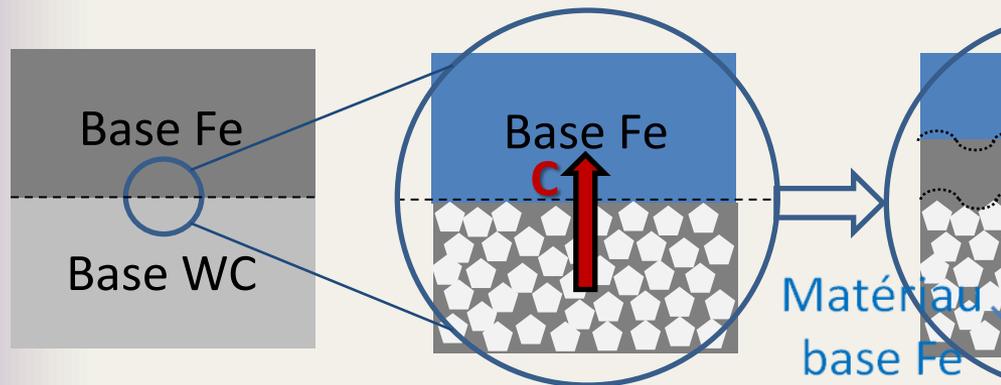
- $T=1280^{\circ}\text{C}$: Pas de phase M_6C
- $T=1300^{\circ}\text{C}$: L'épaisseur de la phase M_6C croît de façon exponentielle avec C & t
- L'épaisseur de phase M_6C peut atteindre $180 \mu\text{m}$!

➔ A $T=1300^{\circ}\text{C}$, si $C=0,82 \%m.$ ou $t=60 \text{ min}$, formation de la phase M_6C à l'interface des deux matériaux

Proposition d'un mécanisme de formation de la phase M_6C

Etape 1 : prémices à la formation de la phase M_6C

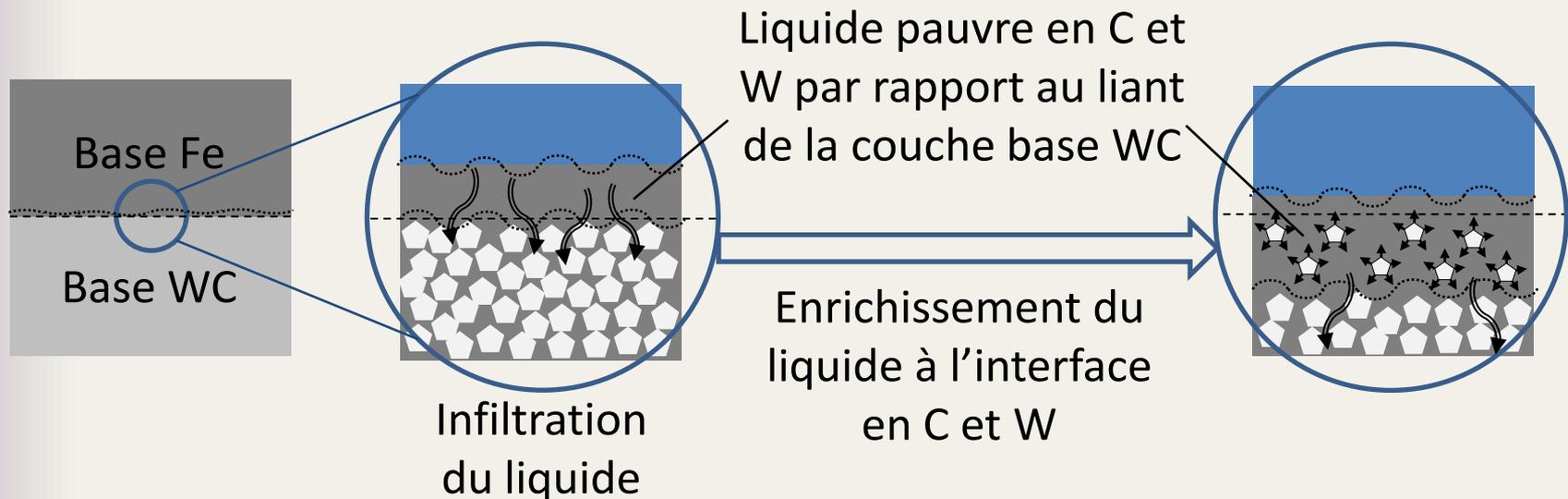
- Diffusion de C vers la couche base Fe
- Enrichissement local en C de la couche base Fe
- Formation locale de liquide près de l'interface



Proposition d'un mécanisme de formation de la phase M_6C

Etape 2 : amorçage de la formation de la phase M_6C

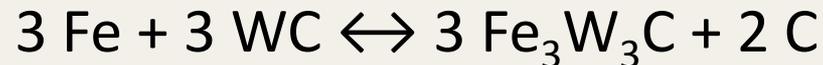
- Infiltration de liquide pauvre en C et W vers la couche base WC
- Dissolution de WC dans ce liquide



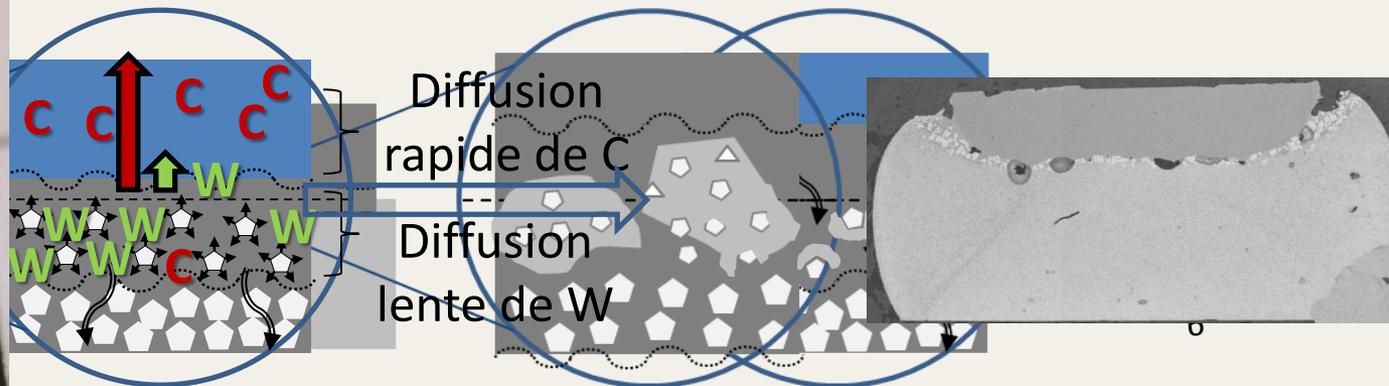
Proposition d'un mécanisme de formation de la phase M_6C

Etape 3 : croissance de la phase M_6C

- Diffusion rapide de C / W
- Enrichissement local en W du liquide à l'interface
- Formation de M_6C suivant une réaction du type :



- Réaction auto-entretenue



Résultats sur le bimatériau modèle

- Bimatériau = 2 monomatériaux + interactions/interface
- Interface : phénomènes de diffusion/infiltration → Phase M_6C
- Etude suivant 5 paramètres à l'aide d'un plan d'expériences
- Mécanisme de formation de M_6C
- Conseils pour les cycles de référence

- Contexte

- Frittage d'un monomatériau

- Stellite 6

- Frittage d'un bimatériau

- Matériau modèle base Fe/base WC

- Conclusions et perspectives

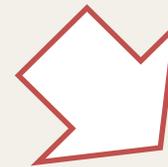
Conclusions et perspectives

- Etude des monomatériaux nécessaire mais insuffisante pour réaliser le frittage de bimatériaux
- Méthodologie commune pour l'étude du frittage de bimatériaux :
 - Choix des compositions, poudres et mélanges
 - Etude de la compression, du déliantage et du frittage de chaque monomatériau
 - Etude du frittage des bimatériaux



Acier/Superalliage

- Compromis déterminé par l'étude des monomatériaux
- Interface cohésive avec diffusion sur 2-3 mm



Base Fe/Base WC

- Changement de comportement au passage au bimatériau
- Mécanisme de formation de la phase M_6C

Conclusions et perspectives

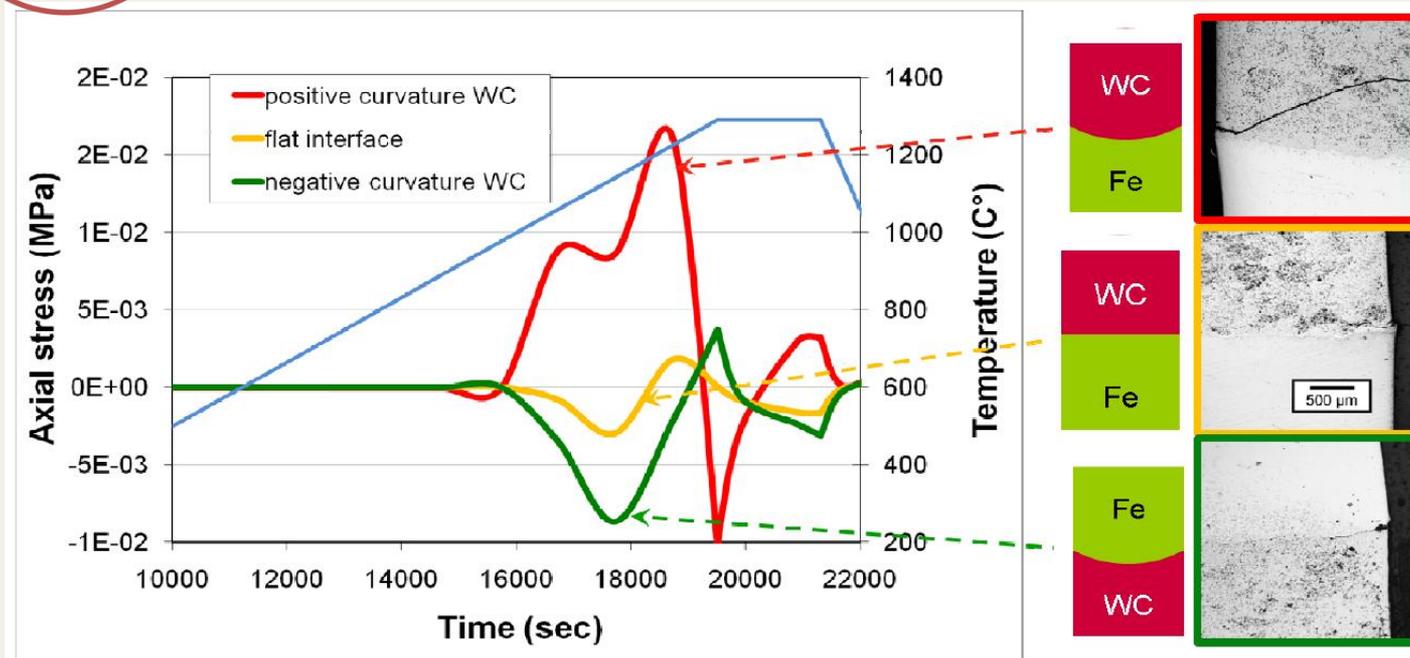


Physico-chimie

Mise en forme

Modélisation

➤ Conférence EuroPM2009 :



- Essais mécaniques sur prototypes de pièces
- Mise au point du procédé en projet

Merci de votre attention !

Je remercie les laboratoires SIMaP et CMTC, les partenaires du projet Multimat et Eurotungstène poudres pour m'avoir aidé à accomplir ce projet.

Et enfin, un grand merci à tous ceux qui m'ont côtoyée au quotidien lors de cette thèse.

