



Élaboration de carbures cimentés à gradient de propriétés par procédé d'imbibition réactive : Application aux inserts WC-Co et aux taillants en diamant polycristallin pour le forage pétrolier en conditions sévères

Olivier Ther

► To cite this version:

Olivier Ther. Élaboration de carbures cimentés à gradient de propriétés par procédé d'imbibition réactive : Application aux inserts WC-Co et aux taillants en diamant polycristallin pour le forage pétrolier en conditions sévères. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. ⟨NNT : 2014ENMP0067⟩. ⟨tel-02892096⟩

HAL Id: tel-02892096

<https://pastel.hal.science/tel-02892096v1>

Submitted on 7 Jul 2020

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.



HAL Authorization

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des Mines de Paris

Spécialité « Science et Génie des Matériaux »

présentée et soutenue publiquement par

Olivier THER

le 16 Décembre 2014

**Élaboration de carbures cémentés à gradient de propriétés par procédé
d'imbibition réactive**

**- Application aux inserts WC-Co et aux taillants en diamant polycristallin pour le forage pétrolier
en conditions sévères -**

CONFIDENTIEL INDUSTRIE
(fin de confidentialité le 16/12/2019)

Directeur de thèse : **Yves BIENVENU**

Maître de thèse : **Christophe COLIN**

Jury :

M. Gilbert FANTOZZI, Professeur Émérite, INSA de Lyon

Mme Sabine LAY, Directeur de Recherche, Grenoble INP

M. Jean DENAPE, Professeur, ENIT

M. Vincent JI, Professeur, Université Paris Sud

Mme Angéline POULON, Maître de Conférence, ICMCB

M. Alfazazi DOURFAYE, Docteur, Varel Europe

M. Christophe COLIN, Docteur, Mines Paristech

M. Yves BIENVENU, Professeur, Mines Paristech

Mme Elodie SORLIER-LEFORT, Docteur, NTN SNR

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

**T
H
È
S
E**

MINES ParisTech

Centre des Matériaux UMR 7633

10 rue Henri Desbrières, 91003 Evry Cedex, France

À mémé

Remerciements

Les travaux contenus dans ce manuscrit ont été réalisés aux Centre des Matériaux - Mines ParisTech et n'auraient pu aboutir sans l'aide précieuse de nombreuses personnes. En premier lieu je tenais à remercier mes directeurs de thèse Christophe Colin et Yves Bienvenu. Merci Christophe d'avoir monté ce projet qui m'a permis d'étudier les matériaux durs et pour toutes ces discussions qui furent très enrichissantes à la fois techniquement et humainement.

Je tiens également à remercier la Société Varel Europe et en particulier Alfazazi Dourfaye pour l'important soutien industriel apporté à l'étude.

Je souhaite également remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs commentaires. Notamment Jean Denapes pour avoir présidé le jury, Gilbert Fantozzy et Sabine Lay pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit ainsi que Angéline Poulon pour ses remarques enrichissantes.

Ces travaux sont issus de la collaboration indispensable avec différents partenaires et à ce titre je voudrais remercier, Malik Yahiaoui, Jean-Yves Paris et Karl Delbé de l'ENIT ainsi que Laurent Gerbaud d'Armines Géosciences pour les importants travaux effectués sur les essais d'usures et d'impacts. Je souhaiterais également remercier Vincent Ji et Wilfrid Seiler de m'avoir permis de réaliser des mesures de contraintes résiduelles par DRX au PIMM de l'ENSAM de Paris. Henry Proudhon et Nicolas Lenoir pour les essais de tomographie X réalisés à l'école des ponts.

Je souhaiterais également remercier le personnel du centre des matériaux pour leurs assistances techniques ainsi que les bons moments partagés. Jean-Dominique Bartout pour toutes les réparations que je t'ai faites faire, les différentes manip et les discussions café. Karine Vieilleigne pour toutes les analyses ATD, l'apprentissage du démontage de la Setaram (à la fin j'aurai presque pu faire ça les yeux fermés :)), l'élaboration de matériaux et le partage des recettes de cuisines. Marie-Hélène Berger pour la découverte des joies du MET et pour son aide précieuse.

Je souhaiterais remercier Anne, Nicole, Gérard, Maria, Lynh-Thy, Brigitte, Fabrice pour les coups de mains pour les préparations ou l'observation des échantillons. Vous avez également grandement contribué à faire passer plus vite les très longues heures de polissages. Je tiens également à remercier le personnel de l'atelier sans qui la préparation des échantillons serait impossible et en particulier René et Jojo mais aussi Jean-Pierre, Christophe, Jean-Chris. Je voulais également citer Franck pour ses coups de mains sur l'analyse d'images ainsi que Pachou pour ses analyses DRX.

Merci Odile pour ton aide précieuse pour la bibliographie, tu arrives toujours à nous trouver les publiés les plus improbables dont on a besoin.

Merci également au service administratif du centre des matériaux qui nous facilite grandement toutes les démarches et en particulier Konaly qui arrive à mettre les thésards à l'aise même avant la fin du recrutement. Je voulais également remercier Greg et Olivier du service info pour tout le support qu'ils peuvent nous fournir.

Merci aussi à Elodie pour avoir ré-initié les travaux sur les carbures cimentés à gradients de composition et pour ton manuscrit qui m'a servi de référence tout au long de ma thèse.

Je voulais également remercier les thésards avec qui j'ai pu partager cette expérience dont ceux du

bureau C133 dans lequel j'ai pu voir défiler beaucoup de personnes Anthony, Duy, Xu, Abde, Michael, Toinou, Emmanuelle, Daniel, Juline, Thibault et Hiba. Michael ce fut un plaisir de partager ce bureau avec toi, je pense que tu as été un moteur pour le travail dans la bonne humeur du bureau grâce à ton humour mais aussi tes conseils et nos discussions sur les WC-Co. Toinou et Manue à vous de finir maintenant que je ne suis plus là pour vous distraire, et pour les quatre petits nouveaux (enfin plus tant que ça maintenant) bon courage pour la suite ! Merci également à tout les thésards SIP, Manu pour tous ces apéros mais aussi pour les séances de taekwondo et les petits entraînements pour les 20km, Laure-Line pour les sorties culturelles et Damien pour les midis piscine et ces petites soirées rafraichissantes sur ta terrasse après les longues journées de manip.

Je voulais également remercier H.A., Flora, Melchior, Arthur, Judith, Fifou, Pierre, Delphine, Caro, Alice, Meriem, Raphael, Jamel, Christophe, Meriadeg, Charlotte, Georges, Guillaume, Myriam, Hicham et Francesco pour toutes ces pauses café qui permettait de bien se changer les idées mais qui pouvaient être également à l'origine d'éclosion d'idée.

Je souhaitais également remercier mes collègues chez Varel, Gilles, Mazin, Xavier, Julia, Dhaker et Julien pour m'avoir accueilli dans leur équipe après la fin de mon contrat doctoral.

Enfin je voudrais remercier ma famille, mes parents, ma sœur et ma grand-mère pour leur soutien de toujours. Merci à Gabrielle pour m'avoir soutenue et motivée sur toute la fin de ma thèse (qui fut beaucoup plus longue que prévue).

Avant-propos

La présente étude a été réalisée dans le cadre du projet PROFOR financé par l'Agence Nationale pour la Recherche au sein du programme MAT&PRO (ANR-09-MAPR-0009). Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été effectués au Centre des Matériaux de Mines ParisTech. Ce projet de recherche a pour but le développement d'outils en carbure cémenté à gradient de composition afin d'accroître leur performance ainsi que leur durée de vie. L'application visée pour ces outils est le forage pétrolier, minier, géothermique mais pourrait également satisfaire des besoins dans le domaine du BTP (machine d'excavation) ou encore dans le domaine de l'usinage et de la coupe des métaux. Ce développement passe par l'amélioration du procédé d'imbibition réactive breveté par les sociétés Armines et Varel Europe, mais aussi par la compréhension des mécanismes d'usure des différents outils. Pour cela le consortium du projet PROFOR regroupe une entreprise Varel Europe, fabricant d'outils de forage, et trois laboratoires de recherche Armines-Centre des Matériaux Mines ParisTech, Armines-Centre de Géosciences Mines ParisTech et le Laboratoire Génie de Production de l'Ecole Nationale d'ingénieur de Tarbes. Le développement et l'élaboration des outils en carbure cémenté à gradient ont été mené par Armines-Centre des Matériaux Mines ParisTech et Varel Europe. Les essais mécaniques ont été répartis entre Armines-Centre de Géosciences Mines ParisTech et le Laboratoire Génie de Production de l'Ecole Nationale d'ingénieur de Tarbes.

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie	8
1 Les grandes familles de matériaux durs et ultra-durs	11
1.1 Carbures	14
1.1.1 Définition et généralités	14
1.1.1.1 Carbures métalliques	17
1.2 Carbures cémentés WC-Co	19
1.2.1 Monocarbure WC	20
1.2.1.1 Synthèse du WC	20
1.2.1.2 Propriétés du WC	22
1.2.2 Phase Co	24
1.2.2.1 Minerais et disponibilités mondiales	24
1.2.2.2 Synthèse du Co	25
1.2.2.3 Propriétés du Co	26
1.2.3 Présentation du WC-Co	28
1.2.3.1 Préparation et mise en œuvre des poudres de WC-Co	28
1.2.3.2 Diagrammes de phases	30
1.2.3.3 Frittage en phase liquide	33
1.2.3.4 Microstructure	38
1.2.3.5 Effet de la composition sur la microstructure et le grossissement des WC	42
1.2.4 Microstructure, propriétés mécaniques et propriétés magnétiques	49
1.2.4.1 Evaluation de la microstructure	49
1.2.4.2 Effet des paramètres microstructuraux sur les propriétés mécaniques	54
1.2.4.3 Mécanismes d'endommagement et de rupture des WC-Co	65
1.2.4.4 Contraintes résiduelles dans les carbures cémentés	74
1.3 Matériaux ultra-durs	80
1.3.1 Voies d'élaboration	80
1.3.1.1 Procédé HPHT	80
1.3.1.2 Procédé CVD	81
1.3.1.3 Procédé Hydrothermal	83
1.3.2 Diamant	84
1.3.3 DLC (Diamond Like Carbon)	86
1.3.4 Nouveaux matériaux ultra-durs	88
1.4 Conclusion sur les matériaux durs	88
Bibliographie	90
2 Procédés de gradation	107
2.1 Assemblages	109
2.1.1 Présentation des assemblages	109
2.1.2 Assemblage WC-Co/WC-Co à partir de matériaux divisés	109
2.1.3 Assemblage WC-Co/Diamant : Cas du taillant PDC	111

2.1.3.1	Formation de liaisons diamant-diamant	114
2.1.3.2	Infiltration du liant pendant l'étape HPHT : Loi de Darcy	118
2.1.3.3	Différents catalyseurs autre que le Co	120
2.1.3.4	Procédé de leaching du catalyseur Co	121
2.1.3.5	Autres procédés de suppression du Co en surface	122
2.1.4	Contraintes résiduelles après assemblage WC-Co/diamant	125
2.1.5	Elaboration et superposition de revêtements DLC sur support WC-Co	129
2.1.5.1	Elaboration de revêtements DLC	129
2.1.5.2	Solution pour limiter les effets du Co sur l'adhésion et la vitesse de formation du revêtement de diamant sur support WC-Co	130
2.1.5.3	Revêtement bi-couche entre diamant micro-cristallin (MDC) et nano-cristallin (NCD) sur support WC-Co	132
2.2	Introduction aux différents procédés de gradation du WC-Co	133
2.2.1	Procédés de gradation sur des distances millimétriques	134
2.2.1.1	Par carburation d'un carbure cémenté sous-stoechiométrique en C : DP carbides	134
2.2.1.2	Par gravité	138
2.2.1.3	Par infiltration	138
2.2.1.4	Par frittage de couches superposées de diverses nuances de WC-Co	139
2.2.2	Procédés de gradation en extrême surface	141
2.2.2.1	Carbures mixtes Ti(C,N)-WC-Co	141
2.2.2.2	"Co-capping"	143
2.2.2.3	Revêtement réactif (RR)	146
2.2.3	Gradation par imbibition réactive	147
2.2.3.1	Imbibition (I)	147
2.2.3.2	Imbibition réactive (IR)	158
2.2.3.3	Comparaison des traitements de gradation par imbibition (I), revêtement réactif (RR) et imbibition réactive (IR)	159
2.3	Conclusion sur les procédés de gradation	160
	Bibliographie	162
3	L'outil tricône	169
3.1	Matériaux et méthodes de caractérisation	171
3.1.1	Analyse thermique	171
3.1.2	Évaluation de la microstructure des carbures cémentés	173
3.1.2.1	Préparation des échantillons	175
3.1.2.2	Teneur en cobalt par analyse d'images	175
3.1.2.3	Teneur en cobalt par microsonde	176
3.1.2.4	Teneur en cobalt par microdureté	178
3.1.2.5	Caractéristiques des matériaux	180
3.1.2.6	Évaluation du gradient de teneur en phase liante par une méthode non-destructive pour les matériaux gradués	181
3.2	Traitements de gradation	182
3.2.1	Procédures expérimentales et équipements	182
3.2.1.1	Four graphite AET	182
3.2.1.2	Préparation des échantillons	183
3.2.1.3	Cycle thermique	184
3.2.2	Étude paramétrique sur les inserts	185
3.2.2.1	Nuance de l'insert à graduer	186
3.2.2.2	Matériaux d'apport ou crus	190
3.2.2.3	Revêtement réactif	195
3.2.2.4	Imbibition	197
3.2.3	Essais "One Step" à partir d'un insert cru	205
3.2.3.1	Cycle thermique	205

3.2.3.2	Résultats	209
3.2.4	Conclusion sur les traitements de gradation	210
3.3	Évaluation des contraintes résiduelles	211
3.3.1	Principe	212
3.3.2	Méthodologie	213
3.3.3	Résultats	214
3.3.3.1	Inserts bruts de frittage	214
3.3.3.2	Inserts gradués	215
3.3.3.3	Inserts HET	216
3.3.3.4	Changement de structure cristallographique de la phase liante	218
3.3.3.5	Discussions	219
3.3.4	Conclusion sur les contraintes résiduelles	226
3.4	Essais mécaniques	226
3.4.1	Essais d'abrasion	226
3.4.2	Essais d'impacts "Drop Tests"	229
3.4.2.1	Présentation de l'essai	229
3.4.2.2	Résultats	231
3.4.2.3	Discussions	232
3.4.3	Conclusion sur les essais mécaniques	239
3.5	Conclusion sur les inserts tricône	240
	Bibliographie	242
4	Outils PDC	245
4.1	Élaboration de taillants PDC gradués	247
4.1.1	Gradation du support PDC	247
4.1.1.1	Propriétés physique, mécanique, thermique et microstructurale des support WC-Co non gradués	247
4.1.1.2	Traitements de gradation	248
4.1.1.3	Etat métallurgique du support après traitements de gradation	255
4.1.2	Assemblage de la plaquette diamantée sur supports PDC gradués	258
4.1.2.1	Procédé et paramètres expérimentaux	259
4.1.2.2	Problème des contraintes résiduelles après assemblage	259
4.1.2.3	Effet des différents paramètres matériaux et procédés	262
4.1.2.4	Etat métallurgique après HPHT des différentes parties constitutives du taillant PDC	264
4.1.2.5	Effet des paramètres matériaux et procédés sur les gradients de dureté après HPHT	268
4.1.3	Discussions	274
4.1.3.1	Comparaisons avec des études précédentes	274
4.1.3.2	Interprétations	278
4.1.4	Conclusion sur l'élaboration du taillant PDC par HPHT	284
4.2	Essais mécaniques	285
4.2.1	Essais d'usure	286
4.2.1.1	Calcul du facteur de qualité	288
4.2.1.2	Effet de la distribution de la taille des grains de diamant	290
4.2.1.3	Effet du procédé HPHT (Pression et Température)	291
4.2.1.4	Effet des traitements de gradation	292
4.2.2	Essais d'impacts	293
4.2.3	Discussions	296
4.2.3.1	Effet de la taille des grains de diamant	296
4.2.3.2	Effet de la modification du cycle HPHT	298
4.2.3.3	Effet du traitement de gradation	300
4.2.3.4	Corrélation avec le gradient de dureté	302
4.2.4	Conclusion sur les essais mécaniques des taillants PDC gradués	304

4.3 Conclusion sur les taillants PDC gradués	305
Bibliographie	307
Conclusion générale et perspectives	309
5 Annexe	313
5.1 Extraction du Tungstène	315
5.2 Gradients dans les supports PDC	317
5.3 Méthode géométrique	318
5.4 Calcul de la quantité de Co ayant migrée dans la plaquette diamantée	321
5.5 Carbures	322
5.5.1 Carbure de Bore	322
5.5.1.1 Aspect cristallographique	322
5.5.1.2 Propriétés mécaniques	325
5.5.2 Carbure de Silicium	326
5.6 Autres procédés de frittages	332
5.6.1 Frittage micro-onde	332
5.6.2 Frittage SPS	332
5.6.3 Fabrication directe	334
5.7 Borures et Nitrures	336
5.7.1 Borures	336
5.7.1.1 Liaisons chimiques des borures	336
5.7.1.2 La structure cristalline des borures	336
5.7.1.3 La structure AlB_2	337
5.7.2 Nitrures	338
5.7.3 Nitrure de bore cubique	338
5.8 Milieux poreux	340
5.8.1 Caractérisation d'un milieu à porosité ouverte	340
5.8.1.1 Description géométrique	340
5.8.2 Ecoulement dans les milieux poreux saturés	340
5.8.2.1 Loi de Darcy	340
5.8.3 Modèle de perméabilité	341
5.8.3.1 Modèle des capillaires tortueux	341
5.8.3.2 Modèle de Carman-Kozeny	343
5.8.4 Cinétique d'infiltration ou d'écoulement à travers un milieu poreux saturé	344
5.8.4.1 Cas d'un capillaire cylindrique droit de diamètre d_c	344
5.8.4.2 Cas d'un ensemble de capillaires cylindriques et tortueux de diamètre d_c et de tortuosité τ	345
5.8.4.3 Cas d'un empilement de n sphères isodimensionnelles de diamètre d_s et de surface spécifique $S_{vs} = \frac{6}{d_s} = \frac{S_{vg}}{1 - \epsilon}$	345
5.9 Cinétique d'imbibition de l'insert P8	347
5.10 Essais d'impact pour inserts tricônes	348
5.11 Essais d'usure	349
5.12 Faciès usures	350
5.13 Essais de chocs	351
5.14 Mesures de contraintes résiduelles	353
Bibliographie	358

Introduction générale

Contexte industriel et généralités sur le forage

Contexte

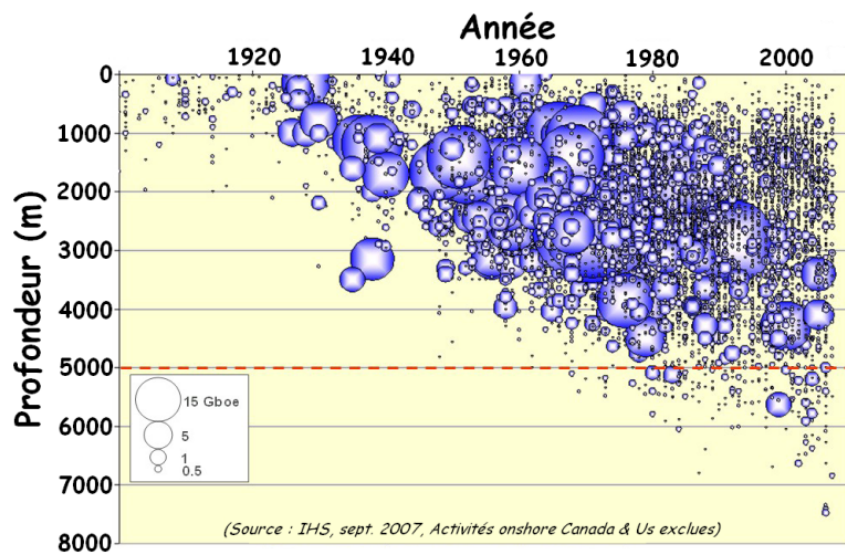
Depuis les années 70, nous assistons à une diminution de la taille des forages pétroliers en termes de barils à exploiter. Cette diminution de la taille des exploitations s'accompagne d'une augmentation de la profondeur des puits (**Figure 1(a)**). La profondeur maximale est passée de 5000m à la fin des années 60 à près de 8000m dans les années 2000 engendrant ainsi une forte augmentation des coûts d'exploitation (**Figure 1(b)**). Les conditions de forage se sont donc dégradées à la fois par l'augmentation de la température en fond de puits (de 200-250 ° C), par la résistance des roches à forer ainsi que par l'augmentation des chocs que subit l'outil.

L'augmentation de la résistance des roches à forer est provoquée par l'augmentation de la pression de confinement de la roche en fond de puits pouvant atteindre 200MPa. Cette pression de confinement entraîne une augmentation de la dureté et de la ténacité de la roche (**Figure 2**). Les chocs sont à la fois engendrés par les changements fréquents de la dureté des roches à ces profondeurs ou par une plus grande vibration d'une plus longue tige de forage. En effet, compte tenu d'un ratio longueur/diamètre supérieur 10000 pour la tige, cette dernière se déforme suivant les trois modes de déformation caractéristiques de la mécanique des poutres de Bernoulli à savoir en torsion, en flexion et en compression. Ces déformations vont alors engendrer respectivement des vibrations en torsion, des vibrations latérales ou de flexion et des vibrations axiales [Pelfrene, 2010]. Tout ceci entraîne une usure prématurée des outils de forage et par conséquent une augmentation du nombre d'arrêts. A de telles profondeurs, les changements d'outils sont extrêmement délicats et coûteux avec un risque d'effondrement des puits. Il devient donc urgent d'augmenter la durée de vie des têtes de forage. C'est le propos des travaux engagés avec cette thèse.

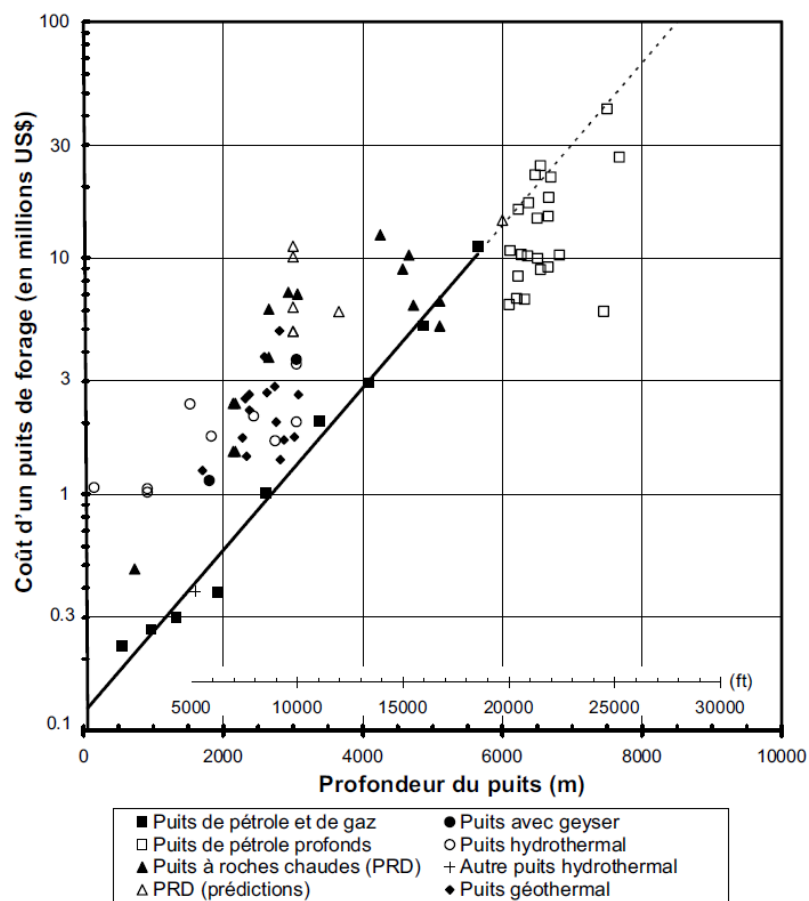
Présentation d'un puits de forage

Par forage nous entendons le forage de type "rotary", car c'est le type de forage couramment utilisé dans le domaine pétrolier, cette technique est apparue dans les années 30. Dans cette configuration la tête de forage est reliée à la surface à l'aide d'un assemblage de tiges (**Figure 3**). Cet ensemble est mis en rotation à l'aide de moteurs présents en surface et un poids est également appliqué sur cet ensemble afin de permettre une coupe de la roche. Une boue de forage est injectée au fond du puits par l'intermédiaire des tiges de forage. Le rôle de cette boue est multiple, elle permet à la fois le refroidissement et la lubrification de la tête de forage tout en assurant la remontée à la surface des débris de roche.

Le choix du bon outil de forage est primordial afin d'assurer la rentabilité du puits. Ce choix va se faire en fonction de la roche à forer et de la stratégie de forage. Cette stratégie dépend grandement du coût de location journalier de la plateforme de forage. En effet, le foreur peut soit choisir l'utilisation d'outils bon marché au risque d'utiliser un plus grand nombre d'outils et par conséquent augmenter le temps d'arrêt du forage ou de prendre un outil à usure moindre mais présentant un surcoût afin



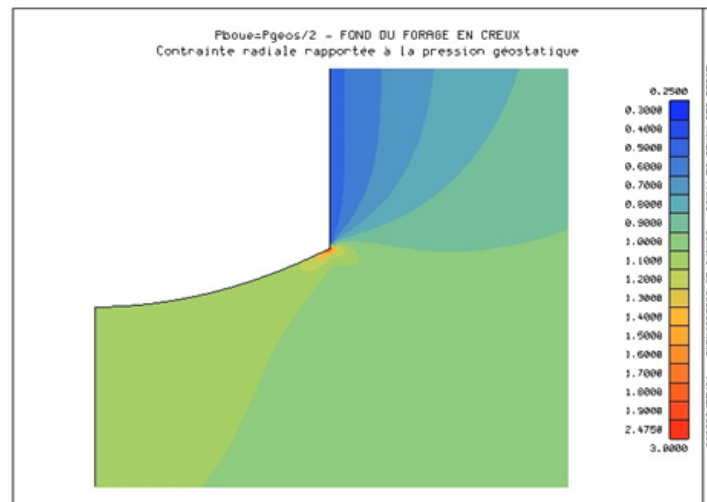
(a)



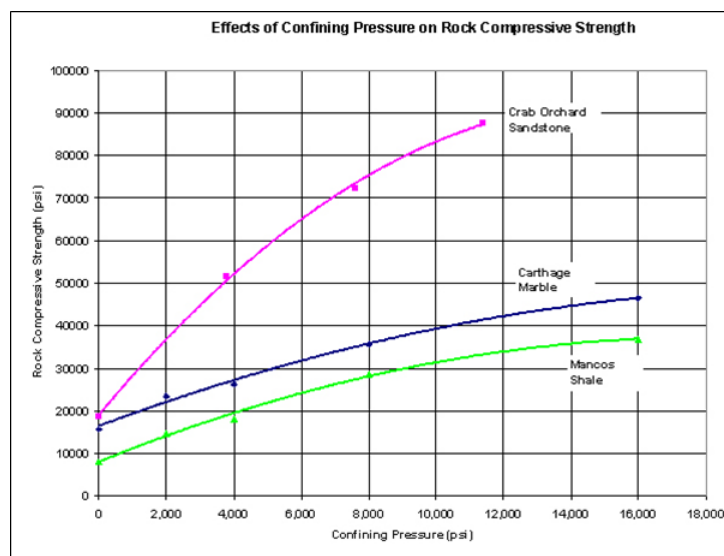
(b)

FIGURE 1 – Évolution de la profondeur et de la quantité de pétrole disponible depuis les années 1900, [Sorlier, 2009] (a) et évolution du coût de forage onshore en fonction de la profondeur de puits [Augustine et al., 2006] (b)

de limiter le nombre d'arrêts et la perte de vitesse d'avancement induite par l'usure de l'outil. Le prix d'un outil variant entre 10 et 40 k\$, il est évident que pour des forages complexes, c'est-à-dire profond ou off-shore, pour lesquels les changements d'outils présentent des risques de perte de puits et pour lesquels le coût de la journée de forage est de l'ordre du M\$ /jour, la seconde solution est



(a)



(b)

FIGURE 2 – Pression géostatique en fond de trou (a) et évolution de la résistance en compression de la roche en fonction de la pression géostatique ou pression de confinement (b)

privilegiée.

Ainsi une détérioration prématurée des parties actives de coupe de l'outil de forage peut avoir des conséquences dramatiques (**Figure 4**).

Il est par conséquent très important pour l'outilleur de pouvoir fournir des outils les plus universels résistant aussi bien à l'usure abrasive et érosive ainsi qu'aux chocs répétés.

Différents outils et leur fonctionnement

Il existe deux grands types d'outils de forage. D'une part, les outils à molettes dit **outils tricônes** qui sont constitués de molettes coniques qui travaillent par poinçonnement de la roche. D'autre part, les outils monoblocs principalement représentés par les **outils PDC** (Polycrystalline Diamond Compact) qui travaillent par cisaillement de la roche avec des profondeurs de passe millimétriques.

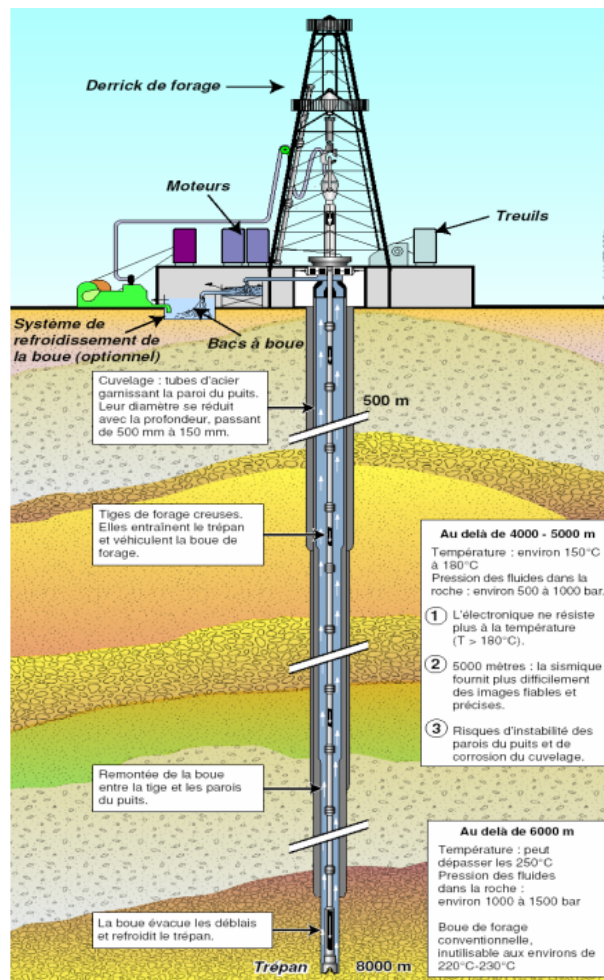


FIGURE 3 – Schéma d'un forage

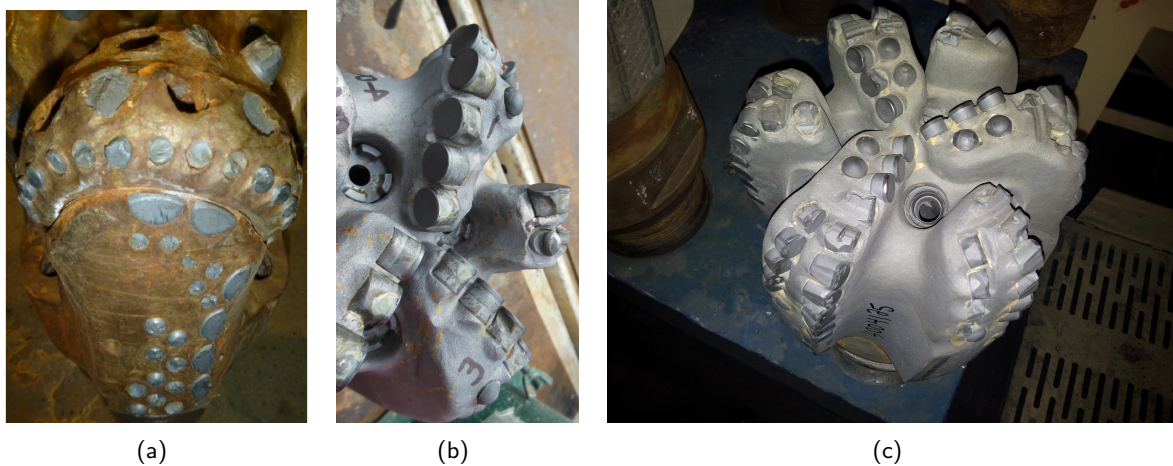


FIGURE 4 – Usure abrasive et perte d'inserts d'un outil tricone (a), usure érosive du support en carbure cémenté de taillants PDC (b) et usure par abrasion et rupture par impacts de taillants PDC (c)

Outil Tricône

Cet outil a été inventé au début du 20^{ème} siècle et est généralement utilisé pour les formations dures. Les outils tricônes sont constitués de trois molettes coniques en acier sur lesquelles sont sertis des inserts en WC-Co. La rotation de l'outil pendant le forage entraîne les molettes dans un roulement

sans glissement se traduisant par un poinçonnement de la roche.

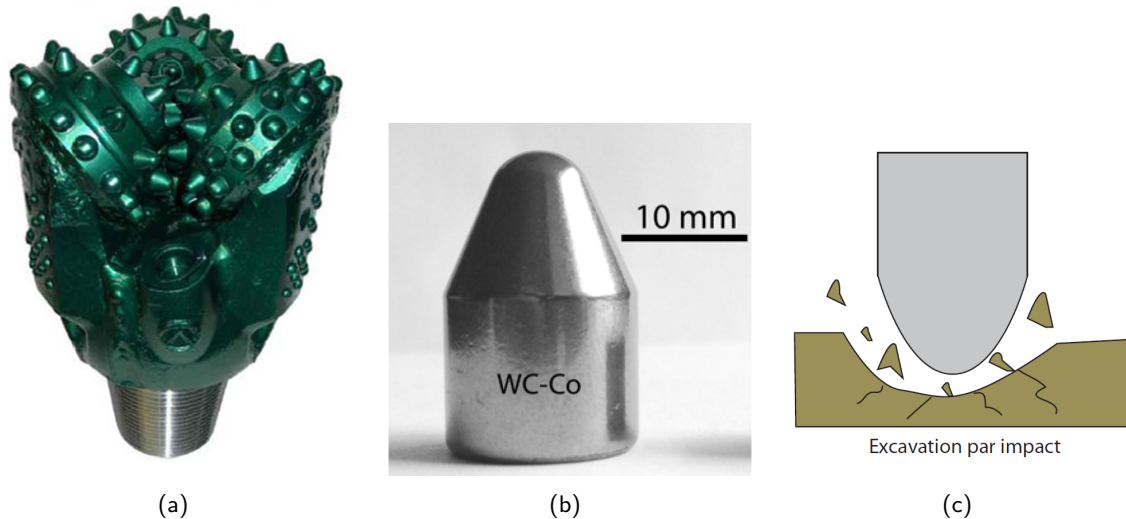


FIGURE 5 – Photographie d'un outil tricône (a), photo d'un insert WC-Co [Yahiaoui, 2013] (b) et représentation schématisée de la destruction de la roche par poinçonnement [Yahiaoui, 2013] (c)

Leurs principaux défauts sont une vitesse d'avance plutôt réduite, de l'ordre de 30ft/h (environ 9m/h), et les parties mécaniques mobiles augmentent le risque de dysfonctionnement. Ces outils furent très largement répandus avec des parts de marché de l'ordre de 90% dans les années 70. Aujourd'hui, leur part de marché ne cesse de décroître au profit des outils PDC et a été estimée à 40% en 2006 [Pelfrene, 2010].

Les nuances de WC-Co utilisées pour la confection des inserts contiennent généralement entre 8 et 16% en masse de Co.

Outil PDC

Les outils PDC sont apparus dans les années 70 et sont à l'origine du déclin des outils tricônes et sont en général utilisés dans les formations molles et de dureté moyenne mais prennent également des parts de marché dans les formations dures. Ces outils sont constitués d'un corps en un seul bloc comprenant plusieurs lames. Ce bloc est soit fabriqué en acier, dans ce cas l'outil est totalement usiné à partir d'un bloc d'acier puis revêtu par un cermet, soit réalisé en cermet WC-liant métallique. Dans ce dernier cas l'outil est fabriqué par infiltration. Les taillants PDC, constitués d'un support en WC-Co et d'une plaquette diamantée d'une épaisseur millimétrique, assurant la coupe de la roche, sont ensuite brasés sur les lames de l'outil. La rotation de l'outil va induire la coupe de la roche par cisaillement.

Ces outils possèdent des vitesses d'avance supérieures à celles des outils tricônes pouvant atteindre 40ft/h (soit environ 12m/h). Dans des conditions opératoires équivalentes, les outils PDC peuvent montrer des vitesses de 60 à 80% plus importantes que les outils tricônes [Judzis et al., 2007].

Objectifs de l'étude

Pour ces deux types d'outil de forage l'augmentation de la durée de vie passe par l'amélioration à la fois de la résistance à l'abrasion et de la ténacité des matériaux utilisés. Or, l'augmentation simultanée de ces deux propriétés est délicate étant donné qu'il s'agit de deux propriétés antagonistes (**Figure 7**). Jusqu'à présent les inserts et taillants commerciaux se contentent de proposer le meilleur compromis entre la résistance à l'abrasion et la ténacité. Ainsi pour les inserts tricônes en WC-Co, les nuances

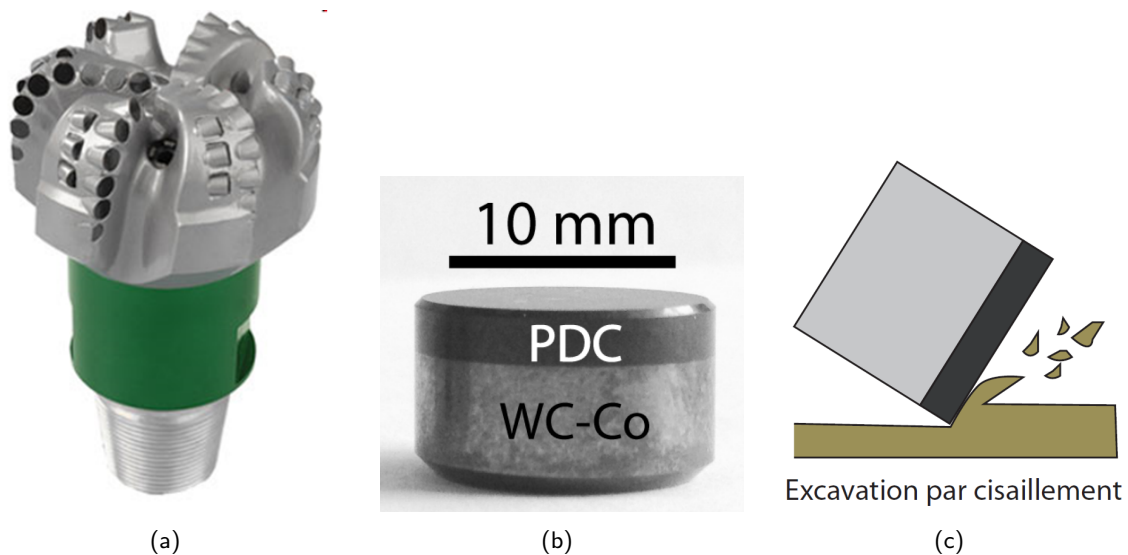


FIGURE 6 – Photographie d'un outil PDC (a), photo d'un taillant PDC [Yahiaoui, 2013] (b) et représentation schématique de la destruction de la roche par cisaillement [Yahiaoui, 2013] (c)

les plus répandues contiennent généralement entre 10 et 13% en masse de Co pour des tailles de grain de WC de l'ordre de 2 à $3\mu m$. Aussi, il apparaît intéressant d'envisager l'utilisation de matériaux WC-Co à gradient de propriétés.

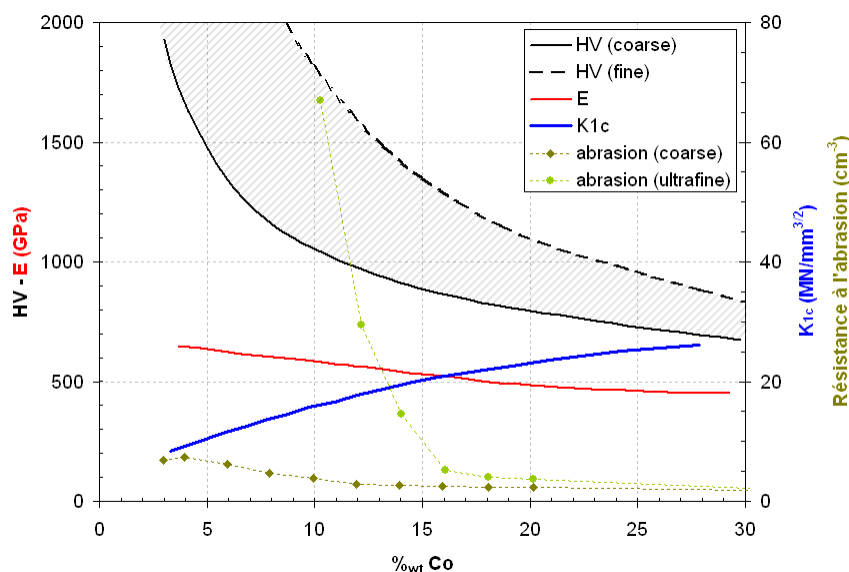


FIGURE 7 – Dualité résistance à l'abrasion / ténacité pour des carbures cémentés WC-Co, [Sorlier, 2009]

Il existe plusieurs méthodes de gradation, mais seule l'imbibition permet d'obtenir des gradients continus de phase liante sur des distances millimétriques. Les travaux de N. Favrot et C. Colin au début des années 90, [Favrot, 1995] ont permis de redécouvrir les travaux sur l'imbibition introduite par A.F. Lisovsky dans les années 70 [Lisovsky and Babich, 1972] et surtout de rendre ce procédé plus industrialisable. Plus récemment, les travaux de thèse d'E. Sorlier [Sorlier, 2009] ont permis d'obtenir des résultats très prometteurs à partir d'une variante de l'imbibition sur des carbures cémentés commerciaux. Ces travaux ont abouti à l'obtention de deux brevets permettant de graduer en phase liante des matériaux WC-Co tout en rendant plus dure leur surface. Il s'agit des procédés de gradation par imbibition réactive et par revêtement réactif en voie liquide.

La présente étude se base sur ces travaux et propose une optimisation du procédé d'imbibition réactive dans le cas inserts WC-Co pour outils tricônes et taillants d'outils PDC.

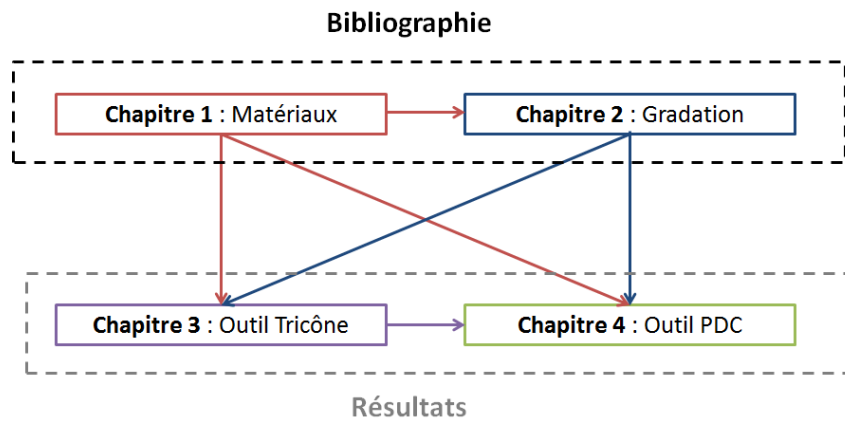


FIGURE 8 – Articulation du manuscrit

Ces travaux se découpent en quatre parties, la première invite le lecteur à se familiariser avec les matériaux durs et en particulier le carbure cémenté WC-Co et le diamant. Dans le cas des carbures cémentés, les problématiques de production et les relations entre microstructures et propriétés mécaniques seront abordées. Pour les diamants, les différentes méthodes de production seront abordées.

La seconde partie aborde la faisabilité de matériaux à gradient de propriétés. Dans un premier temps, les gradients discontinus sont exposés notamment au moyen de techniques d'assemblage. La mise en œuvre des assemblages de différentes nuances de WC-Co est abordée ainsi que celle du taillant PDC qui consiste à assembler un carbure cémenté avec une plaquette diamantée. Ensuite, les gradients continus seront exposés, notamment par le biais des procédés d'imbibition, d'imbibition réactive et de revêtement réactif appliqués aux matériaux WC-Co. Les autres méthodes de gradation, traitées dans la littérature, seront également abordées.

La troisième partie concerne l'élaboration d'inserts tricône à gradient de propriétés. Une étude paramétrique des procédés d'imbibition, de revêtement réactif et d'imbibition réactive y est exposée. Les effets de ces différents traitements de gradation sur le comportement à l'abrasion et à l'impact des inserts y sont également étudiés.

La dernière partie concerne l'élaboration de taillants PDC à support WC-Co gradué puis l'évaluation de leurs performances. L'effet des traitements Haute Pression / Haute Température sur les gradients dans les supports WC-Co est exposé. L'effet de différents paramètres utilisés pour l'élaboration de plaquettes diamantées, à savoir : la taille des grains de diamant, le cycle HPHT et le traitement de gradation du support, sont étudiés sur l'usure et la tenue à l'impact des plaquettes diamantées.

Bibliographie

- [Augustine et al., 2006] Augustine, C., Tester, J., and Anderson, B. (2006). A comparison of geothermal with oil and gas well drilling costs. In *Thirty-First Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California.
- [Favrot, 1995] Favrot, N. (1995). *Etude des différentes étapes de l'élaboration de structures graduées en WC-Co : compactage à froid, frittage, homogénéisation*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Judzis et al., 2007] Judzis, A., Bland, R., Curry, D., Black, A., Robertson, H., Meiners, M., and Grant, T. (2007). Optimization of deep drilling performance; benchmark testing drives rop improvements for bits and drilling fluids. *SPE, Drilling & Completion*.
- [Lisovsky and Babich, 1972] Lisovsky, A. and Babich, M. (1972). Redistribution of molten cobalt in powder metallurgical WC-Co hard alloys. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 11 :124–128.
- [Pelfrene, 2010] Pelfrene, G. (2010). *Rôle du processus de forabilité des roches dans les vibrations de torsion des systèmes de forage pétrolier*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Sorlier, 2009] Sorlier, E. (2009). *Développement d'un procédé de graduation des carbures cémentés WC-Co basé sur l'imbibition, amélioration de la durée de vie des taillants de forage*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Yahiaoui, 2013] Yahiaoui, M. (2013). *Comportement tribologique de diamants polycristallins et de carbures cémentés WC-Co avec traitements de graduation : Application aux inserts et taillants d'outils pour le forage de formations rocheuses fortement abrasives*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Liste des abréviations

ABRÉVIATION	SIGNIFICATION
α	Phase cfc du cobalt
ϵ	Phase hc du cobalt
AI	Analyse d'Images
APT	Paratungstate d'ammonium
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
CVS	<i>Chemical Vapor Synthesis</i> : Synthèse par évaporation chimique
CFC	Cubique face centrée
CMM	Composite à Matrice Métallique
HC	Hexagonal compact
HEBM	<i>High Energy Ball Milling</i> : Broyage à haute énergie
HET	<i>High Energy Tumbling</i>
HFIHS	<i>High-Frequency Induction-Heating Sintering</i> : Frittage à chauffage par induction à haute fréquence
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i> : Frittage par pression isostatique à chaud
HPHT	<i>High Pressure High Temperature</i> : Frittage haute pression haute température
MWS	<i>Micro Waves Sintering</i> : Frittage micro-ondes
PAFES	<i>Pressure-Assited Fast Electric Sintering</i> : Frittage électrique rapide assisté par la pression
PDC	<i>Polycrystalline Diamond Compact</i> : Diamant poly-cristallin
ROC	<i>Rapid Omnidirectional Compaction</i> : Frittage par compaction rapide omnidirectionnelle
SPC	<i>Spray Conversion Process</i> : Conversion par pulvérisation
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> : Frittage flash
UPRC	<i>Ultra high Pressure Rapid hot Consolidation</i> : Consolidation rapide à ultra haute pression à chaud

Liste des notations

NOTATION	SIGNIFICATION	UNITÉS
α	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}
ΔG_f	Energie libre de formation	$kJmol^{-1}$
$\Delta x_{[C]}$	Ecart de teneur en C en fraction molaire	—
ϵ_P	Déformation plastique avant rupture	%
γ_{sl}	Energie interfaciale solide/liquide	Jm^{-2}
γ_{ss}	Energie interfaciale solide/solide	Jm^{-2}
ν	Coefficient de Poisson	—
ψ	Angle dièdre	°
Ω_i	Résistance intrinsèque à l'usure de la phase i	—
ρ	Masse Volumique	gcm^{-3}
θ	Angle de mouillage	°

a_i	Fraction surfacique de la phase i	—
A_s	Température de transition allotropique	°C
C_{WC}	Contiguïté	—
(Cp)	Capacité calorifique	Jkg ⁻¹ K ⁻¹
d	Taille moyenne de la diagonale l'empreinte Vickers	mm ²
d_s	Taille moyenne des particules solides	µm
d_{WC}	Taille de grain moyenne des WC	µm
Ea	Énergie d'activation	Jmol ⁻¹
F	Force appliquée pendant l'indentation Vickers	N
g	Constante d'accélération terrestre	ms ⁻²
HV	Dureté Vickers	kgmm ⁻²
k	Conductivité thermique	Wm ⁻¹ K ⁻¹
k	Paramètre d'élongation d'un grain de WC	—
k	Constante cinétique	—
k	Coefficient d'usure d'Archard	—
k_0	Facteur pré-exponentiel de la constante cinétique	—
K_{IC}	Ténacité	MPam ^{1/2}
L	Distance parcourue	m
R_{cm}	Contrainte à rupture en compression	MPa
E	Module d'Young	GPa
HV	Dureté Vickers	kgmm ⁻²
M_d	Température d'activation martensitique	°C
M_s	Température de transition martensitique	°C
n	Exposant de croissance des grains	—
n_c	Nombre de coordination	—
P	Charge appliquée pendant l'indentation Vickers	kg
P_{mig}	Pression de migration	MPa
R	Constante des gaz parfaits	R= 8,314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
r	Paramètre de troncature d'un grain de WC	—
r	Rayon moyen d'un grain de WC à l'instant t	m
r_0	Rayon moyen d'un grain de WC à l'instant t=0	m
r_H	Rapport entre la dureté de l'abrasif et du matériau abrasé	—
S_v	Surface spécifique des grains	µm ⁻¹
T_f	Point de fusion	°C
T_L	Température de liquidus	°C
T_S	Température de solidus	°C
U	Fraction volumique de liquide	—
U_m	Fraction volumique maximale de liquide	—
V_x	Fraction volumique de la phase x	—
V	Volume abrasé	m ³
Z	Numéro atomique	—

Chapitre 1

Les grandes familles de matériaux durs et ultra-durs

Résumé :

Cette première partie présente les généralités concernant les différents types de matériaux utilisés dans l'étude. Ceci passe par une présentation générale des carbures puis des carbures cimentés WC-Co en s'attachant plus particulièrement aux propriétés spécifiques du WC et de la phase liante. Les méthodes d'élaboration du WC-Co, du minerai au matériau fritté, ainsi que l'évaluation des propriétés des matériaux et leurs corrélations avec certains paramètres microstructuraux sont abordés. Les mécanismes d'endommagement et de rupture à l'impact puis d'usure des matériaux WC-Co sont passés en revue afin de mieux appréhender ceux qui interviennent dans le forage avec un outil tricône. L'effet des contraintes résiduelles issues de l'élaboration du WC-Co (frittage) et des sollicitations mécaniques lors d'essais de forage sont discutés et des solutions pour augmenter la durée de vie des outils sont proposées. Enfin, les matériaux ultra-durs et en particulier le diamant massif ou en couche mince sont abordés. L'accent est principalement mis sur les méthodes d'élaboration de ces matériaux.

Sommaire

1.1	Carbures	14
1.1.1	Définition et généralités	14
1.1.1.1	Carbures métalliques	17
1.1.1.1.1	Carbures cubiques	18
1.1.1.1.2	Carbures hexagonaux	18
1.2	Carbures cimentés WC-Co	19
1.2.1	Monocarbure WC	20
1.2.1.1	Synthèse du WC	20
1.2.1.1.1	Obtention du tungstène à partir de minerais tungstifères	20
1.2.1.1.2	Elaboration de la poudre de WC	20
1.2.1.1.2.1	Voies d'élaboration traditionnelles du WC	20
1.2.1.1.2.2	Nouvelles voies d'élaboration de WC nano-métriques	22
1.2.1.2	Propriétés du WC	22
1.2.1.2.1	Diagramme de phase	22
1.2.1.2.2	Propriétés physiques et mécaniques	23

1.2.2	Phase Co	24
1.2.2.1	Minerais et disponibilités mondiales	24
1.2.2.2	Synthèse du Co	25
1.2.2.3	Propriétés du Co	26
1.2.2.3.1	Formes allotropiques, changement de phases et systèmes de glissement	26
1.2.2.3.2	Propriétés mécaniques et physiques	28
1.2.3	Présentation du WC-Co	28
1.2.3.1	Préparation et mise en œuvre des poudres de WC-Co	28
1.2.3.1.1	Préparation du mélange de poudres et granulation	28
1.2.3.1.1.1	Mélange par broyage mécanique	29
1.2.3.1.1.2	Barbotine pour granulation par "Spray-drying"	29
1.2.3.1.1.3	Mélange de poudres nanométriques	30
1.2.3.2	Diagrammes de phases	30
1.2.3.3	Frittage en phase liquide	33
1.2.3.3.1	Frittage naturel en phase liquide	33
1.2.3.3.1.1	Conditions de travail	33
1.2.3.3.1.2	Arrangement des grains en phase solide	34
1.2.3.3.1.3	Arrangement capillaire en phase liquide	35
1.2.3.3.1.4	Densification par modification de la forme des grains	35
1.2.3.3.1.5	Maturation ou croissance des grains	35
1.2.3.3.1.6	Frittage de nuances nanométriques	37
1.2.3.3.2	Frittage assisté par la pression	37
1.2.3.4	Microstructure	38
1.2.3.4.1	Morphologie du grain de WC noyé dans la matrice cobalt	38
1.2.3.4.2	Interfaces WC/WC et WC/Co	40
1.2.3.5	Effet de la composition sur la microstructure et le grossissement des WC	42
1.2.3.5.1	Composition de la phase liante	42
1.2.3.5.2	Teneur en carbone	42
1.2.3.5.3	Éléments d'addition	44
1.2.3.5.3.1	Ajouts de carbures	44
1.2.3.5.3.2	Ajouts d'autres éléments	48
1.2.4	Microstructure, propriétés mécaniques et propriétés magnétiques	49
1.2.4.1	Évaluation de la microstructure	49
1.2.4.1.1	Paramètres microstructuraux	49
1.2.4.1.1.1	Taille de grain de WC	49
1.2.4.1.1.2	Contiguïté	50
1.2.4.1.1.3	Angle dièdre	51
1.2.4.1.1.4	Libre parcours moyen	51
1.2.4.1.2	Mesures magnétiques comme contrôle de la microstructure	52
1.2.4.1.2.1	Saturation magnétique spécifique	52
1.2.4.1.2.2	Coercitivité	53
1.2.4.2	Effet des paramètres microstructuraux sur les propriétés mécaniques	54
1.2.4.2.1	Dureté et résistance à l'abrasion	56
1.2.4.2.2	Ténacité et résistance à l'abrasion	61
1.2.4.3	Mécanismes d'endommagement et de rupture des WC-Co	65
1.2.4.3.1	Déformation et endommagement	65
1.2.4.3.1.1	Déformation des monocarbures WC	66
1.2.4.3.1.2	Déformation de la phase liante	67

1.2.4.3.1.3	Déformation et fissuration du composite WC-Co	67
1.2.4.3.2	Usure des outils de coupe	71
1.2.4.4	Contraintes résiduelles dans les carbures cémentés	74
1.2.4.4.1	Méthodes de mise en compression	75
1.2.4.4.1.1	Traitement de trempe	75
1.2.4.4.1.2	Traitement HET	76
1.2.4.4.1.3	Traitement par chocs laser	77
1.2.4.4.2	Effet des contraintes résiduelles sur les mécanismes d'endommagement	78
1.3	Matériaux ultra-durs	80
1.3.1	Voies d'élaboration	80
1.3.1.1	Procédé HPHT	80
1.3.1.2	Procédé CVD	81
1.3.1.3	Procédé Hydrothermal	83
1.3.2	Diamant	84
1.3.3	DLC (Diamond Like Carbon)	86
1.3.4	Nouveaux matériaux ultra-durs	88
1.4	Conclusion sur les matériaux durs	88
	Bibliographie	90

Introduction aux matériaux durs et ultra-durs

Les matériaux durs sont très utilisés dans l'industrie pour des applications de coupe. Ils sont présentés dans un graphe dureté à chaud en fonction de la ténacité (**Figure 1.1**), les matériaux de coupe demandant une dureté suffisante pour ne pas s'user trop vite lors de la coupe d'un matériau et une bonne ténacité afin de résister aux chocs induits par l'opération de coupe. La **figure 1.1** met clairement en évidence que le carbure de tungstène (en particulier les carbures cémentés) est un des matériaux présentant le meilleur compromis dureté/ténacité. C'est pour cette raison que les carbures cémentés sont un des matériaux de prédilection pour la confection d'outils de coupe. Il en est de même pour les cermet à base de carbures de titane qui montrent également un compromis dureté/ténacité intéressant.

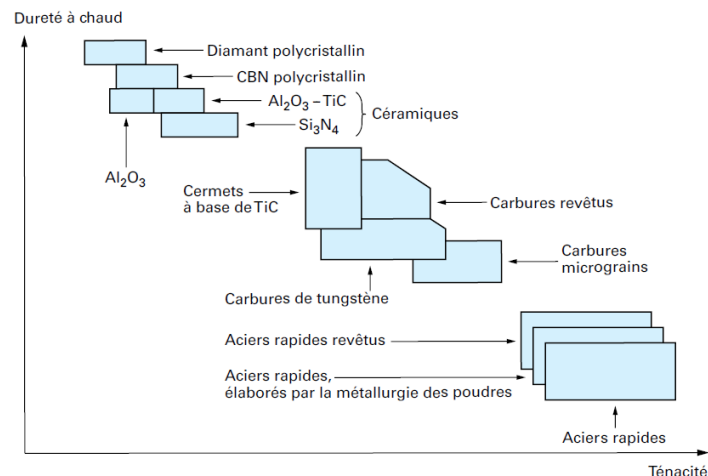


FIGURE 1.1 – Comparaison des matériaux de coupe, [Bagur, 1999]

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux différentes familles de matériaux durs. Dans un premier temps nous nous intéresserons à la famille des carbures et plus particulièrement à la famille des carbures cémentés qui sont d'une importance capitale dans le domaine des outils de forage. Puis nous aborderons les matériaux ultra-durs, tel que le diamant, qui représentent un enjeu colossal pour l'industrie et notamment dans le domaine du forage.

1.1 Carbures

1.1.1 Définition et généralités

Les carbures sont le plus souvent des composés binaires contenant du carbone (non métal) et un autre élément chimique. Le carbone peut former des composés binaires très variés qui ont des structures cristallographiques et des propriétés physiques très différentes. Par exemple, les carbures issus d'éléments chimiques provenant des 3 premières colonnes du tableau périodique (**Figure 1.4**) forment des composés proches des sels qui peuvent être décrits comme des dérivés de carbures aliphatiques.

Les carbures de la première (Ia) et deuxième colonne (IIa) sont comparativement plus mous, translucides lorsqu'ils sont de haute pureté et isolants électriques. Les carbures de la colonne IIIa sont opaques avec un éclat métallique. Les carbures métalliques "intéressants" renferment un élément chimique des colonnes IVa, Va et VIa ainsi que des colonnes VIIa et VIIIa. Ces matériaux ont une forte dureté ainsi qu'une bonne conductivité électrique. Les carbures possédant les propriétés les plus proches du diamant (forte dureté et semi-conducteur) sont les SiC et B₄C. Les propriétés uniques des carbures des métaux de transition proviennent du mélange de liaisons ioniques, covalentes et métalliques qui sont actives dans une même structure cristalline (**Figure 1.2**).

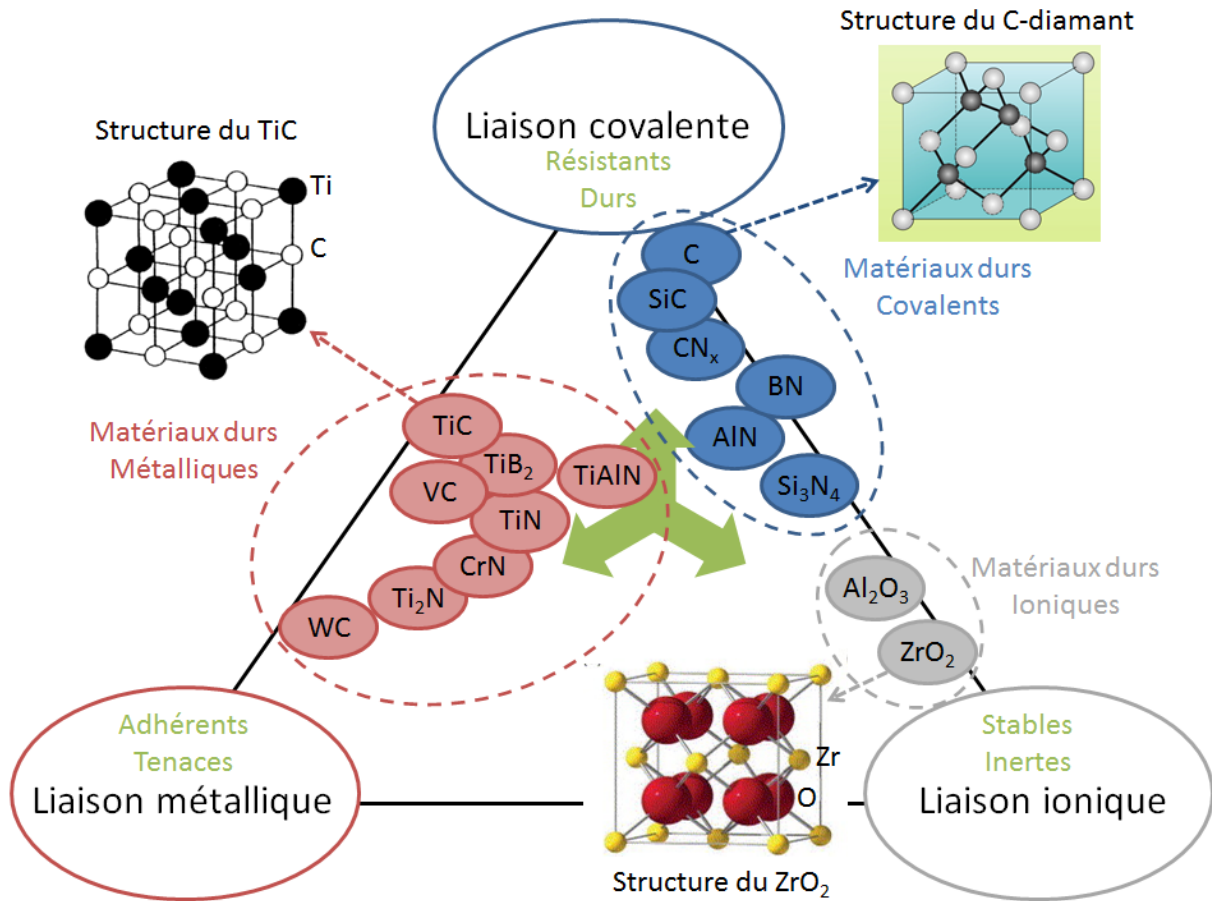


FIGURE 1.2 – Diagramme des matériaux durs en fonction de la nature de leurs liaisons atomiques, d'après [Holleck and Schier, 1995], [Clarke and Phillpot, 2005] et [Faure, 2010]

L'échelle de dureté de Mohs prolongée permet de visualiser le classement de certains de ces carbures par rapport aux minéraux usuels à partir desquels l'échelle de Mohs a été construite (**Figure 1.3**).

Minéraux et abrasifs	Échelle de Mohs prolongée	Échelle de Knoop	Matériaux usuels
Talc.....	1		
Gypse.....	2		
Calcite.....	3		
Fluorine.....	4	300	Verres
Apatite.....	5	à 500	
Orthoclase.....	6		
Silice pure.....	7	740	Aciers trempés
Quartz.....	8	800	
Topaze.....	9		
Grenat.....	10	1 400	Carbures métalliques
Zircone fondue.....	11	à 1 800	
Alumine fondue.....	12	2 000	
Carbure de silicium.....	13	2 500	
Carbure de bore.....	14	2 800	
Nitrure de bore.....		4 700	
Diamant.....	15	> 7 000	

FIGURE 1.3 – Duretés comparées suivant les échelles de Mohs et de Knoop, [Douzet, 1990]

[illegible]

FIGURE 1.4 – Tableau périodique des carbures, [Benesovsky, 1966]

1.1.1.1 Carbures métalliques

Les carbures métalliques des métaux de transition des groupes IVa à VIa possèdent des caractéristiques communes intéressantes. En effet, leurs structures interstitielles induisent une combinaison de liaisons métallique, covalente et ionique qui vont leur conférer des propriétés uniques. Ils combinent une dureté très importante, qui est une propriété des matériaux céramiques, avec une très bonne conductivité électrique et thermique, qui sont des propriétés des matériaux métalliques. Ces carbures présentent également des températures de fusion très élevées ainsi qu'une très bonne stabilité chimique et thermique [Upadhyaya, 2001].

La structure de ces carbures est gouvernée par le rapport entre le rayon des atomes métalliques et celui du carbone (loi de Hägg). En partant d'un réseau compact d'éléments métalliques, l'ajout successif d'atomes, plus petits, de C dans les sites octaédriques provoque le développement de structures avec différentes séquences occupées par des couches de carbone. L'occupation complète des sites octaédriques dans un système cubique centré donne une structure CFC de type NaCl pour les monocarbures du groupe IVa et Va. L'élément structurant caractéristique est donc l'octaèdre M_6C avec la possibilité de défauts de structure résultant d'un grand domaine d'existence. Dans la maille hexagonale primaire du monocarbure MC, la moitié des positions à 6 coordinations du carbone sont inoccupées. L'unité structurale de la phase hexagonale est donc le prisme triangulaire M_6C avec l'atome de carbone au centre, ou le C_6M avec un atome métallique à 6 coordinations. Aussi cette structure, dite de type WC (**Figure 1.5**), montre des similitudes avec la structure "arséniure de nickel" dans laquelle l'atome métallique est situé dans une sphère de coordination octaédrique.

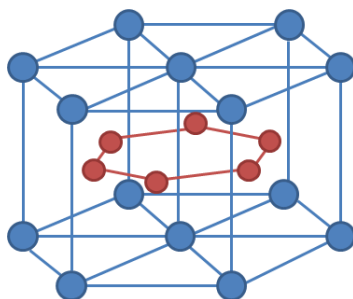


FIGURE 1.5 – Structure atomique du WC, en bleu les atomes de W et en rouge les atomes de C

Dans l'hémi-carbure M_2C du groupe IVa, Va et VIa, les structures hexagonales CdI_2 ($P\bar{3}m1$) et les structures $L'3$ ($P6_3/mmc$) sont prédominantes, elles peuvent être dérivées de sites octaédriques à moitié occupés d'une structure hexagonale compacte. A cause de la présence d'autant de lacunes, un arrangement peut avoir lieu dans la sous maille de métalloïde, qui possède comparativement un intervalle d'homogénéité plus étroit M_2C_{1-x} . Dans les carbures ayant un rapport carbone/métal plus grand que 1, les atomes de C forment des couples résultant en des mailles NaCl tétraogonales déformées (de type CaC_2). Les dicarbures d'éléments lanthanides et actinides cristallisent dans cette structure et ont un caractère moins métallique. La coordination C2 est également présente dans les carbures cubiques centrés M_2C_3 des actinides. Lorsque le ratio entre les rayons de l'atome carbone et de l'atome du métal approche la valeur critique de 0,59 (empilement optimal obtenu pour $r_C/r_M=0,414$) les éléments des groupes fer et chrome réagissent avec des petites fractions de carbone pour former des structures interstitielles de type $M_{23}C_6$. Avec une augmentation des rapports des rayons et une augmentation de la teneur en C, les structures complexes de faible symétrie deviennent stables (par exemple le M_7C_3 hexagonal et les M_3C_2 et M_3C orthotrombiques). Elles peuvent être obtenues pour les carbures des groupes fer et chrome.

D'après Upadhyaya, [Upadhyaya, 1981] [Upadhyaya, 2001] la température de fusion du métal constitutif du carbure peut être utilisée comme indicateur de la force des liaisons M-M, alors que la température de fusion du carbure permet d'évaluer la force des liaisons M-C. Il en déduit que la force de la liaison M-C diminue avec l'augmentation du numéro de groupe alors qu'elle augmente pour les liaisons M-M.

1.1.1.1.1 Carbures cubiques

Les monocarbures industriellement importants provenant des métaux de transition des groupes IV et V sont le TiC, ZrC, HfC, VC, NbC et TaC. Ils sont isotropes et cristallisent dans le système cubique face centré avec une structure NaCl (groupement d'espace $Fm\bar{3}m$). Chaque atome de métal et de carbone est entouré par 8 atomes de l'autre espèce dans une configuration octaédrique (**Figure 1.6**).

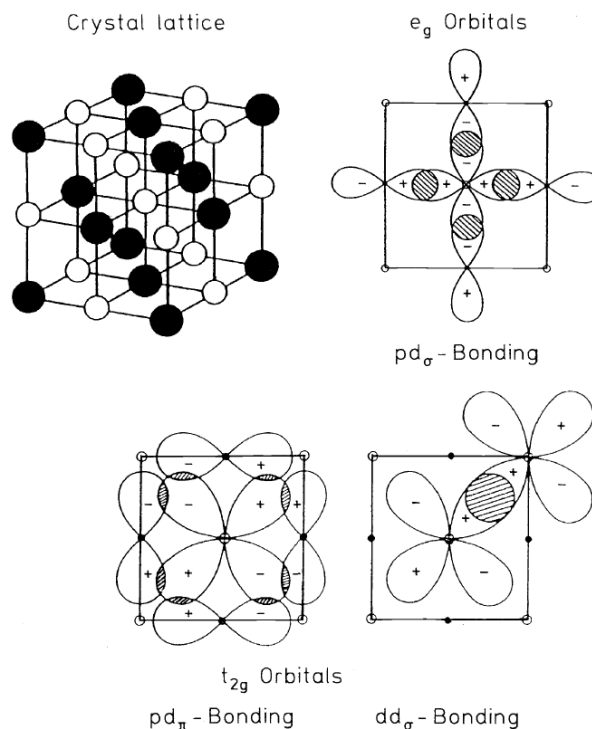


FIGURE 1.6 – Structure cristalline du TiC avec les chevauchements orbitaux; les atomes noirs représentent les Ti, les blancs le C [Neckel, 1990]

La cellule unitaire est idéalement constituée de 2 atomes de chaque espèce. La composition réelle des carbures des métaux de transition montre une importante non stœchiométrie, c'est-à-dire des formules de type MC_x où x représente le rapport carbone/métal. Dans l'intervalle $x=0,5-0,97$ la structure cristalline ne change pas. Le manque de C se traduit par des lacunes dans la sous-maille de carbone. Une réduction de la teneur en C va entraîner une diminution de x qui vaut initialement 1. La concentration de lacunes va influencer sur les propriétés dépendant fortement des énergies de liaison comme l'énergie de cohésion, la température de fusion, le module d'élasticité, la dureté et le comportement à la déformation plastique à haute température. Elle va aussi influencer sur les propriétés de transport qui dépendent des défauts cristallins comme la conduction thermique et électrique et la diffusion d'atomes. Pour les structures de type NaCl, les liaisons dépendent de 3 types d'interaction chimique : métallique, ionique et covalente.

1.1.1.1.2 Carbures hexagonaux

Le monocarbure de tungstène, WC, cristallise en une structure hexagonale primitive (groupement d'espace $P\bar{6}m2$, qui ressemble à la structure du NiAs) qui consiste en une alternance de couches de W et de C avec des lacunes de C ordonnées (**Figure 1.5**). Les atomes de W occupent les positions 0,0,0 (c'est-à-dire la maille hexagonale dite "mère") et les atomes de C sont sur les positions $1/3, 2/3, 1/2$. Les paramètres de maille sont $a=2,906 \times 10^{-1}$ nm et $c=2,837 \times 10^{-1}$ nm avec le rapport c/a de la cellule unitaire est 0,976. A cause de la ressemblance de cette structure du WC avec les monocarbures cubiques compacts, la solution solide de WC va présenter une structure CFC de type NaCl avec les carbures des métaux de transition des groupes IVa et Va dans un grand domaine d'existence et probablement une totale solubilité mutuelle à très haute température. Nous pouvons prendre comme exemple $(M, W)C_{1-x}$ avec $M = Ti, Zr, Hf, Nb, V, Ta$. Plusieurs monocarbures (TiC,

Carbure	Structure	Paramètre de maille 10^{-9}m	Température de fusion $^{\circ}\text{C}$	Teneur en C $\%_{\text{pds}}$	Micro-dureté HV(50g)	Densité théorique gcm^{-3}	Module d'élasticité GNm^{-2}	Coefficient de dilatation 10^{-6}K^{-1}
TiC	CFC	0,433	3100	20,05	3000	4,94	451	7,7
ZrC	CFC	0,470	3400	11,64	2700	6,56	348	6,7
HfC	CFC	0,465	3900	6,30	2600	12,76	352	6,6
VC	CFC	0,417	2700	19,08	2900	5,71	422	7,2
NbC	CFC	0,447	3600	11,45	2000	7,80	338	6,7
TaC	CFC	0,445	3800	6,23	1800	14,50	285	6,3
Cr ₃ C ₂	ortho-	a : 0,283	1800*	13,33	1400	6,66	373	10,3
	rhombique	b : 0,554 c : 1,147						
Mo ₂ C	HC	a : 0,300 c : 0,471	2500	5,89	1500	9,18	533	7,8
WC	HC	a : 0,291	2800*	6,13	(0001) 2200	15,70	696	5,2
		c : 0,284			(10 $\bar{1}$ 0) 1300			7,3

TABLE 1.1 – Propriétés de certains carbures de métal de transition, * désigne une fusion non congruente, [Exner, 1979]

TaC, NbC, ...) sont totalement solubles entre eux et peuvent dissoudre un fort pourcentage de WC. Dans le cas du WC les liaisons W-C sont de type ionique et covalente et les liaisons W-W de type métallique. Ces dernières représentent environ 41% de l'énergie cohésive du WC [Cheng et al., 2012].

1.2 Carbures cimentés WC-Co

Les carbures cimentés, de par leurs fortes duretés et leurs importantes ténacités, sont très largement utilisés dans l'industrie. Leurs propriétés uniques combinant une forte résistance à l'abrasion, une bonne tenue à l'impact, un haut module d'élasticité, une grande stabilité dimensionnelle et une forte résistance à la corrosion les rendent incontournables dans de nombreuses applications industrielles. On les retrouve aussi bien dans le domaine du forage pétrolier et minier (coupe de la roche) que dans le domaine de l'usinage des métaux, du bois, des composites et dans le domaine de la mise en forme (cylindre de laminage à chaud ou enclume de presse). Ce vaste usage est lié à la grande variété des propriétés mécaniques que peut embrasser le carbure cimenté en fonction de sa composition (**Figure 1.7**).

Leurs propriétés exceptionnelles sont dues aux propriétés respectives de ses constituants, le WC et le Co, ainsi qu'à leur excellente compatibilité mécanique, chimique et physique.

Le WC-Co a été commercialisé pour la première fois en 1926 par Krupp, de la compagnie allemande Widia (acronyme de "Wie Diamant"), suite aux travaux de Schröter [Prakash, 1993].

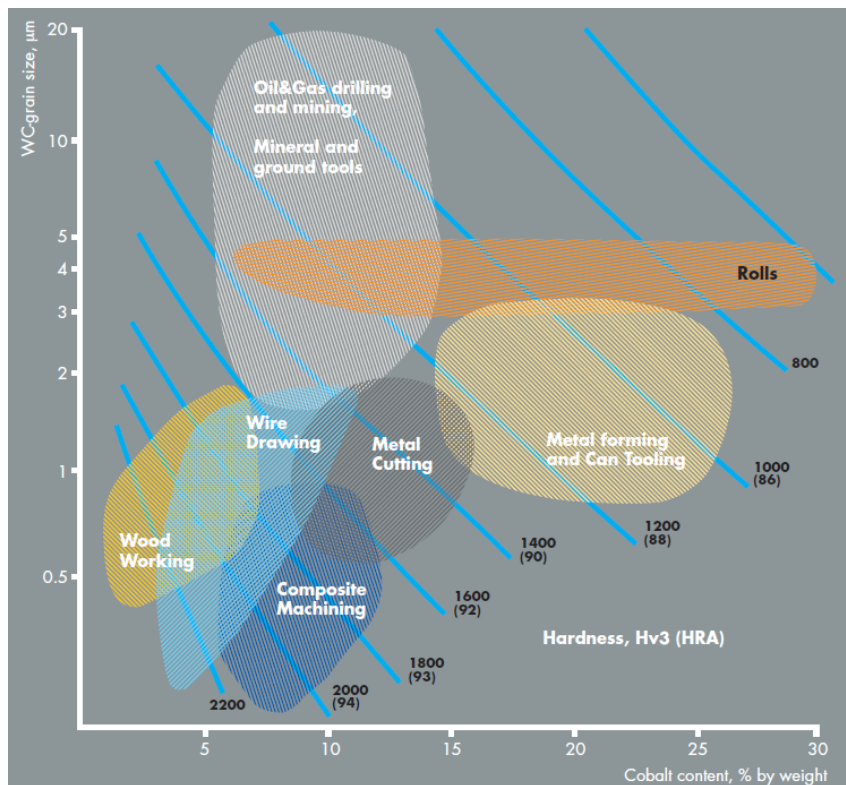


FIGURE 1.7 – Domaine d'utilisation des carbures cémentés [Sandvik]

1.2.1 Monocarbure WC

1.2.1.1 Synthèse du WC

1.2.1.1.1 Obtention du tungstène à partir de minerais tungstifères

Le tungstène, ou wolfram, a pour symbole W et son numéro atomique est 74. C'est un métal de transition du groupe VIa. Le tungstène est présent dans la scheelite CaWO_4 et la wolframite $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. L'allemand P. Woulfe, un minéralogiste, suppose l'existence d'un élément inconnu pendant l'observation de la wolframite en 1779. En 1781, le chimiste suédois C.W. Scheele, produit de l'acide tungstique H_2WO_4 à partir de scheelite. C'est en 1783, que les chimistes espagnols J.J. et F. De Elhuyar produisent de la poudre de tungstène par la réduction d'acide tungstique à l'aide de charbon.

La Chine possède 62% des réserves connues de W et est le premier exportateur mondial de W. Elle a produit 85% des 72 kt commercialisées en 2011 (**Figure 1.8a**). Elle est également le premier consommateur avec près de 39 kt en 2010, soit environ 55% de la consommation (**Figure 1.8b**).

Cette hégémonie chinoise de la production du tungstène peut entraîner des difficultés dans son approvisionnement ainsi qu'une hausse de prix (**Figure 1.9**). Plus de la moitié de la poudre de W produite est utilisée pour la fabrication du WC.

1.2.1.1.2 Elaboration de la poudre de WC

1.2.1.1.2.1 Voies d'élaboration traditionnelles du WC

Après leur extraction, les minerais de scheelite ou de wolframite sont concassés, broyés et triés. Ils subissent ensuite différents procédés hydrométallurgiques en fonction de leur teneur en anhydride wolframique WO_3 . Dans le cas de scheelites riches, une solution d'acide chloridrique peut être utilisée pour former de l'acide tungstique qui est par la suite purifié et transformé en paratungstate

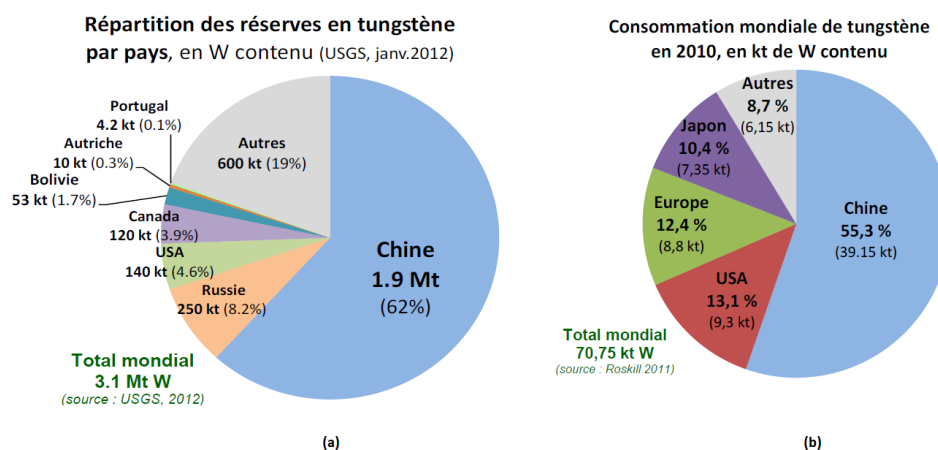


FIGURE 1.8 – (a) Réserve mondiale de tungstène par pays en 2012 ; (b) Consommation mondiale de tungstène par pays en 2010, [français des matières premières minérales primaires et secondaires non énergétiques, 2012]

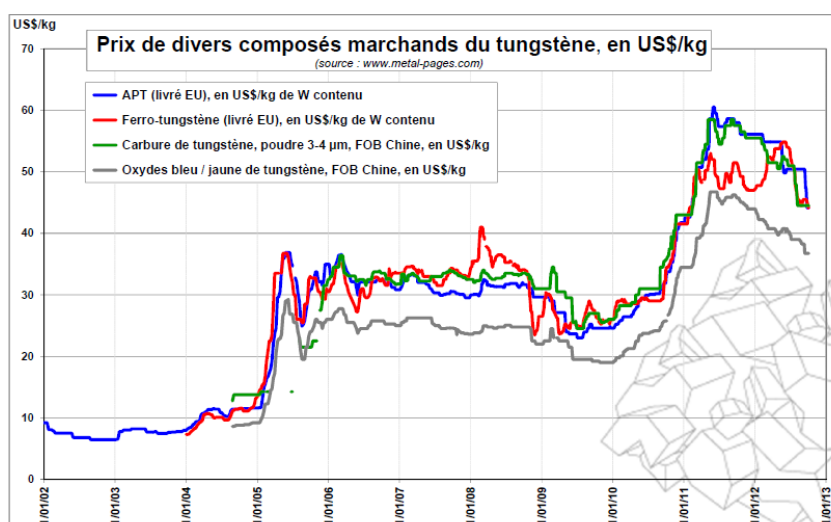


FIGURE 1.9 – Evolution du cours du W de 2002 à 2013, [français des matières premières minérales primaires et secondaires non énergétiques, 2012]

d'ammonium (APT) de formulation $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{N}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dans les autres cas, une décomposition alcaline après des traitements préliminaires de lixiviation ou de grillage est utilisée pour obtenir du tungstate de sodium. Le tungstate de sodium est ensuite purifié et transformé en APT (**Figure 1.10a**).

L'APT est ensuite traité pour fournir des précurseurs de type WO_3 qui seront réduits soit par hydrogène, soit par du carbone afin d'obtenir de la poudre de W métallique (**Figure 1.10b**).

La réduction de ce précurseur oxyde à l'hydrogène peut être effectuée à basse température (900°C , hydrogène sec) pour donner des grains fins ou à une haute température (1200°C , hydrogène humide) pour donner des grains grossiers. D'après [Pastor, 1988], le précurseur sous forme d'acide tungstique léger H_2WO_4 est le plus adapté à la fabrication de poudres ultrafines et nanométriques de W et WC car il possède une très grande surface spécifique. D'après [Brookes, 2011], l'utilisation d'un intermédiaire (oxyde de tungstène violet de composition $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) permet l'obtention de poudres de tungstène ultra-fines. En effet, cet oxyde se présente sous la forme de longues fibres qui se brisent en de petits cristallites avant l'étape de réduction ou de carburation. Dans ce cas, la taille des grains de W obtenue après réduction est dépendante du diamètre de la fibre.

La poudre de tungstène est ensuite mélangée au noir de carbone et chauffée entre 1400°C (pour

les grains fins de W) et 2200 °C (pour les grains grossiers de W) afin d'obtenir le WC (**Figure 1.10c**). Il faut noter d'ailleurs qu'à ces hautes températures de nombreuses impuretés s'éliminent par vaporisation. La réaction de carburation est exothermique ($-39,6 \text{ kJmol}^{-1}$).

La poudre de WC issue du procédé haute température (réduction à 1200 °C puis carburation à 2200 °C) est plus grossière mais de bien meilleure qualité. Elle présente moins de défauts cristallins et d'impuretés et possède une plus grande plasticité [Lisovsky, 2003].

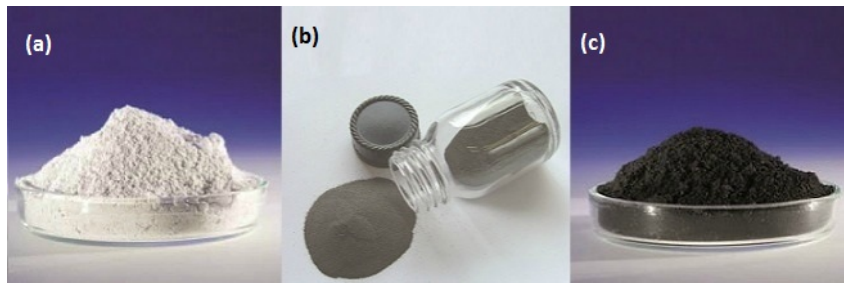


FIGURE 1.10 – (a) APT, (b) poudre de tungstène, (c) carbure de tungstène ; International Tungsten Industry Association (<http://www.itia.info>)

Un synoptique des procédés est disponible en annexe 5.1.

1.2.1.1.2.2 Nouvelles voies d'élaboration de WC nanométriques

Au fur et à mesure que les applications nécessitant l'utilisation de poudres nanométriques sont apparues, de nouveaux procédés d'élaborations de poudres nanométriques ont été développés.

Le procédé de synthèse par évaporation chimique (CVS - Chemical Vapor Synthesis) permet l'obtention de poudres nanométriques à partir d'un sel précurseur avec un gaz d'hydrocarbure et un gaz réducteur, généralement de l'hydrogène dans une gamme de températures comprise entre 700 et 1000 °C [Hojo et al., 1978] [Kim and Kim, 2004] [Ryu et al., 2008]. Cette méthode est intéressante car elle permet d'obtenir de la poudre de WC d'une grande pureté tout en ayant un bon contrôle de la taille et de la forme des grains [Ren et al., 2013]. Pour ce procédé les sels précurseurs généralement utilisés sont l'hexachlorure de tungstène WCl_6 , l'hexafluorure de tungstène WF_6 ou encore l'APT [Ren et al., 2013].

D'autres procédés permettant l'obtention de poudres de WC nanométriques directement à partir des minerais, scheelites [Singh and Pandey, 2013] ou wolframites [Kumar et al., 2011], sont en cours de développement à l'échelle du laboratoire. L'avantage d'un tel procédé est de réduire les coûts ainsi que l'impact environnemental.

1.2.1.2 Propriétés du WC

1.2.1.2.1 Diagramme de phase

Le système binaire W-C (**Figure 1.11**) admet 3 stœchiométries de phases condensées différentes, à savoir :

- le W_2C hexagonal qui peut cristalliser sous 3 formes différentes, β de type PbO_2 , β' de type Fe_2N et β'' de type CdI_2 . Ce carbure porte parfois le nom d'hémi-carbure.
- le sous-carbure cubique WC_{1-x} noté γ et possédant une structure de type NaCl
- le carbure hexagonal WC noté δ

Le W_2C montre contrairement au WC un large domaine d'existence en tant que phase homogène de 25,5 à 34at.% de C à 2715 °C. Cette phase W_2C provient d'une réaction eutectoïde en montée de température entre le W élémentaire et le δ -WC à 1250 °C. Elle passe à l'état liquide de façon congruente à 2785 ± 10 °C. Le β - W_2C réagit de façon eutectique avec une solution solide de W à

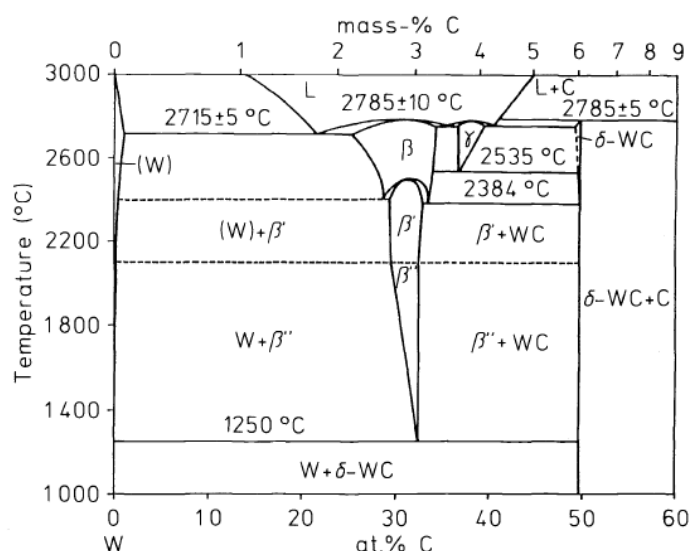


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase binaire W-C d'après Sara, 1965 et Rudy and Hoffman, 1967 [Exner, 1979] et [Telle, 2006]

2715±5 °C et avec le γ -WC_{1-x} à environ 2758 °C. Les phases W₂C (β , β' et β'') sont obtenues comme produits intermédiaires pendant la synthèse du WC. La phase γ provient d'une réaction eutectique en montée de température entre la phase β et δ à 2535 °C et possède un point de fusion congruente à environ 2785 °C. Cette phase peut être conservée à température ambiante par un refroidissement très rapide, comme lors d'un dépôt plasma. La phase δ -WC est la seule phase binaire stable à température ambiante et ne possède pratiquement aucune solubilité à l'état solide jusqu'à 2384 °C. Cependant, elle peut devenir déficiente en carbone entre cette température et son point de fusion incongruente (réaction péritectique formant à la chauffe du liquide et du graphite à 2785±5 °C à partir du WC). C'est en raison de cette décomposition péritectique que l'on peut obtenir du WC pur depuis l'été liquide.

Les propriétés cristallographiques de la phase δ -WC sont disponibles au **paragraphe 1.1.1.1.2**.

WC hexagonal $P\bar{6}m2$	Masse volumique (ρ)	Température de décomposition	Coefficient de dilatation thermique (α)	Conductivité thermique (k)	Capacité calorifique (C_p)
	15,63 gcm ⁻³	2785 °C	$5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}(0001)$ $7,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}(10\bar{1}0)$	120 Wm ⁻¹ K ⁻¹	200 Jkg ⁻¹ K ⁻¹
	Contrainte à rupture en compression (R_{cm})	Module d'Young (E)	Coefficient de Poisson (ν)	Dureté Vickers	Ténacité (K_{IC})
	6600 - 10000 MPa	600 - 720 GPa	0,22 - 0,26	2200 HV ₅₀ (0001) 1300 HV ₅₀ (10 $\bar{1}0$)	2 - 8 MPam ^{1/2}

TABLE 1.2 – Principales propriétés du carbure de tungstène [Exner, 1979] [Dupeux, 2004] [Sorlier, 2009] [Boch, 2001]

1.2.1.2.2 Propriétés physiques et mécaniques

D'après [Sorlier, 2009] la stabilité thermodynamique du WC est assez faible en comparaison avec les autres carbures, son énergie libre de formation, en kJ.mol^{-1} , s'exprime $\Delta G_f(WC) = -42.3 + 0.005T$

avec T en K et compris 880 et 1300 °C. Ce carbure est très sensible à l'oxydation à partir de 600 °C en formant majoritairement le trioxyde WO_3 . De par sa porosité importante, cet oxyde ne forme pas une couche de passivation du WC.

La (**Table 1.2**) résume les différentes propriétés physiques de cette phase.

La dureté du WC est fortement anisotrope (2100 – 3600 HV) en fonction de l'orientation cristalline [Kelly, 1966]. Roebuck [Roebuck et al., 2012] mesure la variation de la dureté sur un cristal de WC en fonction l'angle entre le plan indenté et le plan prismatique (10 $\bar{1}0$) (**Figure 1.12**).

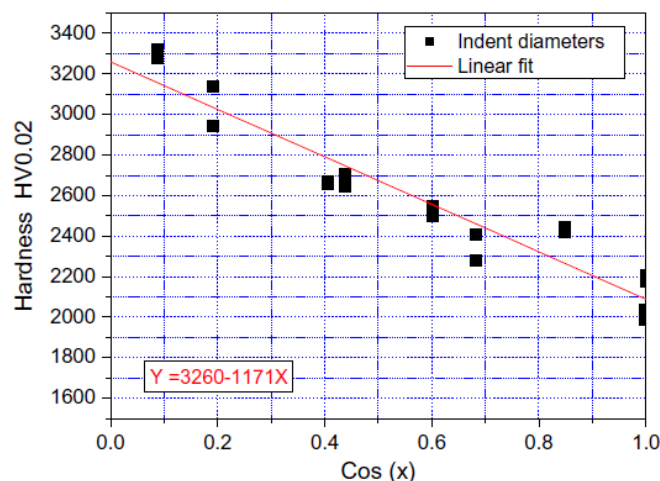


FIGURE 1.12 – Variation de la dureté Vickers $HV_{0.02}$ en fonction de l'angle mesuré entre le plan indenté et le plan prismatique [Roebuck et al., 2012]

Duszová et Bonache mesurent, respectivement, par nano-indentation des duretés de 32.8 contre 40-50 GPa sur le plan prismatique (10 $\bar{1}0$) et de 40.4 contre 25-30 GPa sur le plan basal (0001) [Duszová et al., 2013], [Bonache et al., 2010]. Pastor quand à lui indique une dureté comprise entre 17 et 24 GPa [Boch, 2001].

Cependant, le WC présente un module d'élasticité très élevé (de l'ordre de 700 GPa) et une bonne conductivité thermique (120 $Wm^{-1}K^{-1}$), ce qui en fait un matériau idéal pour les outils de coupe. Duszová, mesure par nano-indentation, un module d'élasticité variant entre 542 GPa sur le plan prismatique et 674 GPa sur le plan basal [Duszová et al., 2013]. Bonache annonce, quant à lui, des variations comprises entre 400 et 900 GPa en fonction des plans [Bonache et al., 2010]. Pastor annonce une valeur de 727 GPa [Boch, 2001].

La ténacité à la rupture du WC pur est faible, de l'ordre de 2-4 $MPam^{1/2}$. Certain auteurs indiquent toutefois une ténacité plus importante pouvant atteindre 8 $MPam^{1/2}$ [Boch, 2001].

1.2.2 Phase Co

1.2.2.1 Minerais et disponibilités mondiales

Le cobalt métallique fut pour la première fois isolé par le chimiste suédois Brandt en 1735. Cependant, l'oxyde de cobalt est utilisé depuis -2500 av J.C. pour la confection de verre bleuté. Dans un premier temps, du 16^e au 19^e siècle, le cobalt fut principalement exploité en Norvège, Suède, Saxe et Hongrie. En 1874, la découverte d'un gisement en Nouvelle Calédonie en fit le principal producteur jusqu'en 1910 et le début de l'exploitation de mines très riches au Canada. Suite à la découverte d'un gisement au Congo en 1914, la république du Congo est devenue le principal producteur de cobalt depuis les années 40. La production du Congo en 2012 a été d'environ 60 kt pour une production mondiale de 110 kt. Ces dernières années, suite à une offre plus importante que la demande, le prix du cobalt a

beaucoup chuté, il se négociait aux alentours de 15\$ la livre en août 2015 contre 50\$ la livre en 2008 (**Figure 1.13**) [Vignes, 2012] [Shedd, 2013].

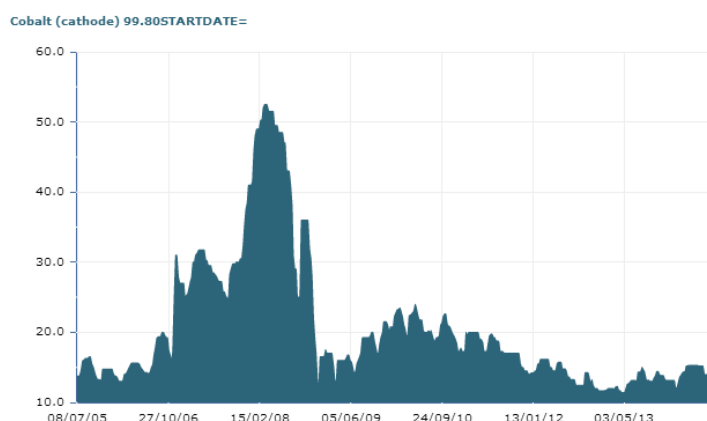


FIGURE 1.13 – Cours du cobalt en \$/livre, Source : les Echos

Les minerais à partir desquels est extrait le cobalt se présentent sous forme d'oxydes, carbonates, sulfures, arséniures (smaltite : $CoAs_2$), thioarséniures (cobaltite : $CoAsS$). La teneur en cobalt de ces minerais varie entre 0,5 à 2,5 % en masse. Le cobalt est principalement extrait en tant que co-produit de l'extraction du nickel, ce qui représente 57% de la production de cobalt. A cela s'ajoute 37% de la production du cobalt obtenue en tant que co-produit du cuivre et des autres métaux précieux.

Le principal producteur de cobalt raffiné est la Chine avec 33 kt en 2010, soit près de 45% de la production mondiale.

Le cobalt est principalement utilisé dans la confection de cathodes de batteries, environ 30% du cobalt consommé en 2011, de super-alliages pour des aubes de turbines dans le secteur aéronautique, 19%, et de carbures cémentés pour outils de coupe ou de forage, 13%.

1.2.2.2 Synthèse du Co

Plusieurs procédés métallurgiques sont utilisés dans l'extraction du cobalt. Le premier, dans le cas d'une co-extraction avec du cuivre, consiste en un traitement en deux étapes, par voie pyrométallurgique puis hydrométallurgique. La première étape consiste en une réduction du minerai dans un four par l'ajout de coke. Il en résulte trois produits intermédiaires :

- une scorie contenant 15% en masse de Co
- un alliage "blanc" composé de 42% en masse de Co, 15% de Cu, 39% de Fe
- un alliage "rouge" riche en cuivre à 89% en masse, et possédant 4% de Co et 4% de Fe

Concernant la seconde étape par voie hydrométallurgique, l'alliage "blanc" est dissous à chaud dans de l'acide sulfurique. Le cobalt est ensuite précipité en milieu basique au moyen du carbonate de sodium. Il est donc obtenu du carbonate de cobalt et un oxyde de cobalt peut alors être récupéré par calcination. Le cuivre est également récupéré par précipitation à l'aide d'une étape de carburation. Le cobalt contenu dans l'alliage "rouge" est quant à lui récupéré lors de procédés d'extraction du cuivre. Enfin les scories sont recyclées.

Dans le cas des minerais riches en nickel, ces derniers sont traités par lixiviation acide. Le minerai mis en suspension dans l'eau est placé dans un autoclave, vers 270 °C, sous environ 5 MPa, en présence d'acide sulfurique. Le cobalt et nickel sont alors mis en solution sous forme ionique, Co^{2+} et Ni^{2+} . Ces ions sont ensuite extraits par un liant organique puis séparés à l'aide d'acide chlorhydrique. Il est alors obtenu une solution de chlorure de cobalt dans laquelle l'ajout de carbonate de sodium permet la précipitation de carbonate de cobalt dont on récupère l'oxyde par calcination. La solution

de chlorure de nickel est quant à elle traitée par pyrohydrolyse vers 820 °C pour donner de l'oxyde de nickel.

Pour les minerais contenant de l'arsenic, ils sont fondus après une étape de broyage et mélangeage avec du coke. Une partie de l'arsenic est évaporée sous forme d'anhydride arsénieux. Le mélange fondu est coulé puis séparé en 3 couches. Au fond se trouve une couche riche en argent, au-dessus de laquelle se forme une couche d'arséniures de cobalt, de nickel, de fer et de cuivre contenant un peu d'argent appelée "speiss". La dernière couche, en surface, est une couche siliceuse. Le speiss est ensuite grillé afin d'éliminer l'arsenic et oxyder le fer. Le mélange est ensuite dissous à l'aide d'acide sulfurique puis filtré. Du chlorate de sodium et de la chaux sont ajoutés au liquide résultant jusqu'à l'obtention de la précipitation du fer et du calcium. Le cuivre est ensuite séparé par électrolyse et le cobalt est oxydé par l'ajout d'hypochlorite de sodium dans le liquide. A la suite de toutes ces manipulations, il est obtenu des précipités de Co_2O_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ ainsi que des mélanges d'oxydes hydratés de cobalt et de nickel. Les oxydes de cobalt sont alors réduits pour obtenir du cobalt métallique [Abraken, 2013].

1.2.2.3 Propriétés du Co

Le cobalt est un métal de transition situé entre le fer et le nickel dans le tableau périodique, son numéro atomique est $Z = 27$. Il possède une masse atomique de $M = 58,933 \text{ g mol}^{-1}$ et une densité de 8,9.

1.2.2.3.1 Formes allotropiques, changement de phases et systèmes de glissement

Le Co possède deux formes allotropiques, la première ϵ , hexagonale compacte à température ambiante. Sa seconde structure cristalline "haute température", α , est cubique face centrée. La température de transition entre ces 2 phases est comprise entre 417 [Hess and Barrett, 1952] et 421,5 °C [Bettleridge, 1982]. Sa température de fusion est de 1495 °C et il passe à l'état gazeux aux alentours de 2900 °C. Le cobalt possède des propriétés ferromagnétiques jusqu'à 1 150 °C. D'après [Upadhyaya, 2001], cette transformation magnétique serait due à la présence d'impuretés interstitielles. La transformation allotropique $\epsilon \rightarrow \alpha$ est essentiellement athermique et réversible mais présente une forte hystérésis thermique. Les températures de transformation au refroidissement M_s et à la chauffe A_s (**Figure 1.14**) sont comprises respectivement entre 385 et 390 et 430 et 470 °C [Giamei et al., 1968a] [Abraken, 2013]. La variation d'énergie libre associée à la transformation allotropique du cobalt pur est très faible car la variation d'enthalpie est faible ($\Delta H_{\epsilon \rightarrow \alpha} = 500 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta H_{\alpha \rightarrow \epsilon} = 360 \text{ J mol}^{-1}$). Il s'ensuit que le changement cristallographique est lent [Upadhyaya, 2001]. Habraken, quant à lui, indique une chaleur de transformation de $\Delta H_{\epsilon \rightarrow \alpha} = (251 \pm 125) \text{ J mol}^{-1}$ [Abraken, 2013].

Les propriétés du cobalt sont dépendantes de sa forme allotropique. En effet, la forme α du Co se déformera plastiquement plus facilement que la forme ϵ car la structure cubique de type CFC possède 4 plans de glissement du système $\langle 110 \rangle \{111\}$ contre un seul pour la structure hexagonale. D'après Roebuck et Almond [Roebuck et al., 1984], la proportion de phase α dans le cobalt pur est de l'ordre de 10%. La proportion de phase α dans le Co à température ambiante augmente avec l'ajout de certains éléments, comme le tungstène, en solution, et c'est notamment le cas dans les carbures cémentés WC-Co. En effet, lors du frittage d'un WC-Co en phase liquide, le Co va dissoudre une partie du WC et s'enrichir en W et C pour former la phase liante β . Les atomes de W vont alors se substituer aux atomes de Co et les atomes de C vont s'insérer dans les sites octaédriques de la maille du Co. Ceci a pour effet de modifier les paramètres de maille du Co et de stabiliser la phase cubique à température ambiante. Certains chercheurs confirment que la phase β est majoritairement cubique après le frittage d'un WC-Co [Vasel et al., 1985].

D'après [Ho-Yi and Jinghui, 1988], la température de transition de la phase HC ϵ en la phase CFC α augmente avec la teneur en W dissous dans le Co, et passe respectivement à 442, 770 et 821 °C pour 8%, 15% et 20% pds de W comparé à une température aux alentours de 420 °C pour du Co pur. Ceci est également en accord avec les observations de [Giamei et al., 1968b]. D'après le diagramme d'équilibre qu'il propose (**Figure 1.14**), une augmentation de 1%_{pds} de W entraînerait

	Masse volumique (ρ)	Température de changement d'état	Coefficient de dilatation thermique (α)	Conductivité thermique (k)	Capacité calorifique (C_p)
Co	8,85 gcm ⁻³ (ϵ) ¹ 8,80 gcm ⁻³ (α) ¹	1495 °C (<i>fusion</i>) ¹ 2375-3550 °C (<i>évaporation</i>) ²	$12,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ¹ $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (T_{\text{amb}})$ ² $14,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (T_{\epsilon-\alpha})$ ²	69- 97,5 Wm ⁻¹ K ⁻¹ ³	420 Jkg ⁻¹ K ⁻¹ ⁴
	Contrainte à rupture en compression (R_{cm})	Module d'Young (E)	Coefficient de Poisson (ν)	Dureté Vickers	
	760 à 1135 MPa (recuit - écroui) ¹	211 GPa ^{1,2}	0,32 ¹	170 à 320 HV (recuit - écroui) ¹	

TABLE 1.3 – Principales propriétés du cobalt ¹ [Sorlier, 2009], ² [Abraken, 2013], ³ [Gale and Totemeier, 2003] et ⁴ [Cobalt News Avril 2010]

une augmentation de la température de transition allotropique A_s de 40 °C et diminuerait M_s de 30 °C. D'après Roebuck [Roebuck et al., 1984], le C a un pouvoir plus stabilisant que le W, vis-à-vis de la phase CFC [Mingard et al., 2011].

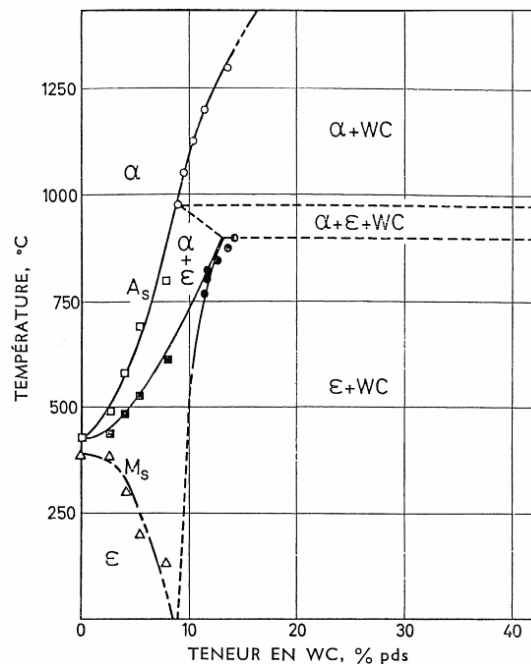


FIGURE 1.14 – Equilibre à l'état solide dans la section WC-Co du diagramme ternaire W-C-Co sur lequel a été reporté la température de transformation martensitique M_s , résultats obtenus par dilatométrie et DRX [Giamei et al., 1968b], d'après [Sorlier, 2009]

Cette transformation est de type martensitique, elle se fait sans diffusion et nécessite seulement du cisaillement [Abraken, 2013]. Un abaissement de l'énergie de fautes d'empilement avec l'augmentation de la température permet le mouvement des dislocations. L'énergie surfacique des fautes d'empilement est comprise entre 13,5 et 31 mJm⁻² pour respectivement 500 et 20 °C [Sorlier, 2009]. La transformation martensitique de la phase cubique en phase hexagonale peut être également d'origine mécanique. Dans ce cas, il existe une température d'activation M_d en dessous de laquelle la transformation ne peut pas avoir lieu. D'après [Giamei et al., 1968b], dans le cas de matériaux WC-Co

cette température est supérieure à la température ambiante. En effet, des opérations mécaniques comme du meulage ou du polissage peuvent entraîner un changement de structure du Co de sa phase cubique à sa phase hexagonale. Vasel, [Vasel et al., 1985], montre qu'après l'utilisation d'un outil tricône, des inserts de nuance WC-14,5%_{wt}Co présentent dans sa matrice environ 35%_{vol} de phase hexagonale.

La transformation de la phase Co d'une structure CFC à une structure HC a généralement lieu selon la relation d'orientation $\{111\}_{CFC} // \{0001\}_{HC}$ [Mingard et al., 2011].

Afin de prévenir la transformation martensitique, certains auteurs ont procédé à des traitements thermiques. Liu, [Liu et al., 1998], et Zhengui, [Zhengji, 1990], montrent qu'une trempe à partir de la température de frittage permet la stabilisation de la phase β de par l'augmentation de la teneur en W et en C en solution dans la phase liante.

L'ajout de Ni en solution dans la phase Co, tout comme celui du W, permet une augmentation de l'énergie de fautes d'empilement ce qui a pour effet de stabiliser la phase CFC. De même, la stabilisation de la phase CFC par l'ajout de Mn fait diminuer la température de transformation de CFC à HC [Weidow et al., 2009].

1.2.2.3.2 Propriétés mécaniques et physiques

Les propriétés mécaniques de la phase β d'un WC-Co diffèrent des propriétés du cobalt pur (**Table 1.3**) en raison des éléments présents en solution, principalement W et C. La densité de la phase liante dans le carbure cémenté peut varier de 8,9 à 9,3 en fonction de la teneur en W dissous, alors que son module d'Young est estimé aux alentours de 200 GPa et que sa ténacité diminue avec la quantité de W dissous [Sorlier, 2009]. D'après Exner, la quantité de W dissous dépend de la taille de grains de WC. Il y aura davantage de W en solution dans le Co pour un WC-Co à grains grossiers [Exner and Gurland, 1970]. Favrot, [Favrot, 1995], indique que le pourcentage de tungstène dissous croît avec l'augmentation du temps de frittage, de la teneur en Co et de la taille des particules de WC.

1.2.3 Présentation du WC-Co

1.2.3.1 Préparation et mise en œuvre des poudres de WC-Co

Afin de produire une pièce en carbure cémenté plusieurs étapes sont nécessaires. La première est l'élaboration des poudres de WC (**1.2.1.1.2**) et de Co (**1.2.2.2**). Ensuite ces poudres seront mélangées puis granulées dans les proportions adéquates en fonction des propriétés finales voulues (**1.2.3.1.1**). Dans les outils pour forages pétrolier ou minier, la teneur en Co est généralement comprise entre 5 et 15%_{pds}. Enfin les granules obtenus seront compactés puis frittés denses afin d'obtenir la pièce finale (**1.2.3.3.1**).

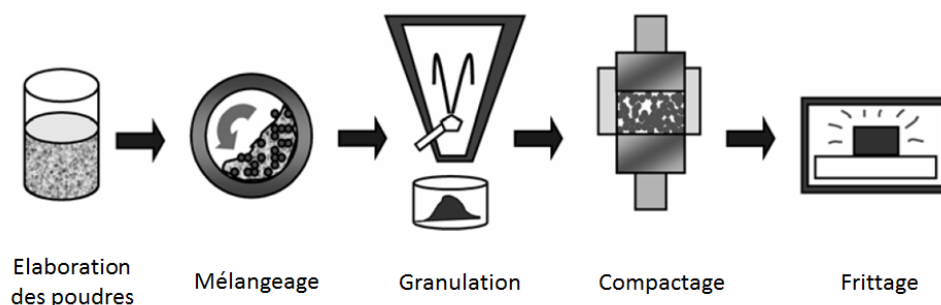


FIGURE 1.15 – Principales étapes de la production d'un carbure cémenté, d'après [Andersson, 2004]

1.2.3.1.1 Préparation du mélange de poudres et granulation

1.2.3.1.1.1 Mélange par broyage mécanique

Afin d'obtenir les propriétés mécaniques désirées pour le carbure cimenté, un mélange de poudres de WC et de Co est préparé. La proportion de ces poudres dans le mélange ainsi que leurs caractéristiques (composition, stœchiométrie, défauts, forme, taille de grains) vont avoir des effets de premier ordre sur la microstructure et les propriétés de carbure cimenté obtenu (**Paragraphe 1.2.4**). Ces paramètres auront également une grande importance sur les procédés de frittage du WC-Co (**Paragraphe 1.2.3.3**). Pour être considéré comme un carbure cimenté, le matériau devra posséder au minimum 70%_{pds} et au maximum 97%_{pds} de phases dures.

De nombreux éléments d'addition peuvent être ajoutés afin de mieux contrôler le frittage (**Paragraphe 1.2.3.3**) ou de conférer des propriétés particulières au carbure cimenté (**Paragraphe 1.2.4**).

La taille des poudres de Co est bien moins importante que celle des poudres de WC. En effet, pendant l'étape de mélangeage avec des billes en céramique, le Co va, par exemple, se déposer sur les grains de WC. Les grains de Co seront très fortement déformés durant cette étape. De plus, durant l'étape ultime de frittage en phase liquide sous atmosphère contrôlée le cobalt passera dans un état totalement fondu. Il est cependant préférable d'éviter des amas de Co trop importants pour limiter l'apparition de mares de phase liante au frittage.

L'opération de mélangeage des poudres s'effectue généralement en milieu liquide afin d'éviter une élévation de la température du mélange et limiter son oxydation. Les billes, généralement en WC-Co, ont une action de broyage (jarre tournant avec une masse critique de billes autour d'un axe horizontal). Les solvants généralement utilisés dans l'industrie sont l'éthanol, l'hexane, l'heptane et l'acétone. Les particules ou grains de poudres sont donc broyés jusqu'à l'obtention d'une taille désirée et d'une bonne dispersion. Dans la mesure où l'on désire granuler le mélange de poudres, des composés organiques sont généralement ajoutés au mélange de poudres (ou barbotine) jouant le rôle de dispersant, lubrifiant, liant ou encore plastifiant.

Le poly(ethylene glycol) est très utilisé en tant que liant polymère, il permet une bonne tenue aux granules et compacts de poudre.

1.2.3.1.1.2 Barbotine pour granulation par "Spray-drying"

Dans l'industrie, les mélanges de poudres WC-Co sont en général granulés par "spray-drying" ou atomisation-séchage en atmosphère non oxydante. Les avantages de cette granulation sont nombreux :

- le mélange possède une bonne homogénéité permettant d'éviter tout phénomène de ségrégation ou d'hétérogénéité chimique,
- la coulabilité du mélange de poudres est bien meilleure ce qui permet un bon remplissage des moules de compaction,
- il est également plus aisé de procéder à la confection de crus de bonne tenue mécanique,
- la manipulation en devient plus aisée, limitant l'émanation de poussières et les risques d'explosion.

Plusieurs méthodes de granulation des mélanges par voie humide sont utilisées dans l'industrie [Saleh and Guigon, 2009]. La première est la granulation en lit fluidisé. Les granulés obtenus sont poreux et de forme irrégulière. De plus, cette méthode n'est pas adaptée pour l'obtention de granulés très fins inférieurs à 90 µm. La seconde méthode est la granulation à fort taux de cisaillement. Elle permet de produire des granulés denses et sphériques. La troisième technique est celle des tambours-granulateurs. Ils permettent la production de granulés sphériques mais avec une densité moindre que les granulés obtenus avec la granulation à fort taux de cisaillement. Les granulés obtenus par cette méthode ont une distribution en taille très large. Enfin, la granulation par plateau tournant permet l'obtention de granulés sphériques avec une distribution de taille homogène.

Dans le cas du WC-Co, un procédé de granulation en four à lit fluidisé est généralement utilisé. A la suite de l'étape de mélangeage en voie liquide, la suspension (mélange de poudres + liant organique + solvants) est pulvérisée dans une chambre de séchage au moyen d'un gaz chaud (170 à 210

°C) formant des gouttelettes. Ces gouttelettes de suspension sèchent instantanément et il se forme des granules ayant un diamètre d'environ 100 à 400 µm. Ces granules doivent être suffisamment résistantes pour maintenir leur intégrité physique pendant les étapes de préparation, tout en étant suffisamment fragiles pour se briser lors de l'étape de compactage et ainsi limiter la porosité du cru. En effet, un mauvais réarrangement des granules ou leur mauvaise déformation lors du compactage peut former de la porosité dans le compact. Certains de ces défauts peuvent subsister à l'état fritté et entraîner une chute des propriétés mécaniques.

L'ajout d'un liant organique entraîne l'ajout d'une étape dite de "déparaffinage" durant le frittage du WC-Co. Cette étape consiste à brûler les liants organiques généralement aux alentours de 400 °C sous vide ou sous atmosphère hydrogénée.

1.2.3.1.1.3 Mélange de poudres nanométriques

La préparation de poudres nanométriques demande l'utilisation de procédés de broyage à haute énergie (high energy ball milling - HEBM), ou de conversion par pulvérisation (spray conversion process - SCP) ou encore de synthèse par évaporation chimique (chemical vapor synthesis - CVS).

Mélange par broyage mécanique à haute énergie

Liu et al. montrent à cet effet que la taille des grains de WC-Co dopés par des terres rares devient deux fois plus petite que la poudre standard obtenue lors d'un broyage mécanique d'une durée comprise entre 25 et 45 h [Liu et al., 2006]. Cependant, cette méthode possède plusieurs inconvénients : un long temps de broyage et donc un risque de contamination importante ainsi qu'une grande consommation d'énergie (le rendement énergétique de ce procédé n'étant que de quelques pourcents) [El-Eskandarany et al., 2000]. Au cours du broyage mécanique la phase cobalt passe de la structure cubique à la structure hexagonale avec un accroissement de la densité de défauts. Ces inconvénients peuvent être limités par une optimisation des paramètres procédé [Butler et al., 2007].

Mélange par granulation de précurseurs

Le procédé SCP se déroule en 3 étapes : la préparation d'une solution adéquate renfermant des précurseurs. Cette solution est ensuite pulvérisée puis séchée afin de former une poudre d'oxydes précurseurs. Enfin les précurseurs sont convertis en poudres nanométriques par un procédé de réduction à l'hydrogène sec ou de carburation par les mélanges gazeux $\text{CO} + \text{CO}_2$ ou $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ en lit fluidisé (US Patent No. 5,352,269). D'après Cha et al. la contrainte à la rupture transverse d'échantillons fabriqués à partir de poudres SCP par frittage en phase liquide est inférieure à celle d'échantillons produits à partir de poudres conventionnelles. Cette différence est imputée à une transformation moindre de la phase Co de CFC en HC lors du procédé SCP [Cha et al., 2001].

Synthèse de poudres par voie chimique

Cependant, de nouvelles méthodes sont constamment développées dans le but de relever le challenge des nanocomposites. Yongzhong propose une méthode permettant d'élaborer directement des poudres nanométriques de WC-Co-Cr₃C₂-VC à basse température [Jin et al., 2013]. Pour cela l'AMT est utilisé comme précurseur (**Annexe 5.1**).

En effet, cette tendance à la production de nuances de WC-Co à structure nanométrique est liée à leur plus grande dureté (à teneur en Co identique) par rapport aux nuances micrométriques, d'où une résistance à l'usure de 2 à 6 fois plus élevée pour une ténacité à peu près inchangée.

1.2.3.2 Diagrammes de phases

Le matériau WC-Co est issu de la métallurgie des poudres. Le matériau dense obtenu par frittage présente des propriétés associant dureté, de par ses grains de WC, et ténacité, de par sa phase liante. Une large gamme de propriétés peut être obtenue en faisant varier les proportions de ces deux constituants (**Paragraphe 1.2.4**).

Un diagramme pseudo-binaire établi par Sandford en 1947 considère que le WC-Co est un système biphasé avec un WC stœchiométrique (**Figure 1.16**) bien que le système WC-Co soit en réalité un système ternaire C-W-Co présentant un eutectique ternaire vers 1280 °C.

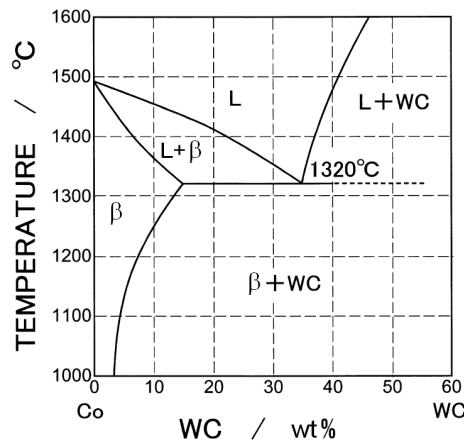


FIGURE 1.16 – Diagramme pseudo-binaire WC-Co d'après Sandford [Pastor, 1984]

Ce diagramme pseudo-binaire renseigne en fait sur la solubilité du WC stœchiométrique dans la phase liante, qui est d'environ 13%_{pds} WC. Il est cependant important de noter qu'il y a de nombreuses controverses dans les mesures de solubilité du WC dans le Co (**Table 1.4**).

T (°C)	1	2	3	4	5	6	7	8
20			0			1		
1250	9,5	22		22			10	
$T_E - \epsilon$			13			21	13	9
T_E							35	
$T_E + \epsilon$						46	35	
1400					39		37	
1500						52	41	

TABLE 1.4 – Evolution de la solubilité du WC dans le Co en fonction de la température ¹ [Hoffman and Mohs, 1974], ² [Exner, 1979], ³ [Roebuck and Almond, 1988], ⁴ [Bhaumik et al., 1991], ⁵ [Ettmayer et al., 1995], ⁶ [McHugh and Riedel, 1997], ⁷ Figure 1.16 et ⁸ [Sun et al., 2007]

Cette solubilité influence les propriétés mécaniques de la phase liante comme décrit dans le **paragraphe 1.2.2.3.2**. D'après ce même diagramme, le Co n'est pas soluble dans le WC. Cependant, ce binaire ne permet pas d'expliquer l'apparition de la phase η -M₆C, provoquée par une sous-stœchiométrie en C totale ou la précipitation de phase graphite, provoquée par une sur-stœchiométrie en C. Pour cela, il faut utiliser les diagrammes ternaires. Celui qui fait référence en la matière est le diagramme d'Akesson (**Figure 1.17**).

Une coupe isoplèthe dans ce diagramme pour une teneur de 20%_{pds} Co permet de mettre en évidence l'existence d'un domaine biphasé WC – β très étroit en fonction de la teneur totale en C. D'après les travaux d'Exner et Gurland, à température ambiante, ce domaine est décrit par les équations suivantes :

$$50 - 0,533 \times Co\%_{at} < C\%_{at} < 50 \quad (1.1)$$

$$6,13 - 0,0735 \times Co\%_{pds} < C\%_{pds} < 6,13 \quad (1.2)$$

La coupe isoplèthe montre également une dépendance de la température d'apparition du liquide (solidus) et de la fraction de liquide avec la teneur en C totale. Cette température varie entre 1320 °C au point péritectique U et 1275 °C au point eutectique E.

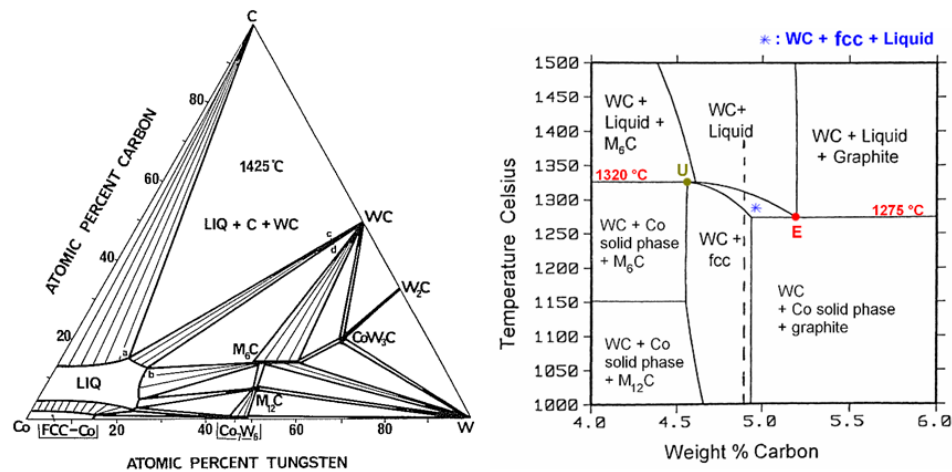


FIGURE 1.17 – Diagramme ternaire W-Co-C à 1425 °C [Akesson, 1983] (à gauche) et section verticale du diagramme ternaire W-C-Co pour une teneur de 20%_{pds} Co (à droite); la composition stœchiométrique WC+Co (4,9%_{pds} C) est représentée par la ligne pointillée [Uhrenius et al., 1997] d'après [Sorlier, 2009]

Pour des compositions sur-stœchiométriques en carbone, il y a apparition de la phase graphite. Généralement, cette phase prend la forme de lamelles le long des grains de WC (**Figure 1.18**). Pour des compositions sous-stœchiométriques en carbone, la formation de la phase ternaire η de composition M₆C ou M₁₂C est possible (**Figure 1.19a**). C'est une phase dure mais très fragile. Pour assurer de bonnes propriétés mécaniques les phases graphite et η sont à éviter.

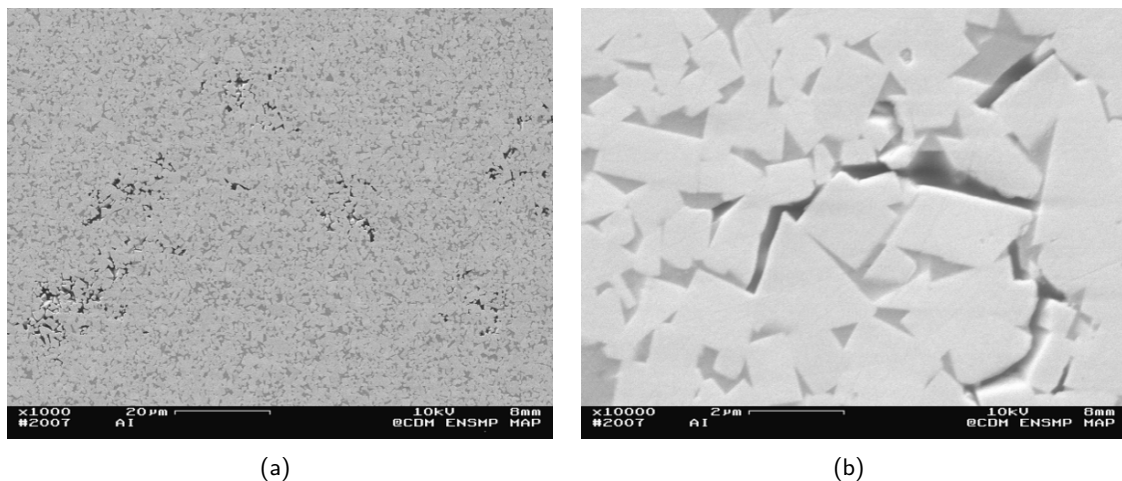
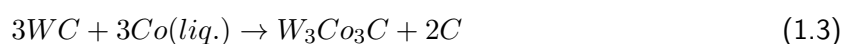


FIGURE 1.18 – Micrographies BSE, d'un carbure cémenté présentant des lamelles de graphite [Sorlier, 2009]

La phase η existe sous quatre formes Co₂W₄C, Co₃W₃C, Co₄W₂C couramment notées M₆C et Co₆W₆C couramment notée M₁₂C. Elles appartiennent toutes au groupe spatial $Fd\bar{3}m$. Il semble que la forme de la phase η la plus couramment rencontrée soit la forme M₆C, dont la composition peut varier, notamment en fonction de la température, de Co₄W₂C à Co₂W₄C et dont le paramètre de maille varie de 11,04 à 11,25 × 10⁻¹ nm [Sorlier, 2009]. Cette phase croît à partir de la phase liante aux dépens de cette dernière et des WC. Elle se présente sous forme de mare dans laquelle des îlots de WC subsistent. Au contact avec la phase η la forme des WC est modifiée et prend une forme arrondie (**Figure 1.19a**).

La formation de la phase W₃Co₃C se fait selon l'équation suivante



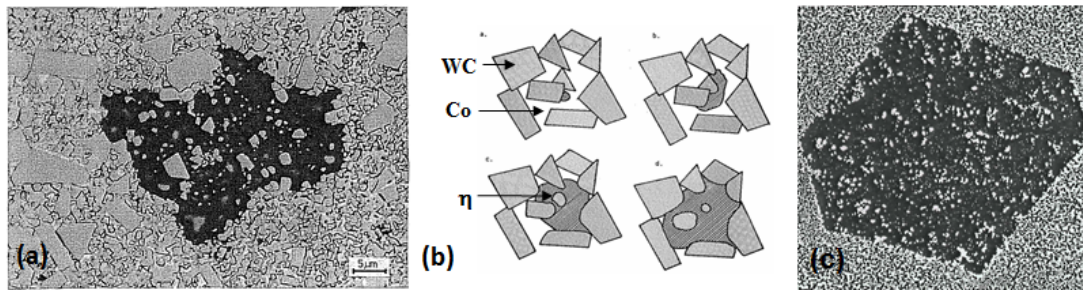


FIGURE 1.19 – (a) Micrographie optique de la phase éta dans un WC-Co d'après [Sarin, 1977], (b) mécanisme de la formation de la phase éta d'après [Sarin, 1977] et [Sorlier, 2009] et (c) formation de phase éta ayant une forme géométrique [German et al., 1954]

Elle a lieu suite à une décarburation du WC-Co. Cette décarburation entraîne une augmentation de la solubilité du W dans la phase liante, ce qui entraîne une dissolution des grains de WC et la formation d'un germe de M_6C . Le C alors en excès diffuse jusqu'à la surface de la pièce et est éliminé par décarburation (**Figure 1.19b**) [Sorlier, 2009]. Les interfaces WC/ η étant moins énergétiques que les interfaces WC/Co, la nucléation de WC est plus aisée en présence de phase η . La croissance de cette phase, limitée par la diffusion, est rapide et consomme plus de W que de C. Ainsi la phase liante autour de la phase éta est saturée en C, ce qui favorise la croissance des grains WC de forme plate (faible facteur d'élongation k) [Lay et al., 2008].

La phase η peut être mise en évidence par une attaque chimique au Murakami qui implique sa dissolution.

1.2.3.3 Frittage en phase liquide

Il existe de nombreux procédés pour densifier le composite WC-Co. Le plus simple est le frittage en phase liquide.

1.2.3.3.1 Frittage naturel en phase liquide

Différents paramètres influent sur la densification par frittage et peuvent être classés en deux catégories :

- les paramètres intrinsèques du matériau à fritter, à savoir : la fraction volumique de liquide U , la taille de grains d_{WC} , la solubilité du solide dans le liquide, l'énergie interfaciale solide/liquide γ_{sl} , l'angle de mouillage θ et l'angle dièdre ψ ,
- les paramètres du procédé : le temps de palier t , la température maximale T et l'atmosphère de frittage.

1.2.3.3.1.1 Conditions de travail

Le contrôle de l'atmosphère de frittage est primordial pour la densification des WC-Co. Industriellement, l'hydrogène est très utilisé. Souvent, le frittage commence sous hydrogène afin de désoxyder le liant Co et assurer un bon mouillage du liquide vis-à-vis du solide puis se termine sous vide ce qui limite les risques de décarburation et de gaz occlus.

Cependant, un frittage sous vide peut favoriser une perte en C pendant la désoxydation. Pastor, [Pastor, 1984], conseille de mettre du carbone libre en excès de l'ordre de 0,2 à 0,5% en masse pour compenser cette perte. Un trop bon vide peut également causer une perte de Co par évaporation, il est alors recommandé de ne pas descendre en dessous de 0,5 à 1 mm de mercure.

Les cycles de frittage doivent être adaptés aux géométries/tailles des pièces afin de limiter d'importants gradients thermiques. Un balayage du gaz permet de faciliter l'homogénéisation en température de la pièce.

1.2.3.3.1.2 Arrangement des grains en phase solide

Dans le cas des WC-Co, une densité très importante peut être obtenue dès le début du frittage. D'après Upadhyaya, [Upadhyaya, 2001], des phénomènes, autre que le réarrangement capillaire, contribuent à la densification initiale. En effet, un très fort retrait a lieu avant l'apparition du liquide (**Figure 1.20**).

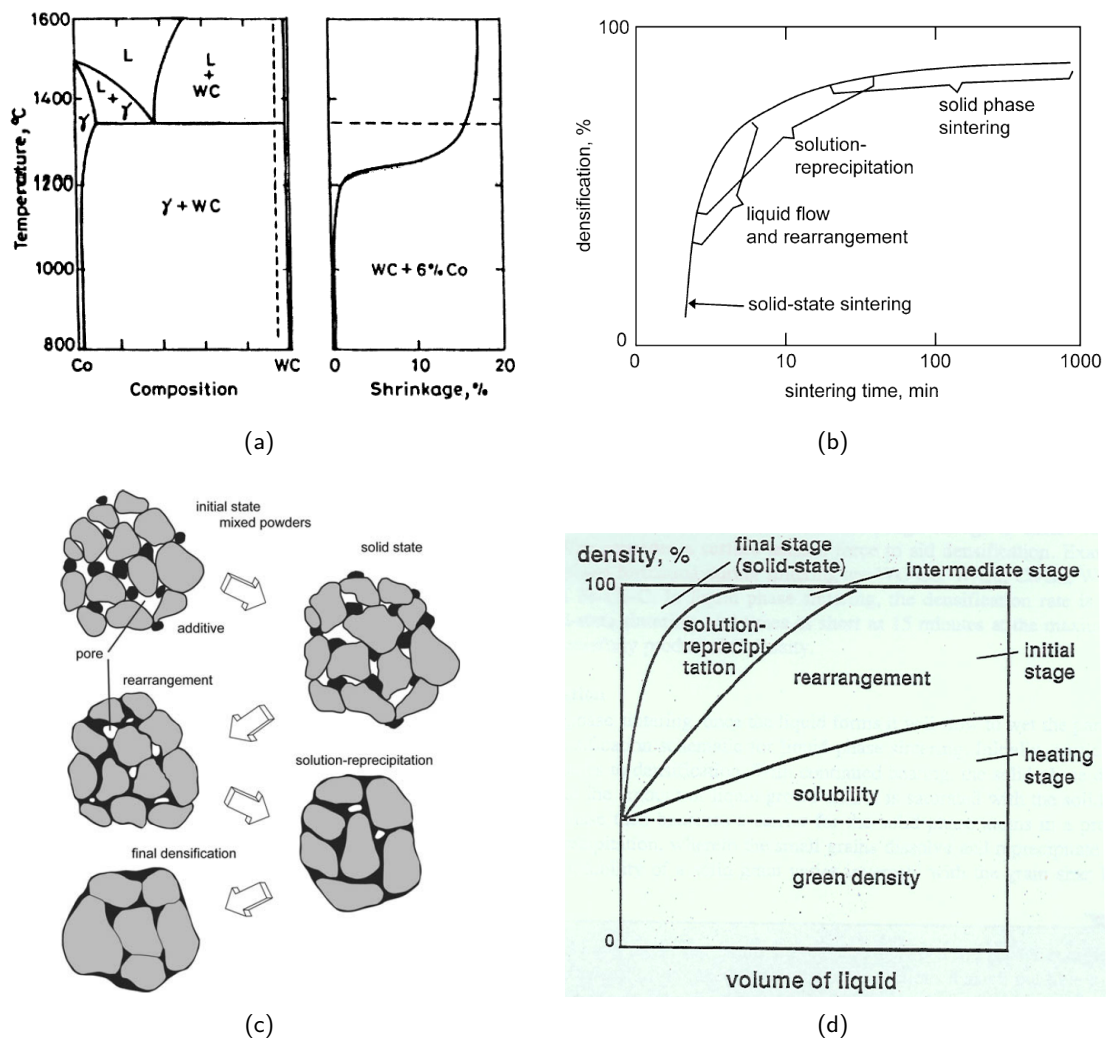


FIGURE 1.20 – (a) Diagramme pseudo-binaire du système WC-Co, à gauche, mis en relation avec le retrait de densification en fonction de la température pour un WC-6Co, à droite, [German, 1985], (b) Evolution de la densification en fonction du temps [German et al., 2009], (c) Schéma récapitulatif des étapes de frittage [German et al., 2009] et (d) Evolution de la densité en fonction de la teneur en liquide [German, 1985]

Selon certains auteurs, le Co s'infiltrerait par diffusion entre les grains de carbures bien en dessous de la température eutectique ce qui conduirait à une minimisation de l'énergie d'interfaciale (création d'interfaces solide/solide au dépend d'interfaces solide/gaz). D'après Meredith et Milner, [Meredith and Milner, 1976], la densification rapide et précoce des carbures serait due à la diffusion du Co à l'interface entre grains, plus coûteuse en énergie, formant des ponts solides.

Ces joints de grains solide/solide apparaissent dans un premier temps dans les régions riches en Co amenant à une densification locale du fait d'une réduction de la porosité et d'un rapprochement des carbures. La taille des agglomérats de WC ainsi constitués dépend fortement de la taille de WC et de la distribution ou répartition initiale des particules de Co. D'après Lehtinen [Andersson, 2004], l'étape de mélangeage de la poudre de WC-Co est très importante. En effet, mieux vaut enrober les WC d'une fine couche de Co qu'avoir un simple mélange en "vrac" de WC et de Co. Une augmentation de la quantité de Co permet d'accroître le nombre d'agglomérats et par conséquent rend plus dense

le matériau.

Un frittage prolongé à l'état solide engendre un facettage et un grossissement des WC, en raison de la solubilité considérable du WC dans le Co même en dessous du solidus. Il s'ensuit alors une structure composée de gros agglomérats de WC séparés par des pores allongés [Petersson and Ågren, 2005].

D'après Bounhoure, l'infiltration à l'état solide de la phase liante entre les grains de WC commence d'autant plus tôt que la phase liante est riche en W. Le retrait qui lui est associé est favorisé par une forte teneur en C du liant entraînant une diminution de la porosité qui devient plus homogène [Bounhoure et al., 2014]. L'auteur ajoute qu'une forte teneur en W dans le liant favorise l'adoption d'une orientation spécifique des interfaces WC/Co vis-à-vis du plan basal des WC. Cette orientation permet d'assurer une bonne compatibilité cristallographique entre les deux phases cristallines (Co et WC). Une fois le liquide formé, ce dernier se répartit rapidement autour des particules de WC à cause du développement d'interfaces favorables énergétiquement.

1.2.3.3.1.3 Arrangement capillaire en phase liquide

Les carbures cémentés WC-Co présentent les conditions requises à un frittage en phase liquide. En effet, ils possèdent une température eutectique relativement basse, comprise entre 1280 et 1320 °C, une bonne solubilité du solide dans la phase liante, de 2 à 20%_{pds} pour le W et de 0,04 à 0,12 %_{pds} pour le C en montée de température [Sorlier, 2009], et un bon mouillage des grains de WC par le liquide riche en Co.

Une densification rapide par réarrangement dès le début du frittage en présence d'une phase liquide peut être observée. Elle est provoquée par les forces capillaires qui s'exercent sur le ménisque liquide tentant de rapprocher les WC jusqu'à l'apparition de contacts WC/WC où s'exercent des contraintes de compression.

Dans le même temps, une partie des porosités disparaît. En effet, le système solide/liquide/gaz ne cesse de minimiser son énergie interfaciale en supprimant la phase gazeuse. Ce phénomène de capillarité est la principale force motrice de la densification dès l'apparition de la phase liquide. La densification maximale, que l'on peut obtenir uniquement par le phénomène de réarrangement capillaires des grains, dépend de la quantité de liquide présent dans le système, de la taille des grains, de la solubilité du solide dans le liquide, de l'angle de mouillage θ et de l'angle dièdre ψ .

Dès que le liquide pénètre entre les grains de WC, la forte pression capillaire produite entraîne une réorganisation des grains en un empilement plus compact. La solubilité du solide dans le liquide favorise alors ce réarrangement des WC dont les faces planes se mettent préférentiellement en contact.

1.2.3.3.1.4 Densification par modification de la forme des grains

Lors de l'étape suivante du frittage, un accroissement de la densification est associé à une modification de la forme des grains aux points de contact entre grains où s'effectue une dissolution localisée suivie d'une précipitation sur le même ou un autre grain. La solubilité des grains étant inversement proportionnelle à leur taille, les grains fins se dissolvent et précipitent sur de plus gros. Il s'ensuit un gradient de concentration de soluté dans la phase liante conduisant à un flux de matière des petits vers les plus gros grains et à une modification de la forme de ces grains. La forme des grains est déterminée par les énergies interfaciales solide/solide et solide/liquide, la quantité de liquide et l'anisotropie de l'énergie interfaciale du solide dans le liquide.

Durant cette étape, la porosité décroît de nouveau, le nombre et la taille des pores diminuant avec l'augmentation de la taille des grains de WC. Le phénomène de dissolution/reprécipitation étant terminé, certains pores fermés restent stables et sont en équilibre avec la pression du gaz occlus.

1.2.3.3.1.5 Maturation ou croissance des grains

Une toute dernière étape prend alors place. Elle est pilotée par la diffusion du gaz à travers le liquide. Il n'y a plus de réarrangement du squelette solide de WC ni même plus de densification, laquelle

est limitée par la rigidité du squelette. Cette dernière étape permet d'apporter des modifications microstructurales notamment envers la taille moyenne, la distribution et la forme des grains ainsi que vis-à-vis de la distribution de la phase liante.

Durant le frittage, la taille moyenne des grains de WC peut augmenter si le temps de frittage est exagérément long. La présence d'impuretés ou d'écart à la stœchiométrie peut entraîner un grossissement anormal et localisé des grains (**Table 1.5**).

Conséquence	Causes
Croissance globale / Croissance normale	Hautes températures de frittage Longs temps de frittage Distribution homogène (étroite) de la taille des grains Hautes énergies surfaciques et haut degré de distorsion du réseau de WC Haute teneur en C dans le composite Haute teneur en Co dans le composite
Croissance locale et exagérée / Croissance anormale	Agglomérats de WC ou distribution inhomogène (large) de la taille des grains Hétérogénéités dans les gros grains de WC Excès local en C Déficit local en C Taille de grains ultrafine ou nano

TABLE 1.5 – Causes des croissances normale et anormale des grains de WC dans le composite WC-Co, [Bock et al., 1992] d'après [Sorlier, 2009]

La croissance des grains durant tout le frittage du WC-Co reste essentiellement de type mûrissement d'Ostwald, très peu se faisant par coalescence. L'équation régissant ce grossissement des grains est la suivante :

$$r^n - r_0^n = kt \quad (1.4)$$

avec

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (1.5)$$

où r est le rayon moyen des grains à l'instant t , r_0 le rayon moyen des grains à l'instant t_0 , n est l'exposant de croissance des grains, k une constante cinétique dépendant notamment de la température et de la fraction volumique de solide, k_0 un facteur pré-exponentiel, Ea l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le grossissement, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et t le temps de recuit isotherme [Sorlier, 2009].

Dans le cas du WC-Co, où la croissance des grains se déroule suivant une nucléation bidimensionnelle contrôlée par la réaction aux interfaces, n vaut 2 mais parfois 3 dans le cas d'une réaction d'interface du second ordre [Chermant et al., 1977], [Sorlier, 2009]. La valeur donnée à la constante k , obtenue de manière expérimentale, varie selon les auteurs de $2,3 \times 10^{-23} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ pour Exner [Exner and Fischmeister, 1966] à $1 \times 10^{-21} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ pour Gurland [German et al., 1954] pour un modèle tridimensionnel [Pardoen, 1997]. Pour un modèle surfacique Konyashin donne des valeurs de k bien plus faibles de $1,7 \times 10^{-28}$ à $5 \times 10^{-27} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [Konyashin et al., 2009] (**paragraphe 1.2.3.5.2**).

Des inhibiteurs de croissance de grains sont en général ajoutés dans le WC-Co afin de limiter la croissance exagérée de grains.

L'état de la porosité finale dépend fortement de la pression du gaz à l'intérieur des derniers pores. Exner, [Exner et al., 1978], montre que des pores peuvent être fermés lorsqu'une densité d'environ 90% est atteinte. Si le gaz piégé dans les pores est insoluble, alors la taille des pores décroît jusqu'à ce qu'un équilibre local s'établisse entre la contrainte interfaciale liquide/gaz et la pression interne du pore. Le frittage sous vide permet de passer outre ce problème.

1.2.3.3.1.6 Frittage de nuances nanométriques

Ce procédé de frittage en phase liquide, relativement long, n'est cependant pas bien adapté au frittage de nano-composites. De nombreux auteurs montrent une croissance exagérée des WC dans ce cas. En effet, l'utilisation de poudres plus fines entraîne une augmentation de l'aire d'interface WC/Co et favorise ainsi le phénomène de dissolution-reprécipitation ce qui est en accord avec la relation de Gibbs-Thomson (**Equation 2.1**) [Mukhopadhyay and Basu, 2011].

Cette croissance prend place dès le frittage en phase solide [Petersson and Ågren, 2005], [Porat et al., 1996], [Sommer et al., 2002]. Wang, [Wang et al., 2008], explique ce phénomène par une coalescence de croissance des grains voisins, en particulier ceux ayant une orientation préférentielle, i.e. une désorientation de 90° par rapport à l'axe $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ [Kumar et al., 2006]. Cette coalescence peut être amplifiée par la rotation et le glissement des grains de WC pendant leur réarrangement [Ren et al., 2013].

Les nuances nanométriques peuvent être consolidées à l'état solide contrairement aux nuances micrométriques. Fang observe un grossissement de grain et un changement de morphologie passant de grains équiaxes à des grains facettés entre 800 et 1200 °C [Fang et al., 2005].

D'autres procédés plus complexes ont été développés afin d'assurer une meilleure homogénéité de la microstructure et limiter la croissance des grains.

On peut distinguer deux familles de procédé :

- les procédés de frittage assisté par la pression tels que le frittage par pression isostatique à chaud (HIP - Hot Isostatic Pressing), le frittage par compaction rapide omnidirectionnelle (ROC - Rapid Omnidirectional Compaction), la consolidation rapide à ultra haute pression à chaud (UPRC - Ultra high Pressure Rapid hot Consolidation) et la consolidation à haute pression haute température (HPHT - High Pressure High Temperature)
- les procédés de frittage rapide tels que le frittage micro-ondes (MWS - Micro Waves Sintering), le frittage flash (SPS - Spark Plasma Sintering), le frittage à chauffage par induction à haute fréquence (HFIHS - High-Frequency Induction-Heating Sintering) ou encore le frittage électrique rapide assisté par la pression (PAFES - Pressure-Assisted Fast Electric Sintering).

1.2.3.3.2 Frittage assisté par la pression

Le HIP est un frittage sous pression isostatique à chaud. Il peut être effectué à des températures inférieures et avec des temps plus courts que le frittage en phase liquide conventionnel. Il est généralement effectué après une étape de pré-frittage. Ce procédé permet d'obtenir des microstructures homogènes sans porosité tout limitant le grossissement des grains de WC. La diminution du temps de frittage permet d'éviter un phénomène de décantation pour des pièces de dimensions importantes ainsi que le grossissement localisé des grains sous le poids propre de la pièce. Un procédé plus récent, le sinter-HIP ou Pressure-Assisted Sintering, permet de combiner les deux étapes en frittant sous vide les crus jusqu'à la fermeture des pores, puis en introduisant du gaz en surpression (jusqu'à 6 MPa), généralement de l'argon, pour éliminer la porosité résiduelle [Sorlier, 2009].

Dans le cas de frittage de poudres de taille nanométrique, le procédé HIP induit un grossissement des grains de WC. Dans le cas d'une taille moyenne initiale d'environ 100 nm traitée à 1000 °C sous une pression de 150 MPa pendant 1 h, la taille de grains dans le fritté dense est en moyenne de 400 nm. Dans le cas d'un ajout d'inhibiteur de croissance de grains, la taille moyenne est de 200 nm [Azcona et al., 2002]. Pour le frittage de nano-grains de WC, d'autres procédés de frittage assisté par la pression ont été développés.

Le procédé de compaction rapide omnidirectionnelle (**R**apid **O**mnidirectional **C**ompaction) permet de fritter à des températures plus basses, 1000 °C, mais demande des pressions très importantes, de l'ordre de 830 MPa. Ce procédé permet de fritter des poudres de taille nanométrique mais ne permet pas d'en stopper le grossissement malgré un temps court de maintien de l'ordre de la dizaine de secondes. Dans le cas d'un WC-8Co avec une taille initiale de WC d'environ 50 nm, la taille de grain dans le matériau fritté dense est de l'ordre de 150 nm [Dubensky and Nilsson, 1996].

Le procédé de consolidation rapide à ultra haute pression à chaud (**Ultrahigh Pressure Rapid hot Consolidation**) combine la haute pression du procédé ROC avec une technique de montée en température très rapide, 200 °C/min. Un WC-10Co avec une taille initiale de grains de 50nm traité à 1200 °C avec une pression de 1GPa présente au final une taille moyenne de 90 nm [Wang et al., 2007].

Le procédé HPHT, couramment utilisé dans la synthèse des PDC, peut également être employé pour le frittage de WC-Co. Le carbure cémenté est alors fritté à 1350 °C sous une pression de 5 GPa. Faria [Faria et al., 2005] rapporte que pour un WC-15Co traité dans ces conditions avec un temps de maintien de 2min, une densité relative de 92,25% est obtenue et l'échantillon présente de larges pores de l'ordre de 5 μm de diamètre.

1.2.3.4 Microstructure

Le WC-Co est constitué (**Figure 1.21**) :

- d'une phase liante ductile β qui est une solution solide à base de Co présentant deux formes allotropiques : une structure cubique à faces centrées stable à haute température, dite phase α -Co, et une structure hexagonale stable à basse température, dite phase ϵ -Co (**Paragraphe 1.2.2.3.1**). Une transformation martensitique de la phase β peut avoir lieu lors d'un refroidissement très rapide ou d'un apport d'énergie mécanique.
- d'une phase céramique dure composée de WC de structure hexagonale simple. Le WC présente une anisotropie cristalline au contact du cobalt qui lui donne une forme trigonale ou trigonale tronquée (en fonction de la teneur en carbone contenue dans la phase liante).

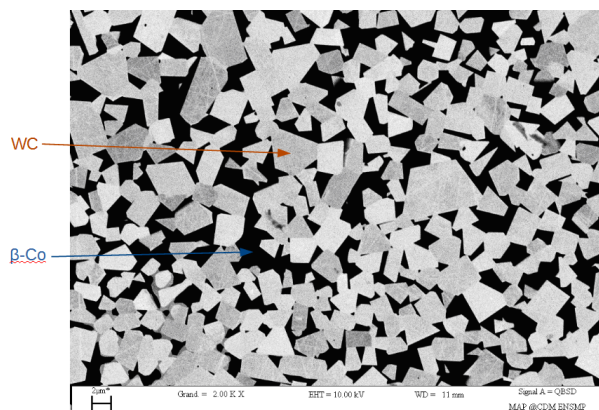


FIGURE 1.21 – Image BSE de la structure d'un WC-Co, [Sorlier, 2009]

Les nuances carbures cémentés sont généralement nommées à partir des tailles de grains de WC. Les appellations s'étendent de nano pour une taille de grain inférieure à 0,2 μm à extra coarse pour des tailles de grains supérieures à 5 μm (**Figure 1.22**).

Dans le cas du forage pétrolier les nuances généralement sont comprises entre les nuances medium et extra coarse.

Dans le WC-Co, la taille des grains de Co après solidification du carbure cémenté est beaucoup plus importante que celle des WC, elle peut atteindre 700 μm [Willbrand and Wieland, 1972]. Par conséquent, plusieurs grains de WC sont contenus dans un grain de Co. Signalons qu'il ne faut pas confondre ici la taille des grains de Co avec le libre parcours moyen de la phase liante noté λ_β et défini au **paragraphe 1.2.4.1.1**.

1.2.3.4.1 Morphologie du grain de WC noyé dans la matrice cobalt

La forme à l'équilibre du solide WC, dans une phase liante métallique de type Co liquide, est le

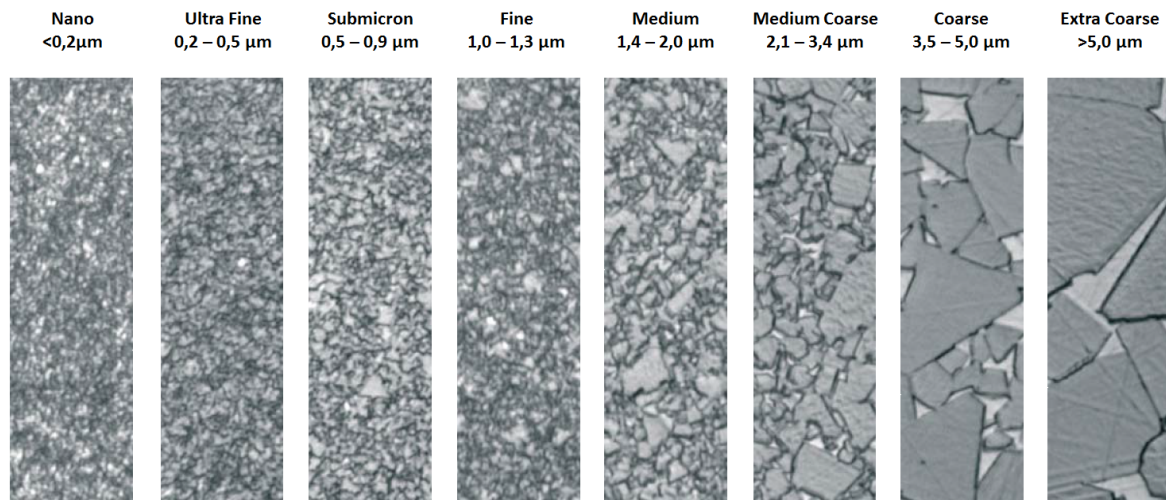


FIGURE 1.22 – Micrographies des différentes nuances de WC-Co classées fonction des tailles de grain de WC (Sandvik)

prisme trigonal tronqué à cause de la forte anisotropie de ses énergies interfaciales γ_{sl} . En fonction des éléments en solution dans la matrice métallique contenant les carbures solides WC, ces derniers peuvent adopter une forme trigonale. C'est notamment le cas lorsqu'une matrice base Co est saturée en C [Kim et al., 2003]. En effet, dans le cas d'un composite WC-Co, le rapport C/W, qui correspond au rapport de la teneur en C sur la teneur en W en solution dans la matrice Co, a une grande influence sur la taille et la forme des grains de WC. La forme des grains est en fait dépendante de la vitesse de croissance des facettes et de leurs énergies interfaciales. D'après [Christensen et al., 2007] ces énergies interfaciales $\gamma_{WC/liq}$ sont comprises entre 0,5 et 2 Jm⁻² lorsque la phase liante riche en Co est à l'état liquide. Ces énergies sont dépendantes de la teneur en C dissous. Lay & al. confirment la dépendance de la forme du grain de WC avec la composition chimique de la phase liante. Ils affirment que le paramètre de troncature r dépend de la teneur en carbone de la phase liante et que le paramètre d'élongation k est fonction des teneurs en C et en Co du WC-Co [Lay et al., 2008].

Lors d'observations le long de la direction $\langle 0001 \rangle$, le plan basal est de type hexagonal, en général non régulier, délimité par les plans $(10\bar{1}0)$, avec trois longues facettes et trois facettes courtes. Dans le cas d'une matrice riche, voire saturée, en C, les WC adopteront des formes triangulaires, ce qui n'est pas le cas lorsque la matrice est riche en W. Les interfaces solide/liquide sont planes pour les facettes longues mais peuvent être planes ou courbes pour les facettes courtes. Les facettes arrondies sont le plus souvent observées sur les gros WC au contact d'alliages Co riches en W [Lay et al., 2008].

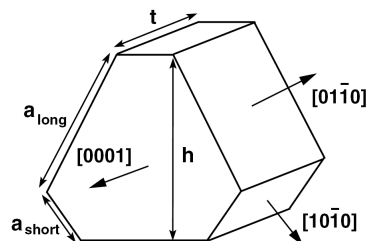


FIGURE 1.23 – Schéma d'un grain WC, caractérisé par son paramètre de troncature $r = \frac{\Sigma a_{short}}{\Sigma a_{Long}}$ et par son paramètre d'élongation $k = \frac{t}{h}$, [Christensen et al., 2007]

D'après [Sorlier, 2009], les grains de WC, lors du frittage en phase liquide de WC-Co, présentent une croissance normale lente, mais également une croissance anormale au contact d'un liquide base Co. En

effet, les grains facettés présentent des surfaces singulières, i.e. atomiquement planes, contrairement aux grains sphériques qui possèdent une surface diffuse. Dans le cas de grains facettés, leur croissance est bidimensionnelle (**Figure 1.24**). Elle possède une énergie d'activation assez élevée et est contrôlée par des réactions interfaciales et non par la diffusion du carbone dans la phase liante.

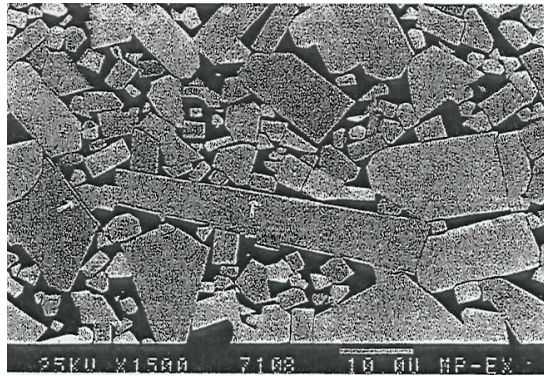


FIGURE 1.24 – Micrographie BSE d'un WC-Co à 9% en poids de Co traité à 1400 °C pendant 25h d'après Exner [Exner, 1983]

1.2.3.4.2 Interfaces WC/WC et WC/Co

L'existence d'interfaces WC/WC est aujourd'hui acceptée [Jayaram and Sinclair, 1983], [Vicens et al., 1988], malgré parfois la présence à d'autres interfaces d'un fin film continu ou d'une fine ségrégation de cobalt [Fischmeister, 1983] détectée par MET, [Exner, 1979], [Sharma et al., 1980], [Almond and Roebuck, 1988], [Lea and Roebuck, 1981], [Friederich, 1983], [Quinto et al., 1983], [Henjered et al., 1986a]. Il est donc improbable que les propriétés du cobalt à ces interfaces sous la forme d'une monocouche atomique (d'épaisseur $\simeq 2$ nm) soient semblables à celles de mares de phase liante, [Roebuck and Almond, 1988], [Upadhyaya, 1998]. Les carbures cimentés à bas cobalt ont une haute valeur de contiguïté, C_{WC} (**Figure 1.25 et Paragraphe 1.2.4.1.1**), les assimilant à un réseau continu de grains de WC interconnectés les uns avec les autres.

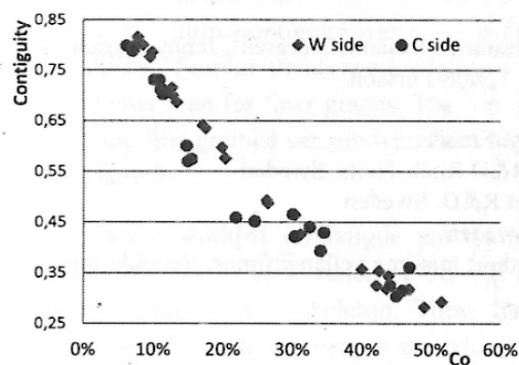


FIGURE 1.25 – Evolution de la contiguïté en fonction de la teneur massique en Co et de sa composition en C et W. Les points "C-side" correspondent à un WC-Co sur-stœchiométrique en C total à la frontière de la précipitation de phase graphite. Les points "W-side" correspondent à un WC-Co sous-stœchiométrique en C total à la frontière de l'apparition de la phase η . [Pellan et al., 2014]

On parle généralement de squelette WC qui permet de supporter les charges appliquées et contribue au bon comportement en température des carbures cimentés. Toutefois, tous les grains de WC peuvent ne pas prendre part à la formation du squelette. Certains auteurs, [Lee and Gurland, 1978], proposent un réseau de grains de WC partiellement connectés dont la fraction volumique de grains connectés est déterminée par le produit $C_{WC} \cdot V_{WC}$ où V_{WC} est la fraction volumique de la phase WC. Hagege et al. [Hagege et al., 1980], au moyen du MET, soulignaient que parmi les joints de grains WC/WC dépourvus de cobalt certains étaient constitués par deux réseaux cristallins en

relative coïncidence (une rotation de 90° était observée entre plan prismatique de chacun des deux grains de WC en contact). D'autres relations d'orientation avec un plus haut degré de coïncidence entre grains adjacents étaient rapportées [Deshmukh and Gurland, 1982]. En revanche, le fin film continu de cobalt à certains autres joints de grains WC/WC renferme bien souvent une haute densité de dislocations et de fautes d'empilement, [Sarin and Johannesson, 1979], [Roebuck and Almond, 1988], [Rettenmayr et al., 1988a]. L'emploi de moyens sophistiqués à très haute résolution spatiale tels qu'une sonde atomique combinée à de l'EDX confirmait la présence d'une monocouche atomique de cobalt à certains joints de grains mais démontraient une quantité insuffisante d'atomes pour former une couche continue et compacte d'atomes de Co [Henjered et al., 1986b]. Seuls les carbures cémentés suffisamment riches en cobalt forment un squelette de phase liante en plus de celui formé par la phase WC. Des études au MET équipé d'une sonde atomique avec un spectromètre ont montré que la phase liante d'un WC-20Co était peu riche en carbone ($<0,05\text{at.}\%C$) et par contre détenait une forte concentration de tungstène en solution ($\approx 3\text{at.}\%W$) [Hellsing and Andren, 1986]. Une zone dépourvue de tungstène de 50 nm d'épaisseur, pouvait être trouvée dans la phase liante adjacente à un grain de WC. Ceci était probablement le résultat de la précipitation de WC à partir de la phase liante sur un grain existant lors du refroidissement de la température de frittage à l'ambiante. Hinnuber et Rudiger, [Hinnuber and Rudiger, 1963], indiquaient que la haute anisotropie des cristaux hexagonaux de WC était liée à la présence de plus faibles énergies interfaciales solide/solide le long de certains plans au-delà de deux fois celles de l'interface solide/liquide ($\gamma_{ss} < 2\gamma_{sl}$), justifiant ainsi le contact direct entre certains grains WC/WC après frittage en phase liquide. Yuan indique une diminution de la formation de joints WC/WC avec l'augmentation de la fraction volumique de Co [Yuan, 2014]. L'origine de ces contacts WC/WC est multiple et dépend entre autre de la préparation de la poudre, du procédé de consolidation du carbure cémenté (frittage) et de sa teneur en phase liante riche en cobalt. Il a donc été suggéré par certains chercheurs que les contacts WC/WC après frittage en phase liquide proviennent en partie de ceux déjà présents dans les agglomérats de la poudre de départ [Lardner and Milner, 1973], ou de ceux formés lors du pressage à froid lors de la formation du cru [Lee et al., 1980] ou durant l'étape de frittage en phase solide [Nelson and Milner, 1972] ou par la coalescence de grains de WC durant l'étape de frittage en phase liquide. Il est bien connu qu'un nombre important de processus physiques interviennent simultanément durant le frittage en phase liquide de carbures cémentés, conditionnant leur état microstructural. Il s'agit notamment du mûrissement d'Ostwald, de la coalescence des grains, de la migration des joints de grains, de la dissolution des joints de grains de haute énergie et du grossissement des joints de grains de faible énergie. En effet, dans certains cas particuliers de désorientation entre deux grains, l'énergie d'interface solide/solide γ_{ss} peut être inférieure à celle de deux fois l'énergie d'interface solide/liquide γ_{sl} (Figure 1.26).

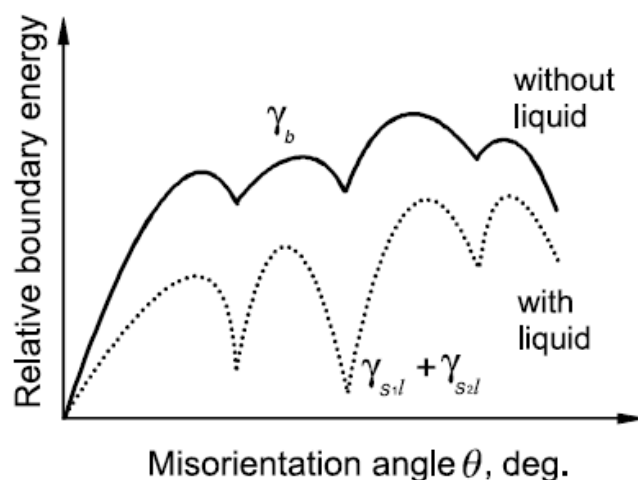


FIGURE 1.26 – Représentation schématisée de la variation de l'énergie interfaciale en fonction de la désorientation entre deux grains

C'est notamment le cas pour les joints de grain dit $\Sigma 2$ caractérisés par une relation d'orientation de 90° par rapport à l'axe (**Figure 1.27**). Ce type de joints de grains représenterait environ 15% des joints de grains pour les WC-Co [Farooq and Klement, 2004].

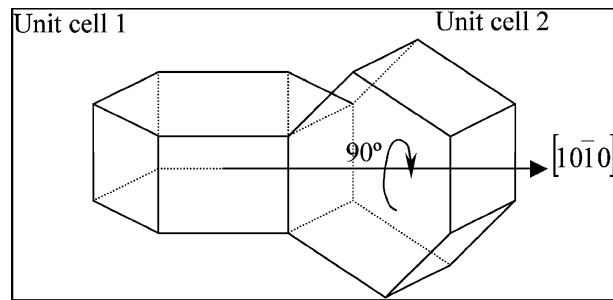


FIGURE 1.27 – Schéma de deux grains WC présentant un joint de grains de type $\Sigma 2$ [Sorlier, 2009]

Sorlier explique que bien que les mailles de coïncidence (CSL : coincidence site lattice) ne soient pas fréquentes dans les structures hexagonales, le WC, du fait de la quasi-égalité des paramètres de maille de sa cellule élémentaire, a et c ($c/a = 0,976$), déroge à la règle.

La majorité de ces joints de grains sont déjà présents dans les poudres. Christensen et Wahnström calculent que l'énergie interfaciale de ces joints de grains (environ $0,25 \text{ Jm}^{-2}$) est deux fois plus faible que l'énergie interfaciale de la plus faible des joints WC/Co ($0,5 \text{ Jm}^{-2}$) [Christensen and Wahnstrom, 2004].

1.2.3.5 Effet de la composition sur la microstructure et le grossissement des WC

1.2.3.5.1 Composition de la phase liante

Afin d'accroître certaines propriétés des composites WC-Co pour des applications spécifiques, plusieurs méthodes sont possibles. La première consiste à modifier totalement ou partiellement le métal constitutif de la phase liante. Les métaux généralement étudiés, en complément du Co, sont le Ni et le Fe ou leurs alliages Co/Ni ou Co/Fe/Ni pour des raisons économiques et de résistance à la fatigue thermique [Uhrenius et al., 1997] [Gille et al., 2000]. Le remplacement complet du Co par le Ni permet une meilleure résistance à la corrosion mais fait chuter la dureté [Almond and Roebuck, 1988]. Des ajouts de Mo et/ou Cr permettent à leur tour d'améliorer la résistance à la corrosion des WC sans abaisser la dureté. Par contre, le liant fer peut provoquer la formation d'intermétalliques fragiles. L'ajout de Ni au liant Co permet d'augmenter l'énergie de fautes d'empilement du liant, ce qui a pour effet de retarder sa transformation martensitique (de α à ϵ) au refroidissement ou lors de l'utilisation du carbure cimenté. Ceci permet d'accroître sa résistance à la fatigue.

Correa, [Correa et al., 2010] étudie la substitution complète de la matrice Co par une matrice Ni-Si. Ce composite présente alors une dureté similaire au WC-Co tout en offrant une résistance à la flexion supérieure. Le Si ne réagit pas avec le WC pour former du SiC, le Si restant en solution dans le Ni tant que son activité est faible.

La seconde méthode consiste à modifier les éléments en solution dans la phase liante en particulier le W et le C (**Table 1.6**). Une telle modification a généralement des impacts sur la densification, la croissance des grains de WC et leur forme (**Paragraphe 1.2.3.4.1**) et donc sur les propriétés mécaniques du composite.

1.2.3.5.2 Teneur en carbone

Le C tout comme le W sont bien connus pour leur rôle stabilisant de la phase CFC de la phase liante β . Il est cependant reconnu que le C est plus efficace que le W [Roebuck et al., 1984].

Le carbone a également un rôle prépondérant dans le mécanisme de grossissement des grains de WC pendant le frittage en présence d'une phase liquide (**Paragraphe 1.2.3.3**). Ce mécanisme de grossis-

Température (°C)	Liant	WC	TiC	TiC/WC 1 : 1	TaC	NbC	VC	Mo ₂ C	Cr ₃ C ₂
1250	Co	22	1	2	3	5	6	13	12
	Ni	12	5	5	5	3	7	8	12
	Fe	7	0,5	0,5	0,5	1	3	5	8
1400	Co	39	10	-	6,3	8,5	19	39	-
	Ni	27	11	-	6,3	7	14	36	-

TABLE 1.6 – Solubilités solides en %_{pds} de certains carbures dans différents liants métalliques à 1250 °C [Exner, 1979] [Ettmayer et al., 1995]

sement des grains de WC, dont l'énergie d'activation est un paramètre essentiel, a été très largement étudié. Selon les publications, l'énergie d'activation E_a du grossissement des WC (**Equation 1.5**) dans les WC-Co est comprise entre 355(85) kJmol⁻¹ et 760(90) kJmol⁻¹ (**Table1.7**).

Référence	[Skolnick, 1959]	[Exner and Fischmeister, 1966]	[Coster and Deschanvres, 1969]
Énergie d'activation kJmol ⁻¹	760(90)	595(105)	355(85)
Référence	[Grewe, 1973]	[Olson and Makhlof, 2001]	
Énergie d'activation kJmol ⁻¹	565 - 610	410	
Référence	[Wang et al., 2007]	[Konyashin et al., 2009]	
Énergie d'activation kJmol ⁻¹	475	680 - 740	

TABLE 1.7 – Energie d'activation du grossissement des WC dans les carbures cémentés WC-Co

Ce large domaine d'énergie d'activation pourrait s'expliquer par une variation de la teneur en C [Konyashin et al., 2009]. Cependant, la plupart des auteurs ne donnent pas de valeur de teneur en C.

Il est en généralement admis que la croissance des WC est limitée par des réactions interfaciales, principalement par de la dissolution de facettes de WC dans la phase liante liquide constituée en grande majorité de Co. Il a déjà été rappelé que la teneur en carbone dans la phase liante a une grande influence sur la forme des grains (**paragraphe 1.2.1.2**). Wang indique qu'un excès de W dans la phase liante diminue l'anisotropie des interfaces WC/WC ou des joints de grains en relation avec certains plans cristallins de WC [Wang et al., 2002a], [Wang et al., 2002b]. Pour de faibles teneurs en carbone de la phase liante, des grains de WC arrondis peuvent être obtenus à la place de grains facetés.

Il est désormais bien connu que le grossissement des WC dans les WC-Co peut être en partie supprimé avec une faible teneur en C dissous dans la phase liante, i.e. pour en contre partie une forte teneur en W dissous [Allibert, 2001] [Konyashin et al., 2009]. En effet, une augmentation de la teneur en W dissous est synonyme d'une diminution de la teneur en C dissous dans le liant puisque le produit de solubilité [W].[C] doit rester constant dans le liquide [Roebuck, 1996]. D'après Favrot [Favrot, 1995], le pourcentage de tungstène dissous croît avec l'augmentation du temps de frittage, de la teneur en Co et de la taille des grains de WC. D'après Chabretou, [Chabretou et al., 2003] le mécanisme de limitation de croissance des grains est similaire à celui rencontré dans les carbures cémentés contenant des inhibiteurs de croissance de grains tel que le carbure vanadium VC et de chrome Cr₃C₂.

Konyashin (**Figure 1.28**) propose une équation du grossissement de grains de type murissement

d'Ostwald soit :

$$d^2 - d_0^2 = k(T, X_C, X_{Co})t \quad (1.6)$$

où d représente la taille moyenne des grains de WC à l'instant t , d_0 la taille moyenne des grains initiaux de WC et k un coefficient dépendant de la température de frittage T , de la teneur en carbone X_C et de la teneur en cobalt X_{Co} . D'après Delanoë, [Delanoë and Lay, 2009b], la teneur en Co n'a pas d'effet notable sur k pour les liants riches en W. Pour ceux riches en C, la croissance des grains à travers le paramètre k augmente avec le taux de Co.

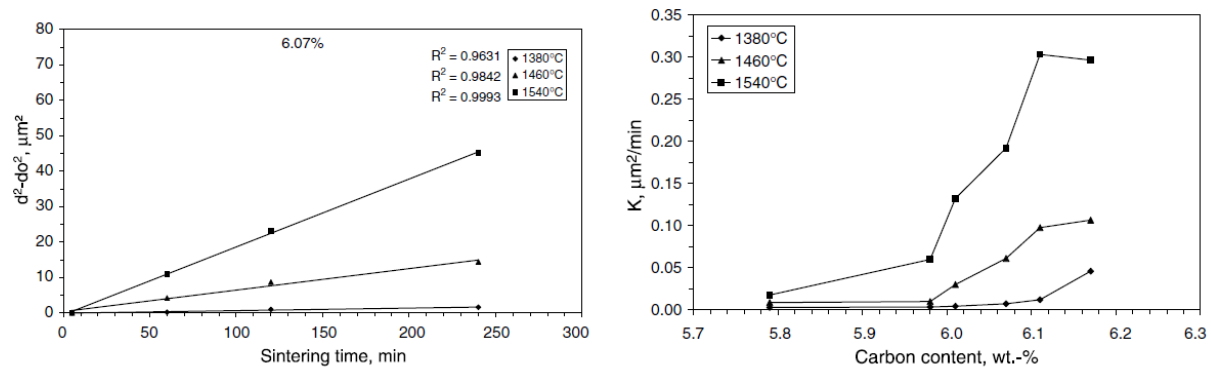


FIGURE 1.28 – Relation entre le carré de la taille des grains de WC et le temps de frittage pour une teneur totale en carbone équivalente au WC de 6,07% en poids [Konyashin et al., 2009] (à gauche) ; Variation expérimentale du coefficient k en fonction de la teneur massique en C dans le composite WC-Co et de la température de frittage [Konyashin et al., 2009] (à droite)

Pour les WC-Co stœchiométrique et sur-stœchiométrique en C, i.e. contenant de la phase graphite, le phénomène de grossissement des grains semble être le même. En effet, les valeurs d'énergie d'activation de croissance des grains, de 680 à 740 kJmol^{-1} , rapportées par Konyashin sont du même ordre de grandeur pour ces différentes stœchiométries. Dans ce cas la croissance des grains est limitée par la dissolution du C dans le liant.

Pour les carbures cémentés sous-stœchiométriques, qui montrent une énergie de croissance des grains plus faible, le mécanisme serait différent. Skolnick, [Skolnick, 1959], avance l'hypothèse de la formation d'un carbure ternaire W-Co-C, probablement de la phase η , à l'interface WC/Co dans le cas de composites WC-Co déficitaires en carbone. Cette couche jouerait un rôle de passivation empêchant la dissolution du WC dans le Co. Cependant, Konyashin, [Konyashin et al., 2009], n'observe pas la formation de couche phase η au MET. Il émet l'hypothèse que, dans ce cas, la phase liante étant riche en W, le C nécessaire au grossissement des grains est majoritairement "emprisonné" dans les WC. Aussi la dissolution de C dans la phase liante serait contrôlée par l'autodiffusion du C dans le WC. Cette hypothèse serait en accord avec l'énergie d'activation de l'autodiffusion du C dans le WC donnée par Buhsmer [Buhsmer and Crayton, 1971]. En effet, Konyashin mesure une énergie d'activation de croissance des grains de WC de 410 kJmol^{-1} qui est proche de l'énergie d'activation de l'autodiffusion du C dans le WC, 370 kJmol^{-1} . Delanoë, [Delanoë and Lay, 2009b], émet l'hypothèse que pour une phase liante riche en W, les grains de WC ont pratiquement atteint leur forme d'équilibre après le frittage en phase solide. Par conséquent, la force motrice de changement de forme en phase liquide est faible, ce qui induit un faible grossissement des grains de WC au-delà du solidus du matériau.

1.2.3.5.3 Éléments d'addition

1.2.3.5.3.1 Ajouts de carbures

Les principaux éléments d'addition dans les matériaux WC-Co sont des inhibiteurs de croissance

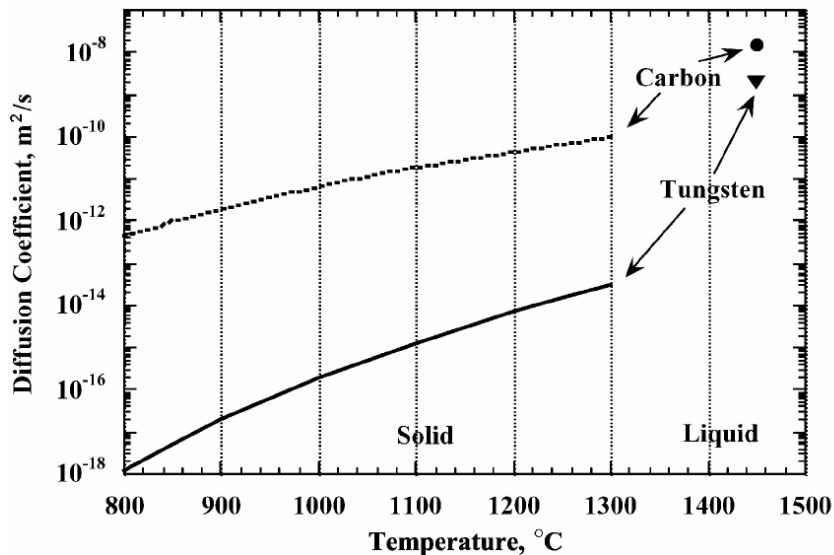


FIGURE 1.29 – Coefficients de diffusion du C et du W dans la phase liante entre 800 et 1450 °C [Breval et al., 2005] d'après [Sorlier, 2009]

des grains. Les carbures les plus utilisés dans l'industrie de nos jours sont le VC, le TaC ou le Cr_3C_2 [Morton et al., 2005]. Ils sont mis en faible quantité dans l'alliage, généralement en dessous de 1%_{pds}. Ils agissent en ségrégeant aux interfaces des grains de WC, ce qui a pour conséquence de ralentir les réactions interfaciales, soit en modifiant l'énergie interfaciale, soit en empêchant les phénomènes de dissolution/reprécipitation d'opérer [Sorlier, 2009].

Sugiyama, [Sugiyama et al., 2012], montre la présence de couches de $(\text{W,V})\text{C}_x$ aux interfaces WC/Co et WC/WC à la suite d'une trempe à l'huile d'un WC-Co. Ceci tendrait à démontrer la présence de couches de carbures lors du frittage en phase liquide. Il démontre également une forte dépendance entre l'épaisseur de cette couche et l'efficacité de l'inhibition. Cette couche est responsable de la diminution de la résistance à la rupture transverse lors de l'ajout de VC [Soleimanpour et al., 2012] (**Figure 1.30**).

Sorlier propose un classement de ces carbures par ordre décroissant d'efficacité pour une matrice base cobalt : VC, Cr_3C_2 , NbC, TaC, TiC, ZrC, Mo_2C , [Sorlier, 2009]. Cependant, Zhang, [Zhang et al., 2012], indique que même si le VC est le plus efficace pour limiter la croissance des grains, il entraîne une détérioration de l'homogénéité de la taille des grains en comparaison du Cr_3C_2 .

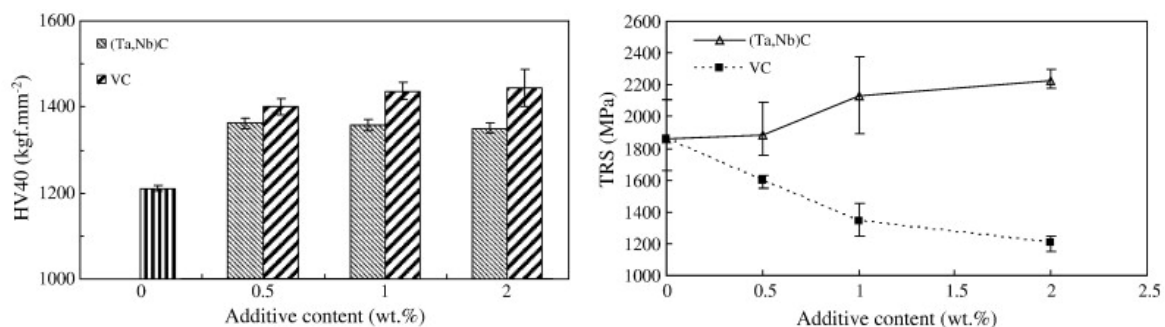


FIGURE 1.30 – Evolution de la dureté et de la résistance à la rupture transverse en fonction de la teneur ajoutée en VC et (Ta, Nb)C [Soleimanpour et al., 2012]

De par leur mécanisme de modification des énergies interfaciales, l'efficacité des inhibiteurs dépend du système étudié à savoir :

- la teneur en carbone du composite,

- la taille des WC
- la teneur en phase liante
- la solubilité des inhibiteurs dans la phase liante.

Ainsi, pour une matrice base nickel le classement sera le suivant : VC, TaC, Cr_3C_2 , TiC et ZrC [Wittmann et al., 2002].

Le VC reste le plus efficace quelle que soit la matrice, i.e. Co, Ni ou Fe. Cependant, chaque inhibiteur possède des inconvénients. Ainsi, le VC qui a les meilleures propriétés en tant qu'inhibiteur de croissance va induire une perte de ténacité (**Figure 1.31**) [Morton et al., 2005], [Soleimanpour et al., 2012]. Par contre, pour un frittage SPS, l'ajout de VC au WC-Co va engendrer une densification plus rapide contrairement au Cr_3C_2 qui va ralentir la densification [Sun et al., 2011].

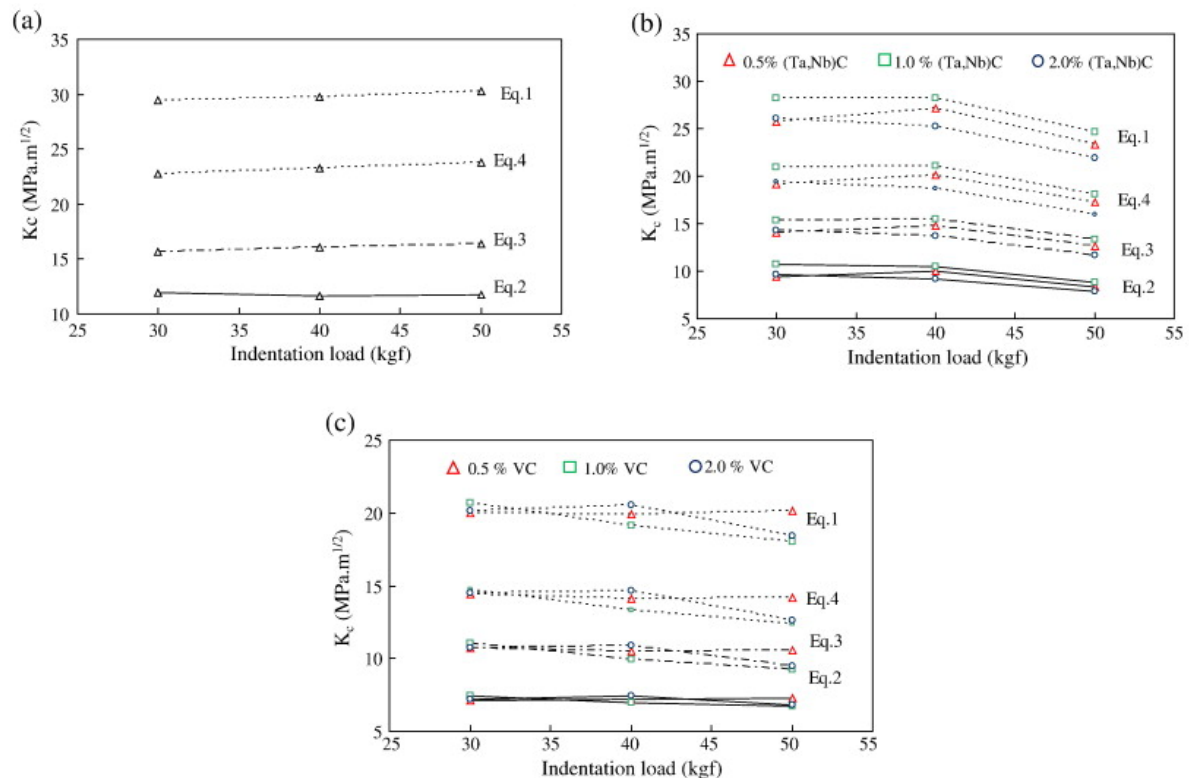


FIGURE 1.31 – Evolution de la ténacité en fonction de la teneur en VC et (Ta, Nb)C par, dans l'ordre, les modèles de Evans et Wilshaw (Eq.1) [Evans and Wilshaw, 1976], Shetty (Eq.2) [Shetty et al., 1985], Evans et Charles (Eq.3) [Evans and Charles, 1976], Anstis (Eq.4) [Anstis et al., 1981] d'après [Soleimanpour et al., 2012]

Dans le cas de WC-Co saturés en C, alors que le VC possède la même efficacité pour limiter la croissance des grains de WC quelle que soit la température de frittage, l'efficacité des carbures Cr_3C_2 , NbC, TaC et TiC augmente avec la température. L'efficacité du TiC et du VC pour contrôler la croissance des grains est très fortement dépendante de la teneur en C. Le TaC, NbC et Cr_3C_2 sont quant à eux non affectés par la teneur en C. Pour les matériaux de composition sous-stœchiométriques en C, tous les inhibiteurs présentent une augmentation de leur efficacité avec la température. La présence de Cr_3C_2 , NbC, TaC ou TiC crée une insensibilité à la température de frittage dans la fourchette comprise entre 1400 à 1450 °C. Les fluctuations de température ne semblent pas induire de variation significative de dureté et de coercitivité dans les WC-Co contenant des inhibiteurs. Le TiC et TaC s'avèrent inefficaces pour limiter la croissance discontinue des grains à haute température de frittage. Le VC reste, quant à lui, le plus efficace [Morton et al., 2005]. Cette plus grande efficacité du VC est probablement due à sa très forte solubilité dans le Co [Upadhyaya, 2001], [Soleimanpour et al., 2012].

Les effets des inhibiteurs de grains peuvent se combiner. Ainsi Mahmoodan conseille l'utilisation d'un mélange contenant 0,6%_{pds} de TaC et 0,7%_{pds} de VC [Mahmoodan et al., 2011]. En effet, d'après l'auteur ce mélange permet une augmentation de la dureté de 24% et un gain en ténacité de 35%. Pour un tel mélange, un arrondissement des grains de WC est observé [Soleimanpour et al., 2012].

Pour Shatov [Shatov et al., 1998], la forme des carbures cémentés n'est pas une "vraie" forme d'équilibre. Elle est, selon l'auteur, déterminée par un équilibre entre le phénomène de relaxation de la forme du grain par dissolution et re-précipitation sur le même grain, et la croissance des grains voisins par dissolution et re-précipitation.

Le Mo₂C améliore le mouillage entre le WC et la phase liante Ni mais en contrepartie demande une température de frittage plus haute [Genga et al., 2013].

Certains inhibiteurs ont un effet dès les basses températures. L'effet de l'ajout de Cr est visible à 1200 °C, i.e. pendant le frittage en phase solide. A ces températures, il y a un enrichissement de Cr aux interfaces WC/Co, ce qui induit une modification des énergies de surface. Ensuite, pendant le frittage en phase liquide, la morphologie des grains évolue en fonction de la composition du liant.

Dans le cas d'alliages WC-Co dopés au Cr, les grains sont un peu plus triangulaires que pour des composites dont la phase liante est riche en W. Ils deviennent plus triangulaires pour des longs temps de frittage et dans des composites à forte teneur en Co [Delanoë and Lay, 2009a].

Dans le cas d'un ajout de V, pour des liants riches en W, un arrondissement des grains de WC prend place [Marshall and Kusoffsky, 2013].

L'ajout d'une quantité trop importante d'inhibiteur va engendrer la formation de phases exogènes. Dans le cas du Cr₃C₂, un ajout de plus de 4%_{pds} va entraîner la formation d'une phase riche en Cr de type M₇C₃ faisant chuter la résistance à la rupture transverse et la ténacité [Zackrisson et al., 1998].

Inibiteur MeC	Température eutectique du système MeC-Co en °C	Solubilité en % _{mol} à 1400 °C ¹	Solubilité en % _{pds} à 1400 °C ²
TiC	1360	1,5	10
ZrC	1360	6	-
HfC	1370	3	-
VC	1330	10	19
NbC	1380	6	8,5
TaC	1370	3	6,3
Cr ₃ C ₂	1245	12	-

TABLE 1.8 – Température eutectique des systèmes MeC-Co et solubilité des carbures dans le cobalt à 1400 °C, ¹ [Upadhyaya, 2001] et ² [Ettmayer et al., 1995]

Selon Marshall, l'ajout d'éléments d'addition tel que le V ou le Cr n'a pas seulement un impact sur la taille des grains mais également sur la forme cristalline de la phase liante. En effet, le ratio HC/CFC est influencé à la fois par la taille des grains de WC et par la chimie de la phase liante. La diminution de la taille des grains de WC va engendrer une augmentation des contraintes de traction dans la phase liante, ce qui a pour effet de stabiliser la phase cubique. Cependant, cet effet est en partie contrebalancé par l'augmentation du nombre d'interfaces WC/Co qui sont des sites favorables au changement de phase de cubique à hexagonale.

Dans le cas d'un ajout de V, la ségrégation de cet élément à la surface WC/Co va limiter la nucléation et le grossissement des grains ce qui va ralentir l'appauvrissement en W de la phase liante pendant le refroidissement et donc bloquer la transformation de CFC en HC.

Dans le cas d'ajout de Cr, ce dernier agit également comme inhibiteur par un mécanisme de ségrégation à l'interface WC/Co. Le Cr étant plus soluble que le V dans la phase liante il peut également aider la nucléation de WC. Le Cr favorise la croissance prismatique des grains de WC ce qui est

favorable à la nucléation du Co. Ceci engendre une augmentation du nombre de grains de phase liante CFC et une diminution du libre parcours moyen. Cependant, l'augmentation du nombre d'interfaces WC/Co va contrebalancer l'effet de la ségrégation de Cr aux interfaces WC/Co qui inhibe la transformation de CFC à HC de la phase liante. De plus, un dopage au Cr abaissant la température de solidus du WC-Co, contrairement au W, il est possible qu'un dopage au Cr soit moins efficace qu'un dopage au V pour la suppression de la transformation de CFC en HC.

En général, tout additif qui améliore la solubilité du W dans le Co va supprimer la formation de phase HC et réduire le nombre de régions d'orientation CFC dans la phase liante, i.e. le nombre de grains de phase liante [Marshall and Kusoffsky, 2013].

1.2.3.5.3.2 Ajouts d'autres éléments

Le CeB_6 permet également de limiter la croissance des grains de WC tout en augmentant la densité, la dureté, la ténacité associée à une formation moins favorable de phase η dans le cas des WC-Co ultra-fins. Si l'ajout de CeB_6 est supérieur à 1%_{pds} alors les propriétés chutent à cause de l'apparition de pores [Dai-hong et al., 2011]. Dans le cas d'ajout de CeO_2 , un constat similaire est fait par Sun, [Sun et al., 2013]. Cependant, la chute des propriétés mécaniques apparaissait pour un ajout supérieur à 0,1%_{pds} et correspond à l'apparition de mare de cobalt. L'ajout de CeB_6 favorise la formation de phase CoWB, $\text{W}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$ et CeBO_3 .

L'ajout d'oxyde d'Yttrium, Y_2O_3 facilite la formation de grains de WC sous forme de plaquette [Zhang et al., 2004].

Il en est de même pour l'oxyde de lanthane La_2O_3 qui, associé au Cr_3C_2 , entraîne l'apparition de prismes triangulaires réguliers [Zhang et al., 2012].

L'ajout d'aluminium Al permet la formation d'aluminures de type Al_5Co_2 . La forte enthalpie de formation des CoAl permet une réaction de synthèse rapide. Les aluminures confèrent une bonne stabilité structurale, une bonne résistance au fluage à hautes températures et à la corrosion [Arenas et al., 2001].

L'ajout de cuivre Cu dans une matrice base Co permet de limiter la dissolution et la diffusion du WC lors du frittage en phase liquide, ce qui entraîne une diminution du grossissement des grains de WC [Lin et al., 2013b]. Ceci permet de stabiliser thermiquement l'évolution de la taille des grains très fins de WC lors de recuits (**Figure 1.32**).

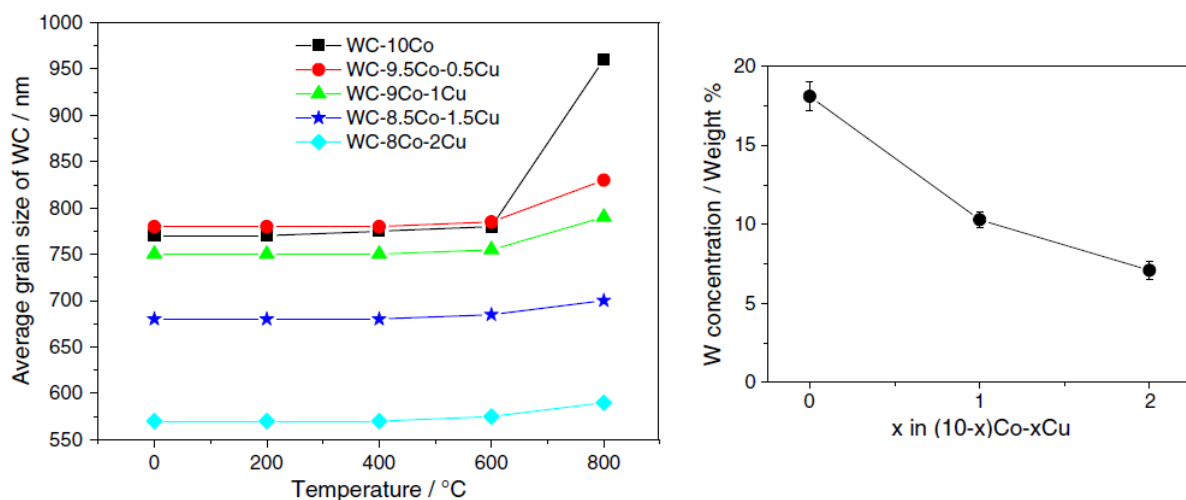


FIGURE 1.32 – Evolution de la taille de grain moyenne des WC après un maintien de 10min sous Ar pour différentes températures de recuit (à gauche) ; Variation expérimentale de la teneur en W dissous dans la phase liante en fonction de la teneur en Cu (à droite) [Lin et al., 2013b]

Une faible addition de phosphore P, 0,3%_{pds}, favorise le retrait à la densification et abaisse la température de frittage. Dans le cas d'un frittage SPS de nano-WC, Zhang observe une diminution de la température de frittage de 100 °C soit une température de 1000 °C [Zhang et al., 2004]. Cette diminution de la température s'accompagne d'un blocage de la croissance des grains de WC.

Un ajout de ruthénium Ru en proportion massique Ru/Co = 0,15 permet d'augmenter la résistance à la flexion de 16% sans influencer sur la dureté des WC-Co. Le ruthénium agirait par augmentation de la cohésion WC-liant et inhiberait la croissance des grains de WC [Pastor, 1984].

L'ajout de rhénium Re dans une proportion inférieure à 0,2% en masse n'altère pas le frittage des WC/V(C,N)-10Co et permet d'augmenter leur dureté [Hulyal and Upadhyaya, 1991].

Le manganèse Mn a peu d'effet sur la taille des grains de WC mais permet de stabiliser la phase cubique de la phase liante [Weidow et al., 2009].

1.2.4 Microstructure, propriétés mécaniques et propriétés magnétiques

Les propriétés des WC-Co sont déterminées par leur composition et leur microstructure, et sont souvent décrites en termes de teneur massique en Co, X_{Co} , et taille de grain de WC, d_{WC} . Les composites utilisés dans des applications de coupe ou d'abattage de roches ont typiquement une taille de grain comprises entre 0,5 et 10 µm, et une teneur en cobalt comprise entre 5 et 20%_{pds} [Sorlier, 2009].

Mais d'autres paramètres microstructuraux sont nécessaires pour décrire le composite WC-Co à savoir la contiguïté et l'angle dièdre des WC, et le libre parcours moyen de la phase liante. La saturation magnétique spécifique et la coercitivité de la phase liante permettent d'obtenir, par des méthodes non-destructives, des informations sur les paramètres microstructuraux tel que les teneurs en W et C de la phase liante β ou la taille de grain.

1.2.4.1 Evaluation de la microstructure

1.2.4.1.1 Paramètres microstructuraux

1.2.4.1.1.1 Taille de grain de WC

La **taille des grains** de WC est généralement évaluée par deux méthodes, l'intercept linéaire (**Figure 1.33(a)**) et la méthode de Jefferies [ASTM E112-96] (**Figure 1.33(b)**). La première consiste à évaluer la taille moyenne des grains l'assimilant à la corde moyenne.

Cette corde moyenne est déterminée par le nombre de grains traversés ou d'interceptps par unité de longueur. On obtient alors l'équation suivante :

$$\overline{d_{WC}} = V_{WC}/N_L \quad (1.7)$$

où V_{WC} correspond à la fraction volumique de WC et N_L le nombre de grains traversés par unité de longueur. soit :

$$V_{WC} = \frac{\Sigma L_{WC}}{L_t} \quad (1.8)$$

et

$$N_L = N_{WC}/L_y \quad (1.9)$$

ce qui se traduit par :

$$\overline{d_{WC}} = \frac{\Sigma L_{WC}}{N_{WC}} \quad (1.10)$$

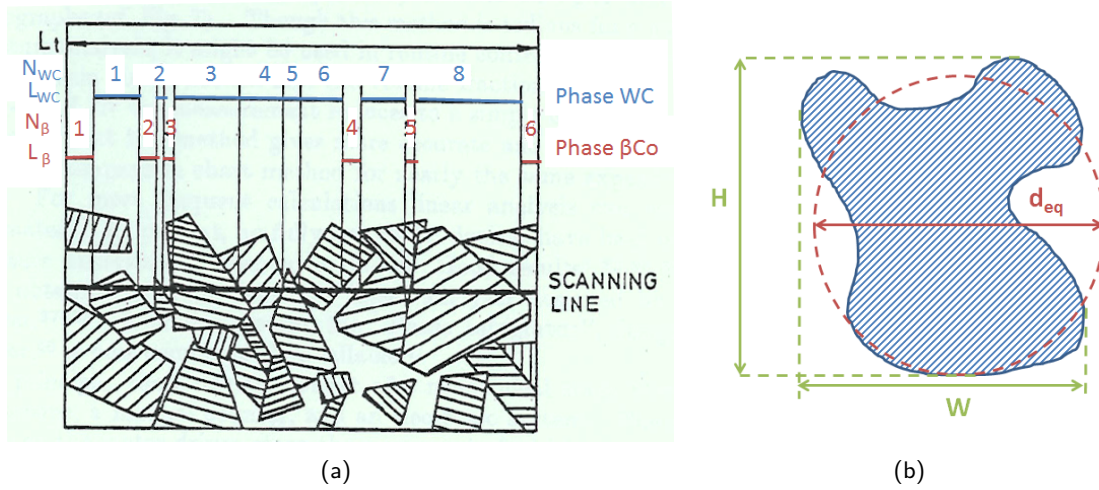


FIGURE 1.33 – (a) Principe de l'analyse par intercept linéaire pour un matériau bi-phasé de type WC-Co [Exner, 1970] ; (b) méthode de Jefferies

Cette équation correspond à la définition de la taille des WC donnée par Gurland [Gurland and Norton, 1952] :

$$d_{WC} = \frac{2V_{WC}}{2N_{WC/WC} + N_{WC/Co}} \quad (1.11)$$

où V_{WC} représente la fraction volumique de grains WC, $N_{WC/WC}$ et $N_{WC/Co}$ les nombres de joints WC/WC et WC/Co.

La seconde méthode, dite de Jefferies, consiste à assimiler les grains de WC à des disques de diamètre d_{eq} ayant une aire A équivalente à celle mesurée sur le grain projeté.

$$d_{eq} = \sqrt{4A/\pi} \quad (1.12)$$

D'après Roebuck [Roebuck, 2007], ces méthodes donnent des résultats comparables et leur utilisation est conseillée. D'autres méthodes existent mais sont plus complexes à mettre en œuvre et par conséquent plus chronophage [Sorlier, 2009].

1.2.4.1.1.2 Contigüité

La **contigüité** correspond à la fraction moyenne de l'aire que partage un grain d'une phase, avec les autres grains de cette même phase. Pour un WC-Co, la contigüité du WC, C_{WC} , va s'exprimer comme suit [Lee and Gurland, 1978] :

$$C_{WC} = \frac{2N_{WC/WC}}{2N_{WC/WC} + N_{WC/Co}} \quad (1.13)$$

Exner, [Exner, 1979], établit la relation empirique suivante entre la contigüité du WC et la fraction volumique de phase liante, V_{β} :

$$C_{WC} = 1,03e^{-5V_{\beta}} \quad (1.14)$$

où V_{β} est une valeur comprise entre 0 et 1.

Luyckx, propose une relation légèrement modifiée de cette équation qui s'applique à une plus large gamme de nuances [Luyckx and Love, 2006] :

$$C_{WC} \cong e^{-8,4V_{\beta}} \text{ pour } 0,05 \leq V_{\beta} \leq 0,2 \quad (1.15)$$

$$C_{WC} \cong 0,25 \text{ pour } 0,2 \leq V_{\beta} \leq 0,64 \quad (1.16)$$

1.2.4.1.1.3 Angle dièdre

L'**angle dièdre**, ψ , caractérise l'équilibre d'un point triple solide/solide/liquide (**Figure 1.34**). Pour un matériau composite solide/liquide dont les énergies interfaciales, γ_{ss} et γ_{sl} , sont isotropes l'angle dièdre se définit comme suit :

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl}\cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (1.17)$$

Les énergies interfaciales du composite WC-Co dépendent de l'orientation cristallographique des grains, et cette dépendance est plus importante dans le cas des joints de grains solide/solide que des joints solide/liquide. L'angle dièdre n'est donc pas une constante pour un système donné. Dans le cas du WC-Co, la distribution d'angles dièdres évolue notamment en fonction du temps de frittage, mais également à la suite du procédé d'imbibition (**Paragraphe 2.2.3.1**) [Gurland, 1959] [Lisovsky, 1987]. Ainsi, Lisovsky montre qu'après imbibition d'un WC-6Co par son propre liquide eutectique, la distribution des angles dièdres évoluent par rapport à celle d'un WC-6Co brut de frittage, indiquant une complète reconstruction du squelette (**Figure 1.34**) [Sorlier, 2009].

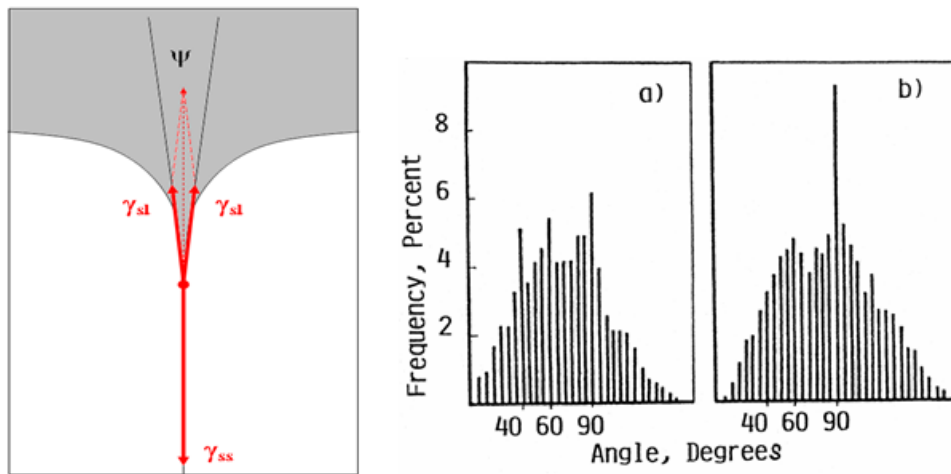


FIGURE 1.34 – Schéma définissant l'angle dièdre (à gauche) [Sorlier, 2009] et distribution des angles dièdres dans un WC-6Co brut de frittage (a) et imbibé par son propre liquide (b) [Lisovsky, 1987] (à droite)

1.2.4.1.1.4 Libre parcours moyen

Le **libre parcours moyen** permet de définir la largeur des canaux de phase liante entre les carbures. On peut distinguer deux définitions dans la littérature : le libre parcours moyen nominal (nominal mean free path) et le libre parcours moyen vrai (true mean free path). En effet, la définition du libre parcours moyen est fonction de la continuité du réseau de phase liante dans le composite WC-Co.

Dans le cas où la phase liante constitue un réseau continu d'épaisseur variable, le libre parcours moyen nominal s'applique et s'exprime par la relation suivante :

$$\lambda_{\beta} = d_{WC} \frac{V_{\beta}}{(1 - V_{\beta})} \quad (1.18)$$

soit encore :

$$\frac{\lambda_{\beta}}{V_{\beta}} = \frac{d_{WC}}{V_{WC}} \quad (1.19)$$

Dans le cas où l'on considère que certains joints de grains WC/WC ne contiennent pas de cobalt, le libre parcours moyen vrai se substitue à la relation précédente et s'exprime comme suit :

$$\lambda_{\beta\text{vrai}} = \frac{d_{WC}}{(1 - C_{WC})} \frac{V_{\beta}}{(1 - V_{\beta})} \quad (1.20)$$

soit encore :

$$\frac{\lambda_{\beta \text{vrai}}}{V_{\beta}} = \frac{d_{WC}}{(1 - C_{WC})V_{WC}} \quad (1.21)$$

1.2.4.1.2 Mesures magnétiques comme contrôle de la microstructure

1.2.4.1.2.1 Saturation magnétique spécifique

Les mesures magnétiques sont des méthodes non-destructives. La **saturation magnétique spécifique**, σ_s , est définie comme l'intensité de la saturation magnétique, I_s , divisée par la masse volumique du matériau, ρ_{WC-Co} , et s'exprime en $\text{Tm}^3\text{kg}^{-1}$ [Fang and Eason, 1993], [Sorlier, 2009].

La saturation magnétique spécifique du composite WC-Co est proportionnelle à sa teneur en phase liante du composite, laquelle est de nature ferromagnétique car composée essentiellement de Co. Si la phase η devait apparaître dans le composite, la valeur de la saturation magnétique spécifique diminuerait, car cette phase non ferromagnétique consommerait alors une partie du Co. En plus de permettre la détection de la phase η , la mesure de σ_s renseigne sur la teneur totale en C du WC-Co ainsi que sur la teneur en W dissous dans la phase liante β .

Pour une phase liante ne contenant pas d'impuretés non magnétiques, la saturation magnétique spécifique de la phase liante est considérée identique à celle du Co pur ($\sigma_s = 160 \times 10^{-7} \text{Tm}^3\text{kg}^{-1}$ ou $\sigma_s = 160 \text{emu.g}^{-1}$). Lorsque la teneur en C du composite décroît, i.e. la teneur en W de la phase liante augmente, σ_s diminue.

La saturation magnétique spécifique de la phase liante, dans le cas où la teneur en C du composite est stœchiométrique, est alors obtenue en normalisant la valeur σ_s du WC-Co par la fraction massique en Co, X_{Co} soit :

$$\sigma_s(WC - Co) = \sigma_s(\beta)X_{Co} \quad (1.22)$$

Dans le cas des WC-Co sous-stœchiométriques en C et ne contenant pas d'éléments d'addition, la teneur massique en C de la phase WC est obtenue par l'équation suivante :

$$\%_{pds}C = 6,13 - \left[0,053X_{Co} \left(160 - \frac{\sigma_s(WC - Co)}{X_{Co}} \right) \right] \quad (1.23)$$

Dans ce cas, la masse volumique ρ_{WC-Co} peut être obtenue directement par la mesure de $\sigma_s(WC - Co)$ du carbure cémenté selon l'équation :

$$\rho_{WC-Co} = \frac{1}{0,064 + 0,048 \frac{\sigma_s(WC - Co)}{160}} \quad (1.24)$$

soit, pour un carbure stœchiométrique dans un liant pur :

$$\rho_{WC-Co} = \frac{1}{0,064 + 0,048X_{Co}} \quad (1.25)$$

ce qui correspond à la formule :

$$\rho_{WC-Co} = \frac{1}{\rho_{WC}^{-1} + (\rho_{Co}^{-1} - \rho_{WC}^{-1})X_{Co}} \quad (1.26)$$

Fang propose une abaque reliant la saturation magnétique spécifique, la densité, la teneur en Co et la formation de la phase η (**Figure 1.35**).

La saturation magnétique égale à 80% de celle du Co pur est considérée comme la limite en dessous de laquelle il y a formation de phase η [Love et al., 2010]. Certains auteurs placent cette limite à une valeur plus basse, soit 78% [Schwenke and Sturdevant, 2006] et 75% [Jansson and Qvick, 2005] de celle du Co pur.

L'ajout d'éléments d'additions fait également varier la saturation magnétique. Par exemple l'ajout de Cr entraîne sa diminution [Schwenke and Sturdevant, 2007], [Weidow et al., 2009].

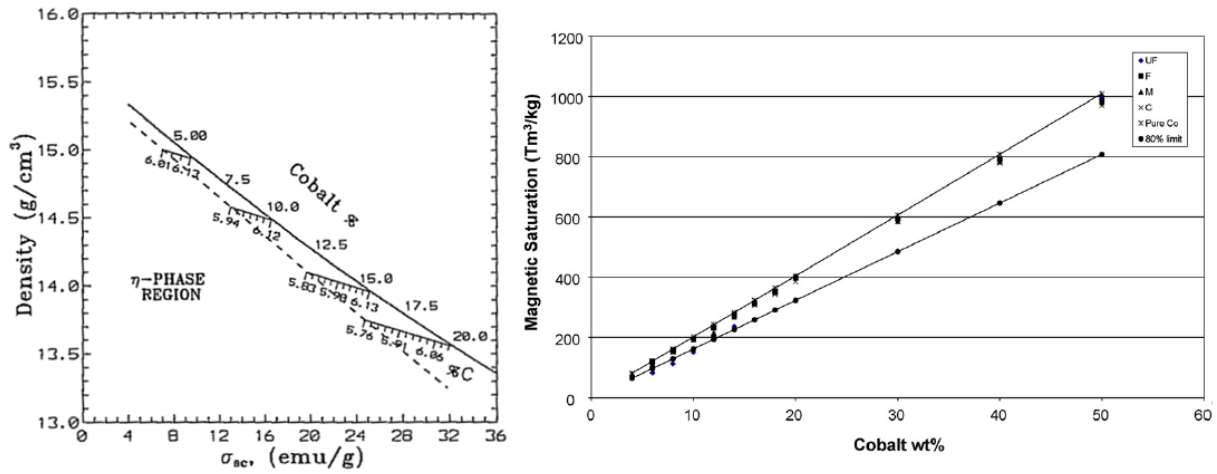


FIGURE 1.35 – Masse volumique des WC-Co en fonction de la saturation magnétique spécifique, de la teneur en Co et de la teneur en C de la phase WC [Fang and Eason, 1993] (à gauche) ; Variation expérimentale de la saturation magnétique spécifique en fonction de la taille de grains et de la teneur en Co [Love et al., 2010] (à droite)

1.2.4.1.2.2 Coercitivité

La **coercitivité** ou force coercitive, H_c , correspond à l'intensité du champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation d'un matériau ferromagnétique ayant atteint son aimantation à saturation. L'unité de cette force coercitive est l'œrsted, Oe, qui correspond à $\frac{10^3}{4\pi} \text{ Am}^{-1}$. Fishmeister et Exner montrent à un facteur multiplicatif près une relation inverse entre la coercitivité et le libre parcours moyen de la phase liante [Sorlier, 2009] soit :

$$H_c = \frac{73}{\lambda_\beta} \quad (1.27)$$

avec λ_β en μm .

Par conséquent, la coercitivité dépend de la fraction volumique de phase liante V_β , de la taille moyenne de grains d_{WC} , et de la distribution de la taille des grains. En utilisant l'équation 1.20, on peut alors exprimer la coercitivité comme suit :

$$H_c = \frac{73}{d_{WC}} (1 - C_{WC}) \frac{(1 - V_\beta)}{V_\beta} \quad (1.28)$$

Cette équation met clairement en évidence la dépendance inverse entre la coercitivité et la taille de grain. Plus d_{WC} sera petite et plus la coercitivité sera importante. En utilisant la relation empirique entre la contiguïté et la fraction volumique de phase liante établie par Exner (équation 1.14), Fang [Fang and Eason, 1993] établit la relation suivante pour évaluer la taille de grain par des mesures de H_c pour une composition chimique du composite inchangée :

$$d_{WC} = 73 \left[1 - 1,03e^{-5V_\beta} \right] \frac{1 - V_\beta}{H_c V_\beta} \quad (1.29)$$

D'après [Topic et al., 2006], la dépendance de la coercitivité avec la taille de grain est induite par l'augmentation du nombre d'interfaces WC/Co lorsque la taille de WC diminue. Ceci provoque un plus grand enclassement des murs séparant les domaines magnétiques. Une force coercitive plus élevée est alors nécessaire pour magnétiser le matériau dans la direction du champ appliqué. Topić montre également l'augmentation de la coercitivité avec la diminution de la teneur en Co. Il explique cette relation par une augmentation du nombre d'interfaces WC/Co qui agit contre la démagnétisation. Cependant pour les fortes tailles de grains de WC, la teneur en Co semble avoir moins d'influence sur

la coercitivité. Love [Love et al., 2010] indique que pour de très fortes teneurs en Co la coercitivité tend vers une constante comprise entre 3 et 6 kAm⁻¹ (**Figure 1.36**). Il avance que cette valeur doit correspondre à la valeur de la coercitivité de la phase liante. Dans le cas d'un métal cobalt pur cette dernière vaut environ 1 kAm⁻¹, l'augmentation de la valeur de la coercitivité de la phase liante pourrait être alors induite par une quantité de W et C en solution.

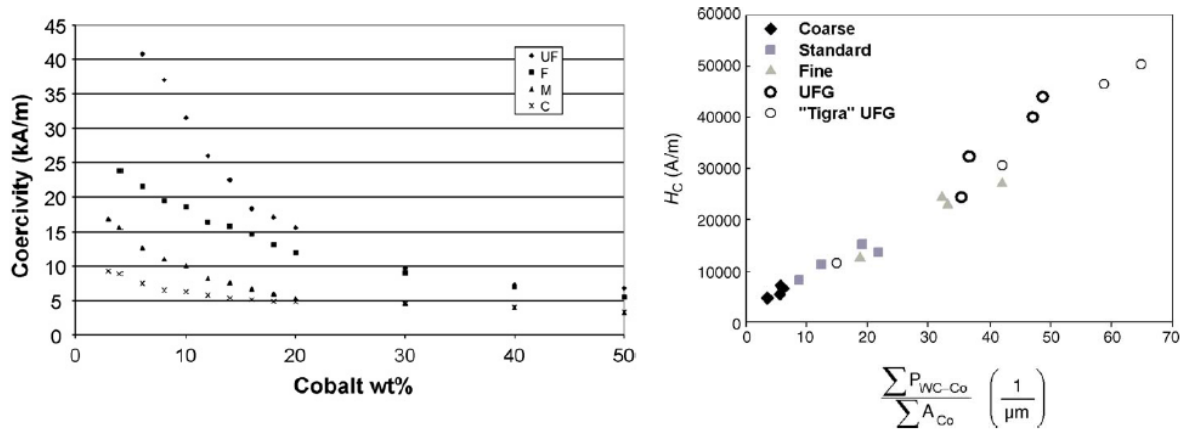


FIGURE 1.36 – Influence de la teneur en Co sur la coercitivité pour différentes classes de taille de grains [Love et al., 2010] (à gauche) ; Variation expérimentale de la coercitivité en fonction de la somme des longueurs d'interface WC/Co par unité de surface de Co [Topic et al., 2006] (à droite)

Dans le cas d'ajout d'éléments d'addition (inhibiteurs) ou d'écart à la stœchiométrie du WC trop important, les équations précédentes ne sont plus transposables. En effet, les murs séparant les domaines magnétiques sont dépendants d'inclusions dans le matériau. Il est alors nécessaire de construire des abaques pour chaque nuance de WC-Co (**Figure 1.37**).

Topić détermine une relation empirique (**Equation 1.30**) permettant de corréliser la coercitivité à la taille de grain de WC, d'ultra fin à grossier, sans tenir compte de la teneur en Co tant qu'elle est comprise entre 6 et 15 %_{pds} (**Figure 1.37**).

$$d_{WC} = 133 \times 10^3 \frac{1}{H_c^{1,04}} \quad (1.30)$$

Le coefficient 133 correspond à une mesure de la coercitivité exprimée en Oe. Dans le cas d'une coercitivité exprimée en Am⁻¹ ce dernier prendra une valeur de 12,8.

1.2.4.2 Effet des paramètres microstructuraux sur les propriétés mécaniques

Les carbures cémentés obéissent à la relation de Hall-Petch, ce qui se traduit par un durcissement du matériau avec la diminution de la taille des particules dures. Cependant, la résistance à la rupture ne dépend pas seulement de la taille des grains de WC. En effet, pour une taille critique de grain la fissuration passe d'un mode intra-granulaire (dans le grain de WC) à un mode inter-granulaire (dans la phase liante). La résistance à la rupture est donc une fonction du libre parcours moyen de la phase liante. Les propriétés des carbures cémentés dépendront par conséquent, à la fois de la taille des grains de WC et de la teneur en phase liante. La ténacité augmente avec la teneur en phase liante et la taille des grains de WC ce qui équivaut à augmenter le libre parcours moyen. L'augmentation du libre parcours moyen a pour conséquence de diminuer de la résistance à l'abrasion, qui est proportionnelle à la dureté et inversement proportionnelle à la ténacité [Sorlier, 2009]. Enfin, une haute résistance à la flexion demande une faible taille de grain et une forte teneur en phase liante. L'antagonisme de certaines de ces propriétés mécaniques amène à développer des nuances de carbures cémentés spécifiques pour les applications visées (**Figure 1.38**).

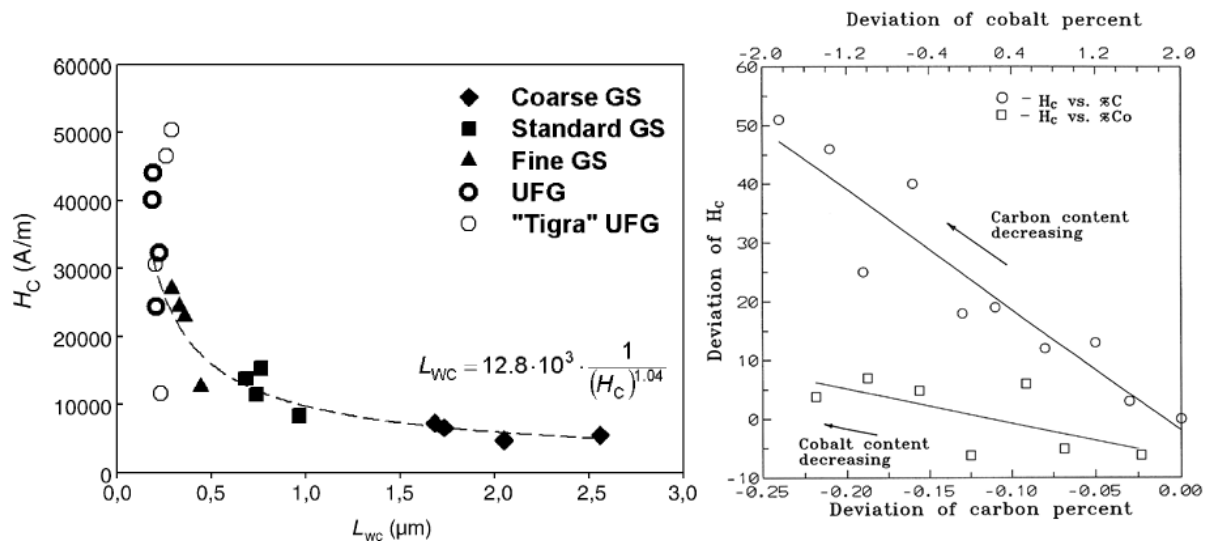


FIGURE 1.37 – Relation entre la taille de grain de WC et la coercitivité [Topic et al., 2006] (à gauche); Variation expérimentale de la coercitivité en fonction des teneurs en Co et en C [Fang and Eason, 1993] d'après [Sorlier, 2009] (à droite)

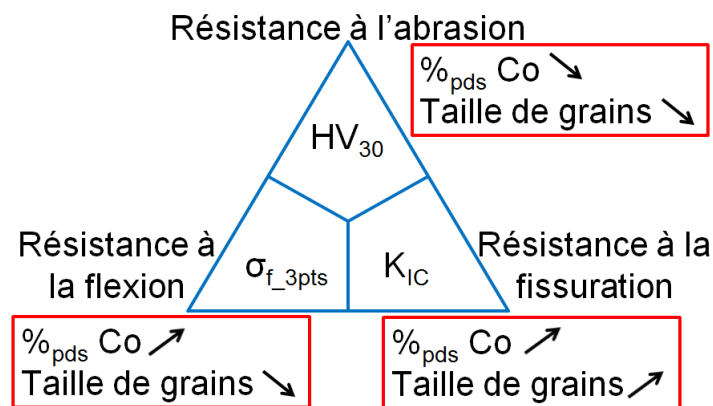


FIGURE 1.38 – Effet de la taille de grain de WC et de la teneur en Co sur les propriétés mécaniques des WC-Co

Aujourd'hui, la gamme de nuance utilisée dans le forage est très large, avec des WC-Co dont la teneur en Co varie de 6 à 18%_{pds} et la taille des grains est comprise entre 1 et 20 μm afin de répondre à tous les cas de figure.

En effet, pour des formations rocheuses très abrasives, des matériaux WC-Co possédant une forte résistance à l'abrasion sont nécessaires et demandent une fine taille de grain de WC et une faible teneur en phase liante. Dans le cas de formations rocheuses hétérogènes, des outils résistant à l'impact sont plutôt privilégiés, nécessitant une forte taille de grain et une forte teneur en phase liante.

La détérioration des conditions de forage à des profondeurs toujours plus importantes, entraîne donc à la fois la nécessité de garantir avec le même matériau une bonne tenue à l'impact et à l'abrasion. Les carburiers ont donc été poussés à proposer des matériaux répondant au mieux au compromis dureté/ténacité.

Ainsi, afin de répondre à ces deux propriétés antagonistes plusieurs voies sont de nos jours suivies. Il s'agit de la gradation des WC-Co (**paragraphe 2.2**), et l'emploi de matériaux WC-Co nano-structurés frittés denses.

Afin de développer des composites nano-structurés deux approches sont alors possibles. La première

consiste à utiliser des inhibiteurs de croissance des grains et à fritter rapidement en phase solide. La seconde approche consiste à contrôler le grossissement des grains de WC afin de leur donner la forme souhaitée. Shaw, [Shaw et al., 2012], montre que l'utilisation de grains WC nanométriques sous forme de plaquette à fort coefficient de forme (facteur d'élongement du grain largeur/longueur) permet une augmentation de la ténacité (**Figure1.39**).

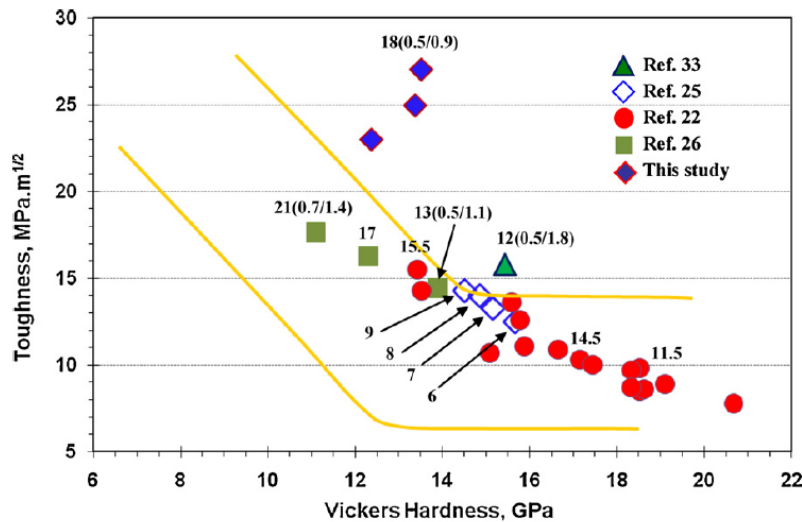


FIGURE 1.39 – Ténacité en fonction de la dureté pour différentes nuances avec des grains WC allongés. Les valeurs à côté des symboles, $\%_{pds}Co(d_{largeur}/d_{longueur})$, définissent la nuance des carbures cimentés avec la teneur massique de Co, la largeur et la longueur de la plaquette de WC en μm ; Ref. 33 [Bonache et al., 2011]; Ref.25 [Kinoshita et al., 2000]; Ref.22 [Kinoshita et al., 1999]; Ref.26 [Kitamura et al., 2001], This study [Shaw et al., 2012]; d'après [Shaw et al., 2012]

Pour obtenir des grains de WC sous forme de plaquette, deux méthodes sont possibles.

La première consiste à former ces WC à partir d'une source riche en tungstène comme le W, W_2C , W_6Co_6C , Co_3W_9C ou encore W_2Co_4C [Kinoshita et al., 1999], [Kinoshita et al., 2000], [Kitamura et al., 2001], [Adorjan et al., 2006], [Reichel et al., 2010].

La seconde méthode consiste à les former pendant l'étape de frittage par dissolution-reprécipitation [Shatov et al., 1998], [Lee and Kang, 2006], [Bonache et al., 2011], [Kim et al., 2003]. Rappelons que la formation de plaquettes de WC est affectée par la teneur en C [Lee and Kang, 2006], [Adorjan et al., 2006], [Kim et al., 2003], et peut être facilitée par la présence de défauts sur le plan basal [Lay et al., 2006], [da Costa et al., 2008], [Bonache et al., 2011] ou par l'ajout de certains carbures comme le TiC [Shatov et al., 1998].

Afin d'évaluer les caractéristiques mécaniques du composite WC-Co, des mesures de dureté et de ténacité sont généralement effectuées.

1.2.4.2.1 Dureté et résistance à l'abrasion

La dureté est une des méthodes privilégiées pour l'évaluation des propriétés mécaniques des carbures cimentés. En effet, à cause de leur grande dureté, ces matériaux sont difficilement usinables pour la réalisation d'éprouvettes. La dureté se mesure par indentation principalement Vickers ou Rockwell. La valeur obtenue est dépendante de la charge appliquée. Cette charge peut varier de quelques dixièmes de gramme à une centaine de kilogrammes. Pour un composite quel qu'il soit, le volume indenté pendant l'essai de dureté doit être représentatif de la microstructure du matériau. Ce volume dépend de la charge appliquée.

Dans le cas d'indentations de type Vickers, la dureté en $kgmm^{-2}$ est déterminée en fonction des diagonales de l'empreinte laissée dans le matériau par le diamant, pyramide à base carrée et d'angle

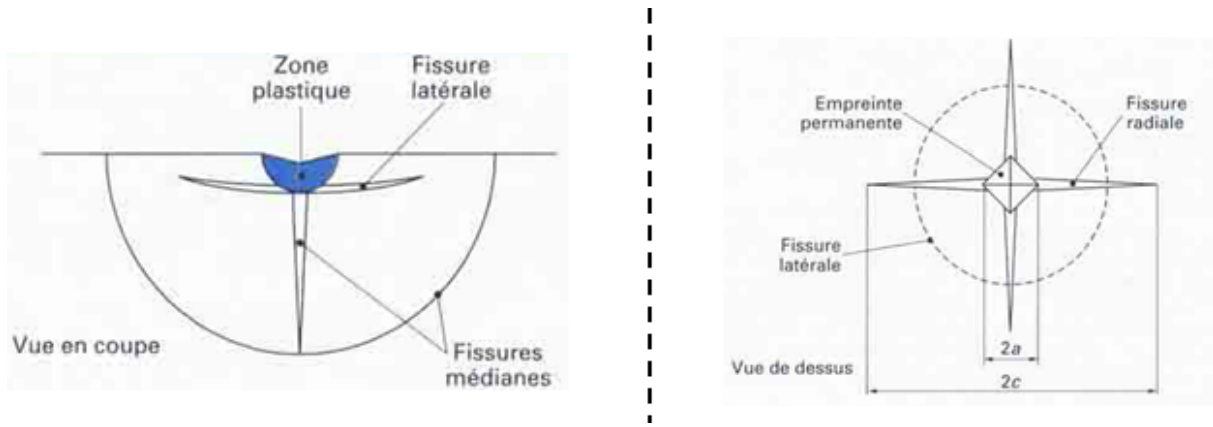


FIGURE 1.40 – Faciès après une indentation Vickers observé en vue de coupe (à gauche) et en vue de dessus (à droite) [Denape, 1996]

au sommet entre faces opposées égal à 136° :

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g \cdot d^2} = 0,1891(F/d^2) \quad (1.31)$$

où F représente la force appliquée en N, d la diagonale moyenne en mm et g la constante d'accélération terrestre en ms^{-2} [François, 2005]. Dans le cas où l'on exprime la charge P de l'indenteur en kg, l'équation suivante est obtenue :

$$HV = 1,8544(P/d^2) \quad (1.32)$$

où de nouveau HV exprime la dureté Vickers en kgmm^{-2} .

De nombreux modèles phénoménologiques ont été établis pour relier la dureté aux paramètres microstructuraux [Roebuck, 2006] [Lee and Gurland, 1978] [Roebuck, 1995] [Chermant et al., 1973] [Grathwohl and Warren, 1974] [Engqvist et al., 2002] [Milman et al., 1999]. Nous retiendrons le modèle d'Engqvist dans lequel la principale hypothèse consiste à ce que tous les grains de WC soient séparés par un fin film de phase β . Ce modèle dépend de la taille de grain, du libre parcours moyen nominal et d'un coefficient de durcissement k estimé à $0,35 \mu\text{m}$. La dureté est alors définie par l'équation suivante :

$$HV_{WC-Co} = \left(693 + \frac{2680}{\sqrt{2,1 + d_{WC}}} - 825\right) e^{-\frac{\lambda_\beta}{k}} + 825 \quad (1.33)$$

Signalons que ce modèle est bien adapté aux nuances à grains fins, de l'ordre de $1 \mu\text{m}$.

Le modèle proposé par Roebuck est également intéressant et se prête bien aux nuances à gros grains. La dureté est alors dérivée de la loi de Hall-Petch, les constantes HV_0 et α varient en fonction de la teneur en Co (**Figure 1.41**).

$$HV_{WC-Co} = HV_0(V_{Co}) + \alpha(V_{Co}) \frac{1}{\sqrt{d_{WC}}} \quad (1.34)$$

où d_{WC} est exprimé en μm . Pour des mesures de dureté réalisées à 30 kg, $HV_0 = 970 \text{ kgmm}^{-2}$ et $\alpha = 540 \text{ kg}\mu\text{m}^{1/2}\text{mm}^{-2}$ pour une nuance à 6 %_{pds} de Co et $HV_0 = 850 \text{ kgmm}^{-2}$ et $\alpha = 485 \text{ kg}\mu\text{m}^{1/2}\text{mm}^{-2}$ pour une nuance à 10 %_{pds} de Co [Roebuck, 2006].

Les coefficients HV_0 et α s'expriment alors de la façon suivante :

$$HV_0 = -266,51 \ln(V_{Co}) + 334,07 \quad (1.35)$$

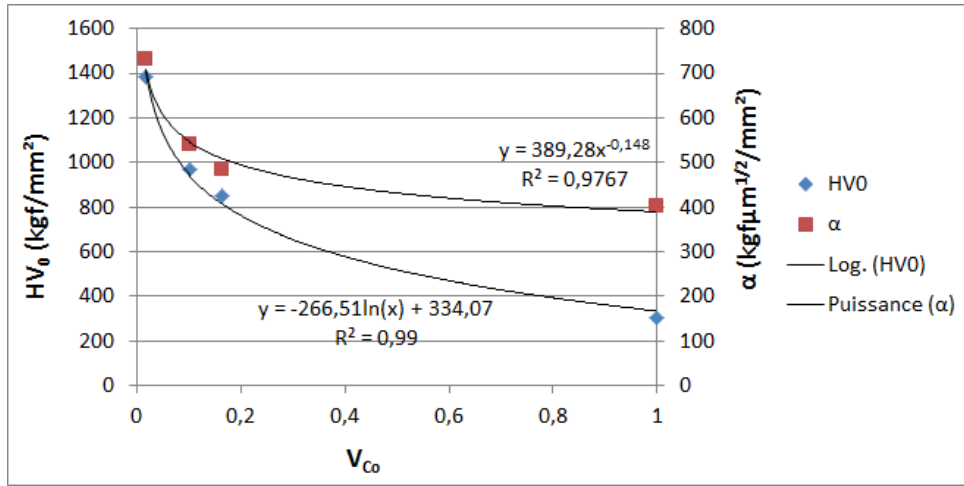


FIGURE 1.41 – Evolution de HV_0 et α en fonction de la teneur volumique de phase liante à partir des valeurs données par Roebuck [Roebuck, 2006] et des valeurs de dureté de la phase WC et de la phase liante (**Paragraphes 1.2.1.2 et 1.2.2.3**)

$$\alpha = 389,28V_{Co}^{-0,148} \quad (1.36)$$

Dans le cas de composites WC-Co nano-structurés avec des grains de WC en forme de plaquette, Shaw [Shaw et al., 2012] donne la relation issue du modèle de Lee [Lee and Gurland, 1978] qui est la suivante :

$$HV_{WC-Co} = HV_{WC}V_{WC}C_{WC} + HV_{Co}(1 - V_{WC}C_{WC}) \quad (1.37)$$

avec

$$1 - C_{WC} = \frac{V_{Co}d_{WC}}{V_{WC}d_{Co}} \quad (1.38)$$

où d_{Co} est identique à $\lambda_{\beta\text{vrai}}$ d'après l'équation 1.20 et

$$C_{WC} = 1,03e^{-5V_{Co}} \quad (1.39)$$

Les duretés des phases WC et Co s'expriment alors de la façon suivante [Lee and Gurland, 1978] :

$$HV_{WC} = 1382 + 730.d_{WC}^{-1/2} \quad (1.40)$$

$$HV_{Co} = 304 + 401,3.\lambda_{\beta\text{vrai}}^{-1/2} \quad (1.41)$$

où HV_x représente la dureté Vickers de la phase x , C_{WC} la contiguité du WC, V_x la fraction volumique de la phase x , d_{WC} la taille moyenne du grain WC en μm et $\lambda_{\beta\text{vrai}}$ le libre parcours moyen de la phase liante en μm [Shaw et al., 2012].

Pour un WC – 6%_{wt}Co, Engqvist estime la dureté de la phase β à 825HV, [Engqvist et al., 2002]. Dawihl estime une dureté de la phase liante, respectivement, de 490 et 660 HV pour un WC-50%_{wt}Co et un WC-25%_{wt}Co [Dawihl and Frisch, 1964]. Ces valeurs sont cohérentes avec l'équation 1.41 pour des grains de WC d'une taille d'environ 2 μm .

L'équation 1.37 peut alors s'écrire à l'aide des équations 1.38, 1.40 et 1.41 sous la forme d'une loi de Hall-Petch et devient :

$$HV_{WC-Co} = HV_0(\lambda_{\beta}, V_{Co}, d_{WC}) + \alpha(\lambda_{\beta}, V_{Co}, d_{WC}).d_{WC}^{-1/2} \quad (1.42)$$

avec :

$$HV_0 = 1078.V_{WC}.C_{WC} + 304 \quad (1.43)$$

et

$$\alpha = 730.V_{WC}.C_{WC} + 401,3(1 - V_{WC}.C_{WC}) \left(\frac{V_{WC} \cdot (1 - C_{WC})}{V_{Co}} \right)^{1/2} \quad (1.44)$$

Les valeurs ainsi obtenues pour HV_0 et α diffèrent de celles proposées par Roebuck (**Figure 1.42(a)**). Dans le cas des équations de Roebuck les valeurs de HV_0 semblent proches des valeurs de HV_{Co} données par Dawihl.

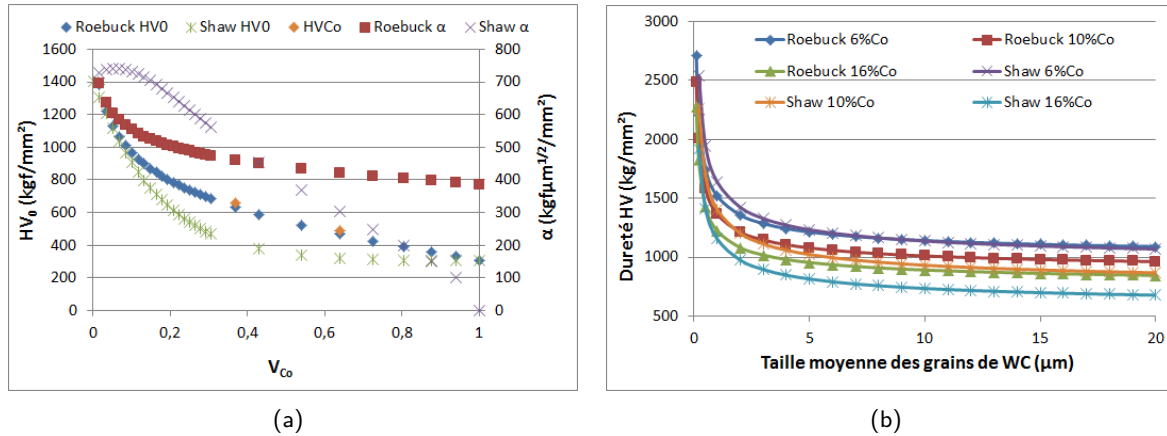


FIGURE 1.42 – (a) Evolution des paramètres HV_0 et α en fonction de la teneur volumique de Co pour les équations 1.35, 1.36, 1.43 et 1.44; (b) Dureté en fonction de la taille de grains de WC pour différentes teneurs massiques de Co pour les équations 1.34 et 1.42

Les valeurs de dureté obtenues, à partir des deux modèles précédents, sont similaires pour des faibles teneurs en cobalt de l'ordre de 6%_{pds}. Mais pour des teneurs plus importantes la relation de Shaw (**Equation 1.42**) sous-estime la dureté en comparaison de celle de Roebuck (**Equation 1.34**), (**Figure 1.42(b)**).

La comparaison de ces modèles par rapport au modèle d'Engqvist (**Figure 1.43**) pour différentes tailles de grains de WC montre une assez grande disparité des résultats pour les tailles de grains de WC très fines de 0,2 μm . Dans ce cas l'équation de Shaw donne des résultats très éloignés et peu réalistes (**Figure 1.43(b)**), elle est par conséquent à proscrire pour les tailles de grains inférieures à 0,2 μm .

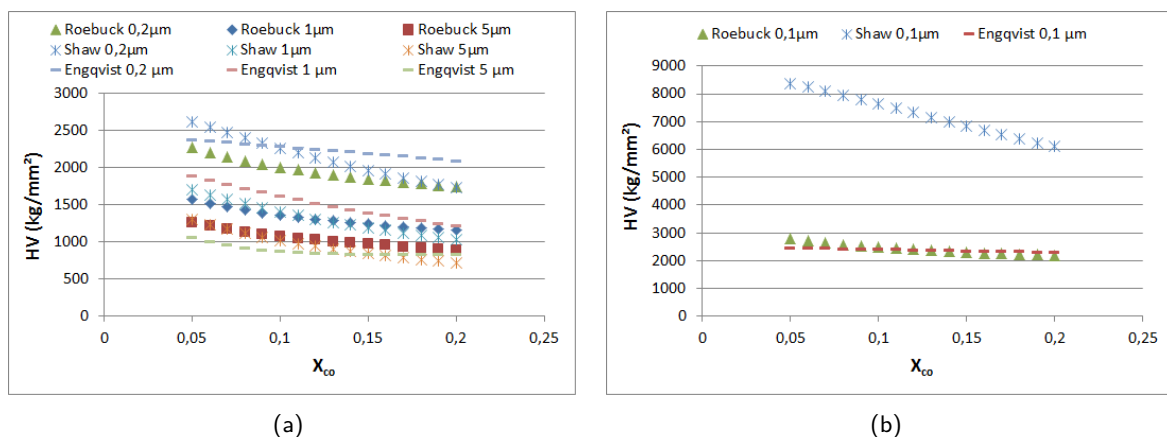


FIGURE 1.43 – Evolution de la dureté en fonction de la teneur massique de Co pour différentes tailles de grains de WC pour les modèles d'Engqvist (**Equation 1.33**), de Roebuck (**Equation 1.34**) et de Shaw (**Equation 1.42**)

Pour les tailles de grains comprises entre 0,2 et 1 μm , la relation d'Engqvist sur-évalue les duretés en comparaison avec les autres relations (**Figure 1.43(a)**). L'équation de Shaw donne des résultats

proches de celle d'Engqvist pour les faibles teneurs en Co et des résultats proches de celle de Roebuck pour les plus fortes teneurs. Par ailleurs, Sorlier indique une bonne corrélation entre cette équation et les points expérimentaux pour des tailles de grains de l'ordre de 1 μm .

Pour les tailles de grains supérieures à 1 μm , les relations de Shaw et Roebuck donnent des résultats similaires et semblent bien indiquées, la relation d'Engqvist, quant à elle, sous-évalue la dureté pour les faibles teneurs en Co.

D'autres paramètres microstructuraux ont été utilisés pour exprimer la dureté d'un carbure cémenté WC-Co. Exner montre une relation quasi-linéaire entre le libre parcours moyen vrai, λ_{vrai} , et la dureté (**Figure 1.44**).

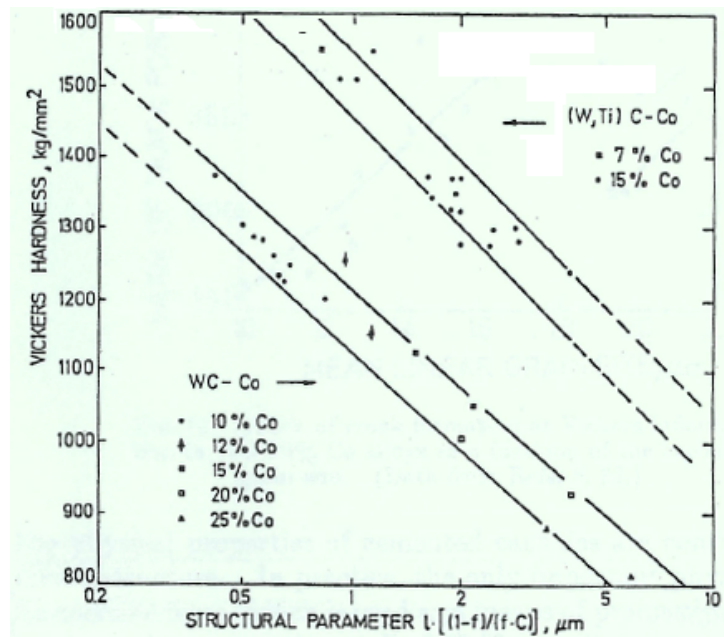


FIGURE 1.44 – Evolution de la dureté Vickers en fonction du libre parcours moyen vrai [Exner, 1970]

La dureté permet d'évaluer la résistance à l'abrasion. Pour une taille de grain donnée, [Luyckx et al., 2007] montre une dépendance entre la tenue à l'abrasion et la dureté (**Figure 1.45**).

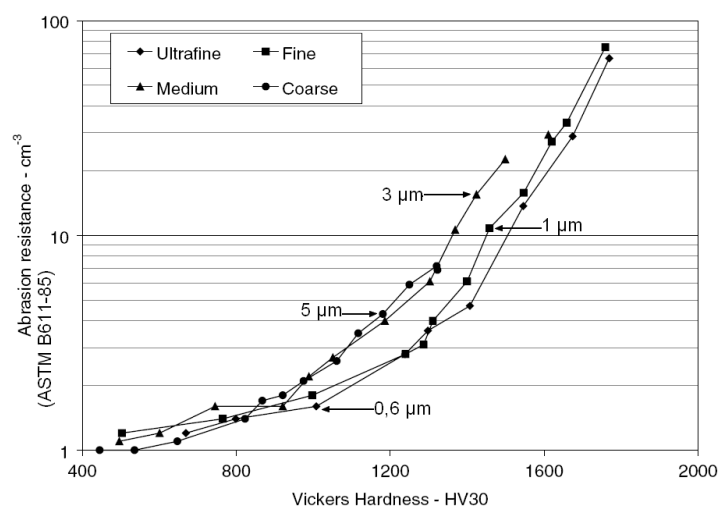


FIGURE 1.45 – Evolution de la dureté HV30 en fonction de la résistance à l'abrasion pour différentes tailles de grain WC [Luyckx et al., 2007]

D'après Roebuck, [Roebuck et al., 2007], cette dépendance s'exprime par la relation suivante :

$$R_A = V^{-1} = ae^{bHV} \quad (1.45)$$

où R_A représente la résistance à l'abrasion donnée en cm^3 , V le volume usé en cm^3 , a et b des constantes et HV la dureté Vickers en kgmm^{-2} .

Dans le cas d'un matériau fragile qui se déforme peu plastiquement, l'essai de dureté peut provoquer une fissuration. Dans le cas d'un pénétrateur pyramidal, les fissures se propagent à partir des quatre coins de l'empreinte. La propagation a lieu si le facteur d'intensité de contraintes dépasse la ténacité K_{Ic} du matériau, mais s'arrête lorsque les fissures atteignent une certaine longueur caractéristique. Les essais d'indentation sont par conséquent également un bon moyen pour évaluer la ténacité d'un matériau fragile [François, 2005].

1.2.4.2.2 Ténacité et résistance à l'abrasion

Dans le cas de matériaux WC-Co, les essais de ténacité par indentation sont privilégiés en raison de leur simplicité de mise en œuvre. Dans le cas d'une utilisation d'un indenteur de type Vickers, quatre types de fissuration peuvent être obtenus :

- fissures radiales ou Palmqvist (**Figure 1.46 a**) : Elles se propagent à la surface libre de l'échantillon de part et d'autre de l'empreinte. Elles se forment dans les plans médians contenant les axes de chargement et les axes de symétrie de l'empreinte,
- fissures médianes (**Figure 1.46 b**) : Elles se propagent dans la zone déformée plastiquement et ne sont pas débouchantes,
- fissures half-penny (**Figure 1.46 c**) : Elles ont une forme semi-circulaire et sont débouchantes,
- fissures latérales (**Figure 1.46 d**) : Elles sont généralement non débouchantes et sont créées à la suite de l'application d'une charge élevée. Elles peuvent entraîner un écaillage lorsqu'elles atteignent la surface.

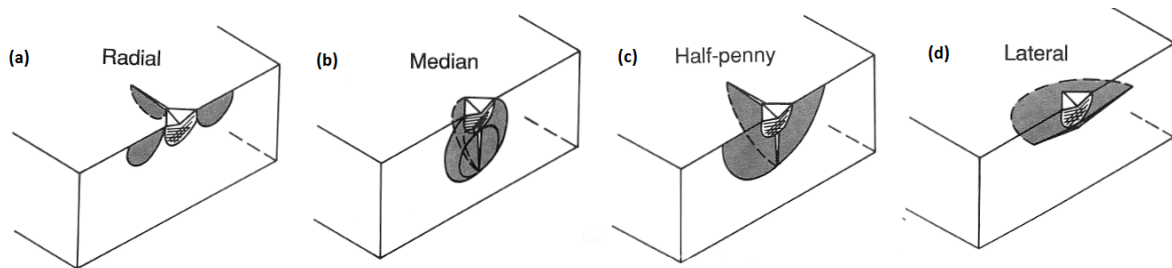


FIGURE 1.46 – Schémas des différents types de fissures obtenues suite à une indentation par un indenteur de type Vickers : (a) radial, (b) médian, (c) half-penny, (d) latéral, la zone hachurée représente la zone de déformation plastique d'après [Cook and Pharr, 1990]

De nombreux modèles pour déterminer la ténacité ont été développés en fonction du type de rupture. Ponton et Rawlings classent les différents essais de ténacité par indentation décrits dans la littérature en deux catégories : les essais avec fissuration de type Palmqvist et les essais avec fissuration de type half-penny (**Figure 1.47**).

Le facteur critique d'intensité de contraintes K_c en $\text{MPam}^{1/2}$ ou en $\text{MNm}^{-3/2}$ s'exprime :

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 c^{3/2}} \quad (1.46)$$

et la dureté s'exprime dans ces conditions :

$$HV = \frac{P}{\alpha_0 a^2} \quad (1.47)$$

où P est la charge de l'indenteur en kg, $2a$ la taille moyenne des diagonales de l'empreinte en mm et $2c$ la taille moyenne des fissures en mm, α_0 et β_0 des facteurs dépendant du type d'indenteur et du système de fissuration. Pour un indenteur Vickers le coefficient α_0 vaut 2.

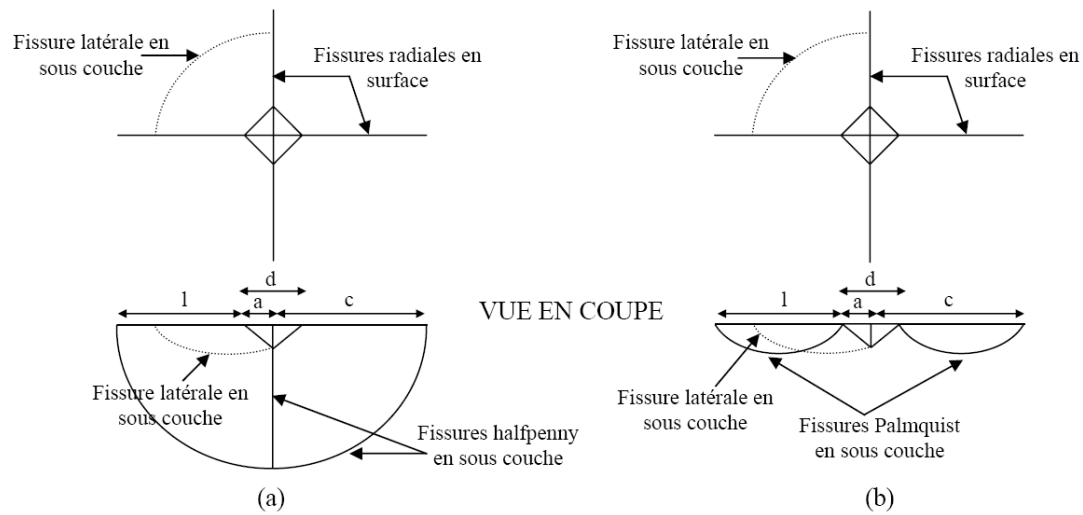


FIGURE 1.47 – Schémas de fissures de type half-penny (a) et Palmqvist (b) vues de dessus et vues en coupe [Ponton and Rawlings, 1989] d'après [Sorlier, 2009]

Pour les fissures telles que $c \gg a$, le facteur d'intensité de contraintes K s'écrit en fonction d'une constante χ_r dépendante du ratio entre le module d'Young E et la dureté du matériau HV :

$$K = \frac{\chi_r P}{c^{3/2}} \quad (1.48)$$

où

$$\chi_r = \xi_V^R \sqrt{\frac{E}{HV}} \quad (1.49)$$

où ξ_V^R est une constante indépendante du matériau considéré, caractéristique de l'indentation Vickers. Les auteurs la définissent expérimentalement : $\xi_V^R = 0,016 \pm 0,004$ [Sorlier, 2009]. Si l'on considère le système à l'équilibre alors $K = K_c$. On obtient alors :

$$K_c = 0,016 \sqrt{\frac{E}{HV}} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (1.50)$$

Dans le cas de nano-composites de WC-Co, Shaw [Shaw et al., 2012] propose :

$$K_c = 0,0193 HV.a \left(\frac{E}{HV} \right)^{2/5} \frac{1}{c^{1/2}} \quad (1.51)$$

L'inconvénient de ces relations est qu'elles nécessitent la connaissance du module d'Young. Par conséquent, elles sont difficilement applicables dans le cas de matériaux WC-Co possédant des gradients de composition, dont le module d'Young varie d'une indentation à l'autre. En effet, pour un carbure cémenté WC-Co le module d'Young évolue entre 200 et 700 GPa lorsque le teneur en WC varie de 0 à 100% [Felten et al., 2008], [Okamoto et al., 2005].

Sorlier, [Sorlier, 2009] préconise l'utilisation de l'équation d'Evans et Charles (**équation 1.52**) pour la détermination de la ténacité du carbure cémenté gradué. En effet, même si cette équation a été développée pour une fissuration de type half-penny, Sorlier montre que cette équation est la plus pertinente pour des matériaux WC-Co gradués présentant une fissuration de type Palmqvist dans le cas où $c \gg a$ i.e. $c/a > 2$.

$$K_c = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (1.52)$$

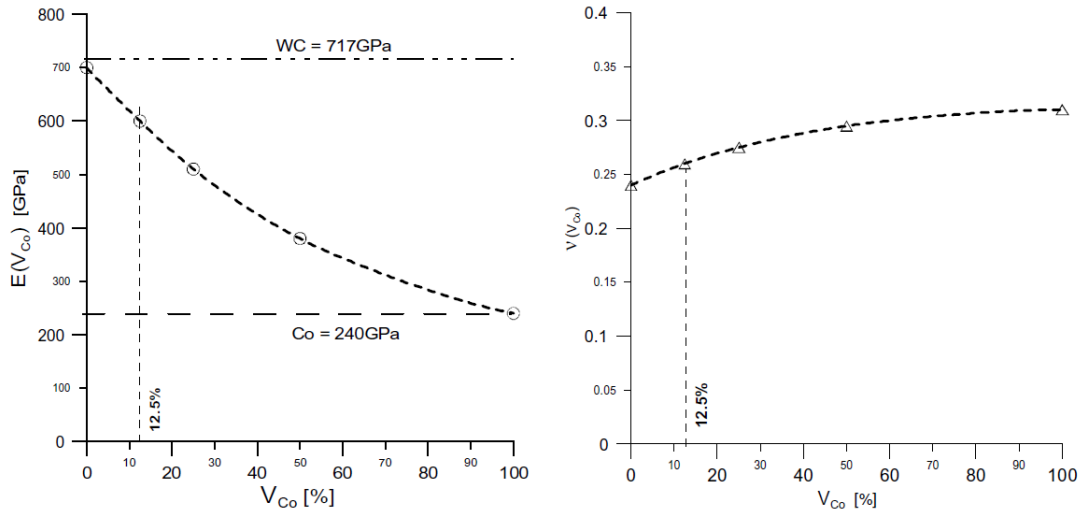


FIGURE 1.48 – Evolution du module d'Young, E , et du coefficient de Poisson, ν , en fonction de la fraction volumique de Co, V_{Co} [Felten et al., 2008]

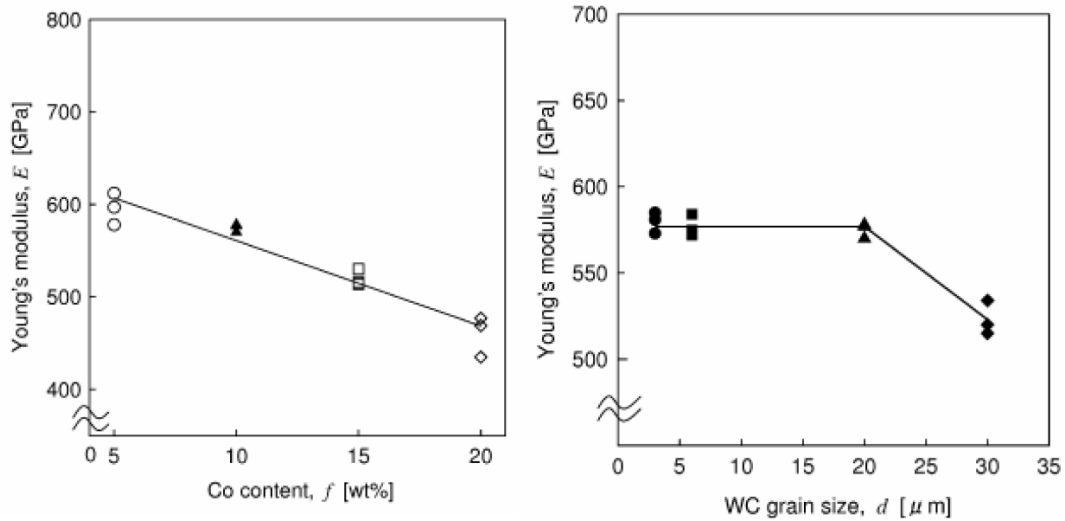


FIGURE 1.49 – Evolution du module d'Young en fonction de la teneur massique de Co pour une taille de grain de WC de $20\mu m$ (à gauche) et en fonction de la taille de grain de WC pour une teneur massique de $10\%_{pds}$ de Co [Okamoto et al., 2005] (à droite)

La formule de Shetty, Wright, Mincer et Clauer est également préconisée par Ponton et Rawlings [Ponton and Rawlings, 1989] pour une fissuration de type Palmqvist obtenue par indentation Vickers :

$$K_c = 0,0319 \frac{P}{a\sqrt{c-a}} \quad (1.53)$$

Cette équation montre une très bonne corrélation avec les résultats obtenus sur des éprouvettes entaillées (**Figure 1.50**).

Enfin Roebuck [Roebuck et al., 2009], préconise l'utilisation de la formule suivante :

$$K_c = A\sqrt{HV} \sqrt{\frac{P}{\Sigma c_i}} \quad (1.54)$$

Avec K_c la ténacité en $MNm^{-3/2}$, HV la dureté du matériau en Nmm^2 , A une constante égale à 0,0028 pour une charge d'indentation de 30kg et où Σc_i représente la somme des longueurs de

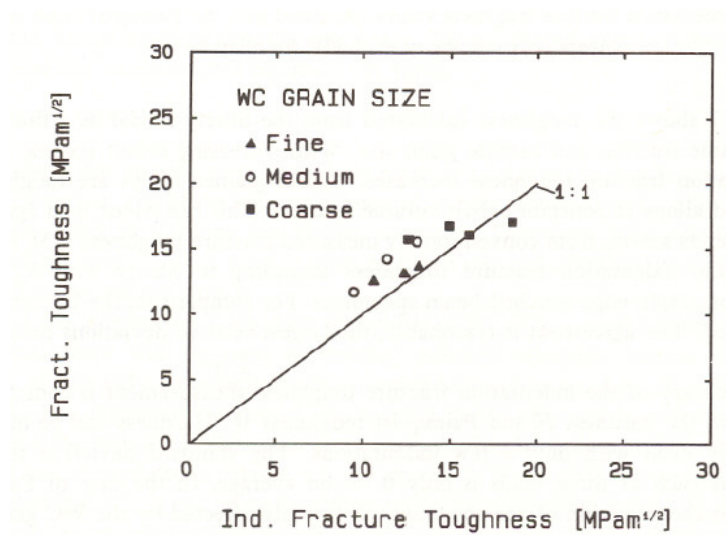


FIGURE 1.50 – Relation entre les valeurs de ténacité obtenues par essai de flexion sur une éprouvette entaillée et celles obtenues par indentation la relation de Shetty [Spiegler et al., 1990]

fissures en mm générées par les indentations sous une charge P en N. La somme des fissures générées évoluant linéairement avec la charge appliquée (**Figure 1.51**).

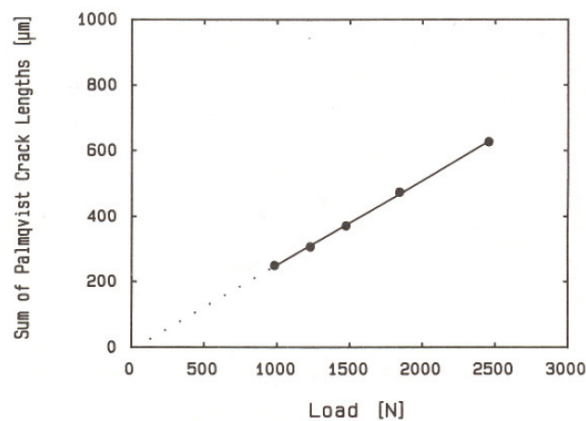


FIGURE 1.51 – Evolution de la longueur des fissures de Palmqvist en fonction de la charge appliquée pour un WC-Co avec 10%_{pds} de Co [Spiegler et al., 1990]

La méthode d'évaluation de la ténacité est très sensible à la préparation de l'échantillon. En effet, les contraintes résiduelles de compression présentes en sous-couche du matériau après rectification de finition peuvent fortement limiter ou retarder l'apparition de fissures. Deux méthodes ont été développées pour surmonter ce problème [Exner, 1969] [Sorlier, 2009]. La première consiste à retirer au moins 30 μm de matière sur la surface usinée par polissage mécanique. La seconde consiste à procéder à un recuit entre 800 et 1000 °C.

L'initiation et la propagation de fissures latérales ainsi que l'apparition de fissures à croissance lente, après indentation, peut également gêner les mesures. Sorlier recommande, afin d'obtenir le résultat le plus fiable possible, d'utiliser la charge maximale n'engendrant pas de fissure latérale, afin d'avoir la plus grande valeur c/a , et éviter ainsi les effets d'interaction du champ de contrainte élasto-plastique aux angles de l'indent avec la propagation des fissures [Sorlier, 2009].

Roebuck, [Roebuck et al., 2007], établit une relation entre la ténacité K_{IC} et l'abrasion du WC-Co définie par le volume usé, V (**Figure 1.52**).

Plusieurs auteurs ont montré l'évolution de la ténacité en fonction des paramètres microstructuraux

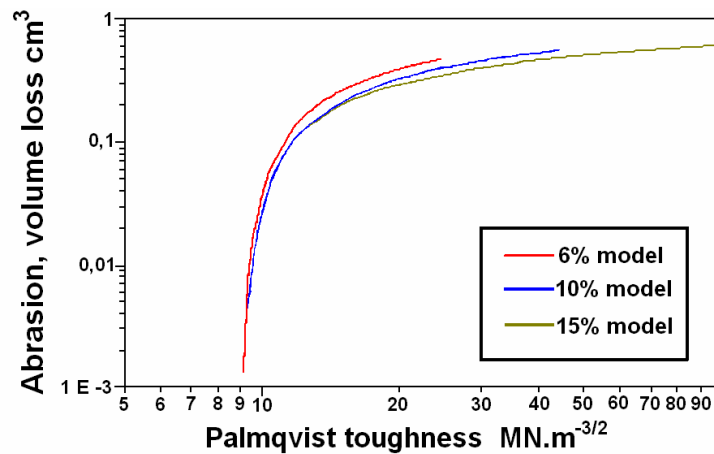


FIGURE 1.52 – Evolution de l'abrasion définie par le volume usé en fonction de la ténacité Palmqvist d'après le modèle établi par Roebuck [Roebuck et al., 2007] d'après [Sorlier, 2009]

(Figure 1.53).

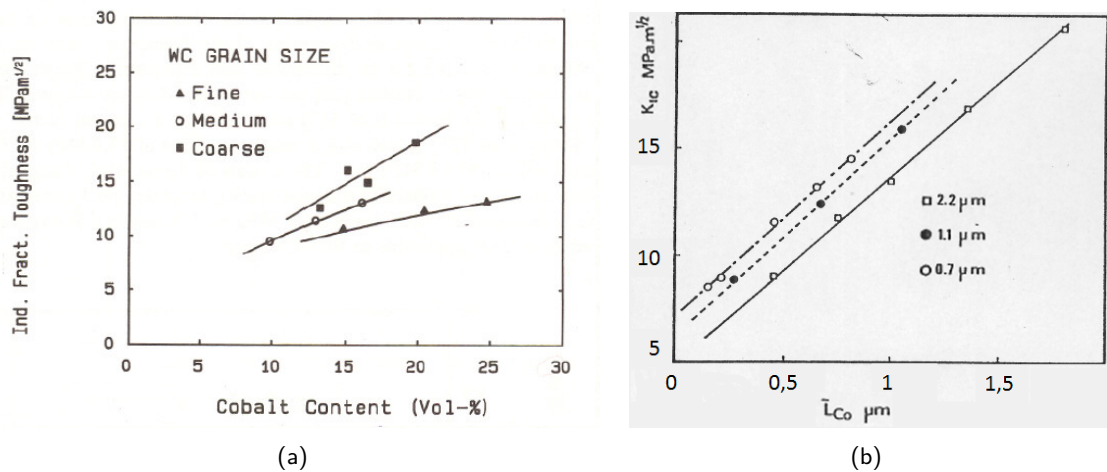


FIGURE 1.53 – (a) Evolution de la ténacité en fonction de la taille de grain de WC, d_{WC} , et de la teneur massique en Co, $\%_{pds}Co$ [Spiegler et al., 1990] et (b) Evolution de la ténacité en fonction du libre parcours moyen [Chermant and Osterstock, 1976]

La **figure 1.53(a)** montre l'augmentation de la dureté avec la taille de grain de WC et la teneur en Co. La **figure 1.53(b)** met en évidence l'évolution linéaire de la ténacité en fonction du libre parcours moyen pour les grains fins.

Gurland schématise les tendances d'évolution de la dureté, de la ténacité et de la rupture transverse en fonction du libre parcours moyen (**Figure 1.54**).

1.2.4.3 Mécanismes d'endommagement et de rupture des WC-Co

1.2.4.3.1 Déformation et endommagement

Le comportement mécanique d'un matériau polycristallin obéit généralement à la relation de Hall-Petch. Cette relation indique qu'une diminution de la taille des grains engendre une augmentation du seuil d'écoulement plastique du matériau. En effet, la diminution de la taille des grains va induire une augmentation du nombre de joints de grains jouant le rôle de « barrière » pour les dislocations. Cette relation est généralement vraie jusqu'à une taille critique. En dessous de cette taille critique

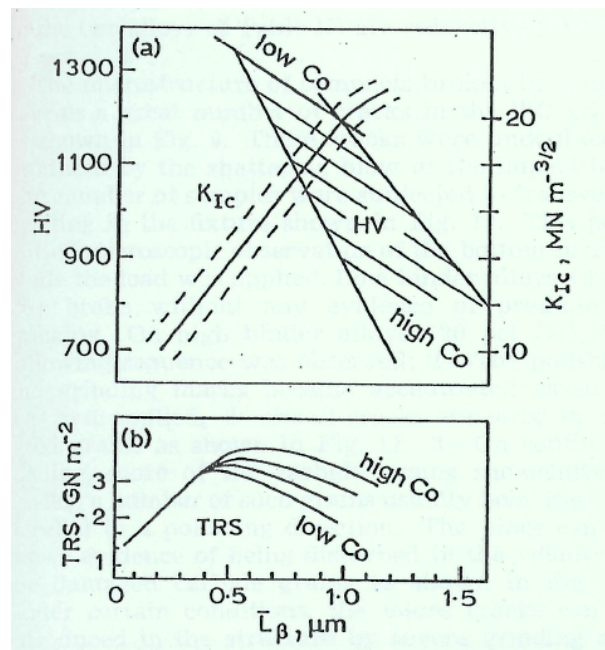


FIGURE 1.54 – Représentation schématique de l'évolution de la dureté, de la ténacité et de la résistance à la rupture transverse en fonction du libre parcours moyen [Gurland, 1988]

le mode de fissuration sera majoritairement intergranulaire et sera gouverné par le libre parcours moyen [Sorlier, 2009]. Cela se traduit par une augmentation de la dureté lorsque la teneur en phase liante ou la taille des grains diminue (**équation 1.20** et **équation 1.33**). Plusieurs auteurs montrent que l'utilisation d'une nuance sub-micron permet de doubler la résistance à l'usure en comparaison avec les nuances conventionnelles [Jia and Fischer, 1996], [Allen et al., 2001]. La ténacité, inversement proportionnelle à la dureté, augmentera avec le libre parcours moyen (**équation 1.50**).

Signalons que le comportement mécanique des composites WC-Co dépend de la température. Aussi dans les applications d'usinage et de forage, où un frottement s'exerce entre l'outil et la matière à usiner/détruire, le WC-Co peut atteindre localement des températures élevées. Or les carbures cémentés présentent en température deux transitions les amenant à un comportement mécanique non classique. La première de ces anomalies qui se situe aux alentours de 800 K, est la transition fragile/ductile. Au delà de 800 K, la ténacité augmente et atteint un maximum autour de 1000 K, constituant la deuxième anomalie. Au-delà, la déformation plastique apparaît et le composite passe d'un état ductile à un comportement super-plastique [Bolognini et al., 2001].

1.2.4.3.1.1 Déformation des monocarbures WC

Historiquement, deux écoles existent pour expliquer la déformation des WC-Co [Zhang and Fang, 2008].

Les premières études ont considéré le WC comme un matériau fragile et ont attribué la déformation du composite à la seule phase liante. Dans ce schéma, les grains de WC étaient supposés indéformables et censés travailler comme des particules de renforts [Doi et al., 1969].

Depuis, des études ultérieures ont montré que les grains de WC pouvaient présenter une plasticité. Des bandes de glissement ont été observées à proximité d'indentations sur des mono-grains de WC. La présence de bandes de glissement et de réseaux de dislocations montre que les grains de WC dans WC-Co se sont plastiquement déformés pendant des essais de compression. Les plans de glissement sont issus de la famille $\{10\bar{1}0\}$ avec $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ comme directions préférentielles de glissement [Rowcliffe et al., 1988], [Jayaram, 1987]. La mise en mouvement de ces systèmes de glissement est considérée comme suffisante pour fournir les cinq systèmes indépendants nécessaires à l'accommodation de la forme du squelette de WC pour maintenir la continuité du WC-Co déformé

[Greenwood et al., 1982], [Ndlovu, 2009]. D'autres travaux indiquent que seul le système $\{10\bar{1}0\} < 11\bar{2}3 >$, qui provoque des glissements équivalents aux systèmes $\{11\bar{1}0\} < 11\bar{2}0 >$ et $\{11\bar{1}0\} < 0001 >$, est actif dans le WC. Il n'y aurait alors que 4 systèmes de glissement disponibles. Ceci limiterait la déformation du squelette de WC polycristallin et induirait la formation de fissures interfaciales. L'existence de microfissures aux interfaces WC/WC est en accord avec un manque de systèmes de glissement [Ndlovu, 2009]. Les grains de WC possèdent, après frittage, de fortes densités de dislocations et peuvent donc se déformer plastiquement par multiplication de ces dislocations [Ndlovu, 2009].

La plupart des études sur les mécanismes de rupture du WC-Co insistent surtout sur le rôle de la déformation plastique de la phase liante et en particulier la capacité à se déformer car la majorité des fissures se développent dans cette phase ou à l'interface carbure/phase liante [Zhang and Fang, 2008]. De nombreux auteurs, [Deshmukh and Gurland, 1982], [Luyckx, 1968], [Roebuck and Almond, 1988], démontrent que la plasticité des WC influence le mécanisme de rupture du matériau et que les grains de WC peuvent accommoder la déformation plastique sans présenter de rupture fragile [Zhang and Fang, 2008], [Sorlier, 2009].

1.2.4.3.1.2 Déformation de la phase liante

La phase liante après frittage est principalement sous forme CFC, qui est instable à température ambiante et qui par conséquent présente de nombreuses fautes d'empilement. Sous l'effet de la déformation, la transformation martensitique, de CFC à HC, peut prendre place dans la phase liante. La transformation martensitique s'accompagne de la formation de macles. Ce phénomène est facilité par le mouvement de dislocations partielles $\frac{1}{6} < 112 >$ [Ndlovu, 2009]. Les lamelles de phase HC se forment à partir des défauts d'empilement. Pendant la déformation, les fautes d'empilement vont augmenter et coalescer pour former les lamelles de phase HC. La proportion de phase liante se transformant de CFC en phase stable HC avant fissuration est estimée à 10% [Sarin and Johannesson, 1975]. En effet, la phase hexagonale, ne possédant qu'un plan de glissement, se déforme plus difficilement que la phase cubique qui présente quatre systèmes de glissement du type 4 $< 110 > \{111\}$ (**Paragraphe 1.2.2.3**). La formation de lamelles HC diminue alors la capacité de la phase liante à se déformer, i.e. à arrêter la propagation de fissures, et par conséquent contribue à la rupture du matériau.

Pendant la déformation plastique de la phase liante, quatre types de défaut peuvent se former [Rettenmayr et al., 1988b] :

- des dislocations,
- des fautes d'empilement,
- des macles,
- la transformation de la maille cubique en maille hexagonale (transformation martensitique).

1.2.4.3.1.3 Déformation et fissuration du composite WC-Co

La déformation du composite WC-Co s'initie par la déformation plastique des grains de carbure suivant un mécanisme de glissement spécifique. Comme tous les grains sont liés ensemble formant un squelette complexe, les petites déformations de chaque grain peuvent entraîner de fortes distorsions du squelette. Pour des raisons de compatibilité, la phase liante se déforme par formation de lamelles HC. La formation de ces lamelles est causée par le glissement de dislocations partielles le long d'un des 4 plans de glissement possibles de la phase liante CFC, qui agissent comme plan de nucléation et grossissement pour les lamelles de phase HC. Les mouvements de dislocations partielles sont gênés lorsqu'elles débouchent sur une autre lamelle HC. En effet les lamelles HC n'ont qu'un seul plan de glissement ce qui augmente la difficulté du matériau à se déformer sans endommagement [Sarin and Johannesson, 1975].

Afin d'accommoder les déformations des deux réseaux, des micro-fissures vont apparaître. Pickens, [Pickens and Gurland, 1978], décrit trois modes de rupture différents observés dans les carbures cémentés :

- la décohésion interfaciale WC/WC ou WC/ β , typique des alliages à bas Co ou à petits grains de WC,
- le clivage des grains WC, typique des alliages à gros grains ($> 2 \mu\text{m}$),
- la rupture ductile des ligaments de phase liante β .

Cependant de nombreux auteurs ont identifié que les ruptures de type WC/ β s'effectuent par un mécanisme de rupture ductile des ligaments de phase liante comme le prouvent les cupules présentes à l'interface WC/ β (**Figure 1.57c**).

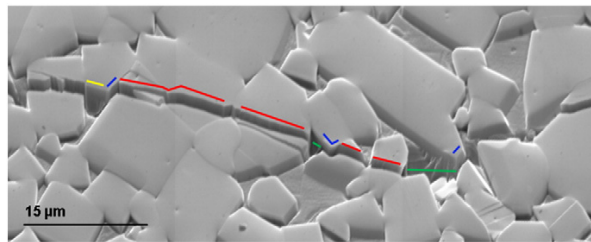


FIGURE 1.55 – Micrographie présentant les quatres types de fissuration : WC/ β en jaune, intragranulaire β en vert, intergranulaire WC/WC en rouge et intragranulaire WC en bleu [Mingard et al., 2013].

Les fissurations de type β et WC/ β sont causées par la nucléation et la coalescence de vides dans la phase liante.

La rupture des carbures précède généralement celle de la phase liante et détermine la direction et le type du chemin de fissuration. La fissuration s'initie dans les WC fragiles tout en étant bloquée par la phase liante qui forme des ligaments attachés aux grains de WC. La phase liante subit alors le chargement mécanique en pointe de fissure sans pouvoir se déformer car elle est contrainte par le squelette de carbure. Des concentrations de contraintes vont alors prendre place localement dans la phase liante. Elles vont engendrer la formation de cavités séparées par des ligaments. Ces ligaments relient les carbures de part et d'autre de la phase liante. Cette zone s'appelle la zone multiligament (**Figure 1.56**). L'ordre de grandeur de cette zone est de $100 \mu\text{m}$.

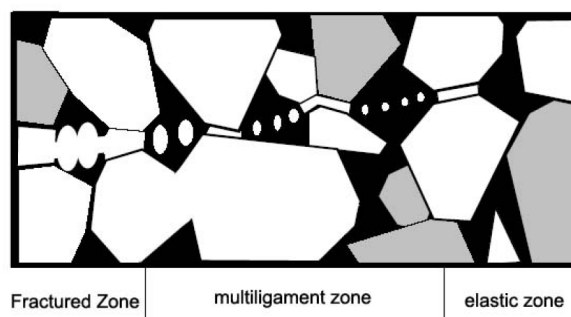


FIGURE 1.56 – Schémas de la fissuration d'un WC-Co pendant la déformation du composite. La région noire représente la phase liante β et la grise les grains de WC [Sigl et al., 1984] d'après [Ndlovu, 2009].

Sous l'effet du chargement, ces vides grandissent et les ligaments s'étirent sans se désolidariser des WC jusqu'à rupture. Il se produit alors une coalescence des cavités.

Le travail plastique nécessaire pour étirer jusqu'à rupture ces ligaments est en grande partie responsable du durcissement du WC-Co.

La quantité d'énergie plastique dissipée, dans le cas d'une fissuration intergranulaire du type WC/ β ,

est inférieure à la quantité d'énergie plastique dissipée dans le cas d'une fissuration transgranulaire β/β . Ce phénomène est dû au fait que les microvides générés à l'interface WC/ β sont plus petits que ceux générés dans la phase liante (**Figure 1.57**) [Spiegler and Fischmeister, 1992].

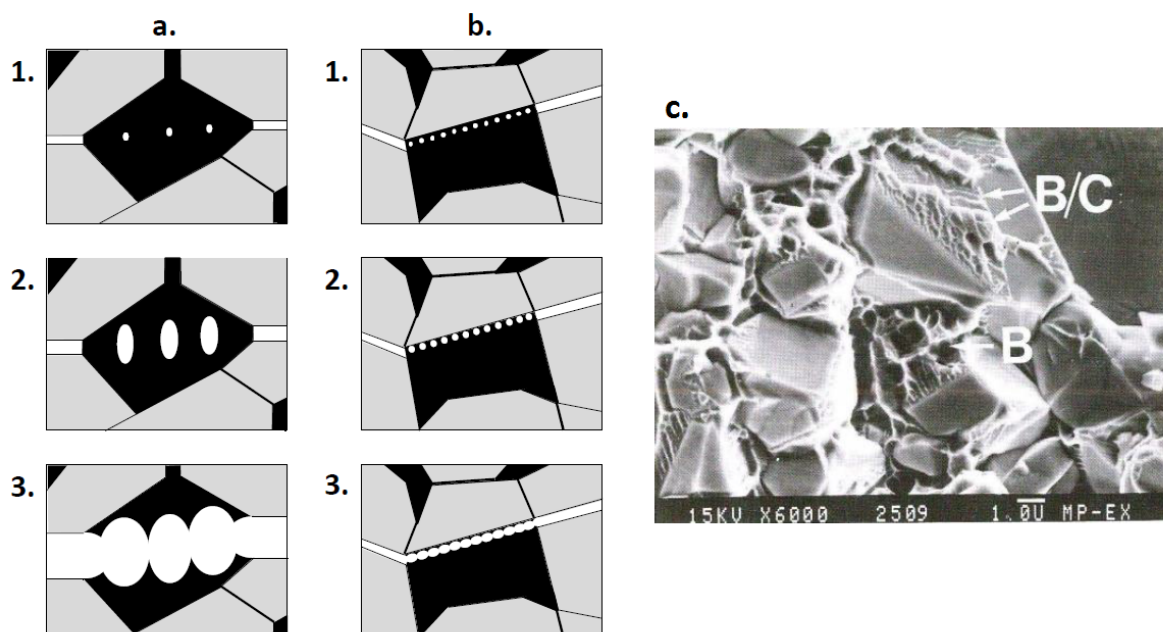


FIGURE 1.57 – Schémas de la formation des cavités de microvides dans (a) la phase liante β , (b) à l'interface WC/ β [Sigl and Exner, 1987]. Micrographie représentant les cupules générées par les cavités après rupture (c) [Sigl and Exner, 1987].

L'angle entre la fissure initiée dans le carbure et celle initiée à l'interface avec phase liante va déterminer si la fissuration se fera le long de l'interface WC/ β ou si elle se fera à travers la phase liante. Si l'angle entre la fissure et l'interface WC/ β est supérieur à un angle critique ϕ_c alors la propagation se fera à travers la phase liante. Spiegler évalue la valeur de ϕ_c à 25° par simulation aux éléments finis [Spiegler and Fischmeister, 1992].

Les fissures prenant place aux interfaces WC/WC, WC/ β et dans les WC se propagent linéairement. Celles se propageant dans la phase liante présentent un aspect tortueux [Manlang et al., 1983], elles vont donc dissiper plus d'énergie.

Dans le cas d'une propagation de fissure selon un mode d'ouverture de traction, Mingard, [Mingard et al., 2013], observe principalement, pour un WC-11%_{pds}Co à gros grains, une rupture transgranulaire de la phase carbure. Il observe également de nombreuses ruptures intergranulaires WC/WC de taille moins importante, généralement le long des plans $\{10\bar{1}0\}$. Dans le cas où la rupture transgranulaire a lieu le long ou à proximité d'un plan $\{10\bar{1}0\}$, l'auteur observe une plus grande déformation plastique des carbures que dans les cas où la rupture se fait le long des plans $\{11\bar{2}0\}$. La déformation plastique du Co en tête de fissure a été observée sur une distance représentant plusieurs fois le libre parcours moyen. Ceci est contraire aux observations précédentes qui suggéraient une déformation limitée à des distances inférieures au libre parcours moyen [Sigl and Exner, 1987]. La déformation de la phase liante pourrait être stoppée par les joints entre les grains de Co et l'accumulation de déformations pourrait influencer la progression et le chemin emprunté par la fissure [Mingard et al., 2013].

Plusieurs auteurs montrent que lors d'essais de déformation quasi-statique à chaud de WC-Co que plusieurs mécanismes peuvent prendre place en fonction de la température [Rancic, 2012]. Quatre domaines de température ont été mis en évidence.

Rancic, décrit ces quatre domaines de la façon suivante :

Le premier domaine de températures est inférieure à 500-600 °C selon les auteurs. Le comportement du matériau WC-Co est alors considéré comme purement élastique. Dans ce cas la déformation plastique ne peut ni être accommodée par les grains de WC, ni par la phase liante. A ces températures, la microstructure du cobalt est constituée d'un enchevêtrement de réseaux de fautes d'empilement [Mari and Gonseth, 1993]. Ces défauts cristallins ancrent les dislocations empêchant leur mouvement. Le matériau est ainsi fragile et fissure pour de très faibles déformations.

Le second domaine de température, compris entre 500 et 800 °C, se caractérise par une faible déformation plastique accommodée par la phase liante. Pour ces températures les réseaux de fautes d'empilement dans la matrice se défont et leur nombre diminue [Marinov, 1999]. Des mouvements de dislocations sur des distances plus importantes peuvent avoir lieu dans la phase liante avant d'être de nouveau ancrées. Les grains de WC se déforment seulement élastiquement.

Le comportement mécanique du WC-Co pour des températures entre 800 et 1000 °C (troisième domaine), puis au-delà de 1000 °C (quatrième domaine) appartient au domaine du fluage. Le matériau passe progressivement d'un comportement très faiblement plastique à superplastique au fur et à mesure de l'élévation de température. Les déformations plastiques importantes induites par le fluage sont dues à des mécanismes de glissement aux joints de grains [Wirmark et al., 1986] [Han et al.,]. Ce phénomène est facilité par la destruction du squelette WC par la pénétration de phase liante aux joints de grains.

Pour des températures correspondant au troisième domaine, la déformation plastique avant rupture du matériau devient non négligeable ($\epsilon_P > 1\%$). La recombinaison des dislocations sous forme de murs dans la phase liante sous chargement macroscopique permet un mouvement de ces dernières sur de longues distances le long des grains de WC. Ces murs vont s'entasser de façon préférentielle aux points triples entre deux grains de WC et la phase liante amenant à une concentration de contraintes de traction et de cisaillement très importante au niveau des joints de grains [Mari and Gonseth, 1993]. Le cisaillement va permettre l'activation du glissement aux joints de grains WC/WC qui ne sont pas en concordance [Ostberg et al., 2006a].

L'effet des contraintes de tension couplé au mécanisme de glissement aux joints de grains facilite la décohésion locale des interfaces WC/WC en concordance comme l'a montré [Schaller et al., 1992]. Pour des températures plus élevées, sous l'effet des fortes contraintes locales, la phase liante se déforme et se retrouve piégée entre les joints de grains. Par des calculs ab initio Östberg [Ostberg et al., 2006b] montre, que sous de fortes contraintes locales, il est énergétiquement plus favorable qu'une interface WC/WC se transforme en deux interfaces WC/Co au lieu de deux surfaces libres WC/gaz. Il va se produire alors une diffusion et une ségrégation du cobalt aux joints de grains qui dans certains cas amènent à une dissolution de ces derniers dans la phase liante. Après cette dissolution, un nouveau point triple va apparaître et le processus indiqué précédemment va continuer localement jusqu'à une séparation complète entre les grains WC/WC (**Figure 1.58**).

La pénétration de la phase liante crée des lamelles de quelques dizaines de nanomètres. Le nombre de joints de grains infiltrés peut atteindre 10% de l'ensemble des interfaces présentes dans le matériau. Ces lamelles jouent le rôle de lubrifiant solide et facilitent le glissement aux joints de grains en accommodant la déformation plastique.

Pour des températures correspondant au quatrième domaine, le glissement aux joints de grains est toujours présent. Néanmoins, l'accommodation de la déformation n'est pas uniquement supportée par la phase liante mais aussi par les grains de WC. Cette déformation plastique des carbures provient de la montée des dislocations dans les grains WC. Des lignes de glissement traversent alors la phase dure induisant la formation de marches aux joints de grains.

Millmann, [Milman et al., 2002], montre que l'augmentation du pourcentage de cobalt abaisse ces températures de transition, facilitant la déformation plastique à chaud. Les WC-Co possédant des tailles de grains inférieures au micron ont des températures d'apparition du quatrième domaine plus faibles.

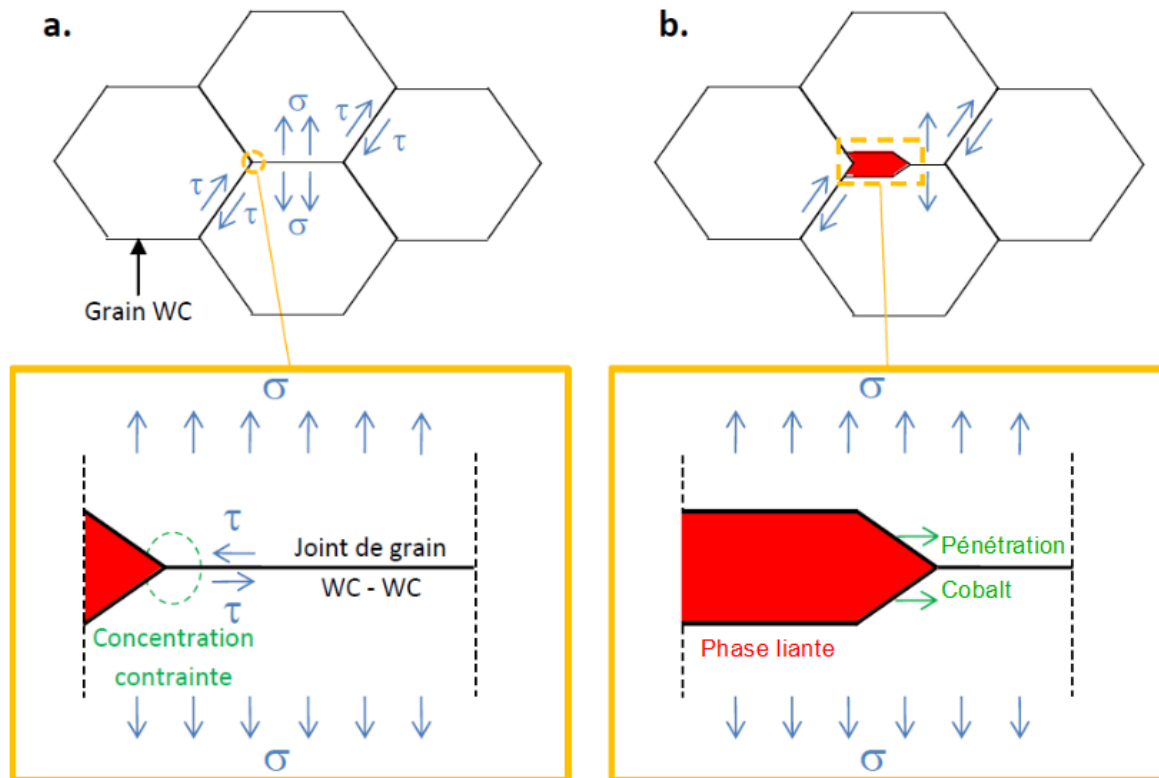


FIGURE 1.58 – **a.** Contraintes locales de cisaillement et de traction amenant à une concentration de contraintes aux points triples de grains WC/WC en coïncidence ; **b.** Pénétration de la phase liante induite par la dissolution des grains WC adjacents [Rancic, 2012].

1.2.4.3.2 Usure des outils de coupe

L'endommagement subi par un outil de forage en carbure cémenté est très dépendant de la roche à détruire, de la température et de l'environnement dans lequel il est utilisé. Il est cependant très difficile d'observer l'environnement de coupe à l'intérieur du puits de forage. Différentes méthodes de forage vont également entraîner des mécanismes de rupture différents. Par exemple, quand le forage se fait principalement par percussion le mécanisme principal d'usure est la fatigue à l'impact. Dans le cas d'un poinçonnement rotatif, l'usure prédominante est l'abrasion et la fissuration [Ren et al., 2013].

L'endommagement par l'usure est l'un des principaux facteurs limitant la durée de vie des outils. L'usure peut être classée selon deux groupes en fonction des mécanismes d'usure.

Le premier groupe est celui de l'usure mécanique, il comprend les phénomènes d'abrasion, d'érosion, d'adhésion (ou attrition) et de fatigue.

Le second groupe concerne les interactions chimiques comme l'oxydation ou les réactions tribochimiques entre l'outil et le matériau à détruire [Krakhmalev et al., 2007]. L'usure par abrasion est le phénomène le plus indésirable, compte tenu de son fort taux d'usure, de l'endommagement des surfaces qu'il engendre et des autres mécanismes d'endommagement qu'il initie.

Pour des matériaux homogènes, l'usure abrasive peut être bien décrite par l'équation d'Archard :

$$\frac{V}{L} = k \frac{P}{HV} \quad (1.55)$$

où V représente le volume abrasé, L la distance parcourue, P la charge appliquée, HV la dureté du matériau et k un coefficient de proportionnalité.

Dans le cas d'un matériau bi-phasé, comme le WC-Co, l'usure n'est pas une simple fonction dépendant seulement du taux d'usure de chaque phase et de leurs propriétés individuelles. Les mécanismes d'usure peuvent être très divers et dépendent à la fois des propriétés du WC-Co, de l'abrasif et des conditions d'abrasion [Engqvist and Axén, 1999].

Le concept de la distribution de charge appliquée a été développé pour décrire le comportement à l'usure d'un matériau multiphasé [Axén and Jacobson, 1994]. Pour un composite bi-phasé, la charge appliquée au contact du matériau est distribuée entre les différentes phases. La charge P peut alors être décrite comme suit :

$$P = P_{WC} + P_{\beta} \quad (1.56)$$

Dans le cas où les deux phases s'usent également et uniquement selon leur résistance à l'usure "intrinsèque", alors le mode d'usure est dit de chargement optimal (OL) (**Figure 1.59**). Dans ce cas, la majeure partie du chargement est supportée par la phase dure.

En définissant Ω_i la résistance intrinsèque à l'usure de la phase i et a_i la fraction surfacique de la phase i , l'usure de chaque phase peut s'exprimer :

$$P_{WC} = P \frac{a_{WC}\Omega_{WC}}{a_{WC}\Omega_{WC} + a_{\beta}\Omega_{\beta}} \quad (1.57)$$

$$P_{\beta} = P \frac{a_{\beta}\Omega_{\beta}}{a_{WC}\Omega_{WC} + a_{\beta}\Omega_{\beta}} \quad (1.58)$$

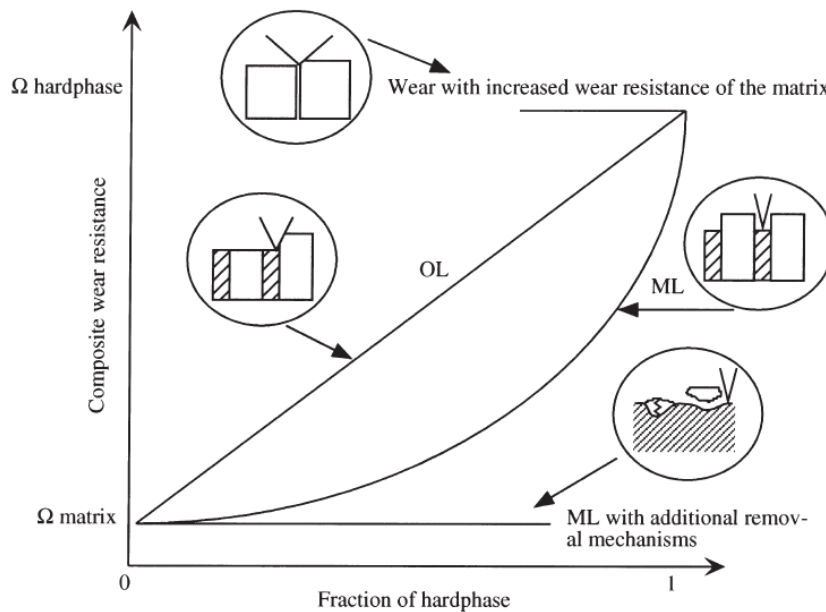


FIGURE 1.59 – Représentation schématique du mode de chargement optimal théorique (OL - Optimal loading) et du mode de chargement minimal (ML - Minimal Loading) [Engqvist and Axén, 1999]

Le mode d'usure en chargement minimal (ML) correspond au cas où la contribution de la phase dure est la plus faible. Dans ce cas, la pression nominale exercée sur chaque phase est identique. Ce qui se traduit par des vitesses d'usure différentes pour chaque phase, i.e. la matrice est abrasée plus rapidement que les phases dures. Dans ce cas, la distribution de la charge appliquée s'exprime de la façon suivante :

$$P_{WC} = a_{WC}P \quad (1.59)$$

$$P_{\beta} = a_{\beta}P \quad (1.60)$$

De façon théorique tous les modes de chargement seront une combinaison des modes OL et ML. Ceci indique une usure préférentielle de la phase liante. Il peut alors se dérouler plusieurs scénarios :

- Soit, de nouveaux mécanismes d'usure apparaissent comme la fracturation ou le déchaussement de la phase dure, afin d'accommoder les différents taux d'usure.
- Soit, un renforcement de la matrice, diminuant son taux d'usure, peut apparaître. Ce renforcement peut être dû, dans le cas de fines couches de phase liante, à un effet de bord induit par les phases dures.

Dans le second cas, le matériau WC-Co peut présenter une meilleure tenue à l'abrasion que le cas de chargement optimal (OL).

L'usure abrasive des WC-Co peut être divisée en plusieurs catégories qui dépendent de la taille et de la dureté des particules abrasives.

Lorsque le ratio r_H , de la dureté entre l'abrasif H_a et le WC-Co H_{WC-Co} , est supérieur à 1,2, on parle "d'abrasion dure". Lorsque le ratio est inférieur à 1,2, on parle "d'abrasion douce", [Pirso et al., 2011]. L'abrasion "douce" engendre une usure du matériau plus faible.

Dans le cas où l'abrasif est très dur, comme le diamant, l'usure se fait par déformation plastique et fragmentation de la surface du WC-Co.

Dans le cas d'abrasifs plus tendres comme le ZrO_2 , le SiC ou le SiO_2 , l'abrasion est principalement causée par l'extrusion de la phase liante suivie d'un déchaussement des grains du WC-Co [Jia and Fischer, 1996], [Allen et al., 2001], [Krakhmalev et al., 2007].

Gee et al. ont montré que l'usure se fait par une accumulation de dommages, de fissurations et d'enlèvements des grains de WC. Les étapes de ce procédé sont : l'extrusion de la phase liante de la couche surfacique du carbure cémenté, la déformation plastique et le rayage de la phase liante, l'accumulation de la déformation plastique dans les grains de WC, la fissuration et la fragmentation des grains de WC, la rupture entre les grains de WC, puis l'éjection des WC désolidarisés [Gee et al., 2007], [Gant and Gee, 2006]. Gee note également une réinsertion des fragments de WC dans la phase liante, notamment pour les nuances contenant de forte teneur en phase liante. Ceci a pour effet de renforcer la surface du carbure cémenté qui résiste alors mieux à l'abrasion [Gee et al., 2007], [Pignie et al., 2012].

La taille des particules de l'abrasif joue également un rôle sur la tenue à l'abrasion ainsi que sur les mécanismes responsables de cette dernière [Krakhmalev et al., 2007]. En effet, dans le cas d'un abrasif ayant des particules du même ordre de grandeur que les WC, entre 1 et 10 μm , il a été observé une augmentation de la résistance à l'abrasion du matériau avec l'augmentation de la taille des grains de WC [Shipway and Hogg, 2005].

L'explication avancée est l'augmentation de la résistance du grain de WC à son déchaussement. En effet, dans le cas de gros grains de WC la profondeur de phase liante à enlever, pour pouvoir le déchausser, est plus importante.

Concernant la taille des grains de WC dans les WC-Co, il a été observé que les matériaux à gros grains présentent un comportement fragile alors que ceux à grains sub-microniques présentent de la déformation plastique. Ces mécanismes ne semblent pas dépendre de la taille de grains de l'abrasif [Krakhmalev et al., 2007].

La **table 1.9** récapitule les interactions entre la taille de grain du composite WC-Co et celle d'un abrasif SiC.

D'après Gee, [Gee et al., 2005], le processus de déformation plastique est important dans la génération d'usure pour les carbures cémentés. Les observations suggèrent que la déformation plastique s'accumule dans les grains de WC jusqu'à une valeur critique de déformation plastique. Lorsqu'elle est atteinte, le grain de WC commence à se fragmenter jusqu'à la rupture du grain. L'auteur note également, pour des essais d'usure sous air, la formation d'une couche à la surface du matériau WC-Co. Dans cette couche, les WC fragmentés sont recouverts de phase liante, [Gee and Nimishakavi, 2011].

		Abrasif	
		Gros (P120 - 25 μm)	Fin (P800 - 21,8 μm)
Grain de WC	Gros (4,5 μm)	Déformation plastique Fissuration, fragmentation et arrachement des grains Formation d'une couche tribologique de 1 à 2 μm	Extrusion de la phase liante Microfracture des grains
	Ultrafin et nano (< 0,5 μm)	Labourage Micro-fatigue	Rayage de la piste d'usure

TABLE 1.9 – Synthèse des mécanismes d'usure observés sur différentes nuances de WC-Co en fonction de la taille de grain de d'abrasif SiC [Krakhmalev, 2008] d'après [Sorlier, 2009]

Tout ceci montre l'intérêt d'une distribution de la taille des grains de WC très large. En effet, la présence de gros grains permet d'augmenter la quantité de phase liante nécessaire pour le déchaussement des carbures. La présence de grains fins permet de renforcer la phase liante, lui conférant une meilleure tenue à l'abrasion. De plus, les grains fins se déformant plastiquement, devraient être moins sensibles à l'usure abrasive.

Ceci est en accord avec les observations de Roebuck, qui indique que pour une dureté donnée, une large distribution de la taille de grains permet d'améliorer la résistance à l'usure [Roebuck et al., 2007].

Enfin, dans le cas particulier des outils de forage, Beste indique une transformation de la couche supérieure du carbure cimenté en un nouveau composite suite à l'inclusion de micro-fragments de roches. L'intégration de ces débris de roche dans le carbure cimenté peut prendre trois formes : la formation d'une couche rocheuse, l'apparition de couches entremêlées où la phase liante est en partie remplacée par de la roche et des canaux profonds de roches [Beste and Jacobson, 2008].

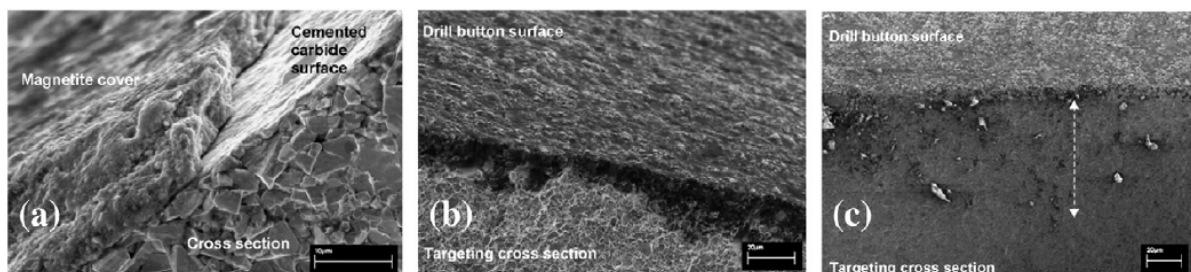


FIGURE 1.60 – Exemples d'inclusions de fragments de roche (a) Formation d'une couche rocheuse de magnétite [Beste and Jacobson, 2008], (b) Formation d'une couche entremêlée en phase liante (partie claire) et en roche (partie sombre) [Beste et al., 2008] et (c) Formation de canaux profonds de roche [Beste and Jacobson, 2008]

1.2.4.4 Contraintes résiduelles dans les carbures cimentés

Les contraintes résiduelles peuvent avoir différentes origines, à savoir : thermique, mécanique et métallurgique (**Figure 1.62**).

Dans les carbures cimentés les contraintes résiduelles macroscopiques après frittage sont principalement dues à l'histoire thermique du matériau. En effet, de par les différences de coefficient de dilatation entre les différentes phases du carbure cimenté, céramique et métallique, le WC-Co présente des contraintes résiduelles. Les carbures sont en compression et la phase liante est en tension [Majumdar and Krawitz, 1990] [Mari et al., 1996] [Coats and Krawitz, 2003]. Lorsque la teneur en Co augmente,

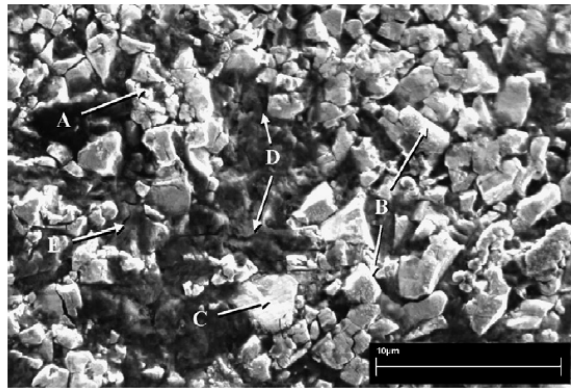


FIGURE 1.61 – Micrographie d'une surface usée d'un carbure cimenté après forage de quartz sur 280m : (A) Grain de WC fissuré, (B) Grain de WC oxydé, (C) Grain de WC déformé plastiquement, (D) Fragment de roche adhérent (en sombre), (E) Fissure dans la couche de roche adhérente à la surface [Beste and Jacobson, 2008]

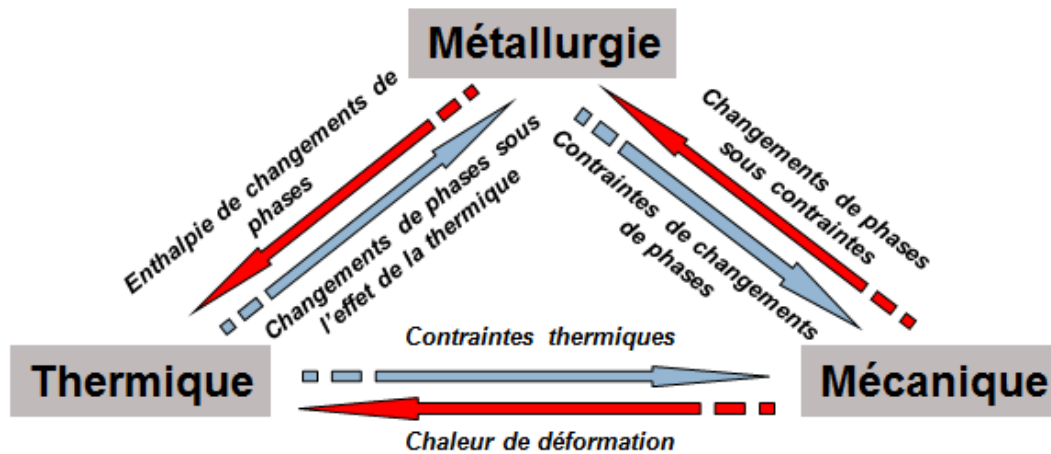


FIGURE 1.62 – Origine des contraintes résiduelles dans les carbures cimentés

les contraintes moyennes de compression augmentent. Pour une teneur en Co donnée, le niveau moyen des contraintes de compression détenu par les carbures augmente avec la diminution de la taille de grain (**Figure 1.63**). Krawitz et al. notent que même si la contrainte moyenne exercée sur les WC est de compression, il existe des zones en tension. Dans les carbures cimentés, les contraintes résiduelles d'origine thermique sont de très fortes amplitudes et leur distribution est très large suite à la forme très angulaire des WC et la microstructure particulière des carbures cimentés [Krawitz et al., 2010].

Signalons que la mise en compression des WC permet de prévenir l'ouverture et la propagation de fissure. Les procédés explicités ci-après suivants permettent la mise en compression de l'entière surface du carbure cimenté et ainsi permet de modifier les contraintes résiduelles d'élaboration d'origine thermique par des contraintes d'origine mécanique.

1.2.4.4.1 Méthodes de mise en compression

1.2.4.4.1.1 Traitement de trempe

Une trempe post-frittage permet la mise en compression des carbures et une mise en traction de la phase liante de par les différents coefficients de dilatation de la phase métallique et de la phase

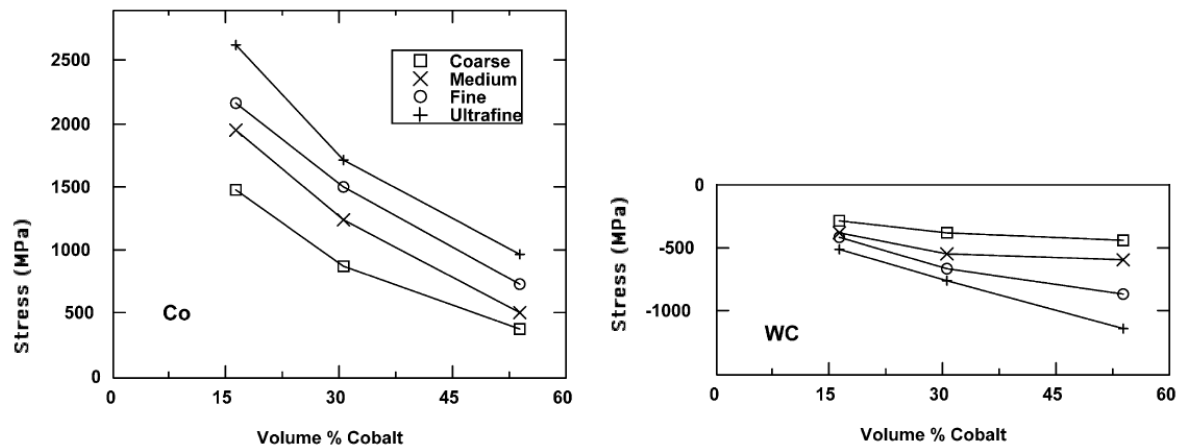


FIGURE 1.63 – Contraintes résiduelles moyennes de chacune des phases pour différentes nuances de WC-Co [Coats and Krawitz, 2003]

céramique (**Paragraphes 1.2.2.3 et 1.2.1.2**). Cet état de contrainte s'exerce dans tout le volume du matériau WC-Co.

Il est cependant intéressant de noter qu'une remise à l'état liquide de la phase liante d'un matériau fritté dense annule les contraintes résiduelles du carbure cémenté, et ce même pour des vitesses de refroidissement rapides [Sorlier, 2009]. Aucune explication à ce jour n'est donnée dans la littérature.

1.2.4.4.1.2 Traitement HET

Il s'agit d'un traitement de mise en compression de la surface des carbures cémentés par des chocs mécaniques répétés de façon analogue à un traitement de grenaillage (**Figure 1.64**). Il fait l'objet d'un brevet détenu par VAREL INTERNATIONAL (US Patent 7, 258, 833 B2 du 21 Août 2007). Les carbures cémentés sont placés dans un tambour en rotation et s'entrechoquent afin d'induire des contraintes de compression en surface du matériau. A la suite du traitement HET (High Energy Tumbling), la phase WC et celle riche en Co au voisinage de la surface libre sont en compression, lesquelles sont équilibrées par des contraintes de traction en sous-couche. Les contraintes macroscopiques de compression dues à ce traitement HET, et mesurées dans la phase WC, sont bien plus importantes que celles dues à la différence de coefficient de dilatation entre la phase WC et la phase Co.

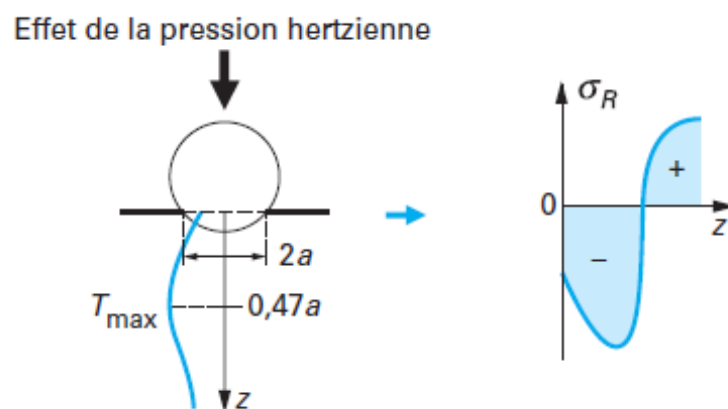


FIGURE 1.64 – Contraintes résiduelles engendrées par effet d'une pression induite par la force de contact entre une bille et la pièce [Lu, 2006b]

Dans un cas, ces contraintes de compression de la phase WC sont macroscopiques, biaxiales et

d'origine mécanique (traitement HET) alors que dans l'autre cas, elles sont microscopiques, triaxiales et d'origine thermique (densification par frittage en phase liquide). D'après les mesures en surface effectuées par Sorlier (**Figure 3.63**), les contraintes de compression induites dans la phase WC à l'issue d'un traitement HET sont 3 fois plus importantes que les contraintes de compression issues de la différence de coefficient de dilatation durant le refroidissement post-frittage [Sorlier, 2009].

Le principal inconvénient de ce procédé, outre le fait qu'il est complexe à optimiser, est la dégradation de l'état de surface qu'il induit. En effet, comme tous les procédés de mise en compression par chocs mécaniques il peut engendrer une fracturation des grains de WC en surface, une déformation géométrique de la surface ainsi qu'une modification de la rugosité.

Afin d'éliminer ces inconvénients et d'augmenter la profondeur de la couche mise en compression, de nouveaux procédés ont été regardés.

1.2.4.4.1.3 Traitement par chocs laser

La mise en compression par chocs laser est très utilisée dans l'industrie aéronautique. Les impacts (ondes mécaniques) sont réalisés à l'aide d'un laser pulsé qui va induire une mise en compression et de la déformation plastique par ondes de choc d'une zone superficielle du matériau. Cette onde de choc est provoquée par la détente d'un plasma formé lors de l'irradiation du matériau par laser. Les densités de puissance engendrées par ce type de procédé sont très importantes de l'ordre de quelques GW/cm^2 pour des périodes d'irradiation de l'ordre de la nano-seconde. Ce traitement peut être effectué directement sous air ou un revêtement thermo-absorbant peut être ajouté (**Figure 1.65**).

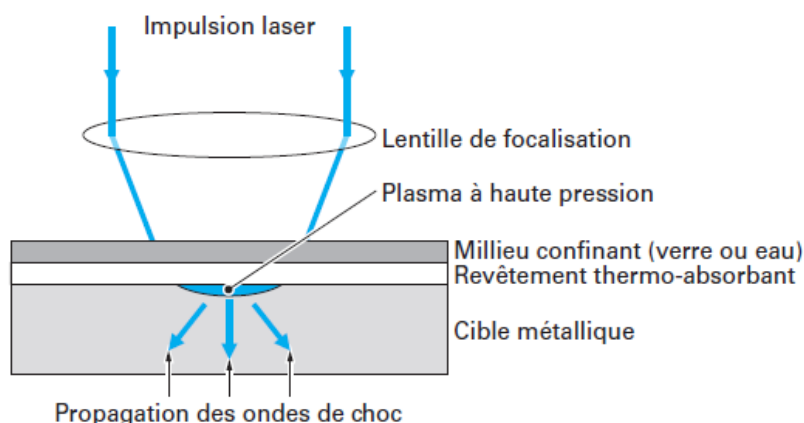


FIGURE 1.65 – Schéma de principe du choc laser [Lu, 2006b]

Dans le premier cas, le laser vient impacter directement le matériau à traiter. Dans ce cas l'échauffement très important du matériau, quelques dizaines de milliers de degrés, va engendrer une ionisation sur quelques couches atomiques et ainsi former un plasma. Lors de la détente de ce plasma deux ondes de choc sont émises, l'une dans l'air et l'autre dans le matériau. En se propageant dans le matériau, l'onde de choc va engendrer une déformation plastique.

Dans le second cas, le revêtement thermo-absorbant (généralement de la peinture organique ou un adhésif métallique) prévient de l'échauffement du matériau et permet de générer seulement de la déformation plastique d'origine mécanique. L'ajout d'un milieu de confinement (verre ou eau) permet d'amplifier la pression du plasma (une dizaine de GPa pour un temps de quelques nano-secondes) ainsi qu'un allongement du temps de maintien de cette pression pendant le refroidissement adiabatique du plasma [Song, 2010].

Industriellement, le milieu de confinement est généralement de l'eau. Dans ce cas, la pression en milieu confiné, exercée par le plasma sur le matériau peut être décrite par :

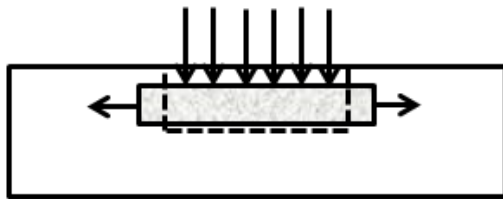
$$P = 1,02\sqrt{I_0} \quad (1.61)$$

avec P la pression générée en GPa et I_0 l'intensité du laser en GWcm^{-2} [Peyre et al., 1996].

Cependant, au delà d'une certaine densité de puissance, intervient un phénomène de saturation en pression qui n'est pas prévu par le modèle analytique et qui est dû à un phénomène de claquage diélectrique (l'eau s'ionise autour d'impuretés et absorbe le rayonnement laser) [Song, 2010].

La pression générée par la détente du plasma va induire une compression uni-axiale le long de la direction de l'onde de choc et un étirement dans les plans parallèles à la surface. Une fois l'onde dissipée, le retour élastique de la zone environnante va entraîner une mise en compression de la zone déformée (**Figure 1.66**).

1. Pendant l'interaction avec le laser:
Étirement en tension de la zone d'impact



2. Après l'arrêt de l'impulsion laser:
La réaction de la matière environnante entraîne un champ de contrainte compressives



FIGURE 1.66 – Schéma de principe de la mise en compression par chocs laser d'après [Peyre et al., 1996]

Les paramètres essentiels de ce procédé sont :

- la nature du matériau à traiter
- le mode de confinement
- la durée du traitement
- la densité de puissance appliquée
- la force et la surface de l'impact
- le nombre de tirs et leurs recouvrements.

Avec ce type de traitement, comme pour un traitement HET, toutes les phases sont mises en compression. Les contraintes de compression sont localisées sur une couche externe du matériau dont l'amplitude est dépendante des paramètres du procédé. Ces contraintes sont équilibrées par des contraintes de traction en sous-couches. Cependant, ce procédé permet une mise en compression sur une profondeur de couche plus importante, bien que l'amplitude en extrême surface soit moindre que dans le cas d'un grenaillage (**Figure 1.67**).

D'autres procédés ont été développés dans le même but, i.e. conserver un bon état de surface tout en maximisant le champ de contraintes résiduelles. Il s'agit de la mise en compression par ultrasons "ultrasonic peening" [Mordyuk and Prokopenko, 2007] [Cherif et al., 2010], et de la mise sous contraintes par faisceau pulsé d'électrons "pulsed electron beam treatments" [Zhang et al., 2013] [Xu et al., 2013]. Dans le cas d'un traitement par faisceau pulsé d'électrons, les contraintes résiduelles en surface sont de traction.

Les contraintes en surface résiduelles ont une grande influence sur la tenue mécanique du carbure cémenté et notamment en fatigue par impacts. En effet, des contraintes résiduelles de compression retardent l'amorce d'une fissure alors que la profondeur traitée diminue la vitesse de propagation de la fissure augmentant la durée de vie de l'outil.

1.2.4.4.2 Effet des contraintes résiduelles sur les mécanismes d'endommagement

D'après Paggett, cet état de contraintes résiduelles et son interaction avec la contrainte appliquée peut participer à la bonne ténacité des carbures cémentés [Paggett et al., 2006].

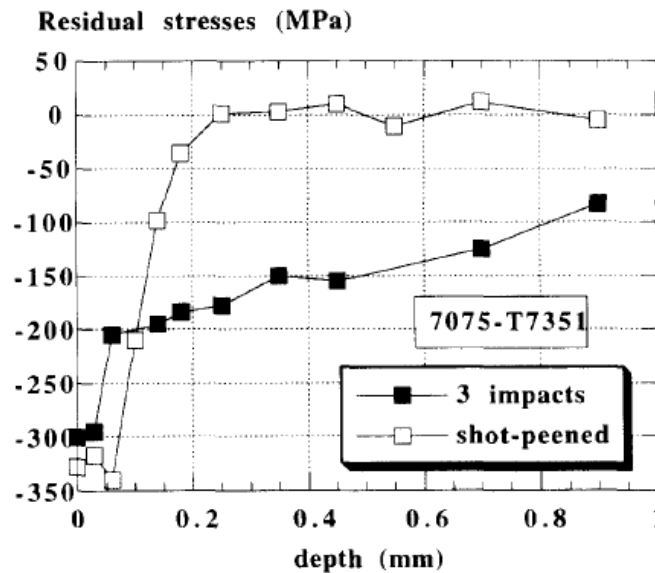


FIGURE 1.67 – Comparaison sur un aluminium 7075 de la profondeur de mise en compression entre un échantillon traité par grenaillage (en blanc) et un échantillon traité par chocs laser à 3 impacts et 4 GWcm^{-2} (en noir) [Peyre et al., 1996]

L'effet des contraintes résiduelles sur les mécanismes d'endommagement, dans le cas de carbures cémentés, a été principalement étudié avec les liants Ni. En effet, les liants Ni sont plus simples à étudier, par diffraction aux neutrons, que les liants Co car ils ne possèdent pas de phases β métastables qui sont le siège de nombreuses fautes d'empilement. De plus, sous chargement ce nombre de fautes d'empilement augmente élargissant ainsi les pics de diffraction. Par ailleurs, l'intensité des pics obtenus par diffraction de neutrons est supérieure d'un facteur 17 pour le Ni comparée au Co [Krawitz et al., 2010].

Lorsque le carbure cémenté est sollicité en compression, l'effort résultant est de compression dans la direction axiale et de tension dans la direction transverse. Aussi, la phase liante qui est en tension dans la direction transverse va pouvoir s'écouler provoquant une redistribution des contraintes résiduelles.

La première modification est la transformation de déformations élastiques en déformations plastiques. Ceci va induire une diminution de l'amplitude des contraintes résiduelles à la fois dans la phase liante et dans le WC.

La seconde modification est la création de nouvelles contraintes résiduelles par un écoulement différentiel entre le Ni et le WC. Si l'écoulement plastique de la phase liante Ni est de compression il va alors créer des contraintes de tension au sein de cette phase Ni et des contraintes de compression pour les compenser dans le WC. A l'inverse, un écoulement de la phase Ni en tension va engendrer des contraintes de compression au sein de cette phase et pour compenser des contraintes de compression dans le WC.

Dans le cas d'une sollicitation en compression du carbure cémenté, la réponse dominante est la relaxation des contraintes par déformation plastique des deux phases [Krawitz et al., 2010].

Dans le cas d'une sollicitation en traction, les contraintes résiduelles se relaxent de manière asymétrique mais dans le sens contraire à celui relaté précédemment. En effet, lors d'un chargement en traction du carbure cémenté, l'élongation induite est en partie compensée par la relaxation des contraintes résiduelles qui a tendance à provoquer une contraction du matériau.

1.3 Matériaux ultra-durs

1.3.1 Voies d'élaboration

La synthèse du diamant est le processus permettant de transformer du carbone à l'état graphite en diamant. Le domaine de stabilité du diamant correspondant aux fortes pressions et fortes température (**Figure 1.68**).

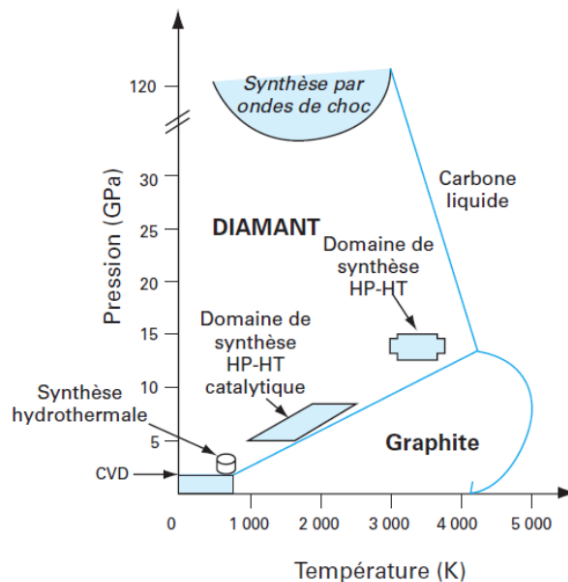


FIGURE 1.68 – Domaine de stabilité du diamant, [Matar, 2009]

La découverte de Smithson Tennant, en 1797, montrant que le diamant est une forme cristallographique particulière du carbone a ouvert la voie à la synthèse du diamant. Cependant jusqu'au milieu du 20^{ème} Siècle, les diverses tentatives de synthèse du diamant ont échoué. T. Hall (General Electric) réussit la première synthèse de diamant commercial le 16 Décembre 1954. La presse de type belt qui fut utilisée pouvait atteindre une pression de l'ordre de 10GPa et des températures de l'ordre de 2000 °C [U.S. Patent 2,947,608]. Le carbone, à l'état graphite, était mélangé avec un catalyseur métallique composé de nickel, cobalt et fer, le tout mis dans une cellule en pyrophyllite. Les diamants ainsi produits pouvaient atteindre une taille de 0,15 mm. T. Hall quitta GE trois ans plus tard et mis au point la presse tétraédrique comprenant 4 enclumes. Ce type de presse est l'ancêtre des presses de type cubique.

Il existe actuellement 3 méthodes industrielles pour l'élaboration de matériaux ultra-durs tel que le diamant ou le nitrure de bore cubique :

- la méthode HP/HT
- la méthode CVD de déposition par voie gazeuse
- la méthode hydrothermale

1.3.1.1 Procédé HPHT

Il existe deux grands types de presse HPHT utilisée industriellement :

- la presse de type cubique
- la presse de type belt

D'autres géométries existent également, comme par exemple la presse hexaédrique dont un exemplaire unique existe (à l'échelle semi-pilote) à l'ENSCP (école nationale supérieure de chimie et physique de Bordeaux [Matar, 2009] ou encore les presses BARS, également appelés "split sphere".

Les presses de type belt sont composées de deux enclumes et d'une enceinte annulaire qui sert à confiner la pression (**Figure 1.70**). Lors d'un cycle HPHT de synthèse du diamant, la cellule contenant l'échantillon est dans un premier temps mise sous pression puis portée à la température souhaitée.

Les presses de type cubique sont constituées de six enclumes. Ces presses sont plus petites et permettent d'atteindre les températures et pressions nécessaires à la synthèse du diamant plus rapidement que les presses de type belt. Cependant, ce type de presse ne permet pas de produire des volumes de diamant aussi importants qu'avec les presses belt.

La technologie HPHT demande nécessairement de confectionner une cellule de réaction dans laquelle la croissance de cristaux de diamant va prendre place. Cette cellule de réaction est soumise à des températures et pressions extrêmes, nécessaires à la synthèse de diamant (**Figure 1.70**).

Des germes de cristaux de diamant ainsi que du graphite sont placés dans la cellule de réaction. Du métal, jouant le rôle de catalyseur, est placé entre les germes et le graphite (source de carbone). Ce métal, par sa grande aptitude à solubiliser du carbone, va pouvoir faire migrer le carbone de la source graphite aux germes où il précipite sous forme diamant. Ce métal est en général du fer ou du nickel ou un mélange des deux. Des éléments d'addition peuvent y être ajoutés pour conférer certaines propriétés au diamant.

La croissance du diamant est lente, il faut plus de 50 h pour synthétiser un mono-cristal de diamant d'un carat [Bagur, 1999]. L'énergie d'activation pour le processus de diffusion du C dans un métal 60Fe40Ni est estimée à 336 kJmol^{-1} (**Figure 1.69**) [Lin et al., 2013a].

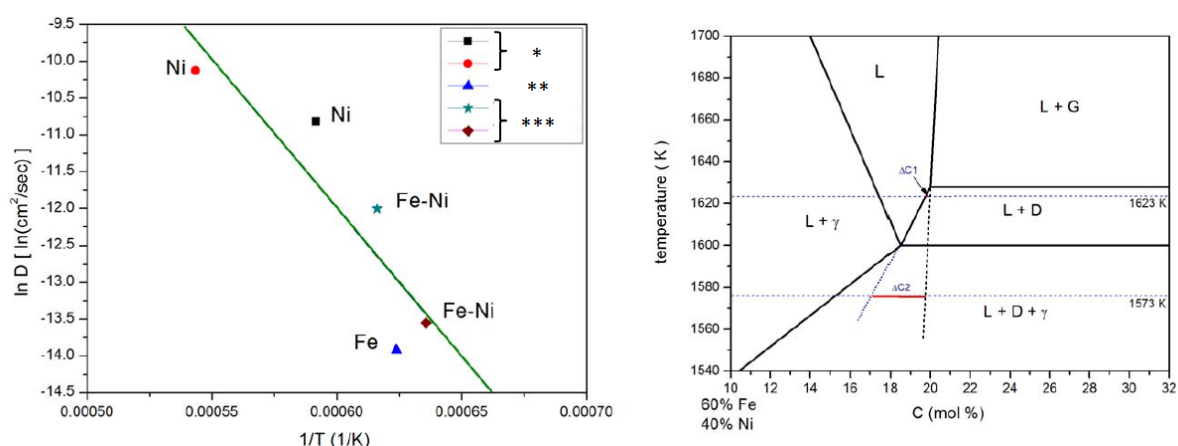


FIGURE 1.69 – Coefficient de diffusion du carbone dans le métal catalyseur * [Choudhary and Bellare, 2000], ** [Strong and Chrenko, 1971], *** [Lin et al., 2013a] (à gauche) d'après [Lin et al., 2013a]; Diagramme de phase binaire du 60Fe40Ni-C (à droite) [Lin et al., 2013a]

Le coefficient de diffusion du carbone dans le catalyseur dépend de la nature de ce dernier et du couple de paramètres pression-température (**Table 1.10**).

Ce procédé s'applique également à la formation de cBN (nitrure de bore cubique).

1.3.1.2 Procédé CVD

Ce procédé sert à fabriquer du diamant mais il est principalement utilisé pour revêtir du WC-Co. Dans ce cas, nous obtenons du DLC, ce type de matériau est traité au **paragraphe 1.3.3**

La voie d'élaboration CVD requière des conditions plus "douces" que le HP/HT (**Figure 1.68**).

Catalyseur	Pression GPa	Température K	Coefficient de diffusion cm ² s	Réf
Ni	5,4	1690	2×10^{-5}	[Strong and Hanneman, 1967]
Ni	5,8	1840	4×10^{-5}	[Strong and Hanneman, 1967]
Fe-Co	4,2	1563	1×10^{-6}	[Sibanda et al., 2005]
Fe-Co	4,2	1603	1×10^{-6}	[Sibanda et al., 2005]
Fe	5,7	1688	4×10^{-5}	[Strong and Chrenko, 1971]
Fe-Ni	5,5	1623	8×10^{-6}	[Lin et al., 2013a]
Fe-Ni	5,5	1573	1×10^{-6}	[Lin et al., 2013a]
β -Co	0	1573	$0,96 \times 10^{-6}$	[Sorlier, 2009]

TABLE 1.10 – Evolution du coefficient de diffusion du carbone dans le catalyseur métallique en fonction de la composition chimique du métal, de la pression et de la température d'après [Lin et al., 2013a]

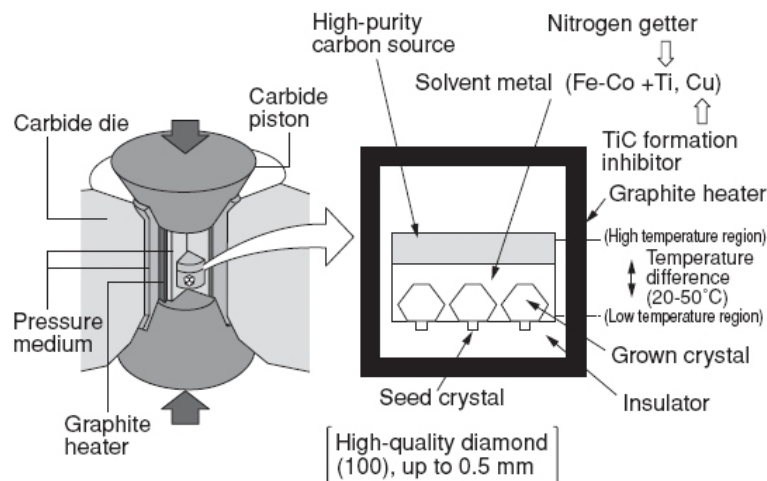


FIGURE 1.70 – Schéma d'une presse de type belt et d'une cellule de réaction confectionnée pour la germination de grain de diamant, [http://www.diamondlab.org/80-hpht_synthesis.htm]

La croissance du diamant par voie CVD se fait à basse pression. Ce procédé nécessite une alimentation en gaz d'hydrocarbure (généralement du méthane) qui va servir de source de carbone. De l'hydrogène est généralement ajouté afin d'obtenir une atmosphère réductrice. La proportion d'hydrogène dépend du type de diamant que l'on veut faire croître.

Le mélange de gaz est injecté dans la chambre de réaction et est chauffé, au dessus de 1000 °C, afin d'obtenir un plasma permettant la décomposition des gaz (**Figure 1.71**) [Bagur, 1999]. Les atomes de carbone vont ensuite précipiter sur un substrat, qui est généralement chauffé aux alentours de 800 °C et sur lequel il se forme une couche de diamant.

L'intérêt de la CVD est de permettre de recouvrir des surfaces de matériaux relativement importantes, d'une vingtaine de centimètres carrés, tout en contrôlant les propriétés du diamant produit. Ces dépôts directs de diamant ont une grande importance car ils permettent de conférer les propriétés du diamant à d'autres matériaux [Matar, 2009] et en particulier en surface de carbures cémentés.

La société Apollo Diamond a mis au point, en 2004, le "sweet point". C'est une combinaison de pression, température et de mélange des gaz pour laquelle les atomes de carbone sont arrangés en un gros et unique cristal au lieu de former de petits cristaux. Dans ce cas particulier la technologie CVD peut être utilisée comme méthode de production de diamant sous forme de gemmes.

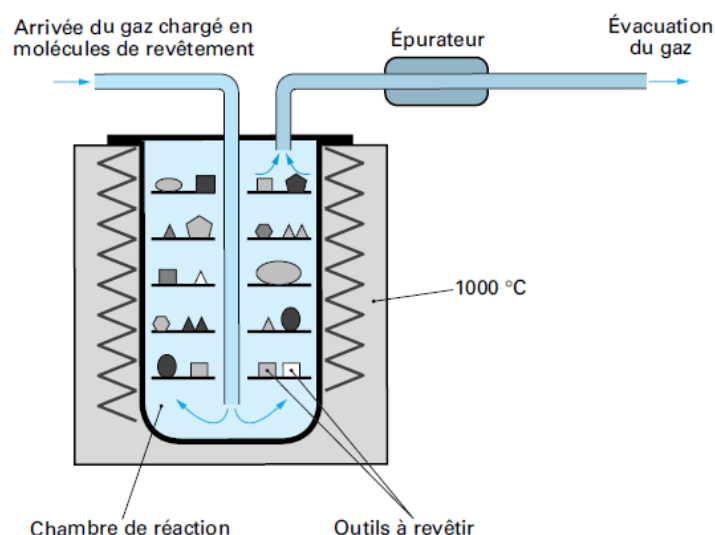


FIGURE 1.71 – Procédé CVD [Bagur, 1999]

Dans le cas d'un revêtement de diamant CVD sur des carbures cimentés de type WC-Co un traitement préliminaire de la surface est généralement effectué (**Paragraphe 2.1.5**). Ce traitement consiste à supprimer le Co présent à la surface à l'aide d'acide afin de favoriser l'adhésion du dépôt. Toutefois, de nouveaux procédés ont été mis au point dans le but de former des espèces chimiques favorables à la nucléation du diamant à la surface du carbure cimenté, notamment à l'aide de phases borures [Kubelka et al., 1994] [Haubner et al., 2002] ou encore de couches "tampon" dilatométrique et anti-diffusion comme par exemple le multicouche diamant/ β -SiC/siliciures de cobalt [Wang et al., 2011].

1.3.1.3 Procédé Hydrothermal

La synthèse hydrothermale est un principe de synthèse basé sur la dissolution-recristallisation. Cette technique est utilisée industriellement pour la fabrication du quartz. Ce procédé a été étendu au diamant. Comme pour le procédé CVD, les pressions et températures nécessaires dans le procédé Hydrothermal sont plus faibles que celles du procédé HPHT (**Figure 1.68**).

On doit se mettre dans un milieu réactionnel fortement corrosif. Des éléments chauffants sont placés le long du réacteur, afin de créer un gradient de température entre la zone de dissolution du réactif où la température est la plus chaude (bas du réacteur) et la zone de cristallisation (haut du réacteur) où la température est la plus froide.

Le milieu réactionnel (milieu alcalin) va dissoudre jusqu'à saturation les cristaux placés dans le bas du réacteur. Les courants de convection vont ensuite transporter les éléments en solution dans le haut du réacteur, plus froid, où les éléments en solution vont précipiter sur le "corps mère" qui est un cristal d'une bonne qualité (**Figure 1.72**), [Matar, 2009].

Pour le diamant, le procédé n'est pas encore disponible à l'échelle industrielle, mais il est pertinent de mentionner cette technique de production compte tenu des conditions moins exigeantes que celles du procédé en voie solide (presses hydrauliques). De petits cristaux (< 1 mm) sont produits à partir de trichloroéthane et de germes de diamant hydrogéné (qualité médiocre) en milieu hydrothermal alcalin. On obtient ainsi des cristaux très durs, transparents et insolubles dans le mélange d'acides utilisé pour les purifier de la gangue [Matar, 2009].

La croissance de grains de diamant peut également être faite sur des germes de cBN [Matar, 2009].

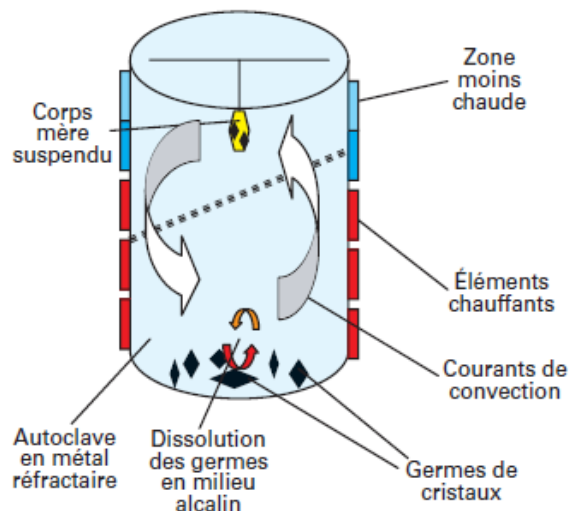


FIGURE 1.72 – Synthèse hydrothermale du quartz, [Matar, 2009]

1.3.2 Diamant

Le diamant naturel est issu de la transformation des carbonates provenant des planchers océaniques sous de très hautes pressions (environ 7 GPa) et à température élevée (environ 2000 °C) soit à une profondeur de plus de 150 kilomètres du manteau terrestre, soit il y a 100 millions d'années.

La production de diamant naturel était en 2011 de 124 millions de carats (soit environ 25 tonnes) pour une valeur de 14,41 milliards de dollars. La demande en diamant synthétique est actuellement très forte. En 2005, elle représentait 644 millions de carats (soit environ 129 tonnes).

Comme nous l'avons déjà souligné, le diamant est une forme cristalline du carbone métastable à température ambiante. A pression atmosphérique et en présence d'oxygène, le diamant présente une graphitisation aux alentours de 1000 °C.

Le diamant possède une structure cubique, avec un paramètre de maille $3,514 \times 10^{-1}$ nm dans laquelle un atome de carbone central est entouré par 4 autres atomes de carbone, le tout formant un tétraèdre (**Figure 1.73**). Il fait partie du groupe spatial $Fd3m$ et possède un clivage selon 4 directions $\langle 111 \rangle$. Ses distances réticulaires les plus importantes sur le diffractogramme sont $\lambda_1 = 2,06$ nm ; $\lambda_2 = 1,261$ nm ; $\lambda_3 = 1,0754$ nm.

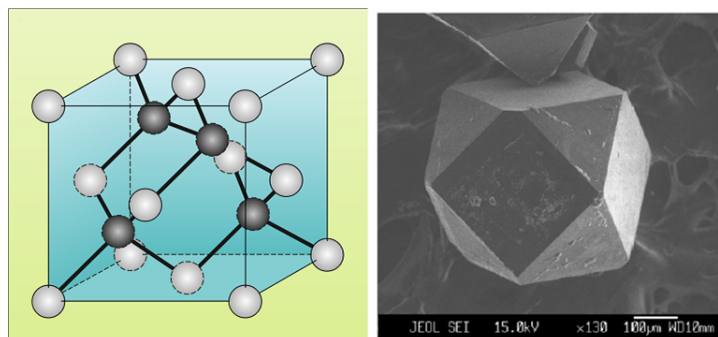


FIGURE 1.73 – Structure du diamant (à gauche) [Amiel and Brusset, 2013] et micrographie d'un grain de diamant (à droite) [Liu et al., 2011]

Ses propriétés physiques sont résumées dans la **Table 1.11**.

Les propriétés physiques, notamment électrique, du diamant sont fortement influencées par les im-

Diamant naturel monocritallin	Masse volumique kgm^{-3}	Module d'élasticité GPa	Résistance à la rupture en flexion MPa
	3520	1140	-
Dureté Vickers HV_{30}	Coefficient de dilatation $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Conductivité thermique à 20°C $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Ténacité K_{Ic} $\text{MPam}^{1/2}$
>9000	3,1	600 à 2000	3 à 4
Diamant synthétique polycritallin (PDC)	Masse volumique kgm^{-3}	Module d'élasticité GPa	Résistance à la rupture en flexion MPa
	3860	920	920
Dureté Vickers HV_{30}	Coefficient de dilatation $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Conductivité thermique à 20°C $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Ténacité K_{Ic} $\text{MPam}^{1/2}$
5000 à 8000	3,6 à 6	560	8 à 9

TABLE 1.11 – Propriétés physiques du diamant [Bagur, 1999]

puretés de N, ou H qui peuvent être introduites par l'élaboration [Liang et al., 2005].

Ces éléments, auxquels s'ajoute le B, peuvent entraîner une distorsion importante de la maille du diamant. Ce gonflement dépend de l'atome inséré dans la maille ; il peut atteindre, respectivement pour l'azote, le bore et l'hydrogène, 40%, 33.7% et 31%. De telles déformations vont entraîner des contraintes locales autour des impuretés. Leur amplitude varie entre 2 et 170% de la résistance au broyage du diamant [Anthony, 1995].

Si ces contraintes locales sont suffisantes, elles vont entraîner la dissolution uniforme de l'impureté dans le grain de diamant. Dans ce cas, les déformations atomiques, autour de chaque impureté, vont produire une expansion uniforme et par conséquent éviter la génération de contraintes macro dans le cristal. Dans le cas contraire (impureté stable due au fait de contraintes locales insuffisantes pour provoquer leur dissolution), de fortes contraintes élastiques seront générées dans le cristal. En fonction de leurs amplitudes, leurs distributions spatiales, et leurs signes, elles pourront renforcer ou affaiblir le cristal de diamant [Anthony, 1995].

Dans le cas où les conditions de grossissement du cristal entraînent l'apparition de facettes cristallines tel que 110, 113, ou 115, la différence de concentration d'impuretés entre ces facettes et les facettes 100 et 111 sera importante. Il en sera alors de même pour les contraintes résiduelles générées. Un état de contraintes de tension va alors se développer sur les surfaces contenant peu d'impuretés, fragilisant ainsi le cristal.

L'autre cas est celui où un gradient de concentration d'impuretés est généré radialement dans le cristal. Si ce gradient radial est positif, alors le gonflement engendré par des impuretés tel que le bore, l'azote ou l'hydrogène va induire un état de contraintes de compression à la surface du cristal, renforçant le diamant. Dans le cas contraire, i.e. un gradient radial négatif, les contraintes générées seront de tension et le cristal sera alors affaibli. Il est donc possible de renforcer le diamant en faisant diffuser des impuretés tel que le B, N ou H sur une fine couche en surface du cristal de diamant [Anthony, 1995].

Industriellement, le diamant peut soit être utilisé sous forme de grains qui seront frittés dans une matrice métallique (cas de l'imprégné), soit sous forme de diamant polycristallin (PDC) (**Figure 1.74 et Paragraphe 2.1.3**). Dans le cas de PDC ses propriétés physiques dépendent de la teneur en phase liante ainsi que des tailles de grain de diamant. La présence de phase liante de type Co, Fe ou Ni entraîne une diminution de la température de graphitisation sous air d'environ 300°C en comparaison avec le diamant pur, soit une température de graphitisation de 700°C .

Enfin, le diamant est également utilisé sous forme de dépôts CVD.

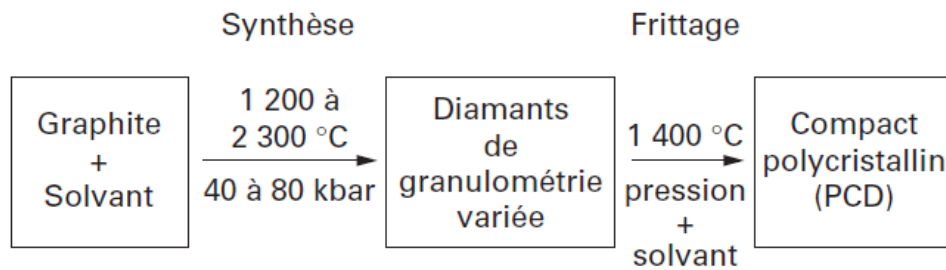


FIGURE 1.74 – Transformation du graphite en PDC, [BAG99]

1.3.3 DLC (Diamond Like Carbon)

L'emploi du revêtement DLC a pris son essor dans les années 80 notamment avec les supports d'enregistrements magnétiques.

Aujourd'hui, ces revêtements sont couramment employés pour leur bonne résistance au frottement dans l'automobile, les moules d'extrusion ou encore dans les vis ou broches du domaine biomédical [Chouquet, 2008].

On trouve même maintenant des revêtements DLC sur certaines lames de rasoirs.

Il existe plusieurs familles de DLC. Elles sont différenciées par la proportion entre liaisons sp^2 (graphite) et liaison sp^3 (diamant) et la teneur en hydrogène (**Figure 1.75**).

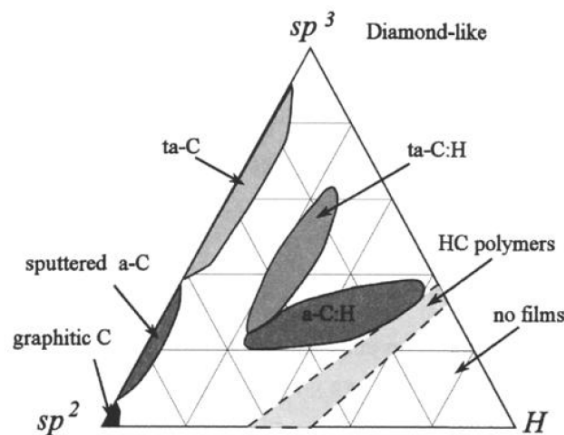


FIGURE 1.75 – Diagramme ternaire représentant les différentes familles de DLC [Jacob and Moller, 1993]

Ce graphe met en évidence l'existence de 4 grandes familles de DLC : le carbone amorphe ($a-C$), le carbone amorphe hydrogéné ($a-C:H$), le carbone tétraédrique amorphe ($ta-C$) et le carbone tétraédrique amorphe hydrogéné ($ta-C:H$). Sur le côté gauche de ce diagramme ternaire se trouvent en fait les matériaux carbonés avec une faible teneur en hydrogène alors que les matériaux "diamond-like" les plus répandus correspondent à la région centrale ($ta-C:H$) et les matériaux "polymer-like" se situent un peu en dessous et plus à droite ($a-C:H$), touchant la région des polymères très hydrogénés. L'origine d'une telle diversité de matériaux est la multitude de procédés permettant la création de revêtement DLC.

Parmi ces procédés, on trouve les dépôts en phase vapeur CVD ou PVD et les dépôts par laser PLD ou ablation laser. Pour les procédés CVD, la source de carbone est sous forme gazeuse. Cela peut également être le cas pour les dépôts PVD. Les gaz les plus couramment employés sont le CH_4 , le C_2H_2 , le C_2H_4 et le C_6H_6 . Dans ce cas, les dépôts obtenus seront fortement hydrogénés. Par

exemple, la proportion d'atomes d'hydrogène dans le carbone amorphe hydrogéné ($a - c : H$) est comprise entre 20 et 60% (**Table 1.12**)

	$a - C$	$ta - C$	$a - C : H$	$ta - C : H$
Hydrogène % _{at}	<5		20 à 60	
Hybridation sp^3 % _{textsubscriptat}	40 à 80	80 à 90	20 à 65	70
Hybridation sp^2 % _{textsubscriptat}	1,3 à 3	1,9 à 3	1,2 à 2,2	2 à 2,5
Dureté GPa	12 à 18	28 à 65	7 à 30	28 à 60
Module d'Young GPa	160 à 190	210 à 650	60 à 210	175 à 290

TABLE 1.12 – Composition des différents types de DLC et leurs propriétés mécaniques [Chouquet, 2008]

Les dépôts PVD peuvent également se faire via une source de carbone solide, comme dans le cas des procédés PLD. Aussi, ces types de dépôt présentent une faible teneur en hydrogène [Chouquet, 2008].

Les revêtements DLC possèdent de bonnes propriétés tribologiques puisqu'ils contiennent une quantité conséquente de liaisons graphites leur assurant un faible coefficient de frottement.

Dans le cas d'un milieu sec et inerte, les revêtements DLC hydrogénés possèdent un faible coefficient de frottement ($\mu = 0,001$ à $0,02$) contrairement aux revêtement DLC non hydrogénés ($\mu = 0,4$ à $0,7$). Lorsque l'humidité augmente les coefficients de frottement s'homogénéisent et tendent vers $\mu = 0,05$ à $0,2$ pour 100% d'humidité (**Figure 1.76**).

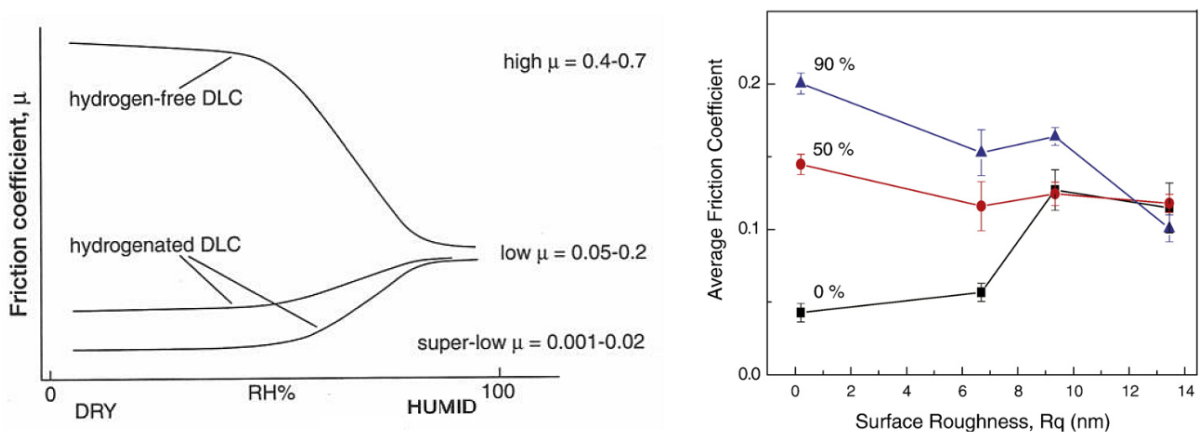


FIGURE 1.76 – Coefficient de frottement de différents types de DLC en fonction de l'humidité [Ronkainen and Holmberg, 2008] d'après [Chouquet, 2008] (à gauche); Evolution du coefficient de frottement en fonction de la rugosité et de l'humidité [Yi et al., 2008] (à droite)

L'influence de l'humidité semble diminuer avec l'augmentation de la rugosité. En effet, dans le cas de dépôts présentant une rugosité supérieure à 10 nm les coefficients de frottement pour des humidités variant de 0 à 90% sont identiques ($\mu=0,1$). Ces mêmes coefficients de frottement variant de 0,05 à 0,2 pour des humidités respectives de 0 et 100% dans le cas de dépôts ne présentant pas de rugosités (**Figure 1.76**).

En ce qui concerne la tenue en température, les DLC non hydrogénés semblent se détériorer moins vite.

Afin d'améliorer les dépôts DLC de nombreux éléments d'addition peuvent être ajoutés notamment des éléments légers tel que le bore, l'azote, le silicium, l'oxygène, le fluor, le phosphore ou des métaux tel que le titane, le cuivre, le tungstène, le chrome ou le tantale [Chouquet, 2008].

Deng montre qu'il est possible de former des NPDC (Nano Polycrystalline Diamond Compact) à partir d'un dépôt DLC de type $a-C$ après un traitement long sous plasma hydrogène [Deng et al., 2012].

En plus des matériaux que nous venons d'aborder, de nombreux autres matériaux démontrent des propriétés très intéressantes à l'échelle du laboratoire et qui sont toujours en développement.

1.3.4 Nouveaux matériaux ultra-durs

Actuellement de nouveaux matériaux dérivés des PDC et des PcBN sont en développement. Il s'agit des NPDC et NcBN. Leurs principales différences avec les PDC et PcBN reposent sur la taille nanométrique des grains ainsi que sur l'absence de phase liante. Leur synthèse demande des conditions HPHT plus sévères. Sumiya utilise des pressions de 16 GPa à 2300 °C et un temps de palier de 20 min pour former des NPDC [Sumiya and Harano, 2012]. Ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes à haute température (**Figure 1.77**) mais ne sont pas encore utilisés dans les outils de forage.

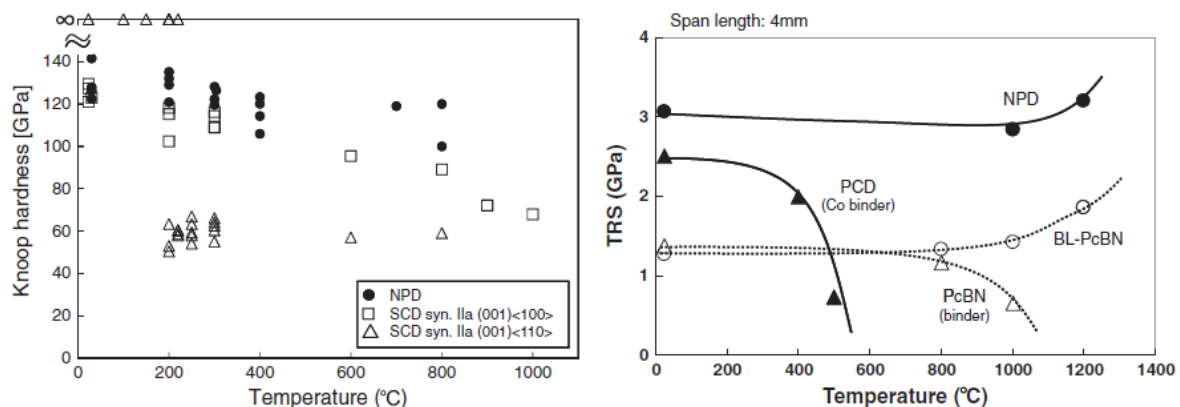


FIGURE 1.77 – Comparaison de la dureté Knoop à haute température pour des diamants nanopolycristallins NPDC et selon les plans 001 <100> et 001 <110> de diamants synthétiques de type IIa [Sumiya and Harano, 2012] (à gauche) ; Comparaison de la résistance à la rupture transverse des NPDC avec des PDC conventionnels, des PcBN conventionnels et des PcBN sans phase liante (BL-PcBN) [Sumiya and Harano, 2012] (à droite)

Ces matériaux ne sont actuellement pas utilisés dans la confection d'outils de forage.

1.4 Conclusion sur les matériaux durs

Les propriétés des matériaux durs sont très fortement dépendantes des conditions d'élaboration et de la microstructure du matériau.

En particulier, dans le cas des carbures cémentés WC-Co, leurs propriétés sont dépendantes de la teneur en phase liante et de la taille de grain des WC ainsi que des conditions de frittage. La phase céramique WC confère au matériau sa bonne dureté et par conséquent sa résistance à l'abrasion. La phase liante métallique confère au matériau sa grande ténacité et lui garantit une bonne résistance à l'impact. La taille et la forme des grains de WC sont conditionnées par leur distribution initiale mais aussi par la nature du liant métallique utilisé ainsi que par le cycle de frittage. En effet, dans un liant métallique comme le cobalt, les grains de WC présentent une énergie interfaciale anisotrope et prennent une forme d'équilibre de trigonale à trigonale tronquée. Cette forme d'équilibre va être dépendante de la composition du liant, teneur en C et W dissous ainsi que des éléments d'addition.

Ces éléments d'addition ont pour rôle majeur de limiter le grossissement des grains de WC pendant l'étape de frittage en phase liquide en modifiant les énergies interfaciales par leur ségrégation sur les grains de WC. La modification de la composition de la phase liante va également jouer un rôle sur la stabilité des deux formes allotropiques du Co, l'une plus ductile que l'autre.

La bonne ténacité du matériau WC-Co, outre la ductilité de la phase liante tenace et la relativement bonne plasticité du WC, est augmentée grâce aux contraintes résiduelles d'élaboration. En effet, les différences de comportement dilatométrique entre les deux constituants du composite (WC et Co) entraînent la mise en compression des grains de WC augmentant ainsi artificiellement la ténacité des phases fragiles en les rendant moins aptes à fissurer. Cependant, la phase métallique liante se trouve traction de façon à satisfaire l'équilibre des contraintes. Il s'ensuit très probablement une diminution de sa résistance à la propagation de fissures. La solution industrielle pour mettre les deux phases en compression repose sur l'utilisation d'un traitement de surface de grenailage. Ce traitement permet une mise en compression de l'ensemble des deux phases en surface du matériau mais induit une sous-couche totalement en traction.

Concernant l'étude des propriétés des matériaux durs et ultra-durs, leur principal atout pour l'industrie, à savoir leur grande dureté, est un inconvénient majeur pour leur étude. En effet, le polissage ou l'usinage d'éprouvettes, sont des opérations particulièrement longues et délicates. Dans le cas du WC-Co, il est classiquement réalisé des essais de dureté par indentation permettant de déterminer à la fois la dureté du matériau mais aussi sa ténacité. Les mesures magnétiques (saturation magnétique spécifique et coercitivité) permettent l'évaluation de la microstructure sans détruire le matériau. Concernant le diamant, l'ensemble de ces méthodes (dureté et mesures magnétiques) sont inefficaces. On peut cependant supposer la portabilité de la méthode des mesures magnétiques pour évaluer les propriétés des plaquettes diamantée, ces dernières possédant une phase liante en faible quantité.

La microstructure des WC-Co est le plus souvent caractérisée par deux variables, la taille de grain des carbures et la teneur en phase liante, accessibles relativement facilement par analyse d'images. D'autres variables microstructurales caractérisent également ces composites, notamment le libre parcours moyen de la phase liante et la contiguïté de la phase carbure. Un grand nombre de propriétés mécaniques sont directement ou inversement proportionnelles au libre parcours moyen, notamment la dureté, la ténacité et la résistance à la rupture transverse.

Comme pour tous les matériaux composites à renfort particulaire, la dureté et la ténacité évoluent en sens inverse, en fonction du libre parcours moyen, de la taille de grain ou de la teneur en Co.

Pour surmonter cet inconvénient, de nombreux travaux de recherche ont été entrepris. Ces travaux portent à la fois sur des matériaux à gradient discontinu de phase liante comme les assemblages de couches de différentes nuances de WC-Co mais aussi sur l'élaboration de matériaux à gradient continu de phase liante. Ces travaux sont présentés dans le second chapitre.

Bibliographie

- [Abraken, 2013] Abraken, L. (2013). *Etudes et propriétés des métaux*. Editions Techniques de l'ingénieur. TI551.
- [Adorjan et al., 2006] Adorjan, A., Schubert, W., Schön, A., Bock, A., and Zeiler, B. (2006). WC grain growth during the early stages of sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(5) :365 – 373.
- [Akaishi et al., 1993] Akaishi, M., Satoh, T., Ishii, M., Taniguchi, T., and Yamaoka, S. (1993). Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride. *Journal of Materials Science Letters*, 12(24) :1883–1885.
- [Akesson, 1983] Akesson, L. (1983). An experimental and thermodynamic study of the Co-W-C system in the temperature range 1470-1700K. In Press, P., editor, *Science of Hard Materials*, pages 71–82. Plenum Press.
- [Allen et al., 2001] Allen, C., Sheen, M., Williams, J., and Pugsley, V. (2001). The wear of ultrafine WC-Co hard metals. *Wear*, 250(1-12) :604 – 610.
- [Allibert, 2001] Allibert, C. (2001). Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 19 :53 – 61.
- [Almond and Roebuck, 1988] Almond, E. and Roebuck, B. (1988). Identification of optimum binder phase compositions for improved WC hard metals. *Materials Science and Engineering*, 105 - 106 A(1) :237–248.
- [Amiel and Brusset, 2013] Amiel, J. and Brusset, H. (2013). Carbone. Encyclopaedia Universalis. www.universalis-edu.com/encyclopedia/carbone/.
- [Andersson, 2004] Andersson, K. (2004). *Aqueous Processing of WC-Co Powders*. PhD thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [Anstis et al., 1981] Anstis, G., Chantikul, P., Lawn, B., and Marshall, D. (1981). A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness - i. direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 64 :533 – 538.
- [Anthony, 1995] Anthony, T. (1995). Stresses generated by impurities in diamond. *Diamond and Related Materials*, 4(12) :1346 – 1352.
- [Arenas et al., 2001] Arenas, F., Matos, A., Cabezas, M., Rauso, C. D., and Grigorescu, C. (2001). Densification, mechanical properties and wear behavior of WC-VC-Co-Al hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 19(4-6) :381 – 387.
- [Armstrong et al., 1983] Armstrong, D. R., Baland, J., Perkins, P. G., Will, G., and Kirfel, A. (1983). The nature of the chemical bonding in boron carbide. iv. electronic band structure of boron carbide, B₁₂C₂, and three models of the structure B₁₂C₃. *Acta Crystallographica B*, 39 :324–329.
- [Aselage and Tissot, 1992] Aselage, T. L. and Tissot, R. G. (1992). Lattice constants of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(8) :2207 – 2212.
- [Axén and Jacobson, 1994] Axén, N. and Jacobson, S. (1994). A model for the abrasive wear resistance of multiphase materials. *Wear*, 174(1-2) :187 – 199.
- [Aydin and Simsek, 2009] Aydin, S. and Simsek, M. (2009). Hypothetically superhard boron carbide structures with a B₁₁C icosahedron and three-atom chain. *Physica Status Solidi B*, 246(1) :62–70.
- [Azcona et al., 2002] Azcona, I., Ordonez, A., Sanchez, J. M., and Castro, F. (2002). Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals. *Journal of Materials Science*, 37(19) :4189–4195. Cited By (since 1996) :44.
- [Bagur, 1999] Bagur, F. (1999). Matériaux pour outils de coupe. *Techniques de l'ingénieur BM7080*.
- [Balakrishnarajan et al., 2007] Balakrishnarajan, M. M., Pancharatna, P. D., and Hoffmann, R. (2007). Structure and bonding in boron carbide : The invincibility of imperfections. *New Journal of Chemistry*, 31(4) :473–485.

- [Bao et al., 2013] Bao, R., Yi, J.-H., Peng, Y.-D., and ze Zhang, H. (2013). Effects of microwave sintering temperature and soaking time on microstructure of WC-8Co. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(2) :372 – 376.
- [Beauvy, 1983] Beauvy, M. (1983). Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases. *Journal of the Less-Common Metals*, 90(2) :169–175.
- [Benesovsky, 1966] Benesovsky, F. (1966). Technischen chemie. *Ullmanns Encyklopedie*, 9 :122.
- [Beste and Jacobson, 2008] Beste, U. and Jacobson, S. (2008). A new view of the deterioration and wear of WC/Co cemented carbide rock drill buttons. *Wear*, 264(11-12) :1129 – 1141.
- [Beste et al., 2008] Beste, U., Jacobson, S., and Hogmark, S. (2008). Rock penetration into cemented carbide drill buttons during rock drilling. *Wear*, 264(11-12) :1142 – 1151.
- [Betteridge, 1982] Betteridge, W. (1982). Cobalt and its alloys. 24 :149 – 173.
- [Bhaumik et al., 1991] Bhaumik, S. K., Upadhyaya, G. S., and Vaidya, M. L. (1991). Properties and microstructure of WC-TiC-Co and WC-TiC-MO₂C-Co(Ni) cemented carbides. *Materials Science and Technology*, 7(8) :723–727.
- [Boch, 2001] Boch, P. (2001). *Propriétés et applications des céramiques*. Traité MIM, série Alliages métalliques. Hermès.
- [Bock et al., 1992] Bock, A., Schubert, W., and Lux, B. (1992). Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides. *Powder Metallurgy International*, 24 :20 – 26.
- [Bolognini et al., 2001] Bolognini, S., Mari, D., Viatte, T., and Benoit, W. (2001). Fracture toughness of coated ticn-wc-co cermets with graded composition. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 19 :285 – 292.
- [Bonache et al., 2010] Bonache, V., Rayón, E., Salvador, M., and Busquets, D. (2010). Nanoindentation study of WC-12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders : Evaluation of hardness and modulus on individual phases. *Materials Science and Engineering : A*, 527(12) :2935 – 2941.
- [Bonache et al., 2011] Bonache, V., Salvador, M., Busquets, D., Burguete, P., Martínez, E., Sapiña, F., and Sánchez, E. (2011). Synthesis and processing of nanocrystalline tungsten carbide : Towards cemented carbides with optimal mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(1) :78 – 84.
- [Bothara, 2007] Bothara, M. (2007). *Sintering of nanocrystalline silicon carbide in plasma pressure compaction system*. PhD thesis, Thèse de doctorat de l'Université de l'Oregon.
- [Bounhoure et al., 2014] Bounhoure, V., Lay, S., Charlot, F., Antoni-Zdziobek, A., Pauty, E., and Missiaen, J. (2014). Effect of C content on the microstructure evolution during early solid state sintering of WC-Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 44 :27 – 34.
- [Breval et al., 2005] Breval, E., Cheng, J., Agrawal, D., Gigl, P., Dennis, M., Roy, R., and Papworth, A. (2005). Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites. *Materials Science & Engineering*, A391 :285 – 295.
- [Brookes, 2011] Brookes, K. (2011). What's new in chinese tungsten. *Metal Powder Report*, 66(6) :22 – 30.
- [Buhsmer and Crayton, 1971] Buhsmer, C. and Crayton, P. (1971). Carbon self-diffusion in tungsten carbide. *Journal of Materials Science*, 6 :981 – 988.
- [Butler et al., 2007] Butler, B. G., Lu, J., Fang, Z. Z., and Rajamani, R. K. (2007). Production of nanometric tungsten carbide powders by planetary milling. *International journal of powder metallurgy*, 43(1) :35 – 43.
- [Bykov et al., 2001] Bykov, Y., Egorov, S., Ereemeev, A., Rybakov, K., Semenov, V., Sorokin, A., and Gusev, S. (2001). Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes. *Journal of Materials Science*, 26(1) :131 – 136.

- [Cha et al., 2003] Cha, S., Hong, S., and Kim, B. (2003). Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. *Materials Science and Engineering A*, A351(1-2) :31 – 38.
- [Cha et al., 2001] Cha, S. I., Hong, S. H., Ha, G. H., and Kim, B. K. (2001). Mechanical properties of WC-10Co cemented carbides sintered from nanocrystalline spray conversion processed powders. *International journal of refractory metals & hard materials*, 19(4 - 6) :397 – 403.
- [Chabretou et al., 2003] Chabretou, V., Allibert, C., and Missiaen, J. (2003). Quantitative analysis of the effect of the binder phase composition on grain growth in WC-Co sintered materials. *Journal of Materials Science*, 38 :2581 – 2590.
- [Cheng et al., 2012] Cheng, X., Zhou, J., Xiong, X., Du, Y., and Jiang, C. (2012). First-principles thermal equation of state of tungsten carbide. *Computational Materials Science*, 59 :41–47.
- [Cherif et al., 2010] Cherif, A., Pyoun, Y., and Scholtes, B. (2010). Effects of ultrasonic nanocrystal surface modification (UNSM) on residual stress state and fatigue strength of aisi 304. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19(2) :282–286.
- [Chermant et al., 1977] Chermant, J., Coster, M., Deschanvres, A., and lost, A. (1977). Etude de la cinétique de croissance de systèmes carbure-métal. *Journal of the Less-Common Metals*, 52 :177 – 196.
- [Chermant et al., 1973] Chermant, J., Deschanvres, A., Hautier, G., lost, A., and Manier, G. (1973). Etude de la variation de la dureté sous charge réduite de composites « carbure-métal » en fonction de la composition. *Physica Status Solidi*, 15 :K149 – K152.
- [Chermant and Osterstock, 1976] Chermant, J. and Osterstock, F. (1976). Fracture toughness and fracture of WC-Co composite. *Journal of materials science*, 11 :1939 – 1951.
- [Choudhary and Bellare, 2000] Choudhary, D. and Bellare, J. (2000). Manufacture of gem quality diamonds : a review. *Ceramics International*, 26(1) :73 – 85.
- [Chouquet, 2008] Chouquet, C. (2008). *Elaboration et caractérisation des revêtements type Diamond-Like Carbon déposés par procédé chimique en phase vapeur assisté par un plasma basse fréquence*. PhD thesis, Thèse de doctorat - Institut national polytechnique de Lorraine - Ecole des Mines de Nancy.
- [Christensen et al., 2007] Christensen, M., Wahnström, G., Lay, S., and Allibert, C. (2007). Morphology of WC grains in WC-Co alloys : theoretical determination of grain shape. *Acta Materialia*, 55 :1515 – 1521.
- [Christensen and Wahnstrom, 2004] Christensen, M. and Wahnstrom, G. (2004). Effects of cobalt intergranular segregation on interface energetics in WC-Co. *Acta Materialia*, 52 :2199 – 2207.
- [Clarke and Phillpot, 2005] Clarke, D. R. and Phillpot, S. R. (2005). Thermal barrier coating materials. *Materials Today*, 8(6) :22 – 29.
- [Coats and Krawitz, 2003] Coats, D. and Krawitz, A. (2003). Effect of particle size on thermal residual stress in WC-Co composites. *Materials Science and Engineering : A*, 359(1-2) :338 – 342.
- [Cook and Pharr, 1990] Cook, R. and Pharr, G. (1990). Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 73 :787 – 817.
- [Correa et al., 2010] Correa, E., Santos, J., and Klein, A. (2010). Microstructure and mechanical properties of WC NiSi based cemented carbides developed by powder metallurgy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(5) :572 – 575.
- [Coster and Deschanvres, 1969] Coster, M. and Deschanvres, A. (1969). Resultats experimentaux sur la cinetique de croissance de cristaux de carbure de tungstene en presence de cobalt. *CR Acad Sci Paris*, 296 :221 – 223.
- [da Costa et al., 2008] da Costa, F., de Medeiros, F., da Silva, A., Gomes, U., Filgueira, M., and de Souza, C. (2008). Structure and hardness of a hard metal alloy prepared with a WC powder synthesized at low temperature. *Materials Science and Engineering : A*, 485(1-2) :638 – 642.

- [Dai-hong et al., 2011] Dai-hong, X., Fu-qin, Z., and Wei-hong, L. (2011). Fabrication and characterization of ultrafine WC-8Co-xCeB₆ cemented carbides. *Ceramics International*, 37(7) :2795 – 2801.
- [Dawihl and Frisch, 1964] Dawihl, W. and Frisch, B. (1964). The mechanical characteristics of the cobalt phase in tungsten carbide-cobalt hard metals. *Cobalt*, 22 :22 – 30.
- [Delanoë and Lay, 2009a] Delanoë, A. and Lay, S. (2009a). Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering : Cumulated effect of the Cr addition and of the C content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2) :189 – 197.
- [Delanoë and Lay, 2009b] Delanoë, A. and Lay, S. (2009b). Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering : Effect of C content. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(1) :140 – 148.
- [Demirskyi et al., 2011] Demirskyi, D., Ragulya, A., and Agrawal, D. (2011). Initial stage sintering of binderless tungsten carbide powder under microwave radiation. *Ceramics International*, 37(2) :505 – 512.
- [Denape, 1996] Denape, J. (1996). Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques. *Techniques de l'Ingénieur*, page A2010.
- [Deng et al., 2012] Deng, J., Wu, S., Sun, P., Zheng, R., Zhao, Y., and an Cheng, G. (2012). H plasma processing triggered phase transformation from DLC to diamond nano-particles. *Diamond and Related Materials*, 25 :45 – 49.
- [Deshmukh and Gurland, 1982] Deshmukh, R. and Gurland, J. (1982). Orientation of contiguous tungsten carbide crystals in sintered WC-Co as determined from slip line traces. *Metallography*, 15 :383 – 390.
- [Doi et al., 1969] Doi, H., Fujiwara, Y., and Miyake, K. (1969). Mechanism of plastic deformation and dislocation damping of cemented carbides. *Transactions of the AIME*, 245 :1457 – 1470.
- [Douzet, 1990] Douzet, J.-L. (1990). Abrasifs. *Techniques de l'ingénieur Procédés d'usinage*, page B7050.
- [Dubensky and Nilsson, 1996] Dubensky, E. and Nilsson, R. (1996). Dense fine grained monotungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof. US patent 5773735.
- [Dupeux, 2004] Dupeux, M. (2004). *Aide mémoire Science des Matériaux*. Dunod. 265.
- [Duszová et al., 2013] Duszová, A., Halgas, R., Blanda, M., Hvizdos, P., Lofaj, F., Dusza, J., and Morgiel, J. (2013). Nanoindentation of WC-Co hardmetals. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(12) :2227 – 2232. Nanoceramics and Ceramic-based Nanocomposites.
- [Ekbom and Amundin, 1981] Ekbom, L. B. and Amundin, C. O. (1981). Microstructural evaluations of sintered boron carbides with different compositions. *Science of Ceramics*, 11 :237–243.
- [El-Eskandarany et al., 2000] El-Eskandarany, M., Mahday, A. A., Ahmed, H., and Amer, A. (2000). Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co powders and subsequent consolidations. *Journal of Alloys and Compounds*, 312(1-2) :315 – 325.
- [Engqvist and Axén, 1999] Engqvist, H. and Axén, N. (1999). Abrasion of cemented carbides by small grits. *Tribology International*, 32(9) :527 – 534.
- [Engqvist et al., 2002] Engqvist, H., Jacobson, S., and Axén, N. (2002). A model for the hardness of cemented carbides. *Wear*, 252 :384 – 393.
- [Eriksson et al., 2013] Eriksson, M., Radwan, M., and Shen, Z. (2013). Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36 :31 – 37.
- [Ettmayer et al., 1995] Ettmayer, P., Kolaska, H., Lengauer, W., and Dreyer, K. (1995). Ti(C,N) cermets - metallurgy and properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13 :343–351.
- [Evans and Charles, 1976] Evans, A. and Charles, E. (1976). Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, 59 :371 – 372.

- [Evans and Wilshaw, 1976] Evans, A. and Wilshaw, T. (1976). Quasi-static solid particle damage in brittle solids - i. observations, analysis and implications. *Acta Metallurgica*, 24 :939 – 956.
- [Exner, 1969] Exner, H. (1969). The influence of sample preparation on palmqvists method for toughness testing of cemented carbides. *Transactions AIME*, 245 :677 – 683.
- [Exner, 1970] Exner, H. (1970). Method and significance of particle and grain size control in cemented carbide technology. *Powder Metallurgy*, 13 :429 – 448.
- [Exner, 1979] Exner, H. (1979). Physical and chemical nature of cemented carbides. *International Metals Reviews*, 24 :149 – 173.
- [Exner, 1983] Exner, H. (1983). Qualitative and quantitative interpretation of microstructures in cemented carbides. In R.K. Viswanadham, D. R. and Gurland, J., editors, *Proceedings of the International Conference on the Science of Hard Materials*, pages 233 – 262, Jackson, Wyoming. Plenum Press, New York and London.
- [Exner and Fischmeister, 1966] Exner, H. and Fischmeister, H. (1966). Gefügevergrößerung in zwei-phasigen legierungen. *Zeitschrift für Metallkunde*, 5 :187 – 193.
- [Exner and Gurland, 1970] Exner, H. and Gurland, J. (1970). Review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys. *Powder Metallurgy*, 13 :13 – 31.
- [Exner et al., 1978] Exner, H., Walter, A., Walter, P., and Petzow, G. (1978). Effect of tungsten carbide starting powder on sintered tungsten carbide-cobalt hard metals. *Metall*, 32 :443 – 448.
- [Fanchini et al., 2006] Fanchini, G., McCauley, J. W., and Chhowalla, M. (2006). Behavior of disordered boron carbide under stress. *Physical Review Letters*, 97(3) :035502.
- [Fang and Eason, 1993] Fang, Z. and Eason, J. (1993). Nondestructive evaluation of WC-Co composites using magnetic properties. *International Journal of Powder Metallurgy*, 29 :259 – 265.
- [Fang et al., 2005] Fang, Z., Maheshwari, P., Wang, X., Sohn, H., Griffo, A., and Riley, R. (2005). An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC-Co powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23(4-6) :249 – 257.
- [Faria et al., 2005] Faria, R. T., Rodrigues, M. F., de Andrade Esquef, I., Vargas, H., and Filgueira, M. (2005). On the thermal characterization of a HPHT sintered WC-15% wt Co hardmetal alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23(2) :115 – 118.
- [Farooq and Klement, 2004] Farooq, M. and Klement, U. (2004). EBSD characterization of carbide-carbide boundaries in WC-Co composites. *Journal of Microscopy*, 213 :306 – 312.
- [Faure, 2010] Faure, C. (2010). *Nouveaux revêtements multicouches diamantés nanograins sur cermet WC-Co. Etude des phénomènes microstructuraux intervenant aux interfaces lors de l'élaboration*. PhD thesis, Université Bordeaux 1.
- [Favrot, 1995] Favrot, N. (1995). *Etude des différentes étapes de l'élaboration de structures graduelles en WC-Co : compactage à froid, frittage, homogénéisation*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Felten et al., 2008] Felten, F., Schneider, G. A., and Sadowski, T. (2008). Estimation of r-curve in WC/Co cermet by CT test. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(1) :55 – 60.
- [Fischmeister, 1983] Fischmeister, H. (1983). Development and present; status of the science and technology of hard materials. In *Science of Hard Materials*, pages 1–42. Plenum Press.
- [français des matières premières minérales primaires et secondaires non énergétiques, 2012] français des matières premières minérales primaires et secondaires non énergétiques, O. (2012). Bulletin d'information de l'observatoire français des matières premières minérales primaires et secondaires non-énergétiques "le tungstène". online. <http://www.mineralinfo.fr/actualites.html>.
- [François, 2005] François, D. (2005). Essais mécaniques des métaux essais de dureté. *Techniques de l'ingénieur*, m4160.
- [Friederich, 1983] Friederich, K. (1983). Cobalt enrichment at tungsten carbide grain-boundaries in hardmetals. *Met. Sci.*, 17 :456 – 458.

- [Fukunaga et al., 2011] Fukunaga, O., Takeuchi, S., and Taniguchi, T. (2011). High-pressure synthesis of cubic BN using Fe-Mo-Al and Co-Mo-Al alloy solvents. *Diamond and Related Materials*, 20(5-6) :752–755.
- [Gale and Totemeier, 2003] Gale, W. F. and Totemeier, T. C., editors (2003). *Smithells Metals Reference Book*.
- [Gant and Gee, 2006] Gant, A. and Gee, M. (2006). Abrasion of tungsten carbide hardmetals using hard counterfaces. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(1-2) :189 – 198.
- [Gee and Nimishakavi, 2011] Gee, M. and Nimishakavi, L. (2011). Model single point abrasion experiments on WC/Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(1) :1 – 9.
- [Gee et al., 2005] Gee, M., Phatak, C., and Darling, R. (2005). Determination of wear mechanisms by stepwise erosion and stereological analysis. *Wear*, 258 :412 – 425.
- [Gee et al., 2007] Gee, M. G., Gant, A., and Roebuck, B. (2007). Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals. *Wear*, 263(1-6 SPEC. ISS.) :137–148.
- [Genga et al., 2013] Genga, R., Cornish, L., and Akdogan, G. (2013). Effect of Mo₂C additions on the properties of SPS manufactured WC-TiC-Ni cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41 :12 – 21.
- [German, 1985] German, R. (1985). *Liquid phase sintering*. Plenum Press, New York.
- [German et al., 1954] German, R., Suri, P., and Park, S. (1954). A study of the effect of carbon content on the structure and properties of sintered WC-Co alloys. *Journal of Metals*, pages 285–290.
- [German et al., 2009] German, R., Suri, P., and Park, S. (2009). Review : liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, 44(1) :1–39.
- [Giamei et al., 1968a] Giamei, A., Burma, J., and Freise, E. (1968a). Le rôle de la transformation allotropique dans les alliages de cobalt - 1ère partie. *Cobalt*, 39 :88 – 96.
- [Giamei et al., 1968b] Giamei, A., Burma, J., Rabin, S., Cheng, M., and Freise, E. (1968b). Le rôle de la transformation allotropique dans les alliages de cobalt - 2ère partie. *Cobalt*, 40 :140 – 155.
- [Gieske et al., 1991] Gieske, J. H., Aselage, T. L., and Emin, D. (1991). Elastic properties of boron carbides. *Boron-Rich Solids*, 231 :376–379.
- [Gille et al., 2000] Gille, G., Bredthauer, J., Gries, B., Mende, B., and Heinrich, W. (2000). Advanced and new grades of WC and binder powder - their properties and application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 18(2-3) :87 – 102.
- [Gosset and Colin, 1991] Gosset, D. and Colin, M. (1991). Boron carbides of various compositions : An improved method for X-ray characterization. *Journal of Nuclear Materials*, 183 :161–173.
- [Gourbeyre, 2000] Gourbeyre, C. (2000). *Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC sur Si pour applications aux microsystèmes en environnements sévères*. PhD thesis, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon.
- [Grathwohl and Warren, 1974] Grathwohl, G. and Warren, R. (1974). Effect of Co content on the microstructure of liquid-phase-sintered TaC-Co alloys. *Materials Science & Engineering*, 14 :55 – 65.
- [Greenwood et al., 1982] Greenwood, R., Loretto, M., and Smallman, R. (1982). The defect structure of tungsten carbide in deformed tungsten carbide-cobalt composites. *Acta Metallurgica*, 30 :1193 – 1196.
- [Grewe, 1973] Grewe, H. (1973). Einige Überlegungen zum wachstum der gefügekomponten in einer hartmetall-legierung mit 11% Co. *DEW-Technische Berichte*, 13 :35.
- [Gu and Meiners, 2010] Gu, D. and Meiners, W. (2010). Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by selective laser melting. *Materials Science and Engineering : A*, 527(29-30) :7585 – 7592.

- [Guo et al., 2006] Guo, X. J., He, J. L., Liu, Z. Y., Tian, Y. J., Sun, J., and Wang, H. T. (2006). Bond ionicities and hardness of B13C2-like structured ByX crystals (X=C, N,O,P,As). *Physical Review B*, 73 :104115.
- [Gurland, 1959] Gurland, J. (1959). Observations on the structure and sintering mechanism of cemented carbides. *Transactions AIME*, 215 :601 – 608.
- [Gurland, 1988] Gurland, J. (1988). New scientific approaches to development of tool materials. *International Materials Reviews*, 33(1) :151 – 166.
- [Gurland and Norton, 1952] Gurland, J. and Norton, J. (1952). Role of the binder phase in cemented tungsten carbide-cobalt alloys. *Transactions AIME*, 194 :1051 – 1056.
- [Hagege et al., 1980] Hagege, S., Nonet, G., and Delavignette, P. (1980). *Physica Status Solidi*, 62 :97 – 107.
- [Han et al.,] Han, X., Sacks, N., Milman, Y., and Luyckx, S. On plastic deformation mechanisms of WC-15 wt% Co alloys at 1000 °C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.
- [Haubner et al., 2002] Haubner, R., Köpf, A., and Lux, B. (2002). Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with boron or sulfur compounds. *Diamond and Related Materials*, 11(3-6) :555 – 561.
- [Heine et al., 1991] Heine, V., Cheng, C., and Needs, R. (1991). The preference of silicon carbide for growth in the metastable cubic form. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10) :2630 – 2633.
- [Hellsing and Andren, 1986] Hellsing, M. and Andren, H. (1986). Determination of the binder phase composition in WC-Co cemented carbides. In *Science of Hard Materials*, pages 310–320. Institute of Physics Conference Series, Adam Hilger.
- [Henjered et al., 1986a] Henjered, A., Hellsing, M., Andren, H., and Norden, H. (1986a). The presence of cobalt at WC/WC interfaces. In *Science of Hard Materials*, pages 303–309. Institute of Physics Conference Series, Adam Hilger.
- [Henjered et al., 1986b] Henjered, A., Hellsing, M., Andren, H., and Norden, H. (1986b). Quantitative microanalysis of carbide/carbide interfaces in WC-Co base cemented carbides. *Materials Science and Technology*, 2 :847 – 855.
- [Hess and Barrett, 1952] Hess, J. and Barrett, C. (1952). Transformation in cobalt nickel alloys. *Transactions AIME*, 194 :645– 647.
- [Hinnuber and Rudiger, 1963] Hinnuber, H. and Rudiger, O. (1963). *Cobalt*, 19 :1.
- [Ho-Yi and Jinghui, 1988] Ho-Yi, L. and Jinghui, Y. (1988). Modern developments in powder metallurgy. *Metal Powder Industries Federation*, 19 :25.
- [Hoffman and Mohs, 1974] Hoffman, A. and Mohs, R. (1974). Investigations of equilibrium in cobalt rich part of system Co-W-C at 1250 °C. *Metall*, 28 :661 – 666.
- [Hojo et al., 1978] Hojo, J., Oku, T., and Kato, A. (1978). Tungsten carbide powders produced by the vapor phase reaction of the WCl6-CH4-H2 system. *Journal of the Less Common Metals*, 59(1) :85 – 95.
- [Holleck and Schier, 1995] Holleck, H. and Schier, V. (1995). Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*, 76-77 :328 – 336.
- [Hulyal and Upadhyaya, 1991] Hulyal, R. and Upadhyaya, G. (1991). Sintering of WC-10 Co hard metals containing vanadium carbonitride and rhenium – part II : Rhenium addition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 10(1) :9 – 13.
- [Jacob and Moller, 1993] Jacob, W. and Moller, W. (1993). On the structure of thin hydrocarbon films. *Applied Physics Letters*, 63(13) :1771–1773.
- [Jansson and Qvick, 2005] Jansson, B. and Qvick, J. (2005). Proceedings of the 16th international plansee seminar. volume 2, pages 1197 – 1206.
- [Jayaram, 1987] Jayaram, V. (1987). Plastic incompatibility and crack nucleation during deformation on four independent slip systems in tungsten carbide-cobalt. *Acta Metallurgica*, 135 :1307 – 1315.

- [Jayaram and Sinclair, 1983] Jayaram, V. and Sinclair, R. (1983). Detection of thin intergranular cobalt layers in WC-Co composites by lattice imaging. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 :C137 – C139.
- [Jia and Fischer, 1996] Jia, K. and Fischer, T. (1996). Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides. *Wear*, 200(1-2) :206 – 214.
- [Jin et al., 2013] Jin, Y., Huang, B., Liu, C., and Fu, Q. (2013). Phase evolution in the synthesis of WC-Co-Cr₃C₂-VC nanocomposite powders from precursors. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41 :169 – 173.
- [Kelly, 1966] Kelly, A. (1966). *Strong Solids*. Clarendon Press.
- [Kim and Kim, 2004] Kim, J. and Kim, B. (2004). Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process. *Scripta Materialia*, 50(7) :969 – 972.
- [Kim et al., 2003] Kim, S., Han, S.-H., Park, J.-K., and Kim, H.-E. (2003). Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering. *Scripta Materialia*, 48(5) :635 – 639.
- [Kinoshita et al., 1999] Kinoshita, S., Kitamura, K., and Kobayashi, M. (1999). Plate-crystalline tungsten carbide-containing hard alloy, composition for forming plate-crystalline tungsten carbide and process for preparing said hard alloy. US Patent 5993506.
- [Kinoshita et al., 2000] Kinoshita, S., Saito, T., Kobayashi, M., and Hayashi, K. (2000). Microstructure and mechanical properties of new WC-Co base cemented carbide having highly oriented plate-like triangular prismatic wc grains. *Funtai Oyobi Fumatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 47(5) :526–533. Cited By (since 1996) :11.
- [Kisly et al., 1988] Kisly, P. S., Kuzenkova, M. A., Bodnaruk, N. I., and Grabchuk, B. L. (1988). Karbid bora (boron carbide). page 216.
- [Kitamura et al., 2001] Kitamura, K., Kobayashi, M., and Hayashi, K. (2001). Microstructural development and properties of new WC-Co base hardmetal prepared from Co_xW_yC_z+C instead of WC. *Funtai Oyobi Fumatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 48(7) :621–628.
- [Konovalikhin and Ponomarev, 2009] Konovalikhin, S. and Ponomarev, V. I. (2009). Carbon in boron carbide : The crystal structure of B₁₁.4C_{3.6}. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(2) :197–203.
- [Konyashin et al., 2009] Konyashin, I., Hlawatschek, S., Ries, B., Lachmann, F., Dorn, F., Sologubenko, A., and Weirich, T. (2009). On the mechanism of WC coarsening in WC-Co hardmetals with various carbon contents. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2) :234 – 243.
- [Krakhmalev, 2008] Krakhmalev, P. (2008). On the abrasion of ultrafine WC-Co hardmetals by small SiC abrasive. *Tribology Letters*, 30(1) :35–39.
- [Krakhmalev et al., 2007] Krakhmalev, P., Sukumaran, J., and Gård, A. (2007). How hardmetals react to wear : Nano is not always the best. *Metal Powder Report*, 62(2) :30 – 35.
- [Krawitz et al., 2010] Krawitz, A., Drake, E., and Clausen, B. (2010). The role of residual stress in the tension and compression response of WC-Ni. *Materials Science and Engineering : A*, 527(15) :3595 – 3601.
- [Kubelka et al., 1994] Kubelka, S., Haubner, R., Lux, B., Steiner, R., Stinger, G., and Grasserbauer, M. (1994). Influences of WC-Co hard metal substrate pre-treatments with boron and silicon on low pressure diamond deposition. *Diamond and Related Materials*, 3(11-12) :1360 – 1369.
- [Kumar et al., 2011] Kumar, A., Singh, K., and Pandey, O. (2011). Direct conversion of wolframite ore to tungsten carbide nano particles. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(4) :555 – 558.
- [Kumar et al., 2006] Kumar, V., Fang, Z., Wright, S., and Nowell, M. (2006). An analysis of grain boundaries and grain growth in cemented tungsten carbide using orientation imaging microscopy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(3) :599–607.

- [Kwei and Morosin, 1996] Kwei, G. H. and Morosin, B. (1996). Structures of the boron-rich carbides from neutron powder diffraction : Implications for the nature of the inter-icosahedral chains. *Journal of Physical Chemistry*, 100 :8031 – 8039.
- [Lardner and Milner, 1973] Lardner, E. and Milner, D. (1973). *Powder Metallurgy*, 16 :107 – 111.
- [Lay et al., 2008] Lay, S., Allibert, C., Christensen, M., and Wahnström, G. (2008). Morphology of WC grains in WC-Co alloys. *Materials Science & Engineering*, A486(1-2) :253 – 261.
- [Lay et al., 2006] Lay, S., Loubradou, M., and Schubert, W. (2006). Structural analysis on planar defects formed in WC platelets in Ti-doped WC-Co. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10) :3229–3234. Cited By (since 1996) :7.
- [Lazzari et al., 1999] Lazzari, R., Vast, N., Besson, J. M., Baroni, S., and Corso, A. D. (1999). Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B₄C boron carbide. *Phys. Rev. Lett.*, 83(16) :3230–3233.
- [Lea and Roebuck, 1981] Lea, C. and Roebuck, B. (1981). Fracture topography of WC-Co hardmetals. *Metal Science*, 15 :262 – 266.
- [Lee and Kang, 2006] Lee, G.-H. and Kang, S. (2006). Sintering of nano-sized WC-Co powders produced by a gas reduction-carburization process. *Journal of Alloys and Compounds*, 419(1-2) :281 – 289.
- [Lee and Gurland, 1978] Lee, H. and Gurland, J. (1978). Hardness and deformation of cemented tungsten carbide". *Materials Science and Engineering*, 33 :125 – 133.
- [Lee et al., 1980] Lee, J., Jaffrey, D., and Browne, J. (1980). *Powder Metallurgy*, 23 :57 – 64.
- [Lee et al., 1992] Lee, S. B., Bylander, D. M., and Kleinman, L. (1992). Elastic moduli of B-12 and its compounds. *Physical Review B*, 45(7) :3245–3247.
- [Liang et al., 2005] Liang, Z., Jia, X., Zang, C., Zhu, P., Ma, H., and Ren, G. (2005). The influences of n and h on diamond synthesized with Ni-Mn-Co catalyst by HPHT. *Diamond and Related Materials*, 14(2) :243 – 247.
- [Lide, 2009] Lide, D. R. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 90e éd. edition. 2804 p.
- [Lin et al., 2013a] Lin, I.-C., Lin, C.-J., and Tuan, W.-H. (2013a). Diffusion coefficient of carbon in Fe-Ni alloy during synthesis of diamond under high temperature and high pressure. *Ceramics International*, 39 :8861–8864.
- [Lin et al., 2013b] Lin, N., He, Y., Wu, C., and Jiang, Y. (2013b). Influence of copper content on the microstructure and hardness of copper-doped tungsten carbide-cobalt bulk at the elevated temperature. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 38 :140 – 143.
- [Lisovsky, 1987] Lisovsky, A. (1987). On the imbibition of metal melts by sintered carbides. *Powder Metallurgy International*, 19 :18 – 21.
- [Lisovsky, 2003] Lisovsky, A. (2003). Some speculations on an increase of WC-Co cemented carbide service life under dynamic loads. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 21(1-2) :63 – 67.
- [Liu et al., 2006] Liu, S., Huang, Z.-L., Liu, G., and Yang, G.-B. (2006). Preparing nano-crystalline rare earth doped WC/Co powder by high energy ball milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(6) :461 – 464.
- [Liu et al., 1998] Liu, W., Lu, M., Goto, S., and Aso, S. (1998). Effect of thermomechanical circulation in short-time on cobalt binder phase in WC-20 wt%Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 16(2) :99 – 106.
- [Liu et al., 2011] Liu, X., Ma, H., Zhang, Z., Zhao, M., Guo, W., Hu, M., Huang, G., Li, Y., and Jia, X. (2011). Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe-Ni-C and Fe-C systems. *Diamond and Related Materials*, 20(4) :468 – 474.
- [Liu et al., 2008] Liu, X., Song, X., Zhang, J., and Zhao, S. (2008). Temperature distribution and neck formation of WC-Co combined particles during spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, A488 :1 – 7.

- [Love et al., 2010] Love, A., Luyckx, S., and Sacks, N. (2010). Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC-Co alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2) :465 – 468.
- [Lu, 2006a] Lu, J. (2006a). Traitements de surface mécaniques effets sur les matériaux. *Techniques de l'ingénieur M1191*. fre.
- [Lu, 2006b] Lu, J. (2006b). *Traitements des métaux*, volume base documentaire tiamd. Editions T.I. fre.
- [Luyckx, 1968] Luyckx, S. (1968). Microscopic aspects of fracture in WC-Co alloys. *Acta Metallurgica*, 16 :535 – 544.
- [Luyckx and Love, 2006] Luyckx, S. and Love, A. (2006). The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC-Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(1-2) :75 – 79.
- [Luyckx et al., 2007] Luyckx, S., Sacks, N., and Love, A. (2007). Increasing the abrasion resistance without decreasing the toughness of WC-Co of a wide range of compositions and grain sizes. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(1) :57 – 61.
- [Mahmoodan et al., 2011] Mahmoodan, M., Aliakbarzadeh, H., and Gholamipour, R. (2011). Sintering of WC-10%Co nano powders containing TaC and VC grain growth inhibitors. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(5) :1080 – 1084.
- [Majumdar and Krawitz, 1990] Majumdar, S. and Krawitz, A. (1990). Residual thermal stresses and strains in a WC-base cemented carbide composite. *Materials Science and Engineering : A*, 123(2) :L1 – L3.
- [Manghnani et al., 2000] Manghnani, M. H., Wang, Y., Li, F., Zinin, P., and Rafaniello, W. (2000). Elastic and vibrational properties of B₄C to 21 GPa. *Science and Technology of High Pressure*, pages 945–948.
- [Manlang et al., 1983] Manlang, L., Xiaoying, H., Shitian, D., Daqin, S., Yumei, C., and Zhenmei, Y. (1983). Diffraction-contrast study of microstructure and deformation process of WC-Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, pages 129 – 132.
- [Mari and Gonseth, 1993] Mari, D. and Gonseth, D. (1993). A new look at carbide tool life. *Wear*, 165 :9–17.
- [Mari et al., 1996] Mari, D., Krawitz, A., Richardson, J., and Benoit, W. (1996). Residual stress in WC-Co measured by neutron diffraction. *Materials Science and Engineering : A*, 209(1-2) :197 – 205.
- [Marinov, 1999] Marinov, V. (1999). The tool chip contact length on orthogonal metal cutting. *5th International Conference on Advanced Engineering materials and Technology*, pages 149–155.
- [Marshall and Kusoffsky, 2013] Marshall, J. M. and Kusoffsky, A. (2013). Binder phase structure in fine and coarse WC-Co hard metals with Cr and V carbide additions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 40 :27–35.
- [Massalski, 1990] Massalski, T. B. (1990). Binary alloy phase diagrams. Vol. 1 Alloys, Vol. 2 Phase Diagrams.
- [Matar, 2009] Matar, S. (2009). Matériaux ultra-durs concepts et modélisations. *Techniques de l'ingénieur AF6630*. fre.
- [McClellan et al., 2001] McClellan, K. J., Chu, F., Roper, J. M., and Shindo, I. (2001). Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide. *Journal of Materials Science*, 36(14) :3403–3407.
- [McHugh and Riedel, 1997] McHugh, P. and Riedel, H. (1997). A liquid phase sintering model : Application to Si₃N₄ and WC-Co. *Acta Materialia*, 45(7) :2995 – 3003.
- [Meredith and Milner, 1976] Meredith, B. and Milner, D. R. (1976). Densification mechanisms in the tungsten carbide-cobalt system. *Powder Metallurgy*, 19(1) :38–45.
- [Meyer, 2013] Meyer, R. (2013). *Mise en forme des métaux et fonderie*. Editions T.I. fre.

- [Milman et al., 2002] Milman, Y., Luyckx, S., Goncharuck, V., and Northrop, J. (2002). Results from bending tests on submicron and micron WC-Co grades at elevated temperatures. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20 :71–79.
- [Milman et al., 1999] Milman, Y., Luyckx, S., and Northrop, I. (1999). Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC-Co alloys. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 17 :39 – 44.
- [Mingard et al., 2013] Mingard, K., Jones, H., Gee, M., Roebuck, B., and Nunn, J. (2013). In situ observation of crack growth in a WC-Co hardmetal and characterisation of crack growth morphologies by EBSD. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36 :136 – 142.
- [Mingard et al., 2011] Mingard, K. P., Roebuck, B., Marshall, J., and Sweetman, G. (2011). Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals. *Acta Materialia*, 59(6) :2277–2290. Cited By (since 1996) :5.
- [Moinard and Rigollet, 2011] Moinard, D. and Rigollet, C. (2011). Procédés de frittage PIM. *Techniques de l'ingénieur M3320*. fre.
- [Mordyuk and Prokopenko, 2007] Mordyuk, B. N. and Prokopenko, G. I. (2007). Ultrasonic impact peening for the surface properties management. *Journal of Sound and Vibration*, 308(3-5) :855 – 866.
- [Morosin et al., 1995] Morosin, B., Kwei, G. H., Lawson, A. C., Aselage, T. L., and Emin, D. (1995). Neutron powder diffraction refinement of boron carbides. nature of intericosahedral chains. *Journal of Alloys and Compounds*, 226(1-2) :121 – 125.
- [Morton et al., 2005] Morton, C., Wills, D., and Stjernberg, K. (2005). The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC-Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23(4-6) :287 – 293.
- [Mukhopadhyay and Basu, 2011] Mukhopadhyay, A. and Basu, B. (2011). Recent developments on WC-based bulk composites. *Journal of Materials Science*, 46(3) :571–589.
- [Murthy, 1985] Murthy, S. R. (1985). Elastic properties of boron carbide. *Journal of Materials Science Letters*, 4(5) :603–605.
- [Ndlovu, 2009] Ndlovu, S. (2009). *The Wear Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from the Nanoscale up to the Macroscopic Scale*. PhD thesis, Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Grades.
- [Neckel, 1990] Neckel, A. (1990). Electronic structure of stoichiometric and non stoichiometric titanium carbides and nitrides. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*, 185 :485 – 512.
- [Nelmes et al., 1995] Nelmes, R. J., Loveday, J. S., Wilson, R. M., Marshall, W. G., Besson, J. M., Klotz, S., Hamel, G., Aselage, T. L., and Hull, S. (1995). Observation of inverted-molecular compression in boron carbide. *Physical Review Letters*, 74(12) :2268–2271.
- [Nelson and Milner, 1972] Nelson, R. and Milner, D. (1972). *Powder Metallurgy*, 15 :346 – 363.
- [Okamoto et al., 2005] Okamoto, S., Nakazono, Y., Otsuka, K., Shimoitani, Y., and Takada, J. (2005). Mechanical properties of WC/Co cemented carbide with larger WC grain size. *Materials Characterization*, 55 :281 – 287.
- [Olson and Makhlof, 2001] Olson, J. and Makhlof, M. (2001). Grain growth at the free surface of WC-Co materials. *Journal of Materials Science*, 36 :3027 – 3033.
- [Ostberg et al., 2006a] Ostberg, G., Buss, K., Christensen, M., Norgren, S., Andren, H., Mari, D., Wahnström, G., and Reineck, I. (2006a). Mechanisms of plastic deformation of WC-Co and Ti(C,N)-WC-Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24 :135–144.
- [Ostberg et al., 2006b] Ostberg, G., Farooq, M., Christensen, M., Andren, H., Klement, U., and Wahnström, G. (2006b). Effect of σ_2 grain boundaries on plastic deformation of WC-Co cemented carbides. *Materials Science and Engineering A*, 416 :119–125.

- [Paggett et al., 2006] Paggett, J., Krawitz, A., Drake, E., Bourke, M., Livescu, V., Claussen, B., and Brown, D. (2006). In situ loading response of WC-Ni : Origins of toughness. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(1-2) :122 – 128.
- [Pardoen, 1997] Pardoen, D. (1997). Etude de l'accommodation de la forme des particules solides en frittage en phase liquide et application au phénomène de migration de liquide dans les carbures cémentés WC-Co. Master's thesis, Université catholique de Louvain-la-Neuve.
- [Pastor, 1984] Pastor, H. (1984). Fabrication et propriétés d'utilisation des cermets carbure de tungstène-cobalt : prospective dans le domaine de la coupe. *Matériaux et techniques*, 72 :433 – 450.
- [Pastor, 1988] Pastor, H. (1988). Métallurgie du tungstène. *Techniques de l'ingénieur M2378*, (m2378). fre.
- [Paul and Khajepour, 2008] Paul, C. and Khajepour, A. (2008). Automated laser fabrication of cemented carbide components. *Optics & Laser Technology*, 40 :735–741.
- [Pellan et al., 2014] Pellan, M., Lay, S., J.-M., M., Norgren, S., Angseryd, J., Coronel, E., and Persson, T. (2014). Statistical analysis of Co and C content effects on microstructural parameters in cemented carbides. In *ICSHM10 Extended Abstracts*, pages 25–26.
- [Petersson and Ågren, 2005] Petersson, A. and Ågren, J. (2005). Rearrangement and pore size evolution during WC-Co sintering below the eutectic temperature. *Acta Materialia*, 53(6) :1673 – 1683.
- [Peyre et al., 1996] Peyre, P., Fabbro, R., Merrien, P., and Lieurade, H. (1996). Laser shock processing of aluminium alloys. application to high cycle fatigue behaviour. *Materials Science and Engineering : A*, 210(1-2) :102 – 113.
- [Pickens and Gurland, 1978] Pickens, J. and Gurland, J. (1978). The fracture toughness of WC-Co alloys measured on single-edge notched beam specimens precracked by electron discharge machining. *Materials Science and Engineering*, 33(1) :135 – 142.
- [Pignie et al., 2012] Pignie, C., Gee, M., Nunn, J., Jones, H., and Gant, A. (2012). Simulation of abrasion to WC/Co hardmetals using a micro-tribology test system. *Wear*, 302 :1050–1057.
- [Pirso et al., 2011] Pirso, J., Viljus, M., Letunovits, S., Juhani, K., and Joost, R. (2011). Three-body abrasive wear of cermets. *Wear*, 271(11-12) :2868 – 2878.
- [Ponton and Rawlings, 1989] Ponton, C. and Rawlings, R. (1989). Vickers indentation fracture toughness test, part1 : Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*, 5 :865 – 872.
- [Porat et al., 1996] Porat, R., Berger, S., and Rosen, A. (1996). Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides. *Nanostructured Materials*, 7(4) :429–436.
- [Poulachon, 2004] Poulachon, G. (2004). Usinabilité des matériaux difficiles application aux aciers durcis. *Techniques de l'ingénieur BM7048*. fre.
- [Prakash, 1993] Prakash, L. (1993). A review of the properties of tungsten carbide hardmetals with alternative binder systems. *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar*, 2 :80–109.
- [Quinto et al., 1983] Quinto, D., Wolfe, G., and Haller, M. (1983). Low z element analysis in hard materials. In *Science of Hard Materials*, pages 947–971. Plenum Press.
- [Rancic, 2012] Rancic, M. (2012). Communications personnelles.
- [Raynaud, 2007] Raynaud, C. (2007). Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC). *Techniques de l'ingénieur D3119*. fre.
- [Rödiger et al., 1998] Rödiger, K., Dreyer, K., Gerdes, T., and Willert-Porada, M. (1998). Microwave sintering of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 16(4-6) :409 – 416.
- [Reichel et al., 2010] Reichel, B., Wagner, K., Janisch, D., and Lengauer, W. (2010). Alloyed W-(Co,Ni,Fe)-C phases for reaction sintering of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(5) :638 – 645.

- [Ren et al., 2013] Ren, X., Miao, H., and Peng, Z. (2013). A review of cemented carbides for rock drilling : An old but still tough challenge in geo-engineering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 39 :61–77.
- [Rettenmayr et al., 1988a] Rettenmayr, M., Exner, H., and Moder, W. (1988a). *Materials science and technology*, 4 :984–990.
- [Rettenmayr et al., 1988b] Rettenmayr, M., Exner, H. E., and Mader, W. (1988b). Electron microscopy of binder phase deformation in WC-Co alloys. *Materials Science and Technology*, 4(11) :984–990.
- [Roebuck, 1995] Roebuck, B. (1995). Terminology, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 13 :265 – 279.
- [Roebuck, 1996] Roebuck, B. (1996). Magnetic moment (saturation) measurements on hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14 :419–424.
- [Roebuck, 2006] Roebuck, B. (2006). Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24 :101 – 108.
- [Roebuck, 2007] Roebuck, B. (2007). Advances in techniques for the measurement of hardmetal properties. In *PM Asia*.
- [Roebuck and Almond, 1988] Roebuck, B. and Almond, E. (1988). Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals. *International Materials Reviews*, 33 :90 – 112.
- [Roebuck et al., 1984] Roebuck, B., Almond, E. A., and Cottenden, A. M. (1984). The influence of composition, phase transformation and varying the relative F.C.C. and H.C.P. phase contents on the properties of dilute CoWC alloys. *Materials Science and Engineering*, 66(2) :179–194.
- [Roebuck et al., 2007] Roebuck, B., Gant, A. J., and Gee, M. G. (2007). Abrasion and toughness property maps for WC/Co hardmetals. *Powder Metallurgy*, 50(2) :111–114.
- [Roebuck et al., 2009] Roebuck, B., Gee, M., E.G., B., and Morrell, R. (2009). Measurement good practice guide no. 20 : Mechanical tests for hardmetals. Technical report, Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory.
- [Roebuck et al., 2012] Roebuck, B., Klose, P., and Mingard, K. (2012). Hardness of hexagonal tungsten carbide crystals as a function of orientation. *Acta Materialia*, 60(17) :6131 – 6143.
- [Ronkainen and Holmberg, 2008] Ronkainen, H. and Holmberg, K. (2008). Environmental and thermal effects on the tribological performance of dlc coatings. In Donnet, C. and Erdemir, A., editors, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, pages 155–200. Springer US.
- [Rowcliffe et al., 1988] Rowcliffe, D. J., Jayaram, V., Hibbs, M. K., and Sinclair, R. (1988). Compressive deformation and fracture in WC materials. *Materials Science and Engineering A*, 105-106, Part 2 :299 – 303.
- [Ryan et al., 1968] Ryan, C. E., Marshall, R. C., and Hawley, J. J. (1968). Anisotropy in single-crystal refractory compounds. *Proc. Int. Symp.13-15 June, 1967, Dayton OH*, pages 177–195.
- [Ryu et al., 2008] Ryu, T., Sohn, H. Y., Han, G., Kim, Y., Hwang, K. S., Mena, M., and Fang, Z. Z. (2008). Nanograined wc-co composite powders by chemical vapor synthesis. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39(1) :1–6.
- [Saal et al., 2007] Saal, E., Shang, S., and Liu, Z. (2007). The structural evolution of boron carbide via a initio calculations. *Applied Physics Letters*, 91(231915).
- [Saleh and Guigon, 2009] Saleh, K. and Guigon, P. (2009). Mise en œuvre des poudres - techniques de granulation humide et liants. *Techniques de l'ingénieur J2254*. fre.
- [Sarin, 1977] Sarin, V. (1977). Morphology of eta phase in cemented WC-Co alloys. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 10 :553 – 565.
- [Sarin and Johannesson, 1979] Sarin, V. and Johannesson, T. (1979). *Met. Sci.*, 5 :472 – 476.
- [Sarin and Johannesson, 1975] Sarin, V. K. and Johannesson, T. (1975). On the deformation of WC-Co cemented carbides. *Metal Science*, 9(1) :472 – 476.

- [Schaller et al., 1992] Schaller, R., Mari, D., Maamouri, M., and Ammam, J. (1992). Mechanical behaviour of WC-11wt%Co studied by bending tests, internal friction and electron microscopy. *Journal of Hard Materials*, 3 :351–362.
- [Schwenke and Sturdevant, 2006] Schwenke, G. and Sturdevant, J. (2006). Proceedings of the international conference on tungsten refractory & hardmetals vi.
- [Schwenke and Sturdevant, 2007] Schwenke, G. K. and Sturdevant, J. V. (2007). Magnetic saturation & coercivity measurements on chromium-doped cemented carbides. *International Journal of Powder Metallurgy*, 43(2) :21–31. Cited By (since 1996) :4.
- [Schwetz and Grellner, 1981] Schwetz, K. and Grellner, W. (1981). The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide. *J. Less Common Met.*, 82 :37 – 47.
- [Schwetz and Karduck, 1991] Schwetz, K. A. and Karduck, P. (1991). Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis. *Boron-Rich Solids*, Vol. 231 :405–413.
- [Sharma et al., 1980] Sharma, N., Ward, I., Fraser, H., and Williams, W. (1980). Stem analysis of grain boundaries in cemented carbides. *Journal of the American Ceramic Society*, 63 :194 – 196.
- [Shatov et al., 1998] Shatov, A., Firstov, S., and Shatova, I. (1998). The shape of WC crystals in cemented carbides. *Materials Science and Engineering : A*, 242(1-2) :7 – 14.
- [Shaw et al., 2012] Shaw, L. L., Luo, H., and Zhong, Y. (2012). WC-18wt.%Co with simultaneous improvements in hardness and toughness derived from nanocrystalline powder. *Materials Science and Engineering : A*, 537 :39 – 48.
- [Shedd, 2013] Shedd, K. (2013). Mineral commodity summaries 2013 - cobalt. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>.
- [Shetty et al., 1985] Shetty, D., Wright, I., Mincer, P., and Clauer, A. (1985). Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science*, 20 :1873 – 1882.
- [Shi et al., 2005] Shi, X., Shao, G., Duan, X., Yuan, R., and Lin, H. (2005). Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder. *Materials Science and Engineering : A*, 392(1-2) :335 – 339.
- [Shipway and Hogg, 2005] Shipway, P. and Hogg, J. (2005). Dependence of microscale abrasion mechanisms of WC-Co hardmetals on abrasive type. *Wear*, 259(1-6) :44 – 51.
- [Shirai and Katayama-Yoshida, 2000] Shirai, K. and Katayama-Yoshida, H. (2000). Effects of the geometries of boron-rich crystals on the lattice dynamics. *Journal of Solid State Chemistry*, 154 :20–25.
- [Shon et al., 2010] Shon, I.-J., Kim, B.-R., Doh, J.-M., Yoon, J.-K., and Woo, K.-D. (2010). Properties of nanostructured tungsten carbide and their rapid consolidation by pulsed current activated sintering. *Physica Scripta*, 139 :014043, 4p.
- [Sibanda et al., 2005] Sibanda, M., Eric, R., and Koursaris, A. (2005). Solid state diffusion of carbon in the Co-5% Fe-C system at high pressure : metallography and phase equilibrium. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 105 :465–472.
- [Sigl and Exner, 1987] Sigl, L. S. and Exner, H. E. (1987). Experimental study of the mechanics of fracture in wc-co alloys. *Metallurgical transactions.A*, 18 A(7) :1299–1308. Cited By (since 1996) :66.
- [Sigl et al., 1984] Sigl, L. S., Exner, H. E., and Fischmeister, H. F. (1984). Characterization of fracture processes and fracture relevant parameters in WC-Co hardmetals. *Proceedings of the Int. Conference on the science of hard materials*, pages 631 – 644.
- [Singh and Pandey, 2013] Singh, H. and Pandey, O. (2013). Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore. *Ceramics International*, 39 :6703 – 6706.
- [Sivaprahasam et al., 2007] Sivaprahasam, D., Chandrasekar, S., and Sundaresan, R. (2007). Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metal and Hard Materials*, 25 :144 – 152.

- [Skolnick, 1959] Skolnick, L. (1959). *Kinetics of high temperature processes*, chapter The kinetics of solution of tungsten carbide in molten cobalt, page 92. Technology Press MIT.
- [Soleimanpour et al., 2012] Soleimanpour, A., Abachi, P., and Simchi, A. (2012). Microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31 :141 – 146.
- [Sollier, 2002] Sollier, A. (2002). *Etude des Plasmas par Interaction Laser-matière en Régime Confiné. Application au Traitement des Matériaux par Choc-Laser*. PhD thesis, Thèse de doctorat - Université de Versailles.
- [Sommer et al., 2002] Sommer, M., Schubert, W., Zobetz, E., and Warbichler, P. (2002). On the formation of very large wc crystals during sintering of ultrafine WC-Co alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20(1) :41–50.
- [Song, 2010] Song, H. (2010). *Analyse expérimentale et numérique de la distribution des contraintes résiduelles induites par choc-laser dans des alliages d'aluminium*. PhD thesis, Doctorat ParisTech de l'Ecole des Arts et Métiers.
- [Sorlier, 2009] Sorlier, E. (2009). *Développement d'un procédé de graduation des carbures cémentés WC-Co basé sur l'imbibition , amélioration de la durée de vie des taillants de forage*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Spiegler and Fischmeister, 1992] Spiegler, R. and Fischmeister, H. (1992). Prediction of crack paths in WC-Co alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(1) :1653–1661.
- [Spiegler et al., 1990] Spiegler, R., Schmauder, S., and Sigl, L. (1990). Fracture toughness evaluation of WC-Co alloys by indentation testing. *Journal of Hard Materials*, 1(3) :147–158.
- [Strong and Chrenko, 1971] Strong, H. M. and Chrenko, R. M. (1971). Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(12) :1838–1843.
- [Strong and Hanneman, 1967] Strong, H. M. and Hanneman, R. E. (1967). Crystallization of diamond and graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 46(9) :3668–3676.
- [Sugiyama et al., 2012] Sugiyama, I., Mizumukai, Y., Taniuchi, T., Okada, K., Shirase, F., Tanase, T., Ikuhara, Y., and Yamamoto, T. (2012). Formation of (W,V)C_x layers at the WC/Co interfaces in the VC-doped WC-Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 30(1) :185 – 187.
- [Sumiya and Harano, 2012] Sumiya, H. and Harano, K. (2012). Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT. *Diamond and Related Materials*, 24 :44 – 48.
- [Sun et al., 2007] Sun, L., Jia, C., and Xian, M. (2007). A research on the grain growth of WC-Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 25 :121–124.
- [Sun et al., 2011] Sun, L., Yang, T., Jia, C., and Xiong, J. (2011). VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(2) :147 – 152.
- [Sun et al., 2013] Sun, X., Wang, Y., and Li, D. (2013). Mechanical properties and erosion resistance of ceria nano-particle-doped ultrafine WC-12Co composite prepared by spark plasma sintering. *Wear*, 301 :406–414.
- [Sunil et al., 2010] Sunil, B. R., Sivaprahasam, D., and Subasri, R. (2010). Microwave sintering of nanocrystalline WC-12Co : Challenges and perspectives. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(2) :180 – 186.
- [Taniguchi et al., 1996] Taniguchi, T., Akaishi, M., and Yamaoka, S. (1996). Mechanical properties of polycrystal line translucent cubic boron nitride as characterized by the vickers indentation method. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(2) :547–549.

- [Taniguchi et al., 1999] Taniguchi, T., Akaishi, M., and Yamaoka, S. (1999). Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C. *Journal of Materials Research*, 14(1) :162–169.
- [Telle, 2006] Telle, R. (2006). Boride and carbide ceramics. *Materials Science and Technology*, Wiley, pages 173–266.
- [Thevenot, 1990] Thevenot, F. (1990). Boron carbide - comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*, 6 :205–225.
- [Tokita, 2003] Tokita, M. (2003). Large-size WC/Co functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering (SPS) method. *Materials Science Forum*, 423 - 425 :39 – 44.
- [Topic et al., 2006] Topic, I., Sockel, H., Wellmann, P., and Göken, M. (2006). The influence of microstructure on the magnetic properties of WC/Co hardmetals. *Materials Science and Engineering : A*, 423(1-2) :306 – 312.
- [Uhrenius et al., 1997] Uhrenius, B., Pastor, H., and Pauty, E. (1997). On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 15 :139 – 149.
- [Ullram and Haubner, 2006] Ullram, S. and Haubner, R. (2006). Temperature pre-treatments of hardmetal substrates to reduce the cobalt content and improve diamond deposition. *Diamond and Related Materials*, 15(4-8) :994 – 999.
- [Upadhyaya, 1981] Upadhyaya, G. (1981). Synthetic materials for electronics. page 133.
- [Upadhyaya, 1998] Upadhyaya, G. (1998). *Cemented tungsten carbides : production, properties and testing*. Noyes Publications, Westwood. 403 p.
- [Upadhyaya, 2001] Upadhyaya, G. (2001). Materials science of cemented carbides : an overview. *Materials & Design*, 22(6) :483 – 489.
- [Vasel et al., 1985] Vasel, C., Krawitz, A., Drake, E., and Kenik, E. (1985). Binder deformation in WC-(Co,Ni) cemented carbide composites. *Metallurgical Transactions*, A16 :2309 – 2317.
- [Vicens et al., 1988] Vicens, J., Laurent-Pinson, E., Chermant, J., and Nouet, G. (1988). Structural analysis and properties of grain boundaries in hexagonal carbides. *Journal de Physique.Colloques*, 45(C5) :271–276.
- [Vignes, 2012] Vignes, J.-L. (2012). Cobalt. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/metaux/co/ca>
- [Vladislav et al., 2011] Vladislav, D., Sara, R., A., H. R., and Manish, C. (2011). Boron carbide : Structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11) :3605–3628.
- [Wang et al., 2011] Wang, T., Xiang, L., Shi, W., and Jiang, X. (2011). Deposition of diamond/ β -SiC/cobalt silicide composite interlayers to improve adhesion of diamond coating on WC-Co substrates by DC-Plasma assisted HFCVD. *Surface and Coatings Technology*, 205(8-9) :3027 – 3034.
- [Wang et al., 2007] Wang, X., Fang, Z., and Sohn, H. (2007). Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process. In Engquist J, e., editor, *Proceedings of the 2007 international conference on powder metallurgy & particulate materials*, page 08, Denver.
- [Wang et al., 2008] Wang, X., Fang, Z. Z., and Sohn, H. Y. (2008). Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(3) :232 – 241.
- [Wang et al., 2002a] Wang, Y., Heusch, M., Lay, S., and Allibert, C. (2002a). Microstructure evolution in the cemented carbide WC-Co. 1. effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains. *Physica Status Solidi (a)*, 193 :271 – 283.
- [Wang et al., 2002b] Wang, Y., Heusch, M., Lay, S., and Allibert, C. (2002b). Microstructure evolution in the cemented carbide WC-Co. ii. cumulated effects of Cr additions and of the C/W ratio of the crystal features of the WC grains. *Physica Status Solidi (a)*, 193 :284–293.

- [Wei et al., 2012] Wei, C., Song, X., Fu, J., Liu, X., Gao, Y., Wang, H., and Zhao, S. (2012). Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides-differences in spark plasma sintering and sinter-hip. *Materials Science and Engineering : A*, 552 :427 – 433.
- [Weidow et al., 2009] Weidow, J., Norgren, S., and Andrén, H.-O. (2009). Effect of V, Cr and Mn additions on the microstructure of WC-Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(5) :817 – 822.
- [Willbrand and Wieland, 1972] Willbrand, J. and Wieland, U. (1972). Size of coherent domains in the binder metal of cobalt-bonded tungsten carbide. *International Journal of Powder Metallurgy*, 8(2) :89–93.
- [Wirmark et al., 1986] Wirmark, G., Dunlop, G., and Chatfield, C. (1986). Tensile creep of WC-Co cemented carbides at 800-900 C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 5 :153–157.
- [Wittmann et al., 2002] Wittmann, B., Schubert, W.-D., and Lux, B. (2002). WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20(1) :51 – 60.
- [Xu et al., 2013] Xu, Y., Zhang, Y., Hao, S., Perroud, O., Li, M., Wang, H., Grosdidier, T., and Dong, C. (2013). Surface microstructure and mechanical property of WC-6% Co hard alloy irradiated by high current pulsed electron beam. *Applied Surface Science*, 279 :137–141.
- [Yi et al., 2008] Yi, J. W., Park, S. J., Moon, M.-W., Lee, K.-R., and Kim, S.-S. (2008). Humidity effect on friction behaviors of nano-undulated diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 17(6) :967 – 971.
- [Yuan, 2014] Yuan, X. (2014). Grain boundary character distributions of sigma2 boundaries in WC-Co composites with different cobalt volume fractions. *Ceramics International*, 40(1, Part B) :1873 – 1878.
- [Zackrisson and al., 1998] Zackrisson, J. and al. (1998). WC-Co based cemented carbides with large Cr₃C₂ additions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 16(4) :417 – 422.
- [Zackrisson et al., 1998] Zackrisson, J., Jansson, B., Uphadyaya, G., and Andrén, H. (1998). WC-Co based cemented carbides with large Cr₃C₂ additions. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 16 :417 – 422.
- [Zhang et al., 2004] Zhang, F., Shen, J., and Sun, J. (2004). The effect of phosphorus additions on densification, grain growth and properties of nanocrystalline WC-Co composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 385(1-2) :96 – 103.
- [Zhang and Fang, 2008] Zhang, H. and Fang, Z. Z. (2008). Characterization of quasi-plastic deformation of WC-Co composite using hertzian indentation technique. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(2) :106 – 114.
- [Zhang et al., 2013] Zhang, K., Zou, J., Bolle, B., and Grosdidier, T. (2013). Evolution of residual stress states in surface layers of an AISI D2 steel treated by low energy high current pulsed electron beam. *Vacuum*, 87 :60 – 68.
- [Zhang et al., 2012] Zhang, L., Chen, S., Cheng, X., ping Wu, H., Ma, Y., and jun Xiong, X. (2012). Effects of cubic carbides and la additions on wc grain morphology, hardness and toughness of WC-Co alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7) :1680 – 1685.
- [Zhengji, 1990] Zhengji, T. (1990). Effect of immediate quench of as-sintered WC-11%Co alloy on its properties and binder composition. *International journal of refractory & hard metals*, 9(4) :223 – 225.

Chapitre 2

Procédés de gradation

Résumé :

Cette seconde partie présente les différents procédés de gradation des carbures cémentés. Le premier d'entre eux est l'assemblage de différentes nuances de WC-Co. Ce procédé d'assemblage est également abordé sous l'angle de l'élaboration du taillant PDC. La problématique des contraintes résiduelles induites par l'assemblage entre WC-Co et plaquette diamantée est alors exposée. Les différentes technologies de revêtement seront ensuite abordées. Enfin, les procédés permettant l'élaboration de gradients continus de phase liante dans le WC-Co seront traités.

Sommaire

2.1	Assemblages	109
2.1.1	Présentation des assemblages	109
2.1.2	Assemblage WC-Co/WC-Co à partir de matériaux divisés	109
2.1.3	Assemblage WC-Co/Diamant : Cas du taillant PDC	111
2.1.3.1	Formation de liaisons diamant-diamant	114
2.1.3.1.1	Frittage en phase solide du PDC en l'absence de support WC-Co	114
2.1.3.1.1.1	Aspect thermodynamique : force motrice	114
2.1.3.1.1.2	Formation et cinétique de croissance des "ponts" de matière	115
2.1.3.1.2	Frittage en phase liquide du PDC en présence de support WC-Co	116
2.1.3.2	Infiltration du liant pendant l'étape HPHT : Loi de Darcy	118
2.1.3.3	Différents catalyseurs autre que le Co	120
2.1.3.4	Procédé de leaching du catalyseur Co	121
2.1.3.5	Autres procédés de suppression du Co en surface	122
2.1.3.5.1	Traitements lasers	122
2.1.3.5.2	Traitements de conversion chimique du Co	124
2.1.4	Contraintes résiduelles après assemblage WC-Co/diamant	125
2.1.5	Elaboration et superposition de revêtements DLC sur support WC-Co	129
2.1.5.1	Elaboration de revêtements DLC	129
2.1.5.2	Solution pour limiter les effets du Co sur l'adhésion et la vitesse de formation du revêtement de diamant sur support WC-Co	130
2.1.5.3	Revêtement bi-couche entre diamant micro-cristallin (MDC) et nano-cristallin (NCD) sur support WC-Co	132

2.2	Introduction aux différents procédés de gradation du WC-Co	133
2.2.1	Procédés de gradation sur des distances millimétriques	134
2.2.1.1	Par carburation d'un carbure cémenté sous-stoechiométrique en C : DP carbides	134
2.2.1.1.1	Procédé Sandvik	134
2.2.1.1.2	Frittage de bi-couches WC-Co sur/sous-stœchiométrique	135
2.2.1.2	Par gravité	138
2.2.1.3	Par infiltration	138
2.2.1.4	Par frittage de couches superposées de diverses nuances de WC-Co	139
2.2.2	Procédés de gradation en extrême surface	141
2.2.2.1	Carbures mixtes Ti(C,N)-WC-Co	141
2.2.2.1.1	Couche surfacique dépourvue de carbures cubiques de type TiC par dénitruration	141
2.2.2.1.2	Couche surfacique riche en carbures cubiques de type TiC par nitruration	143
2.2.2.2	"Co-capping"	143
2.2.2.3	Revêtement réactif (RR)	146
2.2.3	Gradation par imbibition réactive	147
2.2.3.1	Imbibition (I)	147
2.2.3.1.1	Principe	147
2.2.3.1.2	Modélisation de la migration en phase liquide : évaluation de la force motrice (pression de migration)	151
2.2.3.1.2.1	Modèles théoriques	151
2.2.3.1.2.2	Modèles empiriques ou phénoménologiques	153
2.2.3.1.3	Mise au point du procédé d'imbibition en vue de son industrialisation	155
2.2.3.2	Imbibition réactive (IR)	158
2.2.3.3	Comparaison des traitements de gradation par imbibition (I), revêtement réactif (RR) et imbibition réactive (IR)	159
2.3	Conclusion sur les procédés de gradation	160
	Bibliographie	162

Introduction aux matériaux hétérogènes

Afin de conférer aux outils de coupe une combinaison de propriétés antagonistes (ténacité et dureté), plusieurs options sont possibles.

La première solution consiste à combiner des matériaux aux propriétés différentes. Ces matériaux peuvent être de même nature comme par exemple deux carbures de nuance différente ou de nature différente comme lors de l'assemblage céramique/métal ou carbure/diamant (cas des taillants PDC). Il est possible de procéder soit par assemblage de couches de matériaux d'épaisseur variable (cas de matériaux multicouches), soit par revêtement de couches, généralement fines, de matériaux sur un substrat à l'aide de procédés en phase gazeuse (PDV ou CVD) ou encore par coulage en bandes.

La seconde solution consiste à créer dans un même matériau un gradient de phase liante engendrant ainsi un gradient de propriétés. Ce type de gradient demande une bonne connaissance physico-chimique du matériau. En l'occurrence, pour les carbures cémentés, il convient de bien maîtriser le diagramme de phase ternaire pour exploiter le fait qu'à une différence de teneur en C dans le liquide correspond une migration de liquide. Plusieurs procédés de gradation des matériaux WC-Co reposent sur ce principe.

2.1 Assemblages

2.1.1 Présentation des assemblages

Les assemblages ou multicouches peuvent être utilisés afin de combiner des matériaux ayant des propriétés antagonistes comme la tenue aux chocs et la tenue à l'usure abrasive. Les assemblages directs sans matériau d'apport ont été développés afin d'améliorer le brasage de pièces massives en carbure cémenté [Chen et al., 2012].

Ce type de matériaux à structure hybride par superposition de couches a connu un fort engouement à partir des années 80 au Japon et en Europe [Colin, 1991].

Ces assemblages multicouches sont issus bien souvent de la métallurgie des poudres par compaction isostatique à chaud ou par pressage uniaxial. Ils peuvent associer, moyennant un traitement à haute température, des couches de poudres pré-compactées ou des matériaux frittés denses ou encore un mélange des deux.

Enfin nous pouvons considérer la formation d'un assemblage par dépôt d'une ou plusieurs couches sur un substrat. Cependant ce type "d'assemblage" dépasse le cadre de cette thèse, cette dernière s'intéressant aux gradients se formant dans le volume du matériau.

2.1.2 Assemblage WC-Co/WC-Co à partir de matériaux divisés

Le procédé d'assemblage multicouches consistant à fritter, en phase solide ou en phase liquide, un empilement de couches WC-Co compactées de différentes nuances a été décrit par Lisovsky et Babich en 1972. Ils affirment que la durée de vie d'une pièce en carbure cémenté, présentant une distribution hétérogène de phase liante, peut être doublée [Lisovsky and Babich, 1972] [Sorlier, 2009].

Il est possible d'obtenir par frittage conventionnel des gradients de composition sur des distances millimétriques avec un assemblage de deux WC-Co de compositions différentes [Colin et al., 1994a]. Cependant, avec cette méthode le gradient demeure discontinu et l'interface entre les deux matériaux reste visible même après un frittage en phase liquide (**Figure 2.1**).

La différence de retrait des couches doit être prise en compte lors de l'élaboration du multicouche afin d'assurer l'intégrité de la pièce finale. Les paramètres influents sont la pression de compactage des

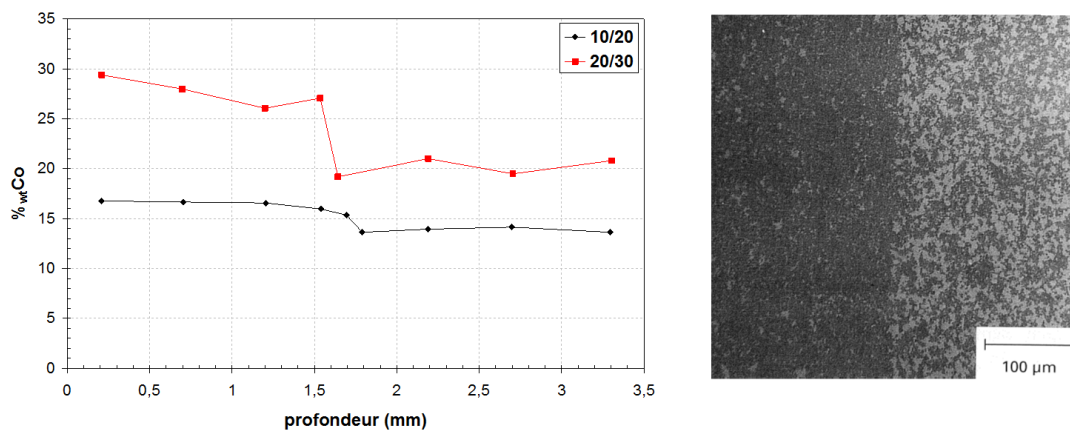


FIGURE 2.1 – Profil de la teneur massique en Co dans les bicouches 10/20%_{pds}Co et 20/30%_{pds}Co frittés sous vide à 1345 °C durant 20 min (à gauche) et micrographie de l'interface d'un bicouche 30/40%_{pds}Co fritté sous vide à 1345 °C durant 20 min (à droite) [Colin et al., 1994a] d'après [Sorlier, 2009]

crus, la taille des poudres ainsi que la teneur en phase liante. Le frittage est généralement effectué en deux étapes : la première en phase solide, $T < 1280^{\circ}\text{C}$, pour éviter toute homogénéisation, la seconde en phase liquide, $T > 1280^{\circ}\text{C}$, pour supprimer la porosité résiduelle. Cette seconde étape est généralement effectuée par compaction isostatique à chaud et le plus souvent en deçà de la température eutectique [Zhang and Gasik, 2002] [Colin et al., 1994b] [Sorlier, 2009].

Ce procédé d'empilement est industrialisé par Ceratizit dans une application pour la société Hilti, au travers d'un foret percutant utilisé pour le béton armé. L'assemblage se limite à un bicouche (**Figure 2.2**) et permet un gain en durée de vie du foret de l'ordre de 60%.



FIGURE 2.2 – Mèche à tête monobloc graduée commercialisée par HILTI ; la couche 1 présente une bonne résistance à l'usure et la couche 2 est tenace et permet un assemblage par soudure stable sur le corps en acier (source : magazine impact de janvier 2008) d'après [Sorlier, 2009]

Le frittage des multicouches peut également se faire par frittage SPS [Tokita, 2003], [Tan et al., 2005], [Wu and Guo, 2008] ou micro-ondes [Lin et al., 2003]. Les gradients obtenus par ces méthodes restent discontinus.

Enfin, l'empilement de plusieurs couches de composition différente peut également être réalisé par des techniques moins conventionnelles, comme le coulage en bandes suivi d'un laminage [Cheng et al., 2003], ou encore l'électrophorèse [Put et al., 2001] [Put et al., 2003]. Le laminage requiert cependant l'utilisation de poudres convenant au compactage, et le coulage en bandes nécessite un liant pouvant être éliminé avant frittage [Sorlier, 2009]. Avec cette technique de coulage en bandes associée au laminage, dans le cas d'un bi-couche entre deux carbures cémentés dont à la fois la teneur en Co et la taille de grain de WC varient, des gradients de l'ordre de 2%_{pds} en Co sur quelques centaines de micromètres sont obtenus dans la couche contenant les grains de WC les plus grossiers (**Figure 2.3 a**).

Le dépôt par électrophorèse peut être utilisé pour produire des WC-Co gradués de formes complexes,

à coût réduit [Put et al., 2001] [Put et al., 2003]. Dans ce procédé, les particules chargées en solution sont mises en mouvement par un champ électrique afin d'être déposées sur une électrode en acier inoxydable. La modification de la composition de la solution durant le dépôt permet de générer un gradient de matière. Une étape de frittage en phase solide est ensuite nécessaire pour obtenir un matériau parfaitement dense. Des gradients de 14%_{pds} de Co sur des distances millimétriques peuvent être obtenus (**Figure 2.3 b**).

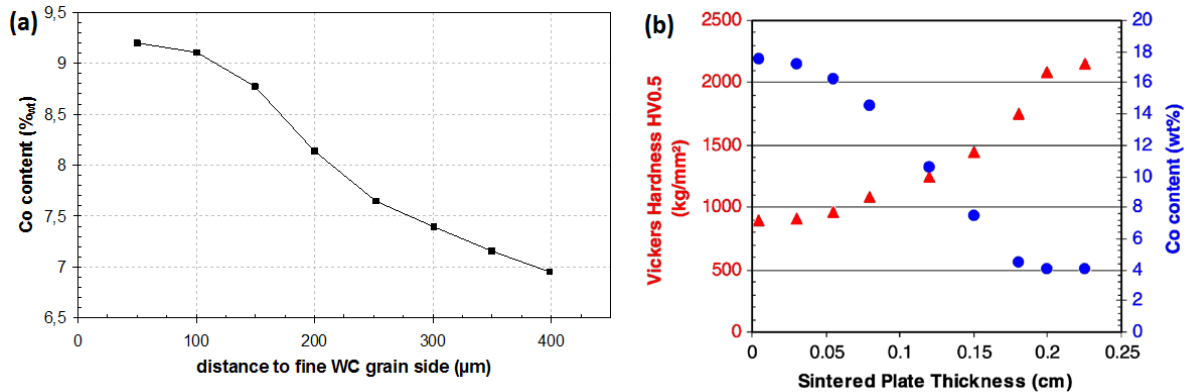


FIGURE 2.3 – (a) : Profil de la teneur en Co dans la partie à gros grains d'un bicouche $[WC_{(1\mu m)}-8\%_{pds}Co/WC_{(7\mu m)}-8\%_{pds}Co]$ obtenu par coulage en bandes suivi d'un laminage et d'un frittage en phase liquide avec un temps de maintien de longue durée [Cheng et al., 2003] d'après [Sorlier, 2009] ; (b) : Profils de teneur massique en Co et de dureté dans un matériau WC-Co obtenu par dépôt électrophorèse puis frittage à 1290 °C durant 1h [Put et al., 2003]

2.1.3 Assemblage WC-Co/Diamant : Cas du taillant PDC

Le taillant PDC est constitué d'un support en carbure cimenté, surmonté d'une plaquette en diamant polycristallin. La structure bi-matériaux du taillant PDC, lui confère des propriétés exceptionnelles : une excellente tenue à l'abrasion de par la grande dureté du diamant et une bonne tenue aux chocs grâce au support en carbure cimenté.

Les premiers taillants en diamant polycristallin (PDC) ont été développés en 1973 par GE et mis sur le marché sous le nom commercial de Stratapax. Il s'agissait de diamants synthétiques disposés sur un support en carbure cimenté et mis dans une cellule afin d'être pressés/assemblés au moyen du procédé HPHT. Il en résultait un taillant de 13 mm de diamètre avec une hauteur de 3,3 mm et une plaquette diamantée d'une épaisseur de 0,5 mm. Les pressions étaient de l'ordre de 6 GPa et les températures d'environ 1600 °C. La température minimale du cycle HPHT doit être supérieure à la température eutectique du système C-Co ($T_e = 1320$ °C) (**Figure 2.10(b)**), dans la zone où le diamant est stable : $P = 5,6$ GPa et $T = 1336$ °C (source GE - 1974). Durant le cycle HPHT une partie de la phase liante contenue dans le support en carbure cimenté s'infiltre dans les interstices entre les grains de diamants. Cette phase riche en Co va alors jouer le rôle de catalyseur pour la création de liaisons diamant/diamant.

Dans les premiers stades de son développement, une des principales difficultés qu'a rencontré la technologie était le délaminage de la plaquette diamantée du support en carbure cimenté. Afin de résoudre ce problème, des interfaces non planes entre le support et la plaquette diamantée ont été introduites (**Figure 2.4**). Cette modification de la géométrie de l'interface a permis une réduction considérable des contraintes résiduelles dans la plaquette diamantée et par conséquent une diminution du délaminage.

Cette modification de la géométrie de l'interface a également permis l'arrivée sur le marché de plaquettes diamantées bien plus épaisses. De nos jours, la plaquette diamantée a une épaisseur de

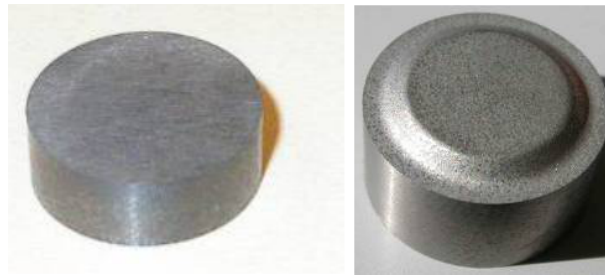


FIGURE 2.4 – Différentes géométries de support WC-Co pour la fabrication de PDC

l'ordre de 2 mm (**Figure 2.5**).



FIGURE 2.5 – Différents taillants actuellement PDC produits par Diamond Innovation

La délamination de la plaquette diamantée peut être également provoquée par l'apparition de défauts métallurgiques dans le support WC-Co au voisinage de l'interface à la suite de procédé HPHT. Il s'agit le plus souvent de lamelles de graphite et du grossissement exagéré des grains de WC (**Figures 2.6 et 2.8(c)**).

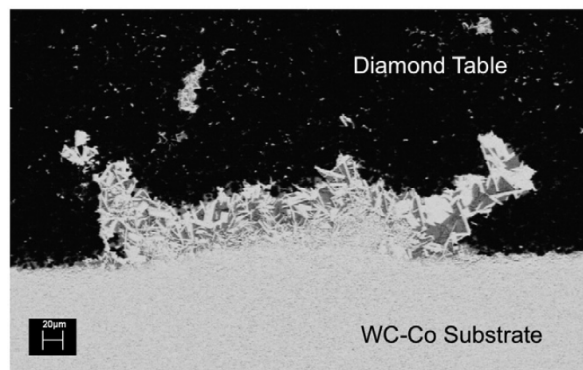


FIGURE 2.6 – Grossissement des grains de WC à l'interface WC-Co/diamant [Mukhopadhyay and Bertagnolli, 2011]

Ces défauts sont provoqués par la mise en solution par la phase Co du carbone provenant des grains de diamants par durant le HPHT (**Figure 2.7**). Pour limiter l'apparition de ces défauts, l'utilisation d'un support enrichi en W (WC-Co sous stœchiométrique en C) est conseillée [Mukhopadhyay and Bertagnolli, 2011].

D'autres défauts peuvent apparaître comme la fusion partielle des grains de WC à l'interface ou encore l'apparition de micro-pores (**Figure 2.8**).

Un autre challenge auquel le PDC doit faire face est l'amélioration de sa tenue en température. En effet, le métal provenant du support et servant de catalyseur (solvant) pendant l'élaboration du

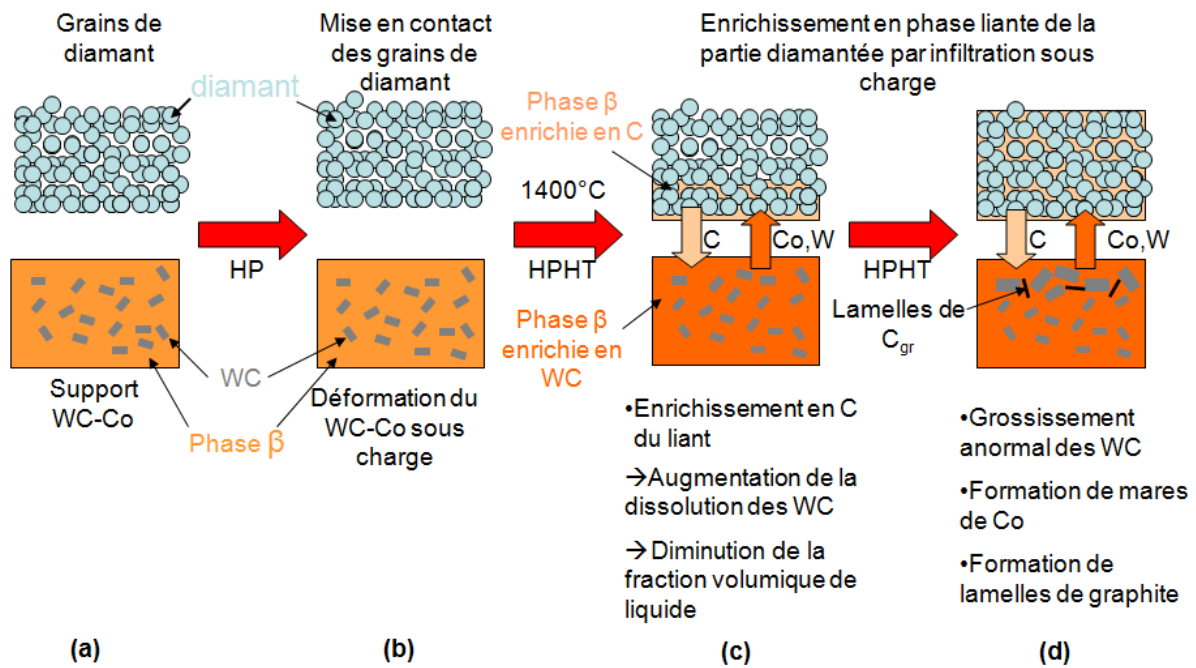


FIGURE 2.7 – Évolution microstructurale de la plaquette diamantée et du support WC-Co lors du procédé HPHT : (a) Etat initial (Tamb) ; (b) Après une élévation de la pression ; (c) et (d) Au cours du procédé HPHT (maintien en pression et température puis refroidissement)

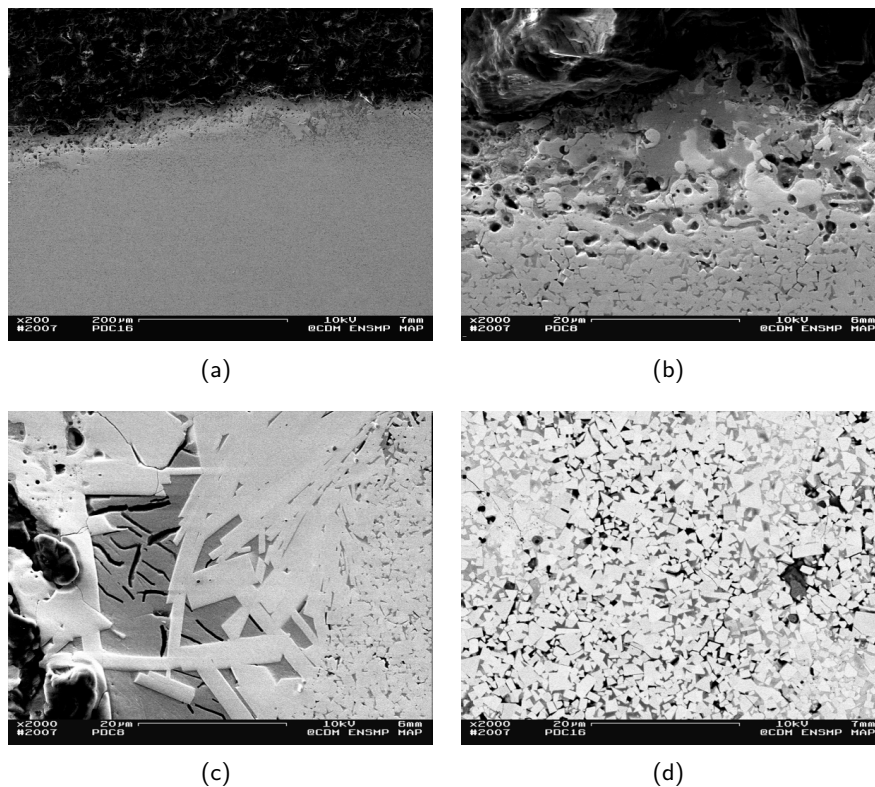


FIGURE 2.8 – Défauts métallurgiques à l'interface support/plaquette diamantée sur un taillant PDC commercial G4, [Sorlier, 2009]

diamant, va déstabiliser le diamant pendant le service. Rappelons que ce solvant permet et accélère le pontage entre les grains de diamants. Au-delà d'une température de l'ordre de 700 °C sous air il

Il y a un fort risque de graphitisation du diamant. Cette graphitisation peut également avoir lieu lors d'une étape de brasage des taillants PDC sur la tête de l'outil si cette dernière est mal maîtrisée. Enfin, le coefficient de dilatation de la phase métallique étant plus important que celui du diamant, une variation importante et cyclique de la température subie par le taillant pendant le forage va engendrer une fatigue thermomécanique.

2.1.3.1 Formation de liaisons diamant-diamant

La formation de la plaquette demande de procéder à une étape de "frittage" des grains de diamant par un procédé HPHT.

Pour cela, après avoir subi une préparation de surface par un traitement chimique, la poudre de diamant est disposée sur un support en carbure cimenté. Cet ensemble est encapsulé dans une enveloppe de métal réfractaire, généralement en Ta, Mo, Zr ou Nb. Deux de ces capsules sont ensuite placées à l'intérieur d'une seconde capsule dans laquelle elles sont séparées par un disque de titane. Ensuite, cet assemblage est disposé dans une cellule haute pression (**Figure 2.9**). Il est entouré par du sel permettant le transfert de la pression et de la température. La mise sous forte pression permet de mettre en contact les différents grains de diamant et la mise en température va permettre leur frittage. Deux mécanismes de frittage sont alors possibles, le frittage en phase solide (et donc sans solvant) et le frittage en phase liquide (avec solvant).

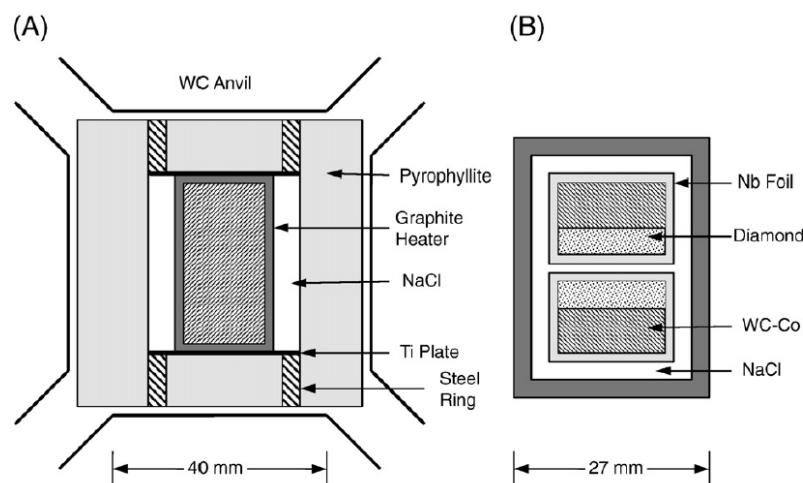


FIGURE 2.9 – Disposition des échantillons (taillants PDC) à presser par le procédé HPHT. (A) Vue générale de la cellule à l'intérieur de la presse ; (B) Vue détaillée de la partie chauffante dans laquelle sont placés les échantillons [Mukhopadhyay and Bertagnolli, 2011]

2.1.3.1.1 Frittage en phase solide du PDC en l'absence de support WC-Co

2.1.3.1.1.1 Aspect thermodynamique : force motrice

Dans le cas d'un frittage en phase solide, la forte pression combinée à une température peut déjà permettre la formation de liaisons diamant-diamant. Pour cela, le système doit se trouver dans la zone de stabilité thermodynamique du diamant en l'absence de tout catalyseur soit : 14 GPa et 3300 °C (**Figure 1.68**).

Lors de la mise en contact des grains de diamant supposés être des sphères de rayon r , un tore cylindrique se forme puis un "pont" de matière après que la température soit suffisamment haute. Ce tore comporte alors deux rayons de courbure : le premier x est positif, le second α est négatif (surface concave) (**Figure 2.10(a)b**).

Ces rayons de courbure x et α avec celui des grains, r , induisent un gradient de contrainte dans le solide et un gradient de pression dans la phase gazeuse (correspondant à un gradient de potentiel chimique sur une faible distance entre les sphères et le tore à l'origine de la force motrice du frittage i.e. du transport de matière).

La pression dans la phase solide de rayon r , P_s , s'exprime selon l'équation suivante dite de Laplace :

$$P_s = P_\infty + \frac{2\gamma_{sg}}{r} \quad (2.1)$$

avec γ_{sg} la tension superficielle solide-gaz, P_∞ la pression d'équilibre à l'interface solide-gaz de rayon $r = \infty$ (ou pression saturante de vapeur au droit d'un plan) et r le rayon de la phase solide.

La pression dans la phase gazeuse en équilibre avec le solide au droit de l'interface solide-gaz de courbure $1/r$ (encore dite pression de sublimation), P_g s'exprime suivant l'équation de Gibbs-Thomson :

$$\ln \frac{P_e}{P_\infty} = \frac{2\gamma_{sg}\Omega_s}{rRT} \quad (2.2)$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température, Ω_s le volume molaire de la phase solide et r le rayon de courbure qui est ici négatif pour un pore sphérique de rayon r ou positif pour un grain de rayon r .

Ces deux équations démontrent que plus le grain est petit, plus les forces auxquelles il est soumis sont grandes et plus sa pression de vapeur est importante.

2.1.3.1.1.2 Formation et cinétique de croissance des "ponts" de matière

Dans le cas d'une surface non sphérique, laquelle est alors caractérisée par deux rayons de courbure principaux, c'est le plus petit des deux qui impose le signe de la courbure totale et donc le signe des forces auxquelles est soumise la surface du solide. Dans le cas de deux grains sphériques en contact, un tore cylindrique caractérisé par ses deux rayons de courbure r et α ($\alpha < r$) relie les deux grains et fait apparaître 3 types d'interfaces solide-gaz :

- la surface extérieure des grains qui est en compression ($r > 0$),
- la surface extérieure du tore qui est en tension ($\alpha < 0$),
- l'interface entre les deux grains ou joint de grains assimilé à un plan (rayon de courbure infini) et donc soumis à aucune force.

Ces gradients de pression vont conduire à la diffusion de la matière vers la surface extérieure du tore qui est en tension et qui possède la plus faible contrainte ou pression de vapeur (loi de la diffusion de Fick) afin de former un "pont" de matière.

$$J = -\frac{D}{RT} \text{grad}(\sigma) \quad (2.3)$$

où J représente le flux de matière en $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, D le coefficient de diffusion en m^2s^{-1} et σ la contrainte ou la pression de vapeur en Pa. Le phénomène de diffusion étant thermiquement activé D s'exprime suivant une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

avec E_a l'énergie d'activation en J mol^{-1} du mécanisme considéré et supposée indépendante de la température, et D_0 un facteur pré-exponentiel en m^2s^{-1} .

La matière peut provenir de deux sources : la surface des grains ou le centre du joint de grains (**Figure 2.10(a) a**).

Dans le cas où la surface des grains est la source de matière, le flux d'atomes peut alors prendre place, soit à travers la phase gazeuse, (**Figure 2.10(a) a, chemin 1**), soit par la phase solide. Dans le cas du transport de matière par la phase solide, le flux d'atomes peut être concentré à la surface des grains, on parle alors de diffusion superficielle (**Figure 2.10(a) a, chemin 2**), soit par l'intérieur des grains, et dans ce cas on parle de diffusion en volume (**Figure 2.10(a) a, chemin 3**).

Dans le cas où la source de matière est le centre des joints de grains, la diffusion peut alors se faire, soit à travers le volume des grains, on parle ici de diffusion en volume (**Figure 2.10(a) c, chemin 4**), soit par les joints de grains, et on parle dans ce cas de diffusion aux joints de grains (**Figure 2.10(a) c, chemin 5**).

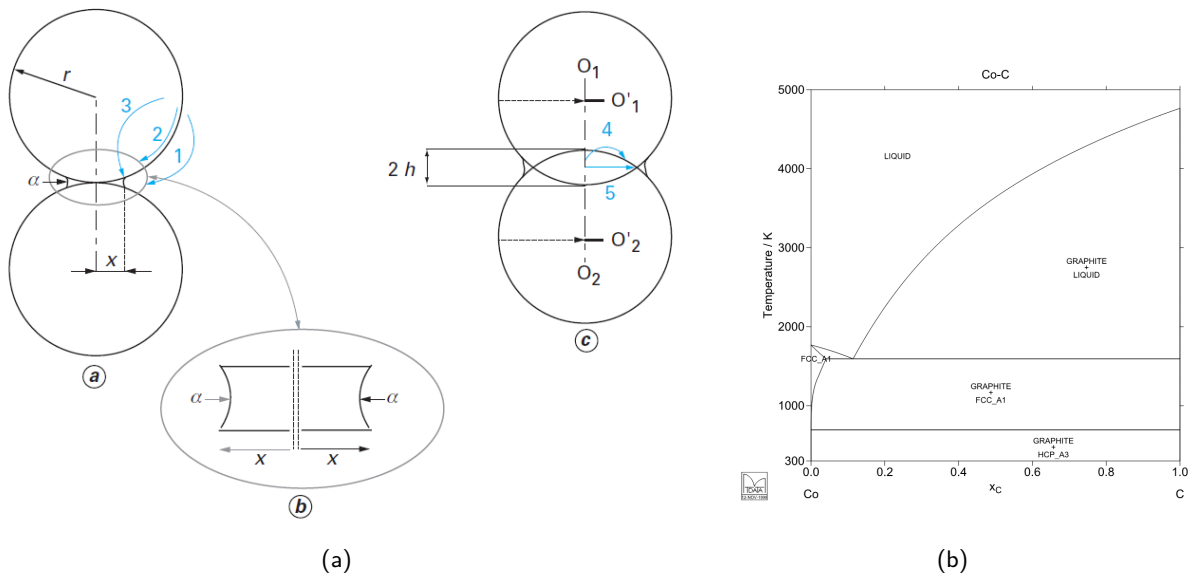


FIGURE 2.10 – (a) Différents mécanismes de transferts de matière pendant le frittage en phase solide de deux grains sphériques mis en contact [Bonnet and Bernache-Assollant, 2005], (b) Diagramme binaire du système C-Co, d'après le NPL

Signalons à ce stade que le transport par la phase gazeuse et le transport superficiel conduisent à une simple consolidation du PDC. La diffusion en volume et celle aux joints de grains à partir du centre du joint de grains conduisent à une densification et consolidation du PDC.

La cinétique du frittage peut alors s'apprécier en suivant l'évolution de l'étendue du joint de grain, x , rapportée au rayon r des grains. Cette grandeur adimensionnelle x/r peut s'écrire suivant une loi de similitude de Herring :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k \frac{D}{r^m} t \quad (2.5)$$

où les coefficients n et m dépendent du mécanisme de diffusion pour la croissance du pont (**Table 2.1**) et k une constante qui dépend de Ω_s et de γ_{sg} .

La relation 2.5 montre que pour des grains fins, la croissance du pontage entre les grains sera plus rapide [Bonnet and Bernache-Assollant, 2005].

Ce type de frittage est en fait utilisé que pour les NPDC (PDC possédant des grains de diamant nanométriques pressés sans support en carbure cimenté).

Pour les PDC, utilisés dans l'industrie pétrolière, le frittage en phase solide n'est pas utilisé à l'échelle industrielle. Seul, le frittage en phase liquide est alors utilisé.

Mécanisme	Type (chemin)	Source	m	n
Transport gazeux	Diffusion gazeuse (1)	Surface des grains	3	5
Transport gazeux	Evaporation-condensation (1)	Surface des grains	2	3
Diffusion superficielle	Diffusion en phase solide (2)	Surface des grains	4	7
Diffusion en volume	Diffusion phase en solide (3)	Surface des grains	3	5
Diffusion en volume	Diffusion phase en solide (4)	Joint de grains	3	4
Diffusion aux joints de grains	Diffusion en phase solide (5)	Joint de grains	4	6

TABLE 2.1 – Valeurs des coefficients m et n en fonction du mécanisme de diffusion opérant pour la croissance des ponts entre grains [Bonnet and Bernache-Assollant, 2005]

2.1.3.1.2 Frittage en phase liquide du PDC en présence de support WC-Co

Dans le cas de l'élaboration de taillants PDC, le frittage des grains de diamant fait appel à des catalyseurs métalliques permettant de minimiser les conditions de pression-température et d'accélérer la formation et croissance des ponts entre grains.

Ces catalyseurs peuvent être pré-mélangés avec la poudre de diamant, ou provenir du substrats. En effet, lors de l'étape HPHT, la montée en température au-delà de la température de l'eutectique du système WC-Co après la mise sous pression de l'ensemble, entraîne un écoulement (ou infiltration) sous charge de la phase liante du support (**Paragraphe 2.1.3.2**), remplissant ainsi les porosités de la plaquette diamantée.

Ce catalyseur va avoir pour rôle d'accroître les vitesses de dissolution-reprécipitation des grains de diamant favorisant ainsi le pontage.

Concernant la force motrice à l'origine du mécanisme de dissolution-reprécipitation (encore appelé mûrissement d'Ostwald) dans le cas de grains en contact séparés par un fin film liquide, on peut écrire que le potentiel chimique des espèces i présentes dans la phase solide située du côté convexe de l'interface solide/liquide se trouve augmenté. L'augmentation de potentiel chimique de l'élément i est donnée par la relation de Kelvin :

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \frac{2\gamma_{sl}\Omega_i}{r} \quad (2.6)$$

où Ω correspond au volume molaire de l'élément i , r le rayon des grains supposés sphériques de diamant et γ_{sl} la tension interfaciale solide/liquide.

A la température de frittage, pour un pont liquide entre deux grains, un équilibre local tend à s'établir en tout point de l'interface solide/liquide. L'excès de potentiel chimique qui existe dans le grain à l'interface avec le liquide entraîne une augmentation du potentiel chimique de i dans le liquide $\mu_{i(liq)}$ qui s'écrit :

$$\mu_{i(liq)} = \mu_{i(liq)}^0 + RT \ln(\gamma_{i(liq)} x_{i(liq)}) \quad (2.7)$$

où $\mu_{i(liq)}^0$ est le potentiel chimique standard de l'élément i dans le liquide, $\gamma_{i(liq)}$ le coefficient d'activité et $x_{i(liq)}$ la fraction molaire de i dans le liquide. Une augmentation de $\mu_{i(liq)}$, due à la forte courbure du grain, entraîne une augmentation de $x_{i(liq)}$ c'est à dire un accroissement de la solubilité de i dans le liquide. Cet élément i dissous à l'interface solide/liquide précipite ensuite à la surface des grains au point de contact entre gaz, solide et liquide afin d'aplanir la courbure solide/liquide entre les grains. Cet aplatissement de la courbure de l'interface solide/liquide conduit à la modification de la forme des grains et au rapprochement de leur centre de gravité (retrait à la densification).

Concernant l'élaboration des taillants PDC, la cinétique de dissolution-reprécipitation peut être limitée soit par la dissolution du diamant dans le liquide, soit par la diffusion du carbone dissous dans le liquide.

Un grossissement des grains de diamant peut alors s'opérer si les plus petits d'entre eux se dissolvent complètement. Il est contrôlé par une relation classique pour la dissolution reprécipitation et s'écrit :

$$r^p - r_0^p = Kt \quad (2.8)$$

Le catalyseur permet donc de diminuer les conditions opératoires du cycle HPHT ainsi que le temps nécessaire au frittage. En effet, l'utilisation d'un catalyseur permet de déplacer le domaine de stabilité du diamant d'environ 14 GPa, 3000 K à 5 GPa, 1500 K (**Figure 1.68**).

Lors du frittage en phase liquide, des croissances anormales de certains grains de diamants peuvent apparaître. Généralement, ces croissances prennent place pour des fines tailles de diamant, inférieures à 2 µm, [Shin et al., 2004]. La croissance exagérée se produit dans les zones où la pression est la plus importante. Elle peut être limitée par l'ajout de certains éléments. Shin, [Shin et al., 2004], montre qu'un ajout de 30% en poids de WC dans la poudre de diamant bloque son grossissement. Il explique ce phénomène par une diminution de la dissolution du carbone dans la phase liante à la suite de la présence de tungstène en solution, ce qui a pour conséquence de limiter le mécanisme de dissolution-reprécipitation du diamant. Cependant, ce fort ajout de WC induit une porosité dans la plaquette diamantée ce qui fait décroître ses propriétés mécaniques. D'autres éléments peuvent limiter ce phénomène comme le cBN [Akaishi et al., 1991], le SiC, le Ni-Zr [McKie et al., 2013].

Une croissance exagérée du diamant peut également prendre place à l'interface support/diamant lors de l'utilisation d'une granulométrie de diamant très fine. Pour limiter cet effet une bonne maîtrise de la teneur en C dans le liant est nécessaire. En effet, avoir un liquide saturé en C au début du frittage permet de limiter fortement la croissance anormale des grains [McKie et al., 2013]. Toutefois, nous avons déjà souligné au **paragraphe 2.1.3** qu'une forte concentration en C dans le carbure cimenté va entraîner une croissance anormale des WC, notamment à l'interface [Mukhopadhyay and Bertagnolli, 2011].

Aujourd'hui, les conditions utilisées pour l'élaboration des PDC commerciaux sont comprises entre 1500 et 2000 °C et entre 5 et 8 GPa [Lima et al., 2005]. Les temps de palier peuvent varier de quelques secondes à une heure. D'après Mukhopadhyay, un cycle classique du frittage du PDC dure environ 6 min [Mukhopadhyay and Bertagnolli, 2011].

2.1.3.2 Infiltration du liant pendant l'étape HPHT : Loi de Darcy

Comme nous venons de le voir, le procédé HPHT peut très vite permettre la formation d'un squelette 3D continu de grains de diamant due à la très forte pression appliquée. Cette pression à froid peut également entraîner la rupture de certains grains de diamant et ainsi contribuer à améliorer la compacité de la plaquette diamantée, qui est encore à l'état pulvérulent à ce stade. Bien que la pression soit quasi-isostatique et très importante, il faut que la température s'élève pour que la diffusion opère et que des ponts se forment en phase solide entre certains grains. Mais ce n'est qu'après que la température a atteint l'eutectique du système WC-Co, que la phase liante liquide s'infiltre dans la partie diamantée du taillant PDC et que sur l'ensemble s'exerce véritablement une pression isostatique. Mais avant, la température combinée à la pression peut amener une déformation plastique des grains de diamant et ainsi contribuer au renforcement du squelette de diamant. Ce renforcement a lieu de nouveau par une augmentation de la compacité et une fragmentation de certains grains de diamant. Des mesures de porosité au mercure ont montré une diminution de la porosité dans la plaquette diamantée mais en revanche une augmentation de la taille des pores [Bobrovichii et al., 2003] [Skury et al., 2012]. Ceci est en parfait accord avec les résultats d'Uehara, [Uehara and Yamaya, 1990], (**Figure 2.11**).

L'augmentation de la compacité et de la dureté pour les gros grains de diamant provient probablement d'une fragmentation de ces derniers durant l'étape de mise sous pression à froid. Cette fragmentation permet très certainement un meilleur réarrangement des grains.

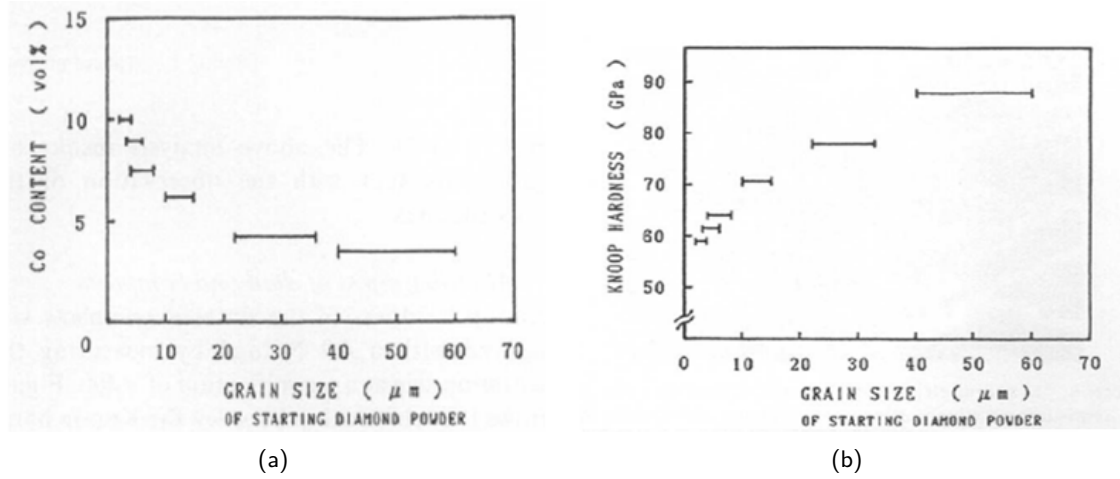


FIGURE 2.11 – (a) Fraction volumique de Co dans un compact de diamant fritté et infiltré en fonction de la taille initiale des grains de diamant, (b) Dureté Knoop de ce même compact de diamant en fonction de la taille initiale des grains de diamant, [Uehara and Yamaya, 1990]

Après que la température a dépassé l'eutectique, il se produit une rapide infiltration du liant métallique dans la partie diamantée. Cette infiltration sous charge peut être assimilée à un écoulement laminaire d'un liquide homogène à travers un milieu poreux. L'intégration de la loi de Darcy donne :

$$H^2 = 2 \cdot \frac{K_p}{\eta} \cdot \Delta P \cdot t \quad (2.9)$$

dans laquelle H est la hauteur infiltrée en m, ΔP la différence de pression en Pa, K_p le coefficient de perméabilité en m^2 fonction de la porosité ϵ , η la viscosité de la phase liquide en $kgm^{-1}s^{-1}$ et t le temps passé à l'état liquide en s [Skury et al., 2012].

Selon le modèle de perméabilité de Carman-Kozeny, lequel considère un empilement de grains sphériques de diamètre d et de porosité ϵ , K_p peut s'écrire comme suit :

$$K_p = \frac{\epsilon^3 d^2}{180(1 - \epsilon)^2} \quad (2.10)$$

En décrivant la viscosité η du liquide comme une valeur activée thermiquement, soit :

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.11)$$

l'expression suivante est obtenue :

$$H^2 = 2 \frac{K_p \Delta P}{\eta_0} e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot t \quad (2.12)$$

où E_a représente l'énergie d'activation, η_0 une constante pré-exponentielle.

La vitesse d'infiltration s'exprime alors :

$$v_{inf} = \frac{dH}{dt} = \frac{K_p}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{H} \quad (2.13)$$

Andreev et Botchetchko utilisent cette équation pour montrer que l'infiltration de liquide pendant le procédé HPHT se fait selon la loi de Darcy et que les facteurs prédominants pour la vitesse d'infiltration notée v_{inf} sont la différence de pression ΔP , le coefficient de perméabilité K_p et l'énergie d'activation E_a [Skury et al., 2012].

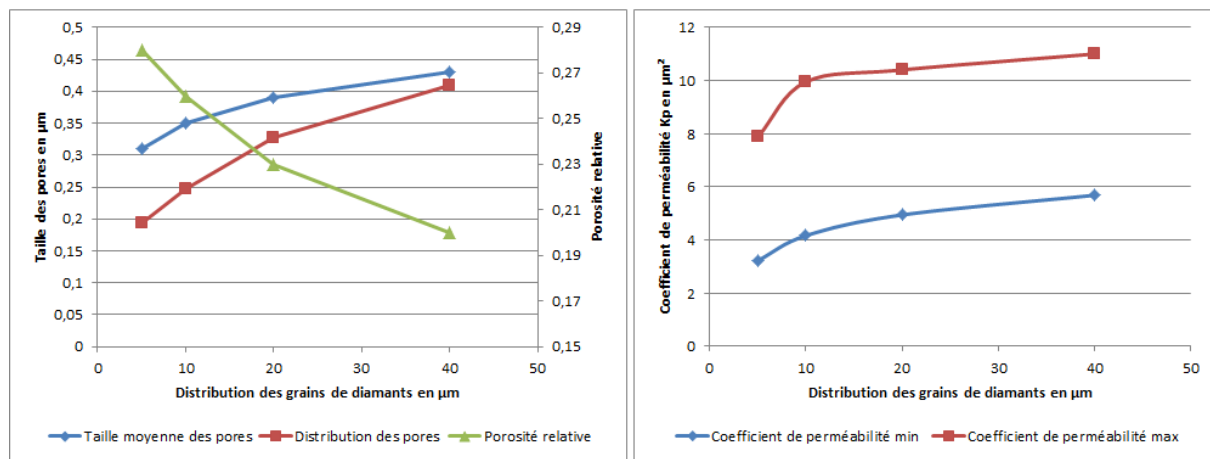


FIGURE 2.12 – Effet de la taille des grains de diamant sur la taille et la distribution des pores et sur la porosité du compact après une pression isostatique à froid de 7,7 GPa (à gauche) ; Effet de la taille des grains de diamant sur le coefficient de perméabilité après une pression isostatique à froid de 7,7 GPa (à droite) d'après [Skury et al., 2012]

2.1.3.3 Différents catalyseurs autre que le Co

Les catalyseurs couramment employés dans l'industrie de la synthèse du diamant sont les métaux de transition que l'on retrouve généralement en tant que liant métallique dans les carbures cémentés, à savoir : le fer, le nickel et le cobalt.

A l'origine, la liste des catalyseurs découverts par General Electric comprenait 9 éléments du groupe *VIIIb*, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt, ainsi que 3 autres métaux de transition Mn, Cr et Ta [Bovenkerk et al., 1959]. D'après Wakatsuki, le Nb, le Cu ainsi que les éléments pouvant former des carbures tels que le Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo et W peuvent également jouer un rôle de catalyseur [Wakatsuki, 1966]. D'autres éléments à bas point de fusion, Zn, Ge, S et P, sont également cités dans la littérature. Des matériaux tels que les carbonates, les hydrures, les oxydes, les silicates peuvent avoir un effet catalyseur envers le diamant [Liu et al., 2011].

Encore une fois, les éléments couramment employés pour le frittage du diamant sont le Fe, Ni et Co. Cependant, le Ni a un plus grand pouvoir graphitisant que le Co [Akaishi and al., 1988]. Des éléments d'addition tels que le Ti, B, Zn peuvent être ajoutés afin d'améliorer le frittage du diamant.

Dans le cas d'ajouts de Zn, les systèmes Fe-Ni-Zn-C et Fe-Zn-C ont été étudiés. Il apparaît que pour une teneur adéquate en Zn, le grossissement du diamant est accéléré. Une teneur trop élevée en Zn peut cependant bloquer la nucléation du diamant [Liu et al., 2011]. L'ajout de Zn entraîne une modification de la forme des grains de diamant dans ces systèmes (**Figure 2.14**) ainsi que l'apparition de défauts sur les faces {100} et {111} (**Figure 2.13**).

Le silicium peut également être utilisé comme catalyseur afin de former des SiC.

Dans le cas où le diamant contient encore du catalyseur, la plaquette diamantée ne doit pas être soumise à de fortes températures sous air, dans le cas d'un catalyseur Co la limite à ne pas dépasser se situe aux alentours de 700 °C sous air. Ces catalyseurs résiduels entraînent, en plus d'une graphitisation du diamant, de la fatigue thermomécanique due à la différence de coefficients de dilatation entre catalyseur et diamant.

Le diamant qui ne contient pas de métal catalyseur peut résister jusqu'aux environs de 1000 °C sous air. C'est pourquoi, les industriels désirent vivement de supprimer le catalyseur pendant ou après frittage.

Pour limiter ces inconvénients, des liants moins sensibles à ce problème, comme des carbonates

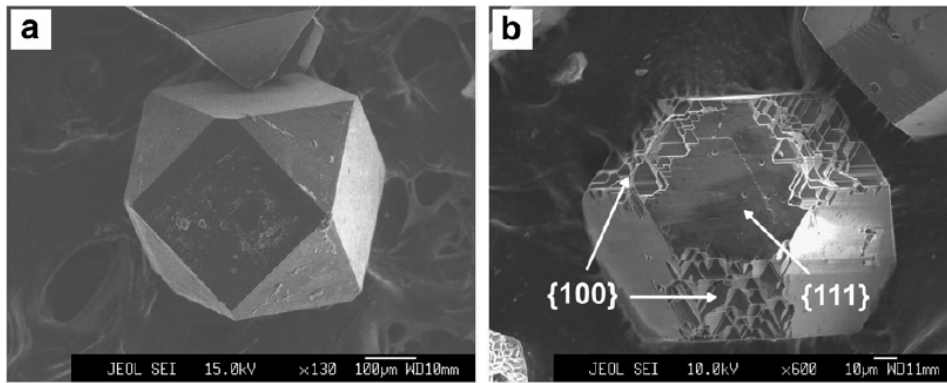


FIGURE 2.13 – Micrographies SE de grains de diamant (a) dans le système Fe-Ni-C sans l'ajout de Zn, (b) et avec 10%_{pds} de Zn [Liu et al., 2011]

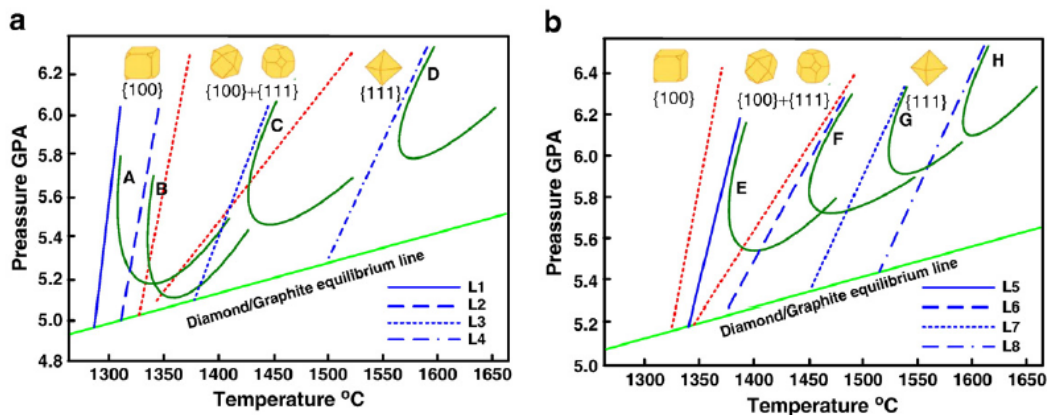


FIGURE 2.14 – Diagramme P-T du diamant pour les systèmes (a) Fe-Ni-C et (b) Fe-C. Les courbes A à D représentent respectivement l'ajout de 0, 20, 40 et 60%_{pds} de Zn et les courbes E à H l'ajout 0, 10, 30 et 50%_{pds} de Zn [Liu et al., 2011]

MgCO₃, ont été testés. Cependant, ces derniers requièrent des conditions de pression/température plus sévères que les liants métalliques classiques, de l'ordre de 8 GPa, entre 2200 et 2400 °C [Qian et al., 2012].

2.1.3.4 Procédé de leaching du catalyseur Co

Le procédé de leaching consiste à supprimer les métaux servant de catalyseurs pour le frittage de la plaquette diamantée par le procédé HPHT (**Figure 2.15**). Cette suppression est faite par attaque chimique à l'aide d'acides. En fonction de la quantité et de la profondeur de métal à supprimer, la durée du traitement peut varier de quelques heures à deux mois pour obtenir un TSP (Thermally Stable Polycrystalline diamond) i.e. une plaquette de diamant PDC ne contenant plus de catalyseur métallique.

Cette technologie est largement brevetée par Reed Hycalog (brevets US 6,861,098 B2 ; US 6,861,137, B2 ; US 6,878,447, B2 de ReedHycalog puis US 6,601,662 B2 de Grant Prideco puis US 6,544,308 B2 ; US 6,562,462 B2 ; US 6,585,064 B2 ; US 6,589,640 B2 ; US 6,592,985 B2 de Camco International puis US 6,739,214 B2 ; US 6,749,033 B2 ; US 6,797,326 B2 de ReedHycalog). Un des enjeux du moment pour les outilleurs est d'imaginer un nouveau procédé permettant la suppression du catalyseur de la plaquette diamantée afin qu'elle présente une bonne stabilité thermique.

En effet, ce procédé de leaching permet d'allonger significativement la durée de vie en abrasion du taillant PDC jusqu'à la doubler dans le meilleur des cas.

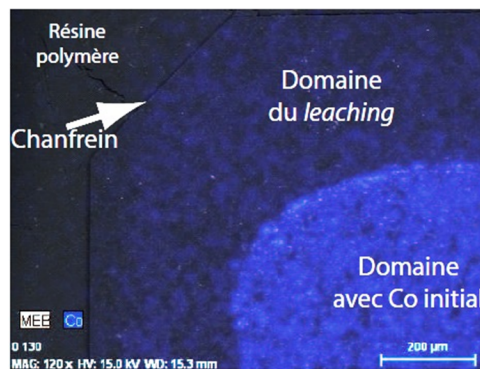


FIGURE 2.15 – Effet du leaching sur une plaquette PDC [Yahiaoui, 2013]

2.1.3.5 Autres procédés de suppression du Co en surface

La substitution au leaching est un enjeu très important dans le domaine des outils de forage et cela occupe aujourd'hui un grand nombre de chercheurs. La première solution consiste à assembler par HPHT une plaquette TSP sur un substrat en WC-Co. Une pastille métallique n'ayant pas rôle de catalyseur, comme du Cu, est placée au-dessus du TSP. Le solidus de ce métal est bien inférieur à celui du Co afin qu'il puisse s'infiltrer dans la plaquette TSP avant le Co sous HPHT. Le métal non catalyseur est ensuite dissous par de l'acide. Ce procédé présente de nombreux inconvénients et notamment un temps et un coût de production important en plus d'un fort impact sur l'environnement.

Afin d'envisager le remplacement de ce procédé de substitution, il serait intéressant de regarder les traitements existants pour supprimer ou remplacer le Co des carbures cémentés. Ces procédés sont généralement utilisés afin de préparer le WC-Co à recevoir un revêtement de type DLC (**Paragraphe 1.3.3**).

2.1.3.5.1 Traitements lasers

L'utilisation de lasers, afin d'enlever le cobalt par évaporation, fait partie de ces méthodes. Ses principaux avantages se résument à une meilleure automatisation et une plus grande rapidité de traitement. Contrairement au leaching, le traitement laser ne produit pas de déchets et peut être utilisé sur des géométries complexes [Arroyo et al., 2010].

Les premiers essais pour diminuer le Co à la surface du WC-Co ont été entrepris par Singh puis par Li [Li et al., 2001]. Cependant, l'utilisation de lasers pulsés à diodes avec des irradiances très importantes ($< 80 \text{ MWcm}^{-2}$) a engendré une fusion complète de la surface du matériau avec la formation de phases complexes au lieu d'évaporer le Co [Barletta et al., 2011]. Il en résulte des surfaces rugueuses dont les bosses sont essentiellement composées de WC, et les creux conservent du Co résiduel (**Figure 2.16**). En outre, certains oxydes de Co et de W peuvent être facilement générés à une température de traitement élevée si l'atmosphère de traitement n'est pas adéquate. Dans ces conditions, la combinaison du traitement laser avec des traitements chimiques (solutions d'acides dilués) comme la gravure est nécessaire pour enlever l'excès de Co. Ceci limite fortement l'intérêt de ce procédé [Barletta et al., 2011].

Yilbas et al. constatent les mêmes problèmes avec l'utilisation d'un laser CO_2 non pulsé (**Figure 2.17**). Dans ce cas, la couche affectée a une épaisseur de l'ordre de $20 \mu\text{m}$. Ces auteurs rencontrent également des problèmes de fissuration dans la zone traitée ou en sous-couche. Ces défauts sont induits par les grandes vitesses de refroidissement engendrées par le procédé de traitement laser [Yilbas et al., 2007] [Karatas et al., 2007].

Arroyo, en utilisant un laser pulsé de type HyBrID (510 nm, 30 ns, 13,8 kHz), et en faisant varier l'intensité du laser ainsi que le nombre d'impulsions parvient à limiter l'épaisseur de la couche fondue à $1 \mu\text{m}$ [Arroyo et al., 2010]. Cette zone, même fine, présente toujours de la fissuration (**Figure 2.18**).

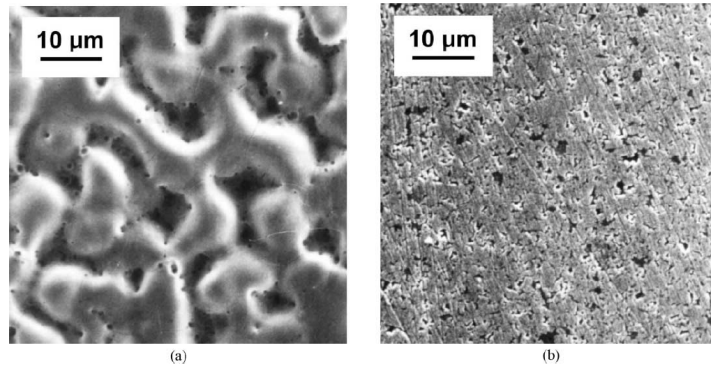


FIGURE 2.16 – Micrographie présentant l'état de surface d'un carbure cimenté WC94-Co6 après irradiation laser pour 300 impacts à $2,5 \text{ Jcm}^{-2}$ (a) ; Micrographie présentant l'état de surface d'un carbure cimenté avant traitement (b) [Li et al., 2001]

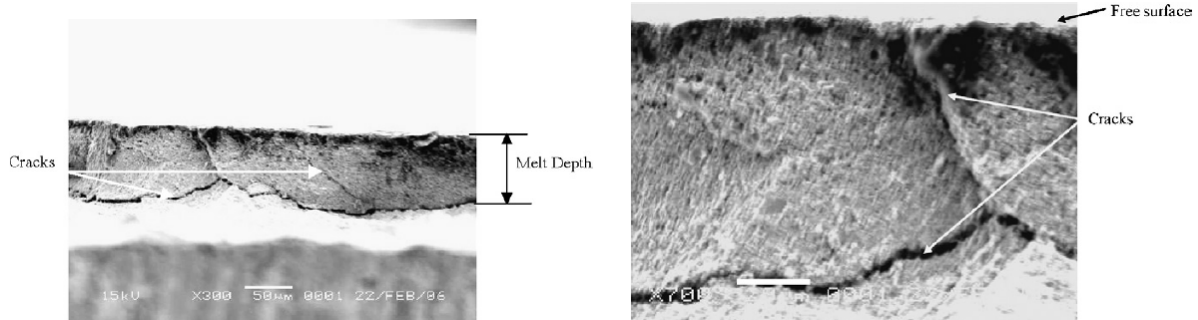


FIGURE 2.17 – Fusion et fissuration de la couche superficielle du carbure cimenté après un traitement laser CO_2 d'une puissance nominale de 2 kW avec une vitesse de balyage de 200 mm/min (à gauche) [Karatas et al., 2007] ; (à droite) [Yilbas et al., 2007]

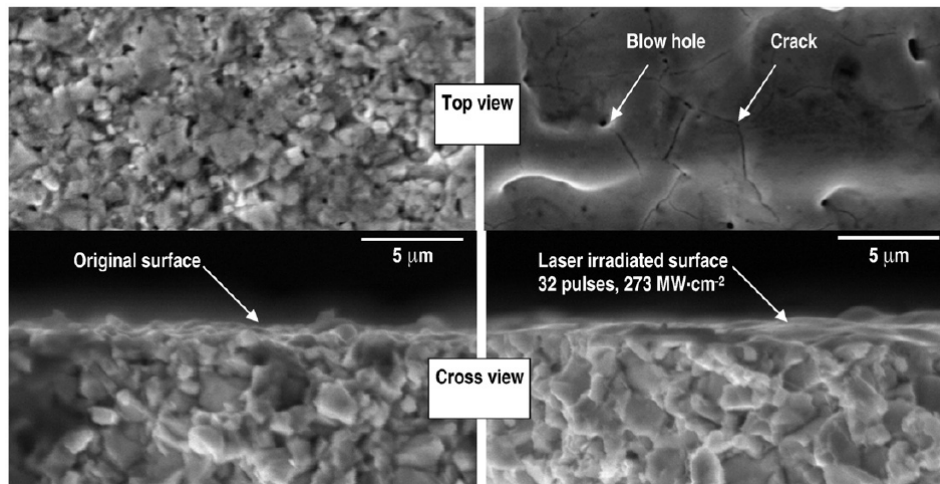


FIGURE 2.18 – Micrographies présentant l'état de surface ainsi qu'une coupe du carbure cimenté avant (à gauche) et après (à droite) irradiation laser avec 32 impacts à 273 MWcm^{-2} [Arroyo et al., 2010]

Cependant, Arroyo note une légère augmentation en surface de la teneur en Co passant de 7,27% à 8,7%. Cet enrichissement en Co semble s'accroître avec le nombre d'impulsions et avec l'augmentation de la puissance laser. Il explique ce phénomène en s'appuyant sur les résultats de Kano [Kano and Inoue, 2006]. En effet, même si le Co est évaporé de la surface, une diffusion de Co s'opère du volume

vers la surface à cause de forts gradients de température générés par les impulsions laser [Arroyo et al., 2010].

Tous les auteurs s'accordent sur la formation de phase WC sous-stoechiométriques en C tels que γ -WC_{1-x}, β -W₂C et W₃C provoquée par une décarburation induite par le traitement laser.

Barletta, à l'aide d'un laser à diodes, parvient à empêcher la fusion du matériau en surface, à limiter le grossissement des WC et à supprimer la décarburation tout en évaporant le Co en surface. L'auteur définit 3 classes d'échantillons [Barletta et al., 2011].

La première classe rassemble les échantillons sous-traités pour lesquels la plus grande partie du Co en surface a été sélectivement supprimée et les grains de WC n'ont que très peu grossi. Ces échantillons ont été traités avec une puissance laser comprise entre 600 et 1000 W (**Figure 2.19b**).

La seconde classe regroupe les échantillons traités de façon optimale. Dans ce cas, tout le Co présent en surface a été supprimé. Les grains de WC grossissent légèrement et quelques amas ou gros grains peuvent apparaître. Ce type de résultat a été obtenu avec une puissance laser comprise entre 1200 et 1400 W (**Figure 2.19c**).

Enfin, les échantillons sur-traités ont nécessité une puissance laser supérieure à 1500 W. Dans ce cas, une complète reconstruction de la surface du WC-Co a lieu, entraînant la formation de gros grains de WC (**Figure 2.19d**).

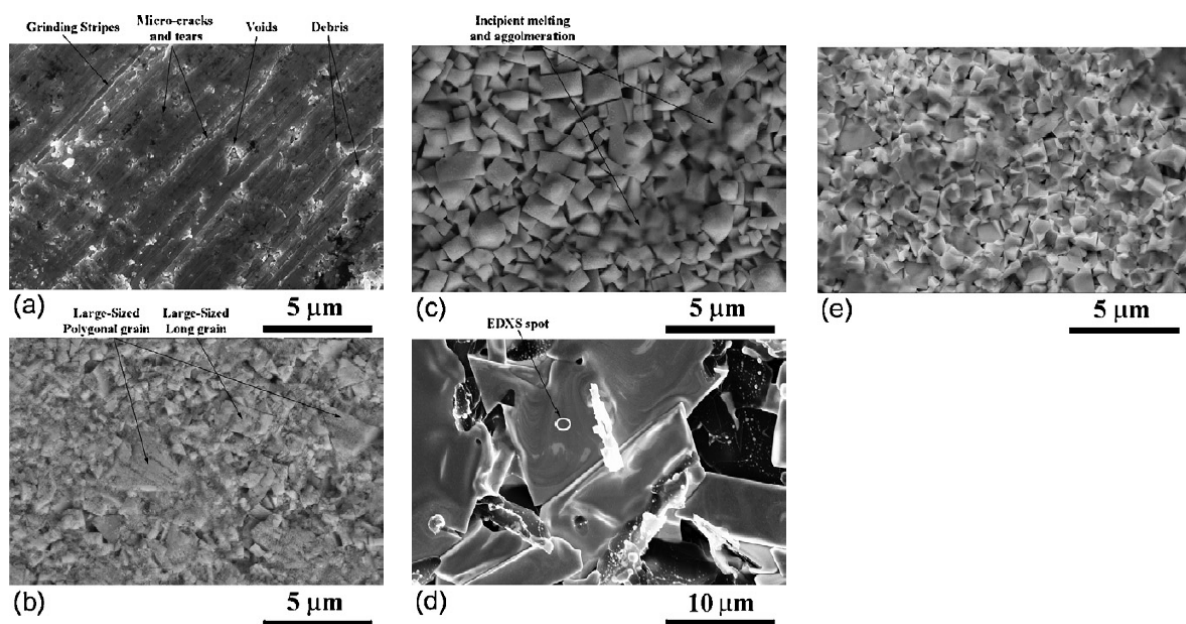


FIGURE 2.19 – Micrographies MEB d'un substrat en WC-Co avant et après différents traitements laser : (a) échantillon brut ; (b) échantillon sous-traité ; (c) échantillon traité de façon optimale ; (d) échantillon sur-traité ; (e) échantillon brut attaqué par une solution de Murakami [Barletta et al., 2011]

Au-delà d'un traitement à 1300 W, de la phase η peut apparaître [Barletta et al., 2011].

Le traitement laser peut également relaxer les micro-déformations présentes à la surface du WC-Co suite aux étapes d'usinage de finition. L'auteur ne précise pas l'épaisseur de la couche affectée par le traitement laser.

2.1.3.5.2 Traitements de conversion chimique du Co

Une autre voie suivie pour limiter l'effet du Co sur la fatigue thermo-mécanique du PDC ainsi que

sur sa graphitisation est la conversion du cobalt en une phase stable thermiquement et chimiquement vis-à-vis du diamant et dont le coefficient de dilatation est voisin de celui du diamant.

Les produits ciblés sont généralement des siliciures ou des borures de cobalt.

Haubner, [Haubner et al., 2002], propose des traitements à base d'acide borique permettant la formation d'une couche de borate $\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_5$ à la surface WC-Co. L'épaisseur de cette couche dépend des conditions opératoires, notamment de la concentration molaire de la solution en acide brique et de la durée de la réaction. Ce borate est ensuite transformé en borure, Co_xB par un traitement thermique sous H_2 à une température de 730°C .

L'auteur propose également un traitement à base de sulfide d'ammoniac afin de former les espèces CoS et $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ces espèces sont ensuite réduites en Co et CoS par un traitement thermique sous H_2 à une température de 800°C .

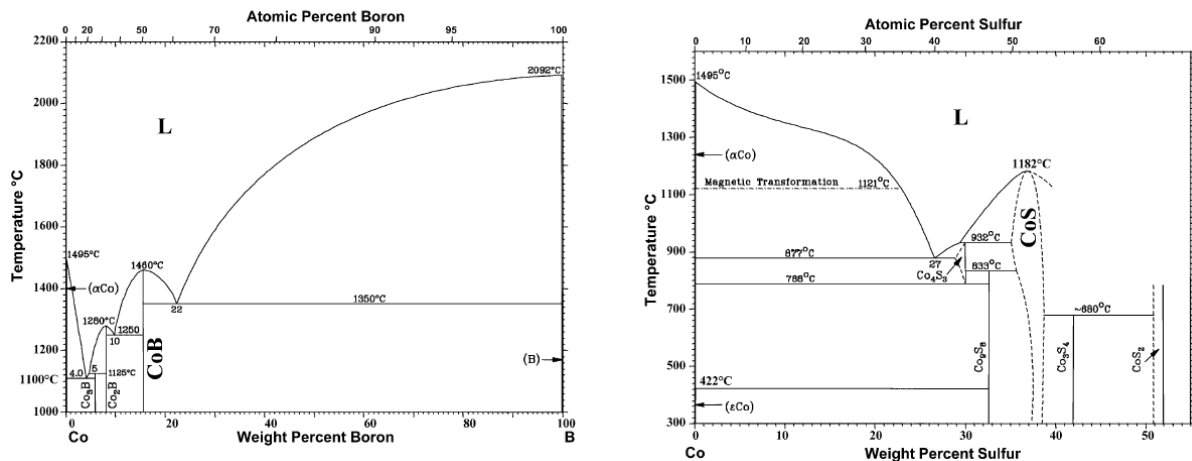


FIGURE 2.20 – Diagrammes de phase des systèmes Co-B et Co-S [Massalski, 1990] d'après [Haubner et al., 2002]

Dowling propose également un procédé, dans lequel le carbure cémenté est mis en contact avec de la poudre de silicium puis est chauffé à 1200°C pendant 40 min pour obtenir des siliciures de Co de type Co_2Si [Dowling et al., 2000]. Ce procédé n'est toutefois pas adaptable au traitement d'un PDC car la température de maintien de 1200°C est supérieure à la température de graphitisation du diamant.

Kubelka utilise un procédé proche mais base de Si, la principale différence étant l'utilisation d'une température de traitement relativement basse à savoir 700°C [Kubelka et al., 1994a].

2.1.4 Contraintes résiduelles après assemblage WC-Co/diamant

Lors d'un assemblage entre deux matériaux, deux problématiques sont à prendre en compte afin de réaliser une liaison saine et résistante.

La première est la réactivité à l'interface entre les deux matériaux à assembler. La seconde concerne la compatibilité physique des matériaux en présence. En effet, ils doivent avoir des propriétés dilatométriques suffisamment proches pour limiter l'apparition de contraintes résiduelles et spécialement de tension durant le refroidissement de l'assemblage. Même si la liaison chimique entre les matériaux est excellente, une bonne tenue mécanique de l'assemblage ne pourra se faire que si les contraintes présentes dans l'assemblage engendrent peu d'endommagement [Colin, 1991].

Il en est ainsi pour les taillants PDC, dans lesquels des contraintes résiduelles d'origine thermique sont générées à la suite du traitement HPHT. Elles sont engendrées par la différence de coefficient

de dilatation entre le support en carbure cimenté et la plaquette diamantée qui varie facilement du simple au double. Par exemple, Chen donne des valeurs du coefficient de dilatation thermique de $5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour un WC-15Co et de $2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour une plaquette diamantée contenant 6% en poids de Co [Chen et al., 2010]. Deng, [Deng et al., 2011], annonce jusqu'à des valeurs différentes d'un facteur 4 entre un WC-8Co et une tablette diamantée avec un coefficient de dilatation compris entre 4,5 et $4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le support en carbure cimenté et entre 0,9 et $1,18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la plaquette. Les contraintes résiduelles ainsi générées peuvent être très importantes, i.e. des contraintes de compression supérieures à 1,40 GPa dans la plaquette diamantée et des contraintes de tension de l'ordre de 500 MPa dans le support [Lin et al., 1994]. Catledge fait état également de contraintes résiduelles de compression dans la plaquette diamantée comprises entre 0,87 et 1,30 GPa [Catledge et al., 1996]. Ces contraintes moyennes de compression dans la plaquette diamantée ne sont cependant pas les plus importantes pour juger de l'intégrité de l'assemblage, les contraintes à l'origine de la fissuration étant bien souvent les contraintes de traction présentes dans la table diamantée.

Les contraintes résiduelles dépendent grandement des conditions pression/température du cycle HPHT, de la taille des grains de diamant ainsi que de la teneur en catalyseur métallique s'infiltrant dans la plaquette diamantée. Une augmentation de la température ou de la pression du cycle HPHT va engendrer une augmentation de l'amplitude des contraintes [Jia et al., 2011]. Dans le cas d'une utilisation d'un catalyseur SiC des contraintes de compression de l'ordre de 2,8 GPa peuvent être localement atteintes dans les grains de diamants [Wieligor and Zerda, 2008]. Cette valeur est en partie due aux conditions extrêmes requises pour le frittage d'un PDC avec un catalyseur SiC.

Plus la taille initiale des grains de diamant est faible, plus les contraintes résiduelles sont faibles [Jia et al., 2011].

Les contraintes résiduelles dépendent également du rapport d'épaisseur entre support et plaquette diamantée. D'après Lin, c'est même le facteur prépondérant [Lin et al., 1994]. Plus ce rapport augmente, plus les contraintes radiales de compression dans la plaquette diamantée seront importantes et plus les contraintes radiales de tension dans le carbure cimenté seront faibles. En revanche, le diamètre n'a pas une influence significative sur l'état des contraintes résiduelles [Lin et al., 1994]. C'est donc essentiellement l'épaisseur du support WC-Co qui va limiter celle de la plaquette PDC, de façon à ce que les contraintes résiduelles qui y sont générées soient plus de compression que de traction.

En règle générale, plusieurs zones de concentration des contraintes résiduelles entraînent la rupture de l'assemblage. A la suite du cycle HPHT, le taillant PDC va se retrouver dans un état de contraintes de flexion à la fois dans la partie diamantée et carbure cimenté (**Figure 2.21**). La courbure est la même pour les deux parties. La partie supérieure du support, à proximité de l'interface, va se retrouver en traction alors que la plaquette diamantée, va se trouver dans un état de compression à proximité de cette même interface et dans un état de traction à sa surface supérieure si son épaisseur est suffisamment grande. Ces deux zones de la plaquette diamantée sont alors séparées par une fibre neutre [Colin, 1991].

Des fissures peuvent apparaître dans la plaquette diamantée à des endroits bien spécifiques. Suivant leur forme, plusieurs types de contraintes peuvent être à l'origine de ces fissures. La présence de fissures en étoile ou en anneau à la surface supérieure libre de la plaquette diamantée est gouvernée par des contraintes maximales en tension de type orthoradiales $\sigma_{\theta\theta}$ ou radiales σ_{rr} . Si $\sigma_{\theta\theta} \gg \sigma_{rr}$, les fissures progressent le long d'un rayon, et si $\sigma_{rr} \gg \sigma_{\theta\theta}$ les fissures sont en forme d'anneau.

La seconde zone de la plaquette diamantée où des fissures peuvent être observées, est proche de l'interface. Une fissuration en calotte est gouvernée par des contraintes de tension de type axiales σ_{zz} qui sont maximales en surface libre à proximité de l'interface de la plaquette [Colin, 1991]. Parfois un délaminage est observé, il est dû à des contraintes de cisaillement maximales à l'interface et proche du bord libre.

Yahiaoui, [Yahiaoui, 2013], montre la formation de ces fissures en calotte, le long d'iso-contraintes

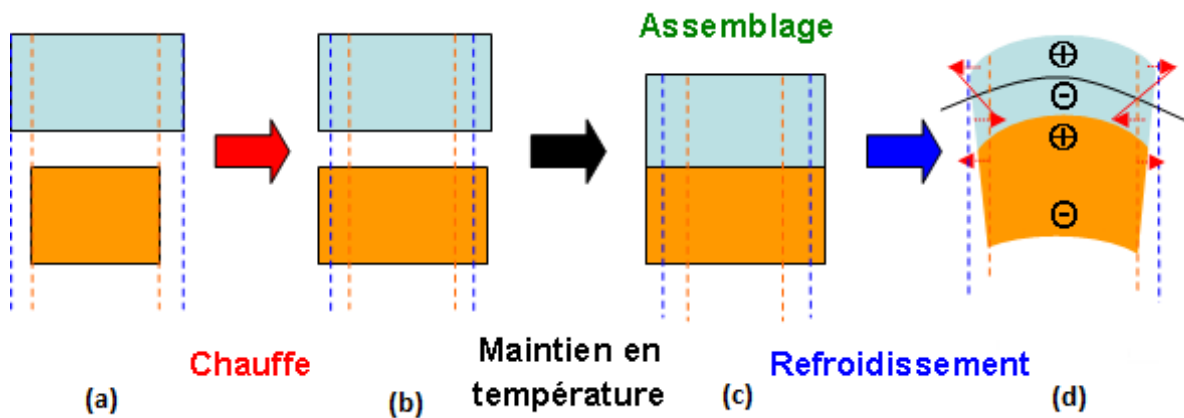


FIGURE 2.21 – Évolution des dimensions de la plaquette diamantée et du support WC-Co lors du procédé HPHT : (a) Etat initial (T_{amb}); (b) Après une élévation de la température; (c) Après un maintien en contact et en température conduisant à l'assemblage parfait entre plaquette et support et (d) Après un refroidissement à T_{amb} et état des contraintes résiduelles associées

radiales de compression, induites par des contraintes axiales de traction (**Figure 2.22**).

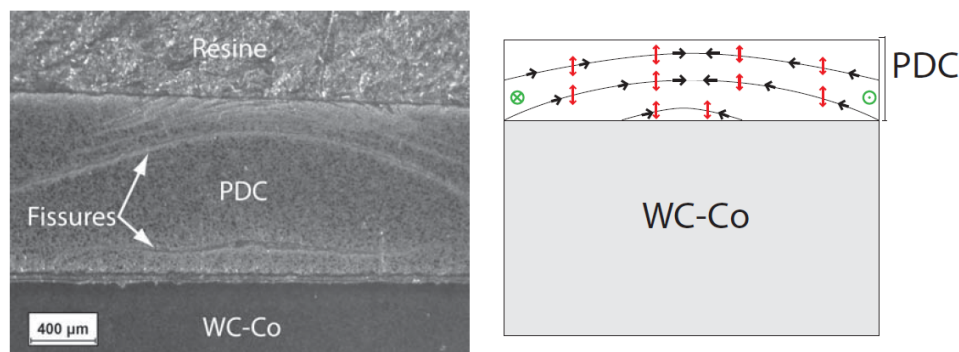


FIGURE 2.22 – Formation de fissures en calotte après découpe par électro-érosion (à gauche) et schéma des contraintes résiduelles présentes dans le PDC avec en noir les contraintes radiales σ_{rr} de compression, en rouge les contraintes axiales σ_{zz} de traction et en vert les contraintes de cisaillement σ_{rz} (à droite) d'après [Yahiaoui, 2013]

Chen, [Chen et al., 2010], étudie la relation entre l'épaisseur h de la plaquette, celle du support et la localisation du maximum des contraintes radiales de tension à la surface libre du diamant (**Figure 2.23**). Il montre qu'une augmentation de l'épaisseur de la plaquette diamantée entraîne une modification de la localisation du maximum de ces contraintes radiales vers le centre du PDC. Pour une épaisseur de diamant donnée, l'augmentation de l'épaisseur du support va avoir l'effet inverse [Chen et al., 2010] et surtout l'amplitude de ces contraintes de tension va diminuer [Colin, 1991]. Lorsque le ratio épaisseur de diamant sur épaisseur de carbure atteint 0,2, la localisation du maximum de ces contraintes n'évolue plus (**Figure 2.23**).

Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales faites par Colin, [Colin, 1991], sur des assemblages de type céramique/métal.

La géométrie de l'interface entre le support et le diamant polycristallin est également très importante pour minimiser les contraintes résiduelles. Un bon design d'interface permet de réduire l'amplitude des contraintes résiduelles et de modifier leur répartition. Yahiaoui étudie par calcul aux éléments finis plusieurs types d'interface. Il compare notamment une interface plane (cas le plus défavorable) avec d'autres interfaces au design plus complexes [Yahiaoui, 2013].

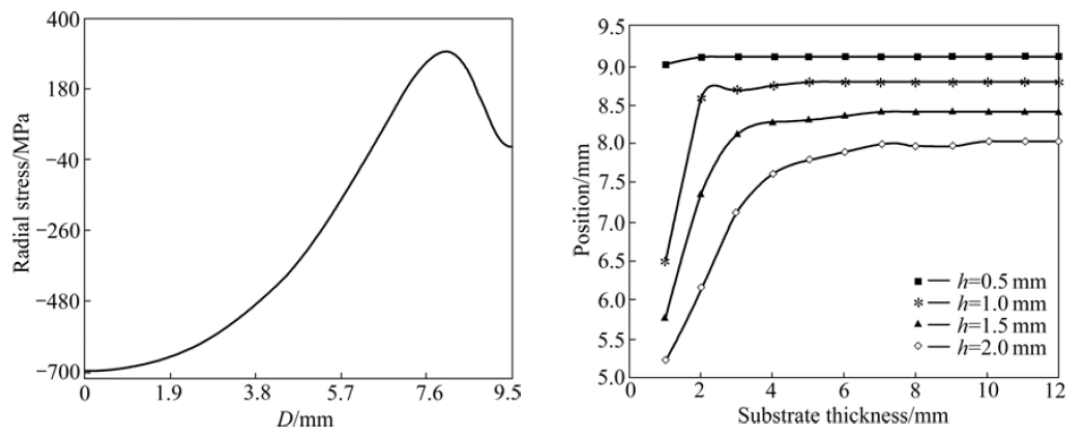


FIGURE 2.23 – Contraintes radiales à la surface de la plaquette diamantée le long d'un rayon D (ou distance par rapport à l'axe de symétrie) (à gauche); Évolution de la position du maximum de la contrainte radiale de tension à la surface de PDC (à droite) d'après [Chen et al., 2010]

Dans le cas de l'interface plane, de très fortes concentrations de contraintes sont observées à la fois dans le support en carbure cimenté et dans la plaquette diamantée (**Figure 2.24**). Pour cette configuration, il est intéressant de noter de très fortes contraintes axiales de traction dans la plaquette diamantée sur le bord libre à proximité de l'interface. Ce type de contraintes dites "épines" est également rapporté par de nombreux auteurs [Colin, 1991] [Chen et al., 2010]. Ce sont bien souvent ces contraintes qui sont à l'origine de fissures entraînant la rupture en calotte de la partie fragile de l'assemblage [Colin, 1991]. Signalons toutefois que les contraintes de cisaillement sont du même ordre de grandeur que la contrainte épine pour l'interface plane.

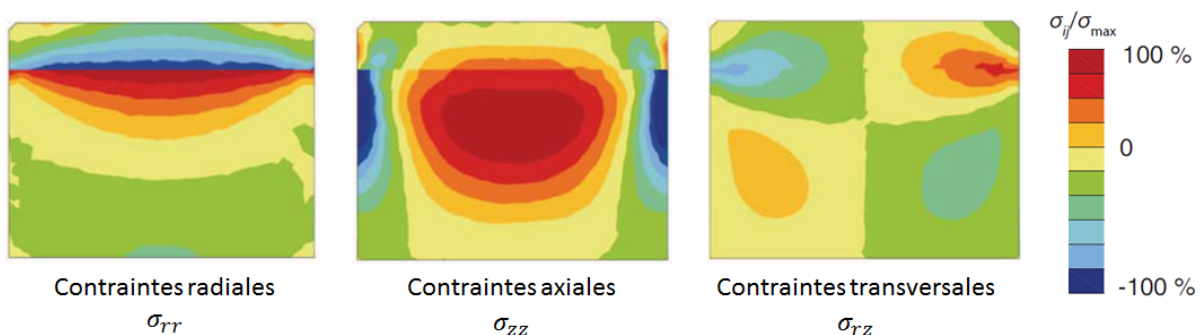


FIGURE 2.24 – Calcul des contraintes résiduelles pour une interface plane, les contraintes résiduelles σ_{ij} sont exprimées par rapport à la contrainte maximale σ_{max} de traction relevée pour les contraintes radiales, axiales et de cisaillement (transversales) pour une interface plane [Yahiaoui, 2013]

Lors d'un passage à une géométrie d'interface non plane (interface biseautée d'un angle α à la périphérie du support), il est observé la mise en compression radiale et axiale de presque la totalité de la partie diamantée (**Figure 2.25**). De même, il est observé une meilleure répartition et une moins grande amplitude des contraintes résiduelles dans le support. La disparition des contraintes épines dans la plaquette diamantée à proximité de l'interface biseautée permet de limiter l'apparition de rupture en calotte. La suppression des contraintes radiales de traction à la surface supérieure libre du PCD permet d'empêcher l'apparition de fissures annulaires. Pour cette interface non plane, ce sont les contraintes de cisaillement qui sont les plus importantes voire supérieures à celles de l'interface plane. Aussi, la tenue mécanique à l'interface de l'assemblage doit être très bonne afin d'éviter une rupture adhésive due aux contraintes de cisaillement.

Le choix d'une bonne géométrie d'interface est donc un choix déterminant dans l'élaboration d'un taillant PDC avec une bonne durée de vie.

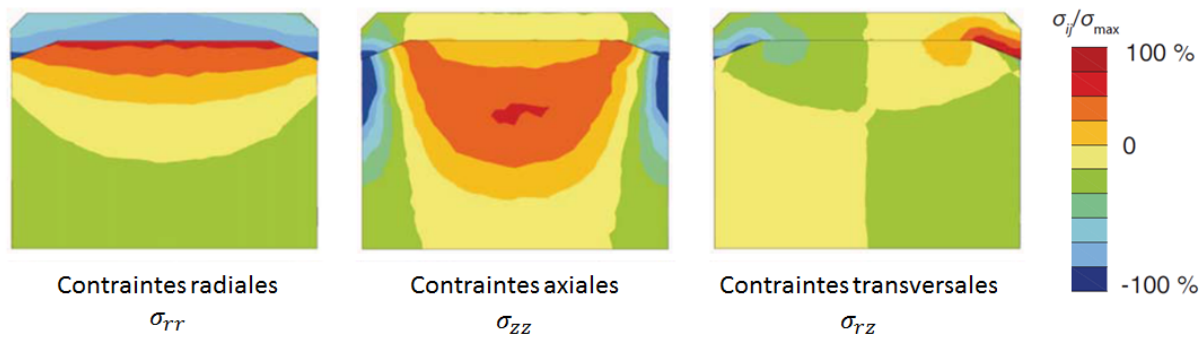


FIGURE 2.25 – Calcul des contraintes résiduelles pour une interface non plane, les contraintes résiduelles σ_{ij} sont exprimées par rapport à la contrainte maximale σ_{max} de traction relevée pour les contraintes radiales, axiales et de cisaillement (transversales) pour une interface plane [Yahiaoui, 2013]

Enfin, Paggett [Paggett et al., 2002], montre que le brasage du taillant PDC sur la tête de l'outil peut modifier la distribution des contraintes résiduelles engendrées après HPHT (**Figure 2.26**).

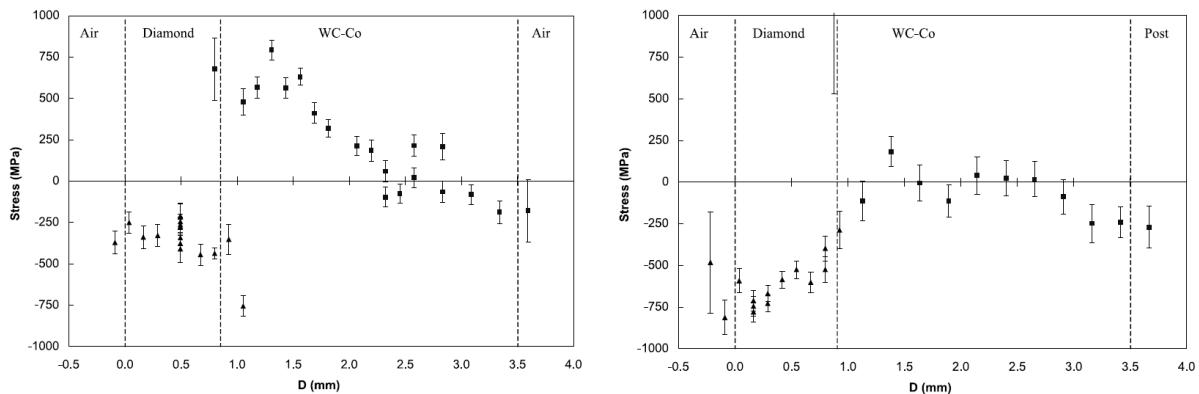


FIGURE 2.26 – Évolution de la distribution des contraintes résiduelles dans le taillant PDC avant (à gauche) et après brasage (à droite) [Paggett et al., 2002]

2.1.5 Elaboration et superposition de revêtements DLC sur support WC-Co

2.1.5.1 Elaboration de revêtements DLC

Les revêtements DLC sont très utilisés dans la coupe des métaux pour limiter la diffusion chimique des éléments des matériaux à usiner et ainsi limiter l'usure abrasive et accroître la durée de vie de la plaquette en carbure cimenté.

En revanche, ces matériaux sont peu utilisés dans les outils de forage de par leur épaisseur insuffisante. Par exemple, dans le cas de la coupe de la roches, les taillants PDC sont privilégiés par rapport à des carbures cimentés revêtus par DLC. Ils peuvent toutefois être utilisés pour les inserts travaillant en poinçonnement.

Matsumoto publia en 1982 les premiers résultats sur la formation de diamant à faible pression par CVD sur des substrats silicium ou molybdène. Il utilisa un mélange de gaz à base de méthane et d'hydrogène. Des cristaux de diamant cubo-octaédrique ou contenant des macles furent obtenus [Matsumoto et al., 1982]. La méthode s'est ensuite répandue à travers le monde. En 1985, les premiers

revêtements de diamant furent déposés sur des substrats en céramique à l'université technologique de Vienne [Haubner, 2013].

Dans ce procédé, le paramètre le plus critique pour la croissance basse pression du diamant est l'hydrogène atomique. Sa teneur en relation avec les espèces carbonées va déterminer la morphologie des grains de diamant. Les paramètres de dépôt du diamant comme la température, la composition de la phase gazeuse, le débit de gaz, le temps de dépôt vont influencer la morphologie et les propriétés du diamant. Ces relations sont très complexes à cause des différentes interactions entre la génération d'hydrogène atomique, la composition du gaz et le substrat. Différentes configurations pour faire croître le diamant à partir d'hydrogène atomique sont possibles (**Figure 2.27**).

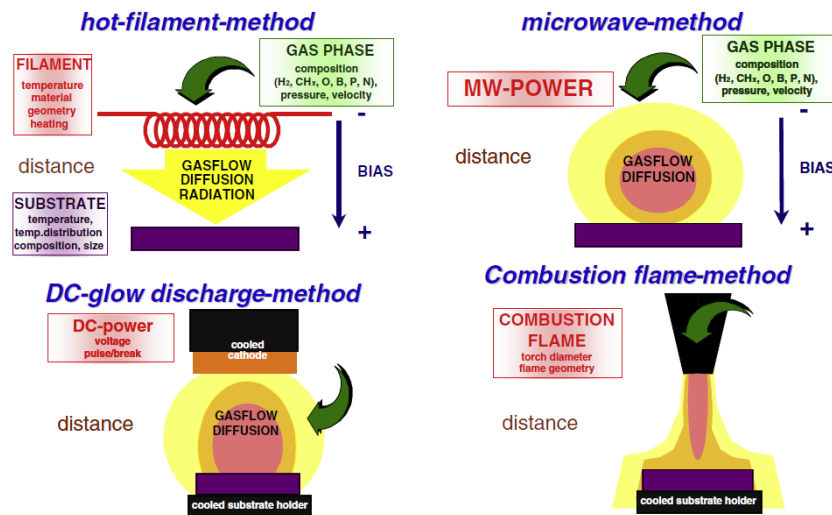


FIGURE 2.27 – Différentes méthodes pour le dépôt de diamant par CVD [Haubner, 2013]

Le procédé employé pour la déposition du diamant va dépendre de l'application. Généralement les revêtements ultra-durs pour les applications de coupe sont produits avec la méthode à filament chaud, contrairement aux diamants transparents qui sont produits par une méthode à micro-onde.

Dans le cas d'un dépôt diamant sur un substrat WC-Co, le cobalt joue un rôle très important car il influence la déposition du diamant de plusieurs façons (**Figure 2.28**). La migration de Co à la surface du substrat pendant la déposition peut provoquer la formation de gouttelettes. Elles peuvent être visibles à la surface du diamant pour des revêtements de plusieurs microns d'épaisseur. Le Co a également une pression de vapeur significative aux températures de déposition, ce qui influe sur la nucléation du diamant et le grossissement des cristaux. Enfin, la diffusion du carbone dans la phase liante du substrat est importante et le diamant présent à l'interface peut alors se dissoudre entraînant une mauvaise adhésion du revêtement sur le substrat.

Cabral [Cabral et al., 2006] propose de déposer des germes de diamant sur le carbure cémenté par une méthode ultrasonique. Ces germes, selon leur taille, permettent d'accroître la nucléation des cristaux de diamant lors du dépôt CVD (**Figure 2.29**).

2.1.5.2 Solution pour limiter les effets du Co sur l'adhésion et la vitesse de formation du revêtement de diamant sur support WC-Co

Afin de limiter les effets du cobalt, plusieurs méthodes ont été testées. La première consiste à déposer une couche intermédiaire sur le substrat WC-Co jouant le rôle de zone tampon. Elle va en effet empêcher la diffusion du Co et limiter l'apparition des contraintes résiduelles, si la différence de coefficient de dilatation entre cette couche intermédiaire et le diamant est plus faible. Cette couche doit également posséder une bonne compatibilité physico-chimique avec le WC-Co et le diamant (**Figure 2.30**). Des essais ont été effectués avec du Si_3N_4 [Endler et al., 1996], W [Vandierendonck

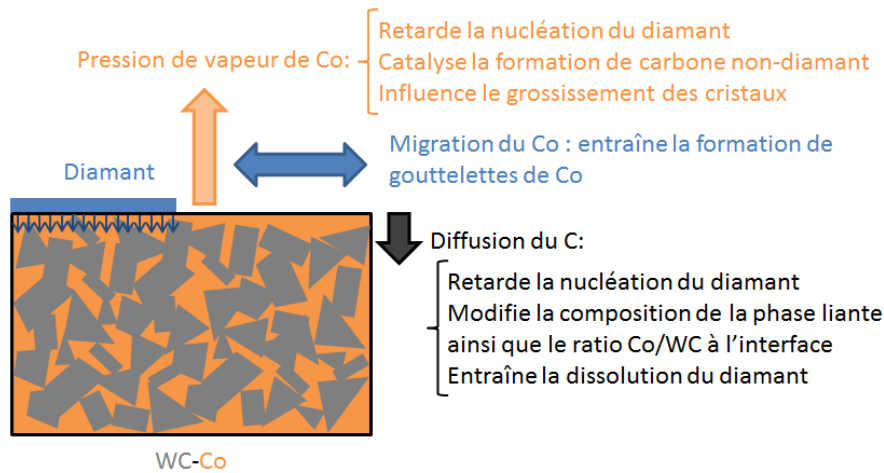


FIGURE 2.28 – Effets du Co contenu dans la phase liante du carbure cimenté pendant le dépôt de diamant par CVD d'après [Haubner, 2013]

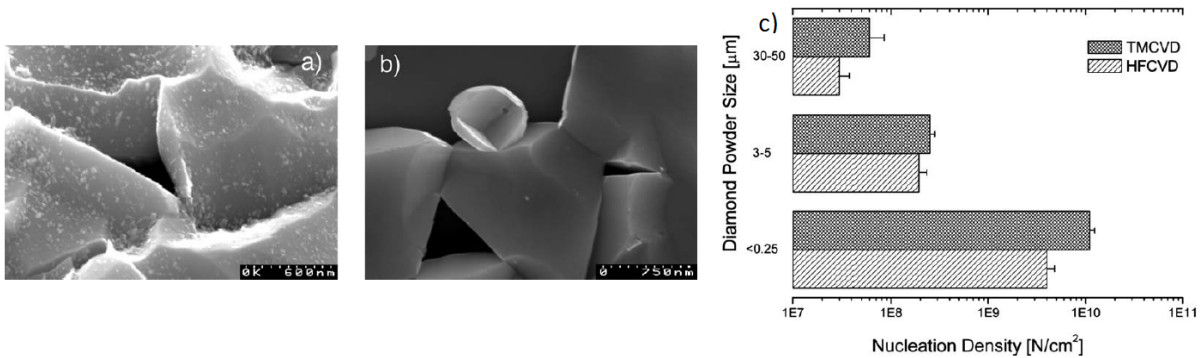


FIGURE 2.29 – Micrographie MEB montrant (a) des germes de diamant de tailles moyennes comprises entre 0,10 et 0,30 µm déposés par une méthode ultrasonique, (b) des germes de diamant de tailles moyennes comprises entre 3 et 5 µm déposés par une méthode ultrasonique, (c) Graphique présentant la relation entre la taille des germes de diamant et la densité de nucléation du diamant pour les procédés HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) et TMCVD (Time-Modulated CVD) [Cabral et al., 2006]

et al., 1998], du cuivre [Sommer et al., 2000], du TiC et du TiN [Köpf et al., 2000], de l'aluminium [Li et al., 2008] et [Köpf et al., 2001], des nitrures de bore [Cappelli et al., 2004], du SiC [Cabral et al., 2008] [Yu et al., 2013] ou encore du Cr [Lu et al., 2008] .

Wei montre, sur un substrat Si, qu'un dépôt de Mo peut accélérer la vitesse de déposition du diamant tout en éliminant les contraintes résiduelles dans la couche déposée [Wei et al., 2013].

Sun, [Sun et al., 2002], combine un pré-traitement acide à un dépôt de B et montre ainsi l'intérêt du B pour assurer un dépôt de diamant de bonne qualité sur un carbure cimenté.

D'autres pré-traitements du substrat peuvent également être effectués. Ils servent à supprimer ou à rendre inerte le Co libre en surface du substrat WC-Co. La suppression du Co se fait par un acide, de type solution de Murakami, de façon analogue au procédé de leaching. Des procédés de sablage ont également été testés avec succès [Ullram and Haubner, 2006].

Afin de rendre stable ou inerte la phase Co, cette dernière peut subir un traitement au bore ou au silicium afin de former des borures ou siliciures de cobalt (**Paragraphe 2.1.3.5.2**) [Cappelli et al., 2004].

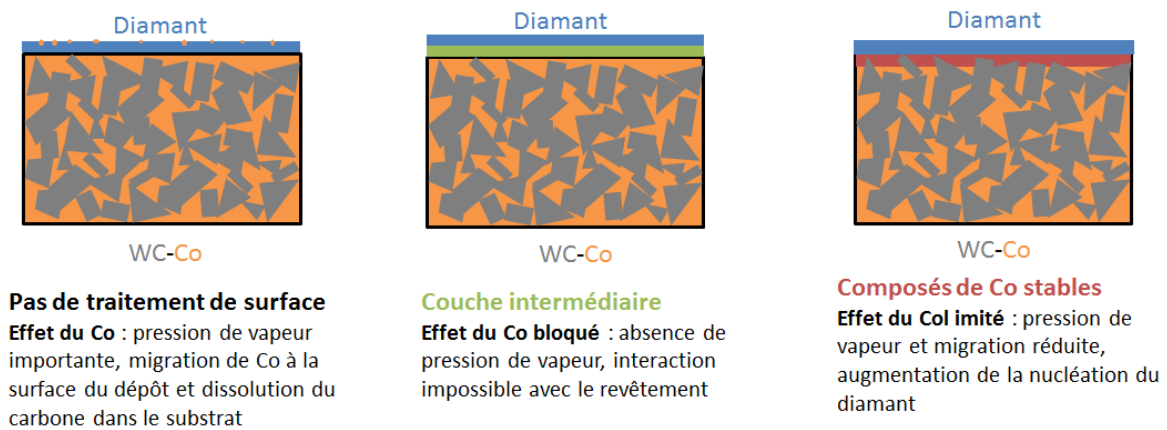


FIGURE 2.30 – Effets des traitements de surface du substrat WC-Co sur la qualité du dépôt de diamant d'après [Haubner, 2013]

Tous ces traitements permettent généralement d'améliorer la qualité du dépôt ainsi que sa vitesse de croissance (**Figure 2.31**).

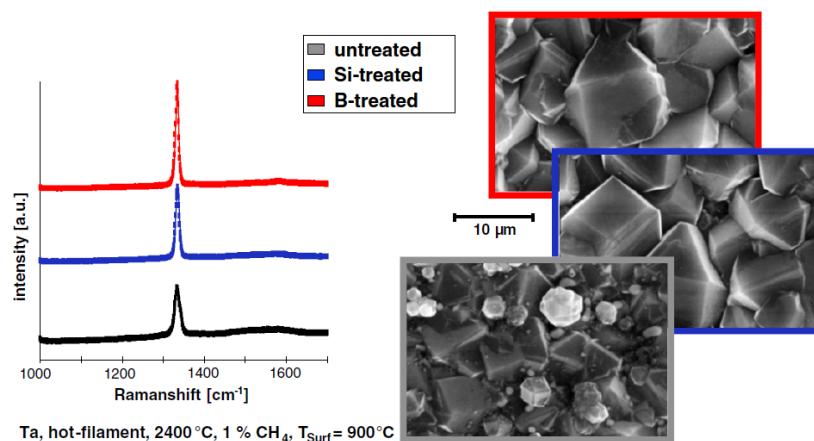


FIGURE 2.31 – Dépôts de diamant sur substrats WC-Co traités au Si ou au B afin de former des composés stables de Co [Haubner, 2013] d'après [Kubelka et al., 1994b]

2.1.5.3 Revêtement bi-couche entre diamant micro-cristallin (MDC) et nano-cristallin (NCD) sur support WC-Co

La morphologie et la croissance de la couche de diamant sont contrôlées par l'activation de la phase gazeuse et par conséquent par les paramètres du procédé. La concentration de méthane ainsi que la pression de l'enceinte contrôlent la taille des grains de diamant qui peut varier du micromètre au nanomètre. L'ajout d'argon dans le mélange gazeux favorise la nucléation de nanodiamants [Ma et al., 2007].

Les contraintes résiduelles présentes dans la couche de diamant augmentent avec la diminution de la taille des grains. Cette augmentation est principalement due à la présence de graphite et d'hydrogène aux joints de grains du revêtement. La présence de ces impuretés est responsable de la création de contraintes résiduelles de compression, qui contribuent à la majeure partie des contraintes résiduelles induites par la thermique [Dumpala et al., 2013].

Les dépôts de diamant micro-cristallin (MCD) présentent une meilleure adhésion aux substrats que les dépôts de diamant nano-cristallin (NCD). Cette perte d'adhérence est provoquée par la présence d'un

plus grand nombre de liaisons sp^2 à l'interface support/revêtement [Almeida et al., 2007] [Dumpala et al., 2014].

Les dépôts NCD présentent de meilleures performances de coupe, notamment grâce à leur faible rugosité et malgré une moins bonne adhésion au substrat.

Afin de combiner les avantages de ces deux types de diamant (MCD et NCD), de nombreux auteurs ont essayé d'élaborer des dépôts bi-couches (**Figure 2.32**).

Dumpala introduit une couche de transition permettant de limiter le délaminage entre les couches MCD et NCD. Ce délaminage peut être généré par la grande différence de contraintes résiduelles entre les deux couches ainsi que la forte présence de graphite à l'interface des nano-grains du NCD [Dumpala et al., 2013].

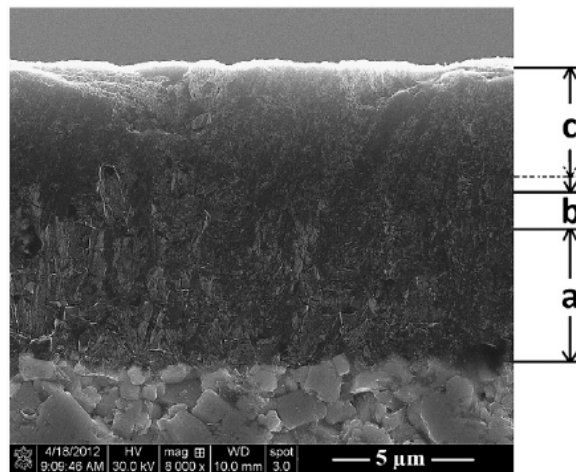


FIGURE 2.32 – Vue en coupe d'un revêtement bi-couche MCD/NDC sur support WC-Co, (a) couche MCD, (b) interface MCD/NCD et (c) couche NCD [Dumpala et al., 2013]

Outre ces méthodes pour assembler plusieurs matériaux ultra-durs de différentes nuances, d'autres voies ont été suivies pour former des matériaux aux propriétés duales. Notamment, la création d'un gradient de composition à l'intérieur d'un même matériau afin de lui conférer des propriétés exceptionnelles. En effet, les méthodes que nous venons de voir demeurent insuffisantes pour le domaine du forage : le taillant PDC étant trop fragile aux chocs répétés et l'outil tricône présentant soit une usure à l'abrasion trop rapide, soit une résistance insuffisante aux chocs en fonction de la nuance du carbure cémenté utilisée. Dans le cas d'outils carbures pour le domaine du forage, et contrairement au domaine de la coupe des métaux, les dépôts de diamants ne sont pas d'une épaisseur suffisante pour assurer une augmentation de leur durée de vie. Afin de surmonter cet inconvénient, l'introduction de matériaux à gradient de propriétés semble intéressante.

2.2 Introduction aux différents procédés de gradation du WC-Co

L'idée d'utiliser des carbures cémentés gradués a été introduite et protégée en 1958 par Haglund [Haglund, 1958]. Bevel démontre ensuite en 1972 l'intérêt de tels matériaux [Bever and Duwez, 1972]. Le terme "Functionally Graded Materials" ou FGM apparaît dans les années 80 [Sorlier, 2009].

De nombreux procédés de gradation ont été développés dans les années 90, mais des contraintes telles que le coût, les limites géométriques ou encore la compatibilité chimique entre matériaux n'ont pas permis une industrialisation importante [Sorlier, 2009]. Mortensen et Suresh proposent un classement des FGM en deux catégories principales [Mortensen and Suresh, 1995] :

- les procédés de construction ou d'élaboration, dans lesquels les FGM sont construits couche par couche. Le gradient est alors dû à l'architecture du matériau comme par exemple dans les assemblages de compacts WC-Co/WC-Co (**Paragraphe 2.1.2**).
- les procédés basés sur le transport de matière ou procédés de gradation, dans lesquels l'écoulement d'un fluide, la diffusion atomique ou la conduction de la chaleur sont utilisés pour générer des gradients microstructuraux ou de composition.

2.2.1 Procédés de gradation sur des distances millimétriques

De nombreux procédés de gradation de carbures cimentés ont été développés depuis les années 70. Ces procédés peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction des mécanismes prenant place lors de la gradation.

- les procédés basés sur le principe du DP carbides
- les procédés basés sur la nitruration
- les procédés d'assemblage de compacts de poudres
- les procédés basés sur l'imbibition

Les gradients de compositions sont ainsi générés par :

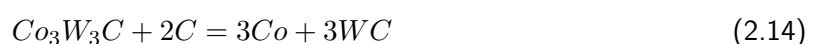
- la formation de nouvelles phases durcissantes
 - la modification de la forme et/ou de la taille des grains de WC
 - la modification de la distribution de phase liante
- ou la combinaison de plusieurs de ces mécanismes.

2.2.1.1 Par carburation d'un carbure cimenté sous-stoechiométrique en C : DP carbides

2.2.1.1.1 Procédé Sandvik

Le procédé "Dual Phase carbide" est un procédé de carburation inventé par Fischer et al. et breveté par Sandvik en 1989. C'est un procédé en deux étapes incluant le frittage d'un WC-Co sous-stoechiométrique en C suivi d'une étape de carburation entre 1200 et 1500 °C. Après l'étape de frittage en phase liquide, la pièce en carbure cimenté dense contient de la phase η ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) distribuée uniformément. La carburation consiste à traiter thermiquement cette pièce au-delà du solidus de la phase liante sous une atmosphère carburante. A la suite de cette étape, la phase η est complètement supprimée en surface. Cette disparition est induite par la diffusion du C à travers la phase liquide et sa réaction avec la phase η (**Equation 2.14**). Il en résulte une pièce constituée de 3 couches ayant chacune une microstructure différente. La première, en surface de la pièce, présente une teneur en Co plus faible que la teneur nominale. Cette couche est dépourvue de phase η . Ensuite, apparaît une couche intermédiaire, toujours dépourvue de phase η mais possédant une teneur en Co supérieure à la teneur nominale. Enfin, le cœur de la pièce a une microstructure identique au matériau de départ avant le traitement de carburation (**Figure 2.33**).

Liu et al. suggère que la formation du gradient de Co est induite par une croissance des grains de WC en surface de la pièce causée par un excès de C sans qu'ils aient formellement démontré cette assertion [Liu et al., 2006]. Zhang et al. ont par contre observé et mesuré ce grossissement des grains de WC dans les deux premières couches. Ils attribuent cependant la migration du liquide à la fois à la croissance des grains de WC mais aussi à la diffusion du C dans la phase liante et à sa réaction avec la phase η [Zhang et al., 2008]. Fang et al. expliquent que la formation du gradient de phase liante est engendrée par une migration de Co à l'état liquide provenant de la transformation par le C de la phase η en Co et WC selon la relation :



La teneur en C étant plus importante en surface que dans la couche intermédiaire, un différentiel de phase liquide va alors se créer, étant donné que la quantité de liquide est dépendante de la teneur en C (**Figure 2.34**). Il s'ensuit un écoulement du liquide de la surface vers la couche intermédiaire

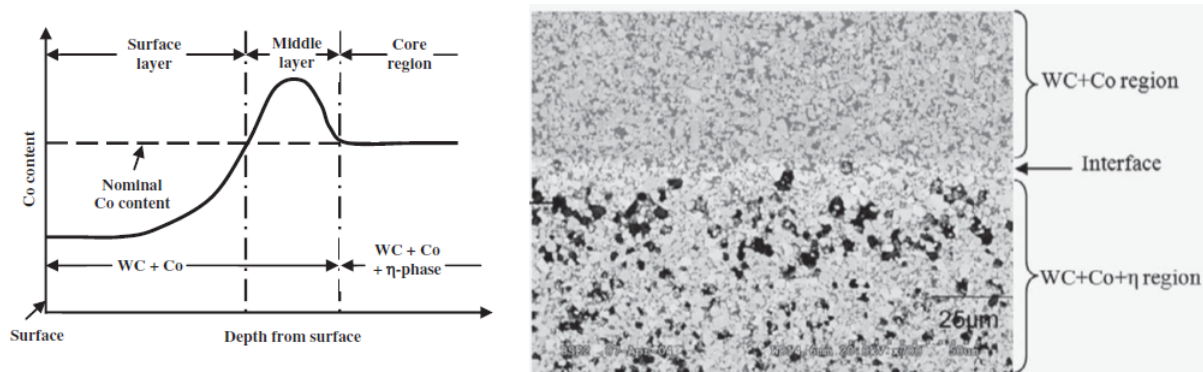


FIGURE 2.33 – Représentation schématique de la teneur en Co dans un DP carbide (à gauche) [Fan et al., 2013] ; Micrographie représentative d'un DP carbide (à droite) [Brookes, 2007]

par une différence de pression de migration induite par un gradient de concentration de carbone [Fan et al., 2013].

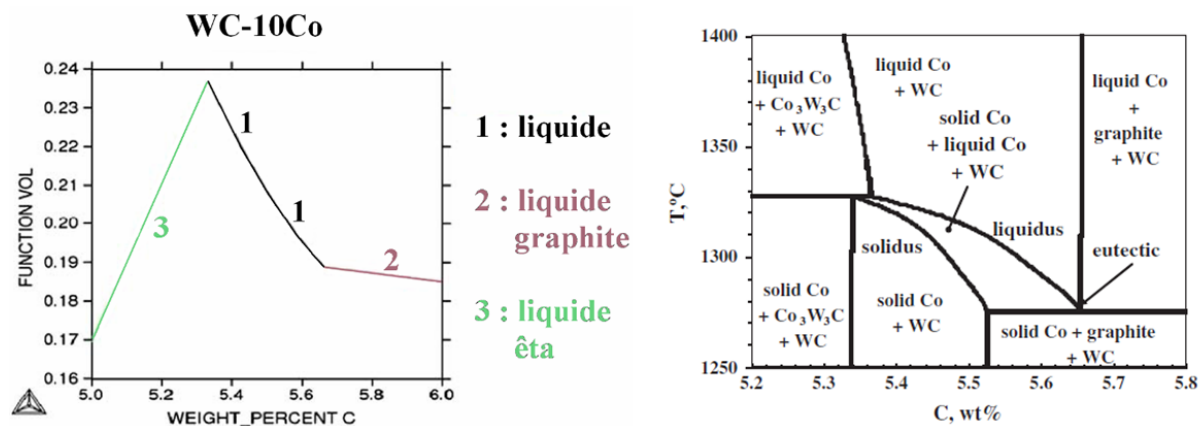


FIGURE 2.34 – Fraction volumique de liquide en fonction de la teneur massique en carbone calculée pour un WC-10Co à 1400 ° C (à gauche) [Sorlier, 2009] d'après [Fang and Eso, 2005] ; Section verticale du diagramme de phase ternaire W-Co-C pour 10%_{pds}Co (à droite) [Fan et al., 2013] d'après [Mahale, 1994]

Le mécanisme à l'origine du DP carbide a donné naissance à d'autres procédés connexes.

2.2.1.1.2 Frittage de bi-couches WC-Co sur/sous -stœchiométrique

Eso et al. proposent le frittage en phase liquide d'un bi-couches avec l'une sur- et l'autre sous-stœchiométrique en carbone [Eso et al., 2007]. Dans ce cas, le C en excès est fourni par la pièce contenant au départ du graphite qui va alors diffuser puis réagir avec la phase η présente dans l'autre partie de la pièce sous-stœchiométrique en C (**Figure 2.35**). De la même manière que pour le DP carbide, une différence de pression de migration va alors apparaître dans l'assemblage à la suite de cette diffusion et réaction qui conduisent :

- à un gradient de teneur en C influençant la teneur en phase liquide (**Figure 2.34**).
- et à la création locale de Co due à la réaction entre la phase η et le C.

Le phénomène de migration peut être amplifié ou atténué en fonction de la nuance des carbures cémentés choisis pour confectionner l'assemblage (teneur en Co et/ou taille des grains différentes) (**Paragraphe 2.1.2**).

Fang et al. développent également un autre procédé utilisant des mécanismes similaires au DP carbide [Fan et al., 2010] [Fang et al., 2011]. Ce procédé se distingue du DP carbide par le fait que

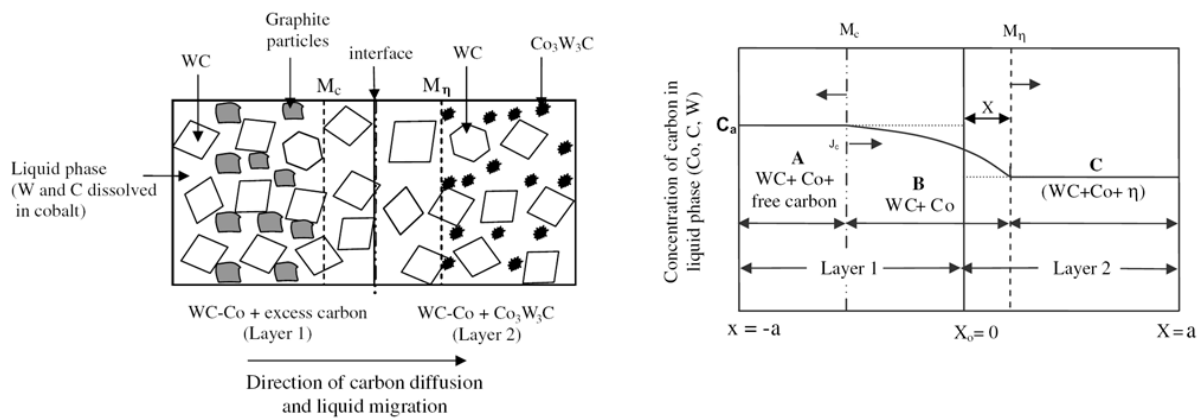


FIGURE 2.35 – Schéma d'un bicouche WC-Co sur/sous-stœchiométrique en carbone utilisant le principe du DP carbide pendant le frittage en phase liquide (à gauche) [Eso et al., 2008] ; Illustration des différentes zones métallurgiques (A, B et C) formées dans le bicouche avec les interfaces mouvantes M_c et M_η de disparition du carbone dans la couche 1 et de celle de la phase η dans la couche 2 (à droite) [Eso et al., 2008]

le gradient de Co est généré par un traitement thermique sous atmosphère carburante d'un WC-Co dense stœchiométrique et homogène en Co et en taille des grains de WC. La température de traitement doit être choisie de façon à travailler dans le domaine d'équilibre à trois phases : WC solide + Co solide + Co liquide (**Figure 2.34**).

Le gradient de Co est généré par le fait que dans la région à 3 phases :

- la fraction volumique de liquide dépend de la teneur en C pour une température donnée.
- le liquide migre de la région riche vers la région plus pauvre en liquide pour des tailles de grains identiques.

En effet, lors d'un traitement thermique compris entre 1275 et 1325 °C, un domaine d'équilibre à 3 phases existe et la teneur en liquide est dépendante de la teneur en C de la ligne de solidus à celle de liquidus (**Figure 2.34**). Dans cette configuration pour un matériau WC-Co initialement homogène, la carburation de la couche superficielle va engendrer son enrichissement en Co liquide et donc ensuite une migration de ce Co liquide vers le centre de la pièce (**Figure 2.36**).

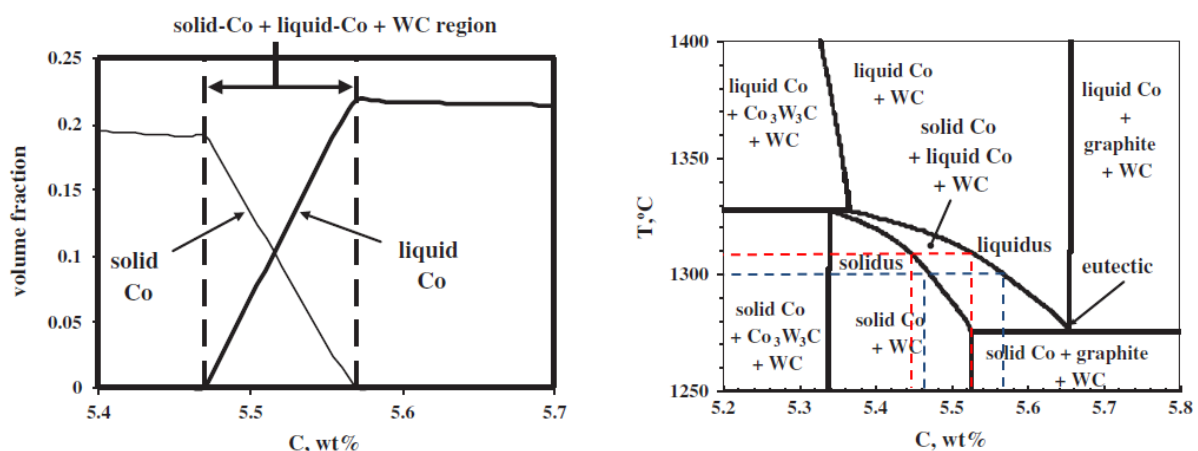


FIGURE 2.36 – Fraction volumique de Co liquide et de Co solide pour un WC-10%_{pds}Co à 1300 °C (gauche) [Fan et al., 2013] ; Section verticale du diagramme de phase ternaire W-Co-C pour 10%_{pds}Co (à droite)

L'auteur présente le cas d'un carbure cimenté WC-10%_{pds}Co avec une teneur massique en C totale de 5,52%, correspondant à la composition stœchiométrique, qu'il convient de traiter à 1300 °C sous une atmosphère CH₄/H₂ dans un rapport 1/200 pour engendrer dans le matériau un gradient de Co.

Pour un tel carbure cimenté le diagramme de phase ternaire indique la possibilité d'obtenir une partie du matériau sous-stœchiométrique en C, de 5,46 à 5,52% en masse de C, sans phase η . Cette configuration de traitement semble toutefois peu appropriée au WC-10%_{pds}Co. En effet, ce traitement thermique devrait être plutôt effectué à 1310 °C afin d'éviter l'apparition de la phase graphite au refroidissement dans la partie du matériau dont la teneur en C est au-delà de 5,52% en masse.

Le gradient de composition généré par cette méthode est de l'ordre de 8%_{pds} de Co sur 100 μ m quel que soit le temps de traitement (**Figure 2.37**). Ce résultat s'explique par la diminution rapide du flux d'atomes de carbone lorsque la teneur en liquide à la surface du matériau diminue. En effet, le C diffuse de préférence au travers des canaux de Co liquide dans le composite WC-Co.

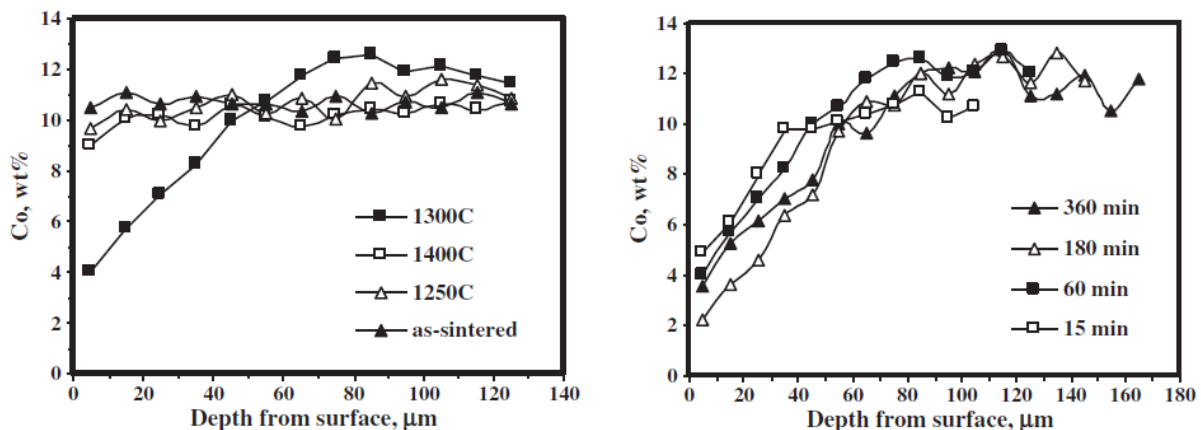


FIGURE 2.37 – Effet de la température pour un traitement de 60min (à gauche) et du temps pour un traitement à 1300 °C (à droite) sur le gradient de Co généré [Fan et al., 2013]

Afin de pallier ce problème, un traitement thermique en 2 étapes est proposé (**Figure 2.38**). Un premier palier est réalisé bien au-delà de la température d'équilibre où coexistent les 3 phases. Il permet de ce fait une diffusion du carbone sur des profondeurs plus importantes sans trop d'impact sur la teneur locale en phase liquide. Ensuite, la température est abaissée puis maintenue dans le domaine tri-phasé (WC solide + Co solide + Co liquide) afin de permettre l'établissement du gradient de phase liante. Dans ces conditions, des gradients de Co peuvent être générés sur des distances de l'ordre de 1,5 à 2 mm.

Konyashin, [Konyashin et al., 2010], propose un procédé proche de celui proposé par Fang, dans lequel, un compact de poudre WC-Co est pré-fritté. Ce compact peut être soit riche ou soit pauvre en C mais ne contient ni phase graphite, ni phase η . A la fin du pré-frittage, le réseau de porosité est ouvert et interconnecté. L'étape suivante consiste à décarburer ou à carburer en phase solide, respectivement le compact pauvre ou riche en C. Grâce au réseau de porosité ouvert et interconnecté ces traitements peuvent avoir lieu en profondeur. Enfin, la dernière étape consiste à fritter dense sous HIP. C'est durant cette étape ultime que le Co va migrer de la zone riche vers la zone pauvre en C. Durant cette étape, un grossissement des WC peut prendre place dans les zones ayant une forte teneur en C. Ce grossissement des grains de WC va également entraîner une migration du Co de la zone à gros grains vers la zone à grains fins. Des gradients de dureté de l'ordre de 150 HV sur plusieurs millimètres peuvent être obtenus par cette méthode (**Figure 2.39**).

L'auteur utilise également ce procédé pour générer des carbures cimentés à dureté constante mais possédant des gradients de teneur en phase liante et en taille de grain de WC afin de faire varier la ténacité du matériau (**Figure 2.40**).

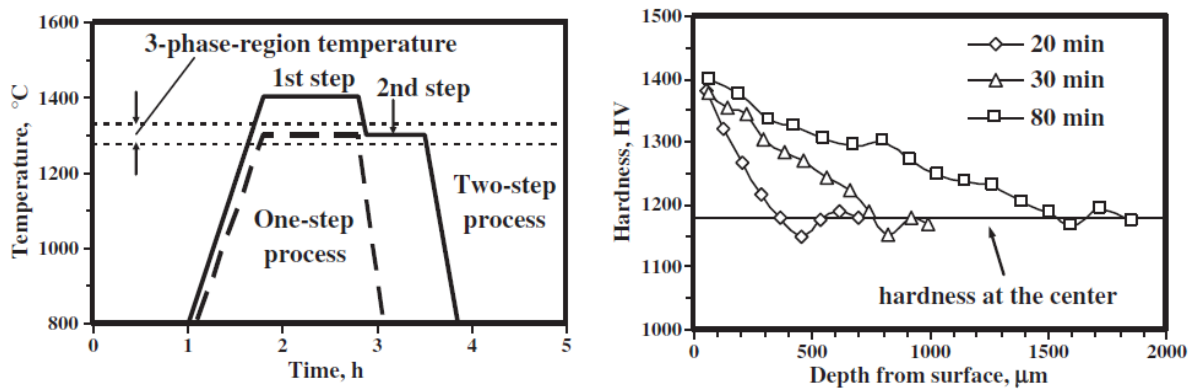


FIGURE 2.38 – Profil de température pour un traitement de carburation en 2 étapes sur un WC-Co dense, stœchiométrique et homogène (à gauche), Gradient de dureté obtenu après un procédé de carburation en 2 étapes avec différents temps de palier pour la première étape (à droite) [Fan et al., 2013]

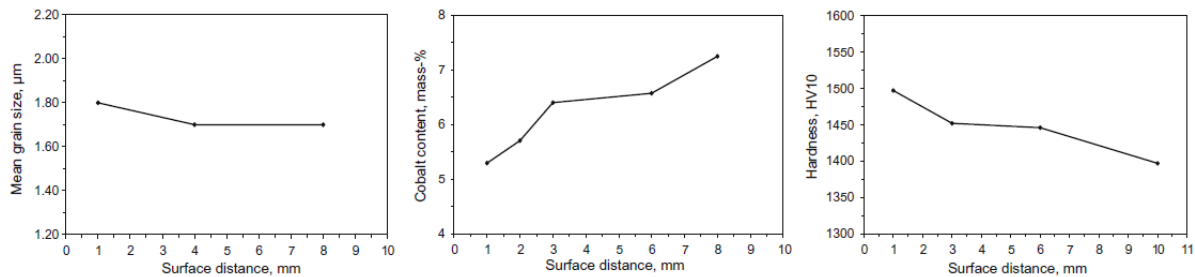


FIGURE 2.39 – Distribution moyenne de la taille des grains, distribution de Co, profil de dureté pour un alliage WC-Co avec un déficit en carbone, et une teneur massique en carbone totale de 5,98%. Il a subi un pré-frittage sous atmosphère hydrogénée + méthane à des températures comprises entre 700 et 1100 °C puis a été fritté dense sous HIP à 1420 °C pendant 60 min [Konyashin et al., 2010]

2.2.1.2 Par gravité

Bien qu'en théorie la gravité puisse induire des gradients de phase liante durant le frittage en phase liquide de composite WC-Co, il a été démontré que ces gradients sont négligeables, excepté dans le cas de pièces de grandes dimensions à gros grains, et présentant une grande différence de densité entre les phases WC solide et Co liquide. En effet, la sédimentation de la phase WC, qui est la plus dense, permet d'induire un gradient de phase liquide entre le bas et le haut du carbure cémenté, le bas étant plus riche en phase solide WC que le haut. Cet effet de gradient par gravité est facilité par une fraction volumique de liquide importante [San Marchi et al., 2000] [Kippshut et al., 1998] [Sorlier, 2009]

2.2.1.3 Par infiltration

L'infiltration de squelettes WC poreux par des alliages riches en Fe, en Ni ou en Cu est généralement utilisée pour produire des pièces de composition homogène. Par exemple, les têtes de forage sont généralement fabriquées par une méthode d'infiltration durant laquelle la poudre compactée de WC est infiltrée par un liant base cuivre.

Kieffer et Kölb ont défini trois méthodes différentes pour infiltrer un squelette rigide : par montée capillaire, par immersion et par recouvrement [Kieffer and Kölb, 1950].

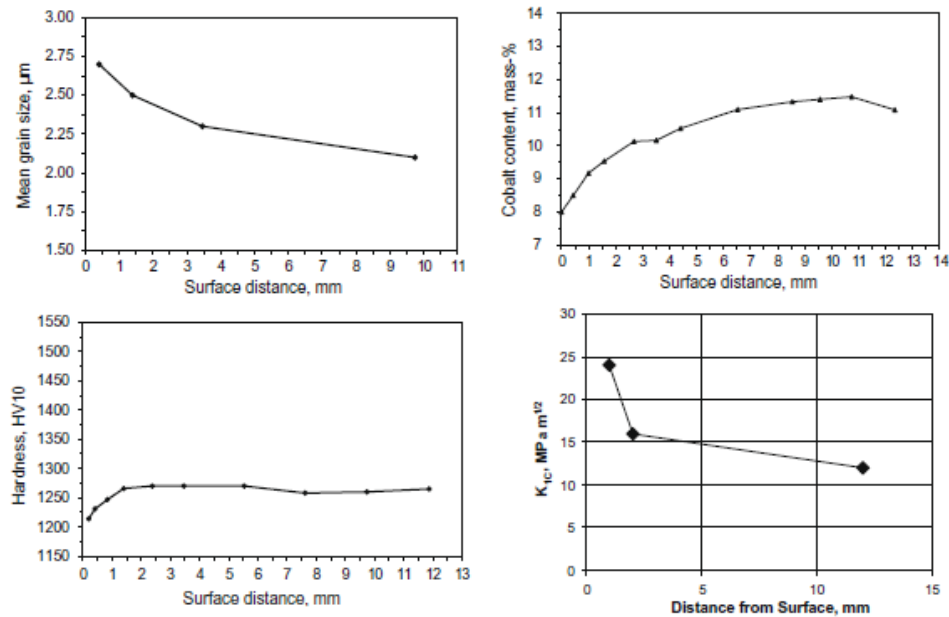


FIGURE 2.40 – Distribution de la taille moyenne des grains, distribution de Co, profil de dureté et de ténacité pour un alliage WC-Co avec un déficit en carbone, et une teneur massique en carbone totale de 5,98%. Il a subi un pré-frittage sous atmosphère hydrogénée + méthane à des températures comprises entre 700 et 1100 °C puis a été fritté dense sous HIP à 1460 °C pendant 60 min [Konyashin et al., 2010]

Ces méthodes se montrent très limitées pour l'élaboration d'une structure graduée. En effet, la phase liante liquide, lors de son infiltration, a tendance à détruire le squelette de carbure pré-fritté, conduisant à l'écroulement de la pièce [Mortensen and Suresh, 1995].

Afin d'obtenir une pièce graduée, Gasik & al. proposent d'immerger le squelette WC-1%Co pré-fritté dans une solution eutectique durant un temps court. Ce procédé permet de générer un léger gradient de dureté en surface de la pièce, mais ne permet pas l'obtention de pièces totalement denses [Gasik et al., 1993].

2.2.1.4 Par frittage de couches superposées de diverses nuances de WC-Co

Comme nous l'avons vu dans le **paragraphe 2.1.2**, il est possible de générer des gradients de composition avec des assemblages de matériaux WC-Co de différentes nuances. Pour de tels assemblages, une migration de liquide prend place suivant le principe de l'imbibition (**paragraphe 2.2.3.1**). Elle est induite par la différence de pression de migration qui dépend de l'écart de teneur en cobalt et/ou de la taille des grains de WC entre les deux parties de l'assemblage de WC-Co (**Figure 2.41**).

Cet assemblage peut se faire à partir de compacts de poudre, mais également à partir de matériaux frittés denses. Concernant le premier cas, il est très important de prendre en compte les différences de retrait et d'expansion des différentes parties de l'assemblage afin de réaliser une pièce saine en limitant la distorsion de l'assemblage et les contraintes résiduelles (**Figure 2.42**).

Le temps et la température de frittage sont des paramètres de premier ordre. Cependant, ce ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte. Les nuances des carbures cémentés, i.e. la taille de grains et la teneur en Co, jouent un grand rôle sur l'établissement du gradient.

Colin et al., ont observé que dans des conditions de frittage moins sévères que celles utilisées par Konyashin et al. une structure bi-couche ($\text{WC}_{10\mu\text{m}}\text{-10\%}_{\text{pds}}\text{Co}/\text{WC}_{10\mu\text{m}}\text{-20\%}_{\text{pds}}\text{Co}$) présente un faible gradient alors que la structure bi-couche ($\text{WC}_{10\mu\text{m}}\text{-20\%}_{\text{pds}}\text{Co}/\text{WC}_{10\mu\text{m}}\text{-30\%}_{\text{pds}}\text{Co}$) globalement plus

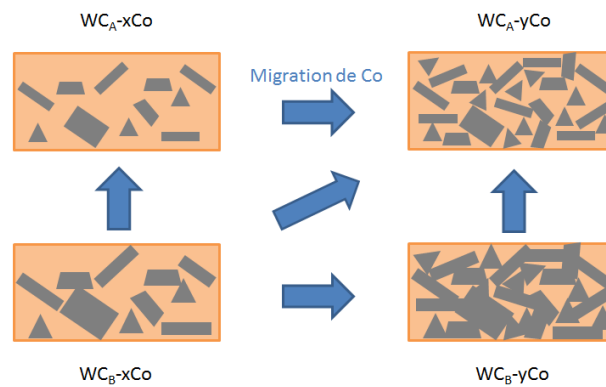


FIGURE 2.41 – Sens de migration du liquide (indiqué par la flèche) en fonction de la taille des grains (avec $dWC_B > dWC_A$) et de la teneur en Co (avec $xCo > yCo$)

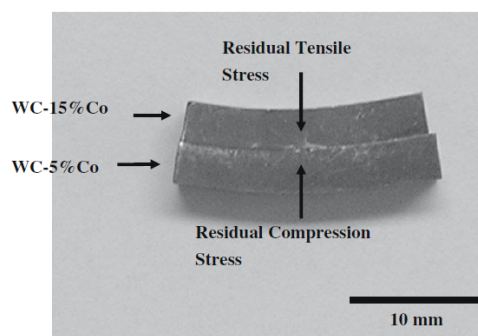


FIGURE 2.42 – Déformation d'un échantillon pressé à partir de deux nuances de poudre WC-Co, contenant respectivement 15 et 5% en poids de Co après un frittage à 1420 °C pendant 75 min [Konyashin et al., 2010]

riche en Co est en grande partie conservée [Colin et al., 1994a]. Cette différence est attribuée à l'écart de pression de migration induit dans les assemblages. Plus cet écart de pression (force motrice de la migration de liquide) est faible, plus le temps pour atteindre l'équilibre (homogénéisation du Co entre les deux couches) est important.

Fang et al. combinent l'assemblage de compacts et un traitement de carburation pour générer un transport de liquide sous l'effet d'un gradient de la teneur en carbone et un écart de pression de migration entre les deux parties de l'assemblage (**Paragraphe 2.2.1.1**). Ils montrent que l'ajout d'un gradient de C peut faciliter la maîtrise du gradient de phase liante [Fang and Eso, 2005] [Eso et al., 2005]. En effet, lors de l'assemblage d'un compact WC-6%_{pds}Co avec un compact WC-16%_{pds}Co par frittage à 1400 °C pendant une heure, une homogénéisation de la teneur en phase liante s'opère. En revanche, l'établissement d'un excès de C dans la nuance WC-6%_{pds}Co et d'un déficit en C dans la nuance WC-16%_{pds}Co, par l'addition de graphite dans la première nuance et de tungstène dans la seconde, permet la conservation d'un gradient de Co d'environ 4%_{pds} sur 2 mm (**Figure 2.43**).

Enfin, l'assemblage de deux WC-Co de composition différente peut également se faire à partir de deux pièces frittées denses par un phénomène d'auto-brasage [Colin et al., 2007] [Colin, 2007]. Dans ce cas, une migration de liquide va avoir lieu entre les deux nuances lors du passage à l'état liquide de la phase liante. Ce phénomène de migration de la phase liante est alors similaire à celui rencontré lors de l'imbibition.

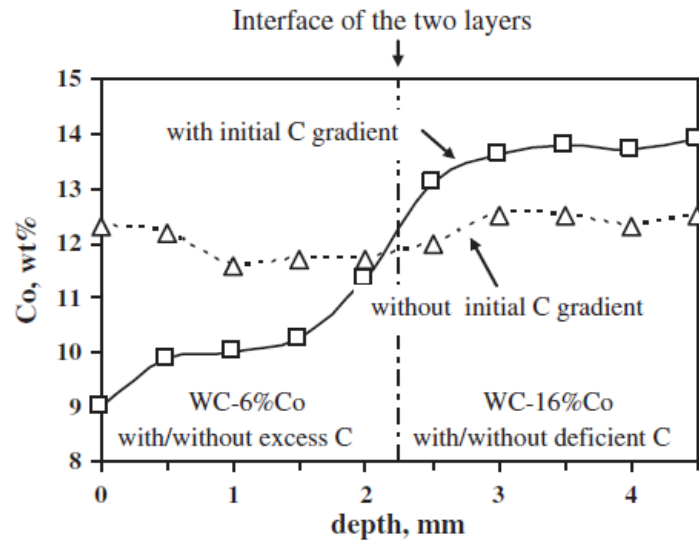


FIGURE 2.43 – Comparaison de la distribution de Co après frittage à 1400 °C pendant 1h entre un bi-couche WC-6%_{pds}Co/WC-16%_{pds}Co stœchiométrique en C et un bi-couche WC-6%_{pds}Co/WC-16%_{pds}Co dans le WC-6%_{pds}Co non stœchiométrique en C [Fan et al., 2013]

2.2.2 Procédés de gradation en extrême surface

De nombreux procédés de gradation conduisent à la formation de couches superficielles, d'un ordre de grandeur d'une centaine de micromètres, permettant de conférer aux carbures cémentés de nouvelles propriétés.

2.2.2.1 Carbures mixtes Ti(C,N)-WC-Co

2.2.2.1.1 Couche surfacique dépourvue de carbures cubiques de type TiC par dénitruration

Le procédé le plus simple et le plus ancien est le procédé CFL (Cubic-carbide Free Layer), qui conduit à la formation d'une zone surfacique dépourvue de carbures cubiques (**Figure 2.44**) [Sorlier, 2009].

La cinétique du procédé de dénitruration a été tout d'abord étudiée par Suzuki et al. à partir d'une poudre de WC-Co contenant du TiN qui est ensuite frittée en phase liquide sous vide [Suzuki et al., 1981]. Il en résulte une couche surfacique enrichie en Co. Cette zone est dépourvue de Ti (**Figure 2.45**). L'épaisseur de cette couche est proportionnelle au carré du temps de frittage indiquant ainsi un mécanisme contrôlé par la diffusion.

D'après Schwarzkopf et al., la diffusion du titane vers le cœur du matériau est induite par la diffusion de l'azote vers l'extérieur, elle-même induite par une différence d'activité de l'azote entre le matériau et l'atmosphère [Schwarzkopf et al., 1988]. En effet, à l'état liquide sous vide, la diminution de la teneur en azote dans le matériau à proximité de la surface entraîne l'augmentation de la solubilité du titane afin de conserver constant le produit de solubilité ($K=[Ti].[N]$). Le titane diffuse alors vers le cœur du matériau où il se recombine avec l'azote et le carbone dissous pour former des carbonitrures cubiques γ -Ti(C,N).

Les travaux de Gustafson puis de Ekroth ont permis la mise au point d'un modèle permettant de retrouver les résultats expérimentaux [Ekroth et al., 2000]. Ils indiquent que la diffusion et la thermodynamique sont les deux phénomènes prépondérants qui contrôlent la formation du gradient de phase liante. L'enrichissement en Co à la surface du matériau dans la zone dépourvue en N et Ti indique que la pression de migration augmente avec la diminution de la teneur en N et/ou en Ti. Ceci

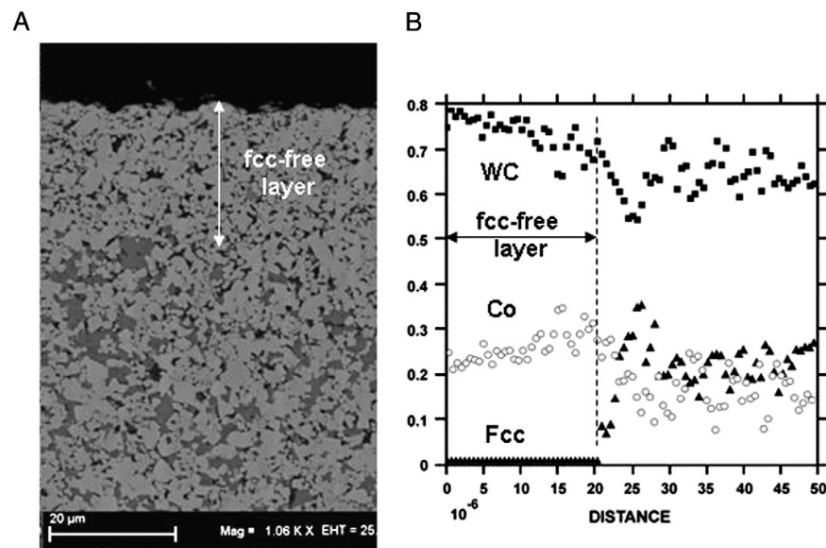


FIGURE 2.44 – Micrographie d'un carbure cimenté après un frittage sous vide de 2h. La phase la plus claire correspond au WC, la phase grise aux carbures cubiques γ -Ti(C,N), la phase la plus sombre à la phase liante Co. La zone dépourvue de phase CFC est d'environ 20 μm (à gauche), proportion volumique des phases en fonction de la profondeur obtenue par analyse d'images suite au procédé CFL (à droite) [Garcia, 2011]

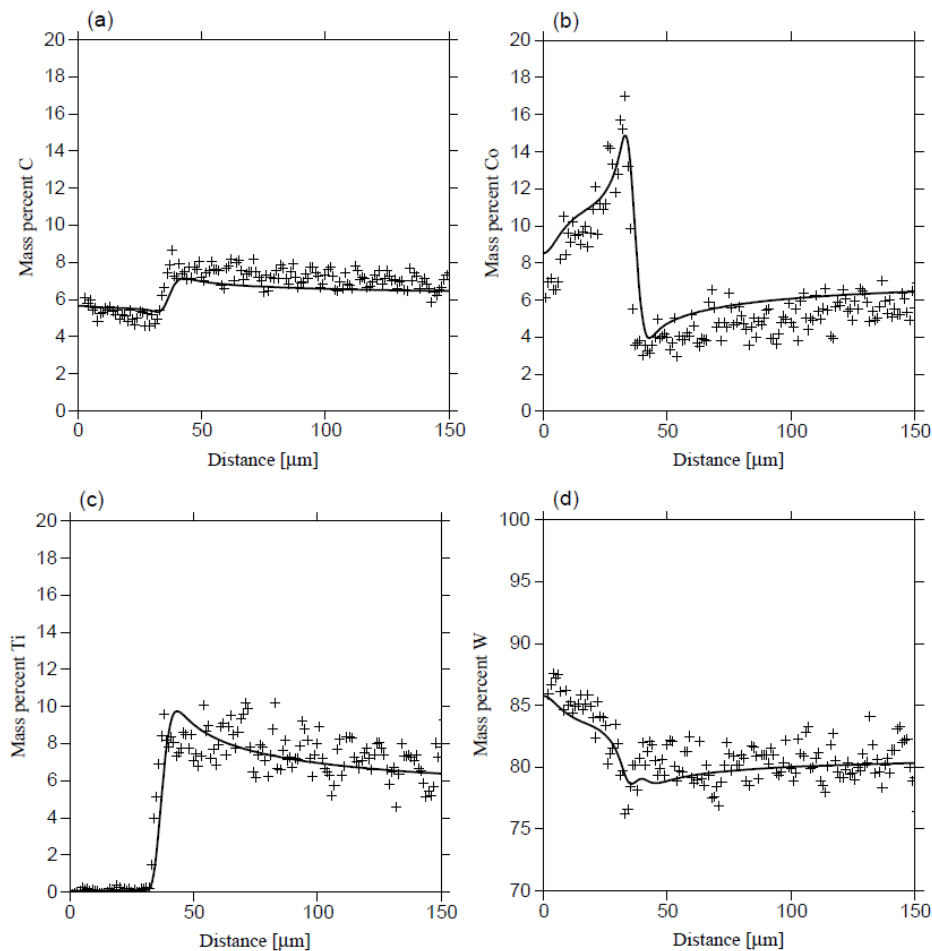


FIGURE 2.45 – Mesure par microsonde des teneurs massiques en (a) C, (b) Co, (c) Ti et (d) W [Ekroth et al., 2000]

serait provoqué par le grossissement de carbures WC au cœur du matériau à la suite de la formation d'une couronne de $(\text{Ti,W})(\text{C,N})$ autour des WC de structure "core-rim" [Fan et al., 2013].

L'augmentation de la teneur en TiN, de la température et du temps de frittage permet la formation d'une couche CFL plus importante. La formation de la couche dépourvue de carbures cubiques peut être accélérée par l'ajout de Fe à la phase liante Co. Des calculs thermodynamiques montrent que l'ajout de fer augmente la solubilité de l'azote dans la phase liante [Garcia, 2011].

Le procédé CFL des carbures cimentés est généralement suivi d'un revêtement dur pour améliorer les performances d'usure des outils.

2.2.2.1.2 Couche surfacique riche en carbures cubiques de type TiC par nitruration

A l'inverse du procédé précédant, certains auteurs ont essayé de créer une couche surfacique enrichie en carbures cubiques et dépourvue de phase liante Co (**Figure 2.46**). Les premières expérimentations de ce procédé ont été effectuées en 1978 par Rüdiger et al. par un traitement thermique sur carbure cimenté contenant du titane entre 1150 et 1350 °C, sous des pressions d'azote variant entre 1 et 65 bars [Rüdiger et al., 1978]. Plus récemment de nombreux auteurs se sont intéressés à ce procédé dit à gradient régulier ou à gradient FGM [Nomura et al., 1999] [Zackrisson et al., 2000] [Königshofer et al., 2004] [Lengauer and Dreyer, 2006] [Garcia, 2013]. Ils procèdent généralement à un frittage d'un mélange de poudres $\text{Ti}(\text{C,N})$, TiN, WC et Co entre 1200 et 1450 °C avec une surpression d'azote. Il en résulte la formation d'une couche surfacique de carbonitrides de titane $\text{Ti}(\text{C,N})$. Un maintien de plusieurs heures à 1200 °C sous azote peut ensuite avoir lieu. Cela permet de contrôler l'épaisseur entre 10 et 20 μm de la couche ainsi formée.

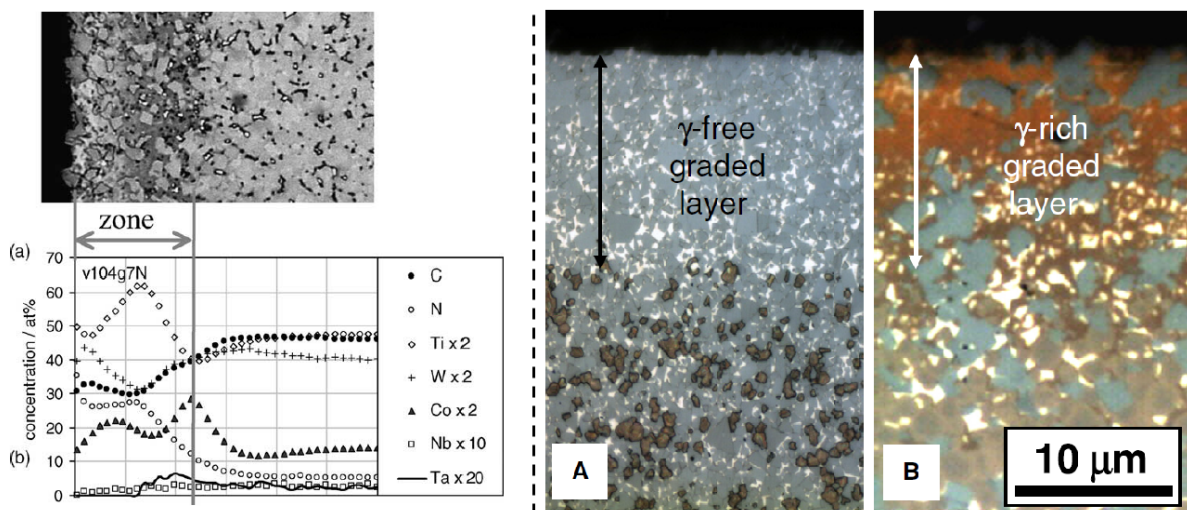


FIGURE 2.46 – Micrographie et profils des teneurs des éléments chimiques dans une couche enrichie en carbures cubiques γ (à gauche) [Königshofer et al., 2004], Micrographies après attaque Murakami d'un carbure cimenté traité CFL (A) et d'un carbure cimenté enrichi en carbures cubiques γ suite au procédé FGM(B) [Garcia, 2013]

Les outils de coupe ainsi traités possèdent une durée de vie à l'abrasion supérieure.

2.2.2.2 "Co-capping"

Le "Co-capping" est, à l'instar du procédé CFL, un moyen d'enrichir la surface du carbure cimenté en phase liante, en formant une fine couche continue de Co sans carbure de l'ordre de 1 μm d'épaisseur (**Figure 2.47**). C'est plus par les mécanismes à l'origine de ce phénomène que ce dernier est abordé dans ce paragraphe mais on ne peut pas dire par l'épaisseur (de l'ordre du micromètre) et sa composition (100% de liant) que ce procédé amène à un FGM.

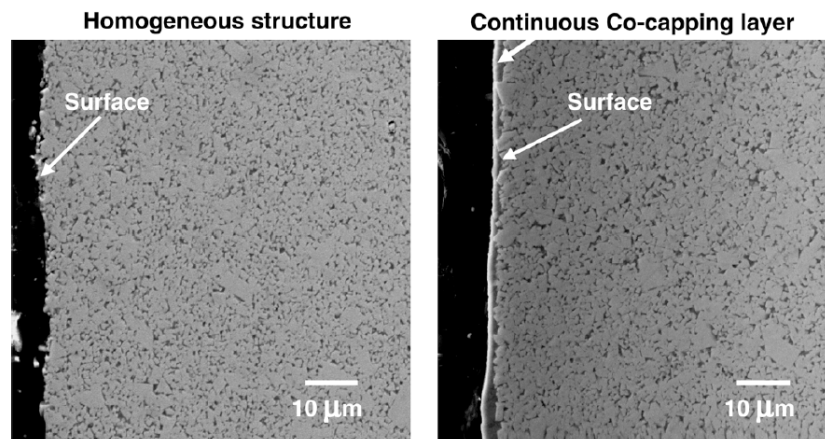


FIGURE 2.47 – Micrographies présentant une surface d'un WC-Co standard (à gauche) et celle d'un WC-Co présentant une couche continue de Co en surface (à droite) [Guo et al., 2010]

Le phénomène de "Co-capping" survient pendant l'étape de refroidissement d'un carbure cémenté dont une partie ou la totalité de sa phase liante a été portée à l'état liquide.

Ce phénomène n'est pas récent, [Tanigushi et al., 1989], cependant, la communauté scientifique s'est intéressée aux mécanismes le gouvernant que très récemment [Janisch et al., 2010], [Brookes, 2010] [Guo et al., 2010], [Konyashin et al., 2013], [Sachet et al., 2013].

C'est à la lumière de la connaissance de l'effet de la pression de migration sur le transport de Co que ce phénomène a pu être mieux appréhendé.

Tanigushi explique le "Co-capping" comme un enrichissement de la surface en phase liante à la suite d'un traitement de décarburation de la surface dans l'intervalle de solidification du liant i.e. aux alentours de 1300 °C sous un refroidissement lent et une atmosphère CO₂. L'enrichissement de la surface en Co est attribué au fait que la température de solidification en surface est plus élevée que celle à cœur à cause d'une plus faible teneur en C dans la phase liante à proximité de la surface. La solidification de la phase liquide de la surface avant celle du cœur entraîne une contraction de la pièce qui engendre un écoulement de Co du cœur vers la surface [Tanigushi et al., 1989].

Janisch contredit cette explication. D'après lui, cette contraction de la couche superficielle devrait entraîner un refoulement du Co vers l'intérieur de la pièce. De plus, le Co solidifié en surface devrait bloquer le passage du liquide à la surface. Janisch et al. procèdent alors à une nitruration ou une carburation d'un carbure cémenté dont le liant est liquide suivie d'un refroidissement lent dans l'intervalle de solidification du liant entre 1320 et 1275 °C. Dans ce cas, l'auteur explique que le cœur de la pièce, plus pauvre en C, passe en premier à l'état solide entraînant une contraction du matériau suivie d'une expulsion de liquide sur la surface libre de la pièce [Janisch et al., 2010].

Pour Guo et al., le mécanisme de la formation de la couche superficielle de Co, dans le cas d'un traitement de décarburation, est provoqué par la différence de teneur en C du liant entre la surface et le cœur. Alors, lorsque le matériau WC-Co est porté à une température dans le domaine triphasé (WC solide + Co solide + Co liquide) un écoulement de liquide va s'opérer de la zone riche (le cœur) vers la zone plus pauvre (la surface) en carbone lors d'un maintien en température. Ce n'est donc pas ici le refroidissement lent qui est à l'origine de "Co-capping". Ce mécanisme est similaire au mécanisme de gradation par carburation évoqué au paragraphe 2.2.1.1 [Guo et al., 2010].

Pour Sachet, la différence de teneur en C dans la phase liquide décrite précédemment n'est pas la seule cause de la formation du capping. En effet, les mesures de la teneur en Co sous la surface ne montrent pas d'enrichissement systématique en sous-couche, voire même plus souvent un appauvrissement en Co par rapport à la teneur initiale (**Figure 2.48**). C'est pour une vitesse de refroidissement relativement faible de 0,1 °C/min que le phénomène de "Co-capping" est observé, pour des vitesses de refroidissement supérieures il n'est plus observable. Aussi, il apparaît que le traitement de décar-

buration est une cause nécessaire à la formation d'une fine couche de Co à la surface libre du WC-Co mais n'est pas suffisante.

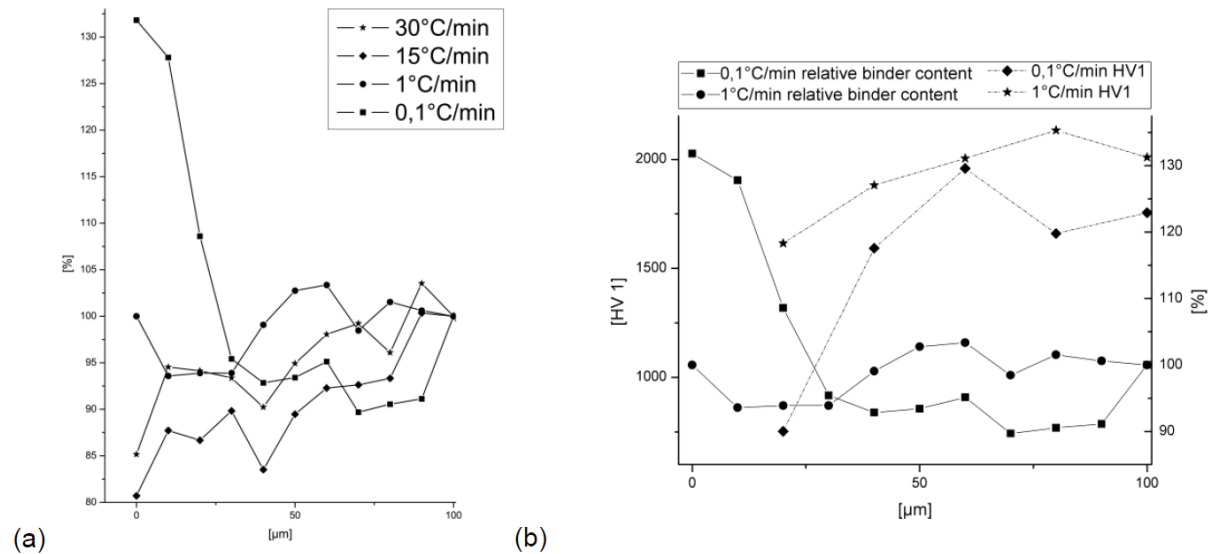


FIGURE 2.48 – Distribution du Co sur 100 µm sous la surface d'un WC-Co par rapport à la teneur initiale et pour différentes vitesses de refroidissement(a), Mesures de la dureté dans cette même zone (b) [Sachet et al., 2013]

Cette migration de liquide serait seulement la première étape. La formation de la couche de cobalt à la surface libre du WC-Co serait en fait provoquée par la forte tension de surface du Co liquide et résulterait d'une optimisation du rapport surface/volume de la phase liante à la surface libre.

Pour appuyer cette hypothèse, l'auteur se base sur les états de surface obtenus après différentes vitesses de refroidissement montrant la formation de dômes de Co locaux, leur grossissement, puis leur coalescence (**Figure 2.49**).

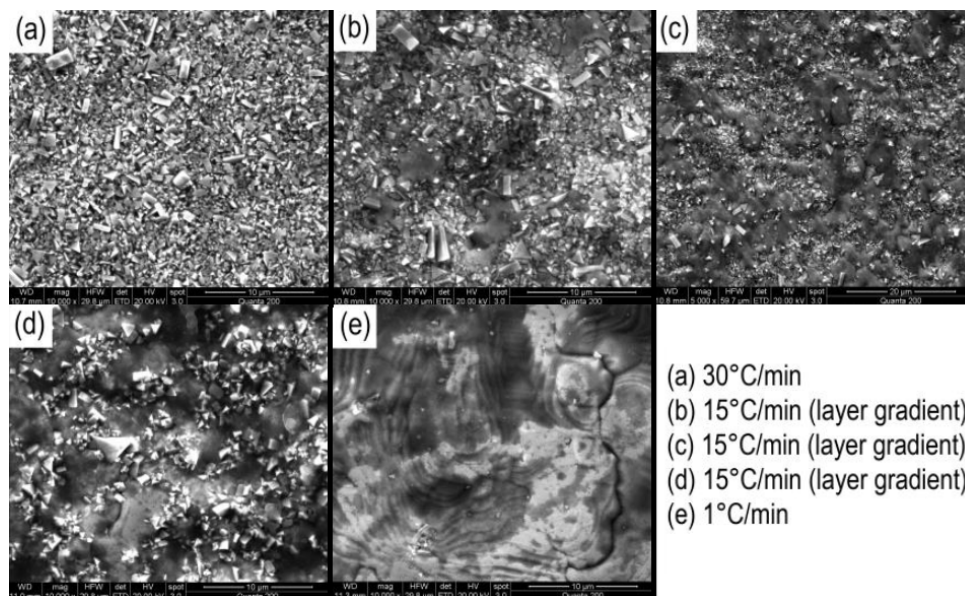


FIGURE 2.49 – Etapes de la formation de la couche de Co obtenues pour différentes vitesses de refroidissement [Sachet et al., 2013]

Enfin, Konyashin, propose un mécanisme basé sur la capillarité [Konyashin et al., 2013]. En effet, dans un carbure cimenté dont la phase liante est portée à une température au-delà du liquidus, la

pression capillaire est en équilibre avec la pression de migration. La pression capillaire (qui a tendance à expulser le liquide vers l'extérieur du WC-Co) est dépendante du diamètre des capillaires (ou rayon des ménisques) ainsi que de la mouillabilité de la phase solide par le liquide. La présence d'une contamination à la surface des grains de WC entraîne une faible mouillabilité. Si par contre il n'y a pas d'impuretés, la phase liante mouille parfaitement les WC ($\theta = 0^\circ$).

La pression de migration (qui a tendance à entraîner le liquide vers l'intérieur du WC-Co) est dépendante de la teneur en phase liquide et de la taille des grains de WC.

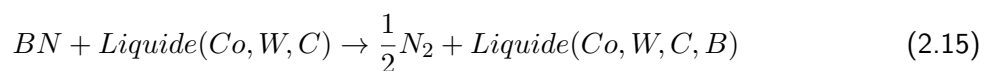
Durant un refroidissement lent de 1320 à 1275 °C, soit dans le domaine de co-existence des 3 phases (WC solide, Co solide et Co liquide), le Co solide va précipiter à l'interface WC/Co liquide engendrant une diminution du diamètre des capillaires. Dans ce cas, la pression capillaire peut devenir plus importante que la pression de migration. Le liquide peut alors surmonter la faible mouillabilité des carbures contaminés et venir former un film de Co en surface du WC-Co.

Ce mécanisme présente l'avantage d'expliquer le phénomène de "Co-capping" pour les différents cas exposés ci-avant (i.e. carburation et décarburation) et de comprendre l'absence d'un film de Co dans le cas de carbures cémentés à grains de WC très grossiers (faible pression capillaire), ou à faible teneur en Co (forte pression de migration).

2.2.2.3 Revêtement réactif (RR)

Un autre moyen pour fabriquer un carbure cémenté à gradient de propriétés est l'utilisation d'un revêtement "réactif", par exemple le BN [Brevet FR 2936817]. La pièce en carbure cémenté, une fois revêtue de BN (**Figure 2.50(a)**), subit un traitement thermique au-delà de la température de solidus de la phase liante (**Figure 2.50(b)**). Il s'ensuit une formation de phases borures dures en surface du WC-Co (**Figure 2.50(c)**). Cette formation d'une seconde phase solide s'accompagne d'une migration de la phase liquide riche en cobalt de la surface vers le centre de la pièce.

Ce procédé a été développé par Sorlier [Sorlier, 2009]. Le mécanisme réactionnel est le suivant : Lors de la montée en température au-delà du solidus $T_{s\beta}$ et préférentiellement au-delà du liquidus $T_{l\beta}$ de la phase liante, le passage à l'état liquide de la matrice du carbure cémenté à grader déstabilise le revêtement BN selon la réaction suivante :



Il s'ensuit une diffusion du B dans la phase liquide du carbure cémenté, jusqu'à sa saturation en B (**Figure 2.50(b)**).

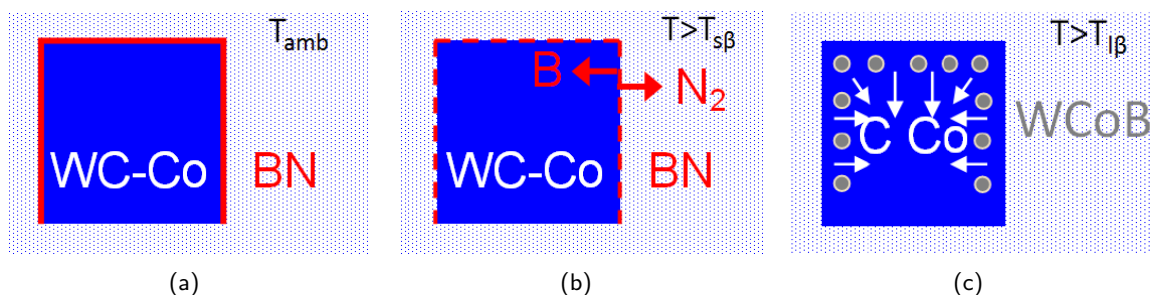


FIGURE 2.50 – Proposition du schéma réactionnel de la gradation d'un WC-Co par revêtement réactif BN, (a) dépôt du revêtement BN ; (b) déstabilisation du BN par le liquide et diffusion du B ; (c) précipitation de borures ternaires du type WCoB et migration du liquide riche en Co, [Sorlier, 2009]

Une fois cette saturation atteinte, les borures précipitent aux interfaces WC/liquide et se développent principalement aux dépens de la phase liquide riche en cobalt (**Figure 2.50(c)**). Les borures ainsi

formés seraient des borures ternaires de type WCoB. Cependant, la présence d'autres borures n'est pas à exclure. La formation de borures et non pas de carbures a pour conséquence d'appauvrir la phase liquide en W et en Co. La teneur en C de la phase liquide au voisinage des borures est alors augmentée. Cet excès de carbone va diffuser vers l'intérieur du carbure cémenté entraînant une augmentation de la fraction volumique de liquide de manière similaire au mécanisme de gradation des "DP carbides" [Brevet US 4,820,482] (**Paragraphe 2.2.1.1**). Il se produit donc une migration de liquide de la surface vers le cœur du matériau (**Figure 2.50(c)**). La précipitation de WCoB aux interfaces WC/liquide va avoir pour effet de rigidifier le squelette de WC et de constituer ainsi une barrière imperméable au liquide si $\gamma_{s1s2} < \gamma_{s1l} + \gamma_{s2l}$ avec $s1$ la phase WC et $s2$ la phase WCoB. Ces borures apparaissent en gris foncé comparés au gris clair des carbures et au noir de la phase liante (**Figure 2.51**). Sur la figure de droite, on peut voir que le borure se forme également aux dépens des grains WC modifiant ainsi leur forme (**Figure 2.51(b)**).

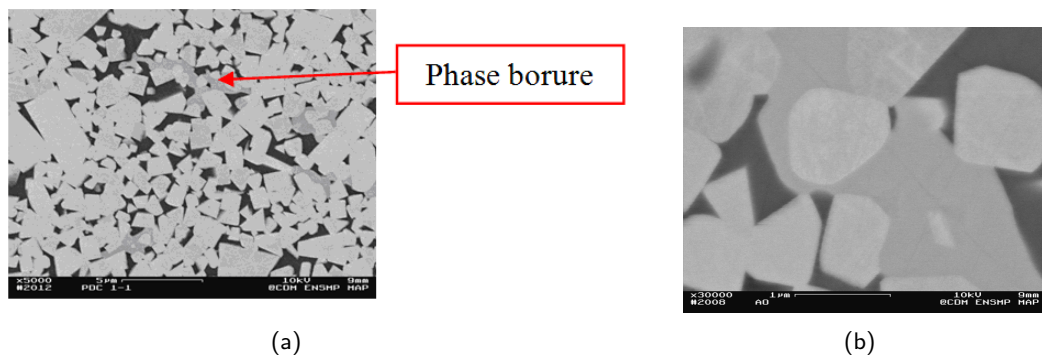


FIGURE 2.51 – Micrographies révélant la présence de borures en gris foncé (le Co ressort en noir et le WC en gris clair)

Il est intéressant de rappeler ici que le revêtement réactif de BN, déposé sur un carbure cémenté, agit après avoir été porté en température au-delà du solidus de la phase liante pour former des borures. Ce procédé est équivalent à un traitement de boruration au même titre que la boruration électrolytique en bain de sels fondus (borax déshydraté, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ou bien la boruration en caisse qui consiste à mettre en contact le carbure cémenté avec de la poudre de TiB_2 , l'ensemble étant porté en température en phase solide en présence ou non d'un activateur parmi KBF_4 , NaBF_4 et $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$, [Upadhyaya, 1998], [D'Ans, 2009].

Le revêtement réactif BN permet l'obtention d'un durcissement surfacique sur une épaisseur pouvant atteindre jusqu'à 2 mm pour les conditions retenues par Sorlier.

2.2.3 Gradation par imbibition réactive

Les procédés de gradation cités précédemment possèdent, soit l'inconvénient de ne générer qu'un gradient surfacique, soit de générer un gradient discontinu. L'imbibition permet de surmonter ces deux problèmes.

2.2.3.1 Imbibition (I)

2.2.3.1.1 Principe

Le procédé d'imbibition a été mis en évidence au tout début des années 70 par Lisovsky [Lisovsky and Babich, 1972]. Il procédait à l'enrichissement en phase liante du carbure cémenté au trempé, par sa mise en contact de sa face inférieure portée au-delà de 1320°C ($T_{l\beta}$) avec un bain liquide de composition eutectique (Co65), l'ensemble étant sous vide (**Figure 2.52**). Lors de la mise en contact du liquide d'imbibition avec le matériau WC-Co dense à graduer, les ménisques liquides de ce matériau disparaissent. Il se produit alors une rupture de l'équilibre mécanique défini par l'égalité

entre la pression de migration et la pression capillaire exercée par le milieu environnant (milieu gazeux) sur les ménisques. Afin de diminuer la pression de migration et ainsi diminuer l'énergie du système, le liquide eutectique d'imbibition va être "aspiré" ou drainé par le matériau dense jusqu'à une fraction volumique critique de liquide. Il s'ensuit tout naturellement un gonflement du matériau imbibé.

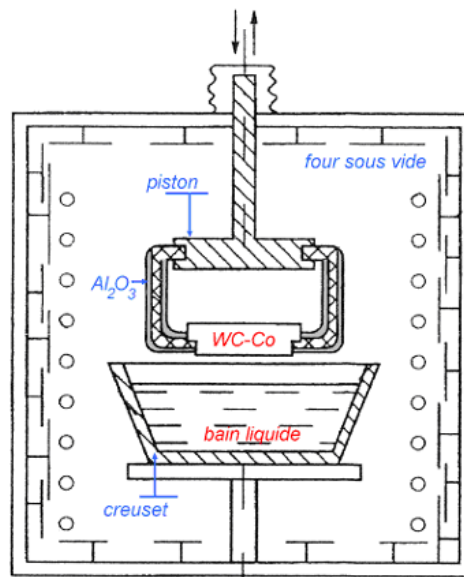


FIGURE 2.52 – Schéma du procédé d'imbibition au trempé mis en place par Lisovsky, [Lisovsky and Tkachenko, 1997], [Sorlier, 2009]

On entend donc par imbibition, l'écoulement ou la migration d'un liquide provenant d'un matériau d'apport (100% liquide) en équilibre chimique avec celui d'un matériau dense et biphasé solide/-liquide. Il s'agit donc d'un procédé différent de la capillarité car le liquide du matériau d'apport s'écoule au sein de canaux liquides du matériau dense solide/liquide à la température d'imbibition. Contrairement au procédé d'infiltration, aucune phase gazeuse n'est ici mise en jeu.

Également, c'est un phénomène différent de la diffusion car le liquide du matériau à imbiber et du matériau d'apport ont des compositions chimiques similaires. Pour preuve, la vitesse de migration est 10 à 30 fois plus élevée que dans le cas du phénomène d'auto-diffusion du Co : elle est de l'ordre de $10 \mu\text{ms}^{-1}$ (**Table 2.2**).

Phénomène mis en jeu	Vitesse (μms^{-1}) pour une distance l de 10 mm ou pour un temps passé à l'état liquide t_{eq} de 10 min à 1400°C
Autodiffusion du Co	0,5
Grossissement des grains	$6,5 \times 10^{-4}$ (nano grains) $1,5 \times 10^{-4}$ (gros grains)
Cinétique de la réaction $W + C \rightarrow WC$ à l'interface WC/liquide	$2,8 \times 10^{-2}$ [Chermant et al., 1977]
Migration du liquide dans un $X_{Co} = 6$; $d_{wc} = 0,8$	15
Migration du liquide pour la nuance SMG3 dans un $X_{Co} = 6,5$; $d_{wc} = 0,4$	5

TABLE 2.2 – Comparaison des vitesses des phénomènes susceptibles d'être mis en jeu lors de la migration du liquide de composition eutectique dans un WC-Co dense [Sorlier, 2009]

De plus, des travaux réalisés par Favrot [Favrot, 1995] puis Sorlier [Sorlier, 2009] ont confirmé, à l'aide d'éléments traceurs comme le Ni, le VC ou le Cr_3C_2 que le liquide provenant du matériau d'apport « pousse » le liquide du matériau à graduer ou va être drainé par ce dernier beaucoup

plus rapidement que ne peuvent diffuser les éléments de ces deux liquides en déséquilibre chimique au départ de l'imbibition. Selon la **(Figure 2.53a)**, il est possible de distinguer 3 zones : une zone Z1 contenant uniquement du Ni provenant du matériau d'apport Ni60, une zone intermédiaire Z2, où s'opère une diffusion mutuelle du Ni et du Co et enfin une zone Z3 ne contenant que du Co à une teneur un peu plus riche que la composition initiale du matériau à imbiber (soit Co6 i.e. 6 % en masse de Co). Dans la **(Figure 2.53b)**, il est possible de distinguer 2 zones, la première Z1 constituée d'aucun marqueur en VC ou Cr_3C_2 présent initialement dans le matériau à imbiber et une seconde Z2 où les éléments VC et Cr_3C_2 sont en quantité légèrement supérieure à la teneur du matériau d'origine.

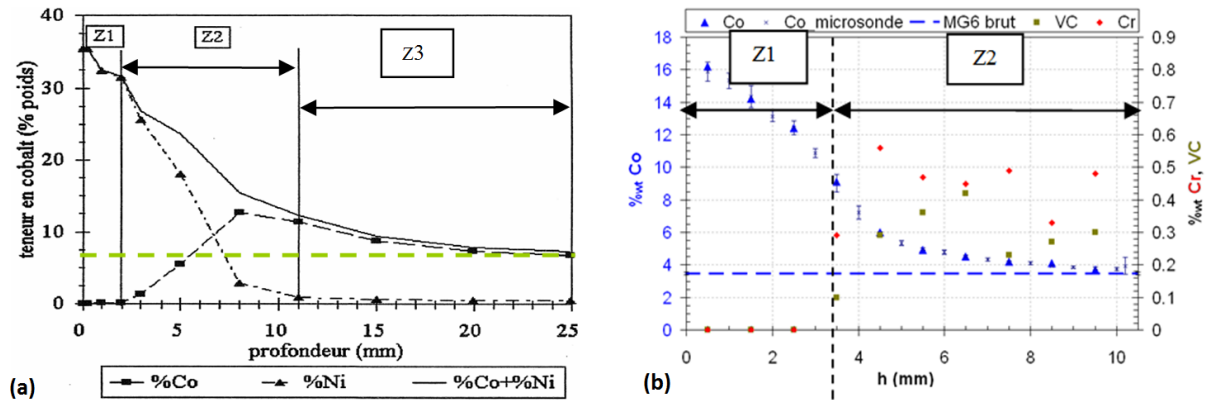


FIGURE 2.53 – (a) Imbibition d'un WC-6%_{pds}Co par un matériau d'apport à base de nickel, Ni60, de composition eutectique WC-60%_{pds}Ni [Favrot, 1995] ;(b) Imbibition d'un WC-3%_{pds}Co contenant des inhibiteurs (VC et Cr_3C_2) de croissance des grains de WC par un matériau d'apport à base de Co, Co65, de composition eutectique WC-65%_{pds}Co, [Sorlier, 2009]

La force motrice responsable de l'imbibition est la minimisation de l'énergie interfaciale solide/liquide [Lisovsky and Babich, 1972], [Beere, 1975], [Park and Yoon, 1985] et [Delannay et al., 2005]. L'imbibition a lieu dans un système dense solide/liquide pour lequel un grand nombre de joints de grains de haute énergie, satisfont au critère $\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$ ce qui correspond à des angles dièdres hors d'équilibre. L'imbibition s'arrête lorsque ces joints de grains de haute énergie sont séparés par un film liquide soulignant qu'un équilibre thermodynamique est atteint, défini par la relation $\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl}$.

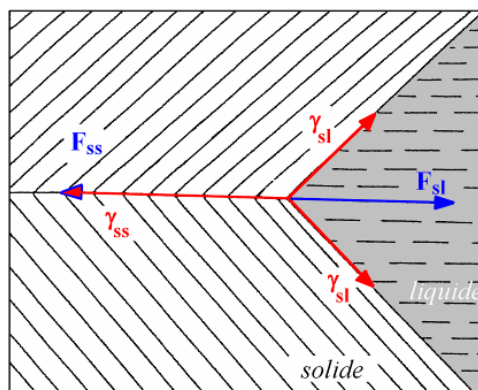


FIGURE 2.54 – Représentation schématique d'un joint de grain hors équilibre et bilan des forces au point triple ($F_{ss} > F_{sl}$ i.e. $\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$) [Lisovsky, 1990b] d'après [Sorlier, 2009]

Il est possible par le procédé d'imbibition d'obtenir une teneur maximale en phase liante de l'ordre de 35% en poids de Co, soit environ 60% en volume de liquide aux alentours de 1350 °C, en raison de la forme anisotrope des WC dans le Co. En effet, au-delà de cette teneur en phase liquide, tous les grains de WC (sauf ceux dits "spéciaux" pour lesquels $\gamma_{ss} < 2\gamma_{sl}$) seront séparés par un film de Co. La pression de migration dans le composite est alors nulle.

Colin [Colin and Delannay, 2005] et Fang [Fan et al., 2008] ont utilisé des assemblages de WC-Co de différentes nuances afin de comprendre la migration du liquide (**Paragraphe 2.2.1.4**). La pression de migration d'un WC-Co augmente avec la diminution de sa teneur en liquide et celle de la taille de ses grains de WC. Ainsi, lorsque la pression de migration n'est pas uniforme, cas de l'assemblage de deux WC-Co de différentes nuances, du contact d'un carbure cémenté avec un liquide eutectique ou encore d'un WC-Co gradué, le liquide va migrer d'une zone à faible pression de migration vers une zone à forte pression. Cette migration de liquide s'arrête avec l'homogénéisation de la pression dans tout le volume de la pièce.

Selon les auteurs, une controverse existe sur le phénomène à l'origine de la minimisation d'énergie interfaciale. La première thèse, soutenue par Park & Yoon [Park and Yoon, 1985] puis par Colin [Colin and Delannay, 2005], suggère un changement de forme ou un grossissement des grains solides. La seconde thèse, soutenue par Lisovsky [Lisovsky and Babich, 1972], Fan & al. [Fan et al., 2008] et Sorlier [Sorlier, 2009] indique plutôt une restructuration ou reconstruction du squelette de WC par rotation des grains de haute énergie (**Figure 2.55**).

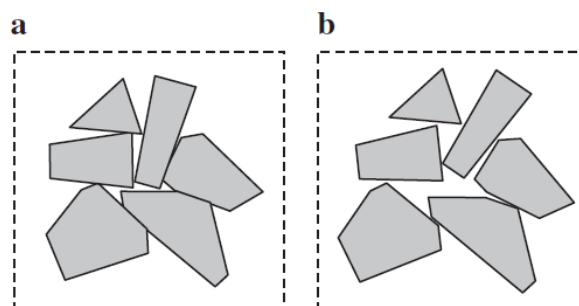


FIGURE 2.55 – Schéma de l'effet de la force motrice de la migration de liquide sur la disposition des grains de WC lors d'une imbibition avec (a) le squelette des grains de WC et (b) après la migration de liquide [Fan et al., 2013]

De nombreuses études montrent cependant qu'un grand nombre de grains de WC sont séparés par au moins un fin film de quelques atomes de Co, à cause de l'excellent mouillage du WC par le Co liquide. Cependant, l'énergie interfaciale WC/film mince de Co liquide est très différente de l'énergie d'interface des WC-Co [Kang, 2005]. D'après Fan et al., dire que la force motrice de l'imbibition est la réduction d'énergie des interfaces WC/WC par la formation d'interfaces WC/Co liquide est simpliste. Il conviendrait plutôt ici de parler de réduction d'énergie des interfaces WC/film de Co liquide par la formation d'interface WC/Co liquide [Fan et al., 2013]. Il existe également des joints de grains WC/WC de faible énergie dit $\Sigma 2$. Ces joints de grains spéciaux ne sont pas séparables par le liquide car ils possèdent une énergie interfaciale plus faible que les joints WC/Co liquide. Cependant, dans le cas de carbures cémentés élaborés par frittage en phase liquide, ces joints de grains sont très minoritaires.

Le seconde thèse semble la plus probable dans le cas de l'imbibition pour laquelle une grande quantité de liquide migre très rapidement. En effet, les expérimentations de Lisovsky montrent une diminution des aires d'interface WC/WC jusqu'à un facteur 4 et une modification de la répartition des angles dièdres, distribués de façon uniforme sur les valeurs de 40, 60 et 90° dans un carbure cémenté à bas cobalt et brut de frittage, alors qu'après imbibition, la proportion d'angles dièdres égaux à 90° augmente considérablement (**Figure 1.34**) [Sorlier, 2009]. Ceci indique un réarrangement rapide à courte distance des grains par rotation, le phénomène de changement de forme des grains par mûrissement d'Ostwald étant un phénomène bien plus lent.

Par ailleurs, la **figure 2.56** établie par Sorlier démontre que la taille et la répartition de la taille de grains restent inchangées dans la hauteur d'un carbure cémenté après imbibition à 1400 °C pendant 10 min sur Ar/H₂. Qui plus est, aucun grossissement normal ou anormal de grain n'est observé par rapport à la taille initiale des grains de WC à la suite du transport de liquide sur de grandes distances.

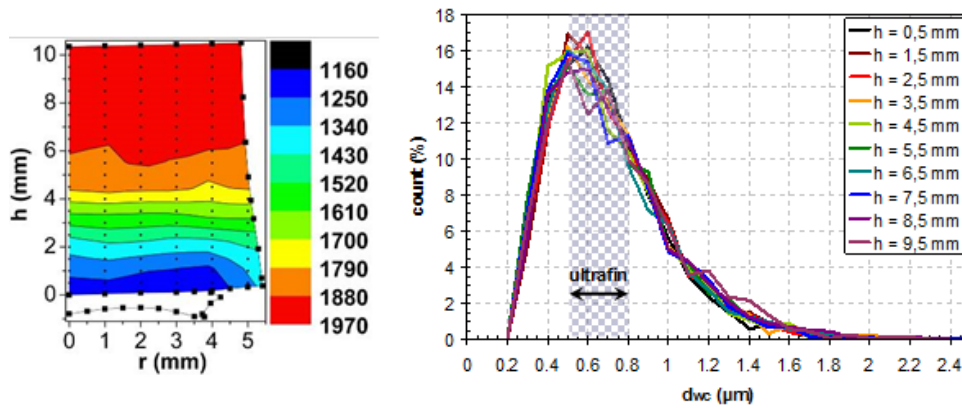


FIGURE 2.56 – Cartographie de microdureté HV2kg/10s de la moitié droite d'un MG6 traité avec un cru de 1 g sous Ar/H₂ à 1400 °C avec un temps de palier de 10 min (a) et répartition de la taille de grain en fonction de la hauteur, du même échantillon, mesurée par la méthode de Jefferies (b) [Sorlier, 2009]

Cependant, l'hypothèse de changement de forme n'est pas totalement à exclure pour des migrations plus lentes, lorsque la différence de pressions de migration est faible comme dans le cas d'une homogénéisation de structure graduée.

2.2.3.1.2 Modélisation de la migration en phase liquide : évaluation de la force motrice (pression de migration)

Comme nous venons de le voir, la pression de migration est la force motrice de l'imbibition. Afin de pouvoir prédire la migration du liquide, plusieurs modèles ont été mis au point. Ces modèles peuvent être séparés en deux catégories, les modèles théoriques reposant sur la thermodynamique théorique et les modèles empiriques.

2.2.3.1.2.1 Modèles théoriques

Plusieurs auteurs ont développé des modèles théoriques basés sur la thermodynamique [Beere, 1975] [Park and Yoon, 1985] [Lisovsky, 1990b] [Pardoen et al., 1998] [Delannay et al., 2005].

Ces modèles dépendent, selon les auteurs, de la fraction volumique de liquide U , de la taille des particules solides d_s , des énergies d'interfaces solide/solide et solide/liquide, respectivement γ_{ss} et γ_{sl} et du nombre de coordinations n_c entre les particules.

Lisovsky, [Lisovsky, 1990b], établit un modèle qui rend compte de la pénétration par un liquide d'un sous-ensemble constitué de particules solides entraînant leur reconstruction et un gonflement de ce sous-ensemble. Il considère que l'ensemble constitue un système isochore et isotherme. La pression de migration s'exprime alors :

$$P_{mig} = b \frac{1}{d_s} \left(\frac{1-U}{U} \right)^{1/3} \quad (2.16)$$

où U représente la fraction volumique de liquide du système de particules solides après imbibition et d_s la taille moyenne des particules et b une constante telle que :

$$b = \frac{1}{3} K (\overline{\gamma_{ss}} - 2k\overline{\gamma_{sl}}) \quad (2.17)$$

avec $\overline{\gamma_{ss}}$ et $\overline{\gamma_{sl}}$ les énergies moyennes des interfaces solide/solide et solide/liquide, k un coefficient prenant en compte la modification de la forme des grains en fonction de l'orientation cristalline et K un coefficient prenant en compte la morphologie des grains.

Ce modèle permet de rendre compte de l'effet de la taille des grains et de la fraction volumique de liquide sur la direction et l'amplitude de la force motrice de l'imbibition. Le point faible de ce modèle

est qu'il ne prend pas en compte l'arrêt de la migration ($P_{mig} = 0$) pour une fraction volumique critique de liquide différente de 1.

Pardoen [Pardoen et al., 1998] et Delannay [Delannay et al., 2005] [Delannay and Colin, 2008] proposent un modèle dans lequel le système solide/liquide est représenté par une cellule de Voronoï (**Figure 2.57**).

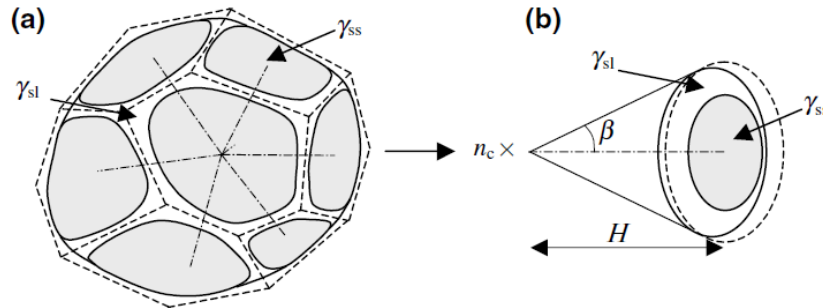


FIGURE 2.57 – Cellule de Voronoï [Delannay et al., 2005]

Ils posent les hypothèses suivantes :

- Le système peut admettre l'existence d'un angle dièdre d'équilibre ψ ($\gamma_{ss} \leq 2\gamma_{sl}$) et fait apparaître à la fois des interfaces solide/solide et solide/liquide.
- Le système est en équilibre chimique.
- Le système est supposé isochore et isotherme.
- Le nombre de particules solides, n est constant (absence de mûrissement d'Ostwald).
- Le système ne présente pas de grossissement de particules solides, mais le changement de forme est possible.
- Toutes les particules possèdent la même forme et la même taille.
- La forme d'équilibre des particules solides est une sphère de diamètre d_s indiquant que les énergies d'interfaces solide/solide et solide/liquide sont considérées isotropes.
- Le nombre de coordination, n_c , est constant.

La pression de migration s'exprime alors :

$$P_{mig} = \frac{-\gamma_{sl}}{V_p^{1/3} k_v^{2/3}} (1 - U)^{4/3} \left[\frac{\partial k_i}{\partial U} + \frac{2k_i}{3(1 - U)} \right] \quad (2.18)$$

avec k_i le facteur de forme globale des particules solides dépendant de l'angle dièdre et de la fraction volumique de liquide :

$$k_i = \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) k_{ss} + k_{sl} \quad (2.19)$$

l'angle dièdre ψ s'exprimant alors comme suit :

$$\cos\left(\frac{\psi}{2}\right) = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}} \quad (2.20)$$

où k_{ss} et k_{sl} sont des facteurs de forme des surfaces de contact solide/solide et solide/liquide des particules solides, k_v est le facteur de forme de la cellule de Voronoï. U représente la fraction de liquide et peut s'exprimer par la relation suivante :

$$U = \frac{V_l}{V_l + V_s} \quad (2.21)$$

où V_s est le volume total des particules solides dans le système et V_l le volume de liquide. V_p représente le volume moyen d'une particule, i.e. $V_p = V_s/n$.

Dans ce cas, et contrairement au modèle de Lisovsky, le système possède une fraction volumique maximale de liquide, U_m , correspondant à l'arrêt de la migration défini par la condition :

$$\frac{\partial k_i}{k_i} = \frac{-2\partial U}{3(1-U)} \quad (2.22)$$

En décomposant la cellule de Voronoï, Delannay et al., exprime le facteur de forme de la cellule de Voronoï k_v en fonction du nombre de coordination n_c :

$$k_v = \frac{4\pi}{3} \frac{n_c(n_c - 1)}{(n_c - 2)^2} \quad (2.23)$$

La fraction volumique maximale de liquide U_m s'exprime uniquement en fonction du nombre de coordination :

$$U_m = \frac{3n_c - 4}{n_c(n_c - 1)} \quad (2.24)$$

Le point faible de ce modèle est qu'il considère des énergies interfaciales isotropes alors que dans le cas du système WC-Co ces énergies sont fortement anisotropes.

Ce modèle a été expérimentalement validé par Colin, [Colin et al., 2007], dans le cadre d'assemblages bi-couches de WC-Co denses de différentes nuances. La répartition de la phase liante dans l'assemblage est calculée en égalant les pressions de migration des deux couches de WC-Co constituant. Les points expérimentaux se superposent bien avec la courbe d'équilibre thermodynamique calculée pour un angle dièdre nul et un nombre de coordinations proche de 7 (**Figure 2.58**).

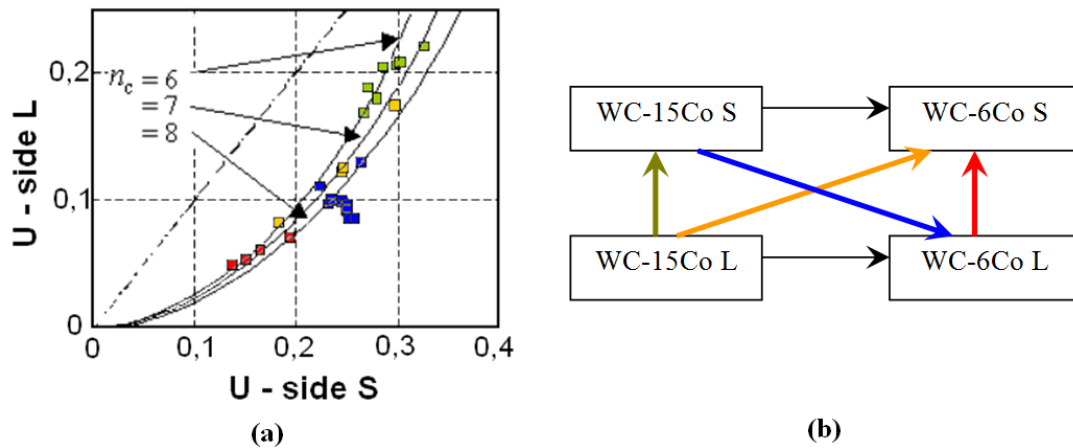


FIGURE 2.58 – (a) Comparaison des résultats expérimentaux d'assemblages de matériaux WC-Co denses et des prédictions du modèle de Delannay et al. en considérant un angle dièdre nul et une valeur expérimentale S_r (rapport des tailles de grains) de 3,5, pour un nombre de coordinations variant de 6 à 8 (même valeur pour les deux parties du bi-couche). Les assemblages $WC_{\text{gros}}-6\%_{\text{pds}}Co/WC_{\text{fin}}-6\%_{\text{pds}}Co$ sont représentés en rouge, les $WC_{\text{fin}}-15\%_{\text{pds}}Co/WC_{\text{gros}}-6\%_{\text{pds}}Co$ en bleu, $WC_{\text{gros}}-15\%_{\text{pds}}Co/WC_{\text{fin}}-6\%_{\text{pds}}Co$ en jaune, $WC_{\text{gros}}-15\%_{\text{pds}}Co/WC_{\text{fin}}-15\%_{\text{pds}}Co$ en vert), (b) schéma du sens de migration observé dans les assemblages réalisés, d'après Colin et al. [Colin et al., 2007] d'après [Sorlier, 2009]

2.2.3.1.2.2 Modèles empiriques ou phénoménologiques

Modèle de Lisovsky

En plus de son approche théorique Lisovsky a également développé un modèle empirique en se basant sur ses propres résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'immersion complète de WC-Co dans son liquide eutectique. Il propose l'équation :

$$P_{\text{mig}} = B \times S_v \left[\left(\frac{1-U}{U} \right)^{1/3} - 1, 41U \right] \quad (2.25)$$

Grâce à cette approche Lisovsky introduit dans son **équation 2.16** un terme $-1,41U$ permettant d'obtenir une valeur critique de liquide U_m . S_v la surface spécifique des grains de WC s'exprime en fonction de la taille des grains d_{WC} et du facteur de forme k_{WC} telle que :

$$S_v = \frac{2k_{WC}}{d_{WC}} \quad (2.26)$$

et B représente une constante valant $(0,11 \pm 0,01)$ MPa μm . Ici la pression de migration P_{mig} s'exprime en MPa et la taille de grain d_{WC} en μm .

La fraction volumique maximale de liquide, U_m , obtenue par ce modèle est de 0,61 [Lisovsky, 1987] correspondant à une fraction volumique de Co, V_{Co} , de l'ordre de 45% soit une teneur massique de 32% d'après l'équation :

$$U = \frac{V_{Co}}{74,9} \times 100 \quad (2.27)$$

Cette relation est basée sur le diagramme pseudo binaire de Sandford (**Figure 1.16**) qui indique que la teneur en Co de la phase liquide à 1400 °C (température d'assemblage) est de 63%_{pds} soit 74,9%_{vol} de Co [Sorlier, 2009].

La valeur de U_m voisine de 0,60 définie par Lisovsky en accord avec les résultats expérimentaux de Colin et Favrot sur les assemblages WC-Co à partir de compacts de poudres frittés à 1350 °C et ceux de Colin et Pardoën à partir de matériaux denses assemblés à 1400 °C [Colin et al., 1996]. A titre de comparaison, la valeur de U_m donnée par l'**équation 2.24** pour un nombre de coordination de 7 est de 0,40. Il faut considérer $n_c = 4,5$ pour obtenir $U_m = 0,60$. Ce désaccord entre la valeur U_m déduit du modèle de Delannay et al. et la valeur expérimentale est lié au fait que le modèle suppose une énergie interfaciale isotrope avec un empilement de grains à l'équilibre ($P_{mig} = 0$), défini par $n_c = 12$ et $\psi = 0^\circ$, soit des grains sphériques de même diamètre arrangés selon un empilement CFC ou HC.

Modèle de Lisovsky modifié par Fan

Fan et al. proposent une amélioration du modèle de Lisovsky à partir des résultats expérimentaux de ce dernier et en se basant sur leurs propres essais de migration en phase liquide pendant la densification de bi-couches de matériaux WC-Co avec de 6 à 20% en masse de Co et des tailles de WC comprises entre 0,8 et 20 μm , [Fan et al., 2008]. Signalons que dans les travaux expérimentaux de Lisovsky, on trouve des mesures de pressions de migration effectuées sur des WC-Co de teneur en Co variant de 4 à 20% en poids pour une taille de grain de 2,3 μm , [Lisovsky, 1990b]. Fan et al. posent comme hypothèses que les énergies interfaciales ainsi que la forme et la distribution de la taille des grains de WC sont constantes dans le temps. Si la première hypothèse n'est pas conforme à la réalité étant donné que le WC-Co est bien connu pour être un système solide/liquide à énergie interfaciales (γ_{ss} et γ_{sl}) anisotropes (grains de WC de forme anguleuse et facettée), la seconde hypothèse est en accord avec les mesures effectuées par Sorlier (**Figure 2.56**) La pression de migration s'écrit alors :

$$P_{mig} = \frac{2048}{d_{WC}^{0,4}} \left[\left(\frac{1-U}{U} \right)^{1/3} - 1,41U \right] \quad (2.28)$$

avec P_{mig} en Pa et d_{WC} en m.

Ces mêmes auteurs ont ensuite modifié cette équation pour y intégrer l'effet de la teneur en C à la suite d'expérimentations faites sur l'effet de la teneur en C totale des couches assemblées vis-à-vis de la migration de liquide d'une couche WC-Co sur-stœchiométrique vers une couche WC-Co sous-stœchiométrique [Fan et al., 2009a] [Fan et al., 2009b]. L'équation 2.28 devient alors :

$$P_{mig} = \frac{2048}{d_{WC}^{0,4}} \left(1 - 9\Delta x_{[C]} + 155\Delta x_{[C]}^2 \right) \left[\left(\frac{1-U}{U} \right)^{1/3} - 1,41U \right] \quad (2.29)$$

dans laquelle $\Delta x_{[C]}$ représente l'écart de teneur en C en fraction molaire dans le liquide par rapport à la composition stœchiométrique. Dans les cas de sur-stœchiométrie, stœchiométrie ou sous-stœchiométrie en C dans le liquide, $\Delta x_{[C]}$ sera respectivement positif, nul ou négatif.

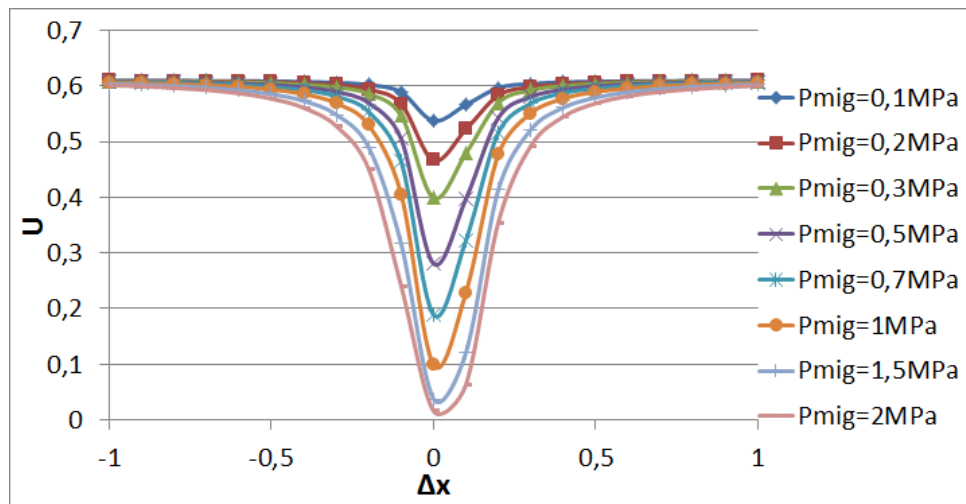


FIGURE 2.59 – Iso-pression de migration en fonction de la fraction volumique de liquide U et de l'écart de teneur en C en fraction molaire dans le liquide par rapport à la composition stœchiométrique $\Delta x_{[C]}$ pour une taille de grain de WC de 1 μm d'après l'équation 2.29

Cependant, l'effet du C ayant uniquement un fort impact sur la quantité de liquide dans le domaine tri-phasé (WC solide, Co solide et Co liquide), il sera limité à des traitements entre 1275 et 1320 °C. Les profondeurs affectées seront difficilement supérieures à quelques centaines de micromètres.

Modèle de Lisovsky adapté par Sorlier

Sorlier, [Sorlier, 2009], compare le modèle de Fan (équation 2.28) avec le modèle phénoménologique de Lisovsky (équation 2.25). Afin de comparer les deux modèles, Sorlier utilise une version modifiée de l'équation de Lisovsky avec une constante B' correspondant au produit de la constante 2048 de Fan par $d_{WC}^{0,6}$ pour une taille de grains de 2,3 μm . L'équation 2.25 devient alors :

$$P_{mig} = \frac{0,848}{d_{WC}} \left[\left(\frac{1-U}{U} \right)^{1/3} - 1,41U \right] \quad (2.30)$$

avec P_{mig} en MPa et la taille de grains d_{WC} en μm .

Sorlier montre fort logiquement que même si les deux modèles donnent des résultats équivalents pour une taille de grains autour de 2 μm (valeur qui a permis l'ajustement des deux modèles), les pressions de migration diffèrent rapidement pour les autres nuances et l'écart entre les deux modèles est d'autant plus marqué que les nuances sont à grains fins (Figure 2.60). Compte tenu d'une hypothèse discutable prise par Fan, le fait de fixer le coefficient n à 0,4 alors que la distribution de la taille des grains de WC dépend des échantillons, Sorlier conseille l'utilisation du modèle de Lisovsky.

Pour ces deux modèles, la migration de liquide s'arrête lorsque la pression de migration s'annule (cas de l'imbibition avec une source infinie de liquide) où lorsque les pressions de migration des différentes couches s'égalisent (cas de l'assemblage). Ces deux modèles servent donc à prédire le sens de migration du liquide dans le cas de bi-couches et permettent ainsi de choisir les nuances (V_{Co} , d_{WC}) les plus adaptées pour le gradient de Co souhaité. Dans le cas de l'imbibition, des modèles cinétiques seront plus appropriés pour faire des prédictions sur le gradient et permettre ainsi une meilleure maîtrise de ce dernier (enrichissement en phase liante et profondeur imbibée).

Lisovsky, Favrot et Sorlier ont effectué des études cinétiques qui sont assez bien décrites par l'équation de Navier et Stokes ainsi que la loi de Darcy. Cet aspect sera abordé dans le chapitre suivant.

2.2.3.1.3 Mise au point du procédé d'imbibition en vue de son industrialisation

Lisovsky, [Lisovsky, 1990b], définit les conditions pour qu'un système solide/liquide soit éligible au phénomène d'imbibition. Ces conditions sont au nombre de quatre :

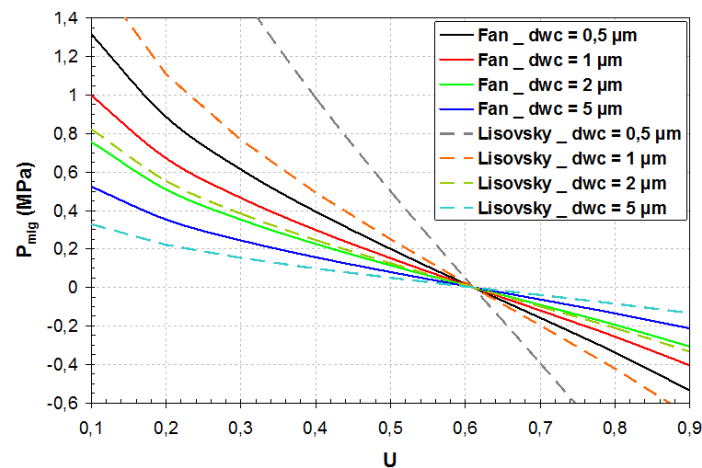


FIGURE 2.60 – Comparaison du modèle de Lisovsky modifié par Fan et al. (équation 2.28) et de celui modifié par Sorlier (équation 2.30) [Sorlier, 2009]

- Le système solide/liquide doit admettre avant toute chose des joints de grains de haute énergie ($\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$) se traduisant par l'absence d'angles dièdres d'équilibre.
- Le matériau à grader doit être dense (absence de phase gazeuse).
- La phase liquide du matériau à grader doit mouiller la phase solide.
- Le solide doit admettre une certaine solubilité dans le liquide.

Cette dernière condition n'étant pas forcément nécessaire d'après les résultats expérimentaux obtenus par Lisovsky pour différents couples de liquide/solide (Table 2.3).

	Angle de mouillage θ (°)	Solubilité du solide dans le liquide (%wt)	Température de traitement (K)	Angle dièdre d'équilibre ψ (°)	$\gamma_{ss}/2\gamma_{sl}$	Imbibition
WC-Co	0	36	1640	-	>1	Oui
WC-Ni	0	40	1660	-	>1	Oui
WC-Fe	0	40	1660	-	>1	Oui
TiC-Co	32	6	1640	-	>1	Oui
TiC-Ni	26	10	1570	-	>1	Oui
TiC-Fe	40	4	1750	-	>1	Oui
Ni-Pb	51	5	1070	60	≤ 1	Non
Cu-Pb	23	10	1127	60	≤ 1	Non
WC-Cu	22	Traces	1640	90	≤ 1	Non
Cr ₃ C ₂ -Cu	46	Traces	1640	90	≤ 1	Non

TABLE 2.3 – Caractéristiques de l'interaction de systèmes solide/liquide avec leur liquide eutectique correspondant [Lisovsky, 1990a] d'après [Sorlier, 2009]

Bien qu'il soit maintenant démontré que la modification de la forme des grains ou leur grossissement par mûrissement d'Ostwald ne soient pas des conditions nécessaires à l'imbibition, il convient toutefois que le liquide d'imbibition, qui peut être d'une composition différente de celui du matériau à grader, doive mouiller la phase solide. Cependant, comme l'indique Fan et al., la valeur de l'angle de mouillage n'est pas une condition suffisante pour définir la capacité d'un système solide/liquide à être imbibé.

Comme nous l'avons vu précédemment, le procédé d'imbibition mis au point par Lisovsky consistait à tremper un matériau WC-Co dense dans un liquide de composition eutectique, i.e. WC₆₅%_{pds}Co, à 1400 °C sous vide (Figure 2.52) [Lisovsky, 1987]. Outre sa complexité de mise en œuvre ce procédé présente l'inconvénient d'induire une remontée capillaire du liquide d'imbibition sur les bords du composite. Favrot et al., [Favrot, 1995] [Colin et al., 1996], contournent l'inconvénient d'utiliser un procédé au trempé en réalisant un compact de matériau d'apport de composition eutectique. Ce

matériau d'apport est placé sous le matériau à graduer et l'ensemble est chauffé au-delà du solidus. Cependant, Favrot observe toujours une remontée capillaire à la surface libre du carbure cémenté provoquant ainsi une rupture de pente dans le gradient généré (**Figure 2.61**). Cette rupture de pente dans le gradient de Co est repérable aussi bien suivant un profil diamétral ou longitudinal.

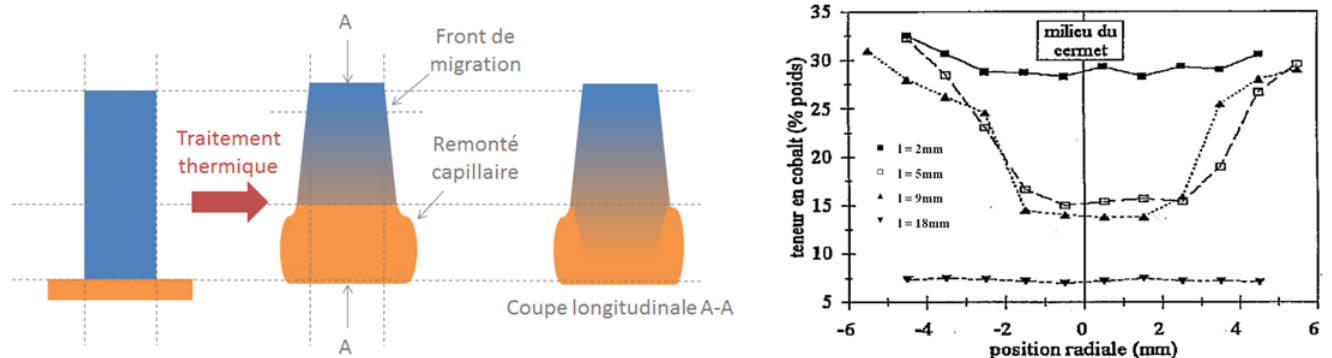


FIGURE 2.61 – Représentation schématique de la remontée capillaire observée par Favrot (à gauche), gradients radiaux de Co à différentes hauteurs du cylindre WC-6%_{pds}Co imbibé après un traitement à 1400 °C avec un palier de 10min sous Ar/H₂ (à droite) [Favrot, 1995]

Les travaux de Sorlier, [Sorlier, 2009], ont permis de mettre en avant les paramètres critiques du procédé d'imbibition en vue de son industrialisation. Il s'agit de porter une attention particulière à :

- La nuance du matériau à graduer définie par la teneur en Co et la taille des grains de WC.
- Le volume, la géométrie et les dimensions du matériau à graduer.
- La composition du matériau d'apport (encore dit matériau d'imbibition).
- Le solidus du matériau d'apport comparé à celui du matériau à graduer.
- La géométrie, dimensions, volume, densité relative et positionnement du matériau d'apport (**Figure 2.63**).
- La température, le temps de palier au dessus du solidus de la phase liante du matériau à graduer et le temps passé à l'état liquide.

Grâce au choix d'un matériau d'apport adéquat, d'une nuance et d'une géométrie du matériau à graduer idoines, ainsi que d'un cycle thermique approprié, le phénomène de remontée capillaire a pu être supprimé.

Concernant la nuance du matériau d'apport (désigné par cru), ce dernier doit être choisi de façon à ce que le liquide apparaisse en premier lieu dans le matériau à graduer (désigné par support), i.e. le solidus du matériau d'apport doit être supérieur au solidus de la phase liante du matériau à graduer (**Figure 2.62**).

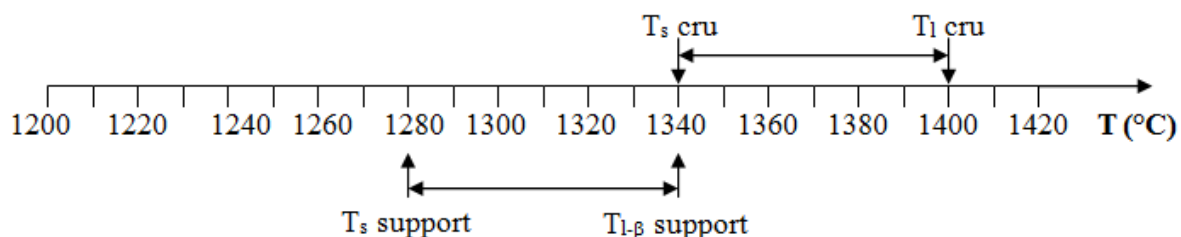


FIGURE 2.62 – Représentation schématique de l'intervalle de solidification du cru (matériau d'apport) et du support (matériau à graduer) avant imbibition : cas des matériaux WC-Co

Concernant la géométrie du cru, son diamètre doit être, après frittage en phase solide, égal ou inférieur au diamètre de la pièce à graduer afin d'éviter la remontée capillaire du liquide au-delà du solidus le long des parois latérales de la pièce à traiter. Le diamètre du matériau d'apport, juste avant imbibition, conditionne la forme du gradient (**Figure 2.63**) et de ce fait nous oblige à anticiper son retrait juste avant qu'il ne devienne liquide :

- si ce diamètre est proche de celui de la pièce à traiter, les isovaleurs du gradient de phase liante seront parallèles à la face sous laquelle est positionné le cru
- si ce diamètre est plus petit que celui de la pièce à traiter, le gradient de phase liante présentera une forme de dôme, d'autant plus marquée que la différence de taille entre les deux diamètres sera importante.

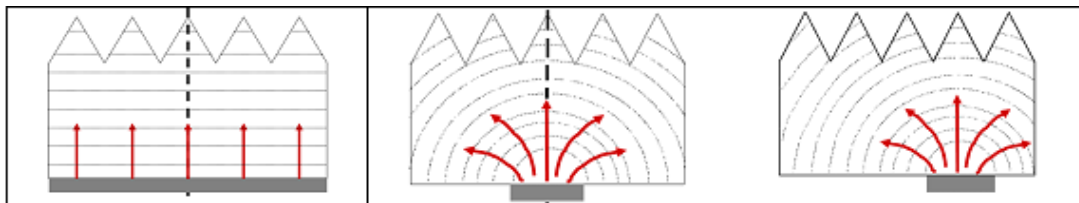


FIGURE 2.63 – Influence de la géométrie (diamètre) et du positionnement du matériau d'apport sur la forme du front de migration du liquide généré par le procédé d'imbibition, [Sorlier, 2009]

L'imbibition est un procédé permettant d'obtenir un gradient de dureté continu pouvant atteindre plusieurs centaines de Vickers sur des distances millimétriques.

Ce procédé permet donc d'obtenir assez facilement un gradient de phase liante de la forme désirée mais implique nécessairement un gonflement des pièces dont il faut tenir compte afin de limiter les opérations ultérieures d'usinage (**Figure 2.64**).

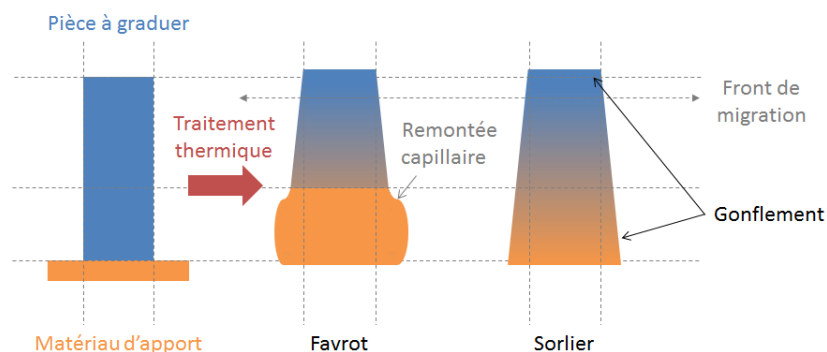


FIGURE 2.64 – Représentation schématique des variations de volume engendrées par l'imbibition

Il est cependant très intéressant de noter que ce gonflement est lié à la quantité de liquide migrant dans le carbure cémenté à graduer. Il est par conséquent possible par mesure géométrique d'obtenir l'ordre de grandeur de l'enrichissement moyen d'une section droite de la pièce graduée.

2.2.3.2 Imbibition réactive (IR)

Sorlier a également développé le procédé d'imbibition réactive qui combine les procédés d'imbibition (**Paragraphe 2.2.3.1**) et de revêtement réactif (**Paragraphe 2.2.2.3**).

Combiné à l'imbibition, le dépôt réactif permet une modification de la forme du gradient de dureté en fonction des zones où il est déposé (**Figure 2.65**). L'"imbibition réactive" [Brevet FR 2914206] induit une augmentation du gradient de dureté en entraînant un durcissement en surface et une forte diminution de la dureté à cœur. Ce procédé a l'avantage d'être simple dans sa mise en œuvre, le dépôt du revêtement s'effectuant à l'aide d'un spray. Cependant, dans le cas d'une industrialisation

d'autres méthodes de dépose du BN, comme le dépôt CVD ou PVD, sont à regarder afin d'améliorer la reproductibilité et l'efficacité du dépôt.

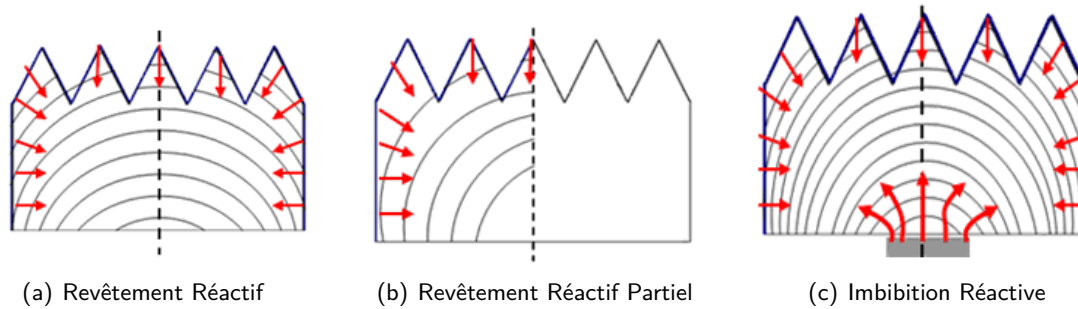


FIGURE 2.65 – Effet d'un revêtement réactif sur la distribution de phase liante après traitement thermique au dessus de $T_{l\beta}$ du matériau à graduer (cas a et b) ou au dessous de T_s du cru (cas c)

L'imbibition réactive permet donc un meilleur contrôle du gradient grâce à l'effet du revêtement. Ce procédé permet également d'obtenir des gradients continus sur des distances très importantes. Avec ce procédé, Sorlier [Sorlier, 2009], parvient à générer un gradient de 800 HV sur une distance de 10 mm équivalent à une variation de 13% en poids de Co à partir d'une nuance WC(submicron)-3,5Co. Ce type de gradient n'a jamais pu être obtenu à notre connaissance par aucun autre procédé sur les carbures cémentés.

2.2.3.3 Comparaison des traitements de gradation par imbibition (I), revêtement réactif (RR) et imbibition réactive (IR)

Les différents traitements de gradation ont des effets relativement distincts sur les propriétés du matériau à graduer. La gradation par imbibition a pour effet de diminuer fortement sa dureté à cœur et plus faiblement en surface voire de la conserver. Ainsi, sa résistance à l'abrasion en surface diminue très légèrement alors que sa ténacité à cœur augmente fortement, améliorant sa tenue aux chocs. Au mieux, la dureté maximale du carbure cémenté, gradué par imbibition, sera celle du matériau de départ, nous limitant à choisir un carbure à bas Co (**Figure 2.66(a)**). Dans le cas d'une gradation par revêtement réactif, la dureté du matériau augmente assez fortement en surface et chute légèrement à cœur. Ceci a pour effet d'augmenter sa résistance à l'abrasion tout en améliorant quelque peu sa résistance à l'impact. Dans le pire des cas, la dureté minimale du matériau gradué par revêtement réactif sera celle du matériau de départ (**Figure 2.66(b)**). Enfin, le traitement de gradation par imbibition réactive combine les deux effets précédents, à savoir : une diminution de la dureté à cœur et une augmentation de la dureté en surface. Ce traitement procure donc au carbure cémenté une amélioration de la tenue à l'abrasion et aux chocs. La dureté initiale du carbure cémenté sera, dans ce cas, comprise entre la dureté maximale en surface du matériau gradué et la dureté minimale à sa surface inférieure (**Figure 2.66(c)**).

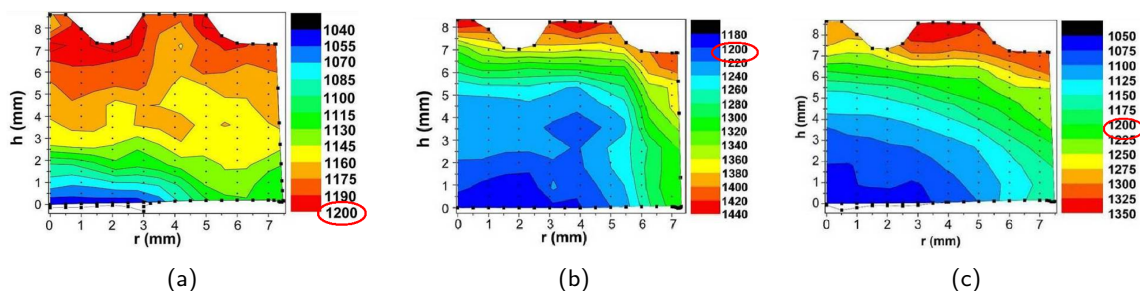


FIGURE 2.66 – Comparaison des différents traitements de gradation sur une même nuance de support PDC : (a) par imbibition ; (b) par revêtement réactif ; (c) par imbibition réactive, [Sorlier, 2009]

Ces différents traitements de gradation permettent de faire varier significativement la dureté dans les carbures cémentés au regard des variations de dureté mesurées dans un matériau brut de réception ou dans un matériau ayant subi un cycle thermique au-delà de son solidus (**Figure 2.67**), à l'identique de ce qui est pratiqué lors d'un traitement de gradation.

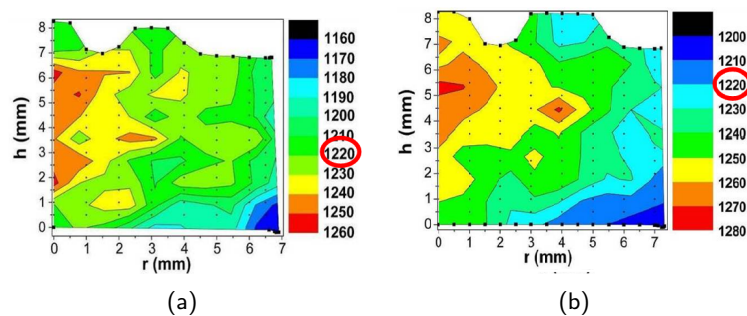


FIGURE 2.67 – (a) Cartographie de microdureté HV2kg/10s de la moitié droite d'un support PDC de type G4 ; (b) Cartographie de microdureté HV2kg/10s de la moitié droite d'un support G4 ayant subi un cycle thermique (1425° C - 0 min - vide) en l'absence de matériau d'apport, [Sorlier, 2009]

2.3 Conclusion sur les procédés de gradation

Cette seconde partie a mis en lumière les différentes méthodes pour obtenir des matériaux à gradients de propriétés. Deux familles peuvent être distinguées les gradients discontinus et les gradients continus.

La famille des gradients discontinus concerne principalement les assemblages de matériaux aux propriétés différentes comme par exemple deux carbures cémentés de différentes nuances ou encore des matériaux totalement différents comme un carbure cémenté et une plaquette diamantée ou un revêtement diamant. La formation de gradients par assemblage de WC-Co de différentes nuances fait appel à des mécanismes similaires à ceux de l'imbibition. Leur mise en œuvre est cependant plus critique.

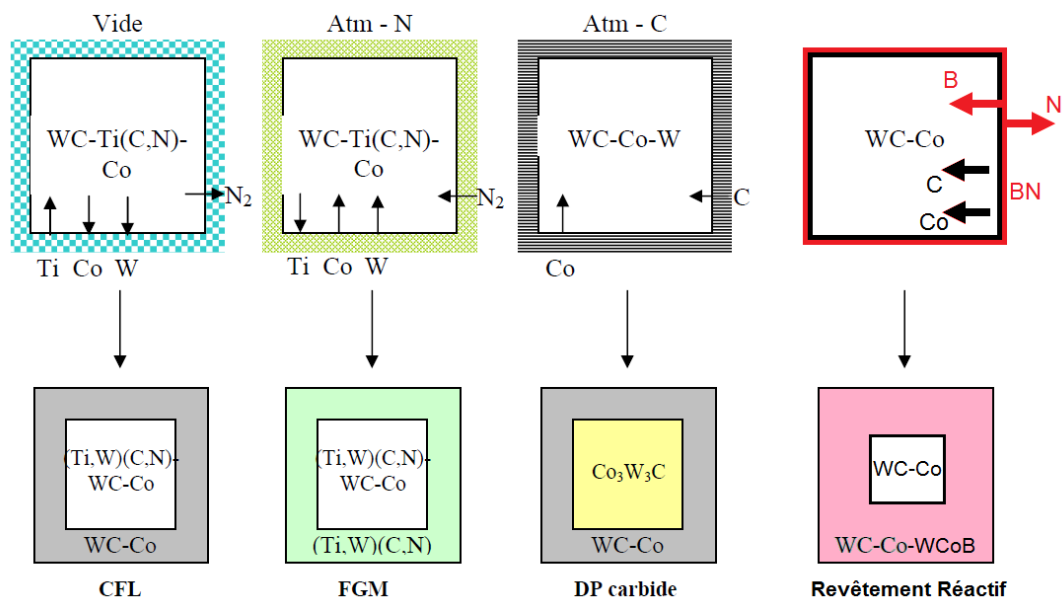


FIGURE 2.68 – Récapitulatif des principaux procédés permettant de générer des gradients surfaciques

La famille des gradients continus concerne les gradients surfaciques et les gradients volumiques. Les

gradients surfaciques sont généralement induits par des traitements de carburation, de nitruration ou de dénitruration. Ils peuvent également être générés par l'intermédiaire d'un revêtement réactif, similaire à un traitement de boruration (**Figure 2.68**). Dans ce dernier cas le gradient généré par ce traitement de boruration peut atteindre des distances millimétriques si la phase liante du WC-Co est à l'état liquide et que le temps de réaction est suffisamment long et la source de bore suffisamment grande. Aussi, un tel gradient peut par conséquent être assimilé à un gradient volumique.

Plusieurs procédés permettent de former des gradients dans la masse du matériau. Cependant, aucun d'entre eux ne peut permettre la formation de gradients continus sur des distances aussi importantes que les procédés d'imbibition et d'imbibition réactive et sont généralement plus complexes à mettre en œuvre industriellement (**Figure 2.69**).

Procédé	Date	Gradient	Avantages	Inconvénients	Industrialisation
Infiltration	1950	200HV sur 2mm	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé en 1 étape - Géométrie complexe possible 	<ul style="list-style-type: none"> - Pièce non dense - Risque d'effondrement du squelette de WC 	X
Gravité	1998	150HV sur 10mm	<ul style="list-style-type: none"> - Ne nécessite pas d'équipement particulier 	<ul style="list-style-type: none"> - Gradient peu maîtrisable - Cycle long 	X
Multicouches /Assemblage	1972	15% _{wt*Co} /1000HV sur 5 à 10mm	<ul style="list-style-type: none"> - Gradation volumique 	<ul style="list-style-type: none"> - Gradient discontinu - Géométrie simple - Difficile à mettre en œuvre 	Ceratizit
Carbures mixtes	1981	10% _{wt*Co} /800HV sur 40µm	<ul style="list-style-type: none"> - Plusieurs types de gradient possibles - Géométries complexes 	<ul style="list-style-type: none"> - Gradation surfacique - Temps de traitement importants - Plusieurs post-traitements 	Smith Sandvik
DP carbides	1988	7% _{wt*Co} /450HV sur 2mm	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé très polyvalent 	<ul style="list-style-type: none"> - Gradation surfacique - Présence de phases fragiles 	Sandvik
Carburation	2009	250HV sur 2mm	<ul style="list-style-type: none"> - Peut se faire en 1 étape 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite un bon contrôle des cycles thermiques - Risque de former du graphite 	X
« Co-Capping »	2013	Formation d'une couche superficielle de Co d'une épaisseur de 10µm	<ul style="list-style-type: none"> - Ne nécessite pas d'étape supplémentaire 	<ul style="list-style-type: none"> - Non souhaitable pour des pièces d'usure 	Element six
Imbibition	1972	30% _{wt*Co} /1000HV sur 25mm	<ul style="list-style-type: none"> - Gradation volumique et continue - Bon contrôle de la forme du gradient 	<ul style="list-style-type: none"> - Ajout d'une étape après frittage - Gonflement de la pièce 	X
Revêtement réactif	2007	200HV sur 3mm	<ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle de la forme du gradient 	<ul style="list-style-type: none"> - Etape de revêtement nécessaire 	X

FIGURE 2.69 – Tableau récapitulatif des différents procédés de gradation des carbures cimentés

Le chapitre suivant va développer l'élaboration de carbures cimentés à gradient de propriétés par procédés de revêtement réactif, d'imbibition et d'imbibition réactive, en tant qu'inserts de tricône. Nous verrons que l'imbibition réactive, si on en a une bonne maîtrise, peut réaliser de fort gradient de dureté ayant des formes plus ou moins complexes.

Bibliographie

- [Akaishi and al., 1988] Akaishi, M. and al. (1988). Synthesis of sintered diamond with a high electrical resistivity and high hardness. *Materials Science and Engineering*, A105/106 :517–523.
- [Akaishi et al., 1991] Akaishi, M., Ohsawa, T., and Yamaoka, S. (1991). Synthesis of fine-grained polycrystalline diamond compact and its microstructure. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(1) :5 – 10.
- [Almeida et al., 2007] Almeida, F., Amaral, M., Oliveira, F., Fernandes, A., and Silva, R. (2007). Nano to micrometric HFCVD diamond adhesion strength to Si_3N_4 . *Vacuum*, 81(11-12) :1443 – 1447. Proceedings of the selected presentations from Sixth Iberian Vacuum Meeting and Fourth European Topical Conference on Hard Coatings.
- [Arroyo et al., 2010] Arroyo, J. M., Diniz, A. E., and de Lima, M. S. F. (2010). Cemented carbide surface modifications using laser treatment and its effects on hard coating adhesion. *Surface and Coatings Technology*, 204(15) :2410 – 2416.
- [Barletta et al., 2011] Barletta, M., Rubino, G., and Gisario, A. (2011). Co removal and phase transformations during high power diode laser irradiation of cemented carbide. *Applied Surface Science*, 257(9) :4239 – 4245.
- [Beere, 1975] Beere, W. (1975). A unifying theory of the stability of penetrating liquid phases and sintering pores. *Acta Metallurgica*, 23 :131–138.
- [Bever and Duwez, 1972] Bever, M. and Duwez, P. (1972). Gradients in composite materials. *Materials Science and Engineering*, 10 :1–8.
- [Bobrovinichii et al., 2003] Bobrovinichii, G., Osipov, O., and Filgueira, M. (2003). Some peculiarities of diamond micro-poder sintering. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 21(5 - 6) :251–258.
- [Bonnet and Bernache-Assollant, 2005] Bonnet, J.-P. and Bernache-Assollant, D. (2005). Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie*, base documentaire : TIB106DUO.(ref. article : af6620).
- [Bovenkerk et al., 1959] Bovenkerk, H., Bundy, F., Hall, H., Strong, H., and Wentorf, R. (1959). Preparation of diamond. *Nature*, 184 :1094–1098.
- [Brookes, 2007] Brookes, K. (2007). The trade-offs and economics in functional grades. *Metal Powder Report*, 62 :26–31.
- [Brookes, 2010] Brookes, K. (2010). Looking hard at cobalt capping yields results. *Metal Powder Report*, 65(1) :26 – 33.
- [Cabral et al., 2008] Cabral, G., Gäbler, J., Lindner, J., Grácio, J., and Polini, R. (2008). A study of diamond film deposition on WC-Co inserts for graphite machining : Effectiveness of SiC interlayers prepared by HFCVD. *Diamond and Related Materials*, 17(6) :1008 – 1014.
- [Cabral et al., 2006] Cabral, G., Madaleno, J., Titus, E., Ali, N., and Gracio, J. (2006). Diamond chemical vapour deposition on seeded cemented tungsten carbide substrates. *Thin Solid Films*, 515(1) :158 – 163.
- [Cappelli et al., 2004] Cappelli, E., Orlando, S., Mattei, G., and Armigliato, A. (2004). Boron nitride thin films deposited by RF plasma reactive pulsed laser ablation as interlayer between WC-Co hard metals and CVD diamond films. *Surface and Coatings Technology*, 180-181(0) :184 – 189.
- [Catledge et al., 1996] Catledge, S. A., Vohra, Y. K., Ladi, R., and Rai, G. (1996). Micro-Raman stress investigations and X-ray diffraction analysis of polycrystalline diamond (PCD) tools. *Diamond and Related Materials*, 5(10) :1159 – 1165.
- [Chen et al., 2010] Chen, F., Xu, G., de Ma, C., and ping Xu, G. (2010). Thermal residual stress of polycrystalline diamond compacts. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(2) :227 – 232.

- [Chen et al., 2012] Chen, H., Feng, K., Xiong, J., Luo, J., Guo, Z., and Wang, H. (2012). Characterization and forming process of a functionally graded WC-Co/Ni composite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 35(0) :306 – 310.
- [Cheng et al., 2003] Cheng, J., Wu, Y., and Xia, Y. (2003). Fabrication of WC-Co cemented carbides with gradient distribution of WC grain size and Co composition by tape casting. *Materials Science Forum*, 423 - 425 :45–48.
- [Chermant et al., 1977] Chermant, J., Coster, M., Deschanvres, A., and Iost, A. (1977). Etude de la cinétique de croissance de systèmes carbure-métal. *Journal of the Less-Common Metals*, 52 :177 – 196.
- [Colin, 1991] Colin, C. (1991). *Liaison céramique/métal à l'état solide par pressage uniaxial et par pressage isostatique*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Colin, 2007] Colin, C. (2007). Procédé d'assemblage de deux blocs en matériau dense ou non dense constitué de particules dures dispersées dans une phase liante : application à des outils de coupe ou de forage, brevet fr 2 914 207.
- [Colin and Delannay, 2005] Colin, C. and Delannay, F. (2005). Effect of shape accommodation on the equilibrium distribution of liquid in assemblies of WC/Co cermets. In *Proceedings of the 4th International Conference on Science Technology and Applications of Sintering*, Grenoble.
- [Colin et al., 1994a] Colin, C., Durant, L., Favrot, N., Besson, J., Barbier, G., and Delannay, F. (1994a). Processing of functional-gradient WC-Co cermets by powder metallurgy. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 12 :145–152.
- [Colin et al., 1996] Colin, C., Favrot, N., Barbier, G., and Delannay, F. (1996). Migration d'un liquide eutectique dans des carbures cémentés WC-Co complètement denses de façon à réaliser des matériaux à gradient de composition. In *Les traitements des poudres et leurs conséquences*, volume 30, pages 1–7. SF2M.
- [Colin et al., 1994b] Colin, C., Favrot, N., Li, F., and Barbier, G. (1994b). Green strength of WC/Co bilayer compacts. In *FGM94 Proceedings of 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials*, pages 569–574. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [Colin et al., 2007] Colin, C., Guipont, V., and Delannay, F. (2007). Equilibrium distribution of liquid during sintering of assemblies of WC/Co cermets. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(1) :150–158.
- [D'Ans, 2009] D'Ans, P. (2009). *Contribution à la mise au point d'une démarche rationnelle de sélection des traitements de surface, illustrée dans le cas des dispositifs de fonderie de l'aluminium*. PhD thesis, ULB, Facultés des Sciences Appliquées.
- [Delannay and Colin, 2008] Delannay, F. and Colin, C. (2008). On the control of the liquid-phase distribution in multi-material assemblies processed by liquid-phase sintering. *Materials Science and Engineering : A*, 495(1 - 2) :236 – 243.
- [Delannay et al., 2005] Delannay, F., Pardoën, D., and Colin, C. (2005). Equilibrium distribution of liquid during liquid sintering of composition gradient materials. *Acta Materialia*, 53 :1655–1664.
- [Deng et al., 2011] Deng, J., Zhang, H., Wu, Z., and Liu, A. (2011). Friction and wear behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(5) :631 – 638.
- [Dowling et al., 2000] Dowling, D., Donnelly, K., Flood, R., McConnell, M., and Morgan, G. (2000). Comparison between acid leaching and siliciding pre-treatments on the erosive wear performance of diamond coatings on cemented carbide substrates. *Thin Solid Films*, 377 - 378 :239 – 242.
- [Dumpala et al., 2013] Dumpala, R., Chandran, M., Kumar, N., Dash, S., Ramamoorthy, B., and Rao, M. R. (2013). Growth and characterization of integrated nano- and microcrystalline dual layer composite diamond coatings on WC-Co substrates. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 37 :127 – 133.
- [Dumpala et al., 2014] Dumpala, R., Kumar, N., Kumaran, C., Dash, S., Ramamoorthy, B., and Rao, M. R. (2014). Adhesion characteristics of nano- and micro-crystalline diamond coatings : Raman stress mapping of the scratch tracks. *Diamond and Related Materials*, 44(0) :71 – 77.

- [Ekroth et al., 2000] Ekroth, M., Frykholm, R., Lindholm, M., Andrén, H.-O., and Ågren, J. (2000). Gradient zones in WC-Ti(C,N)-Co-based cemented carbides : experimental study and computer simulations. *Acta Materialia*, 48(9) :2177 – 2185.
- [Endler et al., 1996] Endler, I., Leonhardt, A., Scheibe, H.-J., and Born, R. (1996). Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Diamond and Related Materials*, 5(3-5) :299 – 303.
- [Eso et al., 2008] Eso, O., Fan, P., and Fang, Z. (2008). A kinetic model for cobalt gradient formation during liquid phase sintering of functionally graded WC-Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(2) :91 – 97.
- [Eso et al., 2005] Eso, O., Fang, Z., and Griffo, A. (2005). Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23(4-6) :233 – 241.
- [Eso et al., 2007] Eso, O., Fang, Z., and Griffo, A. (2007). Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally graded wc-co. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 25 :286–292.
- [Fan et al., 2008] Fan, P., Eso, O., Fang, Z., and Sohn, H. (2008). Effect of WC particle size on Co distribution in liquid-phase-sintered functionally graded WC-Co composite. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26 :98–105.
- [Fan et al., 2010] Fan, P., Fang, Z., and Guo, J. (2010). Functionally graded cemented tungsten carbide with engineered hard surface and the method for making the same. US patent 20100101368 A1.
- [Fan et al., 2013] Fan, P., Fang, Z. Z., and Guo, J. (2013). A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36 :2 – 9.
- [Fan et al., 2009a] Fan, P., Guo, J., Fang, Z., and Prichard, P. (2009a). Design of cobalt gradient via controlling carbon content and wc grain size in liquid-phase-sintered wc-co composite. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 27 :256–260.
- [Fan et al., 2009b] Fan, P., Guo, J., Fang, Z., and Prichard, P. (2009b). Effects of liquid-phase composition on its migration during liquid-phase sintering of cemented carbide. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(8) :1995–2006.
- [Fang and Eso, 2005] Fang, Z. and Eso, O. (2005). Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites. *Scripta Materialia*, 52 :785–791.
- [Fang et al., 2011] Fang, Z., Fan, P., and Guo, J. (2011). Functionally graded cemented tungsten carbide with engineered hard surface and the method for making the same. US patent 20110116963 A1.
- [Favrot, 1995] Favrot, N. (1995). *Etude des différentes étapes de l'élaboration de structures graduelles en WC-Co : compactage à froid, frittage, homogénéisation*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Garcia, 2011] Garcia, J. (2011). Investigations on kinetics of formation of fcc-free surface layers on cemented carbides with Fe-Ni-Co binders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(2) :306 – 311.
- [Garcia, 2013] Garcia, J. (2013). Effect of cubic carbide composition and sintering parameters on the formation of wear resistant surfaces on cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36 :66 – 71.
- [Gasik et al., 1993] Gasik, M., Järvelä, V., Lilius, K., and Strömberg, S. (1993). Isotropic and gradient hard metals fabricated by infiltration. In *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar*, volume 2, pages 553–561, Reutte.
- [Guo et al., 2010] Guo, J., Fan, P., Wang, X., and Fang, Z. (2010). Formation of Co-capping during sintering of straight WC-10wt% Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(3) :317 – 323.

- [Haglund, 1958] Haglund, D. (1958). Rock drill cutting insert of hard metal. US Patent 2,842,342.
- [Haubner, 2013] Haubner, R. (2013). The history of hard CVD coatings for tool applications at the university of technology vienna. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.
- [Haubner et al., 2002] Haubner, R., Köpf, A., and Lux, B. (2002). Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with boron or sulfur compounds. *Diamond and Related Materials*, 11(3 - 6) :555 – 561.
- [Janisch et al., 2010] Janisch, D., Lengauer, W., Rödiger, K., Dreyer, K., and van den Berg, H. (2010). Cobalt capping : Why is sintered hardmetal sometimes covered with binder ? *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(3) :466 – 471.
- [Jia et al., 2011] Jia, H., Ma, H., and Jia, X. (2011). Research on polycrystalline diamond compact (PDC) with low residual stress prepared using nickel-based additive. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(1) :64 – 67.
- [Kang, 2005] Kang, S. (2005). *Sintering : densification, grain growth and microstructure*. Elsevier, Boston.
- [Kano and Inoue, 2006] Kano, S. and Inoue, T. (2006). Surface softening and hardening of wc-co using pulsed laser irradiation. *Surface and Coatings Technology*, 201(1-2) :223 – 229.
- [Karatas et al., 2007] Karatas, C., Yilbas, B., Aleem, A., and Ahsan, M. (2007). Laser treatment of cemented carbide cutting tool. *Journal of Materials Processing Technology*, 183(2-3) :234 – 240.
- [Kieffer and Kölz, 1950] Kieffer, R. and Kölz, F. (1950). Über die herstellung von hartmetallen nach dem tränkverfahren. *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*, 95 :49–58.
- [Kippshut et al., 1998] Kippshut, C., Bose, A., Farooq, S., and German, R. (1998). Gravity and configurational energy induced microstructural changes in liquid phase sintering. *Metallurgical Transactions*, A19 :1905–1913.
- [Königshofer et al., 2004] Königshofer, R., Eder, A., Lengauer, W., Dreyer, K., Kassel, D., Daub, H.-W., and van den Berg, H. (2004). Growth of the graded zone and its impact on cutting performance in high-pressure nitrogen modified functionally gradient hardmetals. *Journal of Alloys and Compounds*, 366(1 - 2) :228 – 232.
- [Konyashin et al., 2010] Konyashin, I., Hlawatschek, S., Ries, B., Lachmann, F., Sologubenko, A., and Weirich, T. (2010). A new approach to fabrication of gradient WC-Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(2) :228 – 237.
- [Konyashin et al., 2013] Konyashin, I., Hlawatschek, S., Ries, B., Lachmann, F., and Vukovic, M. (2013). Cobalt capping : A technique for improving the transverse rupture strength, fracture toughness and wettability by braze alloys of wc-co hardmetals. *18th Plansee Seminar*.
- [Köpf et al., 2000] Köpf, A., Haubner, R., and Lux, B. (2000). Double-layer coatings on WC-Co hardmetals containing diamond and titanium carbide/nitride. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6) :494 – 501.
- [Köpf et al., 2001] Köpf, A., Sommer, M., Haubner, R., and Lux, B. (2001). Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with aluminium or aluminium compounds. *Diamond and Related Materials*, 10(3 - 7) :790 – 796.
- [Kubelka et al., 1994a] Kubelka, S., Haubner, R., Lux, B., Steiner, R., Stinger, G., and Grasserbauer, M. (1994a). Influences of WC-Co hard metal substrate pre-treatments with boron and silicon on low pressure diamond deposition. *Diamond and Related Materials*, 3(11 - 12) :1360 – 1369.
- [Kubelka et al., 1994b] Kubelka, S., Haubner, R., Lux, B., Steiner, R., Stinger, G., and Grasserbauer, M. (1994b). Influences of WC-Co hard metal substrate pre-treatments with boron and silicon on low pressure diamond deposition. *Diamond and Related Materials*, 3(11-12) :1360 – 1369.
- [Lengauer and Dreyer, 2006] Lengauer, W. and Dreyer, K. (2006). Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(1-2) :155 – 161.

- [Li et al., 2001] Li, T., Lou, Q., Wei, Y., Huang, F., Dong, J., and Liu, J. (2001). Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of selective removal of cobalt binder from tungsten carbide hardmetal by pulsed {UV} laser surface ablation. *Applied Surface Science*, 181(3-4) :225 – 233.
- [Li et al., 2008] Li, Y., Tang, Y., Yang, Q., Shimada, S., Wei, R., Lee, K., and Hirose, A. (2008). Al-enhanced nucleation and adhesion of diamond films on WC-Co substrates. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(5) :465 – 471.
- [Lima et al., 2005] Lima, F., Bobrovitchii, G., and Filgueira, M. (2005). Study of the diamond 5%wt- Cobalt sintering under the HPHT lowest limit. *Materials Science Forum*, 498 - 499 :225 – 230.
- [Lin et al., 1994] Lin, T.-P., Hood, M., Cooper, G. A., and Smith, R. H. (1994). Residual stresses in polycrystalline diamond compacts. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(6) :1562–1568.
- [Lin et al., 2003] Lin, W., Bai, X., Ling, Y., Jiang, Z., and Xie, Z. (2003). Fabrication and properties of axisymmetric WC/Co functionally graded hard metal via microwave sintering. *Materials Science Forum*, 423 - 425 :55–58.
- [Lisovsky, 1987] Lisovsky, A. (1987). On the imbibition of metal melts by sintered carbides. *Powder Metallurgy International*, 19 :18–21.
- [Lisovsky, 1990a] Lisovsky, A. (1990a). Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials,. *Research and Development*, 26 :45–49.
- [Lisovsky, 1990b] Lisovsky, A. (1990b). The migration of metal melts in sintered composite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 33 :1599–1603.
- [Lisovsky and Babich, 1972] Lisovsky, A. and Babich, M. (1972). Redistribution of molten cobalt in powder metallurgical WC-Co hard alloys. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 11 :124–128.
- [Lisovsky and Tkachenko, 1997] Lisovsky, A. and Tkachenko, N. (1997). On the use of the mmi-phenomenon for the formation of nanostructures in wc-co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 15 :227–235.
- [Liu et al., 2011] Liu, X., Ma, H., Zhang, Z., Zhao, M., Guo, W., Hu, M., Huang, G., Li, Y., and Jia, X. (2011). Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe-Ni-C and Fe-C systems. *Diamond and Related Materials*, 20(4) :468 – 474.
- [Liu et al., 2006] Liu, Y., Wang, H., Long, Z., Liaw, P. K., Yang, J., and Huang, B. (2006). Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides. *Materials Science and Engineering : A*, 426(1-2) :346 – 354.
- [Lu et al., 2008] Lu, W., Zuo, D., Wang, M., and Xu, F. (2008). Analysis of interlayer between WC-Co and CVD diamond film. *Key Engineering Materials*, 375 - 376 :92–96.
- [Ma et al., 2007] Ma, Y., Sun, F., Xue, H., Zhang, Z., and Chen, M. (2007). Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films on Co-cemented tungsten carbide inserts. *Diamond and Related Materials*, 16(3) :481 – 485.
- [Mahale, 1994] Mahale, A. (1994). *Phase diagrams for ceramists*, X. American Ceramic Society.
- [Massalski, 1990] Massalski, T. (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 3*.
- [Matsumoto et al., 1982] Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M., and Setaka, N. (1982). Vapor deposition of diamond particles from methane. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21(Part 2, No. 4) :L183–L185.
- [McKie et al., 2013] McKie, A., Herrmann, M., Sigalas, I., Sempf, K., and Nilen, R. (2013). Suppression of abnormal grain growth in fine grained polycrystalline diamond materials PCD. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.
- [Mortensen and Suresh, 1995] Mortensen, A. and Suresh, S. (1995). Functionally graded metals and metal-ceramic composites : part 1, processing. *International Materials Reviews*, 40 :239–265.

- [Mukhopadhyay and Bertagnolli, 2011] Mukhopadhyay, D. and Bertagnolli, K. (2011). Control of exaggerated tungsten carbide grain growth at the diamond-substrate interface of polycrystalline diamond cutters (PDC). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(3) :361 – 364.
- [Nomura et al., 1999] Nomura, T., Moriguchi, H., Tsuda, K., Isobe, K., Ikegaya, A., and Moriyama, K. (1999). Material design method for the functionally graded cemented carbide tool. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17(6) :397 – 404.
- [Paggett et al., 2002] Paggett, J., Drake, E., Krawitz, A., Winholtz, R., and Griffin, N. (2002). Residual stress and stress gradients in polycrystalline diamond compacts. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20(3) :187 – 194.
- [Pardoen et al., 1998] Pardoen, D., Colin, C., and Delannay, F. (1998). Modèle thermodynamique de l'accommodation de la forme des particules solides en phase liquide : application au phénomène de migration de liquide dans un carbure cimenté WC-Co. In *Colloque national de métallurgie des poudres*, volume 24, pages 168–174.
- [Park and Yoon, 1985] Park, H. and Yoon, D. (1985). Effect of dihedral angle on the morphology of grains in a matrix phase. *Metallurgical Transactions*, A16 :923–928.
- [Put et al., 2001] Put, S., Vleugels, J., and der Biest, O. V. (2001). Functionally graded WC-Co materials produced by electrophoretic deposition. *Scripta Materialia*, 45(10) :1139 – 1145.
- [Put et al., 2003] Put, S., Vleugels, J., and der Biest, O. V. (2003). Microstructural engineering of functionally graded materials by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, 143 - 144 :572 – 577.
- [Qian et al., 2012] Qian, J., McMurray, C., Mukhopadhyay, D., Wiggins, J., Vail, M., and Bertagnolli, K. (2012). Polycrystalline diamond cutters sintered with magnesium carbonate in cubic anvil press. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31 :71 – 75.
- [Rüdiger et al., 1978] Rüdiger, O., Grewe, H., and Kolaska, J. (1978). Verschleiss-schutzschichten auf hartmetallen. *Wear*, 48(2) :267 – 282.
- [Sachet et al., 2013] Sachet, E., Mühlbauer, G., Yukimura, J., Kubo, Y., and Schubert, W. (2013). Understanding cobalt layer formation : In situ observation and new insights on the mechanism. *18th Plansee Seminar*.
- [San Marchi et al., 2000] San Marchi, C., Felberbaum, L., and Mortensen, A. (2000). The effect of gravity on solution-precipitation during liquid phase sintering. *Metallurgical and Materials Transactions*, A31 :397–400.
- [Schwarzkopf et al., 1988] Schwarzkopf, M., Exner, H., Fischmeister, H., and Schintlmeister, W. (1988). Kinetics of compositional modification of (W, Ti)C-WC-Co alloy surfaces. *Materials Science and Engineering : A*, 105-106, Part 1 :225 – 231.
- [Shin et al., 2004] Shin, T.-J., Oh, J.-O., Oh, K. H., and Lee, D. N. (2004). The mechanism of abnormal grain growth in polycrystalline diamond during high pressure-high temperature sintering. *Diamond and Related Materials*, 13(3) :488 – 494.
- [Skury et al., 2012] Skury, A., Bobrovichii, G., Monteiro, S., Azevedo, M., and Silva, A. (2012). Liquid phase migration during diamond powder sintering by infiltration method. *Materials Science Forum*, 727-728 :450 – 455.
- [Sommer et al., 2000] Sommer, M., Haubner, R., and Lux, B. (2000). Diamond deposition on copper treated hardmetal substrates. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6) :351 – 357.
- [Sorlier, 2009] Sorlier, E. (2009). *Développement d'un procédé de graduation des carbures cimentés WC-Co basé sur l'imbibition , amélioration de la durée de vie des taillants de forage*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Sun et al., 2002] Sun, F., Zhang, Z., Chen, M., and Shen, H. (2002). Fabrication and application of high quality diamond-coated tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 129(1-3) :435 – 440.

- [Suzuki et al., 1981] Suzuki, H., Hayashi, K., and Taniguchi, Y. (1981). beta-free layer formed near the surface of vacuum-sintered WC-beta-Co alloys containing nitrogen. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 22(11) :758–764.
- [Tan et al., 2005] Tan, X., Qiu, S., He, W., and Lei, D. (2005). Functionally graded nano hardmetal materials made by spark plasma sintering technology. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 23 :179–182.
- [Tanigushi et al., 1989] Tanigushi, Y., Sasaki, K., Ueki, M., and Kobori, K. (1989). Surface-refined sintered alloy body and method for making the same. US patent 4830,930.
- [Tokita, 2003] Tokita, M. (2003). Large-size-WC/Co functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering (SPS) method. *Materials Science Forum*, 423 - 425 :39–44.
- [Uehara and Yamaya, 1990] Uehara, K. and Yamaya, S. (1990). High pressure sintering of diamond by cobalt infiltration. *Science and Technology of New Diamond*, pages 203–209.
- [Ullram and Haubner, 2006] Ullram, S. and Haubner, R. (2006). Temperature pre-treatments of hardmetal substrates to reduce the cobalt content and improve diamond deposition. *Diamond and Related Materials*, 15(4-8) :994 – 999.
- [Upadhyaya, 1998] Upadhyaya, G. (1998). *Cemented tungsten carbides : production, properties and testing*. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA. 403 p.
- [Vandierendonck et al., 1998] Vandierendonck, K., Nesládek, M., Kadlec, S., Quaeyhaegens, C., Stappen, M. V., and Stals, L. (1998). W/WC diffusion barrier layers for CVD diamond coatings deposited on WC-Co : microstructure and properties. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3) :1060 – 1065.
- [Wakatsuki, 1966] Wakatsuki, M. (1966). New catalysts for synthesis of diamond. *Japanese Journal of Applied Physics*, 5(4) :337–337.
- [Wei et al., 2013] Wei, Q., Yang, T., Zhou, K., Ma, L., Zheng, P., Li, J., Zhang, D., Li, Z., and Yu, Z. (2013). Effect of sputtered Mo interlayers on Si (100) substrates for the deposition of diamond film by hot filament chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*.
- [Wieligor and Zerda, 2008] Wieligor, M. and Zerda, T. (2008). Surface stress distribution in diamond crystals in diamond-silicon carbide composites. *Diamond and Related Materials*, 17(1) :84 – 89.
- [Wu and Guo, 2008] Wu, X. and Guo, J. (2008). Electric-discharge compaction of graded WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(1) :28 – 32.
- [Yahiaoui, 2013] Yahiaoui, M. (2013). *Comportement tribologique de diamants polycristallins PDC et de carbures cimentés WC-Co avec traitements de graduation*. PhD thesis, ENIT, université de Toulouse.
- [Yilbas et al., 2007] Yilbas, B., Arif, A., Karatas, C., and Ahsan, M. (2007). Cemented carbide cutting tool : Laser processing and thermal stress analysis. *Applied Surface Science*, 253(12) :5544 – 5552.
- [Yu et al., 2013] Yu, X., Liu, Y., Ma, L., Yang, G., and Wang, C. (2013). Investigation of thick CVD diamond film with SiC interlayer on tungsten carbide for possible usage in geologic explorations. *Vacuum*, 94 :53 – 56.
- [Zackrisson et al., 2000] Zackrisson, J., Rolander, U., Jansson, B., and Andrén, H.-O. (2000). Microstructure and performance of a cermet material heat-treated in nitrogen. *Acta Materialia*, 48(17) :4281 – 4291.
- [Zhang and Gasik, 2002] Zhang, B. and Gasik, M. M. (2002). Stress evolution in graded materials during densification by sintering processes. *Computational Materials Science*, 25(1-2) :264 – 271.
- [Zhang et al., 2008] Zhang, L., jie Wang, Y., wang Yu, X., Chen, S., and jun Xiong, X. (2008). Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC-Co cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(4) :295 – 300.

Chapitre 3

L'outil tricône

Résumé :

Ce chapitre traite de la gradation d'inserts tricône en carbure cimenté WC-Co. Ceci passe par la présentation des matériaux de l'étude, des moyens de caractérisation et d'élaboration puis par l'étude paramétrique du procédé de gradation. L'étude des différents paramètres procédés porte sur les traitements d'imbibition, de revêtement réactif et d'imbibition réactive. La problématique de l'industrialisation de ces procédés de gradation à partir d'un carbure cimenté non fritté est aussi traitée. Enfin, l'effet de ces différents traitements de gradation avec et sans HET sur les contraintes résiduelles et les caractéristiques mécaniques des inserts est étudié. L'évaluation des performances mécaniques des inserts gradués passe par des essais d'usure abrasive et des essais d'impact.

Sommaire

3.1	Matériaux et méthodes de caractérisation	171
3.1.1	Analyse thermique	171
3.1.2	Évaluation de la microstructure des carbures cimentés	173
3.1.2.1	Préparation des échantillons	175
3.1.2.2	Teneur en cobalt par analyse d'images	175
3.1.2.3	Teneur en cobalt par microsonde	176
3.1.2.4	Teneur en cobalt par microdureté	178
3.1.2.5	Caractéristiques des matériaux	180
3.1.2.6	Évaluation du gradient de teneur en phase liante par une méthode non-destructive pour les matériaux gradués	181
3.2	Traitements de gradation	182
3.2.1	Procédures expérimentales et équipements	182
3.2.1.1	Four graphite AET	182
3.2.1.2	Préparation des échantillons	183
3.2.1.3	Cycle thermique	184
3.2.2	Étude paramétrique sur les inserts	185
3.2.2.1	Nuance de l'insert à graduer	186
3.2.2.1.1	Effet de la taille des grains de WC	187
3.2.2.1.2	Effet de la perméabilité et de la pression de migration de l'insert à graduer	190
3.2.2.2	Matériaux d'apport ou crus	190

3.2.2.2.1	Effet de la quantité de liquide d'imbibition par la teneur en cobalt du matériau d'apport	190
3.2.2.2.2	Effet de la composition du liquide d'imbibition	193
3.2.2.2.3	Effet de la quantité de liquide d'imbibition par la variation de la masse de matériau d'apport	193
3.2.2.3	Revêtement réactif	195
3.2.2.3.1	Position du revêtement	195
3.2.2.3.2	Effet du temps et de la température de traitement	195
3.2.2.3.3	Effet de la nuance de l'insert	196
3.2.2.4	Imbibition	197
3.2.2.4.1	Durée du traitement isotherme jusqu'à homogénéisation	197
3.2.2.4.2	Effet des contraintes géométriques induites par un moule sur la forme de l'insert	204
3.2.3	Essais "One Step" à partir d'un insert cru	205
3.2.3.1	Cycle thermique	205
3.2.3.2	Résultats	209
3.2.4	Conclusion sur les traitements de gradation	210
3.3	Évaluation des contraintes résiduelles	211
3.3.1	Principe	212
3.3.2	Méthodologie	213
3.3.3	Résultats	214
3.3.3.1	Inserts bruts de frittage	214
3.3.3.2	Inserts gradués	215
3.3.3.3	Inserts HET	216
3.3.3.3.1	Effet des paramètres du traitement HET	216
3.3.3.3.2	Effet du traitement HET sur les inserts gradués	217
3.3.3.4	Changement de structure cristallographique de la phase liante	218
3.3.3.5	Discussions	219
3.3.3.5.1	Effet de la nuance des carbures cémentés sur les contraintes résiduelles	219
3.3.3.5.2	Effet des traitements de gradation	220
3.3.3.5.3	Effet des traitements HET	224
3.3.4	Conclusion sur les contraintes résiduelles	226
3.4	Essais mécaniques	226
3.4.1	Essais d'abrasion	226
3.4.2	Essais d'impacts "Drop Tests"	229
3.4.2.1	Présentation de l'essai	229
3.4.2.2	Résultats	231
3.4.2.3	Discussions	232
3.4.2.3.1	Inserts non gradués	232
3.4.2.3.2	Inserts gradués	235
3.4.3	Conclusion sur les essais mécaniques	239
3.5	Conclusion sur les inserts tricône	240
	Bibliographie	242

3.1 Matériaux et méthodes de caractérisation

L'insert de l'outil tricône est seulement composé de WC-Co. Cette pièce est obtenue par frittage en phase liquide. Elle subit ensuite un traitement mécanique, dit HET (High Energy Tumbling) (**Paragraphe 1.2.4.4.1.2**), afin d'engendrer des contraintes résiduelles de compression en surface à la fois dans la phase liante et dans la phase carbure.

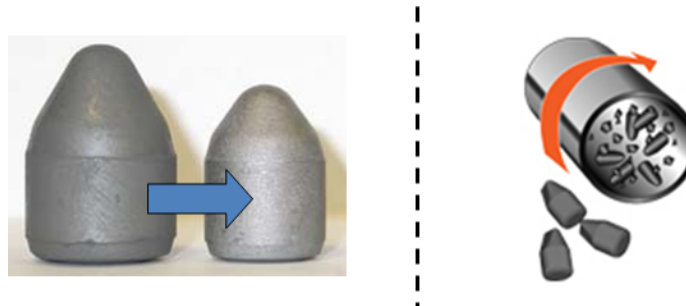


FIGURE 3.1 – Comparaison entre un insert non fritté (cru) et fritté dense (à gauche); Principe du traitement HET (à droite)

La gradation des inserts a lieu entre l'étape de frittage et celle de HET. Avant de procéder au traitement de gradation, une étape préliminaire consiste à caractériser les matériaux à graduer (**Table 4.1**) et (**Table 3.4**) afin de :

- réaliser l'imbibition avec les bons paramètres opératoires,
- évaluer l'effet de l'imbibition sur les paramètres microstructuraux des matériaux à graduer.

Cette caractérisation se déroule en plusieurs étapes. Il convient dans un premier temps d'effectuer une analyse thermique différentielle (ATD) (**Paragraphe 3.1.1**) sur le matériau à graduer ainsi que sur le matériau d'apport afin de connaître très exactement le solidus et le liquidus de la phase liante β . Ces températures sont des points clés de la gradation par imbibition. En effet, afin d'éviter un écrasement du cru (matériau d'apport ou d'imbibition), et que le liquide ne vienne mouiller la surface latérale du matériau à graduer, il est nécessaire que la phase liante de ce matériau passe à l'état liquide avant le matériau d'apport.

3.1.1 Analyse thermique

L'**Analyse Thermique Différentielle (ATD)** est une technique permettant de déterminer le changement d'état d'un matériau. Elle repose sur la mesure de la température de l'échantillon par rapport à celle d'un échantillon témoin inerte soumis au même cycle thermique. La grandeur mesurée est l'écart de température entre l'échantillon et le témoin. Tout changement de température de l'échantillon, liés à une réaction endothermique ou exothermique, sont ainsi détectés par rapport à la référence inerte. Les pics de flux thermique relevés sur la courbe d'ATD en fonction de la température du four, permet ainsi de détecter des transformations telles que la cristallisation, la fusion, les changements de phase ou retours à l'équilibre. L'aire comprise sous un pic est proportionnelle à l'enthalpie de transformation du matériau étudié. L'écart de température est mesuré à l'aide de plusieurs thermocouples placés sous l'échantillon et sous la référence. En ATD, le choix de la référence est très important. Elle doit à la fois être inerte pendant le cycle thermique utilisé et sa capacité calorifique ne doit pas être trop éloignée de l'échantillon à étudier afin d'avoir le meilleur rapport signal/bruit et la meilleure sensibilité. Aussi, dans le cas d'études fines portant sur des changements métallurgiques dus à des éléments d'addition, il peut être intéressant d'utiliser le matériau sans ces éléments comme référence afin d'éliminer les pics de transformations imputables au matériau de référence et ne conserver que ceux liés aux éléments d'addition.

Cette mesure est généralement couplée avec une **Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)** qui consiste à déterminer la variation de la masse de l'échantillon pour un cycle thermique donné. Une perte

de masse peut fournir des indices concernant la décomposition gazeuse à partir du liquide ou la sublimation de l'échantillon analysé. Un gain de masse peut nous renseigner sur la réaction entre l'échantillon à analyser et l'atmosphère environnante. Cette variation de masse est déterminée à l'aide d'un système de balancier (**Figure 3.2**). La nacelle où est placé l'échantillon est suspendue à un fléau à l'aide de fils en platine. La masse de l'échantillon est équilibrée à l'aide d'un système de contrepoids. Le déséquilibre du balancier est détecté par un système optique, dans lequel une lumière est progressivement masquée par une plaque percée et fixée sur le fléau. L'intensité lumineuse est interceptée puis mesurée par des capteurs photovoltaïques.

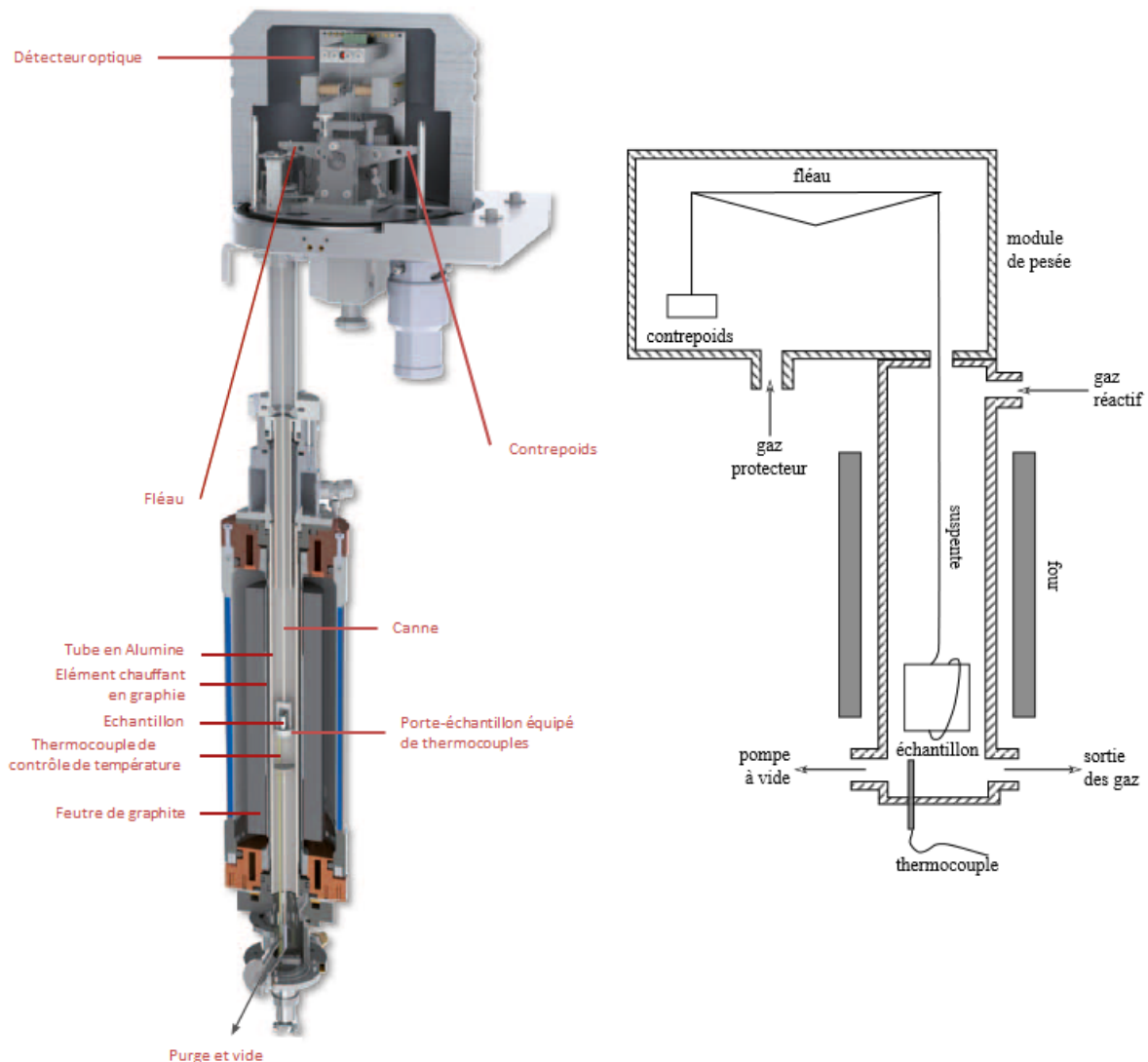


FIGURE 3.2 – Coupe de l'équipement SETSYS TGA développé par SETARAM (à gauche) ; Représentation schématique d'un équipement TG-ATD (à droite)

Pour notre étude, l'ATD va servir à déterminer le solidus $T_{s\beta}$ et le liquidus $T_{l\beta}$ de la phase liante β des carbures cémentés à graduer ainsi que le solidus T_s et le liquidus T_l du matériau d'apport.

L'appareil utilisé ici est un Setaram TG-DTA 92-16. Les ATD sont effectuées sous une atmosphère neutre avec un balayage continu d'argon à un débit de 3l/h. Le cycle thermique utilisé est constitué d'une chauffe à 10 °C/min jusqu'à 1450 °C, et d'un refroidissement à 10 °C/min jusqu'à 20 °C (**Figure 3.3a**).

La référence utilisée est l'alumine car il s'agit d'un matériau inerte (absence d'accidents thermiques) dans la gamme de températures utilisées. En effet, même si la capacité thermique C_p de la référence

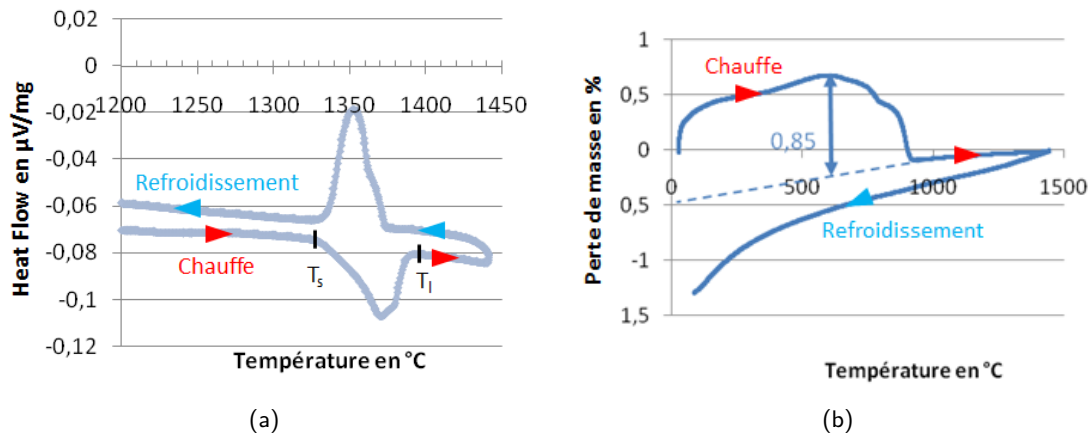


FIGURE 3.3 – (a) Thermogramme d'un échantillon PDC13 réalisé sous Ar à $10^{\circ}C/min$; (b) Perte de masse du cru Co65 au cours d'un cycle de chauffe et de refroidissement à $10^{\circ}C/min$ sous Ar

alumine choisie ($800-1000 Jkg^{-1}K^{-1}$) comparée à celle du WC-6%_{pds}Co ($230 Jkg^{-1}K^{-1}$) ou du Co pur ($420 Jkg^{-1}K^{-1}$) est plus éloignée que celle du Ni pur ($440 Jkg^{-1}K^{-1}$), qui constituerait alors la meilleure référence, la faible température de fusion du Ni ($1453^{\circ}C$) est gênante pour des cycles thermiques allant au-delà de $1450^{\circ}C$. De plus, si les analyses sont effectuées pour des volumes équivalents entre le matériau étudié et la référence, l'alumine se montre très pertinente. En effet, la capacité thermique volumique de l'alumine se révèle du même ordre de grandeur que celle d'un WC-6%_{pds}Co, elles sont respectivement de $3150-3950 kJm^{-3}K^{-1}$ et $3450 kJm^{-3}K^{-1}$. Le passage à l'état liquide lors de la chauffe est caractérisé par un pic endothermique alors que la solidification au refroidissement est caractérisée par un pic exothermique.

Les résultats des ATD sur différents carbures cémentés utilisés en tant qu'insert tricône et sur le matériau d'apport servant à l'imbibition sont synthétisés, respectivement, dans la **Table 3.2** et la **Table 3.1**. Des écarts de température ont été constatés pour le solidus et le liquidus de la phase β des carbures cémentés entre la chauffe et le refroidissement.

Cette étude ATD permet également d'obtenir la perte de masse du cru ou matériau d'apport, qui est d'environ 1% et qui correspond à une perte en Co pendant le traitement (**Figure 3.3b**). Le mélange du matériau d'apport devient alors légèrement hyper-eutectique, ce qui contribue en partie à empêcher l'effondrement du matériau d'apport lors de l'imbibition son liquidus devenant supérieur à la température eutectique. Aussi, le passage d'une composition eutectique à une composition hyper-eutectique peut se traduire par l'apparition d'un second pic au refroidissement correspondant au passage de la frontière liquide+WC/liquide du diagramme pseudo-binaire [Sorlier, 2009].

Les autres propriétés à contrôler sur le matériau à graduer sont :

- la taille moyenne des grains de WC
- la distribution de la taille des grains de WC
- la fraction volumique de Co (phase liante)
- la nature et proportion d'éléments inhibiteurs du grossissement de grain
- la microdureté HV_2
- la masse volumique
- la composition chimique de la phase β (en l'occurrence sa teneur en W) en mesurant la saturation magnétique spécifique $4\pi\sigma_s$ du carbure cémenté
- le libre parcours moyen de la phase β en mesurant la coercitivité HC du carbure cémenté.

3.1.2 Évaluation de la microstructure des carbures cémentés

En effet, la taille moyenne, la distribution de la taille des grains et la fraction volumique de la phase liante sont des paramètres microstructuraux qui influencent grandement le procédé d'imbibition.

Matériau d'apport	$T_s/T_{s\beta}$	$T_l/T_{l\beta}$
Cru Co65-WC _{fine}) à la chauffe (10 °C/min)	1360 °C 1334 °C/1340 °C*	1390 °C 1397 °C/1400 °C*
Cru Co55-WC _{fine}) à la chauffe (10 °C/min)	1370 °C	1391 °C
Cru Co45-WC _{fine}) à la chauffe (10 °C/min)	1372 °C	1391 °C
Cru Co35-WC _{fine}) à la chauffe (10 °C/min)	1361 °C	1388 °C
Cru Co65-WC _{large}) à la chauffe (10 °C/min)	1365 °C	1380 °C
Cru Ni60-WC _{fine}) à la chauffe (10 °C/min)	1367 °C	1425 °C
Cru Ni18Co42-WC _{fine}) à la chauffe (10 °C/min)	1360 °C	1400 °C
Cru Ni20Co45-WC _{fine}) à la chauffe (10 °C/min)	1370 °C	1420 °C

TABLE 3.1 – Comparaison du solidus et liquidus obtenus par ATD à la chauffe pour les différents matériaux d'apport M1xM2y-WC où x et y représentent les teneurs massiques respectives des éléments d'alliages M1 et M2, la teneur massique en WC étant le complémentaire. Les valeurs* sont des données provenant de [Sorlier, 2009]

Insert	$T_s/T_{s\beta}$	$T_l/T_{l\beta}$
Grade Q à la chauffe (10 °C/min)	1341 °C	1376 °C
Grade T1 à la chauffe (10 °C/min)	1343 °C	1377 °C
Grade Premium 8 à la chauffe (10 °C/min)	1357 °C	1390 °C
Grade Premium 12 à la chauffe (10 °C/min)	1352 °C	1387 °C
Grade Premium 16 à la chauffe (10 °C/min)	1353 °C	1387 °C

TABLE 3.2 – Comparaison du solidus et liquidus obtenus par ATD à la chauffe pour les différents inserts à graduer

La taille moyenne des grains de WC et la fraction volumique de Co (proportionnelle à la fraction volumique de liquide) vont notamment jouer sur la cinétique de migration et l'amplitude du gradient de phase liante. Un bon contrôle de la teneur en C et en W libre est également important afin de prévenir l'apparition de phase graphite et éta.

Enfin, une fois les matériaux gradués, il est important de pouvoir caractériser leur microstructure afin de quantifier le gradient généré.

Dans notre étude, plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées afin d'obtenir les paramètres microstructuraux des WC-Co avant et après gradation. Ces méthodes ont comme point commun d'être destructives et de nécessiter un travail de préparation des échantillons.

3.1.2.1 Préparation des échantillons

Les différents carbures cémentés sont découpés en deux parts égales par électro-érosion puis sont enrobés et polis mécaniquement à l'aide d'une suspension diamantée jusqu'au 1 μm .

3.1.2.2 Teneur en cobalt par analyse d'images

L'analyse d'images (AI) permet la détermination de la teneur en Co et de la taille des grains de WC. C'est la seule méthode qui permet de déterminer simultanément ces deux paramètres microstructuraux.

Les images sont acquises à l'aide d'un MEB-FEG du type HR ZEISS DSM 982 Gemini à émission de champs avec une tension de 10 keV, une distance de travail de 10 mm et avec un grossissement variant entre x2000 et x5000 en fonction de la nuance étudiée. Ces grossissements ont été choisis car ils offrent un bon compromis entre la résolution des joints de grains et une quantité suffisante de grains observables sur une micrographie.

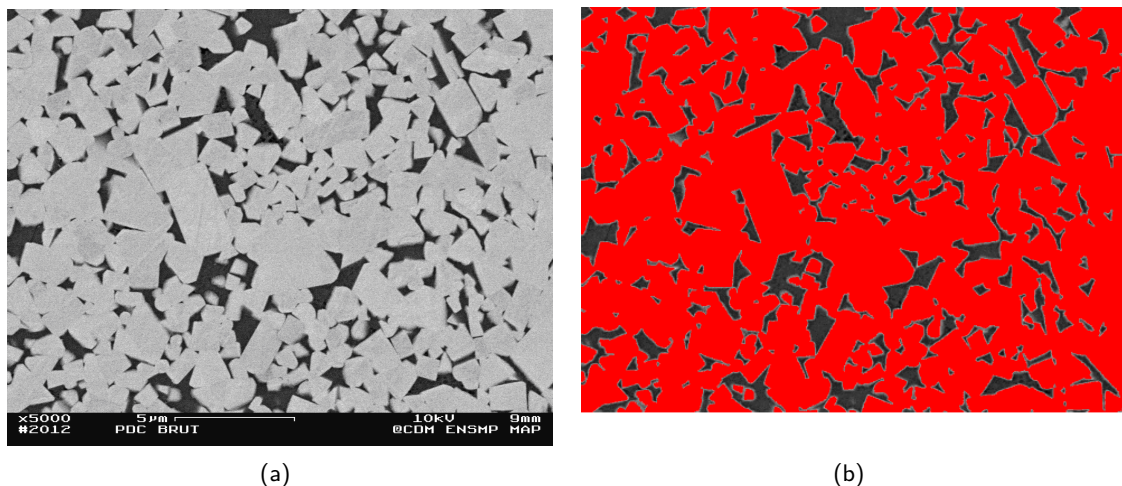


FIGURE 3.4 – Micrographie d'un carbure cémenté (a) en BSE ; (b) après binarisation

Les images sont prises à proximité d'empreintes de microdureté réalisées au préalable afin de les repérer dans l'échantillon. Pour être le plus représentatif de la microdureté de la zone dont on désire évaluer la teneur en cobalt, de cinq à neuf images par empreinte sont considérées. Les images ont été acquises avec un détecteur BSE (électrons rétro-diffusés) (**Figure 3.4(a)**) qui met en évidence le contraste chimique des phases. Ceci permet d'estomper les reliefs topographiques entre phases réalisées lors du polissage. Après binéarisation (**Figure 3.4(b)**), les images sont traitées par la méthode de l'intercept linéaire. Dans cette méthode, la taille moyenne des grains de WC est calculée à partir du nombre de phases dures qui sont traversées par l'intercept (ligne horizontale ou verticale de

longueur donnée). Les images MEB sont balayées ligne par ligne dans le sens horizontal et vertical. La fraction surfacique puis volumique V_{Co} déterminée par la méthode de l'intercept linéaire peut être convertie en fraction massique en utilisant la relation (**Équation 3.1**) et en assimilant la phase β à du Co pur :

$$X_{Co} = \frac{\rho_{Co} V_{Co}}{\rho_{WC} - V_{Co}(\rho_{WC} - \rho_{Co})} \quad (3.1)$$

Signalons toutefois que la masse volumique de la phase liante peut être éloignée de celle du Co pur ($\rho_{Co} = 8,9 \text{ gcm}^{-3}$) selon les teneurs en W et en C dissous dans le Co. La masse volumique de la phase liante Co-W-C peut être amenée à varier de 8,9 à $9,5 \text{ gcm}^{-3}$, correspondant à un enrichissement en W de 0 à 4,5%at., soit approximativement de 0 à 13%wt. Ici, la teneur en carbone dissous est ignorée mais certains auteurs la situent dans un domaine variant entre 0,5 et 1,5%at. (0,1 à 0,3%wt.), [Roebuck and Almond, 1988]. Le calcul de la fraction volumique de liquide U à la température d'imbibition est basé sur le diagramme pseudo-binaire WC-Co selon lequel la phase liquide à 1400°C dissout 37% en poids de WC et est donc composée de 63% en poids de Co, soit 74,9% en volume de Co. Pour une température de 1400°C , nous obtenons la relation (**Équation 3.2**) :

$$U(\%) = \frac{V_{Co}}{74,9} \times 100 = \frac{100}{74,9} \times \left[\frac{X_{Co} \rho_{WC}}{X_{Co} \rho_{WC} + (1 - X_{Co}) \rho_{Co}} \right] \quad (3.2)$$

Le graphe de la (**Figure 3.5**) décrit la dépendance de U avec la fraction massique de Co, X_{Co} , pour une température d'imbibition de 1400°C .

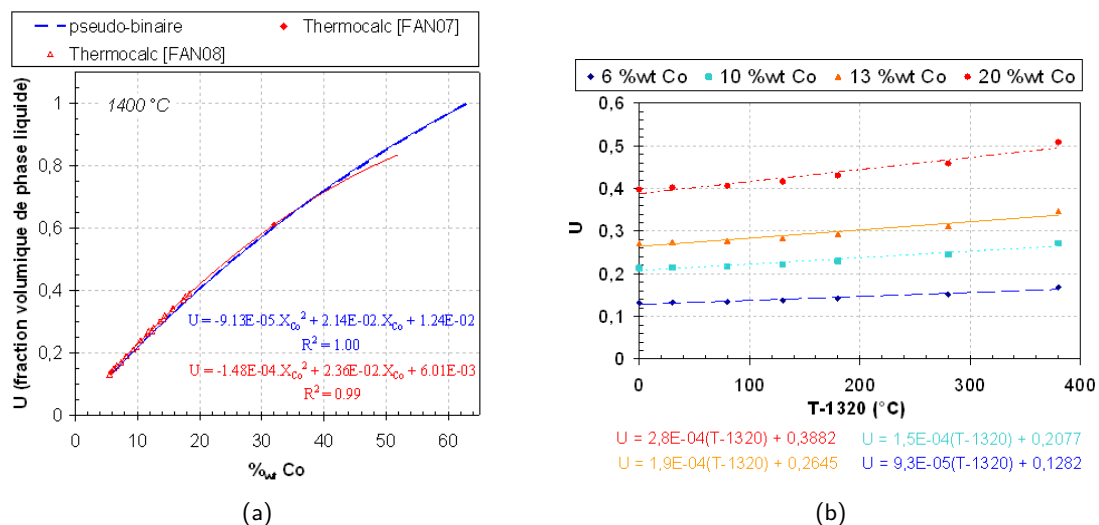


FIGURE 3.5 – (a) Calcul de la fraction volumique U de liquide à 1400°C à partir de la teneur massique en Co obtenue sur les bases du diagramme pseudo-binaire WC-Co et obtenue par Thermocalc à partir des données du diagramme ternaire W-C-Co, d'après les valeurs de [Fan et al., 2007] et [Fan et al., 2008] ; (b) variation de U avec la température pour différentes nuances de WC-Co d'après le modèle de Hugh et Riedel, [McHugh and Riedel, 1997]

3.1.2.3 Teneur en cobalt par microsonde

Afin de quantifier la fraction massique de Co, la microsonde apparaît être une méthode de choix. Cette méthode, contrairement à l'intercept linéaire, permet d'évaluer la vraie fraction massique de Co dans la phase liante β , dans la mesure où aucune autre phase ne contient du Co. La microsonde est une méthode d'analyse chimique élémentaire développée en 1951 par Raymond Castaing. Elle

consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre de rayons X émis par l'échantillon. L'analyse du spectre de rayons X se fait par dispersion de longueurs d'ondes. Avec ce type d'analyse, les éléments légers sont difficilement détectables, et ce, pour deux raisons principales :

- Les photons X de faible énergie émis par les éléments légers sont facilement absorbés par les autres atomes, et notamment par la fenêtre en béryllium qui protège le détecteur.
- Les éléments légers ont tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un photon X.

Ainsi, la faible intensité des raies émises par ces éléments légers, comme le bore, rend leur détection et leur quantification difficiles.

Les analyses sont menées sur une microsonde Caméca SX100. Pour des nuances WC-Co à grains fins de type PDC13 (**Figure 4.1**), l'acquisition est effectuée avec une tension d'accélération de 10 keV et avec une intensité de 80 nA. Un faisceau défocalisé avec une taille de spot de 20 μm est considéré. Cinq spots de 20 μm autour de chaque empreinte de dureté sont réalisés afin de pouvoir comparer cette méthode avec l'analyse d'images (AI). Cette méthode donne accès à la fraction massique de Co, contrairement à la méthode d'analyse d'images qui évalue directement la fraction volumique de phase liante β que l'on approxime à du Co pur pour le calcul de la fraction massique.

Cependant, cette dernière méthode a également ses propres limites. En effet, en présence de phases exogènes contenant du Co (par exemple des borures de type WCoB), la microsonde ne permettra pas de différencier le Co de la phase liante avec celui de la phase exogène. Cette méthode donnera donc des fractions massiques de phase liante « faussées » dans le cas des procédés de gradation faisant appel à un revêtement réactif.

De plus, compte tenu de la finesse des microstructures observées, il est impossible d'analyser la composition de la phase liante (teneur de W et C dissous dans le Co). En effet, l'ordre de grandeur de ces plages est de 1 μm ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la taille du faisceau focalisé lors de l'utilisation d'une pointe en W comme source d'électrons. Des tailles de sonde plus fines peuvent être obtenues lors l'utilisation d'une pointe de type LaB₆.

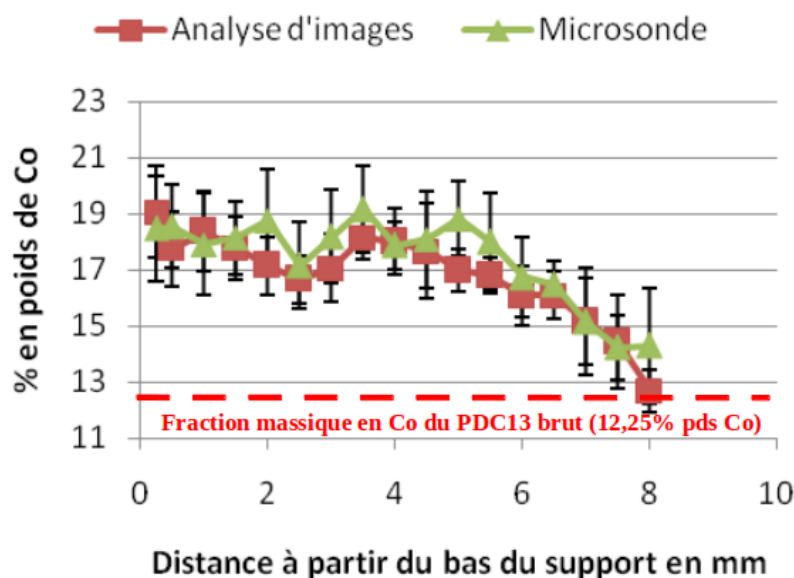


FIGURE 3.6 – Comparaison entre l'analyse d'images et la microsonde pour la fraction massique de Co le long de l'axe de symétrie $r=0\text{mm}$ d'un échantillon PDC13 (**Chapitre 4**) gradué par imbibition réactive

Les valeurs de X_{Co} obtenues par analyse d'images et microsonde sont similaires (**Figure 3.6**), alors que la détermination de la fraction massique de Co par analyse d'images assimile la phase liante β (solution solide de Co avec du W et du C en solution) à du Co pur. On aurait alors pu s'attendre

à l'obtention d'une fraction massique plus importante par analyse d'images que par microsonde en dehors des zones riches en borures du carbure cémenté. Ceci peut s'expliquer par le fait que, pour le grossissement d'images choisi, il est parfois difficile de prendre en compte le Co se situant entre les grains de WC. Par ailleurs, cette concordance des deux méthodes avait déjà été faite par Sorlier [Sorlier, 2009].

Pour des nuances à plus gros grains, telle que la nuance P12, une étude de la taille de faisceau appropriée a été effectuée afin d'obtenir des résultats correctes. En effet, cette nuance d'insert présente un fort grossissement des grains engendrant des tailles de grains pouvant localement dépasser les 20 μm . Sur un échantillon dit "homogène", c'est-à-dire brut de frittage, il a été effectué une acquisition avec une tension d'accélération de 15 keV et une intensité de 40 nA en faisant varier la taille de faisceau entre 30 et 200 μm . Vingt cinq mesures sont effectuées pour chaque taille de faisceau considérée. Il convient alors de comparer le pourcentage massique de Co, l'écart type ainsi que le bouclage. Pour le calcul du bouclage, les éléments Co, W, C, B, Fe, Ni et Ta sont considérés.

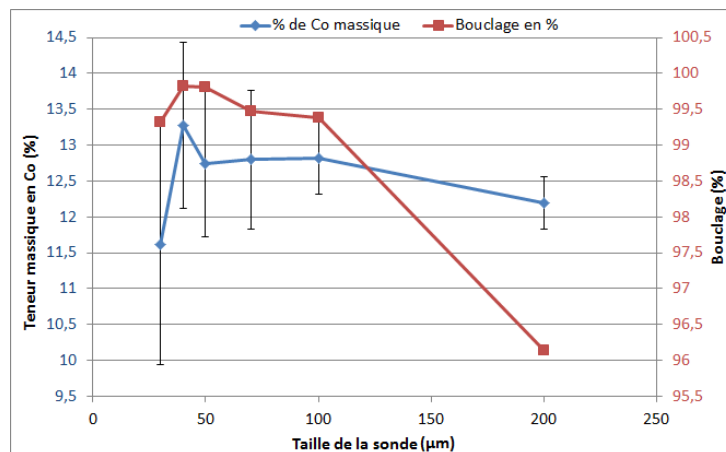


FIGURE 3.7 – Sélection de la taille de faisceau pour les analyses à la microsonde sur une nuance P12

Il apparaît qu'une taille de faisceau de 100 μm (**Figure 3.7**) donne la dispersion la plus faible. En effet, elle permet d'avoir une zone analysée suffisamment grande pour que cette dernière soit représentative de la microstructure. Si on augmente la taille de faisceau, le taux de bouclage diminue. Cela est dû à une énergie trop faible pour exciter convenablement la zone.

3.1.2.4 Teneur en cobalt par microdureté

Un autre moyen pour caractériser la quantité de phase liante dans les carbures cémentés est l'utilisation de la microdureté. Il s'agit d'un moyen moins direct que les deux précédents, que sont l'analyse d'images et la microsonde. En effet, l'évaluation de la fraction massique de Co, X_{Co} , repose nécessairement sur une courbe d'étalonnage ($HV - X_{Co}$) différente pour chaque taille moyenne des grains de WC (**Figure 3.8**). Cette courbe est construite à partir de matériaux WC-Co bruts de frittage ainsi que de matériaux imbibés après s'être assuré du non grossissement des grains de WC lors du procédé d'imbibition. Par ailleurs, les teneurs en Co sont mesurées par microsonde.

Ces essais de microdureté permettent, pour une taille moyenne de grain donnée, d'évaluer la teneur en Co du matériau, [Roebuck, 2006], [Engqvist et al., 2002], [Sorlier, 2009]. Les essais de dureté Vickers sont effectués sous une charge de 2 kg avec un temps de maintien de 10 s, chaque empreinte étant séparée l'une de l'autre d'une distance de 0,5 mm. Cette méthode, plus rapide et plus facile à mettre en œuvre que les deux précédentes, permet de caractériser assez précisément le gradient de phase liante obtenu (**Figure 3.10b**). Il faut simplement construire au préalable un abaque reliant la dureté Vickers à la teneur massique en Co obtenue par AI, pour chaque nuance.

Pour la nuance P8, la relation entre la dureté et la teneur massique en Co a été déterminée par analyse d'images à partir d'échantillons ayant subi des traitements d'imbibition (**Paragraphe 3.2.2**). La

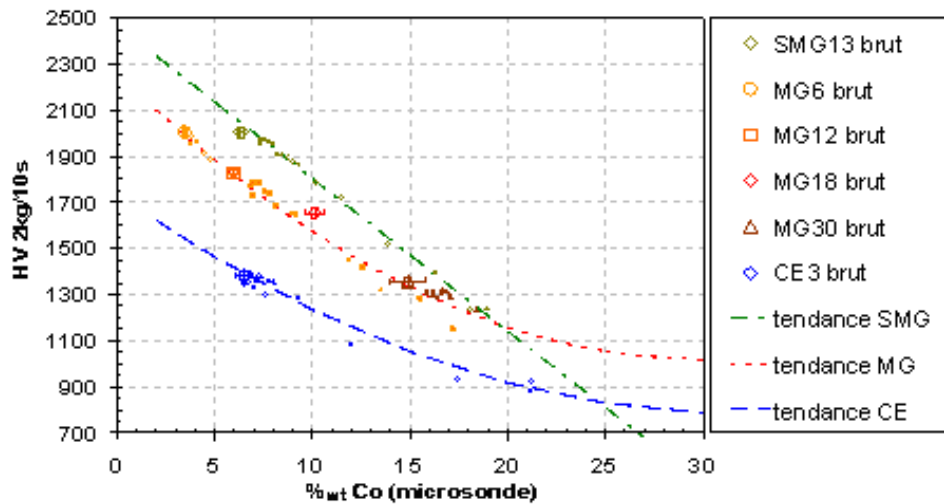


FIGURE 3.8 – Abaques de corrélation HV2kg/%wt.Co déduits des mesures à la microsonde pour les nuances WC-Co fournies par Ceratizit (**Tableau 3.3**), [Sorlier, 2009]

	SMG13	MG6	MG12	MG18	MG30	CE3
% _{pds} Co fournisseur	6,5	3,3	6	10	15	6
% _{pds} Co microsonde	6,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1	6,0 ± 0,2	10,1 ± 0,5	14,9 ± 0,9	6,5 ± 0,4
% _{pds} β Al	6,5 ± 0,2	3,6 ± 0,2	6,9 ± 0,3	11,3 ± 1,0	15,6 ± 1,4	6,3 ± 0,9
<i>d</i> _{WC} μm fournisseur	0,2 - <0,5	0,5 - <0,8	0,5 - <0,8	0,5 - <0,8	0,5 - <0,8	2,5 - <6
<i>d</i> _{WC} μm Al	0,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	3,2 ± 0,3
<i>HV</i> ₁₀ fournisseur	2030	2020	1820	1680	1330	1350
<i>HV</i> ₃₀ fournisseur	1990	1980	1790	1660	1320	1340
<i>HV</i> ₂	2006 ± 22	2005 ± 18	1827 ± 18	1652 ± 22	1358 ± 18	1381 ± 16

TABLE 3.3 – Propriétés des nuances WC-Co fournies par Ceratizit, [Sorlier, 2009]

corrélation est obtenue à partir d'une analyse d'images effectuée aux grossissements x3000 et x5000 (**Figure 3.9**). Pour chaque grossissement, 7 images sont analysées. Ces images sont prises autour des empreintes de dureté. Ces deux grossissements sont utilisés afin de limiter les inconvénients de chaque grossissement. En effet, le grossissement x3000 permet d'analyser des zones importantes du matériau mais avec une résolution limitée, notamment entre les grains de WC. Le grossissement x5000 permet quant à lui d'obtenir une bonne résolution, mais pose le problème d'une zone analysée plus limitée faisant ressortir le problème d'homogénéité du matériau.

La relation analytique permettant la conversion de la dureté Vickers *HV* en teneur massique de Co, *X*_{Co}, déduite de l'analyse d'images pour une nuance P8 est la suivante :

$$X_{Co} = 1,58 \times 10^{-7} HV^2 - 6,63 \times 10^{-4} HV + 7,27 \times 10^{-1} \quad (3.3)$$

La conversion de la fraction massique de Co en dureté déduite dans les mêmes conditions s'exprime :

$$HV = 1,74 \times 10^3 X_{Co}^2 - 3,83 \times 10^3 X_{Co} + 1,78 \times 10^3 \quad (3.4)$$

Ces fractions massiques de Co obtenues à partir de la microdureté sont en accord avec celles obtenues directement par analyse à la microsonde (**Figure 3.10a**). Notamment, cette méthode de microdureté

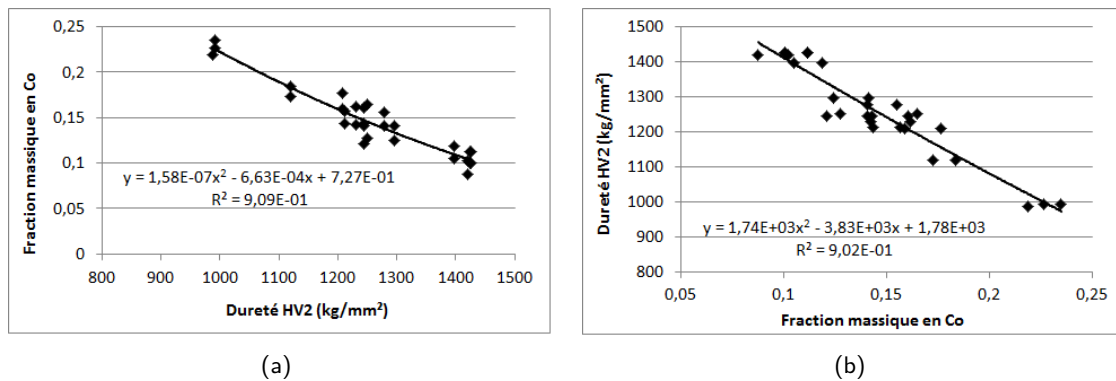


FIGURE 3.9 – Corrélation dureté/fraction massique de Co (a) et fraction massique/dureté (b) obtenue par analyses d'images aux grossissements $\times 3000$ et $\times 5000$

permet d'établir des profils de dureté (ou de teneur en Co) le long de l'axe de symétrie ($r=0\text{mm}$) ou le long d'un rayon à mi-hauteur et/ou des cartographies de l'échantillon (en général, la moitié droite de l'échantillon car les gradients sont parfaitement symétriques (**Figure 3.18**) selon une grille avec un pas de 0,5mm suivant la hauteur h et un pas de 1mm suivant le rayon r . Chaque mesure de dureté est triplée par des empreintes décalées de $\pm 0,1\text{mm}$ selon l'axe r .

Ces résultats ont été comparés aux abaques $HV - X_{Co}$ construites par Sorlier [Sorlier, 2009] qui relie la teneur massique en Co mesurée par microsonde à la dureté Vickers pour des tailles de grains de WC données (**Figure 3.8**).

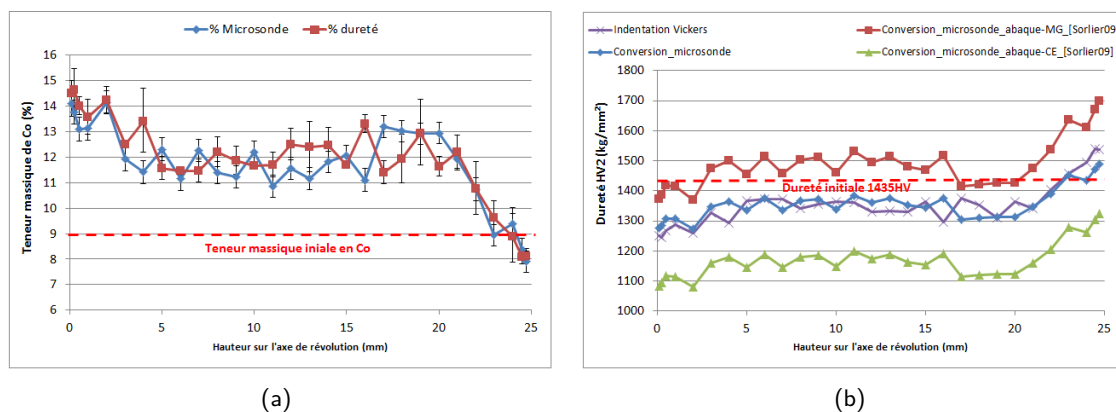


FIGURE 3.10 – (a) Comparaison du gradient de composition mesuré par microsonde et microdureté, la teneur en Co obtenue par microdureté est déduite de l'équation 3.3; (b) Comparaison du gradient de dureté mesuré par indentation vickers et celui obtenu à partir des mesures par microsonde à l'aide de l'équation 3.4. Comparaison avec les abaques donnés par Sorlier pour les nuances Ceratizit

Les profils de dureté déduits des abaques de Sorlier encadrent ceux obtenus par indentation Vickers et par conversion de la teneur massique de cobalt mesurée par microsonde à partir l'abaque construit pour la nuance P8 (**Figure 3.9b**). Ce résultat n'est pas surprenant, la taille moyenne et la distribution de la taille des grains de la nuance P8 (**Table 3.4**) sont comprises entre celles des grades MG et CE de Ceratizit (**Table 3.3**).

3.1.2.5 Caractéristiques des matériaux

Les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation sont rassemblés et comparés aux valeurs données par les fournisseurs (**Table 3.4**). Des macrographies comparatives des trois principales nuances de l'étude (P8, P12 et P16) permettent de visualiser les différentes microstructures (**Figure 3.11**).

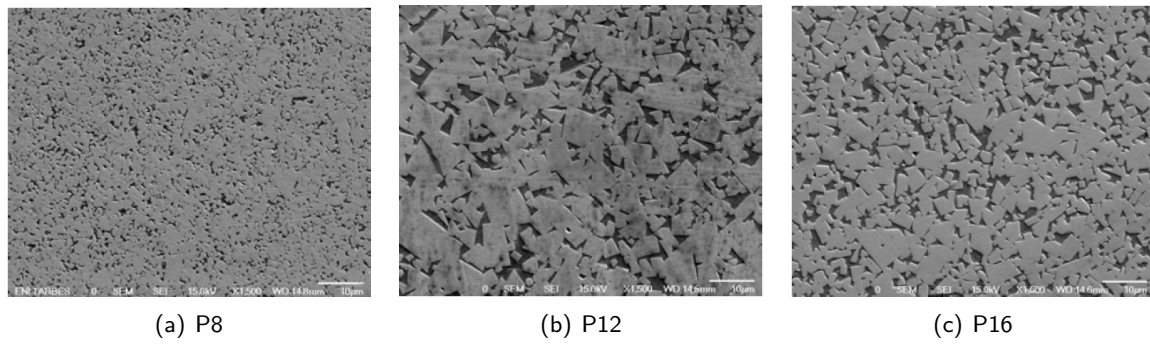


FIGURE 3.11 – Micrographies comparatives des nuances P8, P12 et P16 [Yahiaoui, 2013]

		Grade Premium 8	Grade Premium 12	Grade Premium 16	Grade Q	Grade T1
Fournisseurs	Taille de grain (μm)	2,5-3,5	5-6	3,5-4,5	4,5-5,5	5-6
	Teneur en Co (%pds)	8	12	16	10	10
	ρ (gcm^{-3})	14,62-14,82	14,27-14,38	13,37-13,97	14,48-88,9	14,47-14,57
	Dureté Rockwell A (HRA)	90,0-91,0	86,1-87,0	85,5-86,3	88,1-88,9	87,1-88,1
	HC (Oe)	127-150/139-162	50-80	59-72/60-82	85-103	60-90
	Saturation magnétique spécifique ($1 \times 10^{-7} \text{Tm}^3\text{kg}^{-1}$)	130-160	150-160	130-160	130-160	150-160
	Diamètre (mm)	15,93	15,93	15,93	14,29	15,88
	Hauteur mini/maxi (mm)	12,8-24,7	12,8-24,7	12,8-24,7	11,5-22,2	14,5-16,8
	Masse initiale (g)	55,11	53,01	52,15		
	Volume initial mm^3	3675	3675	3675		
Expériences	Taille de grain (μm)	$1,7 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$
		Medium	Coarse	Medium coarse	Medium coarse	Coarse
	Distribution de la taille de grain	mono-modale	bi-modale	mono-modale	mono-modale	mono-modale
	Teneur en Co (%pds)	$9,0 \pm 1,0$	$11,3 \pm 1,0$	$15,6 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$	$11,2 \pm 1,0$
	Dureté (HV_2)	1435 ± 50	1100 ± 25	1070 ± 20	1240 ± 25	1165 ± 10

TABLE 3.4 – Récapitulatif des données matériaux pour les nuances Premium

3.1.2.6 Évaluation du gradient de teneur en phase liante par une méthode non-destructive pour les matériaux gradués

Le principal inconvénient des méthodes abordées précédemment est qu'elles sont toutes destructives et coûteuses en temps, ce qui peut poser des problèmes dans le cas d'une industrialisation où il convient de posséder un moyen rapide de contrôle du gradient. Rappelons que dans l'industrie du

carbure, la teneur en Co des matériaux "homogènes" est contrôlée par des mesures magnétiques. Cependant, dans le cas de matériaux gradués, ces méthodes sont difficilement adaptables pour en évaluer le gradient de Co. Tout au plus, elles pourraient servir à déterminer la teneur moyenne en Co. Afin d'évaluer qualitativement l'enrichissement en phase liante lors de traitements de gradation, Sorlier, [Sorlier, 2009], a déduit des mesures de gonflement de la pièce la quantité moyenne de phase liante ayant migré à l'endroit de la mesure.

Cette méthode dite "géométrique" consiste donc à mesurer le gonflement radial de la pièce graduée par imbibition ou imbibition réactive afin de déterminer les quantités de liquide migrant au droit du gonflement radial. La multiplication de ces mesures le long de l'axe de révolution de l'insert permet d'en approximer le gradient de composition.

Cette approche donne une assez bonne estimation de la fraction massique moyenne de Co, X_{Co}^f , contenue dans une tranche d'épaisseur dz après gradation. La **Figure 3.12** démontre que ces valeurs de X_{Co}^f calculées le long de l'axe de symétrie et de révolution sont cohérentes avec les valeurs déduites de la méthode de dureté, les tendances étant respectées. Ces mesures sont effectuées sur la partie cylindrique d'un insert de nuance P8 pour deux traitements d'imbibition. La méthode non-destructive est détaillée en **Annexe 5.3**.

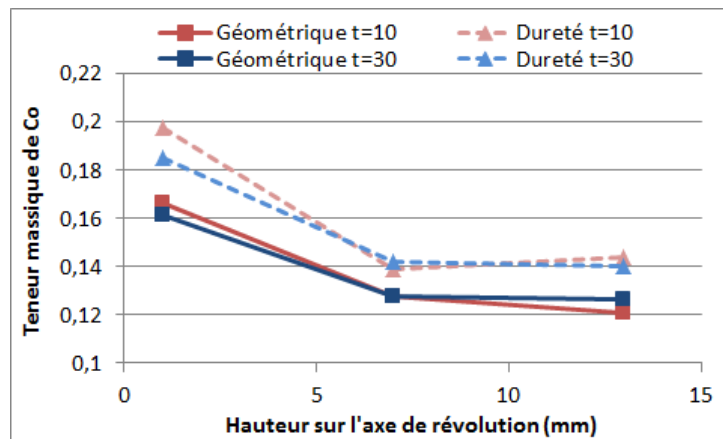


FIGURE 3.12 – Comparaison des teneurs massiques de Co obtenues par méthode géométrique et méthode de dureté pour deux traitements d'imbibition à 1365 °C pour des temps de maintien respectif de 10 et 30 minutes sur des inserts de nuance P8

3.2 Traitements de gradation

Après avoir caractérisé les matériaux, métallurgiquement et thermiquement, des cycles de traitements de gradation ont été explorés afin de générer un gradient de phase liante. Nous allons aborder dans ce paragraphe les moyens mis en œuvre et détailler les procédés de gradation.

3.2.1 Procédures expérimentales et équipements

3.2.1.1 Four graphite AET

Le four AET (**Figure 3.13**) est un four entièrement graphite, avec des résistors en graphite. L'environnement graphite (réducteur) correspond traditionnellement aux conditions industrielles du frittage des carbures cémentés. La température est contrôlée par un thermocouple chromel/alumel jusqu'à 600 °C, puis par un pyromètre laser au-delà de cette température. Les essais sont réalisés sous argon hydrogéné (Ar/H₂ à 5%volH₂ - appellation Noxal 3 ou Arcal 15) à une pression de 800 mbar, avec des rampes de chauffe et de refroidissement de 10 °C/min. Ces rampes de chauffe, bien que élevées

par rapport aux équipements industriels, sont utilisées afin d'obtenir un gradient suffisant généré par la méthode basée sur l'imbibition développée par Sorlier [Sorlier, 2009].



FIGURE 3.13 – Four graphite AET

3.2.1.2 Préparation des échantillons

Afin de pouvoir procéder aux différents traitements d'imbibition, la première étape consiste à produire le matériau d'apport. Ces matériaux sous la forme de pastille d'une masse variant de 1 à 6 g sont constitués d'un mélange de poudres de Co et de WC de composition eutectique (65% en poids de Co). Ce mélange de poudres a été fait à sec au turbula pendant 48h. Ces compacts de poudres ont été réalisés dans une matrice simple action en acier traité, par pressage uniaxial sous 2 tonnes. Ces crus dénommés Co65 ont en moyenne un diamètre de 10 mm, une hauteur de 2,2 mm et leur porosité est d'environ 50% dans le cas d'une pastille de masse de 1 g (**Table 3.5**). Ces crus serviront aux essais de gradation par imbibition et imbibition réactive. Ils sont également utilisés comme échantillons témoins dans le four AET, afin de vérifier que le matériau d'apport est bien passé à l'état liquide pendant le traitement d'imbibition. Le retrait du cru juste avant son passage à l'état liquide est isotrope ($A\% = R\%$) et est évalué à environ 17% où $A\% = (h - h_0)/h_0$ et $R\% = (\Phi - \Phi_0)/\Phi_0$ représentent respectivement le retrait axial et le retrait radial.

Cru Co65 - 260	Composition	Diamètre Fisher	$\rho_{app} \rho_{theo}$	Densification isotrope
Pressé sous 2 tonnes $\Phi_0 = 10 \text{ mm}$; pour $m_0 = 1 \text{ g}$, $h_0 = 2,2 \text{ mm}$	65% _{pds} Co 32,8% _{pds} W 2,2% _{pds} C	1,4 μm (Co) 3,0 μm (WC)	50%	R=A=-17%

TABLE 3.5 – Propriétés du matériau d'apport de composition eutectique et de masse 1g dit "Co65-1g"

D'autres matériaux d'apport ont également été étudiés, notamment des nuances hyper-eutectiques Co55, Co45 et Co35 contenant respectivement 55, 45 et 35% en poids de cobalt. Des nuances contenant du Ni ont été regardées, à savoir : Ni60, Ni18Co42 et Ni20Co45, respectivement constitués de 60%_{pds} de Ni, 18%_{pds} de Ni et 42%_{pds} de Co, et 20%_{pds} de Ni et 45%_{pds} de Co. Le complément pour boucler à 100% correspond à la masse de WC.

Les échantillons à graduer sont nettoyés aux ultra-sons dans un bain d'alcool avant le traitement. Pour les traitements impliquant un revêtement réactif, un dépôt de nitrure de bore est effectué à la surface des échantillons. Il est déposé sous la forme d'un "spray" (Acheson PULVE BN D 60) avec une masse surfacique minimum de $(45 \pm 2) \text{ microgmm}^{-2}$ qui est l'inverse d'une surface spécifique. Cette masse surfacique est adaptée en fonction des traitements thermiques de façon à obtenir un

excès de BN. Le BN doit être en général déposé en plusieurs fois afin d'éviter tout écaillage du dépôt. Le temps de séchage nécessaire pour permettre au solvant organique de s'évaporer est d'environ 3 h (Figure 3.14).

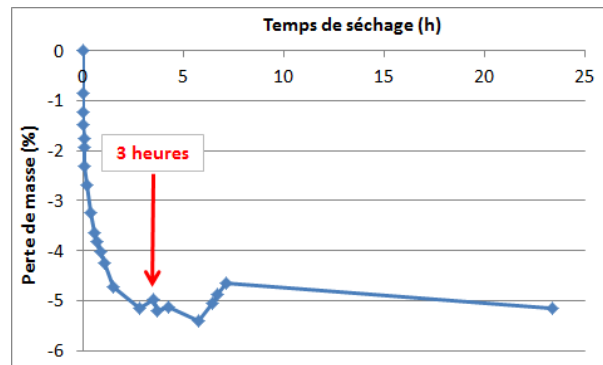


FIGURE 3.14 – Courbe d'évaporation du solvant organique contenu dans le "spray" de BN

Les préparations d'échantillons diffèrent selon que le traitement retenu est l'imbibition, l'imbibition réactive ou le revêtement réactif. Selon le type de traitement sélectionné, l'insert est ou non revêtu, complètement ou partiellement d'une couche de BN, et est placé ou non au-dessus d'un matériau d'apport (Figure 3.15).

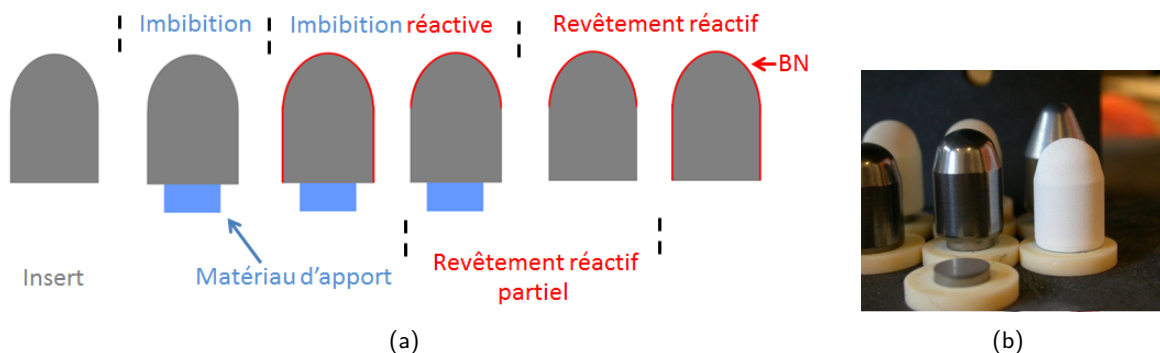


FIGURE 3.15 – (a) Schéma représentant les différentes préparations d'échantillons pour les traitements de gradation des inserts; (b) Préparation d'une fournée pour traitements de gradation sur insert tricône. Au premier plan, on peut observer un compact de matériau d'apport témoin sur support en alumine servant au contrôle de la température. Au second plan, sont observés à droite un traitement de revêtement réactif et au centre un traitement d'imbibition

Le traitement de gradation consiste à porter les échantillons au-dessus du solidus du matériau d'apport et de celle de la phase liante du carbure cimenté à graduer.

3.2.1.3 Cycle thermique

Afin de réaliser une imbibition ou un revêtement réactif, il est impératif que la phase liante du matériau à graduer passe à l'état liquide. La seconde condition pour qu'il y ait imbibition est que le matériau d'apport passe également à l'état liquide. La température minimum de traitement est par conséquent obligatoirement supérieure à 1360 °C (Figure 3.16).

Dans ses travaux, Sorlier faisait varier le temps passé à l'état liquide en modifiant la température de traitement. Dans le cas de notre étude, deux types de traitement ont été envisagés. Le premier, "dit **anisotherme**", est similaire aux traitements mis au point par Sorlier, i.e. le temps passé à l'état liquide est contrôlé par la température de traitement (Figure 3.17). La température de traitement est alors comprise entre 1365 et 1400 °C pour des rampes de 10 °C/min. Ces très courts temps de

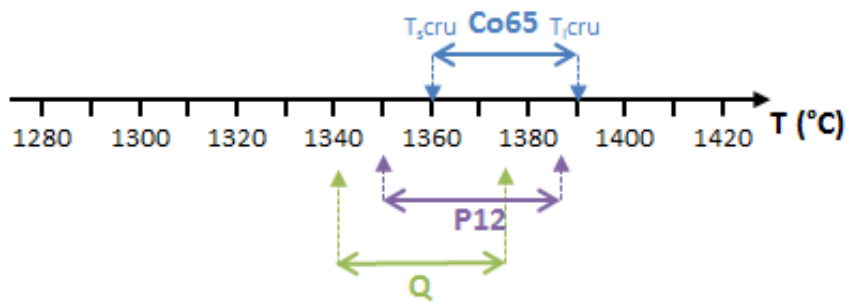


FIGURE 3.16 – Schéma résumant les choix adéquats de solidus et de liquidus pour le procédé d'imbibition dans le cas d'inserts tricônes de grade Q et Premium 12

traitement suffisent pour que l'imbibition prenne place. En effet, l'imbibition est un phénomène très rapide de migration du liquide du matériau d'apport à travers les canaux de liquide du matériau à imbiber. Sa vitesse est de l'ordre de $5 \text{ à } 15 \mu\text{m s}^{-1}$, pour un temps équivalent passé à l'état liquide de 10 min à 1400°C (**Table 2.2**). Cette vitesse de migration est d'autant plus grande que la taille moyenne des grains de WC du matériau à imbiber est importante : $5 \mu\text{m s}^{-1}$ pour $d_{WC} = 0,4 \mu\text{m}$ et $15 \mu\text{m s}^{-1}$ pour $d_{WC} = 0,8 \mu\text{m}$ [Sorlier, 2009].

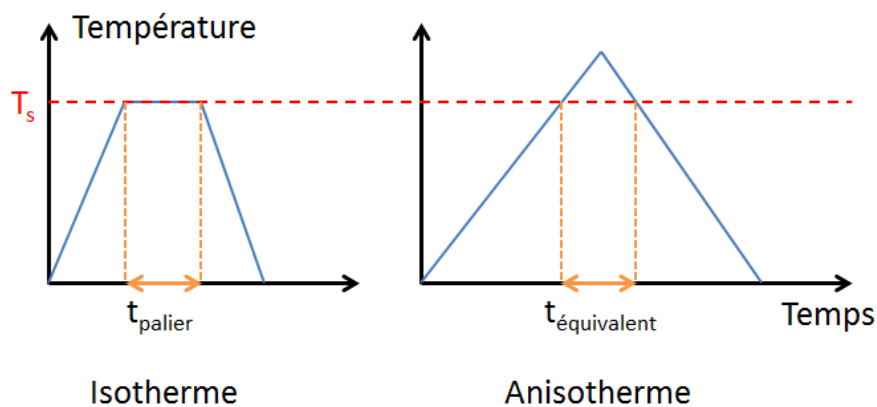


FIGURE 3.17 – Schéma récapitulatif des différents traitements thermiques

Le second traitement type employé dans cette étude est "dit **isotherme**". Il consiste à faire un maintien en température à 1365°C pendant le temps souhaité. Il est ici supposé une température supérieure de 5°C par rapport au solidus du matériau d'apport afin de pallier tout problème d'homogénéité du four et assurer une bonne répétabilité du procédé. Pour ce type de traitement, les temps de palier varient généralement entre 0 et 40 minutes mais des essais ont été menés avec des temps de maintien de 3 heures. Un des avantages de ce traitement par rapport au traitement anisotherme est qu'il permet un meilleur contrôle du temps passé à l'état liquide. De plus, ce traitement isotherme peut facilement se transposer à des fours ayant des capacités plus modestes de montée et de descente en température, i.e. inférieures à 5°C/min , comme ce qui est couramment employé dans l'industrie.

3.2.2 Étude paramétrique sur les inserts

Nous allons maintenant aborder l'influence des différents paramètres des procédés de gradation sur les gradients de phase liante. Ces paramètres concernent :

- le matériau à grader,
- le matériau d'apport,
- le revêtement réactif,
- le traitement thermique.

Des travaux préliminaires ont été effectués sur des inserts de grade Q afin de s'assurer de la symétrie du gradient de dureté, généré par le procédé d'imbibition réactive. Ces inserts ont été traités à 1400 °C sans temps de palier avec une rampe de 10 °C/min sous une atmosphère d'argon hydrogéné à 5% en volume, soit dans des conditions identiques à celles utilisées par Sorlier [Sorlier, 2009]. Le matériau d'apport, Co65, a été utilisé sous sa forme habituelle, à savoir : un compact de 1 g pressé sous 2 t avec un diamètre de 10 mm et une hauteur de 2,2 mm. Le revêtement BN a été déposé avec une masse surfacique de 45 μgmm^{-2} . La symétrie du gradient a été évaluée à l'aide d'essais de microdureté (2 kg pendant 10 s). L'ensemble de l'échantillon a été indenté suivant une grille avec un pas de 0,5 mm le long de l'axe h et un pas de 1 mm selon l'axe r. Le logiciel Origin 9 est ensuite utilisé afin de traiter sous forme de cartographie les valeurs de microdureté. Les valeurs entre les différents points de mesure sont interpolées par le logiciel. Après le traitement d'imbibition réactive, l'insert tricône présente une forte diminution de dureté à cœur et un net durcissement en surface. Le gradient de dureté est parfaitement symétrique par rapport à l'axe de révolution de l'échantillon (**Figure 3.18**).

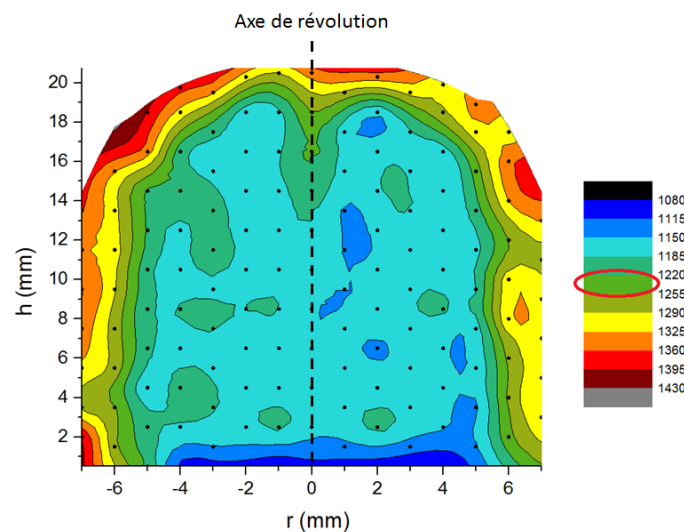


FIGURE 3.18 – Cartographie de dureté HV2 d'un insert de grade Q traité par imbibition réactive selon un cycle anisotherme à 1400 °C. Le matériau d'apport est de type Co65 et de masse 1 g. La dureté initiale $HV_0 = 1240$ du matériau est désignée par un cercle rouge

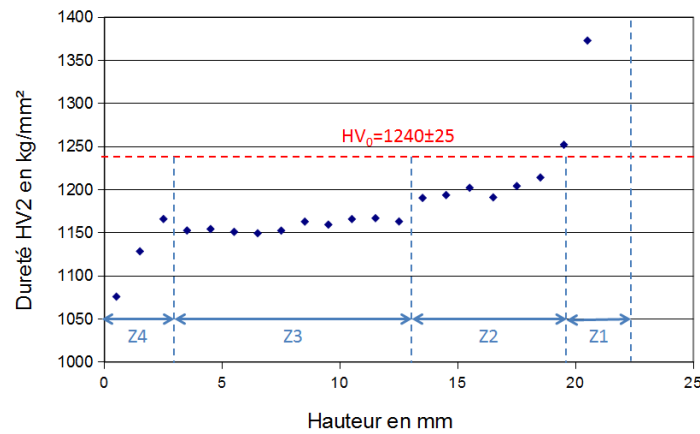
Le gradient axial le long de l'axe de révolution est de 350 HV sur 20 mm (**Figure 3.19(a)**). Un plateau de dureté peut être observé au cœur de l'insert sur une dizaine de mm (zone Z3), soit environ 50% de la hauteur de ce dernier.

Cette nuance d'insert a seulement servi d'insert de mise au point et constituera une référence pour le projet. En effet, cette nuance de carbure cimenté a cessé d'être produit par Varel International en début de projet. Aussi, il a été décidé de travailler sur de nouvelles nuances afin de comparer les performances des inserts gradués avec les inserts commerciaux non gradués.

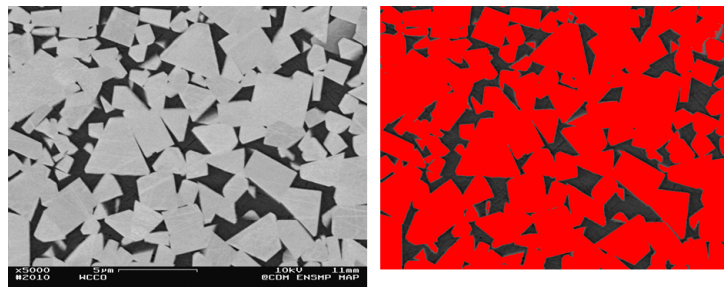
3.2.2.1 Nuance de l'insert à graduer

La nuance des carbures cimentés est principalement déterminée par la taille des grains de WC et la teneur en phase liante. Dans notre étude, la teneur en phase liante (solution solide base Co riche en W et en C) varie entre 8 (P8) et 16% en poids (P16). La taille moyenne des grains de WC est comprise entre 1,5 et 4,5 μm (**Table 3.4**). Certaines nuances peuvent proposer une distribution bi-modale (cas du P12).

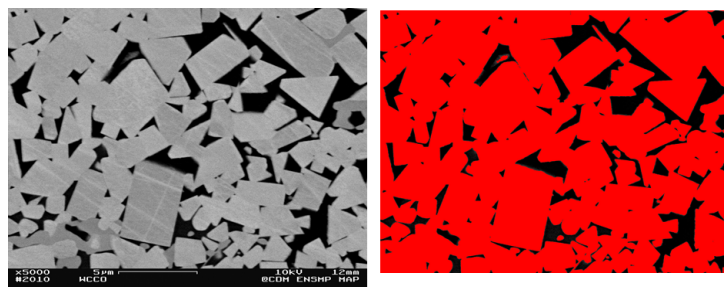
La nuance du matériau à imbiber a une influence directe sur la pression et la cinétique de migration. Il est par conséquent primordial de choisir une nuance adaptée pour l'imbibition.



(a)



(b) Z4



(c) Z1

FIGURE 3.19 – Gradient de dureté sur l'axe de révolution d'un insert de grade Q traité par imbibition réactive (IR) à 1400 °C sans temps de palier avec un cru Co65 de masse 1 g (a), micrographie et sa binéarisation de la zone Z4 (b) et micrographie et sa binéarisation de la zone Z1

3.2.2.1.1 Effet de la taille des grains de WC

Pour déterminer l'effet de la taille des grains sur la gradation, des expériences d'imbibition ont été menées sur les grades Q et T1. Ces grades présentent une teneur en Co relativement identique, voisin de 10%_{pd}. La différence entre ces deux nuances se situe donc uniquement au niveau de la taille des grains WC. Le grade Q présente une taille moyenne de 2,4 µm (Medium Coarse) contre 4,4 µm (Coarse) pour le grade T1 (**Table 3.4**).

Les traitements d'imbibition et d'imbibition réactive sont réalisés à l'aide du matériau d'apport Co65 de masse 1g. Pour les deux nuances, une complète absorption du matériau d'apport est observée à la fin de chaque traitement, traduisant manifestement une quantité trop faible de matériau d'apport (**Figure 3.20**).

Les inserts de nuance T1, pour un traitement d'imbibition et d'imbibition réactive de type anisotherme à 1390 °C, présentent des gradients plus faibles que les inserts de nuance Q (**Figure 3.21**). Cette diminution de l'amplitude du gradient provient d'un début d'homogénéisation de la teneur en phase liante rapide dans l'insert de nuance T1.



FIGURE 3.20 – Photographie de la surface d'imbibition d'un insert traité par imbibition avec un cru Co65 de masse 1g

Dans le cas d'un traitement par imbibition, ce début d'homogénéisation se traduit par la disparition du "réservoir" de liquide en bas de l'insert de grade Q (**Figure 3.21(a)**).

Dans le cas de l'imbibition réactive, un constat similaire est fait avec la disparition quasi totale de la zone durcie par le revêtement réactif en surface de l'insert T1 (**Figure 3.21(b)**).

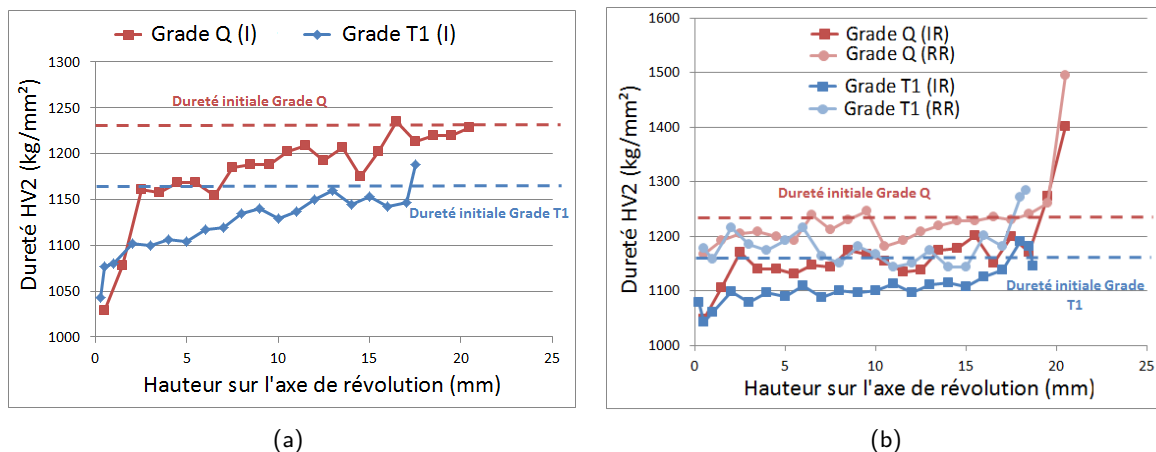


FIGURE 3.21 – Evolution du gradient de dureté sur l'axe de révolution des inserts de nuances T1 et Q pour un traitement d'imbibition anisotherme à 1390 °C (soit un temps équivalent calculé de 6 min) avec un cru Co65 de masse 1 g (a), Evolution du gradient de dureté sur l'axe de révolution des inserts de nuances T1 et Q pour des traitements d'imbibition réactive et de revêtement réactif à 1390 °C (soit un temps équivalent calculé de 6 min) avec un cru Co65 de masse 1 g (b)

Ces observations traduisent une migration de liquide plus rapide lorsque la taille des grains augmente. Ceci est en accord parfait avec les résultats de Favrot montrant une vitesse de migration plus importante pour les nuances WC-Co à gros grains. Pour ce faire, Favrot a tracé la profondeur du front de migration en fonction de la racine carrée du temps pour deux taille de grains de WC distinctes (**Figure 3.22**) [Favrot, 1995].

En considérant un temps passé à l'état liquide de 6 min lors du traitement à 1390 °C et en supposant que la profondeur de migration est comprise entre 17 et 21 mm, nous pouvons constater que la vitesse de migration dans l'insert de grade Q (10%_{pds}Co - $d_{WC} = 2,4 \mu\text{m}$) est du même ordre de grandeur que celle du grade Co6g (6%_{pds}Co - $d_{WC} = 2,6 \mu\text{m}$), ces deux nuances ayant une taille de grain relativement proche (**Figure 3.22**) mais une teneur en Co différente.

Compte tenu du degré d'homogénéisation avancé dans l'insert de grade T1, nous ne pouvons rien dire sur la vitesse de migration dans cet insert.

D'après Lisovsky, la profondeur de migration, l_{mig} , est reliée au temps passé à l'état liquide par

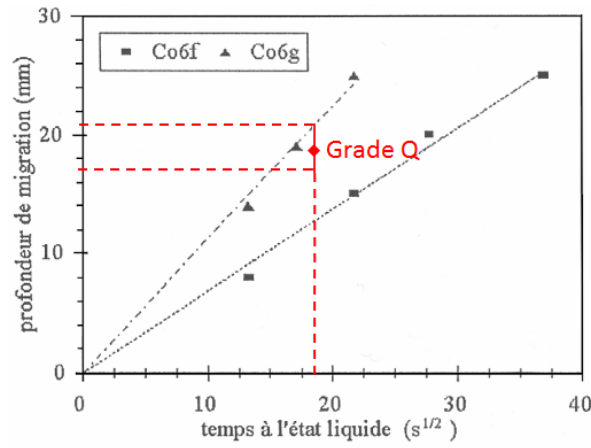


FIGURE 3.22 – Profondeur de migration du liquide Co65 à 1350 °C en fonction de la racine carrée du temps passé à l'état liquide dans le cas de deux cylindres en Co6f et Co6g ayant une teneur en Co de 6%_{pds} et une taille de grains respective de 0,8 μm et de 2,6 μm [Favrot, 1995].

l'équation :

$$l_{mig} = \sqrt{\frac{2K_p}{\eta} \Delta P_{mig}} \sqrt{t} \quad (3.5)$$

et la vitesse de migration, v_{mig} est alors définie :

$$v_{mig} = \frac{dl_{mig}}{dt} = \frac{K_p}{\eta} \frac{\Delta P_{mig}}{l_{mig}} \quad (3.6)$$

dans laquelle K_p correspond à la perméabilité du système solide/liquide en m², η est le coefficient de viscosité dynamique du liquide Nsm⁻² et ΔP_{mig} est la différence de pression de migration entre la zone qui absorbe et la zone qui désorbe du liquide en Pa.

L'équation 3.6 indique une dépendance de la vitesse de migration v_{mig} avec la différence de pression de migration ΔP_{mig} et la perméabilité de la nuance K_p . La pression de migration est proportionnelle à l'inverse de la taille des grains (**Paragraphe 2.2.3.1.2**), soit :

$$P_{mig} \propto \frac{1}{d_{WC}} f(U) \quad (3.7)$$

avec

$$f(U) = \left(\frac{1-U}{U} \right)^{1/3} - 1,41U \quad (3.8)$$

La perméabilité, quand à elle, prend la forme suivante en fonction de la taille des grains de WC et de la fraction volumique de liquide, soit :

$$K_p \propto d_{WC}^2 g(U) \quad (3.9)$$

avec :

$$g(U) = \left(\frac{U}{1-U} \right)^2 \quad (3.10)$$

La profondeur de migration dépend donc de la racine carrée de la taille des grains par la relation suivante :

$$l_{mig} \propto \sqrt{d_{WC}} \sqrt{h(U)} \sqrt{t} \quad (3.11)$$

avec :

$$h(U) = \left(\frac{U}{1-U} \right)^{5/3} \left[1 - 1,41 \left(\frac{U}{1-U} \right)^{1/3} U \right] \quad (3.12)$$

Si l'on prend la profondeur de migration comme paramètre pour évaluer la vitesse de migration, il est mis en évidence par la relation **3.11** que la migration s'effectue plus rapidement dans la nuance à gros grains à teneur en cobalt égale. Cependant, si la quantité de liquide disponible pour la migration est en déficit, l'homogénéisation s'opère dès la disparition du réservoir de liquide.

3.2.2.1.2 Effet de la perméabilité et de la pression de migration de l'insert à graduer

La compétition entre la différence de pression de migration ($f(U)$ diminuant avec l'augmentation de U) et la perméabilité ($g(U)$ augmentant avec l'augmentation de U) du carbure cémenté est traduite par la fonction $h(U)$ (**Figure 3.23**).

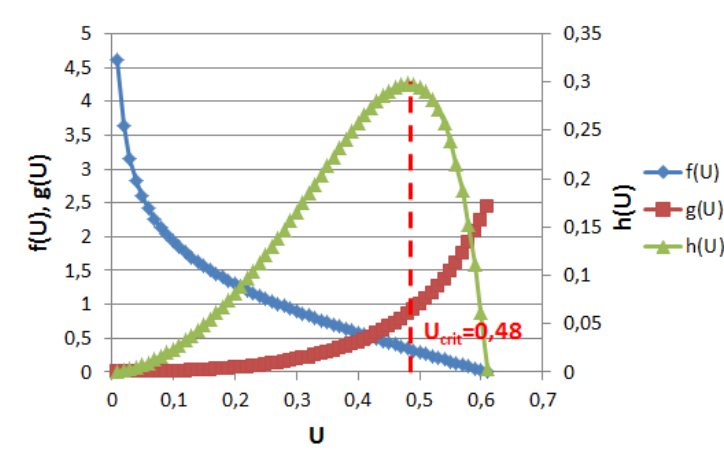


FIGURE 3.23 – Evolution de $f(U)$, $g(U)$ et $h(U)$ en fonction de la fraction volumique de liquide U

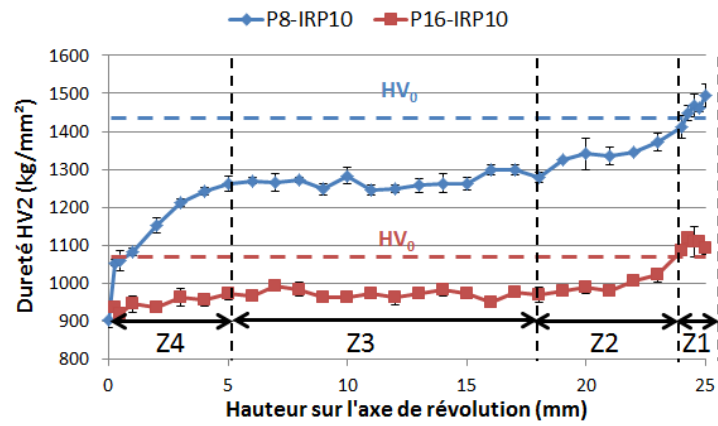
Tout comme la nuance T1, les nuances P8, P12 et P16 sont des nuances à large taille de grain. Les nuances P12 et P16 possèdent de gros grains. Seule la nuance P8 présente une plus fine taille de grain. Après des traitements à 1365 °C, seuls les échantillons de nuance P8 conservent des gradients significatifs (**Figure 3.24**). Ceci peut s'expliquer par une diminution de la perméabilité, favorisant la rétention de liquide dans la partie basse de la pièce à graduer et retardant ainsi le processus d'homogénéisation. Notons que la taille de grain n'est pas le seul paramètre microstructural à varier d'un insert à l'autre, il y a également la teneur en Co. Il convient alors de regarder le produit $d_{WC} \cdot h(U)$ pour chacun des inserts présentés dans la **Table 3.4**. Cela revient en effet de comparer pour un même temps passé à l'état liquide le carré de la longueur de migration dans chaque insert.

Notons que pour un traitement IRP, un plateau de dureté apparaît au milieu des inserts (zone Z3). Il est généralement entouré par une zone avec une forte diminution de la dureté dans le bas de l'insert (zone Z4) et par une zone présentant une forte augmentation de la dureté (zones Z1 et Z2).

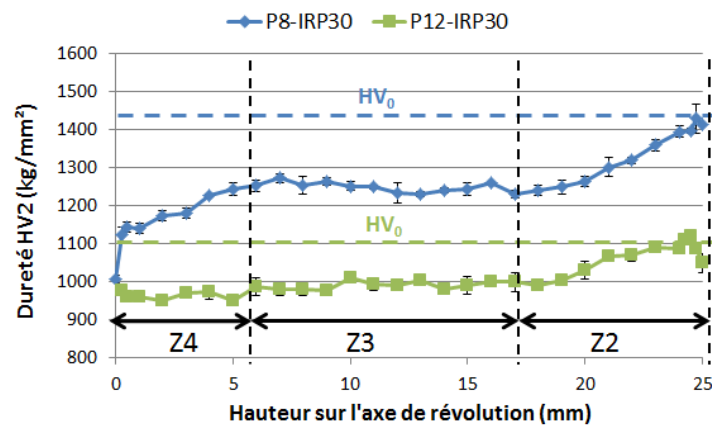
3.2.2.2 Matériaux d'apport ou crus

Plusieurs nuances de matériaux d'apport ont été étudiées pour la génération de gradient de dureté par la méthode d'imbibition. Il s'agit d'une part de nuances dont le rapport élément métallique/carbure de tungstène a varié et d'autre part de nuances dont la nature et la proportion en élément métallique ont changé (**Table 3.1**).

3.2.2.2.1 Effet de la quantité de liquide d'imbibition par la teneur en cobalt du matériau d'apport



(a)



(b)

FIGURE 3.24 – Gradients de dureté sur l'axe de révolution (a) pour un traitement d'imbibition réactive partielle isotherme avec un cru Co55-6g à 1365 °C et un temps de palier de 10min pour des nuances P8 et P16 et (b) pour un traitement d'imbibition réactive partielle avec un cru Co55-6g à 1365 °C et un temps de palier de 30min pour des nuances P8 et P12

Dans un premier temps, l'effet de la modification de la teneur en Co du cru sur la forme et l'amplitude du gradient de dureté a été étudié.

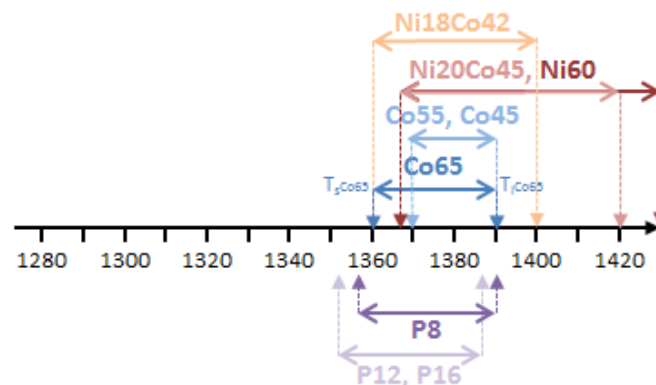


FIGURE 3.25 – Solidus et liquidus des différentes nuances de matériaux d'apport et d'inserts étudiés

L'utilisation d'un matériau d'apport ayant un ratio élément métallique/carbure de tungstène plus faible, de type Co55, permet d'empêcher l'effondrement du matériau d'apport sous le poids de

l'insert qui peut avoir lieu lors de l'utilisation d'un matériau d'apport de composition eutectique (Co65) (**Figure 3.26**).

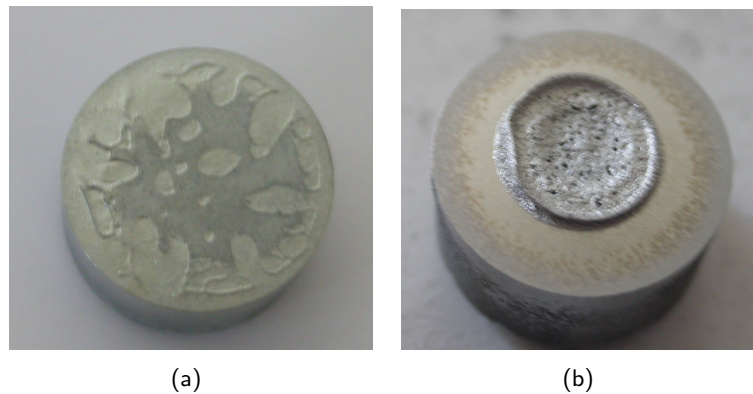


FIGURE 3.26 – Photographie du matériau d'apport après imbibition (a) pour un matériau d'apport Co65 et (b) pour un matériau d'apport Co55

En effet, dans le cas d'un matériau d'apport de type eutectique Co65, ce dernier passe complètement à l'état liquide pour des traitements thermiques au-delà de 1320 °C. D'après le diagramme pseudo-binaire de Sandford (**Figure 1.16**), le matériau d'apport de type hyper-eutectique Co55 présente une proportion de liquide à 1365 °C de 87%_{pds}. Pour le Co55, le passage à 100% de liquide ne pourra s'opérer qu'au-delà de 1585 °C, soit à une température 265 °C plus haut que le liquidus du Co65.

Pour un traitement IRP à 1365 °C avec un temps de maintien de 10 min une légère modification du gradient de dureté sur l'axe de révolution est perceptible sur les 3 premiers millimètres (**Figure 3.27**). Mais de manière générale, l'amplitude et la forme des deux gradients restent les mêmes quel que soit le matériau d'apport utilisé (Co65 ou Co55). L'amplitude et la forme du gradient de dureté sont définies par les paramètres suivants pour un insert de dureté initiale HV_0 (**Figure 3.27**) :

- HV_{max} et Δh_{haut} qui sont respectivement la dureté maximale en haut de l'insert et la distance sur laquelle la dureté varie (Z1+Z2),
- $HV_{plateau}$ et $\Delta h_{plateau}$ qui sont respectivement qui est la dureté du plateau au centre de l'insert et la longueur du plateau (Z3),
- HV_{min} et Δh_{bas} qui sont respectivement la dureté minimale en bas de l'insert et la distance sur laquelle la dureté varie (Z4).

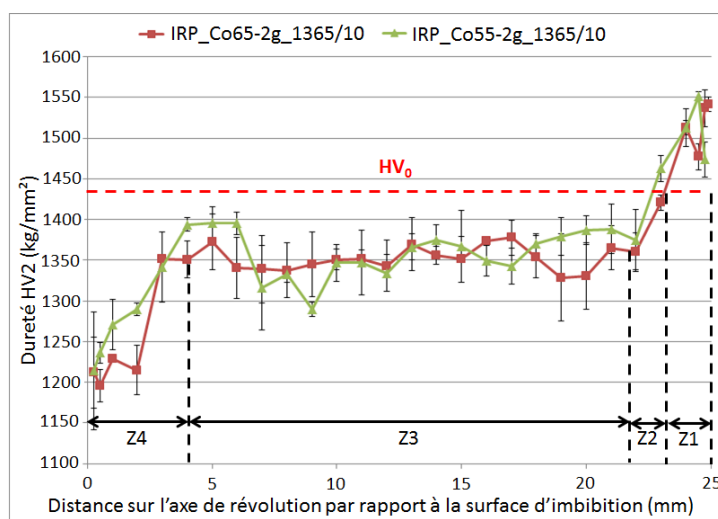


FIGURE 3.27 – Gradients de dureté sur l'axe de révolution d'un insert de nuance P8 pour des traitements d'imbibition réactive partielle isotherme à 1365 °C pour un temps de maintien de 10 min avec des matériaux d'apport Co65 et Co55 de masse 2g

3.2.2.2.2 Effet de la composition du liquide d'imbibition

L'autre voie envisagée dans ce travail, pour modifier les caractéristiques du matériau d'apport et générer une plus grande diversité des gradients, est l'utilisation d'un liquide d'imbibition différent d'une base Co. Cependant, ce nouveau liquide doit posséder des caractéristiques rendant l'imbibition possible (**Paragraphe 2.2.3.1**).

Dans du cru Ni18-2g, composé de 18%_{pds} de Ni, 42%_{pds} de Co et 40%_{pds} de WC pour un traitement IPR anisotherme à 1400 °C, une modification de l'amplitude du gradient de dureté est observée au bas de l'insert, comparativement à celui observé avec un cru de composition Co65-2g (**Figure 3.28**). Une diminution d'environ 100 HV prend place sur environ 3 mm. Cette nette modification de la dureté doit être imputée à la différence de composition de la phase liante dans cette zone. Il est en effet connu que la présence de Ni dans la phase liante engendre une diminution de la dureté (**Paragraphe 1.2.3.5.1**). En effet, lors du phénomène d'imbibition, le liquide du matériau d'apport va "pousser" le liquide présent dans l'insert à graduer (**Paragraphe 2.2.3.1.1**) puis il va quelque peu diffuser. Une zone d'interdiffusion des deux liquides existe, mais est faible compte tenu des temps de traitements courts.

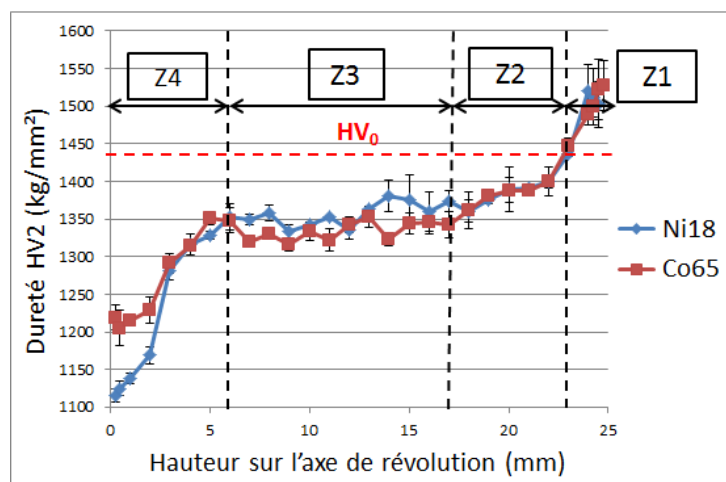


FIGURE 3.28 – Gradient de dureté sur l'axe de révolution d'inserts de grade P8 traités par imbibition réactive partielle (IRP) anisotherme à 1400 °C avec des matériaux d'apport de composition Co65 et Ni18 de masse 2 g

L'avantage d'un tel matériau d'apport est d'induire des propriétés améliorées aux matériaux WC-Co (**Paragraphe 1.2.3.5.1**). En effet, l'ajout de Ni dans la matrice Co des carbures cémentés permet une augmentation de leur résistance à la fatigue ainsi qu'une meilleure tenue à la corrosion.

3.2.2.2.3 Effet de la quantité de liquide d'imbibition par la variation de la masse de matériau d'apport

La quantité de liquide disponible pour la migration est un des points clés de l'imbibition. Cette quantité est définie par la composition du matériau d'apport, sa masse et la température du traitement (**Paragraphe 3.2.2.2**).

Afin d'étudier l'effet de la quantité de liquide susceptible d'être imbibée, la composition du matériau d'apport a été fixée à un Co55 et l'insert P8 considéré n'est pas revêtu de BN. Le traitement thermique sélectionné est le traitement isotherme à 1365 °C avec un temps de palier de 10 min. Le paramètre qui permet alors de faire varier la quantité de liquide est la masse du matériau d'apport.

Le passage de 2 à 6g permet d'accroître l'amplitude du gradient de dureté sur l'axe de révolution (**Figure 3.29(a)**). En effet, dans le cas du matériau d'apport Co55-2g, le gradient est de l'ordre de 175 HV sur 8 mm. Il se localise au bas de l'insert et après 8 mm, la dureté reste constante et égale 1375 HV. La dureté minimale est de 1200 HV. Dans le cas du Co55-6g, le gradient de dureté est plus continu. Au bas de l'insert, il est plus élevé avec un écart de 200 HV sur 5 mm. Au-delà de 5 mm,

le gradient reste linéaire mais bien plus faible qu'en bas de l'échantillon puisque l'écart de 100 HV s'étend sur 20 mm. Dans ce cas, la dureté varie entre 1050 et 1350 HV (**Figure 3.29(a)**).

Pour les deux matériaux d'apport, l'enrichissement en phase liante s'opère sur la hauteur de l'insert, la nuance P8 ayant une dureté initiale de 1435 HV. Cependant, pour le Co55-2g, la quantité de liquide migrant est insuffisante et permet une homogénéisation au-delà des 15 premiers millimètres. Dans le cas du cru, Co55-6g, la quantité de liquide disponible pour la migration est beaucoup plus importante, permettant de conserver un gradient même dans la zone de l'insert la plus faiblement enrichie. Un début d'homogénéisation prend tout de même place dans ce second cas (**Paragraphe 3.2.2.4**). La quantité de liquide disponible pour la migration semble avoir un effet sur la cinétique d'homogénéisation bien moins élevé en bas qu'en haut de l'insert, les pentes observées dans la zone Z4 étant du même ordre de grandeur pour les deux traitements. Ce n'est pas le cas pour les zones Z3.

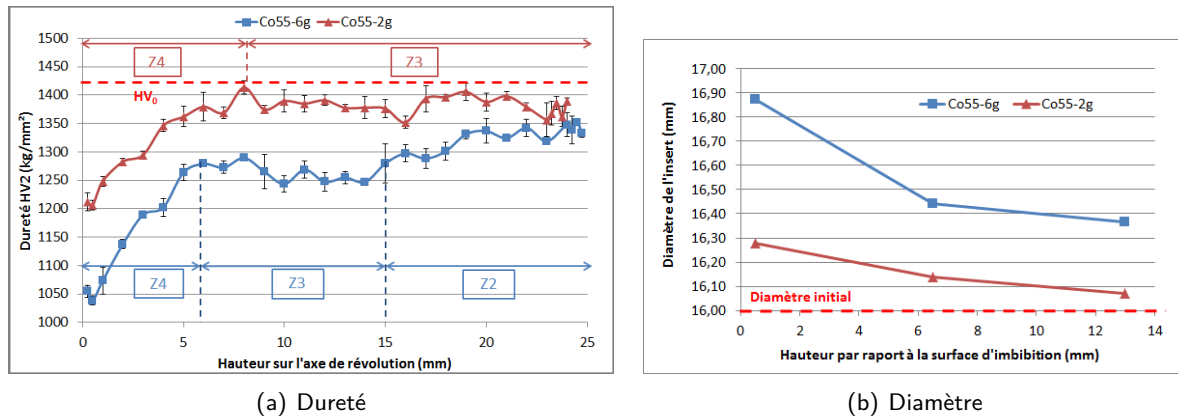


FIGURE 3.29 – Gradients de dureté sur l'axe de révolution (a) et évolution du diamètre de l'insert en fonction de la distance à la surface d'imbibition (b) pour des inserts de grade P8 traités par imbibition isotherme à 1365 °C avec un temps de palier de 10 min pour des matériaux d'apport de composition Co55, l'un de masse variant entre 2 g et l'autre de 6 g

Cependant, il est à noter que dans le cas du cru Co55-6g, la surface d'imbibition est différente de celle du cru de 2 g. En effet, son diamètre est de 20 mm, soit 2 fois plus grand pour répartir 3 fois plus de masse afin d'éviter l'effondrement du cru pendant le traitement. Un tel phénomène peut en effet avoir lieu si la quantité de liquide d'imbibition est trop importante vis-à-vis de celle qui peut être absorbée par l'insert à chaque instant.

Cette augmentation de la surface d'imbibition de 54 mm² à 216 mm² devrait se traduire par un débit volumique Q plus important et donc un plus grand enrichissement de l'insert en phase liante dans tout son volume et par un épuisement plus rapide du matériau d'apport. En effet, dans le cas du Co55-2g, la masse de cru disponible par unité de surface d'imbibition est de 37 contre 30 mgmm⁻² pour le cru Co55-6g.

L'augmentation de la surface d'imbibition explique en partie le plus faible enrichissement sur l'axe de révolution de l'insert dans le cas du Co55-2g (**Figure 3.29(a)**). Une partie du liquide qui enrichit le haut de l'insert va migrer vers ses surfaces latérales, contrairement au cas du Co55-6g dans lequel toute la section de l'insert est enrichie simultanément (front plan d'imbibition).

Dans le cas du cru Co55-6g, la surface d'imbibition est légèrement supérieure à la surface inférieure du matériau à graduer. Ceci est dû au fait qu'après densification, le diamètre du cru s'est rétréci jusqu'à être légèrement supérieure à celui de la pièce à graduer avant imbibition. Dès le tout début de la migration, le diamètre inférieur de l'insert augmente et dépasse rapidement celui du matériau d'imbibition. L'étude cinétique menée sur les inserts de nuance P8 montre que pour un traitement isotherme à 1365 °C sans temps de palier, le diamètre inférieur de l'insert est de 16,44 mm alors qu'au départ il était de 15,93 mm (**Paragraphe 3.2.2.4**). Contrairement aux essais de Favrot (**Figure 2.64**), nous n'observons pas le phénomène de remontée capillaire, le diamètre de l'insert devenant très vite supérieur à celui du matériau d'imbibition dès l'apparition de la phase liquide indiquant qu'il convient

d'adapter le diamètre du cru à sa masse mais également son retrait diamétral au diamètre de la pièce à graduer.

3.2.2.3 Revêtement réactif

3.2.2.3.1 Position du revêtement

L'influence du positionnement du revêtement réactif a été étudiée pour des traitements longs à hautes températures (1400 °C avec un temps de maintien de 40 min). La nuance sur laquelle a porté cette étude est le P16. Ces paramètres ont été choisis afin de maximiser la migration du bore (**Paragraphe 3.2.2.3.2**). Comme défini à la **figure 3.15**, le traitement par revêtement réactif partiel correspond au revêtement de la partie conique de l'insert alors que le revêtement réactif standard se fait sur toute la surface extérieure de l'insert, sauf sur la surface d'imbibition.

Les cartographies de dureté effectuées sur les échantillons traités par revêtement réactif (**Figure 3.30(a)**) et revêtement réactif partiel (**Figure 3.30(c)**) montrent des gradients de dureté proches dans la zone conique et différents dans la partie cylindrique de l'insert.

Les profils de dureté sur l'axe $r = 7$ mm, soit pour des hauteurs inférieures à 13 mm, montrent des gradients différents (**Figure 3.30(d)**) contrairement à ceux observés sur l'axe de révolution ($r = 0$ mm). En effet, pour des hauteurs supérieures à 13 mm, les mesures de dureté se situent dans une zone où les inserts sont revêtus à l'identique. Dans le cas du revêtement réactif partiel, le gradient de dureté peut être séparé en 3 zones. La première (Z1A) pour des hauteurs supérieures à 13 mm, présente des duretés comparables à celles mesurées sur l'insert traité par revêtement réactif. Ensuite, est observée une zone de diffusion (Z1B) entre 7 et 13 mm présentant un gradient de dureté prononcé d'environ 100 HV sur 6 mm. Enfin, une dernière zone (Z0) à dureté constante est observable de 0 à 5 mm. Elle correspond à la zone sans diffusion de bore. En revanche, dans le cas du revêtement réactif, la dureté décroît progressivement le long de la paroi ($r = 7$ mm) jusqu'au bas de l'insert présentant alors un gradient de dureté de 100 HV sur 13 mm (Z0 et Z1B ne font alors qu'une zone). Ce dernier gradient est attribué à un dépôt non homogène du bore sur la surface cylindrique, les zones les moins dures correspondant aux zones où le dépôt initial de BN était le moins dense.

Pour la nuance P16 et la géométrie considérées, la déposition ou non d'un revêtement sur la partie cylindrique n'a pas d'influence sur le gradient de dureté sur l'axe de révolution. Ce résultat est généralisable sur un rayon d'environ 2 mm autour de cet axe. Compte tenu des résultats du **Paragraphe 3.2.2.3.2**, ce résultat peut être étendu à la nuance P8.

3.2.2.3.2 Effet du temps et de la température de traitement

Pour des temps courts passés à l'état liquide, inférieurs à 10 min, l'amplitude des gradients de dureté obtenus pour des traitements de revêtement réactif à 1365 °C et 1400 °C sont similaires, soit environ 150 HV sur 5 mm (**Figure 3.31**). Il est à noter que pour ces deux traitements, le temps passé à l'état liquide n'est pas identique. Pour le traitement à 1365 °C avec un temps de palier isotherme de 10 minutes, le temps passé à l'état liquide est d'environ 11 minutes contre 8 minutes pour le traitement anisotherme à 1400 °C sans temps de palier. Fort logiquement, la vitesse de diffusion est plus rapide à haute température. Dans le cas présent, la formation du gradient de dureté est davantage imputé à la diffusion du bore qu'à la migration de liquide. Pour le traitement à 1400 °C, elle est de l'ordre de $9 \mu\text{ms}^{-1}$, contre $7,5 \mu\text{ms}^{-1}$ pour le traitement à 1365 °C.

Pour des longs temps de maintien, 40 minutes, les gradients de dureté sont différents selon la température de traitement (**Figure 3.31**). Une diminution de la dureté maximale d'environ 50 HV est observée lors du passage d'un traitement à 1365 °C à un traitement à 1400 °C. La profondeur de diffusion semble cependant légèrement plus grande dans le cas du traitement à 1400 °C. L'amplitude de dureté est d'environ 225 HV sur 10 mm dans le cas du traitement à 1365 °C contre un gradient d'environ 175 HV sur 10 mm dans le cas du traitement à 1400 °C.

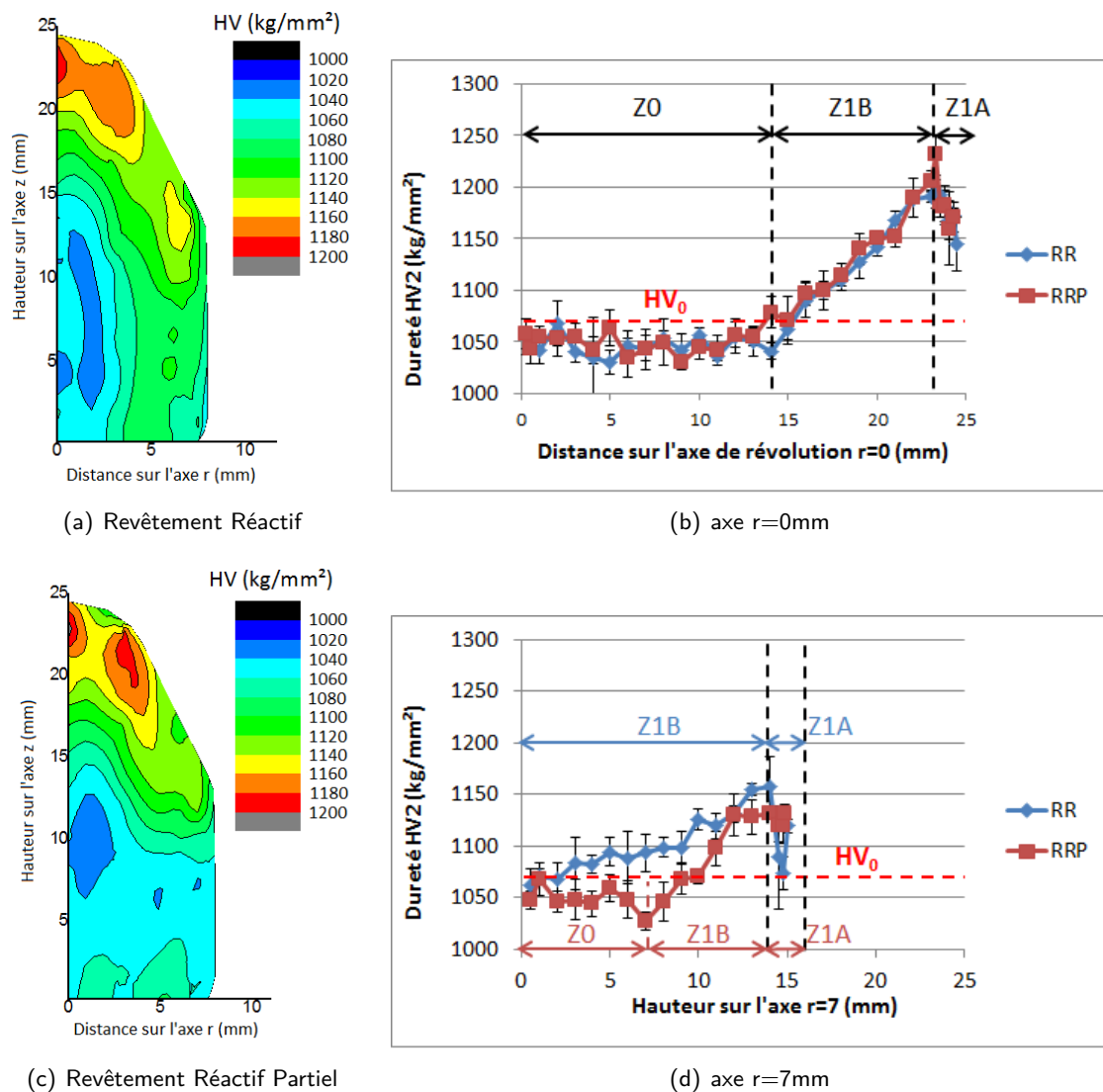


FIGURE 3.30 – Cartographies de dureté dans des inserts P16, (a) traités par revêtement réactif anisotherme à 1400°C avec un temps de palier de 40 min (soit un temps équivalent passé à l'état liquide de 47 min) pour un dépôt surfacique de BN supérieur à $40\ \mu\text{gmm}^{-2}$ (c) traités par revêtement réactif partiel anisotherme à 1400°C avec un temps de palier de 40 min (soit un temps équivalent passé à l'état liquide de 47 min) pour un dépôt surfacique de BN supérieur à $40\ \mu\text{gmm}^{-2}$ et gradients de dureté associés sur les axes $r = 0\text{ mm}$ (b) et $r = 7\text{ mm}$ (d)

Lors des temps courts passés à l'état liquide, la diffusion du bore et sa réaction avec le Co et le W dissous doivent influencer principalement sur la diffusion du C dans le liant liquide. Aussi, pour des temps passés à l'état liquide plus longs, l'augmentation de la température devrait augmenter la diffusion du bore et sa réactivité et ainsi accroître la dureté. Cependant, il n'en n'est rien. Le gradient de dureté, plus faible malgré l'augmentation de la température, obtenu lors du traitement à 1400°C -40min pourrait s'expliquer par une quantité insuffisante de revêtement à la suite d'une plus profonde diffusion du bore. Toutefois, la profondeur affectée par l'augmentation de la dureté semble identique à celle du traitement 1365°C -40min.

3.2.2.3.3 Effet de la nuance de l'insert

La comparaison des profils de dureté sur l'axe de révolution entre un P8 et un P16 traités RRP 1400-40 montre une même amplitude de 175 HV. Par contre, cette amplitude s'étend sur une distance plus grande pour le P16 que pour le P8, respectivement 10 et 5 mm (**Figure 3.32**).

La plus grande profondeur affectée par la dureté pour la nuance P16 pourrait être liée à la plus

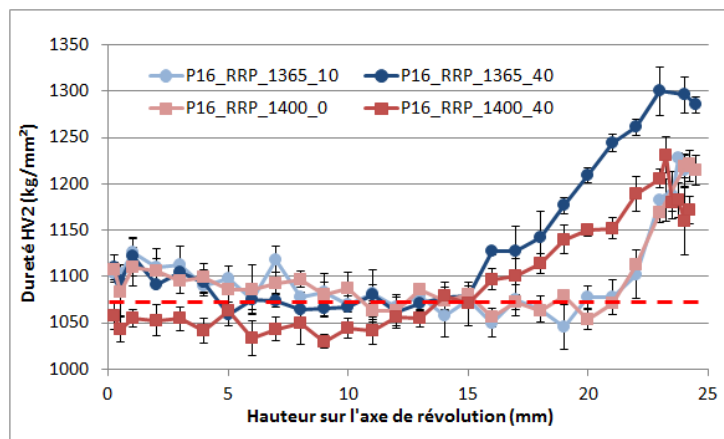


FIGURE 3.31 – Gradients de dureté sur l'axe de révolution d'inserts de grade P16 traités par revêtement réactif partiel isotherme à 1365 °C avec des temps de palier de 10 min et 40 min (correspondant au temps passé à l'état liquide) et un traitement anisotherme à 1400 °C avec des temps de palier de 0 min et 40 min (soit un temps équivalent à l'état liquide respectif d'environ 7 min et 47 min) pour un dépôt surfacique de BN supérieur à $40 \mu\text{gmm}^{-2}$

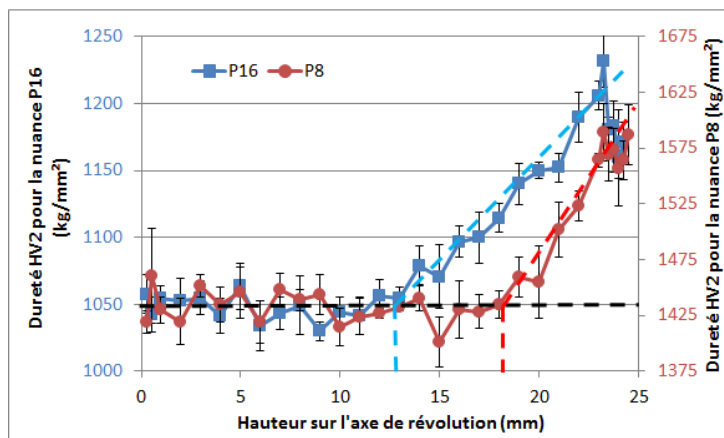


FIGURE 3.32 – Gradients de dureté sur l'axe de révolution d'inserts de grade P8 et P16 traités par revêtement réactif partiel anisotherme à 1400 °C avec un temps de palier de 40 min (soit un temps équivalent à l'état liquide d'environ 47 min) pour un dépôt surfacique de BN supérieur à $40 \mu\text{gmm}^{-2}$

grande perméabilité de cette nuance, admettant alors une diffusion du bore plus aisée. En effet, la perméabilité du milieu solide/liquide augmente avec la taille des grains de WC et la fraction volumique de liquide. Cela se traduit par une profondeur de durcissement deux fois moins grande pour le P8 que pour le P16 avec respectivement 6 mm et 12 mm. Cette variation est du même ordre de grandeur que celle du libre parcours moyen vrai entre les nuances P8 et P16, dont les valeurs respectives sont 0,39 et 1,12 μm .

3.2.2.4 Imbibition

3.2.2.4.1 Durée du traitement isotherme jusqu'à homogénéisation

Afin d'étudier l'effet du traitement isotherme sur l'imbibition, un matériau d'apport Co55 de 6 g a été sélectionné. Le matériau à graduer est de nuance P8, et a été sélectionné parmi l'ensemble des nuances en raison de sa faible teneur en Co et de la faible taille de ses grains de WC. En effet, la nuance P8 est propice au bon contrôle du phénomène d'imbibition.

Le traitement isotherme étant effectué à 1365 °C, soit 5 ° en dessous de solidus du Co55 (**Table 3.1**),

l'imbibition ne commence donc pas théoriquement avant le début du palier de maintien en température. D'après les ATD, le solidus du matériau d'apport est à 1370 °C, soit une température légèrement plus élevée que celle du matériau à graduer ($T_s = 1357$ °C). Aussi, le liquide formé dans le WC-Co à graduer, à l'interface avec le matériau d'apport, a pu déclencher la formation prématurée de liquide dans le matériau d'apport et ainsi permettre la migration du liquide à 1365 °C pour un temps de palier nul. Ceci se traduit par un gradient de dureté d'environ 250 HV sur 20 mm dans ces conditions de traitement. Cependant, compte tenu de la faible teneur en liquide à cette température de traitement sans temps de palier, on peut considérer l'imbibition comme "faible". Une preuve de la faible quantité de liquide disponible à 1365 °C sans temps de palier est la non modification de la forme du cru. En effet, le cru Co55 traité thermiquement dans ces conditions, subi un retrait dû au frittage mais conserve sa forme initiale, contrairement au cru traité à 1365 ° avec un temps de palier de quelques minutes, ce dernier prenant alors une forme de goutte, preuve de son passage à l'état liquide (**Figure 3.33**).

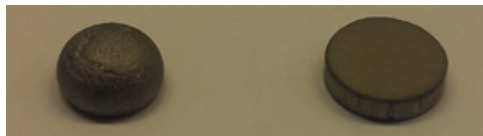


FIGURE 3.33 – Cru de composition Co55 après un temps de maintien de plusieurs à 1365 °C (à gauche) et sans temps de maintien à 1365 °C (à droite)

Un temps de palier de 5 minutes à 1365 °C permet une plus grande absorption du matériau d'apport. Ceci se traduit par une augmentation de l'amplitude du gradient, environ 425 HV sur 25 mm (**Figure 3.34**).

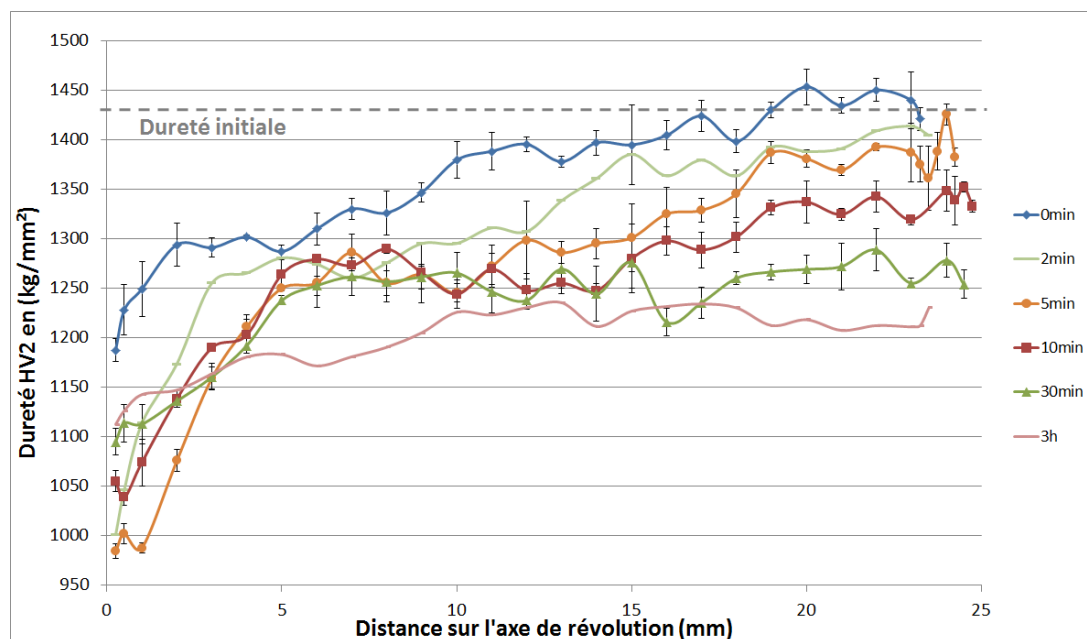


FIGURE 3.34 – Profils de dureté le long de l'axe de révolution de l'insert P8 obtenus après traitement d'imbibition à 1365 °C et un matériau d'apport Co55-6g pour différents temps de maintien de 0 min à 3 h. Des profils pour des temps intermédiaires sont disponibles en **Annexe 5.9**

Nous pouvons également noter une forte diminution de la dureté moyenne de l'insert jusqu'à $t = 5$ min (**Figure 3.35**). Cette forte diminution de la dureté se traduit par la diminution continue et importante de l'aire sous la courbe de dureté en fonction de la distance sur l'axe de révolution, indiquant que le matériau d'apport disponible pour la migration n'est pas totalement épuisé (**Figure 3.34**). En effet, jusqu'à 5 min de temps passé à l'état liquide, le bas du WC-Co s'enrichit en Co.

Pour des temps de maintien supérieurs à 5 minutes, l'amplitude du gradient de dureté (**Figure**

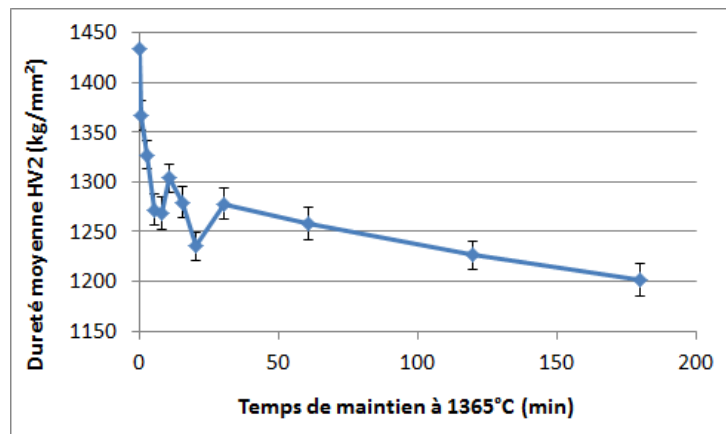


FIGURE 3.35 – Dureté moyenne de l'insert P8 après imbibition obtenue par intégration de la dureté sur la hauteur de 24 mm en fonction du temps de maintien

3.34) et la dureté moyenne (Figure 3.35) diminuent lentement, traduisant un phénomène d'homogénéisation. Ce phénomène est provoqué par l'épuisement du liquide disponible dans le matériau d'apport. Le bas de l'insert imbibé devient alors à son tour matériau d'apport pour le reste de la pièce (Figure 3.36).

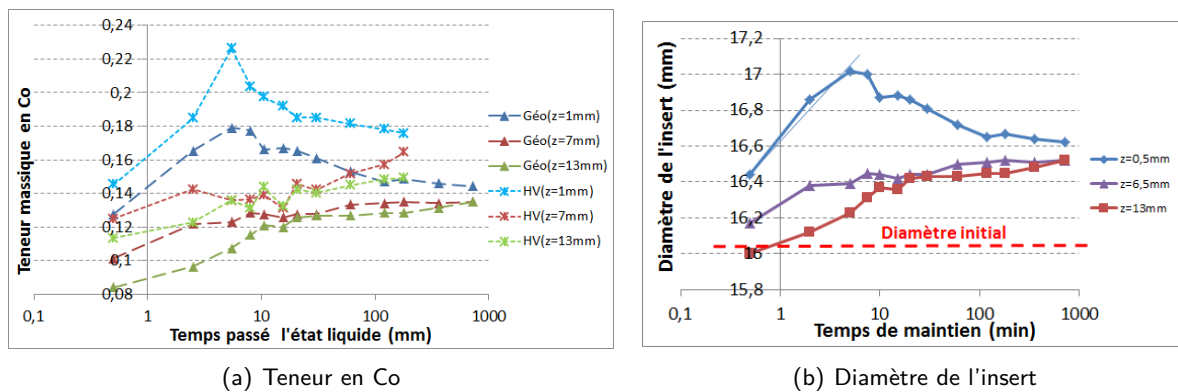


FIGURE 3.36 – (a) Évolution de la teneur massique en Co mesurée indirectement par dureté sur l'axe de révolution et dans la partie cylindrique de l'insert P8 et de la teneur massique de Co moyenne par tranche diamétrale à partir de la méthode géométrique en fonction du temps, (b) Évolution du diamètre en fonction du temps pour des inserts P8 traités par imbibition à 1365 °C avec un matériau d'apport Co55 de 6g

L'homogénéisation de la phase liante se fait alors par des échanges entre les zones les plus riches et les plus pauvres en phase liante. Une augmentation de la dureté minimale, en bas de l'insert, et une diminution de la dureté maximale, en haut de l'insert, sont alors observées simultanément.

La figure 3.35 montre clairement deux cinétiques différentes, l'une très rapide liée au phénomène d'imbibition et concernant des temps courts de maintien à l'état liquide (<5 min) et l'autre beaucoup plus lente liée au phénomène d'homogénéisation nécessitant des temps longs (>3 h) pour atteindre l'équilibre (insert de composition homogène).

Ces deux cinétiques de migration peuvent en grande partie être expliquées à partir des différentes théories expliquant la migration de la phase liante. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.3.1.1 la force motrice de l'imbibition est la réduction des énergies interfaciales pour un système régi par l'inégalité suivante $\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$. D'après Delannay et Colin, le mécanisme physique à l'origine de la force motrice de la migration du liquide est le changement de la forme des grains de WC afin de minimiser l'énergie interfaciale du système solide/liquide. Ce mécanisme est mis à mal par Lisovsky et plus récemment par Fan, qui évoquent plutôt une reconstruction du squelette de WC (rotation

des grains) lors de l'imbibition et qui a l'avantage d'être un phénomène bien plus rapide que le changement de forme des grains de WC. La réorientation locale des grains de WC diminue alors l'aire des interfaces solide/solide et accroît celle des interfaces solide/liquide. Ainsi, le mécanisme décrit par Lisovsky permet d'expliquer aisément la première phase de la migration (<5 min) alors que le modèle de Delannay et Colin correspondrait par sa cinétique la phase d'homogénéisation. Concernant la phase d'homogénéisation, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une migration à courte distance entre les zones riches en liquide et les zones plus pauvres.

La diminution de la dureté moyenne de l'insert observée aux temps longs (pour lesquels le matériau d'apport est épuisé) pourrait être liée à un grossissement des grains de WC par mûrissement d'Ostwald. Cependant, l'analyse de la distribution de la taille des grains ne montre pas d'évolution significative pour des temps de maintien allant jusqu'à 3 heures (**Figure 3.37**).

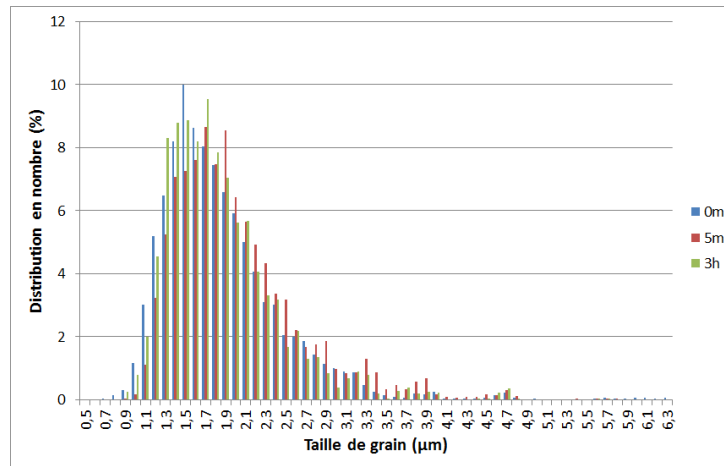


FIGURE 3.37 – Comparaison de la distribution de la taille des grains de WC après un maintien de l'insert P8 à 1365 °C durant 0 minute, 5 minutes et 3 heures

La résolution de la mesure de la taille de grain par analyse d'images est toutefois insuffisante pour conclure sur ce point. En effet, la détermination des joints de grains se faisant par contraste chimique (présence de phase cobalt entre les différents grains de WC), la détection des joints de grains est très fortement dépendante de la teneur en Co. Différentes mesures mettent en évidence ce phénomène, les zones les plus pauvres en Co présentant une taille de grain mesurée plus importante pour un même échantillon. Compte tenu des cinétiques très lentes du grossissement des grains par mûrissement d'Ostwald, cette variation peut passer inaperçue. Une diminution de la dureté est mesurée également mesurée dans le cas d'inserts non imbibés mais ayant subi un traitement thermique à 1365 °C pendant un temps variant de 0 min à 12 h (**Figure 3.38(b)**).

Cette diminution de la dureté ainsi mesurée dans l'insert non imbibé est bien plus lente que celle observée dans les échantillons imbibés (**Figure 3.38(b)**). D'après l'équation 1.34 (loi de Hall-Petch), la dureté est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des grains. Si maintenant on exprime le grossissement des grains par la relation suivante :

$$d^2 - d_0^2 = k(T, X_c, X_{Co}).t \quad (3.13)$$

Alors, l'évolution de la dureté peut alors s'exprimer comme suit :

$$\frac{1}{HV^4} = k.t + cte \quad (3.14)$$

la constante k permettant d'évaluer la vitesse de grossissement des grains de WC d'un carbure cémenté à teneur en Co constante. La **figure 3.38(b)** montre une augmentation d'un facteur 15 de ce coefficient dans le cas de l'homogénéisation d'un insert P8 imbibé en comparaison avec un insert brut. L'augmentation de la vitesse de grossissement de grain pourrait être un effet de bord lié au mécanisme d'homogénéisation.

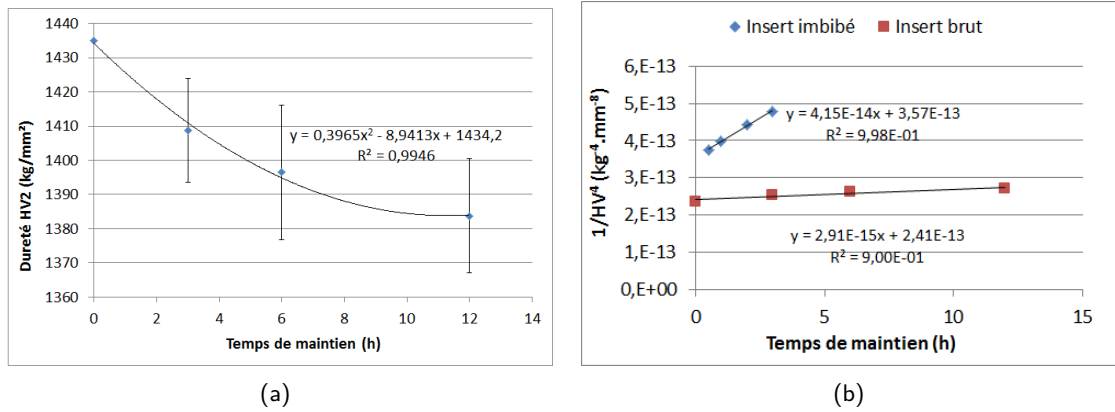


FIGURE 3.38 – Évolution de la dureté moyenne sur l'axe de révolution d'un insert P8 brut (non imbibé) en fonction du temps de maintien à 1365 °C (a) et Comparaison de l'évolution de $1/HV^4$ où HV représente la dureté moyenne sur l'axe de révolution des inserts bruts et gradués par imbibition (b)

Il faut cependant avoir à l'esprit que le grossissement des grains de WC n'est pas la seule cause possible de la diminution de la dureté. En effet, le changement de forme des grains de WC pour minimiser l'énergie du système, tel que décrit par Delannay et Colin, a pour conséquence une diminution de la surface de contact WC/WC, la remplaçant par une surface WC/Co. Ceci correspond à une diminution de la contiguïté tel que définie par Lee et Gurland (**Equation 1.13**) [Lee and Gurland, 1978]. D'après le modèle de dureté de Lee et Gurland repris par Shaw (**Equation 1.37**), qui relie la dureté et la contiguïté, une diminution de cette dernière entraîne une baisse de la dureté.

L'enrichissement en Co par la technique d'imbibition ayant lieu dans des pièces denses, il se traduit par un gonflement de la pièce. Ce gonflement peut ensuite être relié à l'enrichissement moyen en Co sur une tranche diamétrale du matériau. La teneur finale en Co, X_f , de la pièce est donnée par la relation :

$$X_f = \frac{\rho_{Co}}{\rho_{WC} - \rho_{Co}} \times \left[\frac{\rho_{WC}}{1 - \frac{1}{1 + \frac{V_0}{\Delta V}} \times (\rho_0 - \rho_{mig}) + \rho_{mig}} - 1 \right] \quad (3.15)$$

dans laquelle ρ_{Co} , ρ_{WC} et ρ_{mig} et ρ_0 sont respectivement les densités du Co, du WC, du matériau d'apport et de l'insert initial. V_0 et ΔV représentent le volume initial de la tranche et la variation de volume.

Ces mesures nous donnent des tendances similaires à celles obtenues par analyse d'images. Cependant, cette méthode sous-estime la teneur en Co sur l'axe de révolution, les valeurs obtenues peuvent être jusqu'à 5 points inférieures à celles obtenues par analyse d'images (**Figure 3.36(a)**). Cette différence est très marquée pour des temps très courts, i.e. inférieurs à 5 minutes, puis diminue aux alentours de 2 points pour les temps longs.

Cette adéquation entre ces deux méthodes peut se visualiser lors du tracé de la fraction volumique de Co obtenue par la méthode de dureté en fonction de la fraction massique de Co obtenue par la méthode géométrique (**Figure 3.39**). En effet, la droite d'équation $y = x + 0,02$ se superpose avec les points mesurés, montrant qu'entre ces deux méthodes il y a essentiellement un décalage. Cette observation est uniquement valable pour des teneurs en cobalt obtenues par micro-indentations sur l'axe de révolution d'un insert P8, gradué par imbibition à l'aide d'un matériau d'apport de diamètre 20 mm, dont la teneur massique finale en Co varie entre 10 et 25%. En effet, la géométrie de l'insert et du matériau d'apport ont une grande influence sur la précision de la méthode géométrique qui mesure une teneur moyenne en Co pour une tranche d'insert. Dans le cas présent, les géométries choisies permettent d'obtenir un front de migration plan par rapport à la surface d'imbibition, ce qui a pour effet de limiter l'erreur de mesure sur la teneur en Co sur l'axe de révolution (**Figure 3.40**).

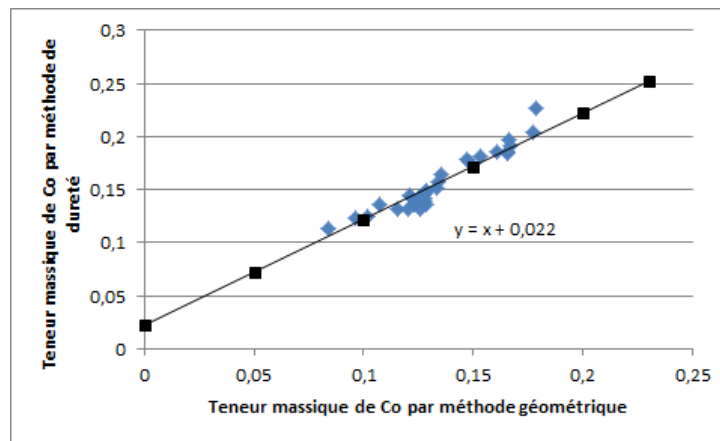


FIGURE 3.39 – Fraction volumique de Co obtenue par la méthode de dureté en fonction de la fraction massique de Co obtenue par la méthode géométrique

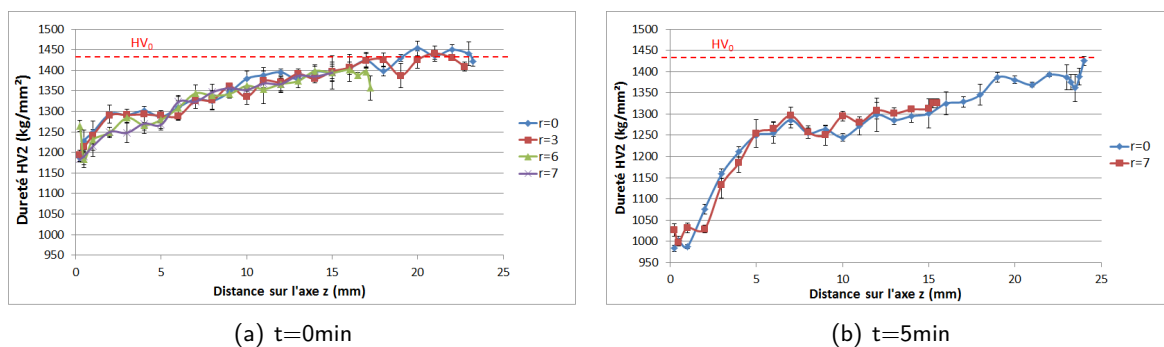


FIGURE 3.40 – Évolution de la dureté après traitement d'imbibition isotherme selon l'axe z à une distance r de l'axe de révolution pour un temps de palier à 1365 °C de 0 min (a) et de 5 min (b)

La mesure du gonflement de la partie inférieure de l'insert nous permet d'observer le phénomène d'épuisement du matériau d'apport (**Figure 3.36(b)**). Pour des temps inférieurs à 5 minutes, le gonflement de cette zone indique un enrichissement en Co en provenance du matériau d'apport. Pour des temps supérieurs la variation du diamètre du bas de l'insert décroît avec le temps passé à l'état liquide, indiquant que cette zone devient une source de Co, après que le matériau d'apport se soit épuisé. Une cassure dans la courbe est observable pour des temps supérieurs à 2 h correspond à un épuisement de la phase liante dans la zone observée en bas de l'insert ($z = 0,5 \text{ mm}$) à la suite du phénomène d'homogénéisation.

L'observation des résidus du matériau d'apport Co55 pour les différents temps de maintien illustre parfaitement ce propos (**Figure 3.41**). En effet, nous pouvons voir qu'une fraction de phase liante y est toujours présente même après 3 h de maintien. Dans ce cas, l'épuisement en matériau d'apport est atteint lorsque sa fraction en Co dans le matériau d'apport est égale à celle du bas de la pièce à graduer. Ainsi, le matériau d'apport considéré ici étant hyper-eutectique de composition Co55, même pour des temps très longs un résidu existe.

Les profils de variation de la pression de migration au cours du temps passé à l'état liquide sur l'axe de révolution, calculés à partir de l'équation 2.30, confirment les observations faites à partir des mesures du diamètre de l'insert P8 imbibé (**Figure 3.42**). En effet, la variation de pression de migration entre les temps $t = 0 \text{ min}$ et $t = 5 \text{ min}$ est négative sur tout l'axe de révolution indiquant ainsi un enrichissement en phase liante sur la totalité de la hauteur de l'insert. La très forte variation de la pression de migration sur les 5 premiers millimètres indique un enrichissement en liquide très rapide et important du bas de l'insert. La variation de pression de migration entre un temps de maintien de 5 et 10 min indique une diminution de la teneur en phase liante pour

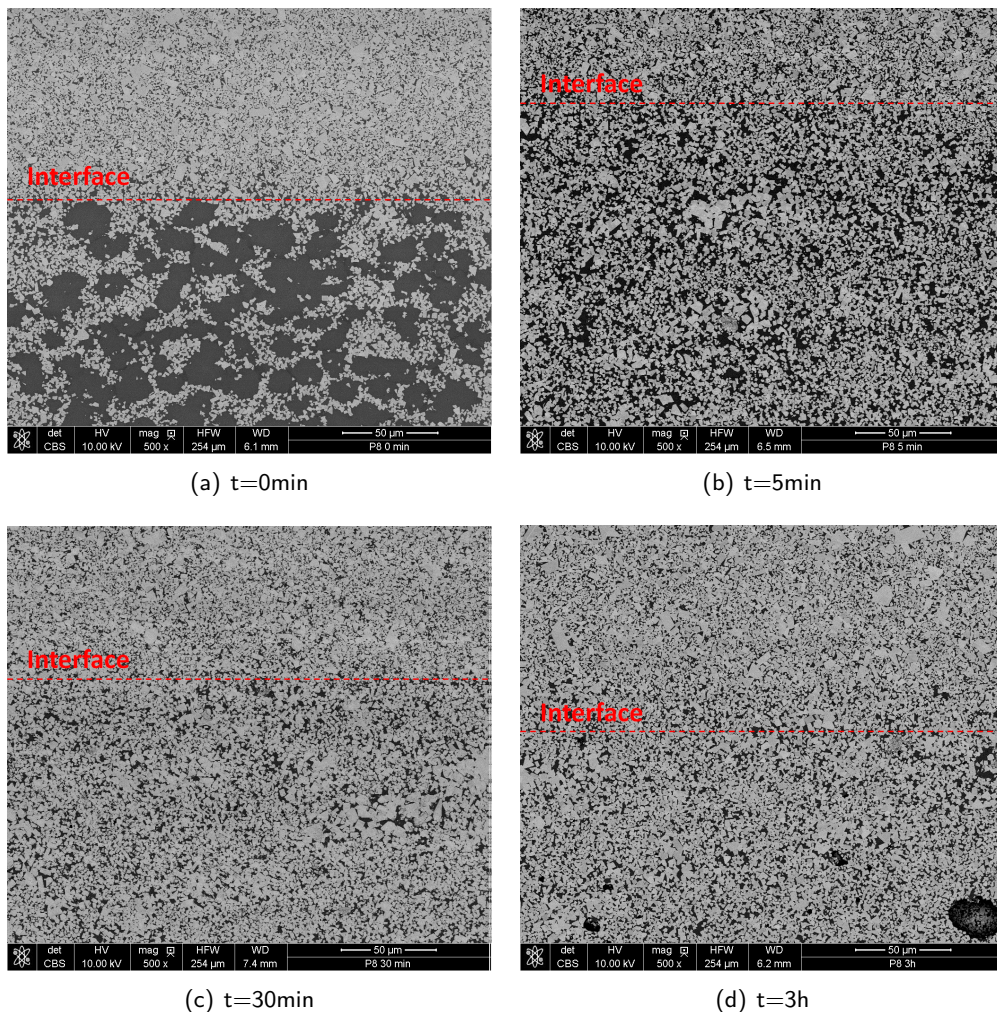


FIGURE 3.41 – Micrographie BSE des résidus d'un matériau d'apport Co55 restant après imbibition à 1365°C pour des temps de maintien allant de 0 minute à 3 heures

des hauteurs inférieures à 10 mm ($\Delta P_{mig} \geq 0$) et un enrichissement au delà ($\Delta P_{mig} < 0$). Cette observation traduit l'épuisement du matériau d'apport et son remplacement par le bas de l'insert (**Figure 3.42(a)**).

L'évolution de la pression de migration entre les temps $t = 10\text{ min}$ et $t = 20\text{ min}$ ainsi qu'entre $t = 20\text{ min}$ et $t = 30\text{ min}$ suit la même tendance mais avec des écarts de pression de migration plus faibles qui traduisent une plus faible force motrice pour l'homogénéisation de l'insert (**Figure 3.42(b)**) et ainsi une plus lente cinétique d'homogénéisation.

Enfin, pour des temps de maintien supérieurs, au delà de 60 minutes, les variations de P_{mig} sont bien moins marquées, indiquant une homogénéisation très limitée. Ceci est en accord avec les variations de diamètre dans lesquelles un plateau est observé pour des temps supérieurs à 60 minutes (**Figures 3.36(b)** et **3.42(c)**).

Une cartographie de l'évolution de la pression migration au cours du temps passé à l'état liquide permet de visualiser la force motrice de l'imbibition puis du phénomène d'homogénéisation (**Figure 3.43**). La pression de migration intrinsèque de la nuance P8, i.e. la pression de migration présente dans l'insert brut de composition homogène, est de l'ordre de 0,55 MPa. Cette cartographie montre le très rapide enrichissement en phase liante de l'insert P8 en contact avec le matériau d'apport (Co55) qui se caractérise par une forte diminution de la pression de migration dans le bas de l'insert pour des temps de maintien inférieurs à 10 minutes. Ensuite, une augmentation de la pression de migration dans la partie basse de l'insert prend place pour des temps de maintien à l'état liquide

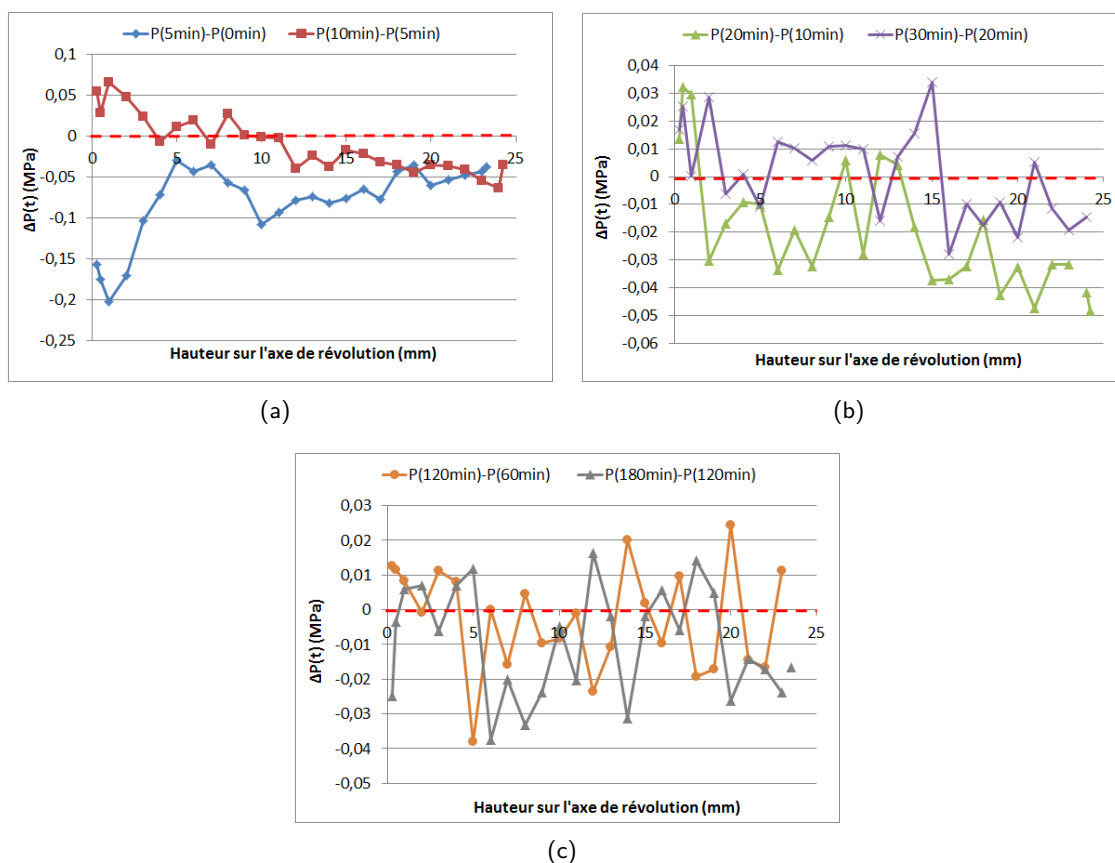


FIGURE 3.42 – Évolution de la différence de pression de migration, ΔP_{mig} , entre un temps t_1 et un temps t_2 sur l'axe de révolution pour différents temps de maintien à 1365 °C

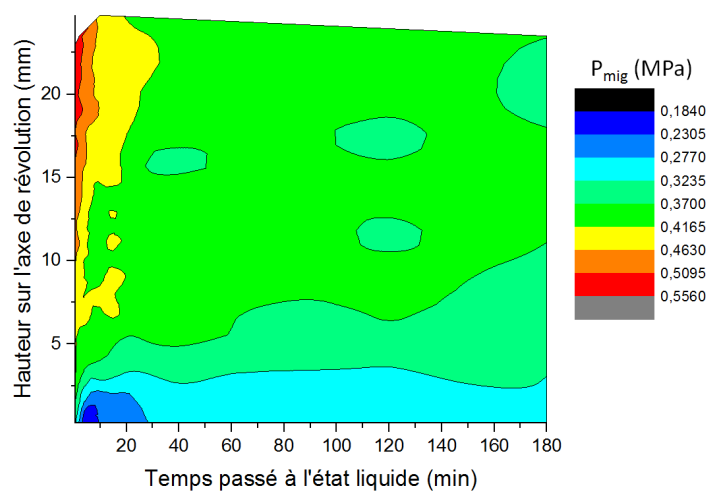


FIGURE 3.43 – Evolution de la pression de migration en fonction du temps de maintien à l'état liquide pour l'insert P8

supérieurs à 10 minutes. Dans le même temps, la pression de migration diminue dans la partie haute de l'insert, montrant ainsi le phénomène d'homogénéisation.

3.2.2.4.2 Effet des contraintes géométriques induites par un moule sur la forme de l'insert

Comme nous l'avons abordé précédemment, le procédé d'imbibition engendre un gonflement des

inserts. Afin de limiter les étapes de rectification, il est nécessaire d'adapter la géométrie de l'insert avant imbibition afin de compenser ce gonflement. Cependant, en fonction de la géométrie de la pièce à graduer, cette opération peut être délicate. Or, le phénomène d'imbibition prend place lorsque la phase liante est à l'état liquide, ce qui rend déformable l'insert à imbiber. Il est alors possible de contrôler la direction du gonflement à l'aide d'un outillage adapté, à l'image des procédés de thixoformage. La solution choisie est l'utilisation d'un moule graphite de forme cylindrique. L'enrichissement en phase liante par imbibition induit un allongement dans la hauteur de l'insert (**Figure 3.44**). Afin d'éviter une réaction entre le graphite du moule et le carbure cémenté, les bords du moule graphite peuvent être revêtus par un spray l'alumine ou de BN. L'utilisation de BN induit la formation de phases borures dans le carbure cémenté de façon analogue au procédé de revêtement réactif.

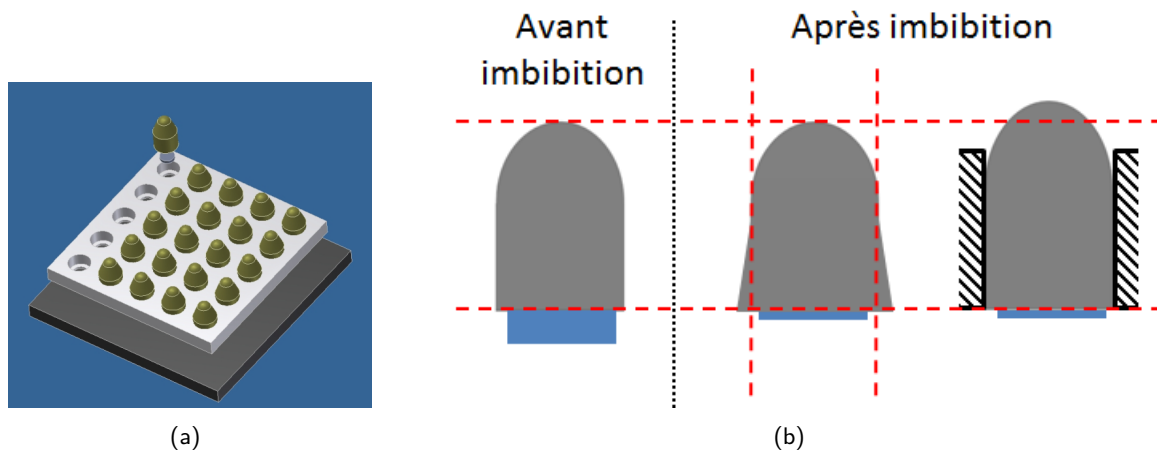


FIGURE 3.44 – (a) Schéma de l'outillage graphite utilisé, (b) Représentation schématique de l'effet du moule graphite sur la géométrie de l'insert durant l'imbibition

L'utilisation d'un tel moule n'a pas d'effet notable sur le gradient de dureté formé sur l'axe de révolution de l'insert.

Un des autres avantages de cet outillage est de permettre d'éviter tout effondrement du matériau d'apport lorsque celui-ci est très riche en liquide (cas du Co65) (**Figure 3.45**). Pour cela, il suffit de surélever l'insert à graduer, cette surélévation doit correspondre à la hauteur du matériau d'apport après frittage à l'état solide, de façon à créer un contact intime entre la surface supérieure du matériau d'apport et la surface inférieure de l'insert lors de l'apparition du liquide. Dans ces conditions, le matériau d'apport va rester "accrocher" à l'insert lors de son absorption par imbibition. L'imbibition est alors possible tout en évitant l'effondrement du matériau d'apport (**Figure 3.45(c)**).

3.2.3 Essais "One Step" à partir d'un insert cru

L'un des inconvénients majeurs pour l'industrialisation de l'imbibition est qu'il s'agit d'un procédé en deux, voire trois étapes distinctes. Après le frittage dense d'une nuance commerciale d'insert, ce dernier subit un traitement de gradation puis, bien souvent, un traitement de parachèvement (rectification à la meule diamantée). En effet, le traitement de gradation par imbibition entraîne un gonflement radial et axial de l'insert. Si ce changement dimensionnel n'est pas pris en compte en amont, il convient de procéder à une rectification coûteuse. Ce procédé en plusieurs étapes engendre donc un surcoût non négligeable par rapport à un procédé de gradation en une étape.

3.2.3.1 Cycle thermique

Afin de rendre le procédé moins onéreux, l'objectif est de réaliser le frittage et l'imbibition en une opération. Pour cela, l'insert à l'état cru est placé sur un matériau d'apport également à l'état de

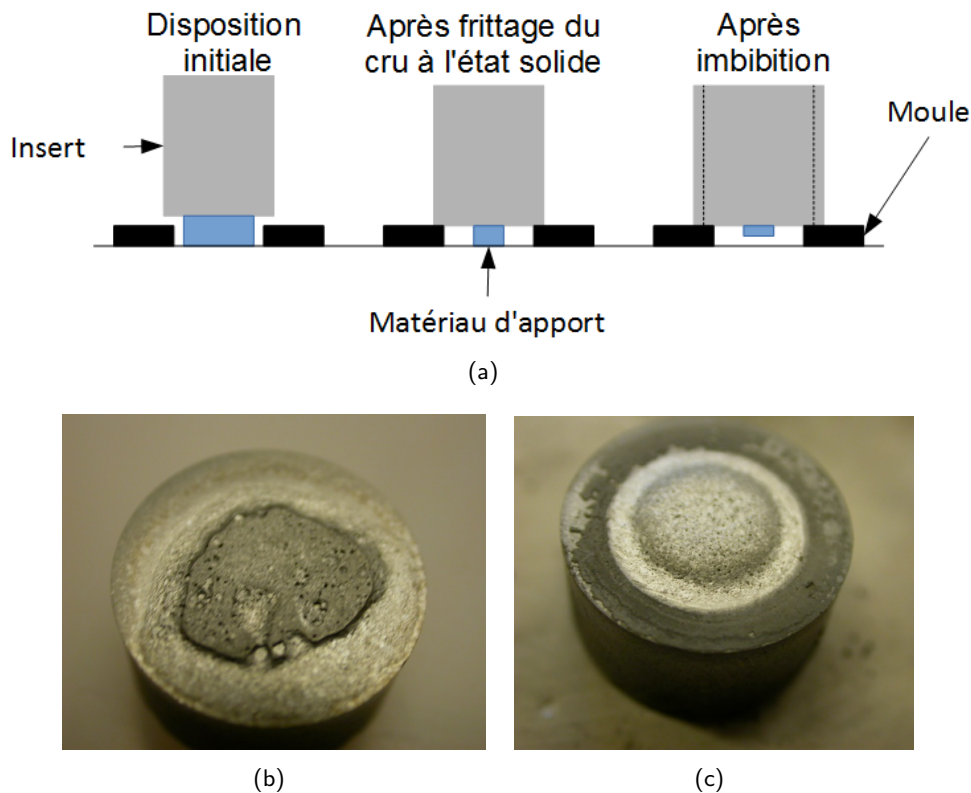


FIGURE 3.45 – (a) Schéma de l'imbibition avec une surélévation de l'insert, (b) Photographie du matériau d'apport après imbibition sans moule et (c) Photographie du matériau d'apport après imbibition avec moule

cru. L'assemblage est ensuite soumis à un cycle thermique composé d'un palier de déparaffinage, d'un frittage à l'état solide puis d'un frittage à l'état liquide avec ou sans imbibition (**Figure 3.46**).

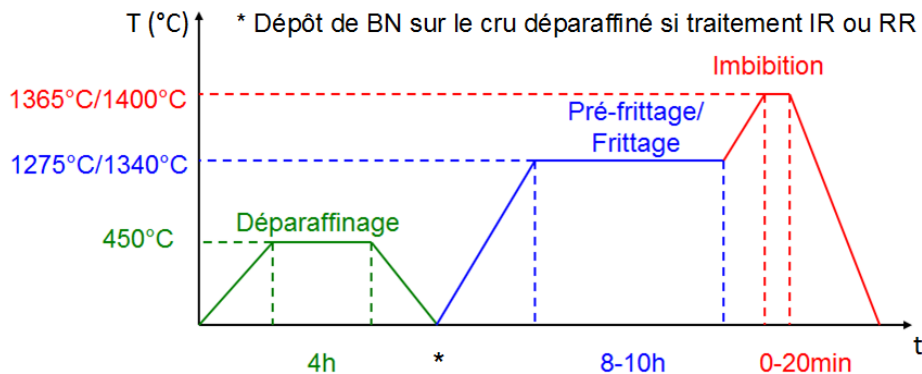


FIGURE 3.46 – Cycle thermique typique pour la gradation "one step"

Le cycle de déparaffinage est fixé à une durée de 4 h à 450 °C. La difficulté principale concerne le choix du cycle de frittage de l'insert tout en empêchant son imbibition d'avoir lieu afin que l'insert atteigne une densité maximale avant imbibition. Pour cela, la température de traitement de densification de l'insert doit de façon préférentielle être supérieure au liquidus de l'insert mais inférieure à celle du matériau d'apport. Un autre élément à prendre en compte est la taille du matériau d'apport. En effet, lorsque la phase liante de l'insert est à l'état liquide, ce dernier est facilement déformable, il peut donc facilement "fluer". Ce "fluage" a pour effet de provoquer la déformation limitée de la pièce ainsi qu'une densification localisée (**Figure 3.47**).

L'observation du cru après ce traitement "One Step" à 1340 °C nous permet de confirmer la faible imbibition dans ce cas. En effet, après ce traitement le matériau d'apport ne semble pas avoir été

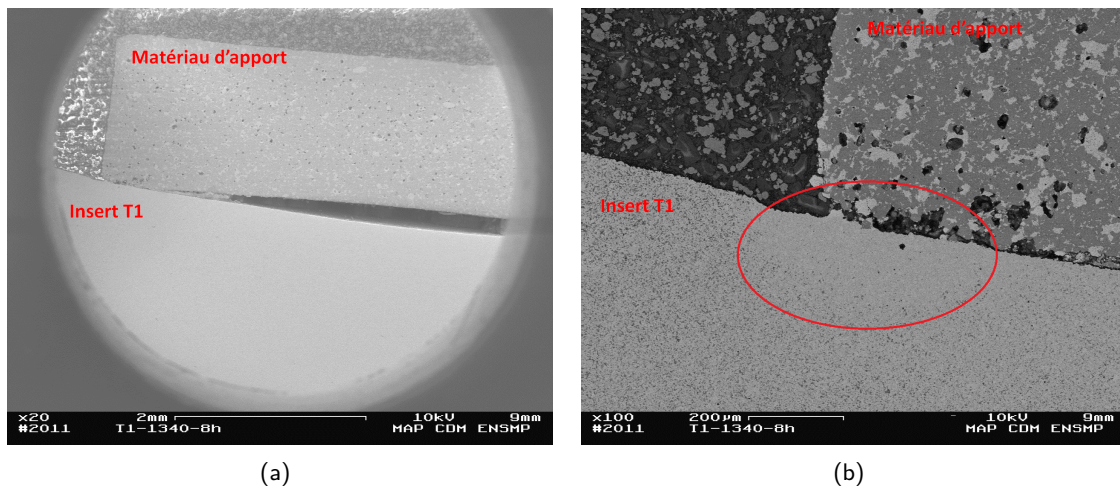


FIGURE 3.47 – (a) Micrographie MEB d'un fluage localisé d'un insert de nuance T1 posé sur un cru de Co65 après frittage à 1340 °C pendant 8 h, (b) Agrandissement de la zone de contact insert/matériau d'apport montrant un frittage de l'insert amélioré

absorbé par l'insert.

Les mesures de densité relative effectuées sur les inserts pré-frittés à 1340 °C pendant 8h montrent une densité relative de 99%, ce qui semble suffisant pour passer à l'étape d'imbibition (**Figure 3.48(a)**).

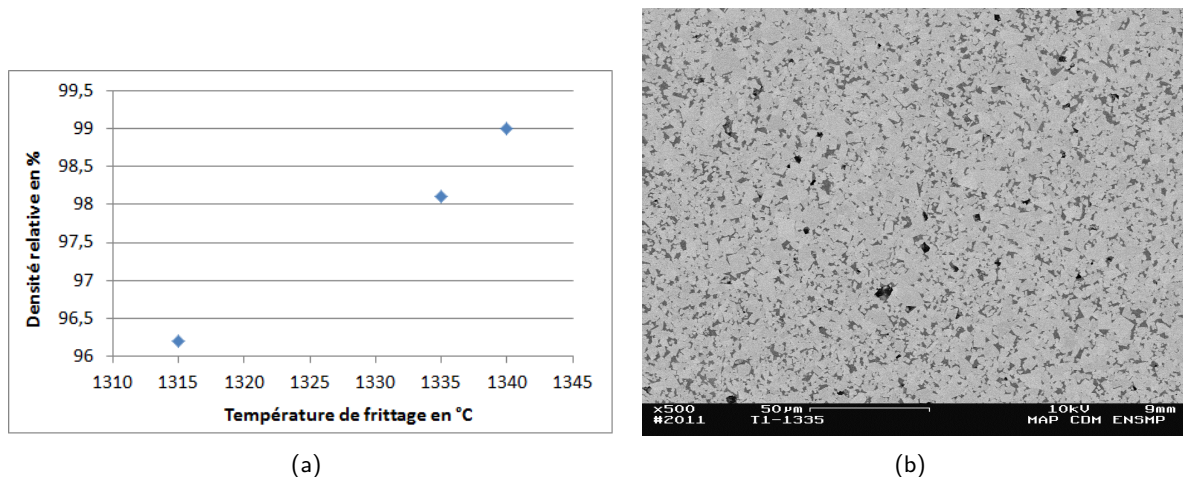


FIGURE 3.48 – (a) Évolution de la densité relative de l'insert en fonction de la température de pré-frittage à l'état solide pour un temps de palier de 8 heures, (b) Microstructure d'un insert T1 après l'étape de pré-frittage à 1335 °C pour un temps de palier de 8 heures

Il est à noter que la porosité est généralement plus importante dans la partie haute que dans la partie basse de l'insert. Cette différence est sans doute provoquée par le poids de l'insert sur lui même.

Dans le cas où un dépôt de revêtement réactif, BN, est effectué sur l'insert à l'état de cru, l'étape de pré-frittage peut engendrer une fissuration de la partie cylindrique de l'insert (**Figure 3.49(a)**).

Le BN est déposé après l'étape de déparaffinage alors que la porosité de l'insert est encore importante. La fissuration est probablement provoquée lors du retrait engendré par le frittage et quelque peu contrecarré par le revêtement. La seconde observation est la formation de la phase WCoB pour des traitements de pré-frittage à 1315 °C pendant 8h (**Figure 3.49(b)**). Ceci indique une diffusion du bore dans l'insert à l'état solide et en particulier dans sa phase liante. Lors de sa diffusion à l'état solide, le bore induit une diminution de la température de solidus de la phase liante, cette diminution de température peut atteindre 100 à 150 °C. La phase liante à la surface de l'insert passe alors

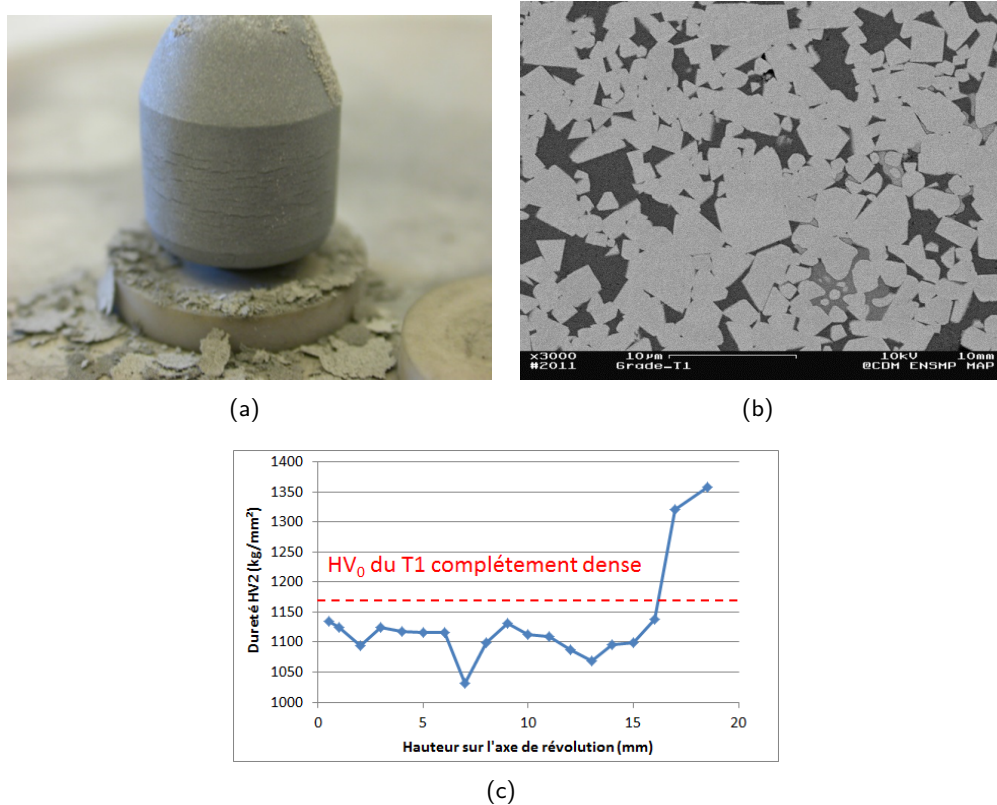


FIGURE 3.49 – (a) Formation de fissures après cycle thermique sur la partie cylindrique de l'insert T1 revêtu de BN à l'issus d'un pré-frittage à 1315 °C-8h, (b) Micrographie montrant la présence de phases WCoB et (c) Gradient de dureté sur l'axe de révolution après pré-frittage avec revêtement réactif à 1315 °C pendant 8 heures

à l'état liquide pour des températures inférieures au solidus de l'insert. Il s'ensuit un mécanisme similaire à celui du revêtement réactif (**Paragraphe 2.2.2.3**). Le durcissement par la précipitation de borure s'opère sur 2,5 mm confirmant la diffusion du bore dans la phase liquide (**Figure 3.49(c)**). En effet, si l'on considère le coefficient de diffusion du bore dans le cobalt solide tel que celui défini par Borowiecka [Borowiecka-Jamrozek and Lachowski, 2013] :

$$D = 0,436 \times e^{-\frac{0,230}{kT}} \quad (3.16)$$

avec k la constante de Boltzmann et T la température en kelvins. En prenant une loi de diffusion parabolique pour le bore dans le cobalt de type :

$$x^2 = 2Dt \quad (3.17)$$

avec x la distance de diffusion, D le coefficient de migration et t le temps de diffusion pris égal au temps passé à l'état liquide. La distance de diffusion alors calculée, de l'ordre de 0,8 mm est très inférieure à la profondeur de durcissement mesurée expérimentalement, à savoir 2,5 mm. Ceci prouve bien la diffusion du bore dans la phase liante à l'état liquide après une première diffusion dans la phase liante solide.

La présence de fissurations est peut être provoquée par l'apparition prématurée de liquide ou de borure dans des zones localisées. Ce type de fissuration n'est pas relatée par Knox, qui procède également à un frittage du carbure cémenté en contact avec du BN, à la différence que le BN n'est pas mis directement en contact avec le carbure cémenté mais à la surface du moule en sable dans lequel le carbure cémenté séjourne pendant le frittage. Knox, observe également la formation de phases borures après frittage [Knox and Pennington, 1992].

3.2.3.2 Résultats

L'ajout d'une montée à 1385 °C sans temps de palier après le traitement de pré-frittage à 1315 °C conduit à l'absorption du matériau d'apport de composition Co55, de masse 1 g et il s'ensuit logiquement un gonflement de l'insert. Le gonflement de la pièce et l'absorption liquide du matériau d'apport démontre qu'une imbibition s'opère (**Figure 3.50**).

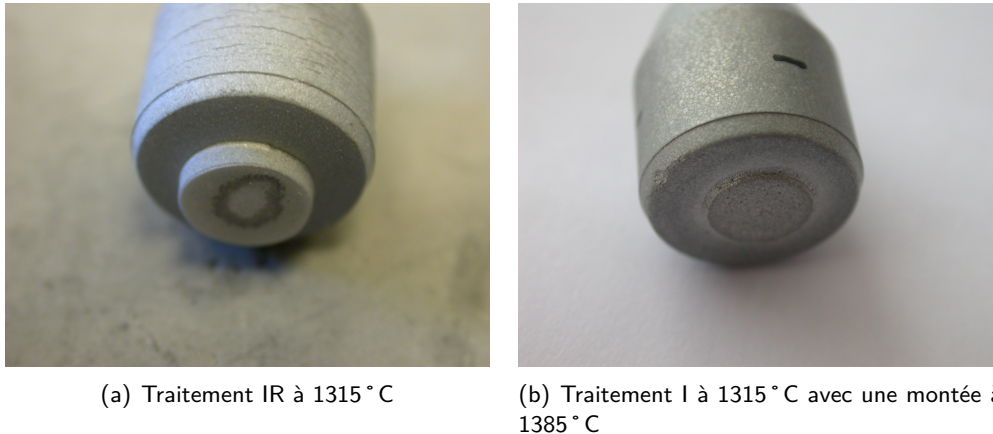


FIGURE 3.50 – Photographie du cru du matériau d'apport Co55 de masse 1 gramme après un traitement "One Step" à (a) d'imbibition réactive à 1315 °C et (b) d'imbibition à 1315 °C avec l'ajout d'une montée à 1385 °C

Un autre traitement "One Step" a été regardé avec un premier palier de frittage en phase solide à plus basse température, à savoir 1275 °C pendant 8 h, suivi d'un second palier à 1315 °C pendant 1h30. Enfin, ce cycle de densification est suivi par une montée sans temps de palier à 1385 °C. L'imbibition s'opère à cette température de 1385 °C avec un matériau d'apport Co55 de 4 g. Le matériau d'apport a un diamètre identique à celui de l'insert à cru, afin d'éviter un frittage préférentiel de l'insert dans la zone d'appui. Il reste cependant dans la zone centrale de l'insert, une zone qui n'est pas en contact avec le matériau d'apport due par la géométrie de l'insert (**Figure 3.51(b)**). Cette zone de l'insert ne sera donc pas en contact intime avec le matériau d'apport. L'imbibition ne se fait donc pas via cette surface. Le traitement appelé revêtement réactif a également été testée dans ces conditions.

A la suite de ce cycle thermique, l'insert brut montre une dureté plus importante d'environ 100 HV que les inserts commerciaux.

L'insert traité par revêtement réactif partiel montre un gradient de 200 HV sur environ 5 mm. La dureté sur le reste de l'insert est inférieure à la dureté de l'insert brut fritté avec un traitement "One Step" identique.

Enfin, le traitement "One Step" d'imbibition montre quant à lui un gradient de dureté très peu marqué. Un gradient d'environ 75 à 100 HV sur 5 à 10 mm est observable dans le bas de l'insert (**Figures 3.51(d) et 3.51(e)**). La diminution de la dureté moyenne entre l'échantillon brut et imbibé est d'environ 100 HV.

Dans le cas des traitements "One Step" brut et "One Step" imbibé, une diminution de la dureté est observée en haut de l'insert. Ce phénomène avait déjà été observé de façon plus marquée pour des traitements faisant intervenir des longs pré-fritrages pour des températures plus proches de l'eutectique du système WC-Co comme par exemple le traitement de pré-frittage à 1340 °C pendant 8 h pour les inserts de grade Q et de grade T1 (**Figure 3.52**).

Les observations métallographiques de ces inserts mettent en évidence une sédimentation des grains de WC vers le bas de l'insert. Cette sédimentation engendre l'enrichissement du haut de l'insert en Co (**Figure 3.52(a)**) et l'appauvrissement du bas en Co combiné à un grossissement des grains de WC lié à cet appauvrissement en liquide et au poids de l'insert(**Figure 3.52(b)**).

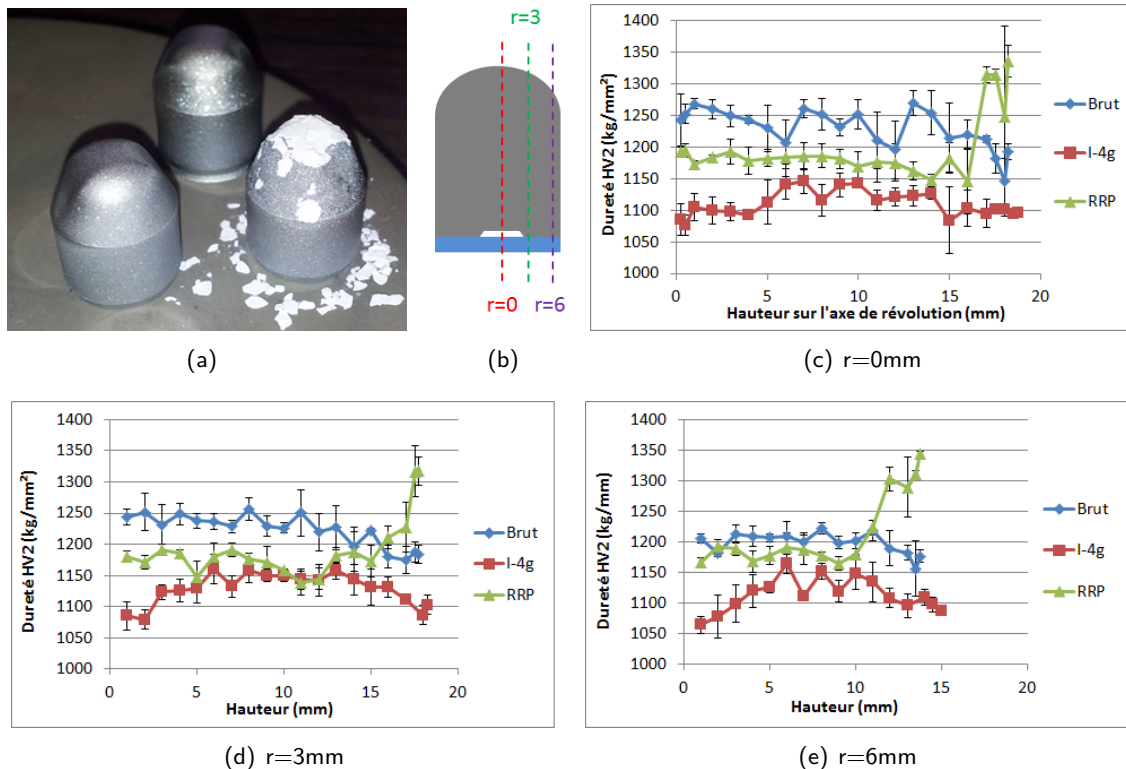


FIGURE 3.51 – (a) Inserts après traitements "One Step" avec de gauche à droite : l'insert brut, l'insert imbibé et l'insert traité par revêtement réactif partiel, (b) Schéma des inserts de type T1 avec le positionnement des profils de dureté et (c), (d) et (e) Gradients de dureté après différents traitements "One Step" de gradation sur respectivement les axes $r=0\text{mm}$, $r=3\text{mm}$ et $r=6\text{mm}$

Les faibles gradients de dureté observés avec les inserts T1 gradués par imbibition sont liés à la taille importante des grains de WC de cette nuance. En effet, la cinétique d'imbibition augmente avec la taille des grains de WC induisant une plus grande perméabilité. Cette dernière est plus élevée pour le grade T1 que dans les autres grades, la taille des grains de WC étant supérieure à $4\text{ }\mu\text{m}$ pour le T1.

3.2.4 Conclusion sur les traitements de gradation

Dans le cas du traitement de gradation par revêtement réactif, la profondeur de réaction (formation de WC-Co) augmente avec la teneur en phase liante et la taille de grain de WC de l'insert à graduer (doublement de la vitesse de diffusion entre un P8 et un P16). Le libre parcours moyen entre ces deux nuances rend parfaitement compte de ce résultat. Ce paramètre microstructural, étant une fonction de la fraction volumique de Co et de la taille de grain, est bien plus grand pour la nuance P16 que pour la P8. La profondeur de réaction est fortement dépendante du temps et de la température du traitement mais dépend également de la quantité de bore disponible.

Dans le cas du traitement de gradation par imbibition, la vitesse de migration est dépendante de la perméabilité du carbure cémenté à graduer et donc de sa fraction volumique de Co et de sa taille de grain de WC. La cinétique de gradation a montré une rapide migration du liquide par imbibition au début du traitement puis un très fort ralentissement de la migration de liquide. Ce fort ralentissement se produit après que l'épuisement en liquide du matériau d'apport ait eu lieu et que la redistribution de la phase liante dans le bas de l'insert débute. Ce épuisement correspond au moment où le matériau d'apport et le bas du carbure cémenté ont une composition proche. L'imbibition a pour force motrice la minimisation d'énergie interfaciale du système solide-liquide. Afin d'y parvenir les grains de WC sont séparés par la phase liante liquide conduisant à la formation d'interface solide/liquide aux dépens des joints de grains solide/solide. Plusieurs phénomènes différents peuvent

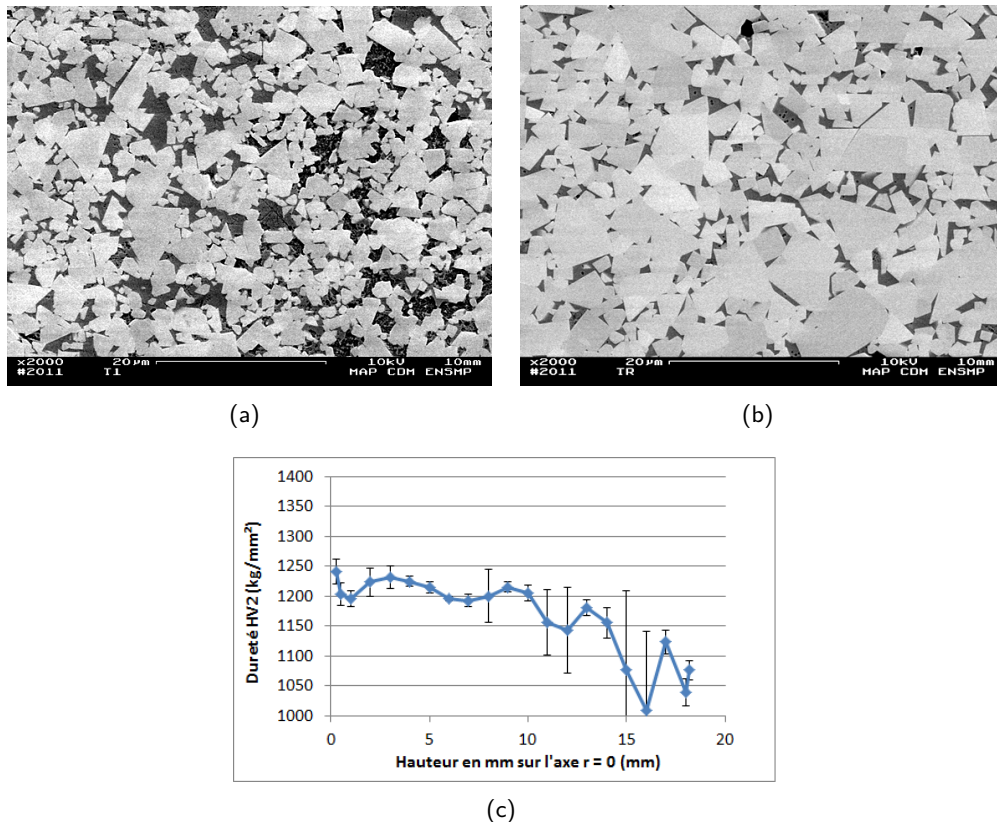


FIGURE 3.52 – (a) Micrographie du haut de l'insert, (b) Micrographie du bas de l'insert et (c) Gradient de dureté sur l'axe de révolution de l'insert T1 après un pré-frittage à 1340 °C/8h puis imbibition à 1365 °C/20minutes à partir d'un matériau d'apport Co55 de 2 g

être à l'origine de cette migration de liquide entre les grains solides. Le premier d'entre eux est la reconstruction du squelette de WC qui est un phénomène rapide. Les deux autres, beaucoup plus lents, s'accompagnent probablement d'un grossissement de grains et/ou un changement de forme des grains de WC traduisant l'homogénéisation.

Les essais "One-Step" ont montré la possibilité de graduer des échantillons non-denses (crus) que ce soit par imbibition, revêtement réactif ou imbibition réactive.

3.3 Évaluation des contraintes résiduelles

Les carbures cémentés étant des matériaux composites céramique-métal, leur élaboration peut engendrer des contraintes résiduelles. En effet, les carbures WC et la matrice métallique base Co possède des coefficients de dilatation très différents (**Paragraphe 1.2.4.4**). Ces contraintes peuvent être bénéfiques si elles permettent une mise en compression des carbures. Ceci est généralement le cas à l'issue du frittage en phase liquide. Ces contraintes microscopiques prennent place dans tout l'insert et s'équilibrent entre les phases métalliques et céramiques. A la suite du frittage, les contraintes résiduelles sont de compression dans la phase céramique et de traction dans la phase métallique.

L'élaboration du gradient de dureté implique un traitement thermique. Ce traitement est en mesure d'engendrer une modification des contraintes résiduelles. Il convient donc de caractériser ces contraintes résiduelles après les traitements de gradation.

L'évaluation des contraintes résiduelles dans les carbures cémentés peut être réalisée soit à l'aide de rayons X ou de neutrons [Gasik et al., 1996] [Mari et al., 1996] [Mari et al., 2009]. Ces mesures sont peu aisées de par la forte absorption de l'élément W qui est généralement utilisé dans les alliages

servant de bouclier au rayonnement X.

3.3.1 Principe

La diffraction des rayons X repose sur le principe que l'interaction entre un faisceau incident de rayons X, caractérisé par sa longueur d'onde λ , et la matière engendre un rayonnement de même longueur d'onde dans toutes les directions et une diffusion cohérente (interaction élastique). Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par de la matière, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Dans le cas d'échantillons sous forme de poudres formés de petits grains assimilés à des mono-cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté de rayons X est donnée par la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.18)$$

où d représente distance inter-réticulaire séparant deux plans d'une même famille (h, k, l), λ la longueur d'onde du rayon diffracté, n l'ordre de diffraction et θ l'angle de Bragg.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions et de la structure du réseau cristallin. Dans le cas d'un système cubique de paramètre de maille a , la loi de Bragg s'exprime comme suit :

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin(\theta) \quad (3.19)$$

Le principe de la méthode de mesure des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X consiste à assimiler la distance inter-réticulaire, d , d'une famille de plans cristallins (hkl) à une jauge de déformation. La déformation est donnée par dérivation de la loi de Bragg :

$$2\Delta d \cdot \sin\theta_0 + 2d_0 \Delta\theta \cos\theta_0 = 0 \quad (3.20)$$

$$\frac{\Delta d}{d_0} = -\frac{1}{2} \cdot \cot\theta_0 \cdot \Delta 2\theta \quad (3.21)$$

ou

$$\Delta\theta = -\tan\theta_0 \cdot \frac{\Delta d}{d_0} \quad (3.22)$$

La mesure de la déformation $\epsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d - d_0}{d_0}$ est reliée à la mesure du déplacement $\Delta 2\theta$ d'une raie de diffraction correspondant à la famille de plans (hkl) étudiée. La distance inter-réticulaire du matériau non contraint est d_0 .

La contrainte dans le plan de l'échantillon suivant une direction ϕ est reliée à la mesure de la variation de l'angle de diffraction 2θ mesurée pour la famille de plan (hkl) en fonction de l'angle ψ entre la normale de la surface de l'échantillon et la normale des plans diffractant.

La contrainte ou déformation le long de l'axe défini par les angles (ϕ, ψ) s'écrit :

$$\epsilon'_{\phi,\psi} = \frac{d - d_0}{d_0} = \left(\epsilon_{11}\cos^2(\phi) + \epsilon_{12}\sin(2\phi) + \epsilon_{22}\sin^2(\phi) - \epsilon_{33} \right) \sin^2(\psi) + \epsilon_{33} + (\epsilon_{13}\cos(\phi) + \epsilon_{23}\sin(\phi)) \sin(2\psi) \quad (3.23)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1 - \nu} \left[\epsilon_{ij} + \delta_{ij} \frac{\nu}{1 - 2\nu} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}) \right] \quad (3.24)$$

avec $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$, E le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et σ_{ij} et ϵ_{ij} représentent respectivement les tenseurs des contraintes et des déformations dans le repère global.

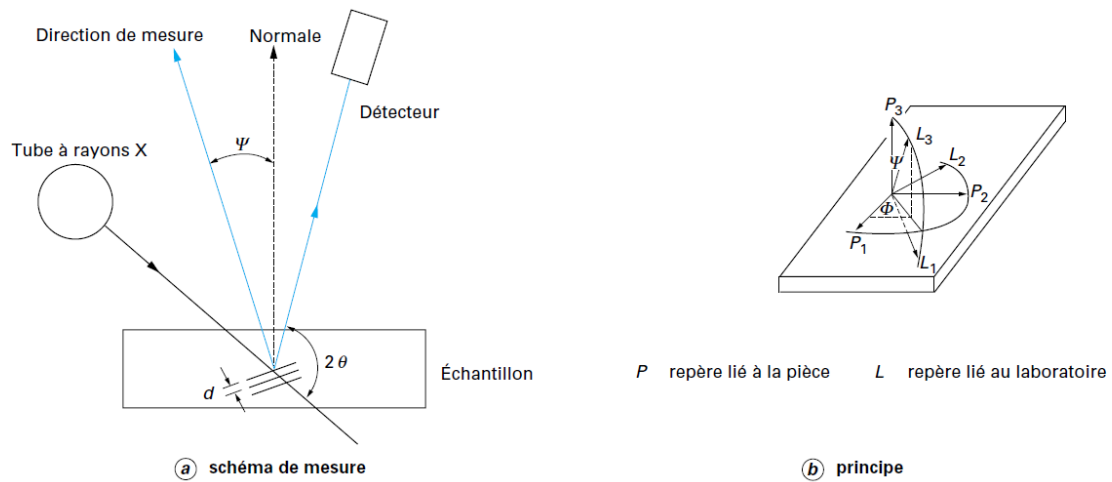


FIGURE 3.53 – Représentation schématique de la mesure des contraintes résiduelles par diffraction rayons X d'après [Broll, 1996]

Pour obtenir le tenseur complet, il est nécessaire de mesurer $\epsilon'_{\phi,\psi}$ selon trois directions ϕ . Ces directions sont généralement 0° , 45° et 90° [Broll, 1996].

La présence de contraintes de cisaillement induit un dédoublement des courbes $\frac{\Delta}{d_0} = f(\sin^2\psi)$ (Figure 3.54).

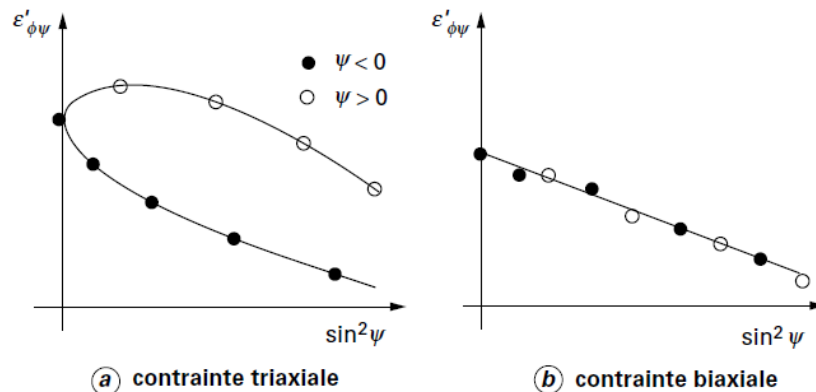


FIGURE 3.54 – Mesure des contraintes triaxiales (présence de cisaillement) et biaxiales (absence de cisaillement) d'après [Broll, 1996]

La mesure successive selon 90° et -90° pour la direction ϕ permet de s'assurer que le cisaillement mesuré est réel et non pas engendré par un mauvais positionnement de l'échantillon.

Le décalage d'un pic de diffraction donne des indications sur l'intensité des contraintes dans le matériau. Un élargissement du pic de diffraction peut traduire la présence d'écrouissage au sein de la matière étudiée.

3.3.2 Méthodologie

Les mesures de contraintes résiduelles sont réalisées par diffraction des rayons X, sur un appareil PROTO iXRD avec un rayonnement $Cu - K\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). L'un des intérêts de cet appareil réside dans le fait qu'il possède 2 détecteurs mobiles permettant des mesures de contraintes résiduelles plus précises et plus rapides que sur un équipement classique (Figure 3.55). Les mesures sont

réalisées exclusivement dans la phase carbure car la phase liante diffracte très peu. La famille de plans considérée est -212 , la valeur de 2θ est d'environ 154° . Le diamètre de la zone exposée aux rayonnements est de 2,5 mm. Le nombre d'exposition est de 5 pour un temps d'exposition de 6 s. Les angles ψ d'observation sont 25° , 22° , 18° , 13° , 8° , 0° , -8° , -13° , -18° , -22° , -25° . Les tensions utilisés varient entre 21 et 23 kV pour des intensités respectives de 4 et 3 mA. Dans ces conditions, la profondeur de pénétration dans la phase carbure se situe autour de $6,5\ \mu\text{m}$.

Lorsque les mesures concernent des surfaces convexes, elles sont réalisées selon deux directions : de manière axiale et circonférentielle. Les mesures permettent de connaître l'état des contraintes normales et des contraintes de cisaillement.

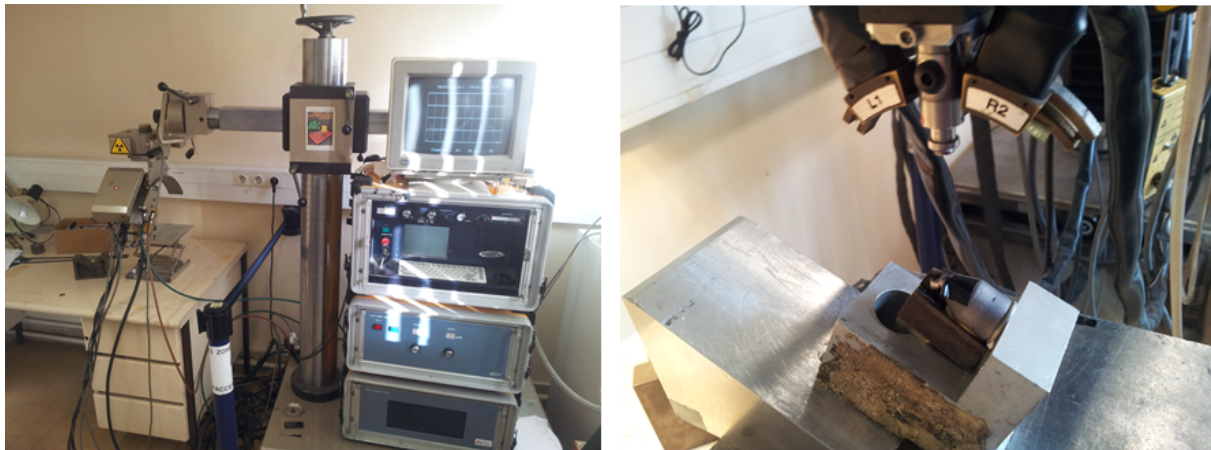


FIGURE 3.55 – Équipement PROTO iXRD de l'ENSAM Paris, la photographie à droite met en évidence les deux capteurs

3.3.3 Résultats

3.3.3.1 Inserts bruts de frittage

Une première série de mesures de contraintes résiduelles post-frittage a été effectuée. Dans ce cas, tous les inserts présentent des contraintes résiduelles de compression sur la phase carbure. Ces mesures ont été effectuées à deux endroits, en pointe de l'insert formant un léger méplat et sur le rayon de courbure à proximité du méplat (**Figure 3.56**). La mesure de contraintes résiduelles étant délicates sur les surfaces non-planes, des écarts peuvent apparaître. Les différentes mesures présentant généralement des résultats assez proches, nous nous concentrons dans ce paragraphe sur les contraintes mesurées en pointe de l'insert. Toutes les mesures de contraintes sont disponibles en **annexe 5.14**.

Nous pouvons noter un faible écart entre les contraintes mesurées sur les inserts P8 et P16. Pour ces deux nuances, les contraintes résiduelles se situent autour de $-600\ \text{MPa}$ (**Figure 3.56**). Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'effet d'une plus grande teneur en phase liante est compensée par une plus grosse taille de grain de l'insert P16 comparé au P8. En effet, les contraintes résiduelles de compression dans les phases WC, engendrées par le frittage augmentent avec la teneur en phase liante et la diminution de la taille des grains de WC (**Paragraphe 1.2.4.4**). Dans le cas de la nuance P12, le niveau de contraintes induit par le refroidissement est bien plus faible, de l'ordre de $-300\ \text{MPa}$. Ce niveau de contraintes normales semble proche de celui mesuré par Sorlier (**Figure 3.63**), qui obtenait des contraintes normales de l'ordre de $-200\ \text{MPa}$ pour des inserts de nuance Q. Ces deux nuances P12 et Q possèdent une teneur en phase liante relativement proche, mais des distributions de la taille de grains très différentes (**Table 3.4**).

Toutes ces mesures sont en accord avec la littérature qui indique après frittage de WC-Co des contraintes de compression dans la phase WC entre -300 et $-500\ \text{MPa}$ [Larsson and Oden, 2004].

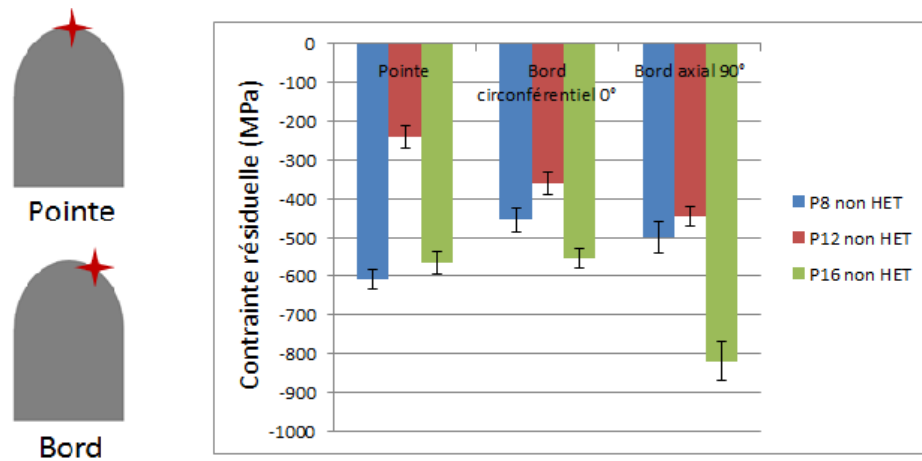


FIGURE 3.56 – Contraintes résiduelles mesurées sur des inserts bruts de frittage de nuance P8, P12 et P16

3.3.3.2 Inserts gradués

Des mesures similaires ont été effectuées sur des inserts ayant subi des traitements de gradation (**Figure 3.57**).

Dans le cas d'une gradation par un traitement d'imbibition seule, les contraintes de compression présentes initialement sur les inserts bruts de frittage disparaissent (**Figure 3.57**). Ce résultat rejoint les observations faites par Sorlier (**Figure 3.63**) qui note une disparition des contraintes résiduelles à la surface des inserts lors des traitements de gradation, i.e. lorsque la phase liante de l'insert fritté dense est remis à l'état liquide.

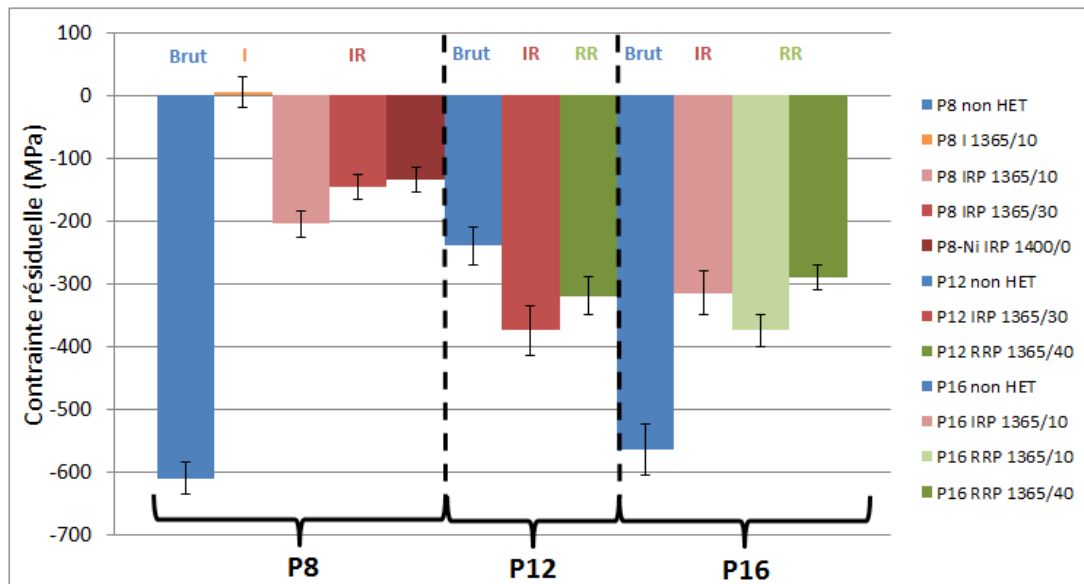


FIGURE 3.57 – Contraintes résiduelles mesurées à la pointe des inserts gradués après frittage de nuance P8, P12 et P16

Cependant, dans le cas présent, nous observons la présence de contraintes de compression sur les carbures WC lorsque le procédé de gradation concerne le revêtement réactif. Ces résultats sont contraires aux observations de Sorlier mais en accord avec d'autres travaux faisant intervenir la boruration surfacique de carbures cémentés [Iwasaki et al., 2006]. L'apparition de ces contraintes de compression dans la phase carbure est imputable à une augmentation de la maille de la phase liante lors de la formation de phases WCoB. Nous pouvons tout de même noter une forte diminution

des contraintes par rapport aux inserts frittés denses. Dans le cas des inserts P8, les contraintes de compression sont divisées par 3 passant de -600 MPa à -200 MPa. Dans le cas des inserts P16, les contraintes de compression sont divisées par 2 passant de -600 MPa à -300 MPa. Les échantillons présentant un temps d'homogénéisation, i.e. un temps passé à l'état liquide plus long, présentent des contraintes plus faibles.

Dans le cas des inserts de nuance P12, les mesures effectuées sur la pointe indiquent des contraintes de compression sur les carbures WC plus faibles pour l'échantillon brut de frittage comparé aux inserts gradués par imbibition réactive ou revêtement réactif. Les inserts ainsi traités ont des contraintes de compression du même niveau que les inserts P16 gradués.

Concernant la largeur des pics de diffraction, le traitement d'imbibition seule (I) n'a pas d'influence (**Figure 3.70**). Le traitement de revêtement réactif (RR), et dans une moindre mesure le traitement d'imbibition réactive (IR), entraîne une diminution de la largeur des pics. Cette diminution doit probablement être liée à la formation de la phase WCoB, qui se forme au détriment de la phase liante et des carbures.

3.3.3.3 Inserts HET

La présence de contraintes résiduelles de compression de la phase céramique WC étant indispensable à la bonne tenue aux chocs des inserts, la méthode de mise en compression mécanique par "HET" a été mise en œuvre sur nos carbures cémentés.

3.3.3.3.1 Effet des paramètres du traitement HET

Le traitement HET consistant à entrechoquer des inserts dans un tambour tournant, nous avons décidé de faire varier le paramètre temps de traitement. En effet, ces expérimentations ayant lieu sur site industriel, les paramètres devaient être compatibles avec la production.

Les inserts ont par conséquent été marqués puis ont subi le cycle HET standard. Les échantillons étant noté "HETx1" ont subi une fois le traitement utilisé en production. Les deux autres traitements notés "HETx2" et "HETx4" correspondant respectivement à 2 et 4 fois le traitement HET standard.

Les nuances P8, P12 et P16 ont été traitées selon ce protocole (**Figure 3.58**).

Pour toutes les nuances et pour tous les traitements HET envisagés, une augmentation des contraintes résiduelles de compression en surface est observable. L'amplitude des contraintes est, en première approximation, doublée entre les échantillons bruts de frittage et ceux ayant subi des traitements HET.

Dans le cas des inserts P8, les contraintes résiduelles de compression après HET sont identiques pour les 3 traitements. En effet, elles passent d'environ -600 MPa à l'état brut de frittage à environ -1000 MPa après HET.

Pour la nuance P12, les contraintes résiduelles de compressions après HET semblent décroître légèrement avec le nombre de HET standard. Elles augmentent de -240 à -560 MPa entre l'insert brut de frittage et l'insert HETx1. Cependant, ces contraintes résiduelles décroissent respectivement à -520 et -490 MPa pour les traitements HETx2 et HETx4.

Enfin, les inserts P16 présentent une augmentation de l'amplitude des contraintes résiduelles de compression sur les WC avec l'augmentation du nombre de cycle HET. Elles passent de -575 à -770 MPa entre l'état brut de frittage et l'état HETx1. Pour les traitements HETx2 et HETx4, les contraintes résiduelles passent respectivement à -890 et -905 MPa.

L'effet du traitement HET semble très dépendant de la teneur en phase liante. En effet, la mise en compression des phases WC semble plus progressive dans le cas de la nuance P16 mais les contraintes résiduelles saturent après avoir subi 2 fois le traitement HET standard.

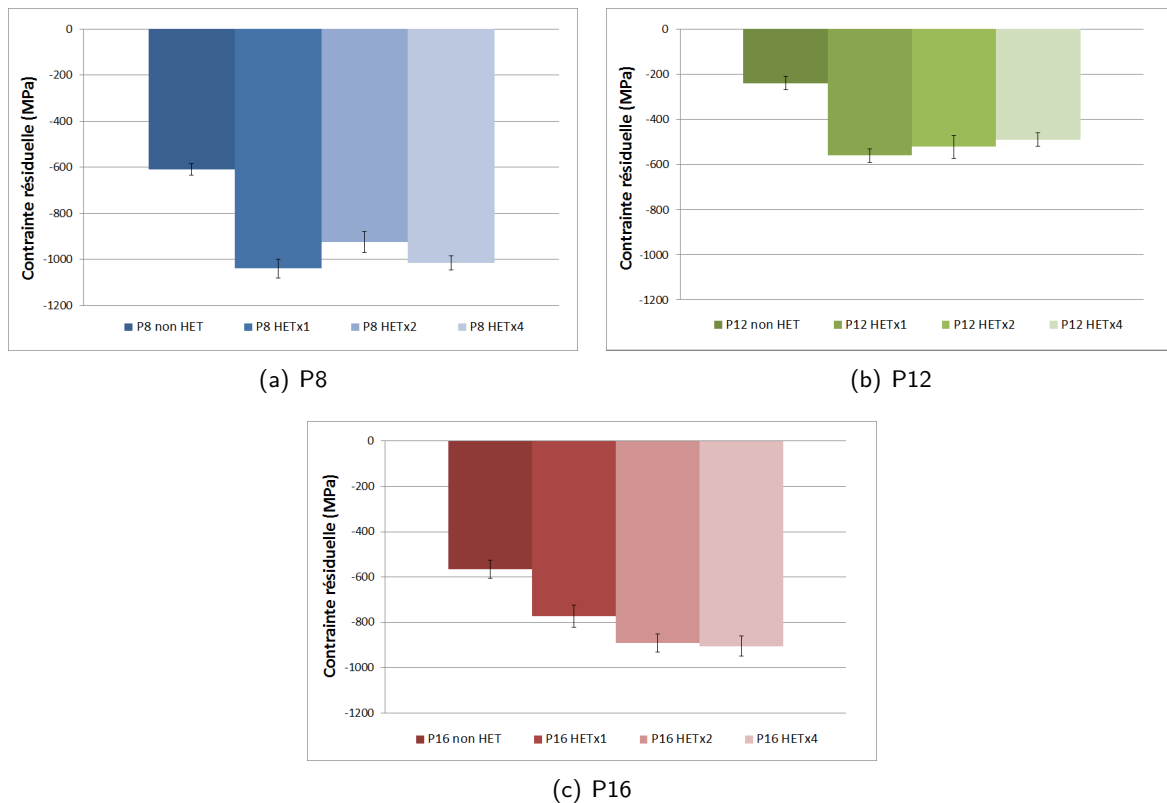


FIGURE 3.58 – Contraintes résiduelles obtenues avec les différents traitements HET mis en œuvre sur les inserts bruts de frittage : (a) Nuance P8 ; (b) Nuance P12 ; (c) Nuance P16

L'effet du traitement HET semble également très dépendant de la distribution de la taille des grains de WC. En effet, la nuance P12 propose un comportement très différent des nuances P8 et P16 alors que sa teneur en phase liante est intermédiaire.

Ce constat a déjà été effectué pour les inserts bruts de frittage possédant des contraintes résiduelles de compression sur les WC dues à l'écart de coefficient de dilatation entre les renforts et la matrice (**Figure 3.56**).

La principale différence entre la nuance P12 et les autres nuances est sa distribution de la taille des grains. En plus d'avoir une taille moyenne des grains de WC la plus grande, elle possède une distribution bi-modale. De ce fait, elle possède une proportion non négligeable de grains WC de taille supérieure à 20 μm .

3.3.3.3.2 Effet du traitement HET sur les inserts gradués

Dans le cas des traitement HET sur les inserts gradués, tous ces traitements sont effectués avec les mêmes paramètres identiques à ceux du traitement standard HETx1.

Dans le cas des inserts de type P8, après un traitement HET standard, le niveau des contraintes de compression sur les inserts gradués devient identique à celui obtenu pour les inserts bruts (non gradués) ayant subi le même traitement HET (**Figure 3.59**).

Des constatations similaires peuvent être effectuées sur les inserts de grade P12 et P16 (**Figure 3.60**). Cependant, dans le cas du traitement de gradation par revêtement réactif, les contraintes résiduelles surfaciques semblent être moins importantes que celles du traitement de gradation par imbibition réactive ou des inserts non gradués.

Le traitement HET permet donc de remettre en compression ou d'augmenter les contraintes résiduelles, dans l'insert gradué, pour qu'elles atteignent des valeurs similaires à celles présentes les inserts bruts HET.

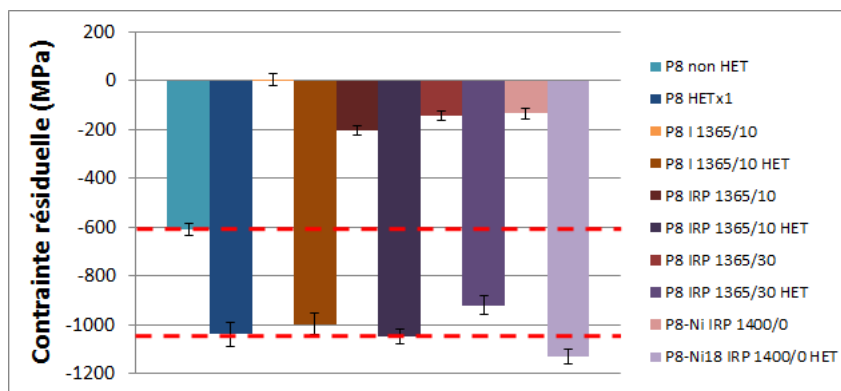


FIGURE 3.59 – Contraintes résiduelles mesurées à la pointe des inserts P8 gradués après traitement HET standard

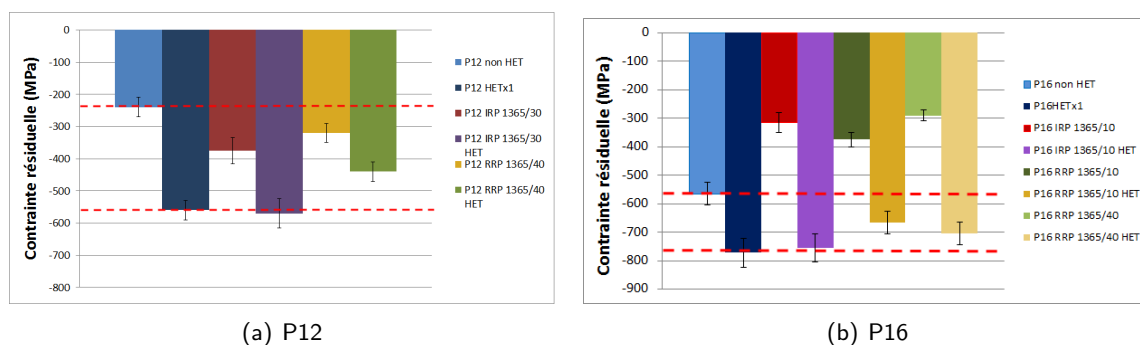


FIGURE 3.60 – Contraintes résiduelles obtenues pour des traitements HET standard après gradation des inserts (a) de nuance P12 et (b) de nuance P16

3.3.3.4 Changement de structure cristallographique de la phase liante

Afin de mieux appréhender les résultats obtenus lors des mesures des contraintes résiduelles, une évaluation de la structure cristallographique de la matrice base Co a été effectuée. En effet, la présence de phase cubique ou hexagonale peut nous donner de précieuses indications sur l'histoire thermo-mécanique subie par le taillant. Comme nous l'avons vu dans le **paragraphe 1.2.2.3**, le liant base cobalt possède deux structures cristallines, l'une hexagonale stable à basse température dite ϵ , l'autre cubique stable à haute température dite α . La phase α est stabilisée par la mise en solution de W et de C dans la matrice base Co. Cette stabilisation de la matrice dans sa forme cubique est favorisée par le refroidissement rapide du carbure cémenté à l'issue du frittage en phase liquide. Cependant, lorsque cette phase métastable est sollicitée mécaniquement, elle subit une transformation martensitique (sans diffusion) la transformant en structure hexagonale. Un refroidissement très lent peut également engendrer, dans la matrice, la transformation de sa phase cubique en phase hexagonale stable.

La forme cristalline de la phase liante en surface est évaluée par diffraction des rayons X. Ces mesures montrent la présence uniquement de phase hexagonale pour les inserts non gradués que ce soit avant ou après HET (**Figure 3.61(b)**). L'analyse de ce même insert après avoir subi une remise à l'état liquide de sa phase liante, à la suite d'un cycle thermique identique à celui utilisé pour l'imbibition, montre la présence exclusive de phase cubique dans la matrice, (**Figure 3.61(a)**). Cet insert sera désigné dans la suite de ce paragraphe par le terme "recuit".

Les analyses supplémentaires sont disponibles en annexe (Annexe 5.14).

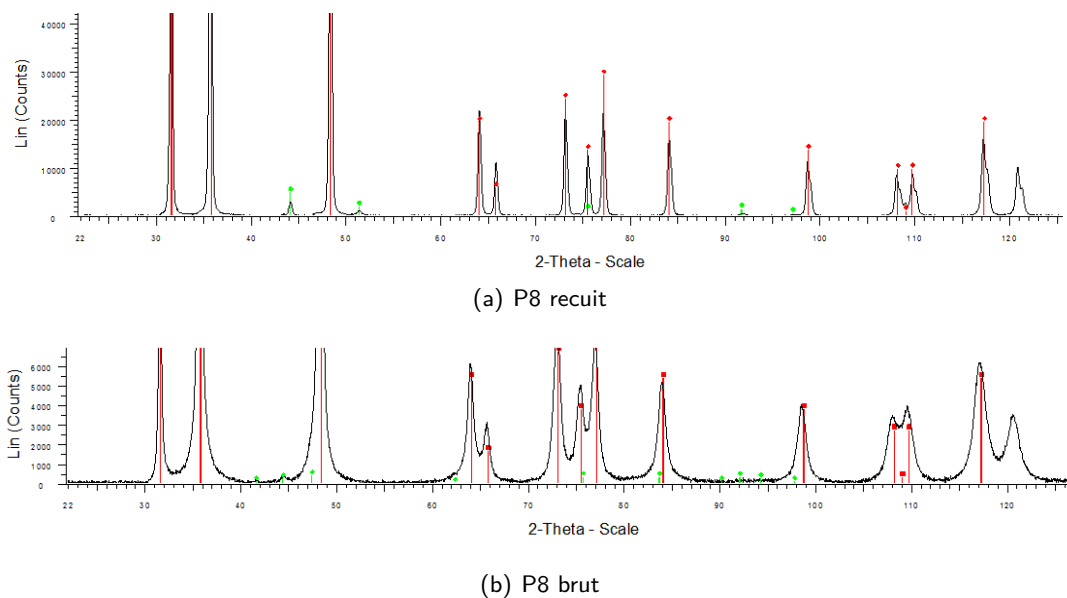


FIGURE 3.61 – Pics de diffraction X pour la nuance P8, les pics de couleur verte représentent le Co et ceux de couleur rouge le WC, (a) analyse d'un insert P8 ayant subi remise à l'état liquide de sa phase liante et (b) analyse d'un insert P8 non-gradué

3.3.3.5 Discussions

3.3.3.5.1 Effet de la nuance des carbures cémentés sur les contraintes résiduelles

Les résultats obtenus lors des mesures par DRX, sur les inserts bruts, semblent en accord avec la littérature indiquant une diminution des contraintes résiduelles de compression avec l'augmentation de la taille des grains de WC [Coats and Krawitz, 2003], [Seol et al., 2005]. En effet, la nuance P12, possédant la plus grande taille de grains de WC, présente les plus faibles contraintes résiduelles de compression des trois inserts bruts (**Figure 3.58**). Pour les nuances P8 et P16, les différences de contraintes résiduelles de compression demeurent moins marquées. Une explication plausible serait que la variation de teneur en phase liante entre ces deux nuances compenserait l'effet de la variation de la taille des grains de WC. En effet, l'augmentation de la teneur en phase liante a pour effet d'engendrer une augmentation des contraintes résiduelles d'origine thermique (**Figure 3.62**).

Sample grade	WC Size (μm)	Co content wt.% (vol.%)	Co MFP (μm)
Coarse	4.77	10 (16.4)	1.4
	5.08	20 (30.6)	2.91
	4.13	40 (54.0)	6.26
Medium	2.6	10 (16.4)	0.86
	3.34	40 (54.0)	5.25
Fine	1.07	10 (16.4)	0.3
	0.96	20 (30.6)	0.6
	0.86	40 (54.0)	1.41
Ultrafine	0.60	10 (16.4)	0.2
	0.56	20 (30.6)	0.37
	0.61	40 (54.0)	0.96

(a)

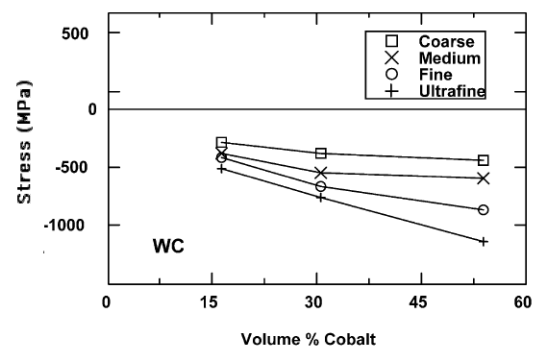


FIGURE 3.62 – Influence de la taille des grains de WC et de la fraction volumique de Co sur les contraintes résiduelles d'origine thermique sur la phase WC dans les WC-Co (mesure par diffraction de rayons X), [Coats and Krawitz, 2003]

Cependant, les contraintes résiduelles mesurées à la surface des inserts bruts ne sont peut être pas seulement imputables qu'à des contraintes d'origine thermique. En effet, à la suite d'observations MEB, ces matériaux montrent en surface des signes de chocs mécaniques (**Paragraphe 3.3.3.5.2**,

Figure 3.65(b)).

3.3.3.5.2 Effet des traitements de gradation

Dans le cas d'un traitement de gradation par imbibition, la disparition des contraintes résiduelles de compression est relativement inattendue bien que cela ait déjà été démontré par Sorlier (**Figure 3.63**). Les contraintes résiduelles de compression augmentent généralement avec la teneur en phase liante. Or, dans le cas présent, le traitement de gradation par imbibition engendre une disparition des contraintes résiduelles (**Figure 3.59**). Cependant, selon certains auteurs, la présence d'un gradient de composition tend à provoquer la formation de contraintes résiduelles de compression en surface du WC-Co [Tahvilian and Fang, 2012].

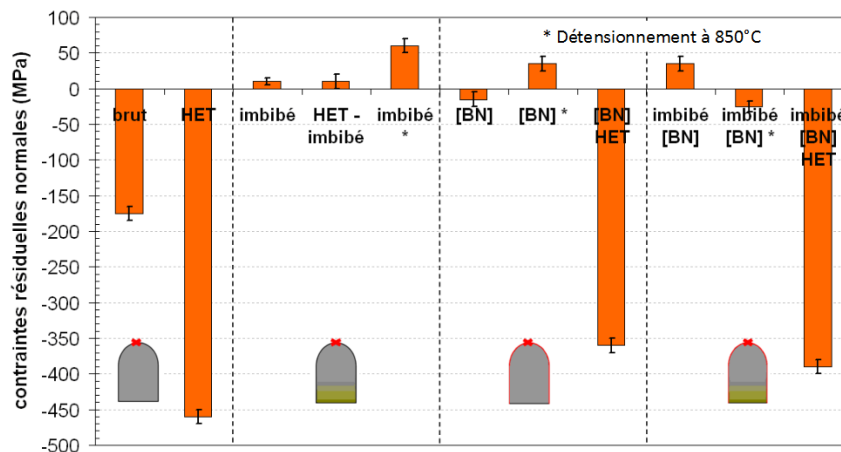


FIGURE 3.63 – État des contraintes résiduelles de la phase WC au sommet de l'insert tricône pour les différents traitements thermiques (mesures par diffraction X), [Sorlier, 2009]

Cette annihilation des contraintes résiduelles apparaît alors que les vitesses de refroidissement utilisées au cours du frittage de l'insert et de son traitement de gradation sont du même ordre de grandeur (soit $\approx 10^\circ \text{C/min}$). Toutefois, la diffusion du W dans le Co étant très lente, la phase riche en Co reste loin de l'équilibre thermodynamique (composition, structure cristalline) à température ambiante, même après un refroidissement relativement lent. Par ailleurs, le phénomène de suppression des contraintes résiduelles microscopiques de compression, engendré par la seconde mise à l'état liquide de la phase liante (**Figure 3.63**), semble être un fait expérimental connu des carburiers. Cependant, aucune explication scientifique n'est à ce jour disponible dans la littérature.

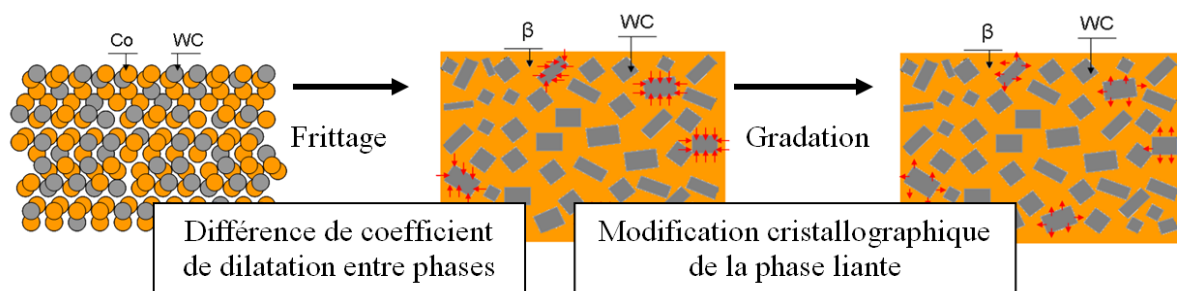


FIGURE 3.64 – Effet des traitements thermiques de frittage et de gradation sur le signe des contraintes résiduelles engendrées lors de la solidification de la phase liante de la température d'imbibition (supérieure au solidus de l'insert) à la température ambiante

La première piste pour expliquer ce fait expérimental concernerait le changement plus ou moins facile de la structure cristallographique CFC (phase cubique à face centrée ou "face-centered cubic, FCC" notée α -Co) en une structure HC (phase hexagonale compacte ou "hexagonal close-packed,

HCP" notée ϵ -Co) de la phase liante riche en cobalt après refroidissement. Cette stabilité de la phase haute température α -Co du liant à l'ambiante par rapport à sa phase stable ϵ -Co dépend assurément de la quantité de W et de C dissous dans le Co et donc très certainement du niveau et signe des contraintes résiduelles d'origine thermique engendrées au cours du refroidissement [Exner et al., 1983]. Suzuki [Suzuki et al., 1968] précise même que ces contraintes thermiques favorisent la stabilisation de la phase cubique. Selon plusieurs auteurs [Akeson, 1983], [Roebuck et al., 1984], les teneurs en W et C en solution dans le Co stabilisent la phase haute température FCC-Co se traduisant par l'abaissement de la température de transformation martensitique (α -Co \rightarrow ϵ -Co) laquelle devient plus difficilement atteignable au refroidissement, [Sarin and Johannesson, 1975], [Mahajan et al., 1977], [Wirmark and Dunlop, 1983]. L'élément carbone est plus efficace que le tungstène vis-à-vis du maintien de la phase haute température du liant à l'ambiante, [Akeson, 1983]. En règle générale, la grande majorité des carbures cémentés après frittage en phase liquide ont une phase liante majoritairement cubique à faces centrées, [Jonsson, 1972] ou tout du moins est constituée d'un mélange des deux phases FCC et HCP. Qui plus est, les carbures cémentés à bas cobalt (i.e. à haute teneur en carbone totale) présentent une phase liante peu riche en tungstène associée à une haute teneur en carbone. D'après les travaux de certains chercheurs [Roebuck et al., 1984], [Maritzen et al., 1985], les paramètres de maille de la phase FCC-Co (solution solide supersaturée) dépendent linéairement de la teneur en W et C dissous. Plus les teneurs en W et en C dissous sont importantes dans la phase liante, plus le paramètre de maille de la phase FCC-Co est important. On sait par ailleurs que la mise en compression des WC par la phase Co après frittage est attribuée à la différence de coefficient de dilatation entre la phase liante et les carbures. La suppression des contraintes résiduelles microscopiques après traitement de gradation pourrait alors être due à la modification du comportement dilatométrique de la phase liante induit par une variation des paramètres de maille de la phase cubique fonction de sa concentration en W et C dissous ("effet du changement de composition").

La seconde piste envisagée concernerait "l'effet du changement de structure cristallographique" de la phase α -Co suite à une déformation d'origine mécanique. Ce changement de structure cristallographique par déformation intervient majoritairement dans les carbures cémentés à bas cobalt, [Sarin and Johannesson, 1975], [Horsewell et al., 1975], [Mahajan et al., 1977]. Le rapport HCP/FCC augmente de manière conséquente sous l'effet de faibles déformations plastiques [Roebuck and Almond, 1988]. Cette facilité pour interchanger ces deux phases par déformation est liée à la faible énergie de faute d'empilement ("stacking fault energy", SFE) de l'alliage Co-W-C. En effet, plus l'énergie de faute d'empilement est faible, plus la transformation martensitique (FCC-Co \rightarrow HCP-Co) est facilitée. Par exemple, l'addition de nickel au cobalt stabilise la phase cubique ductile du liant, empêchant de la transformer en sa phase hexagonale moins ductile durant la déformation du carbure cémenté [Precht et al., 1983]. Une teneur de 30% en masse de nickel dans le liant à base de cobalt constitue le meilleur compromis vis-à-vis du maintien de la phase cubique du liant [Brabyn et al., 1981], [Exner et al., 1983]. Par exemple, certains auteurs démontrent que 40% de la phase FCC du liant d'un carbure cémenté WC-17Co se transforme en phase HCP sous l'effet d'une charge de compression [Vasel et al., 1985] et que l'ajout de Ni à la composition du liant diminue ce taux de phase transformée et contribue par la même à diminuer le taux d'écrouissage du liant. Signalons à ce stade que dans les carbures cémentés WC-Co, la transformation martensitique est un des modes de déformation plastique du liant avec le glissement des dislocations et la formation de macles, mais l'importance relative de ces mécanismes de déformation n'est pas encore bien établie [Sarin and Johannesson, 1975], [Vasel et al., 1985]. Pour être tout à fait complet sur les possibles transformations de phase du liant, il faut souligner que certains auteurs indiquent que la phase α -Co peut se transformer en martensite (i.e. en phase ϵ -Co) après un rapide refroidissement. D'autre part, on sait que cette transformation martensitique au refroidissement est facilitée si la phase liante est une solution solide peu riche en W et en C (cas d'un liant Co peu allié voire pur, [Exner et al., 1983]). Pour preuve, Zhengi [Zhenqi, 1990], après une trempe juste après frittage d'un carbure cémenté WC-11Co, indiquait une rétention de la phase FCC-Co contrairement au même cermet brut de frittage, lequel présentait à la fois les deux phases FCC et HCP. En effet, on peut supposer qu'après une trempe, contrairement au refroidissement plus lent lors d'un frittage où s'opère une diffusion des solutés, la

phase liante est plus riche en W et C connus pour stabiliser la phase cubique du Co.

L'analyse cristallographique de la phase Co après une remise en phase liquide a permis de montrer qu'il n'y a pas de passage de la phase cubique à hexagonale lors du refroidissement. L'insert brut, avant HET, présente quand à lui uniquement de la phase hexagonale, indiquant une transformation de la phase métastable Co. L'analyse MEB de la surface des inserts bruts avant HET met en évidence la présence d'impacts à leur surface, expliquant ainsi la transformation martensique de la phase liante (**Figure 3.65**).

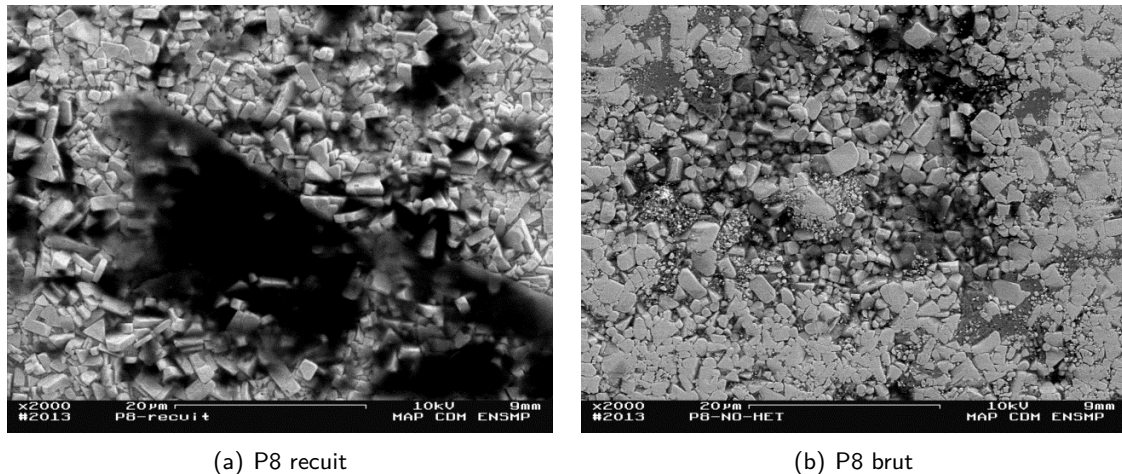


FIGURE 3.65 – Micrographie MEB de la surface d'un insert P8 (a) ayant subi une remise en solution à 1400 °C et (b) à l'état brut de livraison pour l'étude

En effet, contrairement à la surface de l'insert "recuit" (**Figure 3.65(a)**), l'insert brut possède des grains de WC déformés, enfoncés dans la phase liante et fracturés (**Figure 3.65(b)**). On peut également observer dans le liant de l'insert brut de fines particules. Cette observation permet d'expliquer en partie la présence de fortes contraintes de compression à la surface des inserts bruts. Nous pouvons alors présumer qu'une étape de rectification ou de matage a eu lieu à la suite de l'élaboration des inserts bruts. En effet, ces défauts sont généralement observés après des étapes de rectification à la meule diamantée [Fisslthaler et al., 2013]. Ainsi, les contraintes résiduelles de compression mesurées à la surface des inserts bruts ne sont certainement pas provoquées que par des effets thermiques de l'élaboration.

Contrairement aux résultats de Sorlier [Sorlier, 2009], les traitements de gradation par revêtement réactif et imbibition réactive n'entraînent pas, dans notre cas, la suppression des contraintes résiduelles de compression des WC. Signalons que dans le cas de traitements de gradation faisant intervenir le revêtement réactif, la formation de phases WCoB induit la modification du comportement dilatométrique de la phase liante, la maille de WCoB étant plus grosse que la maille de Co. Ceci induit l'apparition de contraintes de compression supplémentaires sur les WC. Ce phénomène a par ailleurs déjà été observé par certains auteurs [Iwasaki et al., 2006]. De plus, l'apparition d'un gradient de composition en surface de l'insert, avec une diminution de la teneur en phase liante en surface, peut engendrer la formation de contraintes résiduelles de compression [Tahvilian and Fang, 2012].

Dans le cas d'un traitement de gradation par revêtement réactif de longue durée, c'est-à-dire lors du passage d'un temps passé à l'état liquide de 10 à 40 minutes, une diminution des contraintes résiduelles de compression est observée (**Figure 3.60(b)**).

L'analyse des gradients de dureté générés dans ces deux inserts montre une augmentation significative de l'épaisseur de la zone durcie passant de 5 à 15 mm lorsque le temps de traitement est multiplié par 4. Le gradient généré conserve une amplitude de dureté à peu près identique variant de 120 HV à 150 HV (**Figure 3.66**). Dans l'insert traité durant 40 minutes, la zone durcie présente un plateau de dureté maximale sur une épaisseur d'environ 5 mm. L'atténuation du gradient à l'extrême surface de l'insert, après un traitement de 40 minutes, est très certainement lié à l'épuisement de la source

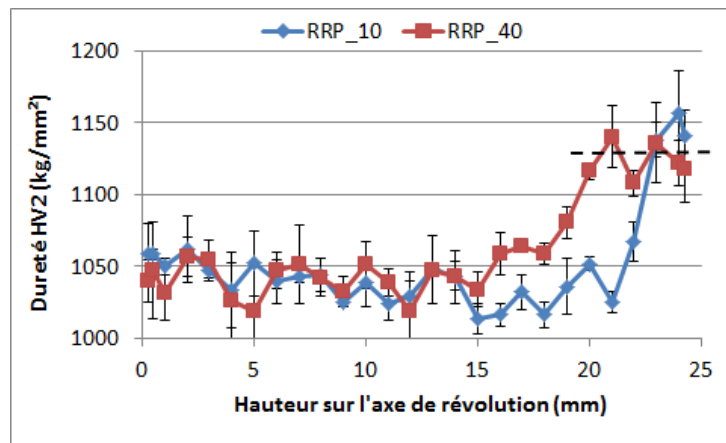


FIGURE 3.66 – Éffet du temps de maintien sur le gradient de dureté généré sur l'axe de révolution lors du traitement d'un insert P16 par revêtement réactif partiel à 1365 °C

de BN et donc à un début de dissolution de la phase WCoB, qui peut alors expliquer la diminution des contraintes résiduelles générées.

Enfin, les traitements de gradation par imbibition réactive montrent la génération de contraintes résiduelles de compression sur les WC. Le niveau de ces contraintes est plus faible que celui généré par un traitement de revêtement réactif dans des conditions équivalentes (**Figure 3.60(b)**). De la même façon que pour les traitements par revêtement réactif, l'augmentation du temps passé à l'état liquide dans le cas du traitement d'imbibition réactive induit une diminution des contraintes résiduelles générées (**Figure 3.59**). Ce résultat peut être relié de nouveau au plus faible gradient généré à la surface de l'insert à la suite d'une dissolution des phases WCoB (**Figure 3.67**).

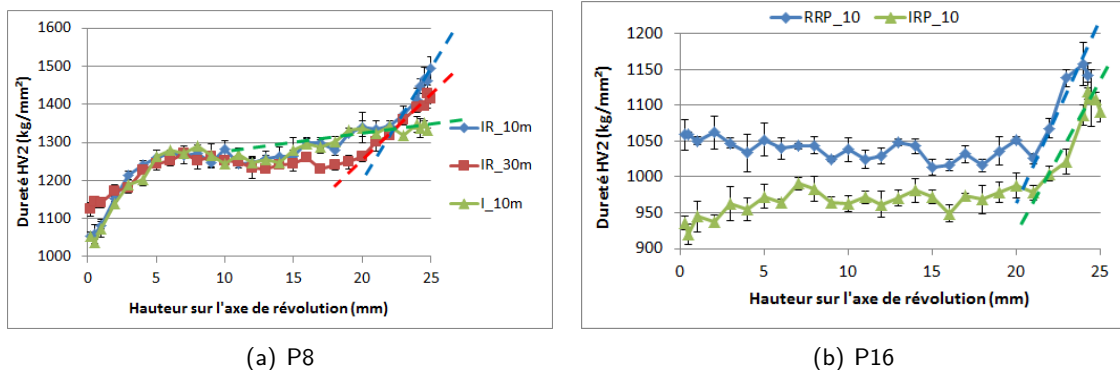


FIGURE 3.67 – Comparaison des pentes des gradients de dureté générés à la surface des inserts (a) pour une nuance P8 traitée par imbibition réactive et (b) pour une nuance P16 traitée par revêtement réactif et imbibition réactive

En effet, dans le cas de l'insert P8, un adoucissement de la pente est observé avec l'augmentation du temps de traitement d'imbibition réactive passant de 60 HV/mm à 40 HV/mm pour des temps de traitement respectifs de 10 et 30 minutes (**Figure 3.67(a)**).

Dans le cas de l'insert P16, le passage d'un traitement par revêtement réactif à un traitement par imbibition réactive dans des conditions identiques engendre un léger adoucissement du gradient de dureté en surface de l'insert de 50 HV/mm à 40 HV/mm (**Figure 3.67(b)**).

Le très faible gradient de dureté de l'insert P8 traité par imbibition, de l'ordre de 5 HV/mm, explique assez bien la suppression des contraintes résiduelles de compression sur les WC, confirmant ainsi le lien entre le gradient de dureté et l'état des contraintes résiduelles de compression de la phase WC en surface de l'insert.

3.3.3.5.3 Effet des traitements HET

Le traitement HET induit la mise en compression macroscopique d'une couche superficielle de l'insert. Dans ce cas la phase liante et les WC sont mis en compression sur une certaine épaisseur à proximité de la surface, contrairement aux contraintes d'origine thermique qui mettent dans tout le volume de l'insert les WC en compression et la phase liante en traction. Dans le cas du traitement HET, l'augmentation de la largeur des pics de diffraction, d'environ 20%, traduit l'écroutissage des grains de WC. Cette augmentation significative entre les inserts non-HET et HET indique un fort écroutissage de la surface du carbure cémenté (**Figure 3.68**).

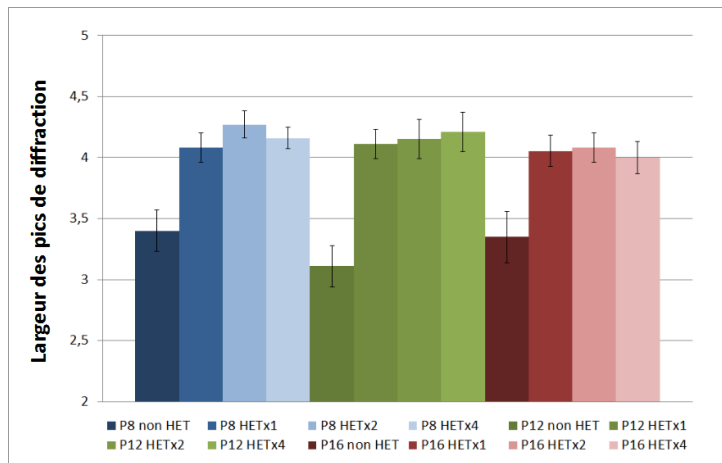


FIGURE 3.68 – Largeur des pics de diffraction sur les inserts brut avant et après HET

Cependant, l'augmentation du temps de traitement HET ne semble pas augmenter le taux de déformation des grains de WC par rapport au HET standard (HETx1). Ces données ne nous fournissent pas d'information quant à l'épaisseur de la couche déformée, la méthode DRX se limitant approximativement à évaluer les contraintes dans une épaisseur de 5 μm , soit une épaisseur de quelques grains de WC. Nous pouvons tout de même noter que ces niveaux d'écroutissage, n'évoluant pas au cours du traitement HET, doivent correspondre aux niveaux d'écroutissage maximaux des WC avant fracture. En effet, l'observation de la surface des inserts avant et après traitement HET montre une fracturation des grains de WC plus importante que pour les inserts bruts (**Figure 3.65(b)**). Le nombre de fines particules issues de la fracturation progressive des grains de WC augmente avec le temps de HET (**Figure 3.69**).

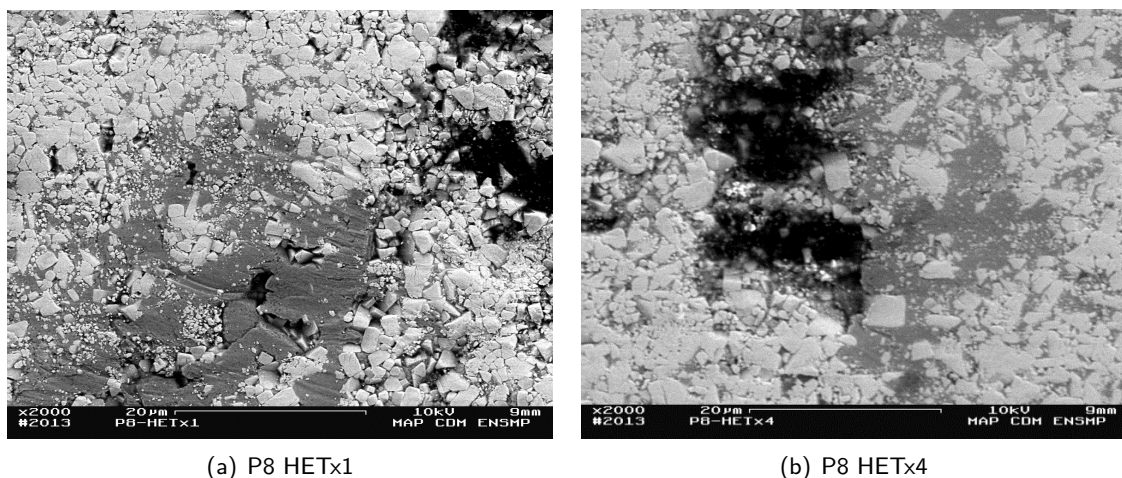


FIGURE 3.69 – Micrographie MEB de la surface de l'insert P8 (a) ayant subi un traitement HETx1 et (b) ayant subi un traitement HETx4

L'effet de la durée du traitement HET sur la largeur des pics de diffraction des inserts gradués est

similaire à celui observé avec les inserts bruts (**Figure 3.70**). Suite au traitement HET, les largeurs des pics de diffraction deviennent identiques quels que soient les traitements de gradation effectués.

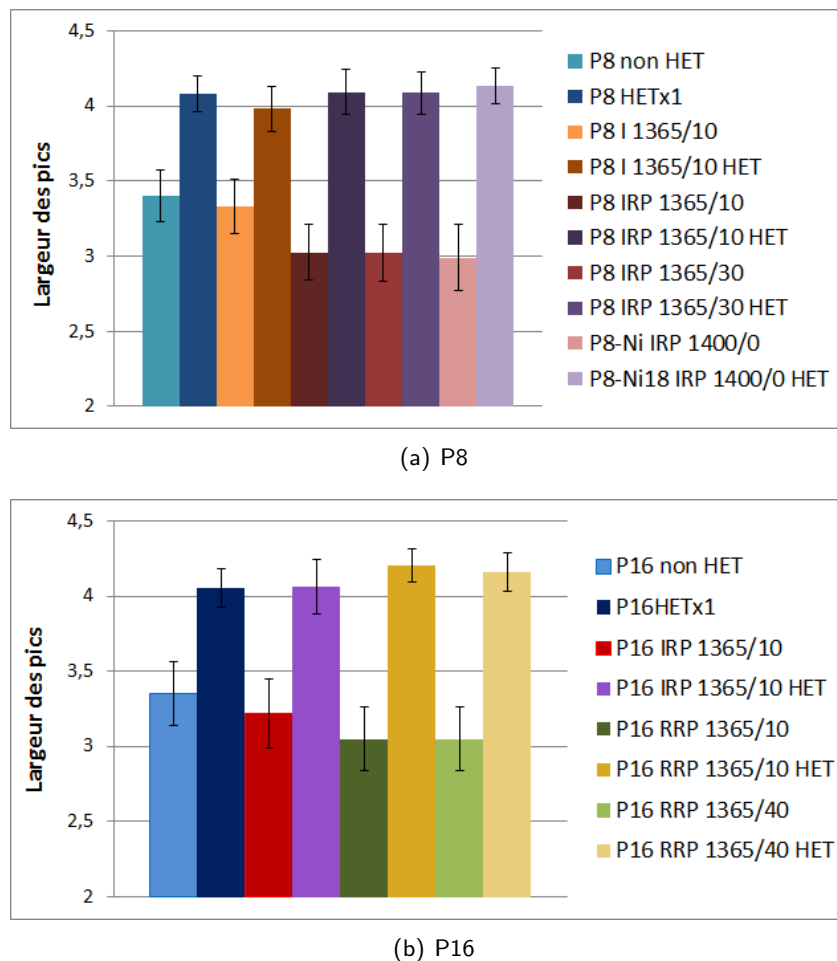


FIGURE 3.70 – Largeur des pics de diffraction obtenues pour des traitements HET après gradation des inserts (a) de nuance P8 et (b) de nuance P16

Un autre phénomène apparaissant lors du traitement HET est la diminution systématique du niveau des contraintes résiduelles de compression après des traitements de revêtement réactif (**Figures 3.60(a) et 3.60(b)**). L'origine de cette diminution peut être imputée à l'appauvrissement en phase liante de la surface de l'insert suite au procédé de gradation par revêtement réactif, ainsi qu'à la formation de phases WCoB durs et fragiles. En effet, la formation de phases WCoB en surface aux dépens de la phase phase liante entraîne la diminution de la capacité de la surface de l'insert à se déformer. De plus, il est probable que les phases WCoB soient sujettes à la fissuration consommant ainsi une partie de l'énergie transmise à l'insert durant le traitement HET et relaxant des contraintes.

La diminution du niveau des contraintes résiduelles observée après HET sur l'insert P8 traité par imbibition réactive avec un temps de maintien de 30 minutes indique que la formation de phases WCoB est très certainement la cause principale de cette diminution en comparaison avec le même traitement pour un temps de palier réduit à 10 minutes. En effet, on peut penser dans ce cas que la formation de phases WCoB est favorisée par le long temps de maintien et que la diminution de la teneur en phase liante induite par la formation de WCoB est compensée par la migration de liquide due à l'imbibition. Il en résulte alors une diminution de la dureté à la surface de l'insert. Mais, on peut penser aussi qu'un long temps de traitement parvient à épuiser le BN, source de bore, et ainsi s'opère une dissolution de la phase WCoB accélérée par l'enrichissement en phase liante à la suite de l'imbibition. A l'inverse, un traitement d'imbibition réactive de 10 minutes conduit à une teneur en phase liante plus importante avec cependant une précipitation suffisante de phase WCoB pour durcir efficacement la surface de l'insert (**Figure 3.67(a)**). La diminution du niveau des contraintes

résiduelles de compression après HET observée lors du passage d'un traitement IR avec un temps de maintien de 10 à 30 minutes, indique que, dans tous les cas, c'est plutôt la phase WCoB et non la teneur en phase liante qui est responsable de cette diminution du niveau des contraintes de compression.

3.3.4 Conclusion sur les contraintes résiduelles

La formation d'un gradient de composition important à la surface de l'insert par un appauvrissement de la teneur en phase liante et la formation de phases WCoB, cas du revêtement réactif, favorise l'établissement de contraintes résiduelles de compression des WC en surface de l'insert. Ce n'est pas le cas pour un traitement d'imbibition.

Les traitements HET entraînent la mise en compression de toutes les phases (Co et WC) à la surface de l'insert. Le niveau de contraintes résiduelles de compression générées est dépendant de la nuance du carbure cémenté. L'augmentation du temps de traitement HET n'entraîne pas vraiment une augmentation de la valeur des contraintes de compression à la surface de l'insert. Le niveau maximal est quasi atteint au bout du traitement standard HETx1. Cependant, l'augmentation de l'amplitude des contraintes résiduelles de compression, au cours de la succession des traitements HET, est dépendante de la nuance du carbure cémenté traité. Aucune donnée concernant l'évolution de l'épaisseur de la couche en compression n'a été obtenue.

Dans le cas des inserts traités à l'aide de procédés de gradation faisant intervenir le revêtement réactif, les contraintes résiduelles de compression en surface de l'insert après traitement HET sont en général inférieures aux contraintes obtenues sur un insert brut après HET.

3.4 Essais mécaniques

3.4.1 Essais d'abrasion

Les essais d'abrasion ont été menés par l'ENI de Tarbes [Yahiaoui, 2013]. Ils ont été effectués sur une plaque d'alumine à l'aide d'un tribomètre permettant de mettre en contact frottant un insert en WC-Co et un disque de céramique (alumine) ou de roche (granite et grès) (**Figure 3.71(a)**).

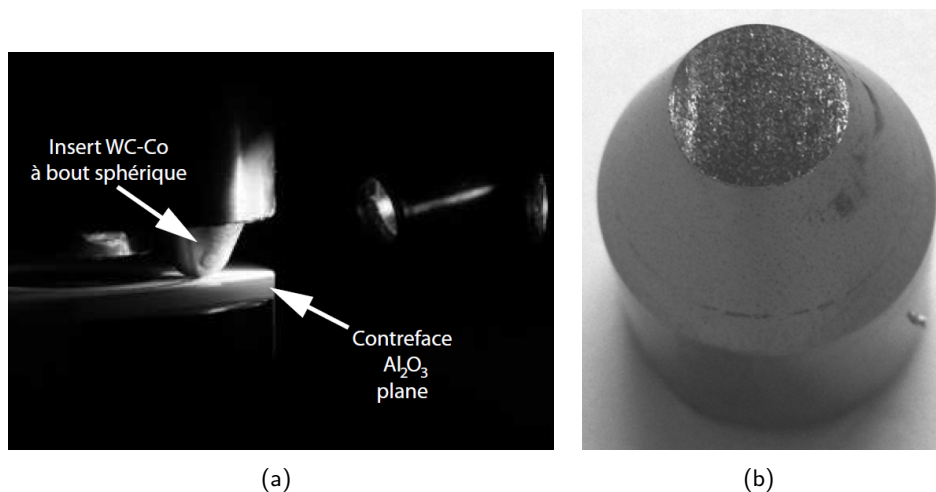


FIGURE 3.71 – (a) Tribomètre rotatif du Laboratoire Génie de Production de l'ENI Tarbes [Yahiaoui, 2013], (b) Insert après essais d'usure [Yahiaoui, 2013]

L'essai a été mis en place avec une charge nominale fixée à 264 N, pour un temps d'essai d'une heure, à une vitesse de $0,5 \text{ ms}^{-1}$ sur une contreface en alumine dense et homogène. Dans le cas d'essais

d'usure sur roches, la charge est limitée à 64 N. Les inserts testés ont préalablement été traités par HETx1.

Les volumes usés sur les inserts de nuances P8 et P16 bruts démontrent une augmentation de l'usure avec l'augmentation de la teneur en Co et de la taille de grain (**Figure 3.73(a)**). Ce résultat est cohérent avec la relation dureté/résistance à l'usure [Saito et al., 2006]. Plus grande est la dureté de l'insert, moins son volume usé est important. Cependant d'après [O'Quigley et al., 1997], cette relation n'est vraie que pour les nuances à faible dureté (inférieure à 1000 HV), c'est-à-dire lorsque le mécanisme d'usure est principalement gouverné par la déformation plastique.

La résistance à l'abrasion équivalente entre les inserts de nuances P8 et P12 est plus surprenante (**Figures 3.72 et 3.73(a)**). En effet, la nuance P12 est plus riche en phase liante que la nuance P8 et sa taille moyenne des grains de WC est plus grossière. Cela peut s'expliquer par la distribution bimodale des grains de WC dans les inserts P12. En effet, certains auteurs annoncent une augmentation de la résistance à l'abrasion en augmentant la largeur de la distribution de la taille des grains de WC [Gee et al., 2014]. De plus, pour une dureté équivalente et dans une plage comprise entre 1000 et 1600 HV, les nuances à gros grains peuvent présenter une meilleure résistance à l'abrasion [O'Quigley et al., 1997]. Ce cas démontre que la micro-fissuration joue un rôle important dans les mécanismes d'usure. Dans le cas de nuances de très haute dureté, au delà de 1600 HV, les grains de WC fins apportent une meilleure tenue à l'abrasion [O'Quigley et al., 1997].

Dans le cas d'essais d'usure sur un disque en alumine, les inserts de nuance P12 traités par revêtement réactif ont un volume usé qui a diminué de 70% en comparaison avec l'insert non gradué (**Figure 3.72(a)**). Cette augmentation de la résistance à l'usure est dépendante de la température et du temps de traitement, correspondant ainsi à la quantité de borures formés. Cela confirme le rôle déterminant des phases dures WCoB.

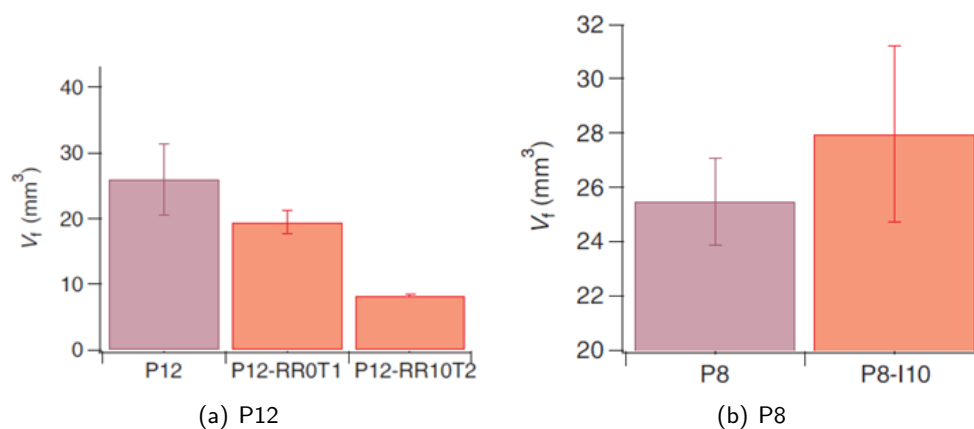


FIGURE 3.72 – Evolution de l'usure (a) pour différents traitements de revêtement réactif sur inserts P12, P12-RR0T1 correspond à un traitement sans temps de palier à 1385 °C et le traitement P12-RR10T2 correspond à un traitement à 1400 °C avec un palier de 10 minutes, et (b) pour un traitement d'imbibition sur insert de nuance P8 à 1365 °C pendant 10 minutes [Yahiaoui, 2013]

Le revêtement réactif engendre également une diminution du coefficient de frottement de l'insert. Dans le cas d'un traitement par imbibition à 1365 °C sur un insert P8 avec un temps de palier de 10 min, une augmentation du coefficient de frottement est observée. Ce coefficient se situe alors entre celui de l'insert P8 brut et l'insert P12 brut. La perte de dureté en surface d'environ 70 HV, induite par le traitement d'imbibition, n'engendre pas une augmentation significative du volume usé de l'insert (**Figure 3.72(b)**). Cette perte de dureté en surface peut être amoindrie à l'aide d'un traitement plus court (**Figure 3.34**).

Enfin, les traitements d'imbibition réactive réalisés sur les différentes nuances présentent des résultats fortement dépendants de la nuance de l'insert étudié et des temps de traitement. L'insert P8 traité par imbibition réactive à 1365 °C avec un temps de palier de 30 minutes présente une résistance

à l'abrasion équivalente au P8 standard (**Figure 3.73(a)**). Ce résultat est logique car, dans ces conditions, l'insert P8 gradué présente à sa surface une dureté maximale équivalente à celle de l'insert brut. Le palier de 30 minutes permet vraisemblablement d'enrichir suffisamment la partie supérieure de l'insert en phase liante pour compenser la formation de phases dures liées au revêtement réactif (**Figure 3.67(a)**).

Dans le cas de l'insert P12 gradué dans des conditions équivalentes, imbibition réactive à 1365 °C avec un temps de palier de 30 minutes, une forte diminution de sa résistance à l'abrasion est observée (**Figure 3.73(a)**). En effet, la forte taille de grain de cette nuance induit une migration plus rapide et une homogénéisation plus importante de la phase liante que pour l'insert P8 (**Figure 3.73(b)**). Ceci se traduit par un gradient de dureté très faible sur les 20 premiers millimètres de l'insert puis par une forte augmentation de la dureté sur les 5 derniers millimètres en raison de la formation des phases borures.

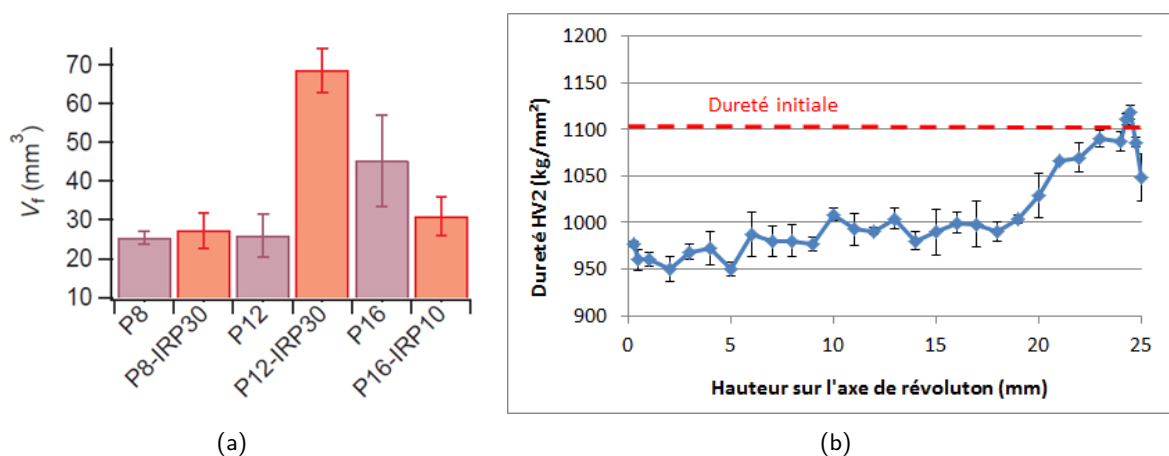


FIGURE 3.73 – (a) Evolution du volume utilisé pour les inserts P8, P12 et P16 bruts et traités par imbibition réactive [Yahiaoui, 2013], (b) Gradient de dureté, avant traitement HET, généré sur l'axe de révolution d'un insert P12 après traitement par imbibition réactive à 1365 °C pendant 30 minutes

Dans le cas de l'insert P16 traité par imbibition réactive à 1365 °C avec un temps de maintien de seulement 10 minutes, l'augmentation de sa résistance à l'abrasion est très significative avec une diminution de son volume utilisé d'environ 30% (**Figure 3.73(a)**).

La dureté en surface de l'insert semble être un bon critère pour rendre compte de sa durée de vie en abrasion. Cependant, il est insuffisant dès qu'il s'agit de comparer des carbures cimentés dont la distribution taille de WC varie grandement, comme lors du passage d'une distribution "mono-modale", cas du P8 et P16, à une distribution "bi-modale", cas du P12. Le revêtement réactif permet une augmentation significative de la dureté en surface de l'insert et ainsi sa durée de vie à l'usure abrasive. Cependant, lors de traitements par imbibition réactive, il convient de ne pas utiliser des temps de traitement trop longs afin de prévenir au maximum la migration de phase liante à la surface de l'insert, annulant ainsi le bénéfice apporté par les phases dures WCoB. Ces essais, ayant été réalisés à sec sur de l'alumine dense et homogène, il est possible que les mécanismes d'usure soient différents dans des conditions réelles, à savoir des roches hétérogènes.

Concernant l'effet de la mise en compression de la surface de l'insert sur sa tenue à l'abrasion, aucun changement du volume utilisé n'a été observé entre un insert traité HETx1 et HETx2 [Yahiaoui, 2013].

3.4.2 Essais d'impacts "Drop Tests"

3.4.2.1 Présentation de l'essai

Ces essais d'impacts ont été réalisés à l'aide d'un dispositif expérimental appartenant à Varel International. Il consiste à impacter une cible cylindrique en carbure cémenté de nuance P16 par l'insert à tester. Pour cela, l'insert est placé dans un porte échantillon (impacteur) à l'intérieur d'un tube en PVC permettant de le guider et de choisir la hauteur à partir de laquelle l'ensemble (impacteur + insert) tombe en chute libre (**Figure 3.74**).

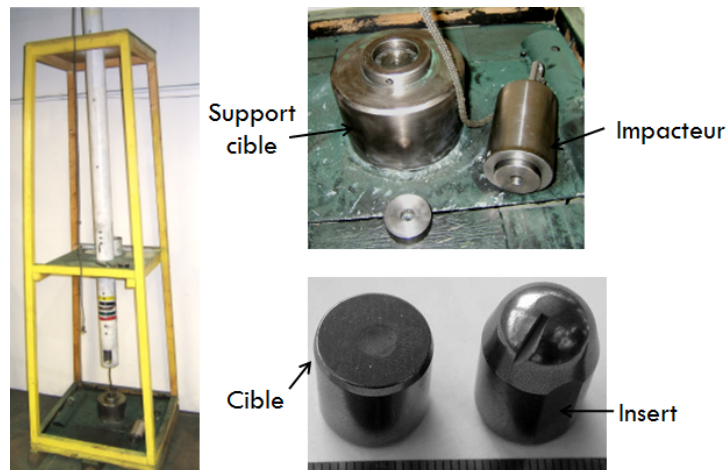


FIGURE 3.74 – Dispositif d'impacts "Drop Test", [Sorlier, 2009]

L'ensemble insert/porte échantillon pèse une masse de 2,1 kg. La distance insert/cible est de 50 cm. L'énergie de l'impact est donc d'environ 10 J. Cet essai mesure la résistance à l'impact en comptabilisant le nombre d'impacts nécessaire pour provoquer la rupture complète de l'insert. Ce test est très dépendant de la courbure de la partie conique de l'insert. Il est donc primordial de tester des inserts de même géométrie afin de pouvoir comparer les résultats. En effet, plus la courbure au sommet de l'insert sera faible, plus sa capacité à absorber l'impact sera grande.

La procédure suivie est la même que celle utilisée dans les travaux de Sorlier, mis à part la géométrie de l'insert à courbure plus faible et une énergie d'impact plus importante dans le cas présent. Le choix d'une énergie d'impact plus importante (passant de 6,3 à 10 J) a été effectué à partir d'essais préliminaires sur des inserts de nuance P12 HET. En effet, dans les conditions d'énergie d'impact utilisés dans les travaux de Sorlier, l'insert demeurait intact après plus de 50 impacts. Afin de réaliser les essais dans le temps imparti, la solution d'augmenter l'énergie des impacts a été choisie. Dans cette configuration, le nombre maximal d'impacts est fixé à 25.

La cible est changée pour chaque échantillon afin de ne pas induire de biais dans les résultats. En effet, un "cratère" se forme dans la cible pendant les essais d'impacts, ce qui a pour conséquence d'augmenter la zone de contact insert/cible. Dans certains cas, la cible a dû être changée au cours de l'essai après qu'elle se soit rompue.

Dans notre étude, tous les inserts, gradués ou non, sont soumis à un traitement HET avant l'essai d'impacts. En effet, les travaux de Sorlier [Sorlier, 2009] ont montré la nécessité d'effectuer la mise en compression des inserts pour augmenter leur durée de vie. Les essais de Sorlier ont également mis en évidence l'augmentation de la résistance à l'impact des inserts gradués par rapport aux inserts bruts avant traitement HET (**Figure 3.75**).

En effet, plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées de la campagne d'essais réalisée par Sorlier afin de déterminer l'efficacité des différents traitements de gradation des inserts tricônes sur leur résistance à l'impact vis-à-vis d'inserts bruts de frittage d'une part, et post-traités HET d'autre part.

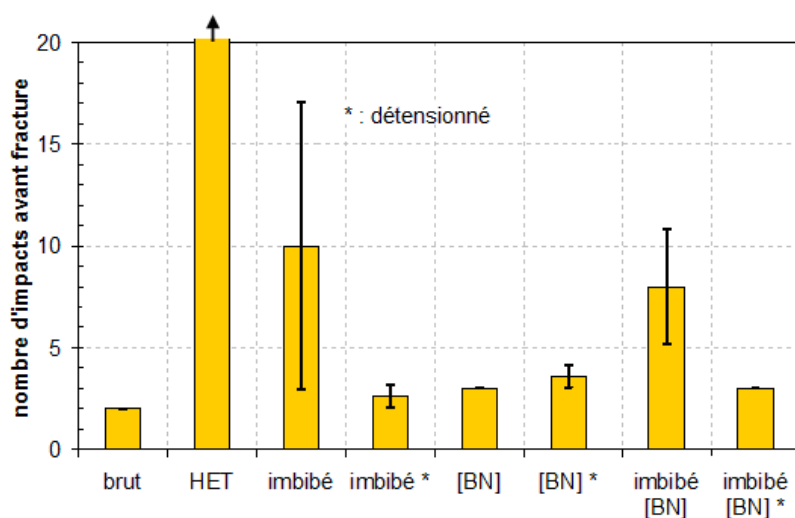


FIGURE 3.75 – Tests d'impacts avec une énergie de 6,3 J par impact sur les inserts bruts et gradués (les traitements marqués par le symbole * soulignent que les inserts gradués ont été post-détensionnés à 850 ° C-5h sous Ar/H₂), [Sorlier, 2009]

Il est observé, en moyenne, une meilleure tenue à l'impact avant rupture complète des échantillons gradués par imbibition "imbibé", imbibition réactive "imbibé [BN]" et revêtement réactif "[BN]" en comparaison avec les échantillons bruts de frittage "brut" (**Figure 3.75**). Rappelons qu'en surface de ces échantillons bruts, des contraintes résiduelles de compression dans la phase WC et de traction dans la phase liante ont pris place (**Figure 3.63**). Par ailleurs, une grande dispersion du nombre d'impacts est observée pour les échantillons gradués par imbibition et imbibition réactive où, dans le cas des essais de Sorlier, plus aucune contrainte résiduelle de compression dans la phase WC n'est détectée en surface. Après un traitement de détensionnement (850 ° C-5h-Ar/H₂) marqué d'un symbole *, la dispersion de la résistance à l'impact diminue et le nombre moyen d'impacts avant rupture complète de l'insert est généralement plus faible.

La tenue à l'impact avant rupture complète des échantillons gradués demeure bien inférieure à celle des échantillons bruts post-traités HET (**Figure 3.75**) qui est un traitement mécanique de mise en compression de l'entière surface libre de l'insert (phase WC comme phase Co). Pour rappel, les mesures de contraintes résiduelles effectuées par Sorlier, montrent que le traitement HET s'accompagne, en surface de l'insert, de très hautes contraintes résiduelles de compression de l'ordre de 2,6 fois supérieures à celles mesurées dans les inserts bruts de frittage (-460 MPa comparées aux -175 MPa pour l'insert brut de frittage, **Figure 3.63**). Dans le cas du matériau brut de frittage, il s'agit de contraintes résiduelles microscopiques mesurées dans la phase WC et induites dans tout le volume de l'insert par une différence de coefficient de dilatation entre la phase liante et la phase carbure lors du refroidissement. Dans le cas du traitement HET, c'est l'ensemble de la surface du WC-Co qui est déformée et mis en compression. Il est donc préférable de parler de contraintes résiduelles macroscopiques. Pour un tel traitement, la phase WC et celle riche en Co sont en compression et ces contraintes de compression sont équilibrées par des contraintes de traction en sous-couche. Ces contraintes macroscopiques dues au traitement HET et mesurées de nouveau dans la phase WC sont bien plus grandes que celles dues à la différence de coefficient de dilatation (**Figure 3.63**). Il est à noter que les inserts traités par imbibition, imbibition réactive et revêtement réactif possèdent une résistance à l'impact supérieure à celle des inserts bruts, alors que ces derniers possèdent des contraintes résiduelles de compression contrairement aux inserts gradués qui ne présentent plus aucune contrainte résiduelle d'après les mesures effectuées par Sorlier. Ceci nous laisse penser que nos inserts gradués post-traités HET, et par conséquent possédant de fortes contraintes macroscopiques de compression en surface (**Figures 3.59 et 3.60**), devraient posséder une tenue à l'impact supérieure aux inserts bruts HET.

Nos essais ont donc pour but de s'assurer de l'effet bénéfique de la gradation suivie d'un traitement

HET. Ils abordent également la problématique de l'effet du temps de traitement HET sur la résistance à l'impact des inserts. En effet, comme nous l'avons déjà vu dans le **paragraphe 3.3.3**, le traitement HET, en plus d'engendrer la mise en compression d'une couche superficielle de l'insert, entraîne une fissuration des carbures en surface de l'insert et la transformation martensitique de la phase liante (passage de la structure cubique métastable à la structure hexagonale stable). Ces modifications de l'état de surface de l'insert peuvent avoir des conséquences non négligeables sur leur durée de vie à l'impact.

3.4.2.2 Résultats

Pour chaque traitement, 7 échantillons sont testés à l'impact. Le taux de résistance à l'impact exprime la capacité d'un insert à résister à 25 impacts consécutifs. Ainsi, un insert présentant un taux de résistance à l'impact de 1 est un insert qui aura résisté à 25 impacts sans présenter une rupture catastrophique.

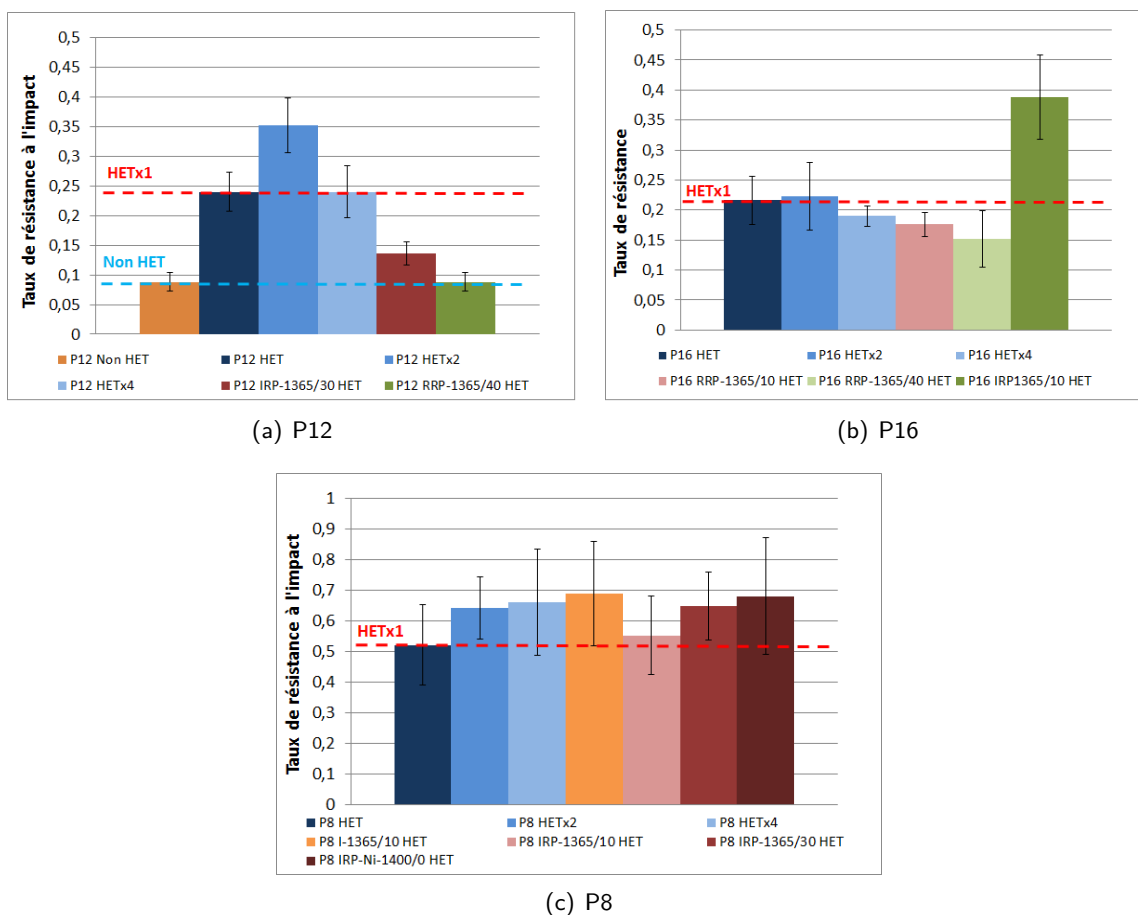


FIGURE 3.76 – Taux de résistance à l'impact pour (a) les inserts P12 , (b) les inserts P16 et (c) les inserts P8

La nuance P8 montre de loin une plus grande résistance à ce test d'impact comparativement aux deux autres nuances P12 et P16. En effet, le taux de résistance à l'impact est plus que doublé variant entre 0,5 et 0,7 (**Figure 3.76**). Pour cette nuance P8, l'augmentation du temps de traitement HET permet d'accroître d'environ 15% la résistance aux chocs entre un HET standard (HETx1) et un temps de traitement doublé (HETx2) ou quadruplé (HETx4) (**Figure 3.76(c)**). Dans le cas du traitement HETx4, la dispersion augmente ce qui pourrait être le signe d'une augmentation du nombre de défauts en surface de l'insert induite par un traitement HET trop long.

Le traitement d'imbibition entraîne un gain en durée de vie de l'ordre de 20% lors du test d'impact sur l'insert P8.

Dans le cas des traitements d'imbibition réactive, les gains en durée de vie, sur l'insert P8, se situent entre 0 et 20% en fonction des paramètres de traitement. En effet, plus le temps où la température de traitement est élevée, plus l'augmentation de la durée de vie semble significative. Cela correspond à une augmentation de la profondeur de migration du liquide.

Les nuances P12 et P16 proposent, pour un traitement HETx1, une résistance à l'impact proche, de l'ordre de 0,25 (**Figures 3.76(a) et 3.76(b)**).

Pour la nuance P12, le doublement de la durée du traitement HET permet un accroissement de la durée de vie d'environ 10% (**Figures 3.76(a)**). Cependant, contrairement à la nuance P8, le prolongement de ce traitement HET engendre une diminution de la durée de vie.

Les essais de gradation par imbibition réactive et revêtement réactif sur la nuance P12 montrent une diminution respective de la durée de vie de 10 et 15%. Ce résultat est surprenant et pourrait provenir d'une fissuration prématurée des phases borures.

Enfin, dans le cas de la nuance P16, la variation du temps de traitement HET ne semble pas modifier la résistance à l'impact (**Figures 3.76(b)**). Les traitements de gradation par revêtement réactif induisent une légère diminution de la tenue à l'impact. Cette diminution augmente avec le temps de réaction et par conséquent avec la quantité de phases borures formées. Dans le cas d'un traitement de boruration avec un temps de maintien de 10 minutes, la durée de vie baisse d'environ 2-3%, la prolongation de ce traitement à 40 minutes induit une diminution d'environ 5% par rapport à l'insert brut HET. Le traitement par imbibition réactive montre quant à lui un doublement de la résistance à l'impact des inserts de nuance P16, passant d'un taux de résistance de 0,2 à 0,4.

Ces résultats montrent qu'il existe un traitement optimal de mise en compression par HET pour chaque nuance. Ils montrent également une fragilisation des inserts par la formation de phases borures à leur surface.

3.4.2.3 Discussions

3.4.2.3.1 Inserts non gradués

Au vu des résultats de l'essai "drop test", le classement de la tenue aux chocs des différentes nuances interpelle. En effet, la ténacité des WC-Co augmentant avec la taille de grain et la teneur en Co, on aurait pu s'attendre à un classement inverse à celui obtenu. L'insert P8 possède la ténacité la plus faible, évaluée par indentation à $14,5 \text{ MPam}^{1/2}$ contre environ 22,4 et $23,1 \text{ MPam}^{1/2}$ respectivement pour les inserts P16 et P12 (**Figure 5.24(a)**). La ténacité équivalente entre les nuances P12 et P16 provient très certainement de la distribution bi-modale de la taille de grain et de la taille moyenne des WC plus importante pour la nuance P12.

Il est donc tout à fait surprenant de constater une meilleure tenue à l'impact des inserts P8. Il semble évident au vu des fractographies que les mécanismes de rupture des inserts P8 et des inserts P12 ou P16 sont différents (**Figure 3.77**).

Ces résultats s'expliquent par plusieurs phénomènes. Le premier d'entre eux serait une fracturation accrue des très gros grains présents dans les nuances P12 et P16 pour les niveaux d'énergie auxquels sont sollicités les inserts.

Le second phénomène serait une moins grande déformation plastique des inserts enrichis en WC. En effet, on observe une augmentation de la rigidité et donc du module d'Young du matériau WC-Co avec l'accroissement de la teneur en WC (**Figure 3.78(a)**). Et enfin, plus le carbure cimenté est riche en Co, plus sa limite d'élasticité en compression est faible et plus sa déformation plastique est grande pour une contrainte appliquée fixée (**Figure 3.78(b)**).

La première étape d'endommagement par impact, observée lors des essais de "drop test", est l'aplanissement du sommet de l'insert occasionnant une déformation plastique de la pointe de l'insert. Cet aplanissement entraîne la formation d'un petit cône dur à l'intérieur de l'insert ayant pour base

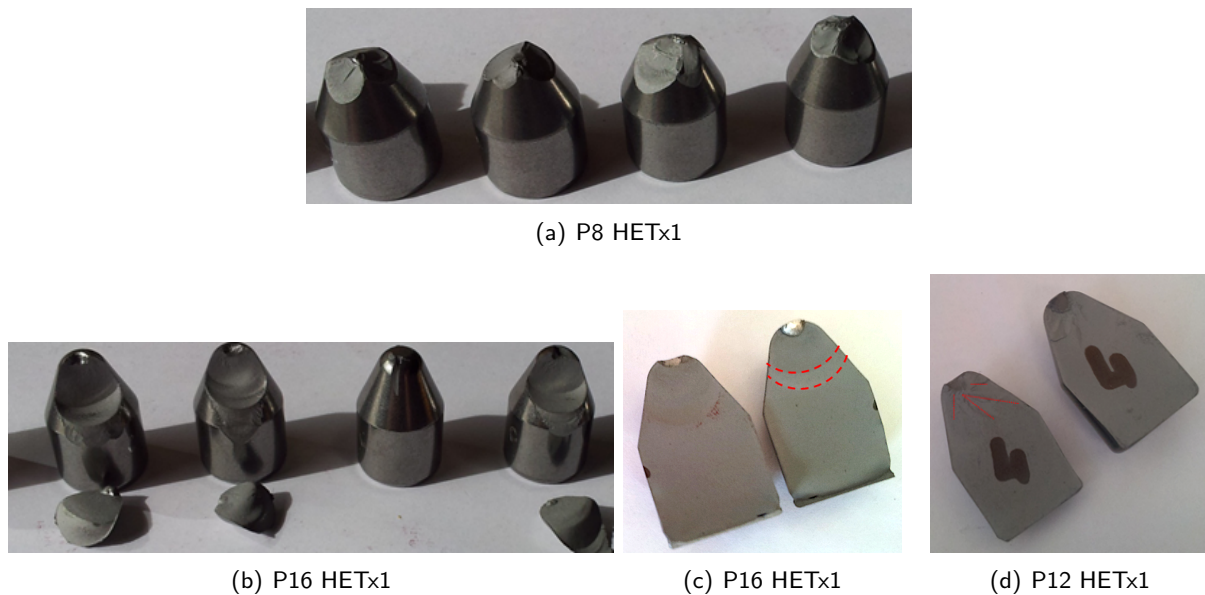


FIGURE 3.77 – Types de rupture des inserts après essais d'impacts : (a) inserts P8 , (b) inserts P16, (c) front de propagation de la fissure à l'intérieur de l'insert P16 et (d) front de propagation de la fissure à l'intérieur de l'insert P12

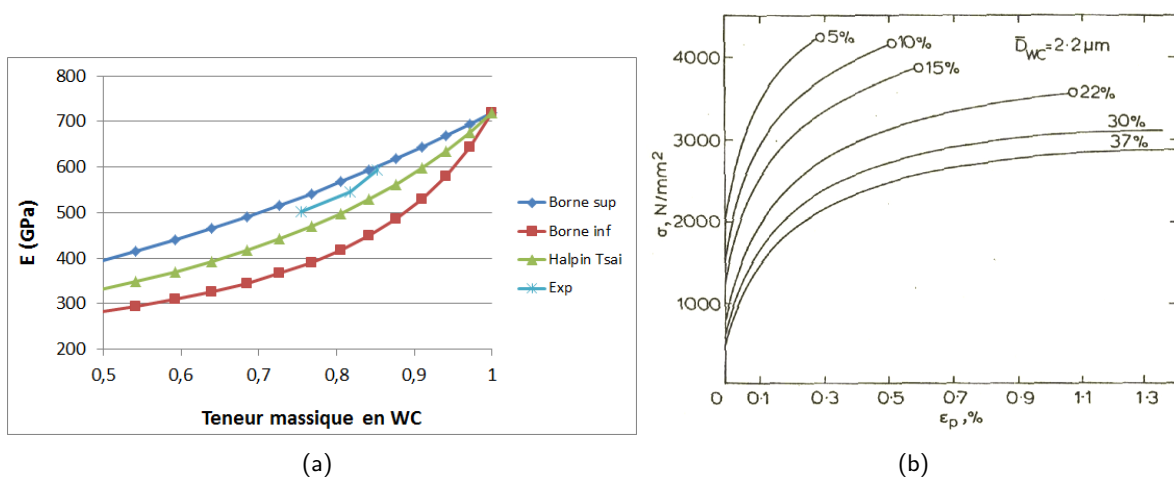


FIGURE 3.78 – (a) Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en WC inserts P8, les valeurs expérimentales "Exp" sont tirées de [Yahiaoui, 2013] et (b) courbes contrainte/déformation pour des essais en compression sur différentes nuances de WC-Co ayant une taille moyenne de WC 2,2 μm [Chermant et al., 1977]

la zone plane. Cette étape est suivie d'une initiation de fissures en avant de ce petit cône qui se propage jusqu'à rupture brutale de l'insert. Ce mécanisme a également été observé par Wang lors d'essais de fatigue en compression (**Figure 3.79(a)**). Beste localise également le départ de ruptures catastrophiques à proximité de la zone d'aplanissement des inserts WC-Co, mais ne précise pas de mécanisme de propagation [Beste and Jacobson, 2008].

Par conséquent, une augmentation de la limite d'élasticité des matériaux WC-Co pourrait engendrer un retard dans la déformation plastique du dôme de l'insert et donc, dans sa formation d'un petit cône dur, dans sa fissuration et propagation des fissures puis sa rupture catastrophique.

L'analyse des faciès de rupture montre que le cône dur joue le rôle de poinçon comme dans le cas d'un essai d'indentation. En effet, à proximité de ce cône, le faciès de rupture ressemble aux faciès obtenus après essais de ténacité par indentation (**Figure 3.79(c)**).

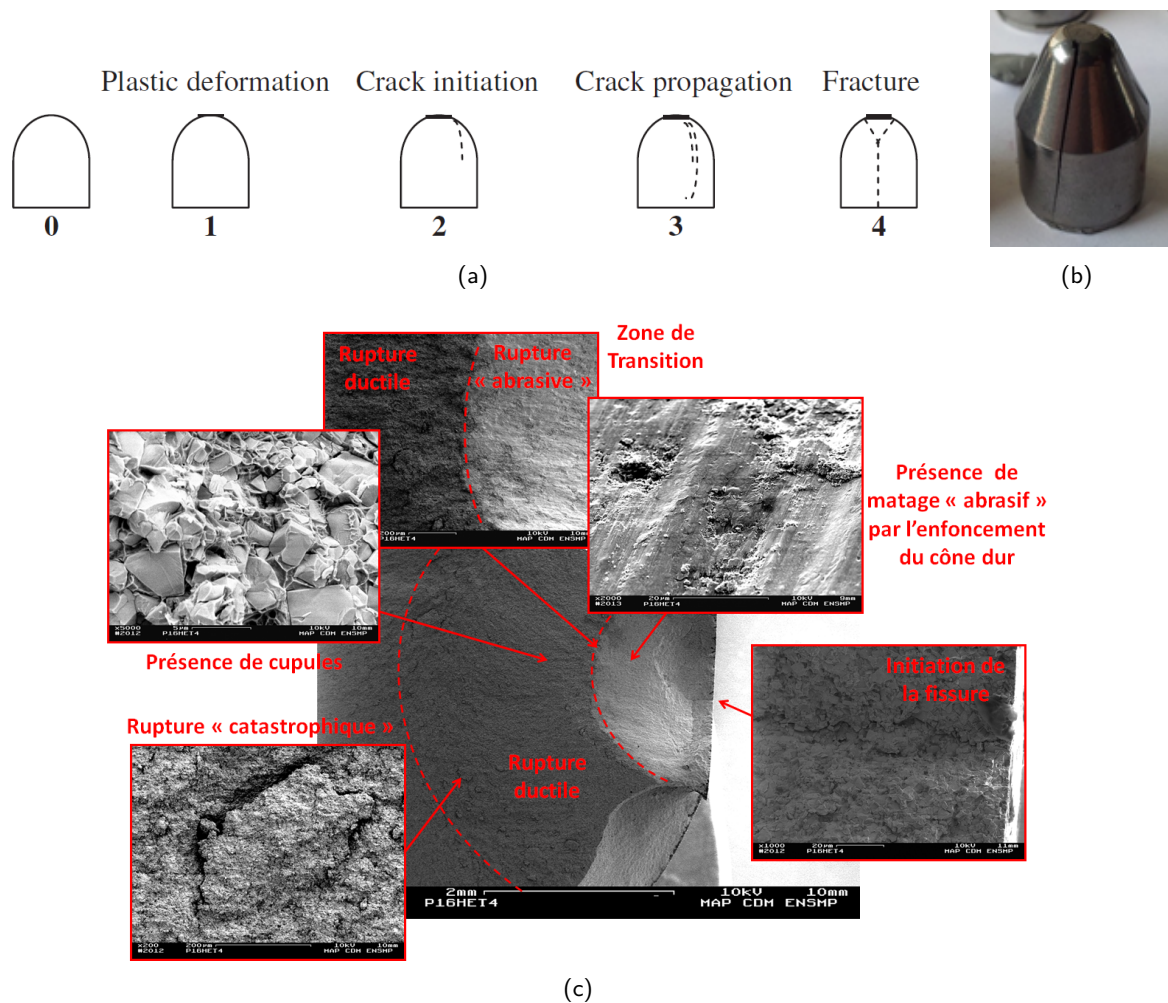


FIGURE 3.79 – (a) Représentation schématique de la déformation plastique jusqu'à la rupture de l'insert pour des essais de fatigue en compression [Wang et al., 2013], (b) Aplatissement du sommet de l'insert et développement d'une fissure sur la hauteur de l'insert P16 et (c) Fractographie d'un insert de nuance P16 traité HETx4 après essais d'impacts jusqu'à la rupture

Dans le cas de la nuance P8, les fissures ne semblent pas converger vers l'intérieur de l'insert pour engendrer une rupture stable et plane. Elles sont, au contraire, déviées vers la surface extérieure de l'insert entraînant une rupture en étoile (**Figures 3.77(a) et 3.80**). Les causes de cette déviation des fissures pourraient s'expliquer par une déformation plastique plus en surface et moins en profondeur de l'insert P8, entraînant la formation du cône dans la zone mise en compression par le traitement HET. De plus, les contraintes résiduelles générées par le traitement HET étant plus importantes pour la nuance P8, cette piste pourrait expliquer la fissuration différente. Plus simplement, la plus faible capacité de la nuance P8 à se déformer plastiquement peut se traduire par l'apparition d'une rupture catastrophique plus en surface que pour les autres nuances. Il est alors plus simple pour les fissures de rejoindre l'extérieur.

Dans certains cas, où la nuance P8 a subi une rupture de même type que les nuances P12 et P16, la profondeur du cône dur sous la surface d'impact demeure plus faible que pour les autres nuances, de l'ordre de 900 μm contre environ 1500 μm pour les nuances P12 et P16. Ceci confirme la plus faible déformation plastique en compression de la nuance P8 (**Figure 3.84(b)**).

Rappelons que les contraintes résiduelles de compression en surface de l'insert permettent de limiter fortement l'initiation de la fissuration dans les matériaux fragiles [Lambropoulos, 1991]. Ce phénomène est mis en exergue par les traitements HET successifs sur les inserts de nuance P16 qui permettent de limiter, voire de retarder, l'apparition des fissures (**Figure 3.81**).

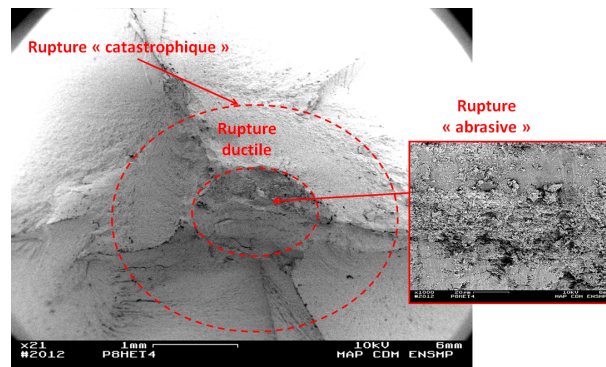


FIGURE 3.80 – Faciès de rupture après impacts d'un insert de nuance P8 ayant subi un traitement HETx4

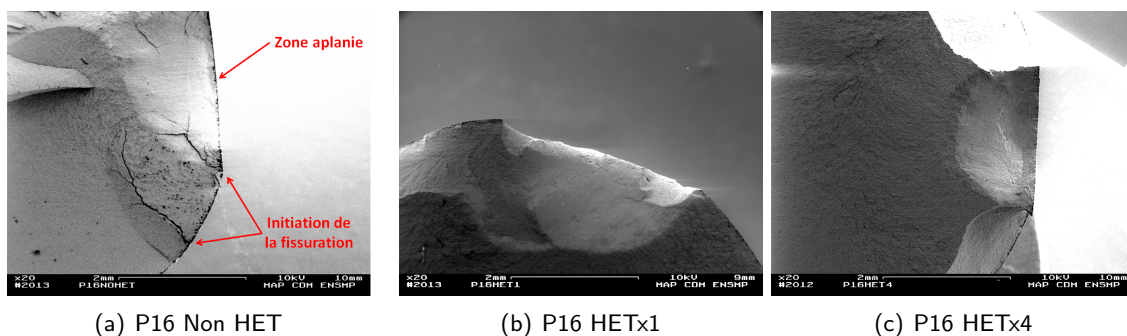


FIGURE 3.81 – Faciès de rupture d'inserts P16 après essais d'impacts (a) sans traitement de mise en compression, (b) après traitement HETx1 et (c) après traitement HETx4

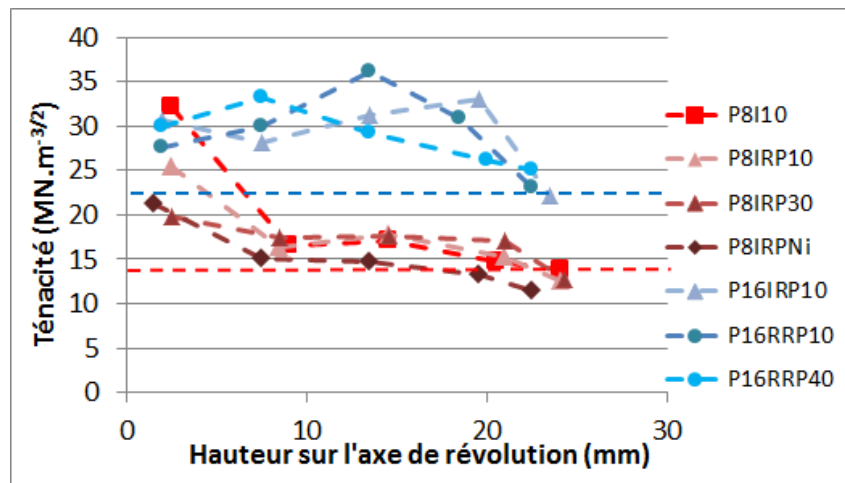
La comparaison des faciès de rupture entre insert ayant subi un traitement HET et un insert brut non HET montre bien la diminution du nombre de fissures qui se propagent à partir du bord de la zone aplanie (**Figures 3.81(a) et 3.81(b)**).

La comparaison des **figures 3.81(b) et 3.81(c)** semble montrer une fragilisation provoquée par un traitement HET trop prolongé. En effet, dans le cas du traitement HETx4, la fissuration apparaît également au centre dans la zone aplanie de l'insert alors que pour les autres traitements (HETx1 et HETx2), la fissuration n'apparaît qu'autour de cette zone. Ceci pourrait indiquer l'initiation de la fissuration à partir d'un grain de WC déjà fissuré.

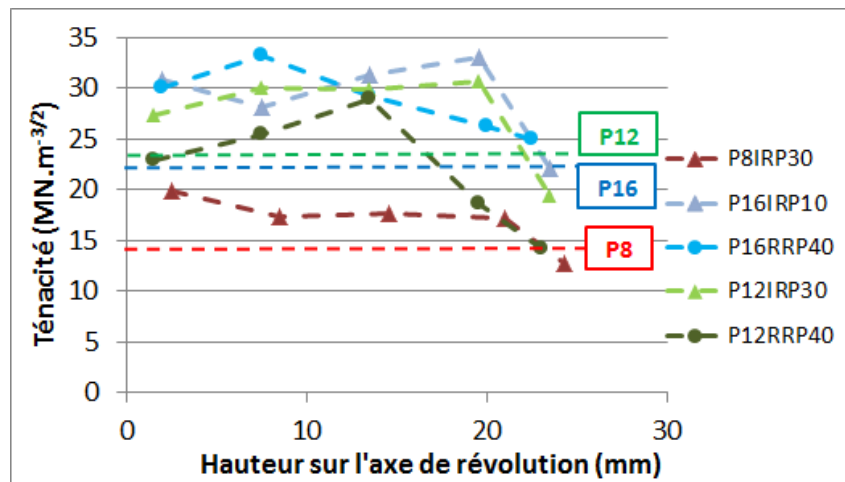
3.4.2.3.2 Inserts gradués

Une augmentation de la tenue aux chocs pour les inserts gradués par imbibition et par imbibition réactive était attendue. En effet, de par ces traitements, l'enrichissement en Co des inserts devrait induire une augmentation de leur ténacité. Dans le cas de l'imbibition réactive, l'enrichissement en phase liante au cœur de l'insert est contrebalancée par la formation de borures fragiles en surface. Cependant, d'après certains auteurs, un traitement de boruration des WC-Co peut engendrer une augmentation de leur ténacité [Knox and Pennington, 1992]. Quoi qu'il en soit, la ténacité en surface de l'insert peut être inférieure à celle du matériau non gradué (**Figure 3.82**).

Les profils de ténacité présentés à la **figure 3.82** ont été obtenus à partir d'indentations Vickers sous une charge de 150 kg après un polissage de l'échantillon à 1 μm sans traitement thermique de détensionnement. Le calcul a été effectué à partir de l'équation de Roebuck (**Équation 1.54**). Le coefficient A utilisé est celui défini dans la littérature pour des indentations avec une charge de 30 kg. Cette équation donne des résultats proches de ceux obtenus par l'équation d'Evans et Charles (**Équation 1.52**). Cette formule a été établie pour une fissuration de type half-penny. Cependant, Sorlier a démontré [Sorlier, 2009] une bonne corrélation dans le cas des WC-Co dont la fissuration est de type Palmqvist. Dans le cas de l'utilisation de cette formule, la ténacité est probablement sur-



(a)



(b)

FIGURE 3.82 – Evolution de la ténacité dans les inserts gradués sans traitement de détensionnement pour une charge de 150 kg avec un indent Vickers calculé par la formule établie par Roebuck (**Equation 1.54**) (a) pour les inserts P8 et P16 et (b) pour les inserts P12 avec pour référence les inserts P8 et P16

évaluée, les fissures obtenues ne répondant pas au critère $c/a > 2$ nécessaire à la bonne utilisation de cette formule. Cependant, la comparaison des valeurs de ténacité obtenues par ces deux équations en fonction de la dureté avec celles issues de la littérature montre des valeurs cohérentes (**Figure 3.83**).

La formule de Shetty et al. (**Equation 1.53**), définie pour des fissures de type Palmqvist, donne des valeurs supérieures à celle d'Evans et Charles et surévalue d'avantage la ténacité de nos carbures cimentés. Les valeurs obtenues par les équations d'Evans et Charles et de Shetty sont disponibles en **annexe 5.10**. Dans le cas de traitements de gradation faisant intervenir le traitement de revêtement réactif, les valeurs de ténacité mesurées à proximité de la surface de l'insert sont légèrement surévaluées à cause de la présence de contraintes résiduelles de compression. Ces contraintes induisent une propagation moindre selon l'axe z des fissures aux coins des empreintes Vickers, augmentant ainsi artificiellement la ténacité. Dans ce cas, l'erreur faite sur la mesure de la longueur totale des fissures est inférieure à 10%. La présence de contraintes résiduelles de compression en surface d'inserts présentant un gradient de composition important est évoquée par Wang [Wang et al., 2013].

Dans le cas d'un traitement d'imbibition, l'augmentation de la tenue aux chocs observée sur l'insert P8 est cohérente avec l'augmentation de la ténacité de l'insert.

Dans le cas d'un traitement de gradation par revêtement réactif, la diminution systématique de la

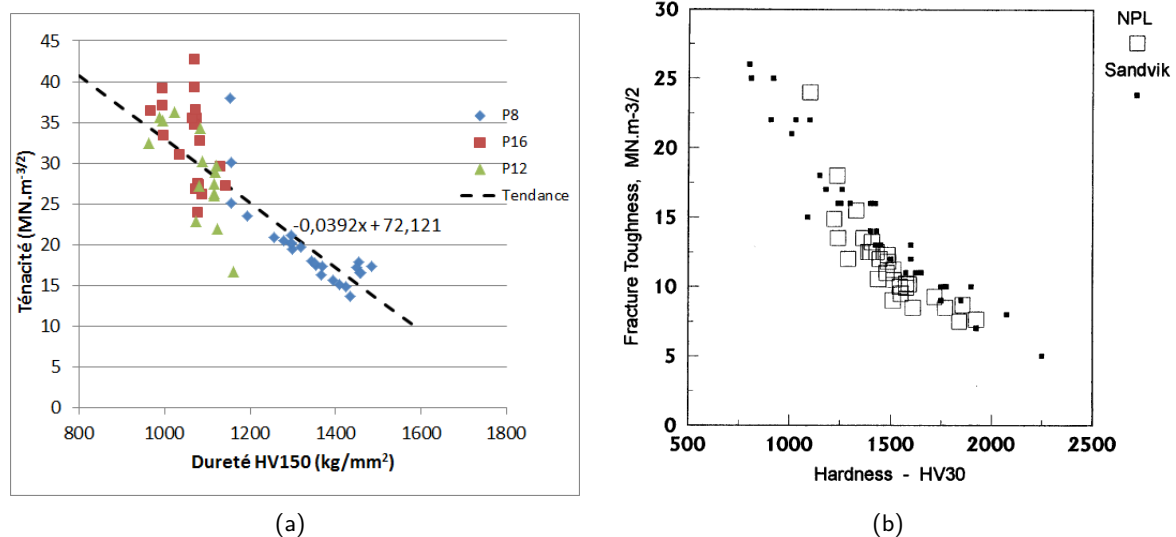


FIGURE 3.83 – Evolution de la ténacité en fonction de la dureté (a) pour les nuances P8, P12 et P16 avec un gradient de composition. Valeurs de ténacités calculées par la formule (**Equation 1.54**) et une charge d'indentation Vickers de 150 kg et (b) valeurs de ténacités obtenues dans la littérature pour une charge de 30 kg [Roebuck et al., 2009]

tenue à l'impact des inserts P12 et P16 est cohérente avec la diminution de la ténacité en surface liée très certainement à la formation de phases dures aux dépens de la matrice. Dans le cas des inserts de nuance P16, la diminution de la ténacité en surface est faible par rapport à celle de l'insert non gradué. Ceci explique la faible diminution de la tenue à l'impact des inserts P16 traités par revêtement réactif. De plus, le traitement de revêtement réactif induit une forte augmentation de la ténacité à cœur pour cette nuance. Cette augmentation de ténacité à cœur pourrait être reliée au mécanisme de migration de phase liante de la surface vers le cœur au cours du procédé de revêtement réactif identifié par Sorlier (**Paragraphe 2.2.2.3**). Cet enrichissement en phase liante n'a pu être observé par les mesures indirectes de teneur en phase liante par micro-indentations. Cependant, dans le cas de traitement de revêtement réactif partiel avec du BN déposé uniquement sur la partie en forme de dôme de l'insert, une légère diminution du diamètre de l'insert peut être mesuré à la jonction entre le dôme et la partie cylindrique. Un léger gonflement dans la partie cylindrique peut également être constaté. Ces variations géométriques n'ont cependant pas été quantifiées. Il n'est cependant pas possible, compte-tenu de la géométrie de l'insert, de faire ce type de constatation dans le dôme ($z > 13\text{mm}$) où la plupart des gains de ténacité sont observés.

Dans le cas d'un traitement par imbibition réactive sur les inserts P8 et P16, l'augmentation de la tenue aux chocs peut être corrélée à l'augmentation de la ténacité à cœur par rapport à celle des inserts non gradués (**Figure 3.82(a)**).

Le résultat étonnant, au vue des mesures de ténacité, est la bonne résistance à l'impact de l'insert P8 gradué par imbibition réactive avec un matériau d'apport contenant du nickel (**Figure 3.76(c)**). En effet, dans ce cas les valeurs de ténacité sont plus faibles que pour les trois autres traitements de gradation sur l'insert P8. Cette plus faible ténacité est probablement compensée par les fortes contraintes résiduelles de compression en surface de l'insert induites par le traitement HET (**Figure 3.59**). Il est également connu que l'ajout de Ni dans la phase liante Co a pour effet de stabiliser la phase cubique présentant un meilleur comportement à la déformation (**Paragraphe 1.2.3.5.1**). Cependant, l'enrichissement en liant contenant du Ni ne se faisant que sur une dizaine de millimètres dans le bas de l'insert (**Paragraphe 2.2.3.1.1, Figure 2.53**), l'effet de cet ajout, sur la résistance à l'impact, devrait être limité. Dans le cas de la nuance P8, l'utilisation d'une charge importante de 150 kg, limite probablement la résolution de la mesure de la ténacité.

Dans le cas de la nuance P16, les traitements de gradation, par imbibition réactive et par revêtement

réactif, n'entraînent quasi pas de diminution de la ténacité en surface par rapport à celle du matériau non gradué. Dans le cas du traitement par imbibition réactive, ce résultat s'explique par une migration de la phase liante jusqu'à la surface de l'insert. Dans le cas des traitements par revêtement réactif, l'importante ténacité en surface pourrait être imputée à des contraintes résiduelles. Comme nous venons de l'aborder, l'augmentation de la ténacité à cœur pourrait être reliée à une migration de la phase liante de la surface vers le cœur du carbure cimenté induite par le mécanisme de gradation par revêtement réactif. Ces hypothèses permettraient d'expliquer le gain de résistance à l'impact observé pour le traitement d'imbibition réactive (**Figure 3.76(b)**).

La diminution importante de la ténacité en surface des inserts P12 pour des traitements de gradation faisant intervenir le revêtement réactif est cohérente avec la diminution de la résistance aux chocs des inserts P12 gradués (**Figure 3.76(a)**). En effet, la formation de borures entraîne une diminution notable de la ténacité à la surface des inserts P12. Cependant, dans le cas de l'imbibition réactive, la chute de résistance à l'impact est plus difficile à expliquer. En effet, même si une légère diminution de la ténacité est mesurée à la surface de l'insert, une forte augmentation de la ténacité à cœur est observée. Le profil de ténacité étant proche de celui obtenu pour un traitement d'imbibition réactive sur un insert de nuance P16 (**Figure 3.82(b)**), le résultat attendu sur la résistance à l'impact serait une augmentation de cette dernière.

Pour les nuances P8 et P16, la formation de phases borures à leur surface semble être moins préjudiciable pour leur tenue à l'impact que dans le cas de l'insert de nuance P12 de par leur plus faible taille de grain de WC. En effet, la phase borure se formant sur des plus gros carbures aux dépens de la phase liante, cette dernière engendre dans l'insert P12 la formation d'amas de phases dures. Aussi, une plus grosse taille des grains de WC, dans la nuance P12, pourrait favoriser l'apparition d'amas de taille critique pour la tenue à l'impact.

Dans certains cas, les inserts gradués peuvent présenter des ruptures différentes par rapport à celles obtenues avec les inserts non gradués. C'est notamment le cas avec les inserts P8 pour lesquels certains inserts gradués ne présentent pas de ruptures en étoile mais des ruptures identiques à celles rencontrées avec les inserts P12 et P16 (**Figure 3.84**).

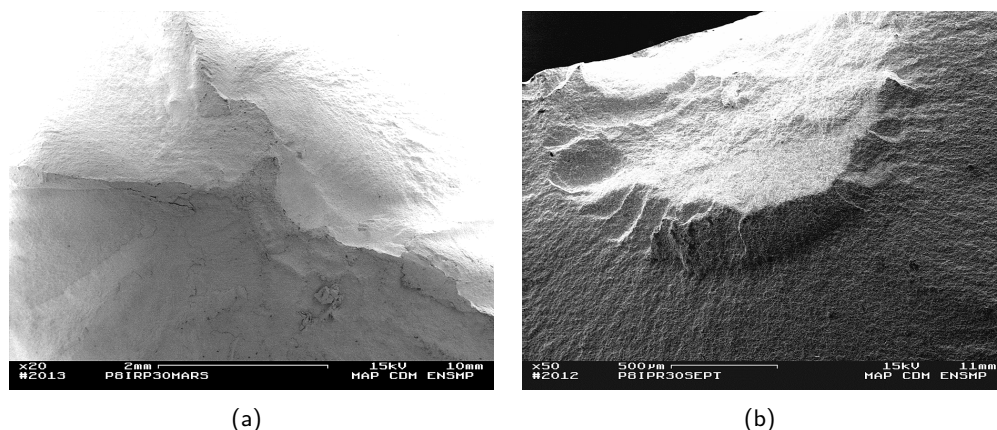


FIGURE 3.84 – Différentes ruptures pour l'insert P8 gradué avec un traitement d'imbibition réactive et un temps de palier de 30 minutes (a) Rupture en étoile, (b) Rupture longitudinale à partir d'un petit cône dur du même type que pour les inserts P12 et P16

Des ruptures d'un nouveau type ont également été observées sur les inserts P16 gradués par imbibition réactive avec un temps de palier de 10 minutes. Classiquement, (**Figure 3.85(a)**), la fissuration se fait à partir d'un cône mais s'initie à partir d'une zone fragile en contact avec la surface aplanie. Cette zone ne présente pas de cupules de phase liante et est probablement liée à la formation d'une quantité importante de phases borures.

Le cône présente une rupture de type "abrasive" de la même façon que les inserts P16 non gradués (**Figure 3.81**). Enfin, au delà du cône, la rupture est classiquement de type ductile.

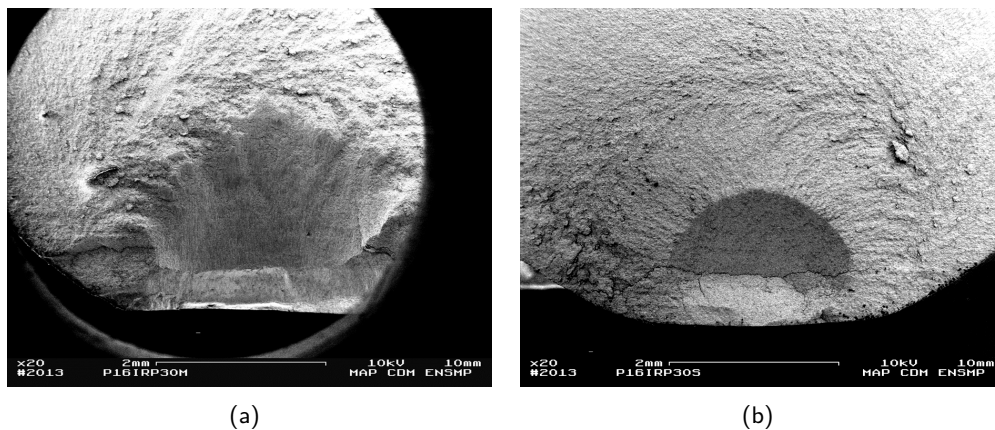


FIGURE 3.85 – Différents faciès de rupture pour l'insert P16 gradué par un traitement d'imbibition réactive avec un temps de palier de 10 minutes (a) rupture à partir d'un cône dur avec amorçage à partir d'une zone fragile, (b) rupture en dôme

Le second type de rupture est une rupture en dôme présentant une fissuration plus importante avec un faciès "abrasif" beaucoup moins marqué (**Figure 3.85(b)**). La zone, sous la fissure au contact de la surface d'impact aplanie, présente une rupture de type ductile avec la présence de cupules de phase liante.

Pour les deux inserts de même nuance, le changement du type de rupture s'est traduit par une diminution de la tenue à l'impact.

Ces essais d'impact montrent systématiquement une augmentation de la durée de vie pour les inserts P8 gradués. C'est loin d'être le cas pour l'insert P12 et un peu plus pour l'insert P16 qui présente une tenue à l'impact améliorée dans le cas d'un traitement de gradation par imbibition réactive. Cependant, la bonne résistance à l'impact des différentes nuances ne s'explique pas uniquement avec un gain de ténacité. Les propriétés mises en jeu lors de ces essais d'impacts ne concernent donc pas uniquement la résistance à la fissuration du matériau. L'amorçage doit être une donnée critique à prendre en compte comme du reste la statistique des données relatives à la rupture par impact des inserts.

3.4.3 Conclusion sur les essais mécaniques

La principale différence entre les essais d'abrasion réalisés et les conditions de forage réside, outre le passage d'un matériau homogène à non-homogène, dans la nature du troisième corps se formant entre l'insert et la contreface. En effet, dans le cas de la contreface en alumine, l'insert en WC-Co n'impacte pas l'alumine ni ne forme d'éclats et est continuellement usé dans la même saignée. Il se crée alors un troisième corps très différent de celui rencontré dans les conditions réelles de forage, à savoir un mélange de roches, de boue, de WC et de Co. Dans nos essais d'abrasion, ce troisième corps est composé d'alumine, de Co et de WC. Il joue un rôle essentiel dans les cinétiques d'usure des inserts en fonction de leur composition. La présence de phases dures (borures) dans les inserts WC-Co pourrait alors engendrer une abrasivité supplémentaire. Les inserts gradués par revêtement réactif montrent toutefois une résistance à l'abrasion augmentée.

Dans nos essais d'abrasion pure sur une contreface d'alumine, tous les phénomènes d'usure ne sont pas pris en compte. En effet, dans le cas d'un forage, il est généralement constaté la formation d'une zone dans laquelle la phase liante est mélangée avec de la roche. Cette zone se situe à la surface de l'insert sur une profondeur de quelques grains de carbure. La formation de ce "nouveau matériau composite" entraîne une fragilisation du carbure cimenté et a une influence non négligeable sur la cinétique d'usure [Beste and Jacobson, 2008].

Dans le cas des essais d'impacts, leur principale limitation réside dans la méconnaissance des réelles sollicitations subies par l'insert dans les conditions de forage. En effet, les "drop tests" consistent en des essais d'impacts interrompus à 90° sur une cible en WC-Co, aux propriétés très différentes de la roche, et sous des énergies d'impacts constantes et très certainement plus importantes. De plus, dans les conditions réelles, les mécanismes d'usure font en grande partie intervenir des phénomènes d'usure abrasive ainsi qu'une fragilisation de l'insert par l'insertion de fragments de roche. Ces fragments de roche ont un double rôle, ils participent à la fragilisation de la phase liante et peuvent avoir un rôle de concentrateur de contraintes, favorisant ainsi l'ouverture de fissures [Beste et al., 2008]. De plus, à la vue des essais d'impacts, la propriété testée du matériau semble être plus proche de la limite d'élasticité en compression que de la ténacité, les fissures s'initiant au bord des zones fortement déformées plastiquement au sommet de l'insert. Dans le cas du forage réel, ces zones sont généralement abrasées avant l'apparition de la contrainte critique [Beste and Jacobson, 2008].

Des essais de chocs dynamiques à 2 Hz, pour des charges comprises entre 1 et 11 kN, sur des plaquettes diamantées ont été entrepris mais n'ont pas permis la rupture des inserts dans un temps raisonnable. Malgré la formation d'un défaut au sommet de l'insert par indentation Vickers, seule une déformation plastique de la partie conique des inserts a pu être observée, dans des temps d'essais raisonnables. La principale piste d'amélioration est l'augmentation de la fréquence à une valeur plus représentative des conditions réelles, à savoir de l'ordre de 50 Hz pour un forage par percussion. Cependant, même dans ce cas, le mécanisme de déformation observé sera très différent des mécanismes observés sur les WC-Co lors de forages par percussion en conditions réelles. Une autre piste serait l'insertion d'une fissure importante en surface de l'insert. En effet, les indentations Vickers à 150 kg au sommet de l'insert, réalisées précédemment, se sont retrouvées rapidement effacées par la déformation plastique de la pointe de l'insert. Ainsi, une solution alternative serait l'insertion du défaut à proximité de la zone déformée, dans la zone de concentration de contraintes. L'autre solution serait la création d'un défaut plus profond, par exemple une entaille par EDM.

3.5 Conclusion sur les inserts tricône

L'étude paramétrique a permis d'identifier les paramètres importants du procédé de gradation par imbibition et/ou revêtement réactif. Notamment, il a été défini les mécanismes prenant place durant les différentes étapes de l'imbibition lesquels s'appuient sur la minimisation de l'énergie du système par la formation d'interface solide/liquide aux dépens des interfaces solide/solide. La première étape de l'imbibition consiste en la migration très rapide du liquide sur des distances importantes, de l'ordre de la dizaine de millimètre par minute dans le cas d'une nuance à grains fins, permettant la génération de gradients importants. Le phénomène associé à cette migration de liquide est la reconstruction du squelette de WC. Ensuite, pour des temps de traitement supérieurs à 5 minutes, le phénomène d'homogénéisation prend place. Ce second phénomène apparaît beaucoup plus lent, les inserts traités ne retrouvant pas une composition homogène même après 3 heures de traitement. En fait, l'homogénéisation débute lorsque la différence entre la quantité de liquide dans le matériau d'apport et celle contenue dans le bas de l'insert devient faible. C'est-à-dire lorsque les pressions de migration dans le matériau d'apport et le bas de l'insert s'égalisent. Les mécanismes mis en jeu, durant l'homogénéisation, semblent être un grossissement ou un changement de forme des grains de WC. Contrairement à la reconstruction du squelette de WC, ces mécanismes s'opèrent sur de courtes distances et nécessitent des temps longs. Dans le cas du revêtement réactif, la vitesse de diffusion est liée au libre parcours moyen. Ainsi, la diffusion sera plus profonde pour des nuances à forte teneur en phase liante et à grains grossiers. La profondeur de diffusion est également très dépendante de la température et du temps de traitement. Le dernier paramètre prépondérant pour le traitement gradation par revêtement réactif est la quantité de bore disponible à la surface de l'insert. En effet, un défaut de la source de bore au cours du traitement semble entraîner une dissolution des borures préalablement formés et par conséquent une diminution de la dureté en surface.

Conformément aux résultats de Sorlier, après un traitement d'imbibition le niveau de contraintes

résiduelles de la phase WC à la surface de l'insert est nul. Cependant, un résultat très différent de celui de Sorlier est obtenu pour les inserts ayant subi un traitement de boruration, par revêtement réactif ou par imbibition réactive. En effet, les WC en surface de ces inserts présentent un niveau de contraintes résiduelles de compression non négligeable. La formation de ces contraintes résiduelles est associée à celle des borures ainsi qu'à l'existence d'un gradient de composition important en surface de l'insert. Ce résultat est très intéressant compte-tenu de l'importance des contraintes de compression pour limiter la formation de fissures à la surface des inserts et leur propagation dans l'épaisseur.

Afin d'induire des contraintes de compression plus importantes à la surface des inserts, un traitement de grenaillage, dit "HET", a été étudié. Il permet d'induire des contraintes résiduelles de compression sur l'ensemble des phases présentes à la surface de l'insert. Les contraintes de compression mesurées sur les WC après ce traitement sont pratiquement deux fois plus importantes que pour des inserts non traités HET. Cependant, ce traitement de grenaillage montre une détérioration de l'état de surface des inserts, qui présente alors de nombreux défauts, comme la fracturation de grains de WC ou encore l'ablation d'une partie de la phase liante. Il apparaît alors évident que ce procédé devrait être optimisé afin de limiter l'apparition de ces défauts pouvant entraîner une diminution de la durée de vie de l'insert. Pour remédier à cet inconvénient, un procédé de choc laser pourrait être envisagé.

Des essais mécaniques ont permis d'évaluer l'intérêt des différents traitements de gradation. Les essais d'abrasion démontrent l'intérêt des phases borures en surface des inserts, obtenues à la suite du traitement d'imbibition réactive ou du revêtement réactif. Les inserts ainsi traités montrent une résistance accrue à l'abrasion en comparaison à celle des inserts bruts ou imbibés. Les essais de chocs montrent généralement une meilleure résistance des inserts gradués par imbibition et imbibition réactive. Au contraire, les inserts gradués par revêtement réactif montrent une résistance à l'impact amoindrie. Ces résultats sont en accord avec les mesures de ténacité par indentation.

Le traitement d'imbibition réactive montre donc toute sa pertinence pour graduer les inserts WC-Co, permettant d'augmenter à la fois la résistance à l'abrasion ainsi que la résistance à l'impact.

Bibliographie

- [Akesson, 1983] Akesson, L. (1983). An experimental and thermodynamic study of the co-w-c system in the temperature range 1470-1700 K. In Viswanadham, R., Rowcliffe, D., and Gurland, J., editors, *1st Int. Conf. on Science of Hard Materials*, pages 71–82, Jackson, WY, 1981. Plenum Press.
- [Beste and Jacobson, 2008] Beste, U. and Jacobson, S. (2008). A new view of the deterioration and wear of WC/Co cemented carbide rock drill buttons. *Wear*, 264(11 - 12) :1129 – 1141.
- [Beste et al., 2008] Beste, U., Jacobson, S., and Hogmark, S. (2008). Rock penetration into cemented carbide drill buttons during rock drilling. *Wear*, 264(11 - 12) :1142 – 1151.
- [Borowiecka-Jamrozek and Lachowski, 2013] Borowiecka-Jamrozek, J. and Lachowski, J. (2013). Diffusion of boron in cobalt sinters. *Archives of metallurgy and materials*, 58(4) :1131–1136.
- [Brabyn et al., 1981] Brabyn, S., Cooper, R., and Peters, C. (1981). Effects of substitution of nickel for cobalt in WC based hardmetal. In *Proceedings 10th Plansee Seminar, Trends in Refractory Metals, Hard Metals and Special Materials and Their Technology*, volume 2, pages 675–692, Reutte, Austria.
- [Broll, 1996] Broll, N. (1996). Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur : Etudes de structure et caractérisation*, (P1080).
- [Chermant et al., 1977] Chermant, J. L., Deschanvres, A., and Osterstock, F. (1977). Factors influencing the rupture stress of hardmetals. *Powder Metallurgy*, 20(2) :63–69.
- [Coats and Krawitz, 2003] Coats, D. and Krawitz, A. (2003). Effect of particle size on thermal residual stress in WC-Co composites. *Materials Science and Engineering : A*, 359(1 - 2) :338 – 342.
- [Engqvist et al., 2002] Engqvist, H., Jacobson, S., and Axén, N. (2002). A model for the hardness of cemented carbides. *Wear*, 252 :384 – 393.
- [Exner et al., 1983] Exner, H., Walter, A., Walter, P., and Petzow, G. (1983). *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 32 :443–448.
- [Fan et al., 2008] Fan, P., Eso, O., Fang, Z., and Sohn, H. (2008). Effect of WC particle size on Co distribution in liquid-phase-sintered functionally graded WC-Co composite. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26 :98 – 105.
- [Fan et al., 2007] Fan, P., Fang, Z. Z., and Sohn, H. (2007). Mathematical modeling of liquid phase migration in solid-liquid mixtures : Application to the sintering of functionally graded WC-Co composites. *Acta Materialia*, 55(9) :3111 – 3119.
- [Favrot, 1995] Favrot, N. (1995). *Etude des différentes étapes de l'élaboration de structures graduelles en WC-Co : compactage à froid, frittage, homogénéisation*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Fisslthaler et al., 2013] Fisslthaler, E., Knitel, S., Feistritzer, S., and Grogger, W. (2013). Micro-defects in ground tungsten carbide revealed by (sub-) surface investigations. In *Proceedings 18th Plansee Seminar*, page 1731, Reutte, Austria.
- [Gasik et al., 1996] Gasik, M., Bilotsky, Y., Cherradi, N., and Kawasaki, A. (1996). New approach to the solution of the local stress problem in FGM hardmetals. *European conference on advances in hard materials production*, pages 263 – 269.
- [Gee et al., 2014] Gee, M. G., Gant, A., Roebuck, B., and Mingard, K. (2014). Wear of hardmetals. In Sarin, V. K., editor, *Comprehensive Hard Materials*, pages 363 – 383. Elsevier.
- [Horsewell et al., 1975] Horsewell, A., Ralph, B., and Howell, P. R. (1975). An intergranular mechanism for the F.C.C.-H.C.P. martensitic transformation. *Physica Status Solidi*, 29 :587–594.
- [Iwasaki et al., 2006] Iwasaki, M., Yanagida, H., and Ikebe, M. (2006). High-strength hard metal, production method therefor, and tool using it, Japan patent 2006-188749.
- [Jonsson, 1972] Jonsson, H. (1972). Studies of binder phase in WC-Co cemented carbides heat treated at 650 °C. *Powder Metallurgy*, 15(29) :1–10.

- [Knox and Pennington, 1992] Knox, J. and Pennington, D. (1992). Boron-treated hard metal, us patent 5,116,416.
- [Lambropoulos, 1991] Lambropoulos, J. C. (1991). Toughening and crack tip shielding in brittle materials by residually stressed thin films. *Journal of Vacuum Science Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 9(4) :2503–2509.
- [Larsson and Oden, 2004] Larsson, C. and Oden, M. (2004). X-ray diffraction determination of residual stresses in functionally graded WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 22(4-5) :177 – 184.
- [Lee and Gurland, 1978] Lee, H. and Gurland, J. (1978). Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Materials Science and Engineering*, 33 :125 – 133.
- [Mahajan et al., 1977] Mahajan, S., Green, M. L., and Brasen, D. (1977). Model for fcc-hcp transformation, its applications and experimental evidence. *Metallurgical Transactions A*, 8A :283–293.
- [Mari et al., 2009] Mari, D., Clausen, B., Bourke, M., and Buss, K. (2009). Measurement of residual thermal stress in WC-Co by neutron diffraction. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2) :282 – 287.
- [Mari et al., 1996] Mari, D., Krawitz, A., Richardson, J., and Benoit, W. (1996). Residual stress in WC-Co measured by neutron diffraction. *Materials Science and Engineering : A*, 209(1 - 2) :197 – 205.
- [Maritzen et al., 1985] Maritzen, W., Ettmayer, P., and Kny, E. (1985). Lattice-parameters and saturation magnetization of Co-W-C alloys. *Powder Metallurgy International*, 17(2) :68–71.
- [McHugh and Riedel, 1997] McHugh, P. and Riedel, H. (1997). A liquid phase sintering model : Application to Si_3N_4 and WC-Co. *Acta Materialia*, 45(7) :2995 – 3003.
- [Montgomery, 1968] Montgomery, R. (1968). The mechanism of percussive wear of tungsten carbide composites. *Wear*, 12 :309 – 329.
- [O'Quigley et al., 1997] O'Quigley, D., Luyckx, S., and James, M. (1997). An empirical ranking of a wide range of WC-Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard B 611-85 test. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 15(1 - 3) :73 – 79.
- [Precht et al., 1983] Precht, W., Viswanadham, R., and Venables, J. (1983). Abrasion resistance of cermets containing Co/Ni binders. In Viswanadham, R., Rowcliffe, D., and Gurland, J., editors, *1st Int. Conf. on Science of Hard Materials*, pages 815–829, Jackson, WY, 1981. Plenum Press.
- [Roebuck, 2006] Roebuck, B. (2006). Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24 :101 – 108.
- [Roebuck and Almond, 1988] Roebuck, B. and Almond, E. (1988). Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals. *International Materials Reviews*, 33 :90 – 110.
- [Roebuck et al., 1984] Roebuck, B., Almond, E. A., and Cottenden, A. M. (1984). The influence of composition, phase transformation and varying the relative F.C.C. and H.C.P. phase contents on the properties of dilute CoWC alloys. *Materials Science and Engineering*, 66(2) :179–194.
- [Roebuck et al., 2009] Roebuck, B., Gee, M., Bennett, E., and Morrell, R. (2009). Mechanical tests for hardmetals. Technical report, Measurement Good Practice Guide No. 20, Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory.
- [Saito et al., 2006] Saito, H., Iwabuchi, A., and Shimizu, T. (2006). Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear*, 261(2) :126 – 132.
- [Sarin and Johannesson, 1975] Sarin, V. K. and Johannesson, T. (1975). On the deformation of WC-Co cemented carbides. *Metal Science*, 9(1) :472 – 476.
- [Seol et al., 2005] Seol, K., Krawitz, A., Richardson, J., and Weisbrook, C. (2005). Effects of WC size and amount on the thermal residual stress in WC-Ni composites. *Materials Science and Engineering : A*, 398(1 - 2) :15 – 21.

- [Sorlier, 2009] Sorlier, E. (2009). *Développement d'un procédé de graduation des carbures cimentés WC-Co basé sur l'imbibition, amélioration de la durée de vie des taillants de forage*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Suzuki et al., 1968] Suzuki, H., Yamamoto, T., and Sakanoue, H. (1968). Binder phase transformation in WC-Co cemented carbides. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 32 :993–997.
- [Tahvilian and Fang, 2012] Tahvilian, L. and Fang, Z. Z. (2012). An investigation on thermal residual stresses in a cylindrical functionally graded WC-Co component. *Materials Science and Engineering : A*, 557(0) :106 – 112.
- [Vasel et al., 1985] Vasel, C., Krawitz, A., Drake, E., and Kenik, E. (1985). Binder deformation in WC-(Co,Ni) cemented carbide composites. *Metallurgical Transactions*, A16 :2309 – 2317.
- [Wang et al., 2013] Wang, X., Hwang, K. S., Koopman, M., Fang, Z. Z., and Zhang, L. (2013). Mechanical properties and wear resistance of functionally graded WC-Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36 :46 – 51. Recent Advances of Functionally Graded Hard Materials.
- [Wirmark and Dunlop, 1983] Wirmark, G. and Dunlop, C. (1983). Phase transformations in the binder phase of Co-W-C cemented carbides. In Viswanadham, R., Rowcliffe, D., and Gurland, J., editors, *1st Int. Conf. on Science of Hard Materials*, pages 311–328. Plenum Press.
- [Yahiaoui, 2013] Yahiaoui, M. (2013). *Comportement tribologique de diamants polycristallins et de carbures cimentés WC-Co avec traitements de graduation : Application aux inserts et taillants d'outils pour le forage de formations rocheuses fortement abrasives*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [Zhengi, 1990] Zhengi, T. (1990). Effect of immediate quench of as-sintered WC 11% Co alloy on its properties and binder composition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 9 :223–225.

Chapitre 4

Outils PDC

Résumé :

Ce chapitre traite d'une part de la gradation de supports en WC-Co pour taillant PDC et d'autre part de l'assemblage de la plaquette diamantée sur supports WC-Co gradués par le procédé HPHT. La microstructure du support est analysée après le traitement de gradation ainsi qu'après le procédé HPHT. L'effet du procédé HPHT sur la gradation du support pour différentes distributions de tailles de diamant est étudié. L'intégrité de la plaquette diamantée après l'assemblage est également regardée. Enfin, l'effet des différents traitements sur les caractéristiques mécaniques des taillants PDC est exposé. Cette étude passe par des essais d'abrasion et des essais d'impacts.

Sommaire

4.1	Élaboration de taillants PDC gradués	247
4.1.1	Gradation du support PDC	247
4.1.1.1	Propriétés physique, mécanique, thermique et microstructurale des support WC-Co non gradués	247
4.1.1.2	Traitements de gradation	248
4.1.1.2.1	Traitement anisotherme	249
4.1.1.2.2	Traitement isotherme	251
4.1.1.2.3	Nouveau revêtement BN	254
4.1.1.3	Etat métallurgique du support après traitements de gradation	255
4.1.1.3.1	Microstructure engendrée par les traitements de gradation	255
4.1.1.3.2	Détermination de la nature des phases exogènes (borures)	257
4.1.2	Assemblage de la plaquette diamantée sur supports PDC gradués	258
4.1.2.1	Procédé et paramètres expérimentaux	259
4.1.2.2	Problème des contraintes résiduelles après assemblage	259
4.1.2.3	Effet des différents paramètres matériaux et procédés	262
4.1.2.3.1	Modification de la taille et de la distribution des grains de diamant	262
4.1.2.3.2	Modification du cycle thermique du procédé HPHT	263
4.1.2.3.3	Modification du traitement de gradation du support	263
4.1.2.4	Etat métallurgique après HPHT des différentes parties constitutives du taillant PDC	264

4.1.2.4.1	Support WC-Co	264
4.1.2.4.2	Interface support/plaquette	265
4.1.2.4.3	Plaquette diamantée	266
4.1.2.5	Effet des paramètres matériaux et procédés sur les gradients de dureté après HPHT	268
4.1.2.5.1	Effet du cycle HPHT	269
4.1.2.5.2	Effet de la taille des grains de diamant	270
4.1.2.5.2.1	Distribution mono-modale	271
4.1.2.5.2.2	Distribution bi-modale	271
4.1.2.5.3	Effet du traitement de gradation du support WC-Co	272
4.1.2.5.3.1	Imbibition réactive	272
4.1.2.5.3.2	Imbibition et revêtement réactif	273
4.1.3	Discussions	274
4.1.3.1	Comparaisons avec des études précédentes	274
4.1.3.2	Interprétations	278
4.1.3.2.1	Durcissement du support	278
4.1.4	Conclusion sur l'élaboration du taillant PDC par HPHT	284
4.2	Essais mécaniques	285
4.2.1	Essais d'usure	286
4.2.1.1	Calcul du facteur de qualité	288
4.2.1.2	Effet de la distribution de la taille des grains de diamant	290
4.2.1.3	Effet du procédé HPHT (Pression et Température)	291
4.2.1.4	Effet des traitements de gradation	292
4.2.2	Essais d'impacts	293
4.2.3	Discussions	296
4.2.3.1	Effet de la taille des grains de diamant	296
4.2.3.2	Effet de la modification du cycle HPHT	298
4.2.3.3	Effet du traitement de gradation	300
4.2.3.4	Corrélation avec le gradient de dureté	302
4.2.4	Conclusion sur les essais mécaniques des taillants PDC gradués	304
4.3	Conclusion sur les taillants PDC gradués	305
	Bibliographie	307

4.1 Élaboration de taillants PDC gradués

L'outil PDC est composé d'une tête de forage sur laquelle sont brasés des taillants PDC. Ces taillants comprennent une partie utile pour la coupe en diamant polycristallin. Il s'agit d'une plaquette diamantée synthétisée par frittage/infiltration d'une poudre de diamant sur un support en carbure cimenté dense à l'aide d'un procédé HPHT. Ce support ne participe pas directement à la coupe de la roche mais permet d'accroître la résistance à l'impact de la plaquette diamantée. Il a également pour rôle de fournir, durant le procédé HPHT, le métal catalyseur nécessaire au frittage du diamant polycristallin par l'établissement de ponts entre les grains de diamant. Il permet également le brasage du taillant sur l'outil.

Nous allons étudier dans un premier temps le carbure cimenté constitutif du support ainsi que les gradients de phase liante générés dans cette partie du taillant à la suite de traitements de gradation (**Paragraphe 4.1.1**). Ensuite, l'effet de cette gradation sur le procédé HPHT et les propriétés de la plaquette diamantée seront abordés (**Paragraphe 4.1.2**).

4.1.1 Gradation du support PDC

4.1.1.1 Propriétés physique, mécanique, thermique et microstructurale des support WC-Co non gradués

Les supports en carbure cimenté sont étudiés de façon similaire aux inserts. Les méthodes utilisées ont été décrites dans le **chapitre 3**.

Dans l'étude des supports PDC, un seul support a été étudié. Ceci se traduit par une seule nuance de carbure cimenté, une seule géométrie et une seule interface. Ce support est désigné par l'abréviation PDC13.

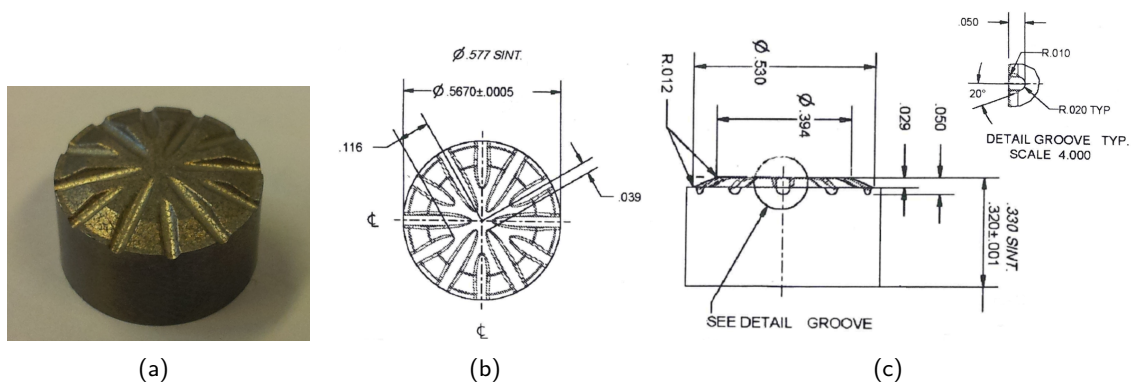


FIGURE 4.1 – (a) Photographie de la zone d'interface support/diamant d'un support en carbure cimenté, (b) et (c) cotation du support

Les propriétés de ce support sont résumées dans la **table 4.1**. Le support désigné par la dénomination "G4" correspond au support utilisé dans les travaux de Sorlier [Sorlier, 2009].

Les propriétés thermiques des supports sont disponibles dans la **table 4.2**.

Afin d'élaborer des PDC à gradient de propriétés, la première étape consiste à graduer le support. En effet, les traitements de gradation s'effectuent à des températures bien supérieures à celle de la graphitisation du diamant. Il est donc impossible de graduer directement un taillant PDC avec sa plaquette diamantée. Par conséquent, pour éviter toute détérioration du diamant, les traitements de gradation par imbibition, par revêtement réactif et par imbibition réactive doivent être appliqués avant la mise en place de la plaquette diamantée.

		Support PDC13	Support G4
Fournisseurs	Taille de grain (μm)	2-4	1,0-1,5
	Teneur en Co ($\%_{\text{pds}}$)	13	13
	ρ (gcm^{-3})	14,20-14,24	
	Dureté HRA (Rockwell A)	88,4	
	Hc (Oe)	111-124	
	Diamètre (mm)	14,65	14,34
	Hauteur mini/maxi (mm)	7,90	6,25-7,70
	Masse initiale (g)	17,95	
	Volume initial mm^3		
Expériences	Taille de grain (μm)	$1,7 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
	Distribution de la taille de grain (μm)	0,5-4,0	
	Teneur en Co ($\%_{\text{pds}}$)	$12,0 \pm 1,0$	$13,2 \pm 1,0$
	Dureté (HV_2)	1245 ± 25	1220 ± 15

TABLE 4.1 – Récapitulatif des données matériaux

Support	$T_s/T_{s\beta}$	$T_l/T_{l\beta}$
Support "PDC13" à la chauffe	1355 °C à 10 °C/min 1310 °C à 20 °C/min*	1390 °C à 10 °C/min 1390 °C à 20 °C/min*
Support G4 à la chauffe (10 °C/min)	1283 °C	1336 °C

TABLE 4.2 – Comparaison des températures de solidus et liquidus obtenues par ATD à la chauffe pour les différents supports à graduer par le matériau d'imbibition (cru Co65), les valeurs* sont des données provenant de [Sorlier, 2009]

4.1.1.2 Traitements de gradation

Les traitements de gradation sont effectués par des traitements analogues à ceux vus dans le **chapitre 3**.

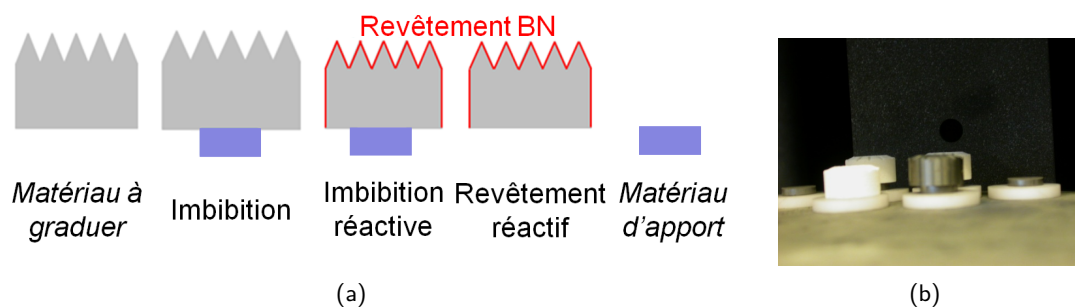


FIGURE 4.2 – (a) Schéma des différents traitements de gradation ; (b) Intérieur du four graphite AET après enfournement des supports PDC13. Au premier plan de gauche à droite, on peut observer : un traitement de revêtement réactif et un traitement d'imbibition. Au second plan, sont observées deux pastilles témoins (cru de Co65) de part et d'autre de deux supports traités par imbibition réactive

Compte-tenu des températures de solidus du support PDC13, les gammes de températures des traitements de gradation et les matériaux d'apport sont les mêmes que ceux utilisés dans le **chapitre 3**. En effet, la température de solidus du support, bien que proche, demeure inférieure à celle du matériau d'apport Co65 (**Figure 4.3**). Il est donc possible d'utiliser ce matériau d'apport sans risquer son écroulement.

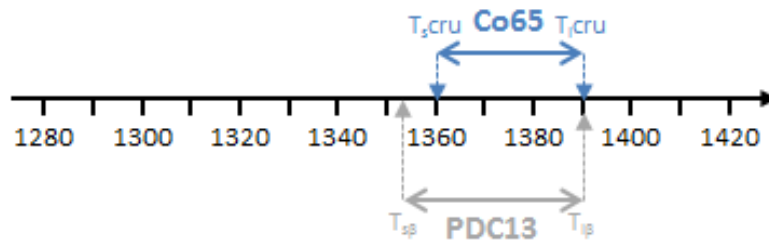


FIGURE 4.3 – Schéma résumant les températures de solidus et de liquidus pour le procédé d'imbibition dans le cas du support PDC13 et du matériau d'apport Co65 sous forme de cru

4.1.1.2.1 Traitement anisotherme

L'étude de l'influence de la température maximale sur les gradients générés a été faite à l'aide de traitements anisothermes. La variation de température s'effectue sur une plage s'étalant de 1365 à 1400 ° C. Durant ces traitements, aucun temps de palier n'est utilisé. Par conséquent, le temps passé à l'état liquide est seulement dépendant de la température de traitement et du choix de la vitesse de chauffe et de refroidissement, lesquelles sont fixées à 10 ° C/min. Pour des traitement effectués à des températures supérieures à 1365 ° C, le matériau d'apport de masse 1 g parvient à passer complètement à l'état liquide pendant la durée du traitement anisotherme (**Figures 4.4(b) et 4.4(d)**), alors que celui porté à 1365 ° C demeure en partie à l'état solide (**Figure 4.4(a) et 4.4(c)**). Le matériau d'apport Co65 à l'état de cru ne passera complètement à l'état liquide qu'après un temps de palier de plusieurs minutes à 1365 ° C.

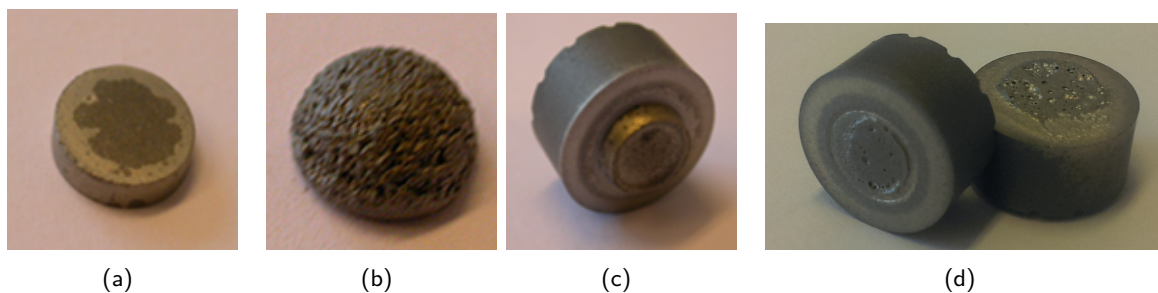


FIGURE 4.4 – Morphologie du matériau d'apport après traitement de 0 min : (a) à 1365 ° C ; (b) à 1380 ° C ; Aspect de la surface d'imbibition du support PDC13 après un traitement d'imbibition : (c) à 1365 ° C ; (d) à 1395 ° C

L'imbibition commence dans le cas d'un traitement à 1365 ° C, conformément aux résultats ATD (**Table 4.2**), mais le matériau d'apport n'est que partiellement absorbé en l'absence d'un palier isotherme (**Figure 4.4(c)**). Il est toutefois observé un léger gonflement diamétral au bas du support preuve qu'une imbibition s'est malgré tout opérée (**Figure 4.5(a)**). Dans le cas de traitements à plus hautes températures, le matériau d'apport est complètement absorbé et légèrement étalé à la surface inférieure du support (**Figure 4.4(d)**). Dans ce cas, aucun temps de palier n'est donc nécessaire.

Les gradients de dureté obtenus après traitement d'imbibition réactive sont évalués par des mesures de dureté HV2 le long de l'axe de symétrie $r=0\text{mm}$ (**Figure 4.6**). L'enrichissement en Co au bas du support PDC13, (**Figure 4.5(b)**), peut facilement être évalué à partir de la méthode géométrique (**Paragraphe 3.1.2.6**).

Les gradients de dureté obtenus le long de l'axe de symétrie du support sont assez similaires, quelle que soit la température du traitement de gradation tant qu'elle se trouve supérieure ou égale à 1380 ° C. Aussi, nous avons regardé si il en été de même pour les gradients générés à l'extrême surface libre des supports (i.e. le long de ses génératrices). En effet, il est très important d'augmenter la dureté sur les surfaces latérales du support qui, lors d'un forage, peuvent être soumises à de fortes érosions. Il n'est pas rare d'observer dans l'industrie la destruction de taillants par érosion du support

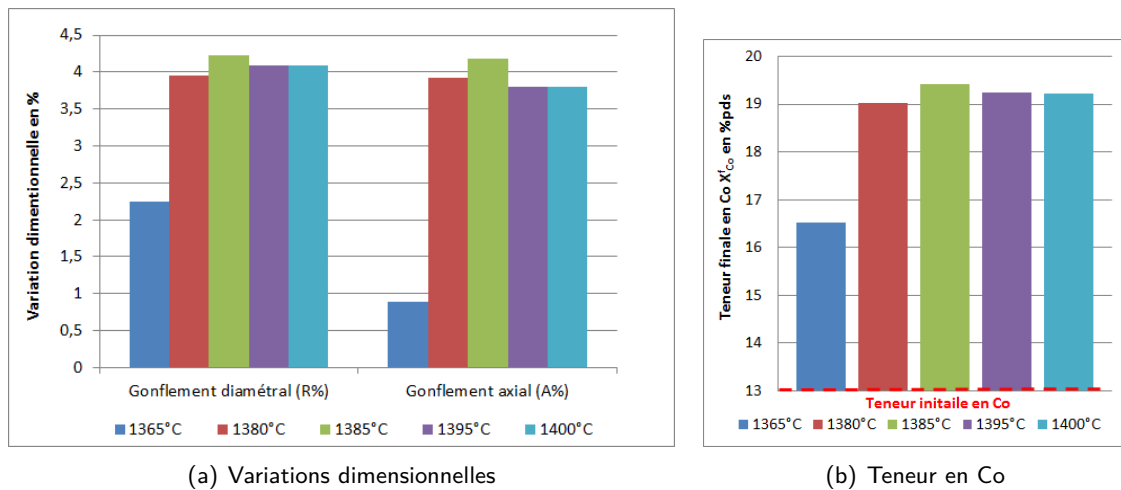


FIGURE 4.5 – (a) Variation dimensionnelle à la suite des différents traitements d'imbibition réactive étudiés; (b) Teneur finale en Co dans la partie basse des supports calculée à partir de la méthode géométrique

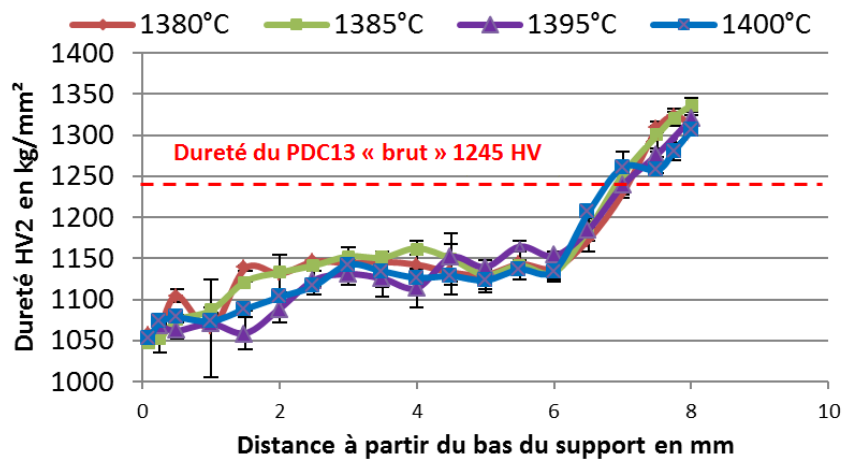


FIGURE 4.6 – Comparaison des gradients de dureté axiaux ($r=0\text{mm}$) obtenus après différents traitements d'imbibition réactive sans temps de palier

en carbure cémenté (**Figure 4.7**).



FIGURE 4.7 – Taillants dont certains supports en carbure cémenté ont subi de l'érosion (Source : Varel)

Les profils de dureté, caractérisant le bord du taillant, ont été effectués à proximité de l'axe $r=6,5\text{mm}$. En effet, même si les supports ont respectivement des diamètres de 14,65 et 15,3 mm avant et après imbibition, ces derniers sont rectifiés à un diamètre de 14,65 mm avant HPHT et à un diamètre de 13 mm après HPHT. La zone représentative du bord du taillant final est par conséquent situé à

6,5 mm de l'axe de révolution. La **figure 4.8(a)** présente une comparaison du gradient de dureté obtenu le long de l'axe de symétrie ($r=0\text{mm}$) et à proximité du bord latéral ($r=6,5\text{mm}$ et $r=7,25\text{mm}$) du support PDC13 pour un traitement d'imbibition réactive anisotherme à 1385°C . La **figure 4.8(b)** présente une comparaison du gradient de dureté obtenu le long d'un bord latéral pour des traitements anisothermes de gradation par imbibition réactive à 1385°C et 1400°C .

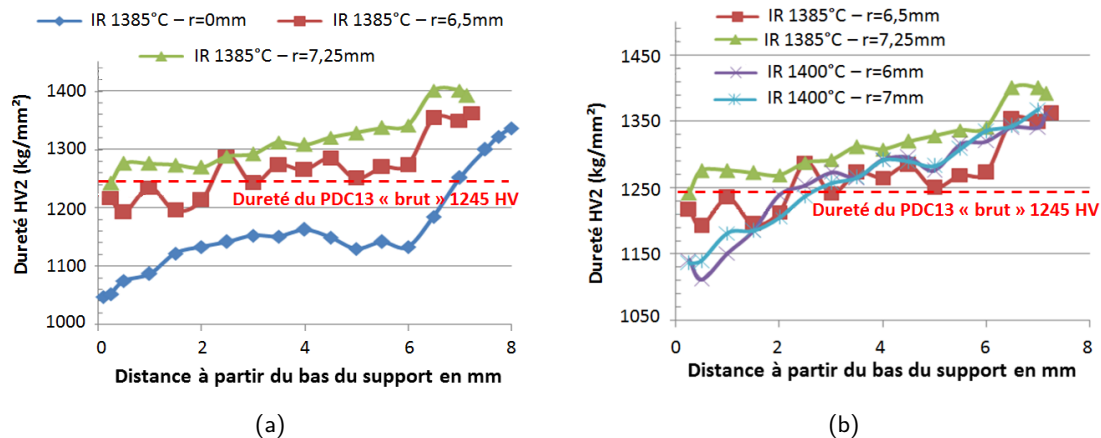


FIGURE 4.8 – (a) Comparaison des gradients de dureté au centre et au bord latéral d'un support "PDC13" après un traitement anisotherme de gradation par imbibition réactive à 1385°C ; (b) Comparaison des gradients de dureté au bord latéral de supports "PDC13" après un traitement de gradation par imbibition réactive à 1385°C et 1400°C

Suite à ces essais, le traitement anisotherme à 1385°C semble donner le meilleur résultat en ce qui concerne le durcissement à la surface latérale du support PDC13 (**Figure 4.8(b)**). C'est donc le traitement anisotherme de gradation par imbibition réactive à 1385°C qui sera choisi pour les essais HPHT des supports gradués PDC13. En effet, le phénomène d'imbibition et celui de réaction (boruration) sont tous deux thermiquement activés et dépendent du temps passé à l'état liquide. Il existe donc un compromis temps/température pour maximiser le gradient. Plus le traitement anisotherme est haut en température et plus le temps passé à l'état liquide est long, plus le revêtement BN occasionne la formation de borures en profondeur mais en contrepartie plus la migration de liquide, causée par l'imbibition, sera importante en surface. Il est toutefois nécessaire de déposer une quantité de BN suffisante de façon à ce qu'elle soit en excès. En effet, si la quantité de BN est insuffisante, une diminution de la quantité de borures est à attendre comme cela a été constaté sur les inserts tricône (**Figure 3.31**).

4.1.1.2.2 Traitement isotherme

Le traitement isotherme a pour but d'évaluer l'influence du temps passé à l'état liquide pour une température de traitement donnée. La température choisie doit être la plus proche possible, tout en étant supérieure, au solidus du matériau d'apport afin de limiter le temps passé à l'état liquide en dehors du temps de palier. La température choisie est par conséquent 1365°C , qui est supérieure de 5°C à la température de solidus du matériau d'apport Co65. Ces 5°C supplémentaires permettent d'assurer une température supérieure au solidus dans l'ensemble du four. L'utilisation d'un temps de palier à une température proche du solidus du matériau d'apport permet un contrôle plus aisé du procédé. En effet, ceci le rend moins dépendant des vitesses de chauffe et de refroidissement du four permettant ainsi de transposer plus aisément le procédé sur four industriel doté de vitesses de chauffe et de refroidissement généralement plus faibles. Les **figures 4.9 et 4.10** montrent l'épuisement du matériau d'apport Co65 de masse 1 g en fonction du temps de palier à 1365°C .

Les différents temps de palier testés à 1365°C sont 0, 10 et 20 minutes. Pour un temps de palier de 10 et 20 minutes, on peut observer que le matériau d'apport est entièrement passé à l'état liquide car l'échantillon témoin a complètement changé de forme. En effet, un tel échantillon témoin déposé sur de l'alumine se trouve sous la forme d'une "goutte posée" à la fin de ces différents traitements,

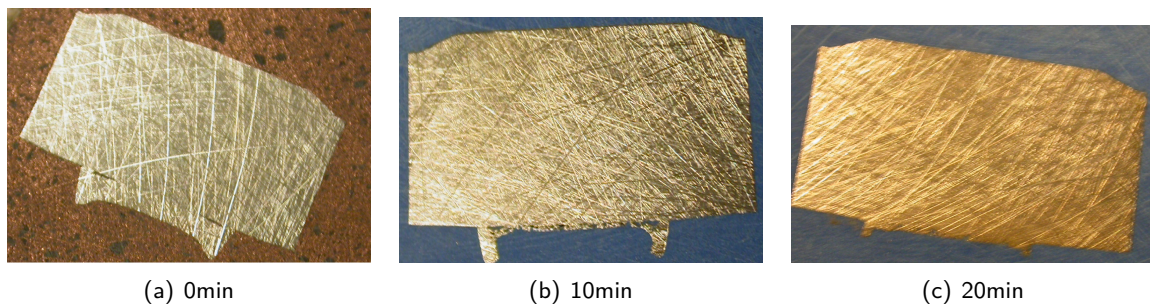


FIGURE 4.9 – Photographie de l'épuisement du matériau d'apport au bas d'un support PDC13 en fonction du temps de palier (a) 0 min, (b) 10 min et (c) 20 min

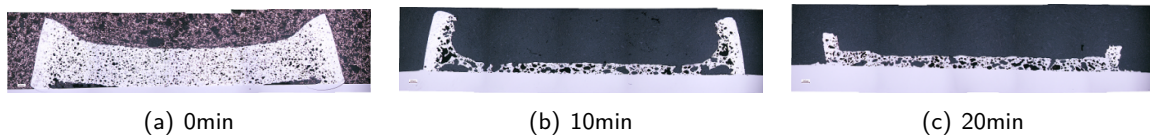


FIGURE 4.10 – Agrandissement du matériau d'apport restant au bas d'un support PDC13 après imbibition réactive à 1365 °C : (a) 0 min, (b) 10 min et (c) 20 min

à l'identique de celle montrée en **Figure 4.4(b)**. Toutefois, pour les trois temps explorés, on peut observer que la partie périphérique du matériau d'apport est la dernière à disparaître (**Figure 4.9**). Il s'agit de la partie la plus dense du matériau d'imbibition, liée à un meilleur compactage par frottement au contact des parois du moule de compaction. Aussi, il apparaît clairement que cette partie du matériau d'imbibition est la plus rigide lors de la migration et que c'est la partie centrale du matériau d'apport qui s'écroule et mouille la surface d'imbibition du support à grader.

Le traitement d'imbibition réactive à 1365 °C avec un temps de palier de 20 minutes donne, du point de vue de la méthode géométrique, des résultats proches du traitement de référence anisotherme à 1385 °C (**Figure 4.11**). Les cartographies de microdureté sur une demi-moitié du support PDC permet de comparer les différentes formes de gradients obtenues en fonction du temps de traitement isotherme à 1365 °C (**Figure 4.11**). Il apparaît très clairement que le dôme de dureté s'évase, voire disparaît au fur et à mesure que le temps de palier se prolonge. Cela revient à dire que la dureté diminue à la périphérie du support et que les iso-duretés sont moins enveloppantes lorsque le temps de palier augmente de 0 à 20 minutes pour le traitement isotherme à 1365 °C. Tout comme pour les traitements anisothermes à différentes températures, il s'ensuit un compromis entre le phénomène d'imbibition et celui de réaction (boruration) qui ont tous deux des cinétiques spécifiques. En effet après 10 minutes, la surface extérieure du support s'enrichit en Co, en commençant par le bas et en s'étendant vers le haut. La cinétique de cet enrichissement, ou homogénéisation, apparaît plus importante, que celle de la formation de borures de la surface libre vers l'intérieur du carbure cémenté due au revêtement réactif.

La comparaison des gradients de dureté sur l'axe de révolution du support, obtenus pour les différents traitements isothermes explorés, permet de mettre clairement en évidence l'influence du temps de palier pour le traitement isotherme (**Figure 4.13(a)**).

Il est intéressant de constater que le traitement par imbibition réactive sans temps de palier à basse température (1365 °C/0 min) est relativement similaire à un traitement anisotherme par revêtement réactif à haute température (1395 °C/0 min). En effet, la mesure du gradient de dureté effectuée sur le bord du support (**Figure 4.13(b)**), à $r = 7$ mm de l'axe de révolution, permet de confirmer la similitude entre le traitement d'imbibition réactive à 1365 °C/0 min et le traitement par revêtement réactif. Cela démontre que le traitement de revêtement réactif débute de façon plus précoce. Ceci est lié au fait que le bore peut commencer à diffuser à l'état solide et ainsi induire une diminution de la température de solidus de la phase liante (signalons que le bore est considéré comme fondant

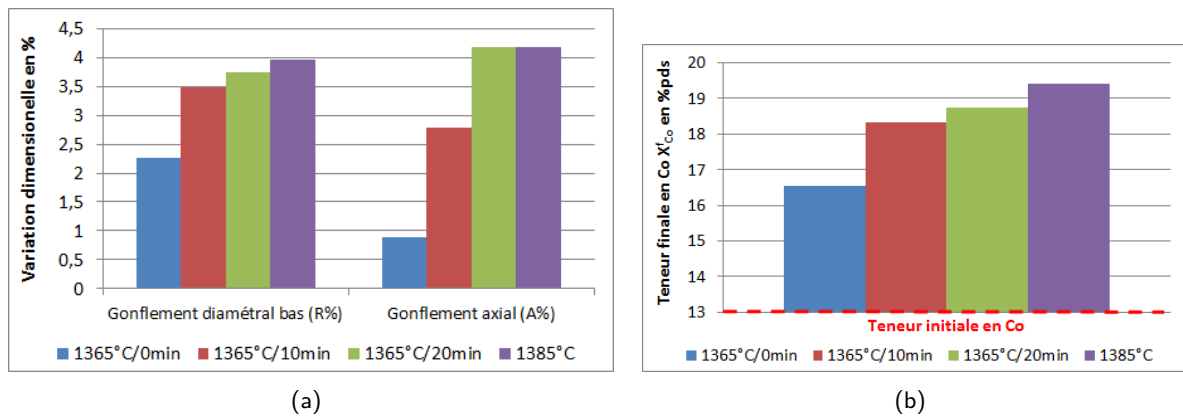


FIGURE 4.11 – Comparaison entre le traitement anisotherme à 1385 °C et les traitements isothermes à 1365 °C (a) Variation dimensionnelle au bas du support à la suite de différents traitements d'inhibition réactive; (b) Enrichissement en Co qui a migré dans la partie basse du support

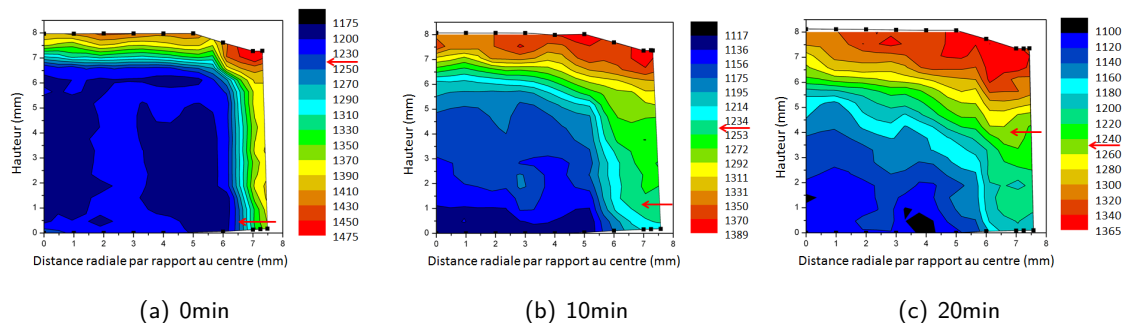


FIGURE 4.12 – Comparaison des cartographies de dureté obtenues après traitement isotherme à 1365 °C (a) : 0 min; (b) : 10 min; (c) : 20 min. Les flèches rouges désignent les duretés initiales du matériau support, soit 1245 HV

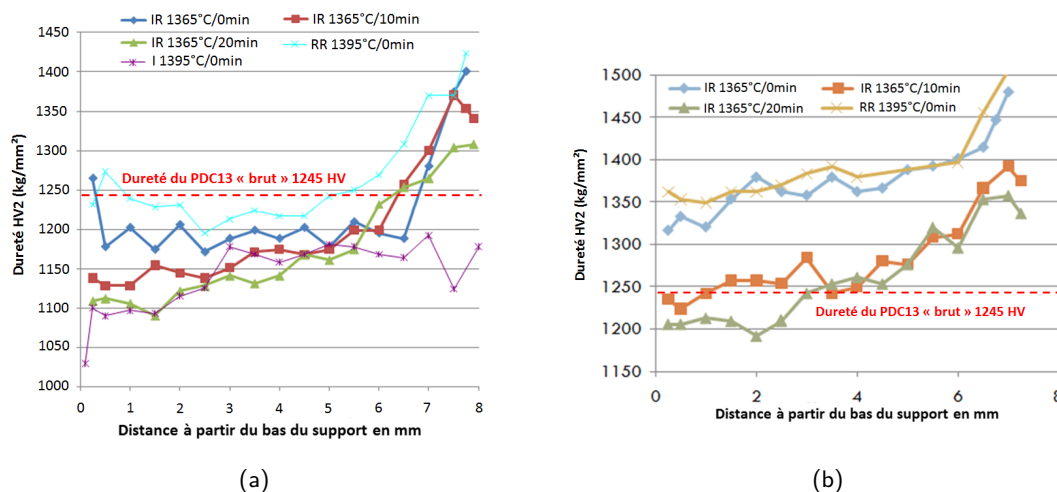


FIGURE 4.13 – Comparaison des gradients de dureté obtenus après différents traitements isothermes à 1365 °C : (a) à une distance $r = 0$ mm i.e. sur l'axe de révolution du support; (b) à une distance $r = 7$ mm de l'axe de révolution

des alliages base Co). Ainsi, la phase liante passe localement à l'état liquide plus tôt, permettant au revêtement réactif d'agir. Des ATD effectuées sur des carottes de PDC13 revêtues de BN montrent une légère diminution, de l'ordre de 30 °C, de la température de solidus de la phase liante lors du premier cycle de chauffe. Ainsi, pour une rampe de chauffe de 10 °C/min, du liquide apparaît durant

environ 4 minutes à la surface du support qui est en contact avec le revêtement BN. Dans le cas d'un long palier isotherme de 20 minutes, la cartographie et les gradients de dureté sont similaires à ceux obtenus par imbibition réactive à $1395^{\circ}\text{C}/0\text{ min}$.

4.1.1.2.3 Nouveau revêtement BN

En plus des études paramétriques effectuées par variation de la température et du temps de traitement, une nouvelle méthode de dépose du revêtement BN a été testée. Un nouveau revêtement à base de pâte de BN a été expérimenté. Sa dépose est plus délicate que par spray. Après un traitement anisotherme à 1385°C , il est clair que cette pâte réagit avec le support de PDC 13 (**Figure 4.14**).

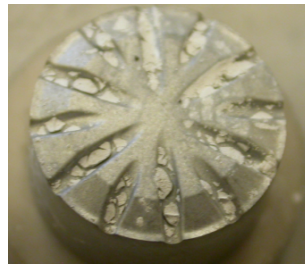


FIGURE 4.14 – Revêtement à base de pâte de BN à la surface d'un support PDC13 après un traitement anisotherme à 1385°C

En comparant les gradients de dureté obtenus sur l'axe de révolution ($r = 0\text{ mm}$) et à proximité de la surface latérale à $r = 7\text{ mm}$ de l'axe de révolution, on peut aisément constater que les duretés obtenues en surface du support sont moins élevées avec la pâte qu'avec le spray (**Figure 4.15(b)**). Étant donné que sur l'axe de révolution, les gradients de dureté sont similaires (**Figure 4.15(a)**), la baisse de dureté avec la pâte est imputée à une diminution de la formation de borures. Toute la pâte de BN déposée sur la surface libre du support ayant réagi, l'appauvrissement en borures à la surface latérale est probablement dû à une insuffisance de pâte non pas au moment de la dépose mais après la mise en place manuelle du support dans le four. En effet, l'enfournement du support se fait par ses faces latérales, laissant sa surface supérieure intacte et le gradient de dureté axial inchangé.

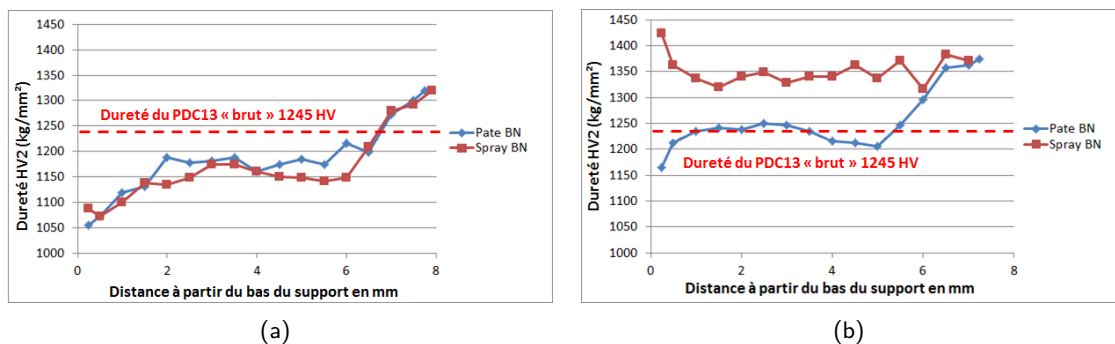


FIGURE 4.15 – Comparaison des gradients de dureté après un traitement d'imbibition réactive à 1385°C avec deux modes de dépose du revêtement BN : (a) à une distance $r = 0\text{ mm}$ i.e. sur l'axe de révolution du support ; (b) à une distance $r = 7\text{ mm}$ de l'axe de révolution

En tout état de cause, le revêtement au moyen de la pâte de BN s'avère moins performant que le spray, de par sa mise en place délicate et la manipulation difficile du support revêtu qui influent grandement sur les résultats, bien que ce BN présente la même structure (morphologie, taille, cristallographie,...) que celui sous la forme de spray. Ce résultat confirme l'importance du conditionnement du revêtement. D'autres méthodes de dépose, plus reproductibles que le dépôt par pulvérisation, pourront être envisagées pour l'industrialisation comme par exemple le dépôt CVD ou PVD. Toutefois, l'augmentation des coûts et des délais de fabrication seront à prendre en compte à l'échelle industrielle. Par conséquent, l'emploi du revêtement par spray n'est pas écarté.

4.1.1.3 Etat métallurgique du support après traitements de gradation

4.1.1.3.1 Microstructure engendrée par les traitements de gradation

Une fois le traitement de gradation effectué, il est nécessaire de s'assurer de la bonne santé métallurgique du support PDC, i.e. de s'assurer de l'absence de phase η ou de graphite. Il est également important de contrôler la taille des grains de WC. En effet, les relations liant la teneur en phase liante et la dureté sont dépendantes de la taille des grains de WC. Or, les traitements de gradation s'effectuant à l'état liquide, ils peuvent provoquer une croissance des grains en cas de traitements durant un temps prolongé ou si le carbure cémenté à graduer ne contient pas suffisamment d'inhibiteurs de croissance de grains.

Pour chaque échantillon, 9 images prises au MEB sont analysées afin d'obtenir une analyse sur un nombre suffisant de grains. Ces analyses suivent le protocole décrit dans le **paragraphe 3.1.2.2**.

Pour les traitements de gradation dont les temps passés à l'état liquide sont inférieurs à 40 minutes, le grossissement des grains de WC demeure négligeable et non observable par analyse d'images (**Figure 4.16**).

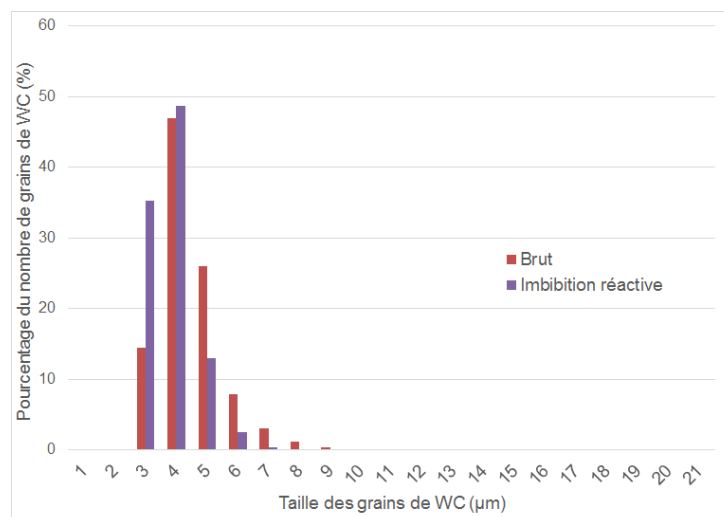


FIGURE 4.16 – Distribution de la taille des grains de WC avant et après imbibition réactive à 1385 °C sans temps de palier

La **figure 4.17** met en évidence la différence de microstructure existante entre un support non gradué (brut) et un support ayant été traité par imbibition.

Les **figures 4.17(a), 4.17(b) et 4.17(c)** représentent la microstructure d'un support PDC13 brut sur l'axe de révolution à des hauteurs respectives de 0,25 mm, 4 mm et 7,75 mm. Ces 3 microstructures sont identiques mettant bien en évidence la microstructure homogène du support avant traitement de gradation. Les **figures 4.17(d), 4.17(e) et 4.17(f)** représentent la microstructure d'un support PDC13 gradué sur l'axe de révolution pour des hauteurs respectives de 0,25 mm, 4 mm et 7,75 mm. Pour les deux premières micrographies, l'enrichissement en phase liante est très prononcé, bien que supérieure pour la **figure 4.17(d)**. Dans le cas de la **figure 4.17(f)**, la teneur en phase liante semble très proche, voire inférieure, à celle de la **figure 4.17(c)**. La micrographie **4.17(f)** met également en évidence la formation de phases borures. Ces résultats soulignent parfaitement l'effet du traitement par imbibition réactive avec un enrichissement graduel en phase liante du carbure cémenté selon la hauteur et la formation de phases borures dures en surface libre.

La relation entre la dureté et la teneur en Co est établie à partir de matériaux WC-Co ayant subi des traitements d'imbibition. En effet, ne disposant que de supports commerciaux, la variation de la teneur en phase liante de cette nuance a été simulée à l'aide de traitements de gradation. Les nuances à fortes teneurs en Co ont été simulées via des traitements d'imbibition. Pour les nuances à bas Co, des traitements de revêtement réactif ont été utilisés. Les borures formés à proximité de la

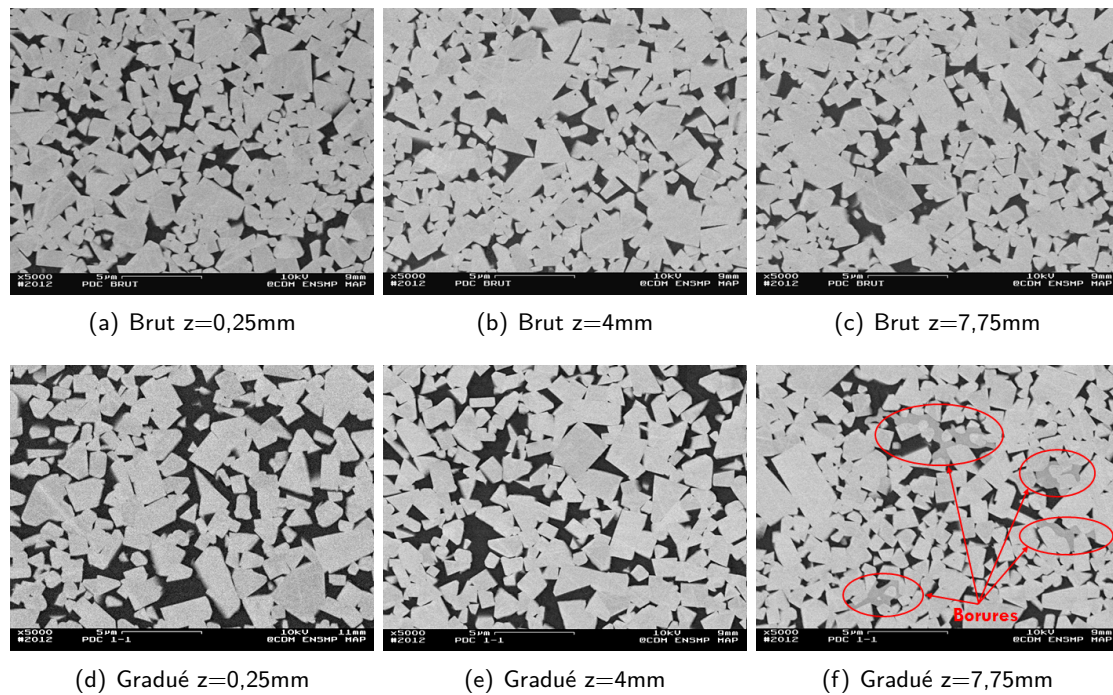


FIGURE 4.17 – (a), (b), (c) Micrographies MEB montrant la distribution de Co dans un support brut sur l'axe de révolution à des hauteurs respectives de $z = 0,25$ mm, $z = 4$ mm, $z = 7,75$ mm et (d), (e), (f) Micrographies MEB montrant la distribution de Co dans un support gradué par imbibition réactive à 1385° C sur l'axe de révolution à des hauteurs respectives de $z = 0,25$ mm, $z = 4$ mm, $z = 7,75$ mm

surface sont traités comme des grains de WC. Les limitations de cette approximation sont dues à la différence de dureté entre les borures et les WC et au fait que la phase borure, bien que dispersée, peut englober plusieurs grains de WC modifiant ainsi la taille des particules dures (**Figure 4.17f**). Les points aberrants, correspondant pour les fortes duretés aux zones où les borures se forment, ne sont pas pris en compte. La cor relation obtenue est alors valable pour des duretés variant entre 1000 et 1300 HV, qui se traduisent par des teneurs massiques en cobalt comprises entre 10 et 20% (**Figure 4.18b**). En comparant nos résultats avec ceux de Sorlier [Sorlier, 2009], nous obtenons des résultats cohérents. En effet, notre cor relation teneur en Co-dureté, pour des grains de WC d'une taille moyenne représentative de la classe "Medium", se trouve entre celle de la classe "Sub-micron" et celle du "Medium Coarse"  tablis par Sorlier (**Figures 4.18 et 1.22**).

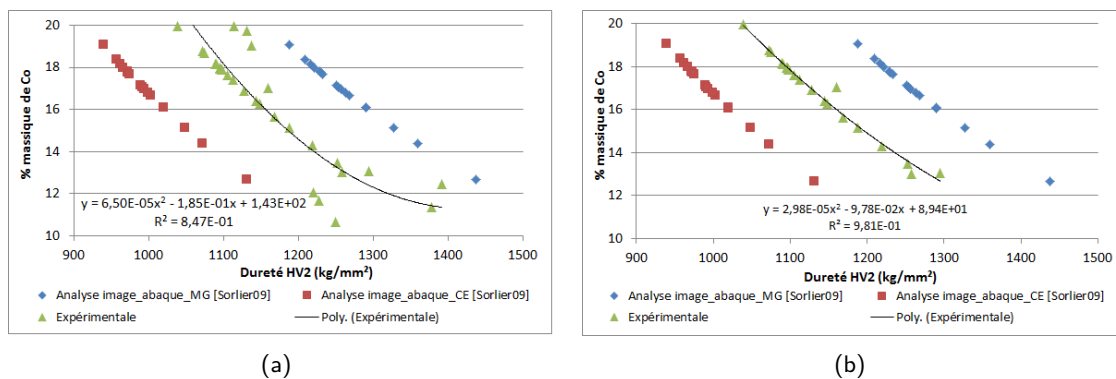


FIGURE 4.18 – Relation entre la dureté et la teneur massique en Co obtenue pour la taille de grains du PDC13 et comparaison avec les relations obtenues par Sorlier [Sorlier, 2009] pour des gros grains CE et Sub-micron MG : (a) Abaque avec tous les points expérimentaux ; (b) Abaque simplifié

Pour la nuance de carbure cémenté étudiée, la relation donnant la teneur en pourcentage massique

de cobalt en fonction de la dureté Vickers s'exprime comme suit :

$$X_{Co} = 2,979.10^{-5}HV^2 - 9,782.10^{-2}HV + 8,939.10^1 \quad (4.1)$$

Cette relation est valable pour des teneurs massiques en cobalt comprises entre 13 et 20% (**Figure 4.18(b)**). Cette relation sur-évalue légèrement la teneur initiale en cobalt, l'évaluant à 13,5% pour une dureté de 1245 HV.

De la même façon, la relation donnant la dureté en fonction de la teneur en pourcentage massique de cobalt s'écrit :

$$HV = 9,903.10^{-1}X_{Co}^2 - 6,649.10^1X_{Co} + 1,972.10^3 \quad (4.2)$$

Cette relation est valable pour des teneurs massiques en cobalt comprises entre 13 et 20%.

4.1.1.3.2 Détermination de la nature des phases exogènes (borures)

Afin de confirmer la nature des phases borures comme étant du WCoB selon [Sorlier, 2009], des analyses MET ont été effectuées. Pour ce faire, une lame mince a été extraite dans la zone supérieure du support traité par revêtement réactif à l'aide de la technique de sonde ionique focalisée "FIB" (**Figure 4.19**).

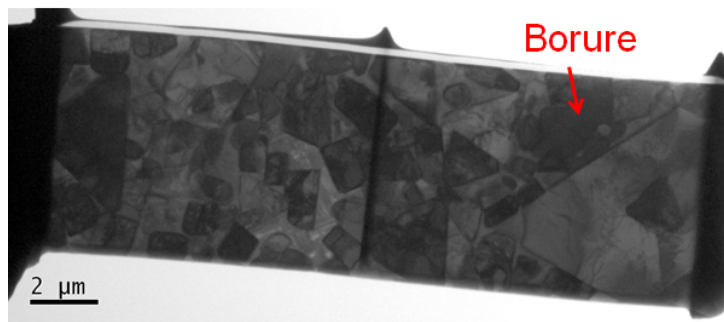


FIGURE 4.19 – Lame mince obtenue par FIB dans un support PDC 13 gradué par imbibition réactive

Cette technique consiste à découper un échantillon en projetant des ions de gallium de haute énergie. Il est à prendre en compte que des atomes de gallium peuvent être implantés dans les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon. Cette surface est généralement amorphisée. Un léger usinage ionique à l'argon de la lame, après sa préparation au FIB, permet la suppression des atomes de gallium.

Une première analyse chimique par EDX permet d'émettre l'hypothèse de la présence de phases WCoB (**Figure 4.20**). En effet, cette analyse montre une teneur du même ordre de grandeur pour chacun de ces trois éléments, à savoir B, Co et W. Cependant, la forte teneur en C, probablement liée à la contamination par le faisceau d'électrons, et la difficulté de doser les éléments légers, ne permet pas d'avoir une certitude sur la nature de la phase incriminée.

La diffraction par rayons X, lors des analyses MET, nous permet de conclure à la présence de phases WCoB après traitement par revêtement réactif (**Figure 4.21**).

La simulation de la superposition des taches de diffraction obtenues avec celles du WCoB en homothétie 1/2 montre une bonne superposition avec la phase étudiée pour les plans [110] (**Figure 4.21(e)**) et [120] (**Figure 4.21(f)**). L'homothétie 1/2 sert à faire disparaître les doubles diffractions. L'angle entre les deux axes de zone [110] et [120] dans la phase WCoB est de $19,03^\circ$. L'angle mesuré entre les deux axes de zone [110] et [120] pour la **figure 4.21(b)** ($\alpha = 4,74$; $\beta = 8,91$) et la **figure 4.21(c)** ($\alpha = -5,29$; $\beta = -5,00$) présente un angle de $17,2^\circ$. Ceci confirme la nature WCoB de la phase observée.

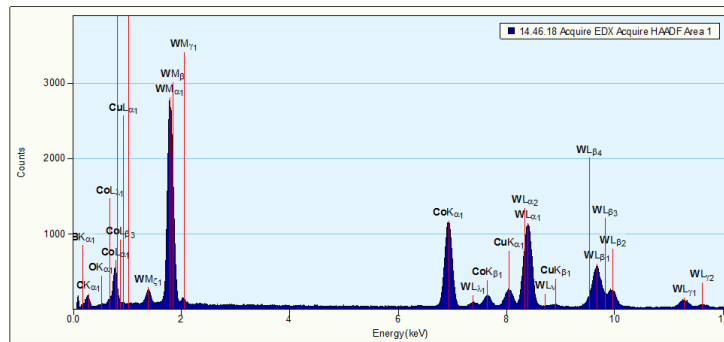


FIGURE 4.20 – Analyse EDX de la phase borure

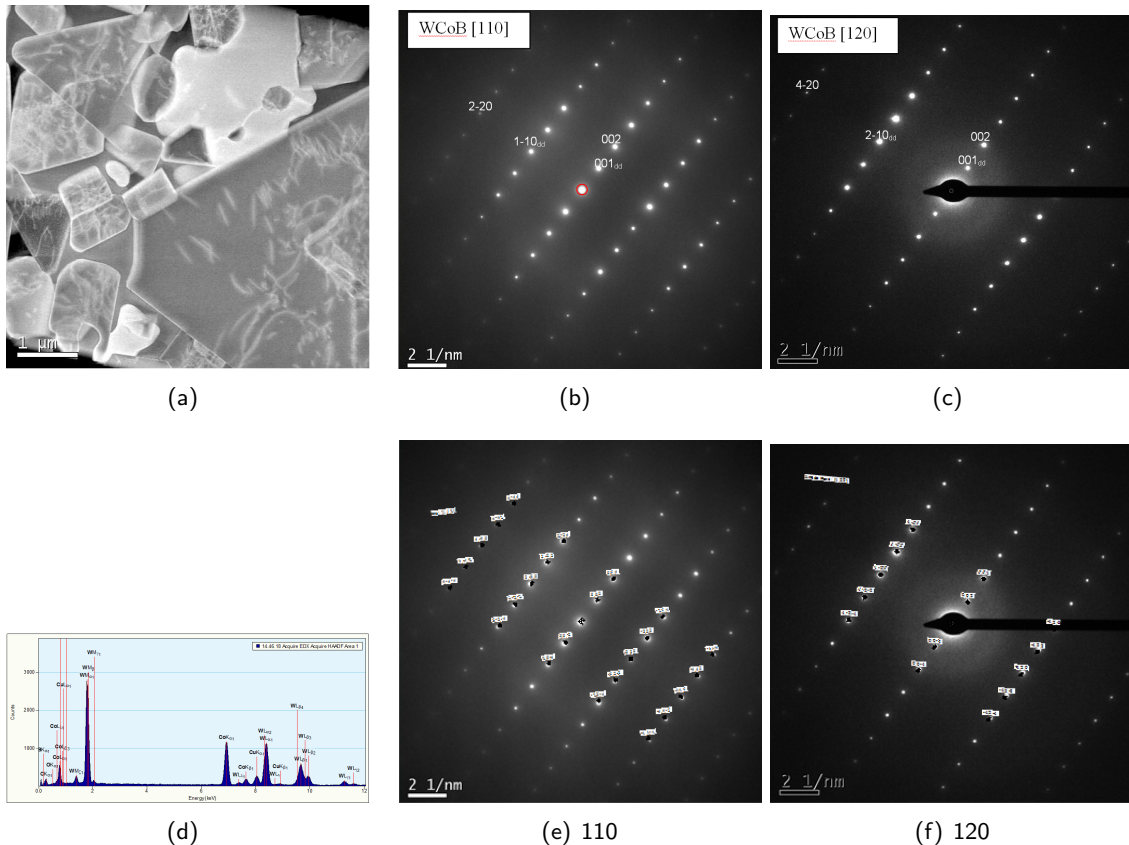


FIGURE 4.21 – Micrographie MET et analyse EDX de la phase WCoB (phase la plus claire) dans un support WC-Co gradué par imbibition réactive (a)(d), diffraction de la phase WCoB sur le plan [110] (b)(e), diffraction de la phase WCoB sur le plan [120] (c)(f)

4.1.2 Assemblage de la plaquette diamantée sur supports PDC gradués

Comme nous l'avons évoqué dans le **paragraphe 2.1.3**, la mise en place de la plaquette diamantée sur un support se fait au moyen d'un procédé HPHT. Ce procédé consiste à infiltrer la poudre de diamant par un liant liquide base Co, puis à fritter ce composite. Le liant base Co est fourni par le support en carbure cémenté.

Nous allons maintenant aborder l'effet du procédé HPHT sur les supports gradués. Le support gradué de référence dans ce paragraphe est élaboré dans les conditions suivantes :

- matériau d'apport en Co65 d'une masse de 1 gramme, de diamètre 10 mm, de hauteur 2,2 mm et dense à 50%
- dépôts de BN en spray de (45 ± 2) microgmm⁻²
- traitement anisotherme à 1385 ° C (soit sans temps de palier) avec une vitesse de montée et de

- descente en température fixée à 10 °C/min
- atmosphère d'argon hydrogéné à 5% en volume de H₂
- non utilisation du moule graphite

4.1.2.1 Procédé et paramètres expérimentaux

Après avoir été traités par imbibition réactive avec un cycle anisotherme à 1385 °C, les supports gradués sont rectifiés afin d'enlever les résidus du matériau d'imbibition et de supprimer le gonflement engendré par le procédé de gradation.

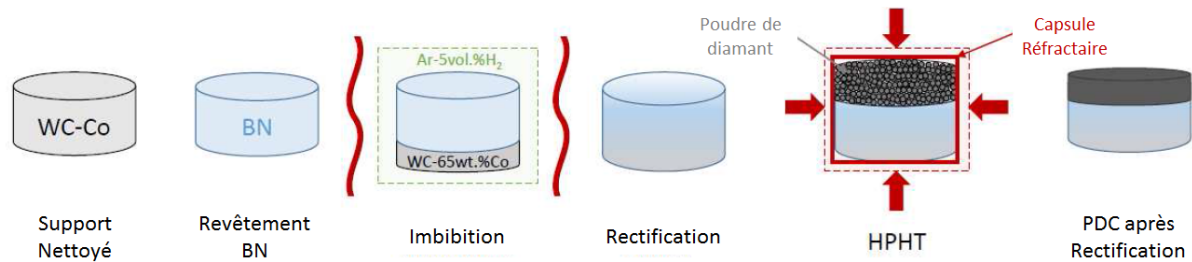


FIGURE 4.22 – Principales étapes de la fabrication de PDC "gradués"

Sur le support est déposé de la poudre de diamant et l'ensemble est ensuite encapsulé à l'aide de feuilles en métal réfractaire. Deux de ces capsules sont ensuite placées tête-bêche dans une cellule de pressage (**Figure 4.23**). Dans le cadre de ce travail, chaque cellule de pressage contient une capsule avec un support gradué et une capsule jumelle avec un support non gradué. Cet ensemble est ensuite pressé dans les conditions de stabilité du diamant i.e. à des pressions et températures respectivement supérieures à 5GPa et 1400 °C (**Paragraphe 1.3.2**).

Après pressage, les capsules sont retirées puis les taillants sont rectifiés (**Figures 4.22 et 4.23(c)**). Les échantillons peuvent ensuite être découpés par électro-érosion puis polis mécaniquement. Les gradients de phase liante dans le support, obtenus après HPHT, sont estimés à partir de cartographies de dureté. Les mesures de microdureté sont effectuées avec la méthodologie décrite dans le **paragraphe 3.1.2.4**.

Les poudres de diamant sont définies par leur taille moyenne ainsi que par leur distribution granulométrique. Quatre types de poudre ont ainsi été testés, allant d'une poudre très fine (Mercury) à une poudre très grossière (Titan). Les poudres D12 et D27 possèdent des distributions de taille bi-modales avec une fine taille moyenne pour le D12 et une taille moyenne plus grossière pour le D27. Les distributions granulométriques initiales des poudres de diamant, i.e. avant pressage HPHT, ne sont pas connues. Après HPHT, les grains de diamant fins possèdent une taille inférieure à 10 µm alors que les grains les plus grossiers ont une taille moyenne pouvant atteindre 40 µm (**Figure 4.30**). Les taillants PDC ont été pressés selon 3 couples pression/température différents.

Un des premiers critères de sélection des couples diamant/temps/température est le taux de succès du pressage des PDC, c'est-à-dire le nombre de taillants ne présentant pas de fissures après HPHT.

4.1.2.2 Problème des contraintes résiduelles après assemblage

A la suite du frittage/infiltration de la plaquette diamantée par HPHT, des fissurations peuvent apparaître à la surface libre de la plaquette. Elles peuvent être :

- circonférentielles ou encore dites annulaires lesquelles sont provoquées par des contraintes radiales σ_{rr} de tension (**Figure 4.24(a)**),
- radiales ou encore dites "en étoile" lesquelles sont engendrées par des contraintes orthoradiales $\sigma_{\theta\theta}$ de tension (**Figure 4.24(b)**),

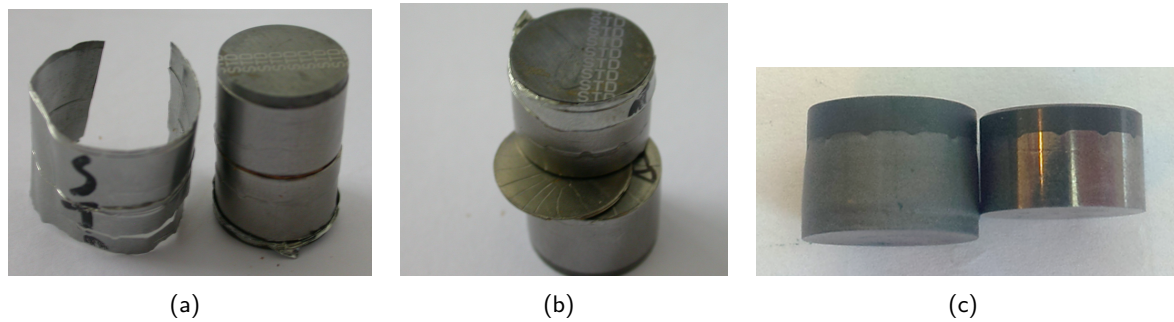


FIGURE 4.23 – (a) Assemblage de 2 PDC dans une capsule après HPHT ; (b) Ouverture de la capsule avec les 2 PDC "tête-bêche" séparés par un disque en métal réfractaire, la partie visible du PDC du dessus (marquée au laser) est le support en carbure cémenté ; (c) Taillant PDC avant (gauche) et après rectification (droite)

- délaminantes i.e. dans un plan parallèle à la surface de liaison et débouchantes à la surface latérale. Elles sont provoquées par des contraintes de traction de type axial σ_{zz} ou de cisaillement $\sigma_{r\theta}$ (**Figure 4.24(c)**)

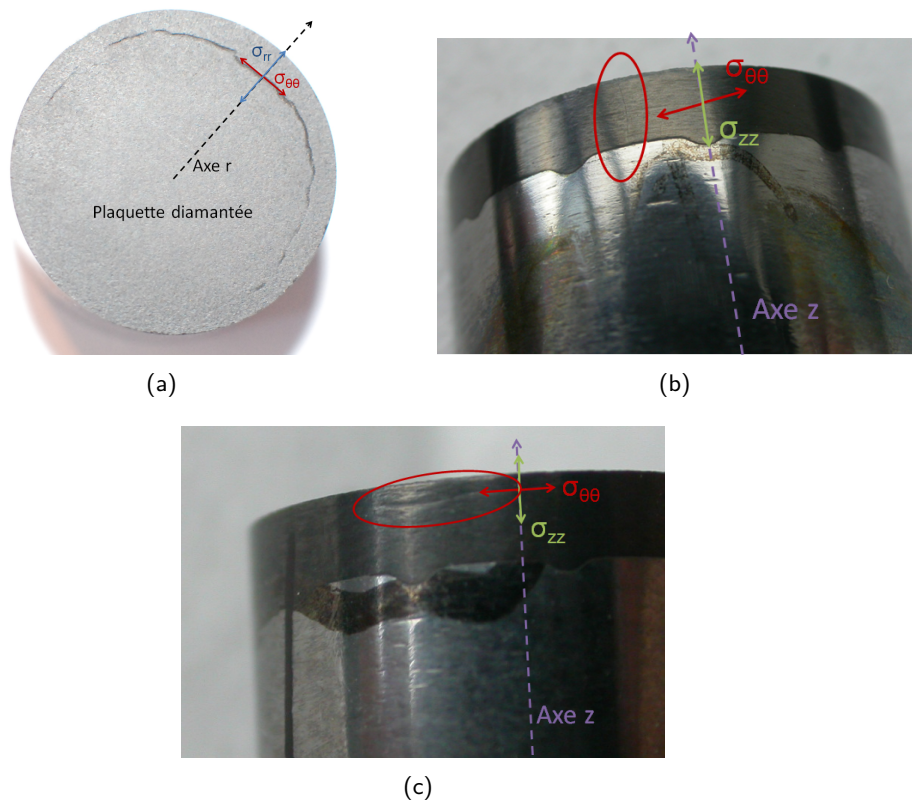


FIGURE 4.24 – Fissurations pouvant apparaître après assemblage d'un support WC-Co et d'une plaquette diamantée par HPHT (a) circonférentielles ; (b) radiales ; (c) délaminantes

Ce phénomène de fissuration est similaire à celui rencontré dans les assemblages de type céramique/métal. Il est provoqué par une mauvaise maîtrise des contraintes résiduelles engendrées par un écart de coefficient de dilatation et l'amplitude du refroidissement (**Paragraphe 2.1.4**). Ces fissurations peuvent être apparentes dès la sortie du PDC de la capsule ou apparaître lors de l'étape de rectification.

Les méthodes de détection de ces fissures sont faites visuellement, généralement en utilisant des techniques dites de ressuage ou PT (Penetrant Testing). Ce procédé non-destructif consiste à immerger ou à vaporiser un pénétrant (généralement coloré ou fluorescent) sur la pièce à observer.

La surface de la pièce est ensuite nettoyée puis un révélateur est appliqué (poudre, en suspension ou en solution). Enfin, la pièce est observée soit à la lumière naturelle soit sous UV en fonction du pénétrant utilisé (**Figure 4.25**).

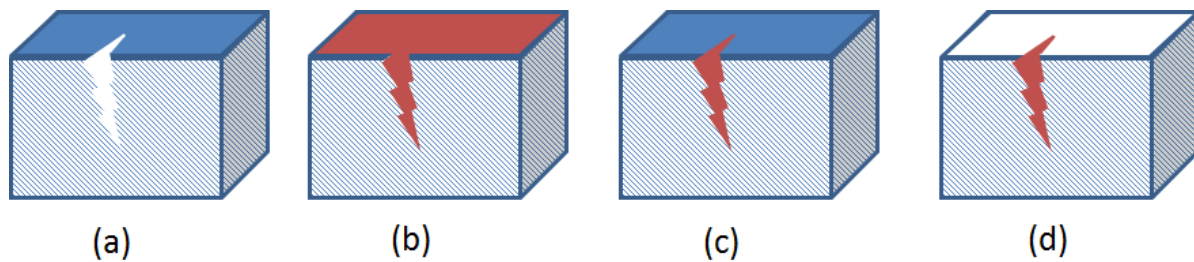


FIGURE 4.25 – Différentes étapes du ressuage : (a) Fissure présente à la surface matériau ; (b) Application du pénétrant ; (c) Nettoyage ; (d) Application du révélateur et/ou mise sous lumière ou UV

Afin de limiter l'intensité des contraintes résiduelles, induites par la différence de coefficient de dilatation entre carbure cémenté et diamant pendant le refroidissement, plusieurs voies ont été envisagées.

La première consiste à modifier la géométrie de l'interface afin de diminuer la contrainte dite "en épine" et ainsi limiter la fissuration due aux contraintes axiales proches de l'interface et du bord libre de la plaquette diamantée, engendrant une fissure en calotte (**Figure 2.22**). Cette méthode n'a pas été testée, la géométrie de l'interface étant imposée par le fournisseur de supports en carbure cémenté de l'étude, Diamond Innovations. Cependant, ce type de fissuration en calotte n'ayant pas été observé durant les essais, cette limitation s'est révélée sans conséquence.

La diminution du ratio entre la hauteur de la plaquette diamantée et le support est une voie pour la suppression des fissures orthoradiales [Colin, 1991]. Cependant cette méthode implique soit une diminution de l'épaisseur de la plaquette diamantée, soit une augmentation de la hauteur du support. La diminution de la plaquette diamantée n'a pas été retenue afin de ne pas diminuer la durée de vie des taillants. La taille du cutter étant limitée par les dimensions de la cellule de la presse HPHT, l'augmentation de la hauteur du support a également été rejetée.

Une autre voie est la diminution de l'écart de coefficient de dilatation entre la plaquette diamantée et le support en carbure de tungstène. Cette méthode demeure limitée compte-tenu du très faible coefficient de dilatation du diamant. En effet, le coefficient minimal du carbure cémenté est borné par celui du WC qui est de $5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pour obtenir un tel coefficient dans la partie diamantée, la teneur en Co devrait alors être au minimum de l'ordre de 20%, ce qui engendrerait une baisse très importante des propriétés de résistance à l'abrasion de la plaquette diamantée. En effet, la teneur en Co dans la plaquette diamantée admise dans la littérature est généralement de l'ordre de 3 à 5%.

Enfin, la dernière voie d'amélioration est la modification du cycle thermique. En effet, les vitesses de chauffe et de refroidissement sont également critiques, les coefficients de conductivité thermique des deux matériaux de l'assemblage étant très différents. Ce coefficient est de l'ordre de $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans le support en carbure cémenté, alors qu'il est de l'ordre de $500 \text{ à } 600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans la plaquette diamantée. Ceci peut engendrer un gradient thermique dans la pièce lors d'un refroidissement très rapide. L'effet de ce gradient thermique s'ajoute et amplifie les contraintes causées par la différence de coefficient de dilatation entre les deux matériaux. C'est cette dernière méthode qui a été privilégiée afin de limiter la fissuration des plaquettes diamantées.

La variation du cycle de température a été combinée à la modification de la pression exercée pendant le procédé HPHT. La modification de la pression exercée est principalement due au changement de la technologie de presse HPHT et seront désignées par cycle 1 les cycles ayant lieu sur la presse 1 et cycle 2 les cycles ayant lieu sur la presse 2. Les pressions utilisées sur la presse 2 sont significativement plus

importantes que celle de la presse 1. De plus, les cellules de pressage sur les presses 1 et 2 possèdent un design différent. La cellule 1 possède une inertie thermique beaucoup plus importante que celle de la presse 2, ce qui induit une limitation dans les vitesses de chauffe et de refroidissement utilisées dans le cas des cycles 1. La cellule 1 possède un gradient thermique plus important nécessitant également la limitation des rampes de température. Par conséquent, les cycles thermiques sur la presse 1 sont significativement plus longs. Nous n'avons pas d'informations concernant les différences entre les températures maximales atteintes dans les deux presses. Dans le cas de l'utilisation de la presse 2, les rampes de chauffe sont plus rapides et le refroidissement uniforme. Deux cycles thermiques différents, dit "2" et "2+", ont été utilisés sur cette presse. Les pressions et températures maximales utilisées dans ces deux cycles sont proches, la principale différence vient d'une rampe de chauffe plus rapide et d'un refroidissement plus lent dans le cas du cycle 2 en comparaison avec le cycle 2+. La température maximale du cycle 2+ est réputée être supérieure à celle du cycle 2.

Pour résumer les 3 cycles utilisés peuvent être décrits :

- Cycle 1 : Basse pression, cycle thermique long avec des rampes lentes
- Cycle 2 : Haute pression, cycle thermique court avec une rampe de chauffe rapide et un refroidissement lent
- Cycle 2+ : Haute pression, cycle thermique court avec une rampe de chauffe lente et un refroidissement rapide

Dans la suite du manuscrit, les taillants seront nommés de la façon suivante : "nom de la granulométrie de diamant (Titan, Mercury, D12, D27) - présence de gradation dans le support (G) - cycle HPHT (1, 2, 2+)". Ainsi un taillant avec la granulométrie de diamant Titan élaboré sur un support gradué avec le un HPHT 2 aura pour dénomination "TitanG2". Le même taillant avec un support brut (non gradué) sera noté "Titan2".

4.1.2.3 Effet des différents paramètres matériaux et procédés

Une première sélection des paramètres expérimentaux a été effectuée à partir de la productivité des cycles. Pour cela, tous les défauts ont été pris en compte, à savoir la présence de fissure après pressage mais aussi l'apparition de défauts pendant les étapes de finition (usinage d'un chanfrein sur la plaquette diamantée). La prise en compte des défauts induits pendant les étapes de finition peut être contestée. En effet, ce type de défauts n'est pas nécessairement engendré par un défaut dans la plaquette diamantée mais peut provenir d'une mauvaise manipulation de l'opérateur. Cependant, nous pouvons considérer qu'un mauvais frittage ou qu'une mauvaise distribution des contraintes résiduelles peut favoriser l'apparition de défauts de micro-écaillage de la plaquette. Et enfin, même si l'on prend l'hypothèse que le défaut est entièrement causé par la rectification, sans corrélation avec l'élaboration, ce dernier aurait les mêmes probabilités d'apparaître pour tous les taillants, par conséquent son influence sur les résultats de succès devrait être masquée par le bruit statistique.

4.1.2.3.1 Modification de la taille et de la distribution des grains de diamant

Dans l'étude de l'effet de la taille des grains sur le rendement du procédé HPHT, les cycles thermiques ne sont pas différenciés. Les résultats du cycle 2+ ne sont pas pris en compte.

Plusieurs distributions de grains de diamant ont été considérées. On peut les décrire selon deux catégories :

- les distributions réputées mono-modales à savoir Titan (grains grossiers) et Mercury (grains fins).
- les distributions réputées bi-modales à savoir D27 (grains grossiers) et D12 (grains fins)

La **figure 4.30(a)**, met en évidence ce que l'on entend par distribution bi-modale. Nous pouvons y distinguer de gros grains de diamant entourés par des grains plus petits, lesquels sont mélangés avec de très fines phases de cobalt. Nous distinguons également la présence de larges phases de cobalt (d'un diamètre supérieure à plusieurs microns).

L'augmentation de la taille de grain dans le cas d'une distribution mono-modale permet d'accroître le taux de succès du pressage du diamant passant de 43 à 78% de réussite. Dans le cas d'une

distribution bi-modale, l'augmentation de la taille de grain ne semble pas induire une modification importante de la fissuration, le taux de succès passant de 85 à 90% de réussite.

L'augmentation du rendement du cycle HPHT semble être corrélée à la diminution de la teneur en Co dans la plaquette diamantée. En effet, l'augmentation de la taille de grain a pour effet de minimiser la porosité de la table diamantée (**Paragraphe 2.1.3.2**). Il en est de même de la distribution bi-modale. En effet, il est connu que l'utilisation de poudres multi-modales permet l'accroissement de la compacité d'un compacte de poudre. Ce résultat est contraire à nos attentes, en effet une augmentation de la teneur en Co devrait avoir pour effet de rapprocher les coefficients de dilatation de la plaquette diamantée avec celle du support.

Rendement	Tous Supports	Support Standard	Support Gradué
D12	0,85	0,90	0,80
D27	0,90	0,80	0,94
Mercury	0,43	0,35	0,50
Titan	0,78	0,85	0,69
Total	0,80	0,74	0,83

TABLE 4.3 – Récapitulatif du rendement des cycles HPHT 1 et 2 en fonction de la granulométrie des diamants pour les supports standards et gradués

4.1.2.3.2 Modification du cycle thermique du procédé HPHT

L'analyse de l'influence des cycles thermiques est faite indépendamment de la distribution des grains de diamants utilisés. Seule la distinction entre support brut et support gradué est faite.

L'augmentation de la pression du cycle HPHT, tout en conservant une vitesse de refroidissement relativement lente, semble permettre une diminution de la fissuration de la plaquette diamantée. En effet, le passage d'un cycle 1 à un cycle 2 permet une légère augmentation du taux de taillants sains, passant de 77 à 81%. Le même constat est fait lorsque seuls les supports non gradués ou gradués sont observés, passant respectivement de 71 à 75% et de 76 à 84%.

Dans le cas d'une utilisation d'un cycle 2+, correspondant à un cycle 2 avec un temps de montée en température plus lent et un refroidissement plus brutal, les échantillons non gradués présentent un taux de réussite de 90% contre 0% pour les échantillons gradués. La fissuration systématique des échantillons à supports gradués pour le cycle 2+ provient probablement d'un écart dilatométrique entre le support gradué et la plaquette diamantée trop important. En effet, les supports gradués sont enrichis en phase liante en comparaison avec les supports standards (**Paragraphe 4.1.2.4**), alors que pour la table diamantée, pour une distribution de taille de diamant identique, cette teneur ne varie pas. Compte tenu des taux de réussite nuls pour les échantillons gradués, la voie d'élaboration par cycle 2+ a été abandonnée.

Rendement	Tous Supports	Support Standard	Support Gradué
Cycle 1	0,77	0,71	0,76
Cycle 2	0,81	0,75	0,84
Cycle 2+	0,45	0,90	0,00

TABLE 4.4 – Récapitulatif du rendement en fonction des cycles HPHT pour les supports standards et gradués

4.1.2.3.3 Modification du traitement de gradation du support

Outre le traitement de gradation standard, de nouveaux traitements de gradation ont été effectués afin d'étudier leurs influences sur le cycle HPHT, notamment un traitement d'imbibition seul et un traitement de revêtement réactif. Ces traitements concernent uniquement les nuances de diamant titan et D27 pour le cycle 2. L'utilisation du traitement de revêtement réactif, n'entraîne pas de

modification du rendement du cycle HPHT avec des rendements respectifs de 85 et 87%. L'utilisation du traitement d'imbibition seul entraîne une diminution du rendement du traitement HPHT à 60%.

L'essai d'un support traité par revêtement réactif n'a pas été essayé pour le cycle HPHT 2+. Le résultat attendu serait une stagnation ou une augmentation du rendement du procédé en comparaison avec le cas du support standard. En effet, la non-augmentation de la teneur en phase liante ainsi que la formation de phase borure au détriment de la phase liante devrait avoir un effet positif lors du refroidissement rapide.

Rendement	Support Standard	Support Gradué	Support revêtement	Support Imbibition
D27	0,80	0,94	1,00	0,60
Titan	0,85	0,69	0,70	0,60
Total	0,83	0,87	0,85	0,60

TABLE 4.5 – Récapitulatif du rendement en fonction des traitements de gradation pour les distributions de diamant Titan et D27

La compréhension de ces résultats passe par une étude métallurgique du support et de la table diamantée.

4.1.2.4 Etat métallurgique après HPHT des différentes parties constitutives du taillant PDC

4.1.2.4.1 Support WC-Co

L'analyse de la taille moyenne et de la distribution en taille de grains de WC nous montre que le procédé HPHT ne provoque pas une croissance des grains de WC dans le support brut ou gradué (Figure 4.26).

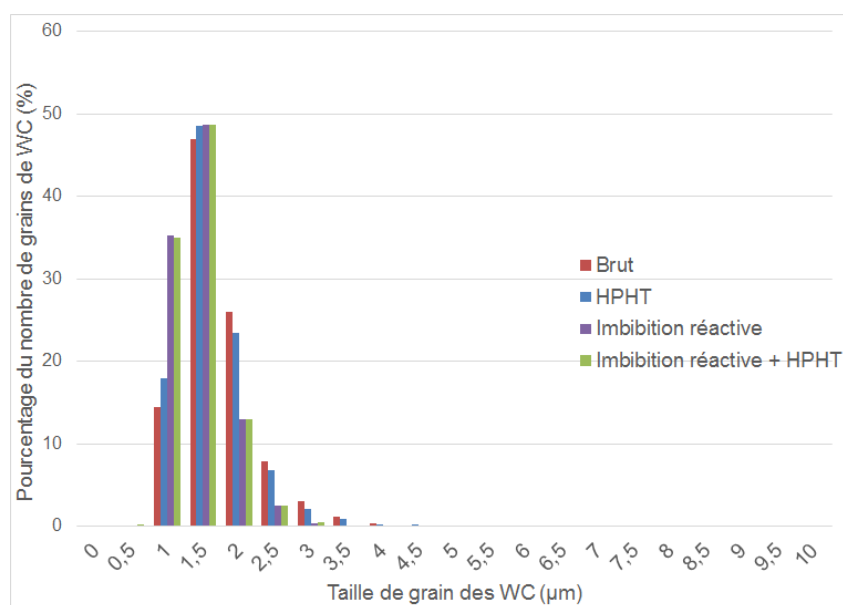


FIGURE 4.26 – Distribution de la taille des grains de WC avant et après imbibition réactive à 1385 ° C avec temps de palier nul et après HPHT sur support brut et gradué

Cependant le procédé HPHT va engendrer un appauvrissement de la teneur en phase liante du carbure cémenté constituant le support, se traduisant par l'augmentation de sa dureté moyenne. En effet, comme nous l'avons vu dans le **paragraphe 2.1.3.1.2**, une partie de la phase liante du support, après être passée à l'état liquide, va s'infiltrer dans le lit de poudre de diamant afin de servir de catalyseur pendant le frittage de la plaquette. L'augmentation de la dureté moyenne est de l'ordre de 100 HV

dans les supports bruts. D'après l'équation 4.1 cela traduit une diminution moyenne de l'ordre de 2% en poids de Co sur l'ensemble du support.

L'appauvrissement en phase liante du support par l'écoulement de cette dernière dans la plaquette diamantée engendre la formation d'un gradient de phase liante, et donc de dureté, dans le support (**Paragraphe 4.1.2.5**). Ce gradient est dépendant de la répartition initiale de la phase liante dans le support (support brut ou gradué), du cycle HPHT et de la granulométrie du diamant utilisée (**Paragraphe 4.1.2.5**). Le gradient de dureté ainsi généré sur l'axe de révolution peut alors varier de 100 à 350 HV sur 6 mm.

Le dernier point remarquable est la disparition des plages de phases borures générées pendant les traitements d'imbibition réactive et de revêtement réactif (**Figure 4.27**).

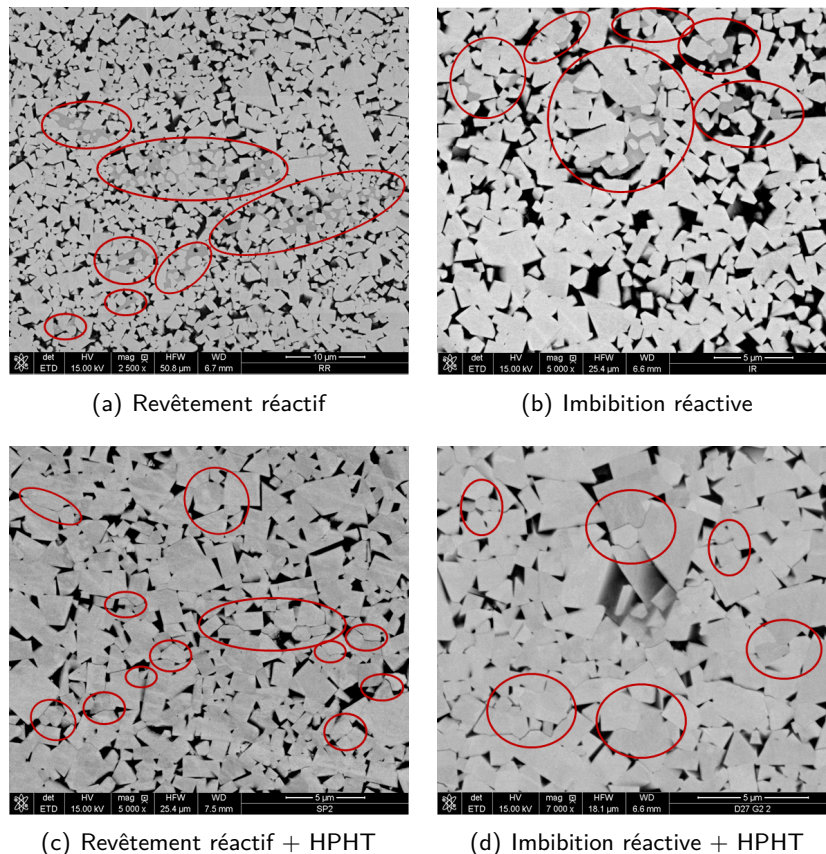


FIGURE 4.27 – Micrographie du support WC-Co (a) après un traitement de revêtement réactif; (b) après un traitement d'imbibition réactive; (c) après le traitement HPHT d'un support traité par revêtement réactif et (d) après le traitement HPHT d'un support traité par imbibition réactive

4.1.2.4.2 Interface support/plaquette

L'interface est la zone faisant la liaison entre le support WC-Co et la plaquette diamantée. Il est très important que cette zone soit saine afin d'éviter une délamination de la plaquette diamantée dans les conditions d'utilisation du taillant.

Les défauts observés à l'interface sont caractéristiques du procédé HPHT (**Paragraphe 2.1.3**) à savoir :

- un grossissement anormal des grains de WC
- la formation de lamelle graphite
- la présence d'une grande quantité de phase liante

Ces défauts sont très présents lors de l'utilisation du cycle 1, c'est à dire lors d'un pressage "basse pression" avec un temps pendant lequel la phase liante est à l'état liquide relativement long (**Figure 4.28(a)**).

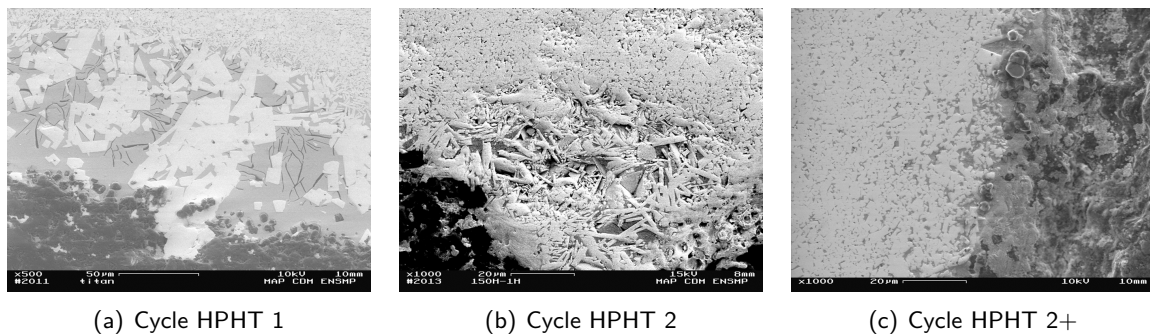


FIGURE 4.28 – Micrographie de l'interface WC-Co/diamant pour les différents cycles HPHT (a) après un cycle HPHT 1 ; (b) après un cycle HPHT 2 et (c) après un cycle HPHT 2

Ces types de défauts à l'interface avaient déjà été observés par Sorlier pour des supports, des granulométries de diamant et des conditions de pressages différents (**Figure 2.8**).

Une diminution très importante de ces défauts est observée lors du passage aux cycles 2 et 2+ (**Figures 4.28(b) et 4.28(c)**). Pour ces deux traitements, l'enrichissement en phase liante de l'interface est très limité. La formation de lamelles de graphite et le grossissement anormal des grains de WC sont également bien moins prononcés et très localisés.

Ce résultat n'est pas surprenant au vu des différences entre les cycles. En effet, nous avons vu dans le **paragraphe 2.1.3** que le grossissement explosif des grains de WC à l'interface, ainsi que la précipitation de lamelles de graphite lors du refroidissement étaient provoqués par une forte teneur en C. Cette forte teneur en C est engendrée par la dissolution des grains de diamant par le cobalt liquide (**Figure 2.7**). Ainsi, en réduisant le temps passé à l'état liquide pendant le cycle HPHT, le temps de contact des WC avec un liant riche en carbone diminue, limitant alors l'apparition des défauts causés par la présence en excès de carbone. Nous pouvons également supposer que la phase liquide est, dans ce cas, moins riche en C.

L'épaisseur de la couche de phase liante se formant à l'interface WC-Co/diamant semble également se réduire avec l'augmentation de la pression. Pendant l'étape HPHT, l'infiltration du Co s'apparente à un phénomène d'infiltration sous charge (**Paragraphe 4.1.3.2.1**). Par conséquent, la diminution de l'épaisseur de la couche de liant à l'interface pourrait être due à une pénétration plus aisée du Co dans la plaquette diamantée par une pression plus importante compensant ainsi la différence entre les coefficients de perméabilité du support WC-Co et de la plaquette diamantée. La diminution de la quantité de liant liquide stagnant à l'interface a également un rôle bénéfique sur la minimisation du grossissement des grains de WC et la formation de lamelles de graphite par une diminution de la quantité de carbone mis en solution.

Ces résultats sont en accord avec les informations obtenues auprès de fabricants de PDC. D'après US Synthetic, le passage d'un traitement HPHT basse pression haute température (**Figure 4.29(a)**) à un cycle haute pression basse température (**Figure 4.29(b)**) permet de limiter la formation de lamelles de graphite, le grossissement anormal des grains de WC et la formation de mares de phase liante à l'interface.

4.1.2.4.3 Plaquette diamantée

Comme nous venons de l'aborder, la phase métallique liquide infiltre le lit de poudre de diamant afin de permettre son frittage par un mécanisme de dissolution puis précipitation du diamant.

Il en résulte un composite diamant/Co. Le Co résiduel dans la plaquette diamantée à l'issue du procédé HPHT est responsable de l'usure thermomécanique et chimique du diamant. Cette teneur en Co est dépendante de la distribution initiale de la taille des grains de diamant dans le compact de poudre (**Paragraphe 2.1.3.2**) [Uehara and Yamaya, 1990] et [Skury et al., 2012]. Skury indique une porosité relative après compaction à 7,7 GPa variant entre 0,1 et 0,3 et Uehara indique une

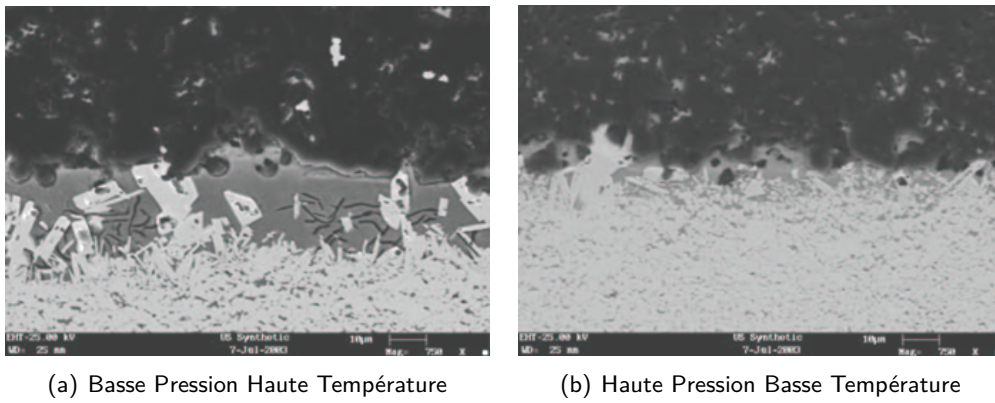


FIGURE 4.29 – Micrographie de l'interface support/plaquette diamantée (a) après un traitement HPHT "basse pression haute température" et (b) après un traitement HPHT "haute pression basse température" (Source : US Synthetic)

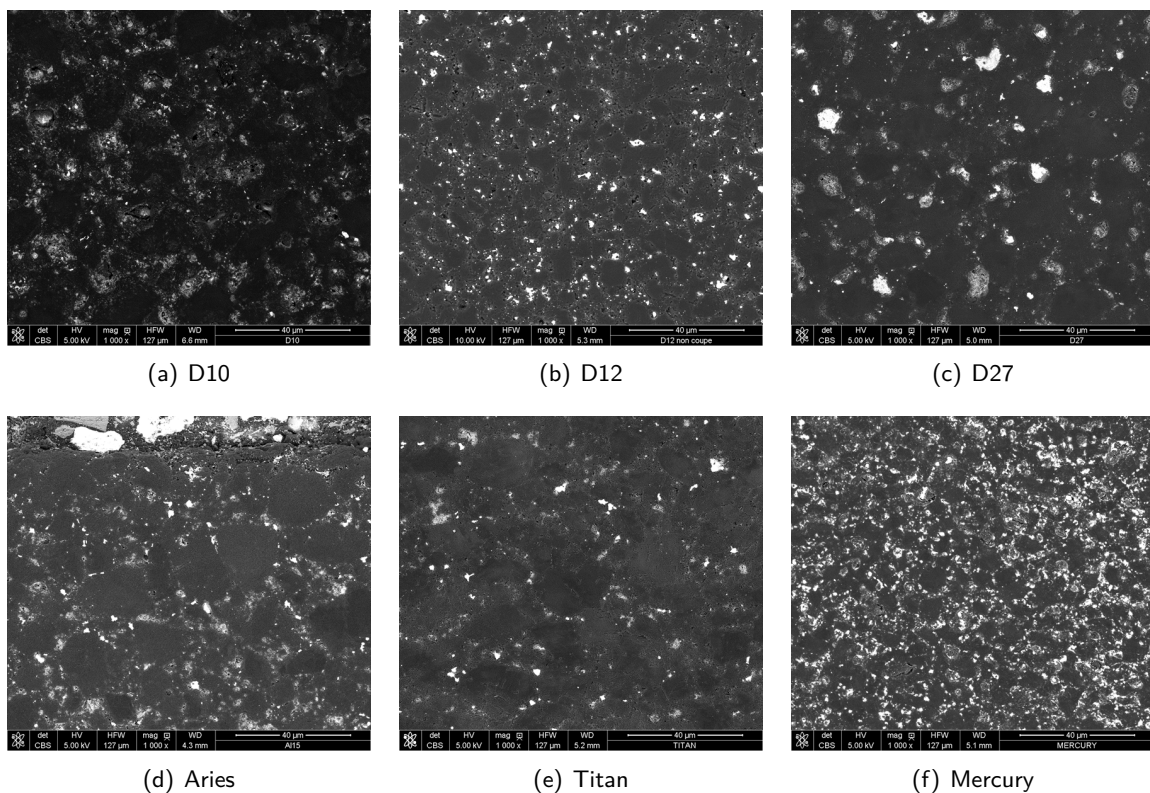


FIGURE 4.30 – Comparaison de la microstructure entre un PDC à diamant de type "D10" (a), "D12" (b), "D27" (c), "Aries" (d) "Titan" (e) et "Mercury" (f)

teneur volumique de cobalt résiduelle de l'ordre de 3 à 10% (soit de 8,5 à 39% massique) après HPHT en fonction de la taille des grains de diamant. Les différentes mesures effectuées sur nos tables diamantées donnent des valeurs beaucoup plus faibles. L'analyse EDX par microsonde de différents taillants PDC nous donne une teneur massique de cobalt de l'ordre de 3% pour toutes les distributions de taille de grains étudiées (**Figure 4.31**). Ces valeurs sont proches des valeurs mesurées par Yahiaoui sur des taillants commerciaux [Yahiaoui, 2013]. L'analyse d'images n'a pas été utilisée sur ces matériaux. En effet, compte tenu de la très grande différence de dureté entre le diamant et le cobalt, il est très difficile d'obtenir un état de surface permettant une analyse d'image aisée.

L'évaluation de la fraction volumique de phase liante (cobalt) dans la plaquette diamantée a éga-

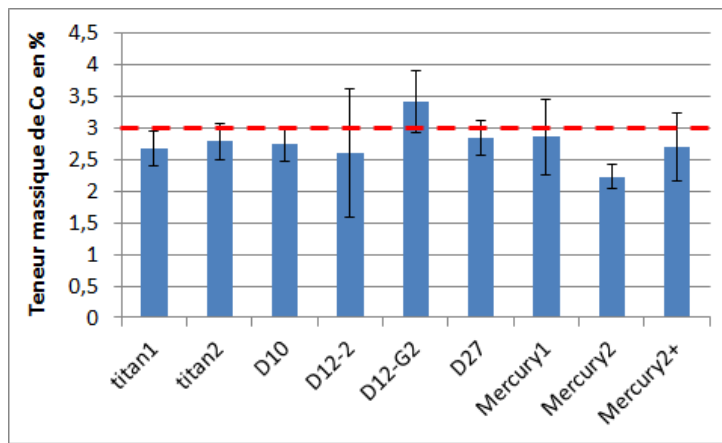


FIGURE 4.31 – Teneur massique de Co dans la plaquette diamantée après HPHT

lement été effectuée par microtomographie X sur une plaquette de type "Aries" (**Figure 4.30(d)**). La résolution des images obtenues est de $0,8\mu\text{m}$ (**Figure 4.32(a)**). L'analyse de ces images et la reconstruction du volume en 3D permet la détection des plages de Co d'une taille supérieure au micron. La fraction volumique de cobalt ainsi détectée est de 0,7% soit 1,8% en massique (**Figure 4.32(b)**). Cette méthode induit une minimisation de la teneur en Co mesurée, elle est due à un manque de résolution dans la détection des plages de Co. En effet, toutes les plages de Co ayant une dimension inférieure au micron sont négligées. Afin d'obtenir une plus grande précision, l'utilisation de nanotomographie est nécessaire.

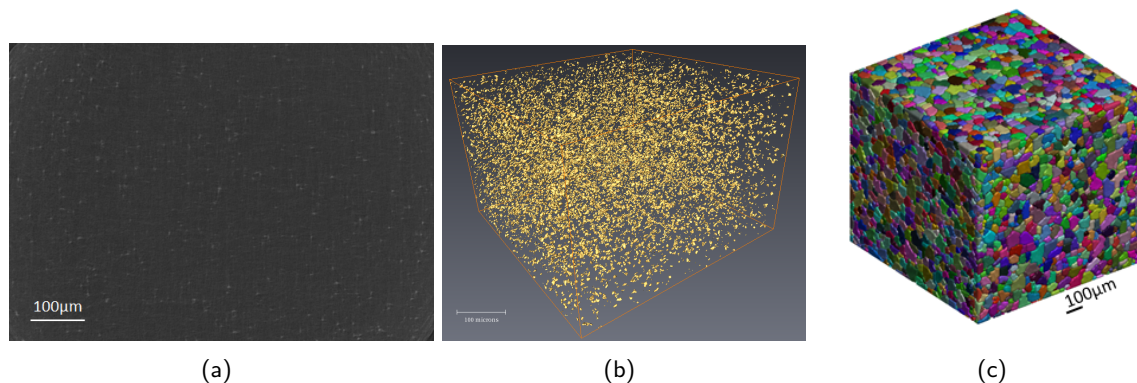


FIGURE 4.32 – Image de la microstructure d'une plaquette diamantée de type "Aries" obtenue par micro-tomographie X (a) ; reconstruction 3D des plages de cobalt contenues dans cette plaquette diamantée (b) et reconstruction 3D des grains de diamants de cette plaquette

L'analyse par tomographie permet également d'évaluer la granulométrie des diamants utilisés dans la plaquette diamantée. Pour un PDC de type "Aries", la taille moyenne des grains de diamant obtenue est d'environ $40\mu\text{m}$ (**Figure 4.32(c)**).

L'observation MET de la plaquette diamantée permet de mettre en évidence la très bonne mouillabilité du Co sur le diamant et l'infiltration de ce dernier entre les grains de diamant (**Figure 4.33(a)**). Elle permet également de mettre en évidence l'effet graphitisant du cobalt sur le diamant (**Figure 4.33(b)**).

4.1.2.5 Effet des paramètres matériaux et procédés sur les gradients de dureté après HPHT

Comme nous venons de le voir, le procédé HPHT, de par l'écoulement de phase liante, entraîne une variation de la teneur en phase liante dans le support. Cette variation de composition est quantifiée

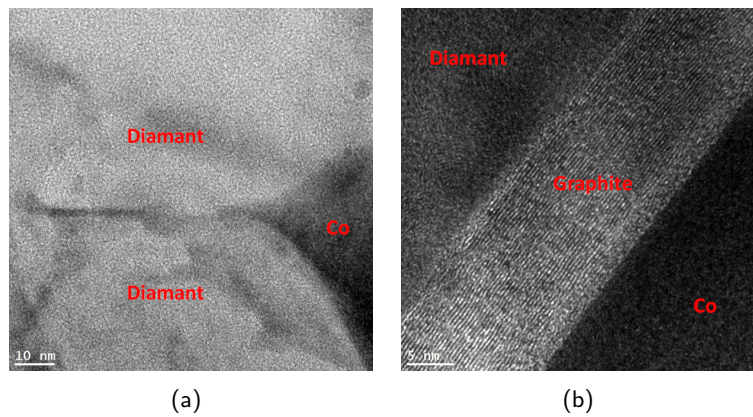


FIGURE 4.33 – Infiltration de deux grains de diamant par un liant métallique Co dans une plaquette diamantée de type "Mercury" (a) et graphitisation d'un grain de diamant par un liant Co dans une plaquette diamantée de type "Mercury" (b)

par la méthode de microdureté. En effet, compte tenu de la non-croissance des grains de WC en dehors de l'interface WC/diamant, cette méthode nous donne des renseignements sur la teneur en phase liante du support. Les effets des différents paramètres du cycle HPHT ont été appréhendés, à savoir l'influence de la température et de la pression, l'effet de la taille et de la distribution de taille de grains des particules de diamant et enfin les traitements de gradation subis par le support.

Pour cela, les supports bruts et gradués sont découpés, polis puis des cartographies de microdureté sont effectuées sur la moitié de la section du taillant (**Figure 4.34**).

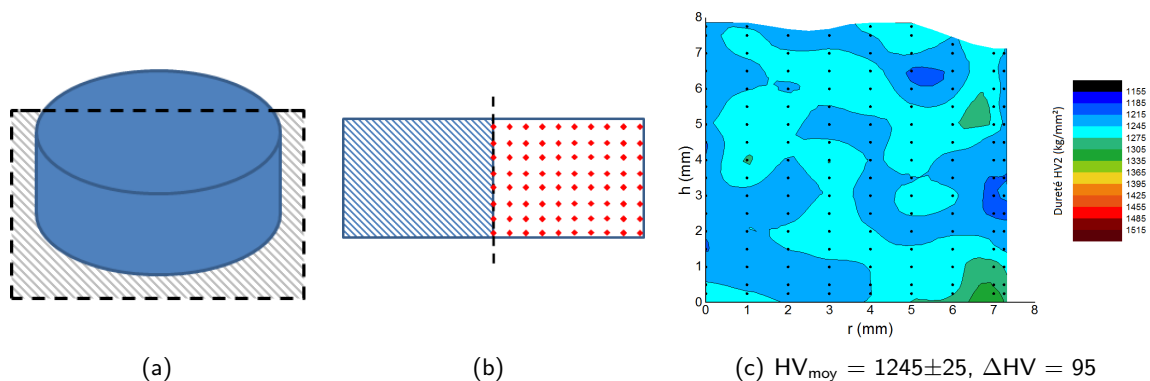


FIGURE 4.34 – (a) Représentation schématique du support PDC avec le plan de coupe; (b) Coupe du support PDC, les points rouges représentent les zones où sont effectuées les mesures de dureté; (c) Cartographie de la dureté d'un échantillon brut avant HPHT

4.1.2.5.1 Effet du cycle HPHT

Comme nous l'avons abordé dans le **paragraphe 4.1.2.3.2**, différents cycles HPHT ont été utilisés pour le pressage du diamant.

Les cycles HPHT1 et HPHT2 ont été réalisés sur des presses de technologie différente. Le cycle HPHT1 a été réalisé sur des presses d'anciennes générations proposant des pressions et des températures plus basses, en comparaison avec les presses sur lesquelles le cycle HPHT2 a été réalisé. Les vitesses de chauffe de refroidissement sont également plus faibles pour le cycle HPHT1.

Les résultats présentés dans la **Figure 4.35** montrent le durcissement global du support WC-Co ainsi que la formation d'un gradient de dureté à la suite d'un pressage par HPHT d'une plaquette de diamant à grains grossiers "Titan" (de l'ordre de $30\mu\text{m}$) sur un support initialement homogène. La dureté moyenne du support passe de 1245 HV avant HPHT à respectivement 1360 et 1370 HV

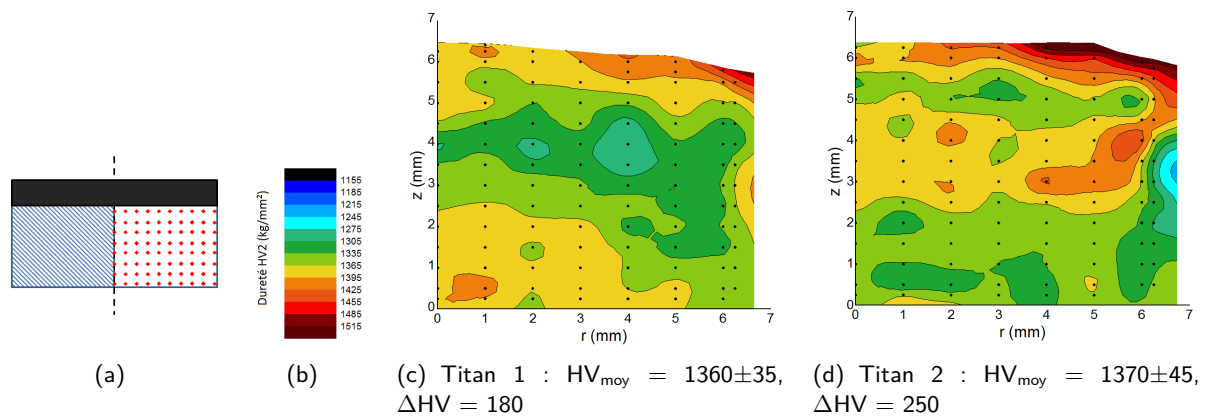


FIGURE 4.35 – (a) Coupe du taillant PDC, les points rouges représentent les zones où sont effectuées les mesures de dureté ; (b) Échelle de couleur représentant la dureté ; (c) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co après un traitement HPHT1 pour des tailles de diamant grossier "Titan 1" ; (d) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co après un traitement HPHT2 pour des tailles de diamant grossier "Titan 2"

après traitement HPHT1 et HPHT2, soit un durcissement moyen de l'ordre de 120 HV. D'après la **relation 4.1**, cette augmentation de dureté moyenne correspond à un appauvrissement de l'ordre de 2% massique de Co dans le support.

Pour les deux conditions de pressage, HPHT1 et HPHT2, la formation d'un gradient de dureté est mesurée dans le support. Ils sont parallèles à la surface inférieure du support (**Figures 4.35(c) et 4.35(d)**). Cependant, si la dureté moyenne du support n'est pas influencée par le cycle HPHT, le gradient l'est fortement. En effet, l'écart entre les duretés maximales et minimales varie fortement, passant de 180 HV dans le cas du HPHT1 à 250 HV dans le cas du HPHT2. Ces écarts sont significatifs au vu de l'écart mesuré dans un support homogène avant HPHT qui est de 95 HV. La différence de dureté entre les supports avant et après HPHT provient de la redistribution de la phase liante, induite par l'infiltration, d'une partie de la phase liante constitutive du support dans la plaquette diamantée. La différence d'amplitude des gradients de dureté générés après HPHT1 et HPHT2 est principalement causée par une forte augmentation de la dureté maximale à l'interface support/diamant dans le cas du cycle HPHT2.

Le durcissement maximal du support prend place aux bords libres à l'interface WC-diamant. Cette observation met en évidence un écoulement préférentiel de la phase liante du support vers la plaquette diamantée dans cette zone. Ce phénomène avait déjà été observé par Sorlier [Sorlier, 2009]. Il est attribué à une surpression locale pendant l'étape de pressage HPHT.

Dans le cas du traitement HPHT1 (**Figure 4.35(c)**), il apparaît une zone de dureté moindre à mi-hauteur du support. Ce résultat est étonnant compte tenu du mécanisme générant le gradient de composition. En effet, ce gradient est généré par l'écoulement de la phase liante liquide du support dans la plaquette diamantée. Par conséquent, une augmentation de dureté avec la hauteur du support est attendue à l'image de ce qui est observé dans le support ayant subi le cycle HPHT2 (**Figure 4.35(d)**).

Outre la modification du cycle Haute Pression, Haute Température (HPHT), la distribution de taille de grains de diamant joue un rôle dans la migration de la phase liante du support dans la plaquette diamantée.

4.1.2.5.2 Effet de la taille des grains de diamant

Le rôle de la distribution de la taille de grains des poudres de diamant est double (**Figure 2.12**). Elle a une influence sur le taux de porosité du lit de poudre de diamant et par conséquent la quantité de porosités à remplir avec la phase liante du support. Elle a aussi un effet sur la perméabilité du

lit de poudre pouvant gêner ou non l'infiltration de la phase liante dans le diamant, influençant ainsi la cinétique d'infiltration. La granulométrie des poudres de diamant utilisées peut soit avoir une distribution mono-modale, soit bi-modale.

4.1.2.5.2.1 Distribution mono-modale

Dans le cas de l'utilisation de grains de diamant fins à distribution mono-modale dit "Mercury" ($d_{\text{diamant}} = 5 \mu\text{m}$) la dureté moyenne ainsi que le gradient de dureté dans le carbure cimenté, sont similaires à ceux obtenus avec les grains de diamant grossiers à distribution mono-modale dit "Titan" ($d_{\text{diamant}} = 30 \mu\text{m}$) (**Figures 4.35 et 4.36**). Pour les deux granulométries, l'utilisation du cycle HPHT1 entraîne la même anomalie, à savoir une diminution de la dureté au milieu de la hauteur de l'échantillon (**Figures 4.35(c) et 4.36(b)**).

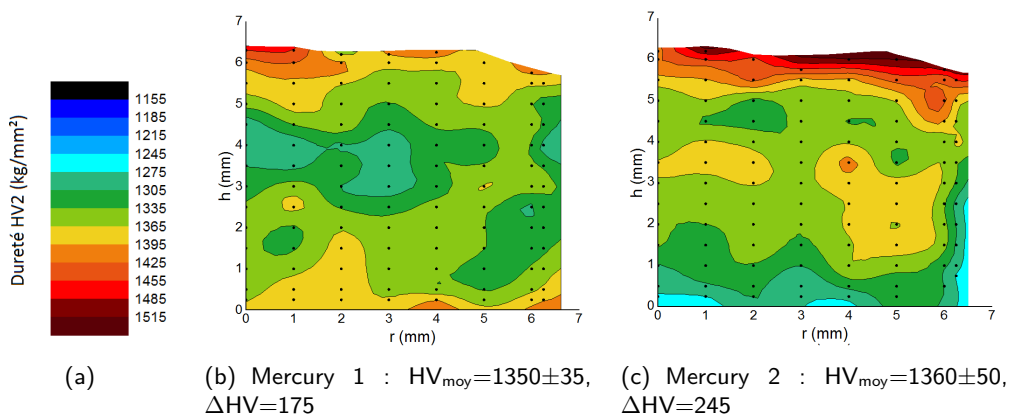


FIGURE 4.36 – a) Échelle de couleur représentant la dureté; (b) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co après un traitement HPHT1 pour des tailles de diamant fin "Mercury1"; (c) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co après un traitement HPHT2 pour des tailles de diamant fin "Mercury2"

Ce résultat semble cohérent avec les mesures de teneur en Co dans la plaquette diamantée effectuées par microsonde (**Figure 4.31**). Cependant, elles sont en contradiction avec les observations faites dans la littérature [Uehara and Yamaya, 1990] [Miess and Rai, 1996] [Skury et al., 2012] (**Paragraphe 2.1.3.2**). En effet, il est attendu une diminution de la teneur en Co dans le support avec l'augmentation des tailles de grains de diamant, l'utilisation d'une granulométrie grossière ayant pour effet l'augmentation de la porosité du lit de poudres de diamant. Ce manque de différence peut s'expliquer par une distribution de la taille de grains de diamant suffisamment large. Par exemple, la mesure de la distribution de taille de grains de diamant sur une plaquette de type "Aries" faite par reconstruction 3D à partir d'images obtenues par tomographie nous donne un $d_{10} = 23 \mu\text{m}$ et un $d_{90} = 58 \mu\text{m}$ pour une taille moyenne de $40 \mu\text{m}$.

De même, la modification de la distribution de taille de grains influe sur la perméabilité du compact de diamant, le coefficient de perméabilité augmentant avec la taille de grains de diamant. Cependant, aucun effet notable n'est observé sur le gradient résiduel dans le support après HPHT.

Nous allons maintenant comparer ces résultats à des résultats obtenus pour des tablettes diamantées à distribution bi-modale correspondant aux nuances de diamant D12 et D27.

4.1.2.5.2.2 Distribution bi-modale

Dans le cas d'une utilisation d'une poudre de diamant à distribution bi-modale, les gradients générés dans le support ne semblent pas être significativement influencés (**Figure 4.37**).

De façon analogue au cas de la distribution mono-modale, la distribution bi-modale ne semble pas entraîner de modification significative dans le gradient induit dans le support après HPHT. Les

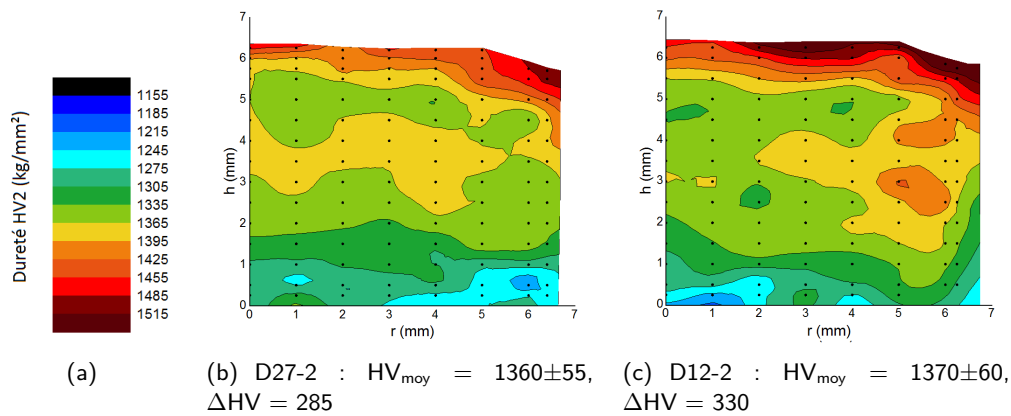


FIGURE 4.37 – a) Échelle de couleur représentant la dureté; (b) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co après un traitement HPHT2 pour des tailles de diamant grossier "D27-2"; (c) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co après un traitement HPHT2 pour des tailles de diamant fin "D12-2"

variations des valeurs de ΔHV , caractérisant la différence entre la dureté minimale et maximale, sont en grande partie dues à des valeurs de dureté extrême mesurée à proximité de l'interface.

La distribution de la taille de grains du diamant dans la plaquette HPHT avant infiltration n'a pas d'influence significative sur la dureté moyenne finale du support en WC-Co ainsi que le gradient généré dans le cas d'un support non initialement gradué. Il est cependant important de nuancer ce résultat en ayant à l'esprit qu'une variation de la teneur en Co de 1% en poids dans la plaquette diamantée ne représente qu'une variation de 0,1% en poids de Co dans le carbure cimenté.

4.1.2.5.3 Effet du traitement de gradation du support WC-Co

Les traitements de gradation des supports prennent place avant l'étape HPHT (**Figure 4.22**). Ces traitements font intervenir des mécanismes prenant place lorsque la phase liante est à l'état liquide. Le procédé HPHT faisant également passer la phase liante du carbure cimenté à l'état liquide, il est essentiel de comprendre l'influence du cycle HPHT sur les gradients ainsi que l'effet des gradients sur le cycle HPHT.

4.1.2.5.3.1 Imbibition réactive

Le traitement d'imbibition réactive engendre la génération d'un gradient en forme de dôme dans le support en carbure cimenté (**Figure 4.38(d)**). La pièce ainsi traitée possède une dureté moyenne de 1215 HV avec un écart entre la dureté minimale et maximale de 290 HV. Cette diminution de la dureté entre le support brut (**Figure 4.34(c)**) et le support gradué est provoquée par la migration de phase liante durant l'étape d'imbibition. L'apparition du gradient avant HPHT se traduit par un écart de dureté 3 fois plus important passant de 95 à 290 HV.

A la suite du traitement HPHT, quel qu'il soit, la forme en dôme du gradient est conservée. Tout comme pour les supports non gradués, les paramètres de température et de pression du cycle HPHT sont les plus influents sur la distribution de la dureté, et par conséquent de la phase liante, dans le support. En effet, les gradients obtenus à l'issue du procédé HPHT sont similaires lors de l'utilisation d'un même cycle HPHT pour des tailles de grains de diamant différentes. Dans le cas du HPHT1 nous obtenons, respectivement pour les grains grossiers et les grains fins, une dureté moyenne de 1275 et 1280 HV pour un écart de dureté de 220 et 240 HV (**Figure 4.38(b) et 4.38(e)**). Dans le cas du HPHT2 nous obtenons, respectivement pour les grains grossiers et les grains fins, une dureté moyenne de 1255 et 1250 HV pour un écart de dureté de 360 et 335 HV (**Figure 4.38(c) et 4.38(f)**). Ces résultats confirment les observations faites sur les supports bruts après HPHT.

La principale différence avec la cas des supports bruts est la dureté moyenne finale du support. Dans

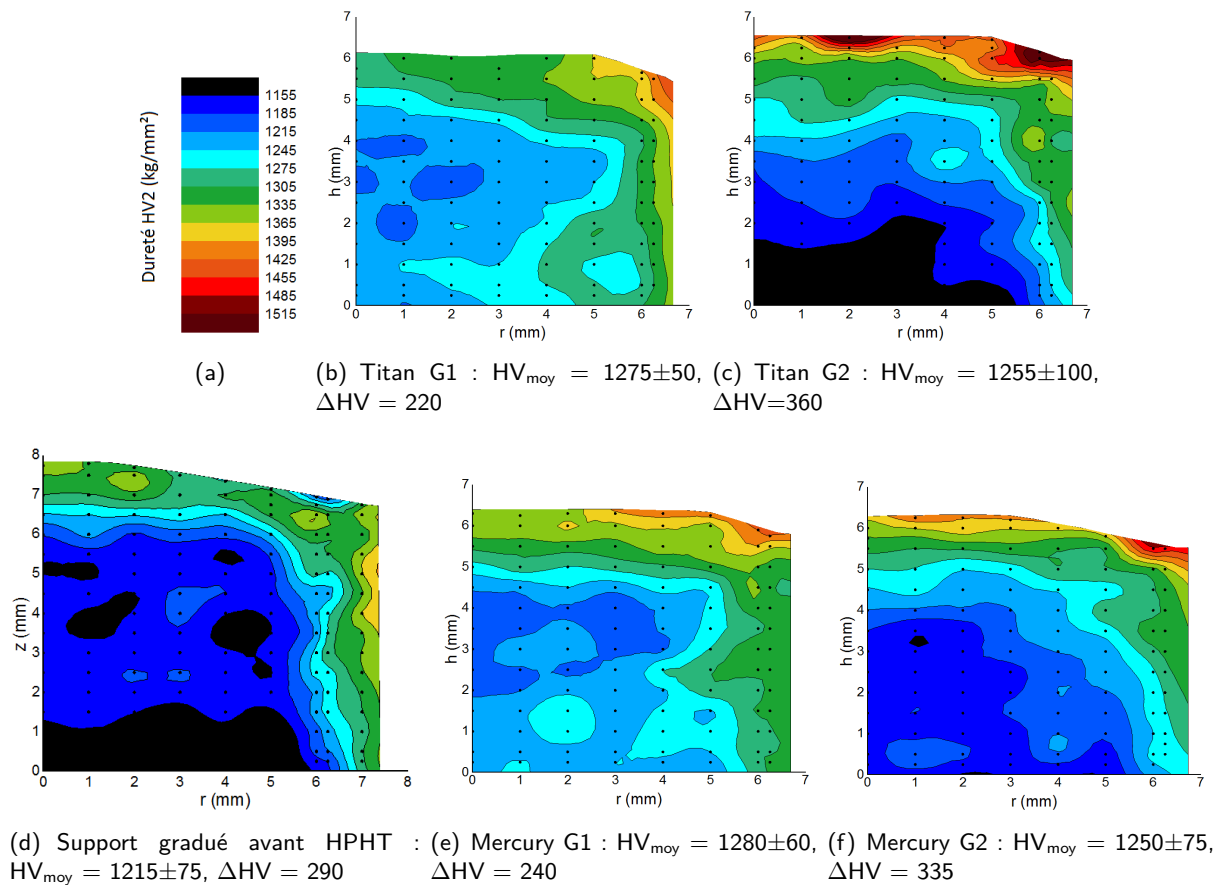


FIGURE 4.38 – (a) Échelle de couleur représentant la dureté ; (b) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par imbibition réactive après un traitement HPHT1 pour des tailles de diamant grossier dit "TitanG1" ; (c) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par imbibition réactive après un traitement HPHT2 pour des tailles de diamant grossier dit "TitanG2" ; (d) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par imbibition réactive sans traitement HPHT ; (e) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par imbibition réactive après un traitement HPHT1 pour des tailles de diamant fin dit "MercuryG1" ; (f) Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par imbibition réactive après un traitement HPHT2 pour des tailles de diamant fin dit "MercuryG2"

le cas des support gradués, les duretés moyennes après HPHT sont comprises entre 1250 et 1280 HV. Elles sont donc toujours inférieures à celles des supports bruts après HPHT, comprises entre 1350 et 1370 HV (**Figure 4.35** et **Figure 4.36**).

Contrairement au cas des supports bruts, l'amplitude de l'écart entre la dureté minimale et maximale n'augmente pas systématique. Dans le cas du traitement HPHT1, une diminution comprise entre 50 et 70 HV est observée. Dans le cas du traitement HPHT2, l'effet contraire est observé avec une légère augmentation comprise entre 45 et 70 HV. Pour les 2 traitements HPHT, l'amplitude finale de ΔHV est tout de même plus importante pour les supports préalablement gradués.

4.1.2.5.3.2 Imbibition et revêtement réactif

Les effets des traitements de gradation du support par imbibition et revêtement réactif après HPHT ont également été étudiés.

La comparaison des différents traitements nous permet de différencier deux populations de support, en fonction des valeurs moyennes de dureté obtenues après traitement HPHT2. La première correspond aux supports gradués par imbibition ou imbibition réactive. Ces supports présentent une dureté moyenne de 1240 HV (**Figures 4.39(c)** et **4.39(e)**). La seconde correspond aux supports

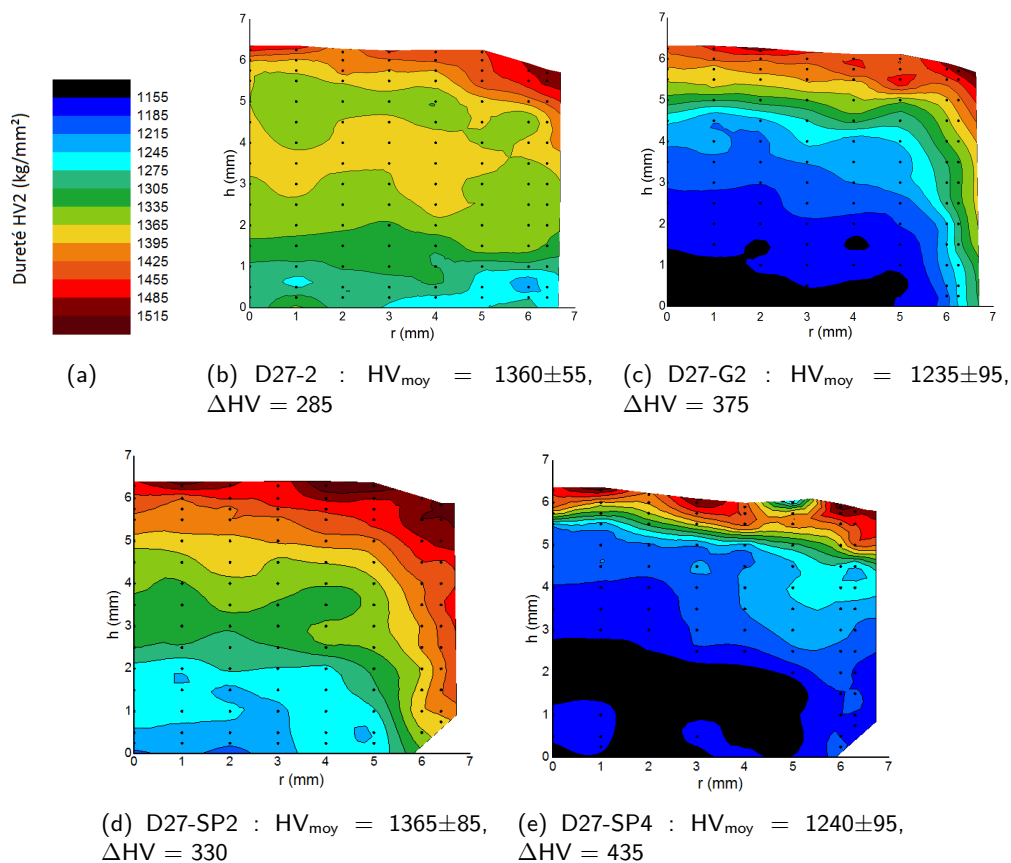


FIGURE 4.39 – (a) Échelle de couleur représentant la dureté ; (b) D27-2 : Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co après un traitement HPHT2 pour des distributions de diamant de type "D27" ; (c) D27-G2 : Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par imbibition réactive après un traitement HPHT2 pour des distributions de diamant de type "D27" ; (d) D27-SP2 : Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par revêtement réactif après un traitement HPHT2 pour des distributions de diamant de type "D27" et (e) D27-SP4 : Cartographie de la dureté d'un demi-support en WC-Co gradué par imbibition après un traitement HPHT2 pour des distributions de diamant de type "D27"

bruts ou gradués par revêtement réactif. Ces supports présentent une dureté moyenne de 1360 HV (**Figures 4.39(b) et 4.39(d)**). Ces résultats indiquent une dépendance du premier ordre entre la dureté du support et l'utilisation ou non d'une gradation par imbibition. La présence ou non d'un traitement de revêtement réactif ne semble pas induire de différence notable en termes de dureté moyenne après traitement HPHT. Ce traitement permet néanmoins d'obtenir un gradient en forme de dôme plus prononcé, ce qui indique une redistribution du cobalt différente par rapport au cas où le support n'est pas gradué. Les phases borures, présentes avant HPHT, ne semblent pas avoir d'influence sur la dureté moyenne du support après HPHT. Ces résultats sont en accord avec la disparition de ces phases après HPHT (**Figure 4.27**).

4.1.3 Discussions

4.1.3.1 Comparaisons avec des études précédentes

La comparaison des cartographies de dureté met en évidence un durcissement des supports après le cycle HPHT. Ce durcissement est causé par l'appauvrissement du support en Co. Ce phénomène avait déjà été observé par Sorlier [Sorlier, 2009]. Dans son étude, des observations métallurgiques (**Figure 4.40**) effectuées sur des taillants PDC de type G4 (**Table 4.1**), ont clairement permis de

mettre en évidence certains effets du procédé HPHT sur les supports (gradués ou non).

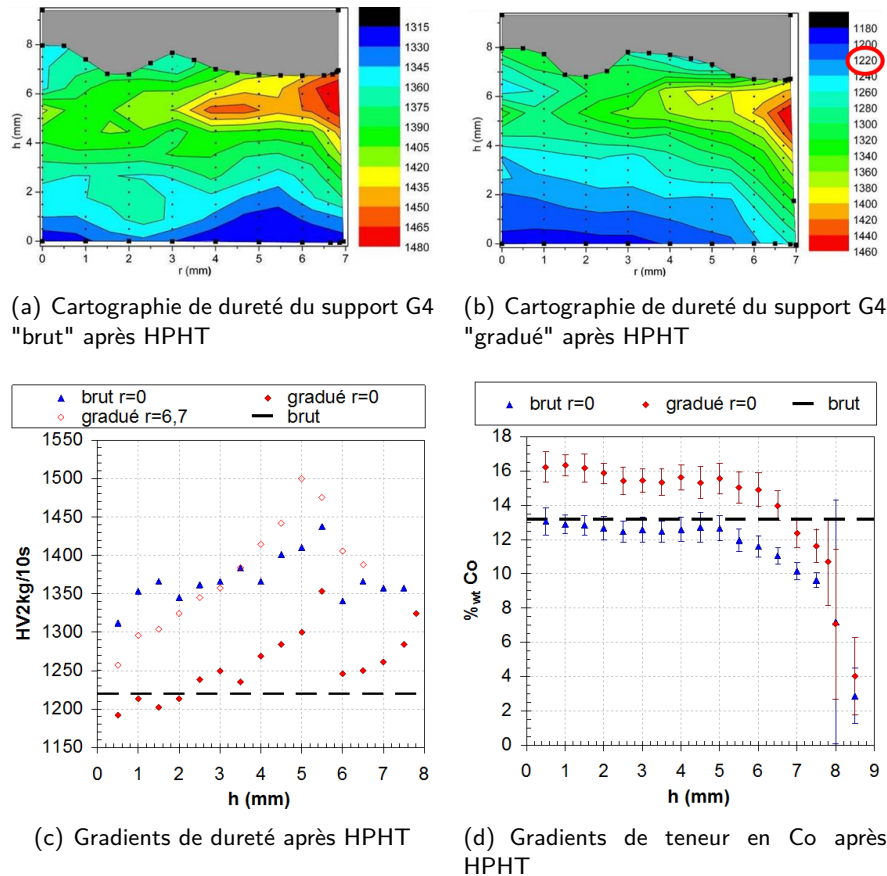


FIGURE 4.40 – Comparaison de la dureté et de la teneur massique en Co des supports PDC G4 bruts ou gradués après HPHT [Sorlier, 2009]

Après HPHT, Sorlier constate une variation de teneur en Co de l'ordre de 3,0% en poids (de 12,5 à 9,5% de Co) sur l'axe de symétrie du taillant PDC G4 non gradué, les supports G4 ayant une teneur massique initiale homogène à 13% de Co (**Figure 4.40**). Même si les cycles HPHT sont différents, ce résultat est cohérent avec les observations faites dans le **paragraphe 4.1.2.4** qui montre la formation d'un gradient de teneur en Co de l'ordre de 3% en poids sur l'axe de révolution pour les nuances de diamant D27 et D12 (respectivement 3 et 3,2% sur 6,25 mm). Dans notre étude, pour un cycle HPHT2 et pour les granulométries de diamant "Titan" et "Mercury", la variation de la teneur en Co sur l'axe de révolution est respectivement de 1,6 et 2,7% dans le cas d'un support de composition initiale homogène (**Tables 4.7 et 5.3**). Ces teneurs en poids de Co sont calculées à partir des mesures de dureté et de **l'équation 4.1**. La précision de ces écarts de composition de Co est de $\pm 1\%$, elle est calculée à partir des valeurs de dureté du support brut par la relation :

$$\text{Incertitude } \%_{pds} Co = \%_{pds} Co(HV_{moy} + Ecarttype HV_{moy}) - \%_{pds} Co(HV_{moy} - Ecarttype HV_{moy}) \quad (4.3)$$

Des observations similaires sont faites pour les gradients sur l'axe $r = 6,5$ mm et sur l'axe $r = z$ avec respectivement des gradients de 4, 3,2, 2,8 et 3,1 sur 6 mm et 3,2, 4, 2,5 et 3,4 sur 8,5 mm pour les nuances D27, D12, titan et mercury (**Annexe 5.2**). Ces résultats confirment la faible influence de la distribution de taille de grains de diamant sur les gradients générés pour un traitement HPHT fixé. En effet, aucune tendance claire ne peut être tirée à la vue de ces résultats.

Dans les deux études, pour des supports ayant subi au préalable un traitement de gradation, le traitement HPHT entraîne la conservation de la forme du gradient, i.e. un dôme. Cependant, dans l'étude de Sorlier, le gradient généré sur l'axe de révolution est moins marqué à la suite du traitement HPHT. Il a été observé un écart de dureté de 250 HV ($HV_{max} = 1300$ et $HV_{min} = 1050$) avant

traitement HPHT contre un écart de 150 HV ($HV_{\max} = 1350$ et $HV_{\min} = 1200$) après traitement HPHT à partir d'un support G4 de dureté initiale de 1220 HV en WC-Co gradué par imbibition réactive (**Table 4.6**). Ces valeurs ont été obtenues par des profils de dureté réalisés sur l'axe de révolution à $r = 0$ mm. Sur les faces latérales du support ($r = 6,7$ mm) l'écart de dureté de 250 HV ($HV_{\min} = 1250$ et $HV_{\max} = 1500$) entre le bas ($h \simeq 0$ mm) et le haut ($h \simeq 5$ mm) est conservé. Le cœur du support gradué reste donc enrichi en phase liante mais beaucoup moins qu'avant le traitement HPHT (**Table 4.6**). En effet, dans l'étude de Sorlier, la teneur en Co à cœur, comprise entre 23 et 16% en masse de Co pour un support gradué par imbibition réactive avant HPHT, diminue et est comprise entre 16 et 11% en masse de Co après HPHT sur l'axe de symétrie. Après HPHT, le gradient de Co obtenu à partir du support gradué sur l'axe de symétrie est tout de même plus important que celui obtenu à partir du support brut (non gradué). Dans le cas du support gradué, la teneur en Co est environ de 16%_{pds} dans le bas du support ($h = 0$ mm) et de 11%_{pds} proche de l'interface support/plaquette diamantée ($h = 7,5$ mm), contre respectivement 12,5%_{pds} et 9,5%_{pds} sur la hauteur du support brut.

	Support brut avant HPHT		Support brut après HPHT		Support gradué avant HPHT		Support gradué après HPHT	
	$r = 0$ mm	$r = 6,7$ mm	$r = 0$ mm	$r = 6,7$ mm	$r = 0$ mm	$r = 6,7$ mm	$r = 0$ mm	$r = 6,7$ mm
HV_{\max}	1220	1220	1440	1510	1300		1350	1500
HV_{\min}	1220	1220	1310	1310	1050		1200	1250
ΔHV	0	0	130	200	250		150	250
Co_{\max}	13	13	12,5	12,5	23		16	15,5
Co_{\min}	13	13	9,5	9	16		11	9
ΔCo	0	0	3	3,5	7		5	6,5

TABLE 4.6 – Récapitulatif de l'effet du procédé d'imbibition réactive et du traitement HPHT sur le gradient de dureté et de Co sur la hauteur du support PDC de type G4 à $r = 0$ mm (axe de symétrie) et à $r = 6,7$ mm (bord libre), les valeurs en jaune sont des valeurs de teneur en Co estimées à partir des résultats de dureté, les autres valeurs sont obtenues par microsonde [Sorlier, 2009]

La présente étude met en lumière l'effet de la modification du cycle HPHT sur la génération du gradient dans le support ainsi que sur l'évolution du gradient préalablement généré dans le support à la suite du traitement d'imbibition réactive. Dans le cas d'un diamant de type "Titan", le traitement HPHT1, qui est le traitement à plus basse pression et température avec des vitesses de chauffe et de refroidissement lentes, montre une diminution du gradient sur l'axe de révolution ($r = 0$ mm) après HPHT (passant de 225 à 80 HV), et est en adéquation avec les observations de Sorlier (**Table 4.7**). Le gradient sur l'axe de révolution ainsi généré est du même ordre de grandeur que celui du support brut après HPHT1 (100 HV), mais la dureté moyenne sur cet axe est moindre dans le cas du support gradué (1235 HV contre 1370 HV pour le support brut). Le gradient sur le bord libre de l'échantillon ($r = 6,5$ mm) après HPHT est du même ordre de grandeur pour les supports bruts et gradués, respectivement 120 et 110 HV. Cependant, contrairement aux duretés mesurées sur l'axe de révolution, les duretés moyenne sur l'axe $r = 6,5$ mm sont du même ordre de grandeur après HPHT1 pour les supports bruts et gradués, soit respectivement 1355 HV et 1340 HV sur 6 mm.

Des observations similaires ont été effectuées pour une distribution de grain de diamant Mercury (**Voir l'annexe 5.2**).

Dans le cas de l'utilisation du traitement HPHT2, plus haute pression et plus haute température ainsi que des rampes de montée et descente rapide en pression et température en comparaison avec le HPHT1, le constat est différent. En effet, dans cette configuration, l'amplitude du gradient engendré par l'imbibition réactive est conservée (TitanG2) et même dans certains cas amplifiée (D12G2) pouvant atteindre 325 HV sur 6 mm sur l'axe de révolution (**Table 4.8**). Contrairement aux supports traités par HPHT1, après HPHT2, les gradients générés à partir des supports gradués sont bien plus importants que les gradients engendrés à partir de supports bruts. Il en est de même

	Support brut avant HPHT		Titan1 (après HPHT)		Support gradué avant HPHT		TitanG1 (après HPHT)	
	r = 0 mm	r = 6,5 mm	r = 0 mm	r = 6,5 mm	r = 0 mm	r = 6,5 mm	r = 0 mm	r = 6,5 mm
HV_{max}	1255	1275	1395	1440	1350	1330	1285	1440
HV_{min}	1200	1210	1295	1320	1125	1200	1210	1320
HV_{moy}	1225	1245	1370	1355	1200	1270	1235	1330
ΔHV	60	65	100	120	225	135	80	110
Co_{min}	13,5	13,2	10,9	10,3	11,6	11,9	12,8	10,3
Co_{max}	14,9	14,7	12,7	12,2	17,1	14,9	14,7	12,2
Co_{moy}	14,3	13,8	11,3	11,5	14,9	13,2	14	11,5
ΔCo	1,4	1,5	1,8	1,9	5,4	3	1,8	1,9

TABLE 4.7 – Récapitulatif de l'effet du procédé d'imbibition réactive et du traitement HPHT1 sur le gradient de dureté et de Co sur la hauteur du support PDC à $r = 0$ mm (axe de symétrie) et à $r = 6,5$ mm (bord libre) pour un support de type PDC13 et pour une granulométrie de diamant de type titan. Les valeurs de teneur en Co sont estimées à partir des résultats de dureté.

sur l'axe $r = 6,5$ mm. La dureté moyenne sur cet axe, proche de la surface du taillant, présente une légère diminution, comprise entre 20 et 80 HV, lors du passage d'un support brut à un support gradué pour un traitement HPHT2. L'étude du gradient selon l'axe $r=z$, montre également le doublement de son amplitude lors du passage d'un support brut à un support gradué, passant ainsi d'environ 3,5 à 7% de cobalt sur 7 mm. La teneur moyenne en cobalt augmente également de 2,5 points.

Les duretés moyennes mesurées sur les axes sont, dans le cas du traitement HPHT2, du même ordre de grandeur que pour le traitement HPHT1, preuve que la quantité de cobalt dans le support après HPHT est du même ordre de grandeur quelque soit les paramètres du traitement HPHT. Ainsi ce traitement peut seulement induire une homogénéisation de la phase liante lorsque les temps de traitements sont trop longs. Ce résultat est cohérent avec les observations faites sur la formation de lamelles de graphite ainsi que la croissance exagérée des WC à l'interface, qui sont favorisées lors de l'utilisation du cycle HPHT1 (**Figure 4.28(a)**).

Les cartographies (**Figures 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 et 4.39**) montrent que cette tendance est valable sur tous les taillants quelque soit la distribution de taille de grains des diamants.

	Titan2		TitanG2		D12-2		D12G2	
	r = 0 mm	r = 6,5 mm	r = 0 mm	r = 6,5 mm	r = 0 mm	r = 6,5 mm	r = 0 mm	r = 6,5 mm
HV_{max}	1430	1485	1390	1375	1455	1540	1430	1485
HV_{min}	1325	1295	1130	1235	1265	1300	1105	1190
HV_{moy}	1360	1360	1220	1300	1345	1390	1210	1330
ΔHV	105	190	260	140	190	240	325	260
Co_{min}	10,4	9,8	10,9	11,2	10,1	9,4	10,4	10,3
Co_{max}	12	12,7	16,9	14	13,3	12,6	17,6	15
Co_{moy}	11,4	11,4	14,3	12,6	11,7	11	14,6	12
ΔCo	1,6	2,8	5,9	2,8	3,2	3,2	7,2	5

TABLE 4.8 – Récapitulatif de l'effet du traitement HPHT2 sur le gradient de dureté et de Co sur la hauteur du support PDC à $r = 0$ mm (axe de symétrie) et à $r = 6,5$ mm (bord libre) pour un support de type PDC13 et pour une granulométrie de diamant de type titan et D12. Les valeurs de teneur en Co sont estimées à partir des résultats de dureté

Les échantillons fabriqués avec le cycle HPHT2+, i.e. un temps de chauffe plus long et peut être une température plus importante et un refroidissement plus rapide en comparaison avec le cycle HPHT2, présentent des gradients de moindres amplitudes de l'ordre de 100HV, mais des duretés moyennes

équivalentes à celles obtenues avec le cycle HPHT2 (**Annexe 5.2**). Ceci est la preuve que ce cycle induit un temps passé à l'état liquide plus long ou une température plus haute. La faible présence de lamelles de graphite et de grossissement des grains de WC indiquerait plutôt une température et une pression plus importantes sans augmentation significative du temps de maintien (**Figure 4.28(c)**).

Les travaux de Sorlier, ainsi que cette étude, montrent une augmentation de la dureté moyenne des supports après HPHT, passant, dans la présente étude, de 1245 HV à 1360 HV pour les supports bruts et d'environ 1215 HV à 1260 HV pour les supports gradués par imbibition réactive. Le durcissement après HPHT est, dans tous les cas, plus prononcé en surface libre du support et à proximité de l'interface support/plaquette diamantée, la dureté pouvant alors atteindre 1500 HV. Ce durcissement est bénéfique afin de prévenir un déchaussement de la plaquette diamantée par érosion du support en WC-Co.

La sélection d'un traitement HPHT optimisé, permet pour les conditions de pressage HPHT2, d'amplifier le gradient généré à partir des supports gradués.

Aussi, ce traitement HPHT d'un support gradué par rapport au support conventionnel nous permet de conserver la résistance à l'abrasion des faces latérales du carbure cimenté en contact avec la roche, tout en augmentant sa tenue aux chocs grâce à son enrichissement en phase liante à cœur.

4.1.3.2 Interprétations

4.1.3.2.1 Durcissement du support

La comparaison des cartographies de dureté met en évidence un durcissement des supports après le cycle HPHT. Ce durcissement est causé par l'appauvrissement du support en Co. En effet, durant le cycle HPHT, une partie de la phase liante du support, passée à l'état liquide, s'infiltre dans le compact de poudre de diamant poreux (**Figure 2.7**). D'après Sorlier, [Sorlier, 2009], et Skurry, [Skurry et al., 2012], la phase liquide s'infiltre rapidement dans le compact de poudre de diamant avant que le frittage ne commence.

Lors du procédé HPHT, le phénomène de capillarité (infiltration sans l'application d'une force extérieure) n'est que très peu opérant dans le cas où ce traitement est effectué par une mise sous pression avant même une mise en température de l'ensemble carbure cimenté/plaquette diamantée [Bellin et al., 2010a], [Bellin et al., 2010b]. La pression étant appliquée en amont de la montée en température, c'est à dire en dessous de la température de solidus de la phase liante du support, le mécanisme d'infiltration prépondérant est l'écoulement sous charge du liquide du support dans le diamant. Ainsi, ce phénomène d'écoulement sous charge commence donc vers la température de solidus de la phase liante, soit environ 1355 °C, et s'arrête dès que la porosité de la partie diamantée s'est totalement remplie et que la pression devient alors isostatique. Aussi, dans ce laps de temps où la pression n'est pas parfaitement isostatique, le phénomène d'écoulement de liquide est comparable à celui induit par un essai de fluage-compression sous un chargement uniaxial (**Figure 4.41**) et (**Figure 4.42**).

Dans la coupe métallographique (**Figure 4.42**), nous pouvons apercevoir un écoulement de la phase liante vers les bords libres de l'échantillon Co10 (carbure cimenté à 10% en masse de Co) sous l'effet d'une très faible pression. La phase liante, à l'état liquide, s'exsude du carbure cimenté, formant à sa surface libre un liseré riche en Co d'une épaisseur constante d'environ 100 à 150 µm. Dans le cas du procédé HPHT, la phase liquide du support va s'écouler dans l'espace libre, c'est-à-dire d'une part dans les pores à l'interface carbure cimenté/plaquette, et d'autre part dans le réseau poreux de la pastille diamantée. Le fait que cette pastille diamantée possède une perméabilité relativement faible joue sans doute un rôle dans la création d'une zone riche en phase liante à l'interface, phénomène accru à "basse pression". Les zones appauvries en Co aux extrémités supérieures des supports (**Figure 4.40**) sont dues à une suppression dans cette zone lors du procédé HPHT qui entraîne alors un écoulement de liquide plus important de ces zones vers le diamant.

Le temps nécessaire pour assurer une bonne infiltration de la poudre de diamant dépend donc à la fois du coefficient de perméabilité du carbure et du compact de poudre de diamant à infiltrer, de la

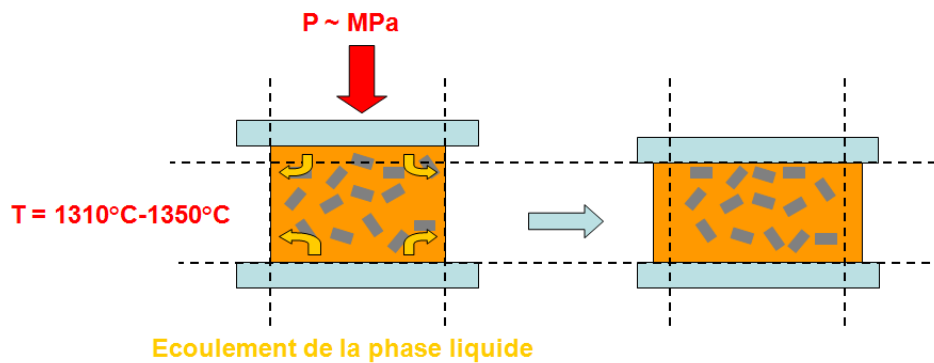


FIGURE 4.41 – Schéma de la migration de phase liante pendant un essai de fluage-compression au-delà du solidus de l'alliage sous 0,22 MPa et de 1310 à 1350 °C pendant 3 heures

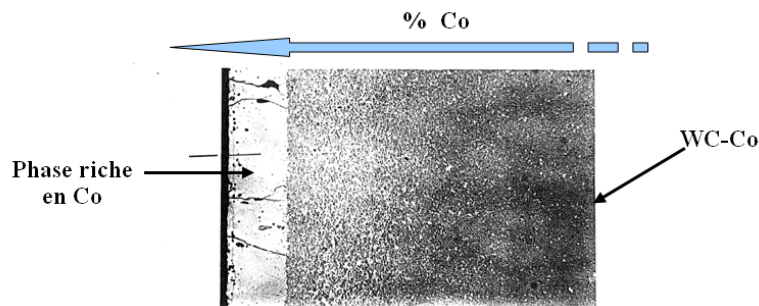


FIGURE 4.42 – Coupe transversale d'un échantillon de Co10 après un essai de fluage-compression à 1350 °C pendant 3 heures, [Favrot, 1995]

température et de la pression du cycle HPHT.

Après infiltration la plaquette diamantée, contrairement au support, ne présente pas de gradient de composition de Co. En effet, tous les grains de diamants sont mis en contact par la haute pression avant que l'étape d'infiltration ne débute. Les porosités résiduelles après la mise sous pression sont ensuite remplies durant l'infiltration consécutive à la mise à haute température.

Il n'y a donc pas de formation de gradient de Co dans la plaquette diamantée, devenue complètement dense après HPHT, quelle que soit la granulométrie des diamants et le traitement HPHT considéré (**Figure 4.43**).

La formation ou la conservation du gradient de composition dans le support WC-Co sont quant à elles très dépendantes du traitement HPHT, mais indépendantes de la granulométrie de la plaquette diamantée.

Dans le cas des traitements HPHT1, les faibles gradients générés à partir des supports bruts ou la diminution des gradients dans les supports gradués après HPHT sont provoqués par un temps de maintien trop long impliquant une homogénéisation du gradient généré par l'infiltration. Dans le cas de ce traitement, un long temps de maintien est nécessaire pour assurer l'infiltration du compact de poudre et le pontage des grains de diamant malgré une pression et une température relativement faibles. En effet, le frittage de la plaquette diamantée s'effectue par dissolution des grains de diamant par le Co, puis la précipitation du diamant dans les zones de fortes pression, i.e. aux points de contact diamant/diamant.

Une pression insuffisante se traduit par une pénétration difficile du liant entre les grains de diamant engendrant alors une couche de phase liante à l'interface. Cette couche stagnante de liant, une fois la couche de diamant complètement infiltrée, va mettre en solution le carbone par la dissolution des grains de diamant proches de l'interface. Le carbone ainsi dissous va pouvoir ensuite migrer dans le carbure cémenté.

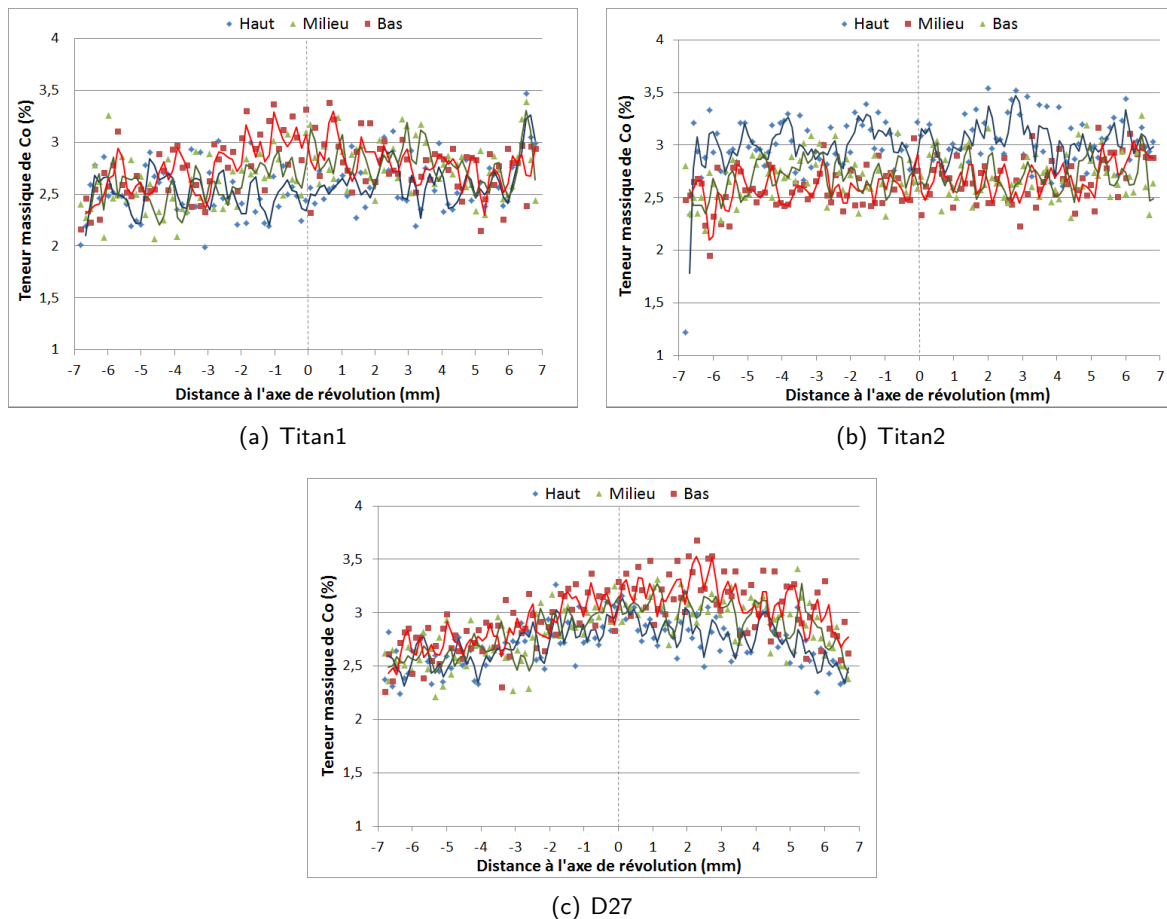


FIGURE 4.43 – Comparaison des teneurs en Co dans la plaquette diamantée pour trois hauteurs différentes le long du diamètre pour des nuances de diamant Titan (cycle HPHT1 et HPHT2) et D27 (cycle HPHT2), les courbes pleines correspondent aux moyennes mobiles calculées sur 2 points

Cette migration de carbone en excès va induire une croissance explosive des grains de WC, puis pendant le refroidissement, la précipitation de lamelles de graphite (**Figure 2.7**). Lors du traitement HPHT pour lequel la première phase consiste à appliquer une pression avant même qu'un liquide ne se forme, l'élévation de la température dans la seconde phase est suffisamment importante pour que la phase riche en Co du support passe à l'état liquide puis s'infiltre sous charge dans la plaquette diamantée. Signalons à ce stade que la phase liquide du support va dissoudre d'autant plus vite les grains de WC que la température du HPHT se trouve éloignée de la température eutectique du diagramme pseudo-binaire WC-Co. Après infiltration sous charge du liquide du support dans la plaquette diamantée et pour la gamme de températures envisagées pour le procédé HPHT, il s'opère une dissolution des grains de diamant et un enrichissement du liquide en carbone. Rappelons que le diagramme binaire Co-C présente un eutectique vers 1400° C. Comme déjà rappelé plus haut, ce carbone dissous dans le liquide va ensuite diffuser dans le liquide du support et ainsi favoriser le grossissement anormal des WC à proximité de l'interface, après un intime contact entre support et la plaquette diamantée. Le manque de W dissous dans le liquide de la plaquette diamantée va accélérer la dissolution des grains de WC par le liquide du support afin que du W diffuse du support dans la plaquette de façon à équilibrer les potentiels chimiques de chaque élément chimique constitutif du système considéré W-C-Co. La migration de liquide du support vers la plaquette diamantée sous l'effet de la pression appliquée va également jouer un rôle dans la cinétique de dissolution des grains de WC et de diamant en diminuant l'épaisseur du liquide entre les grains de WC et en augmentant celle entre les grains de diamant. Il s'ensuit une augmentation de la fraction volumique de liquide à l'interface du côté support (liquide provenant de la plaquette, du support et de la dissolution préférentielle des grains de WC), démontrant par la même occasion une difficile perméabilité au liquide de la plaquette

diamantée avant que s'installe une pression isostatique autour de l'assemblage. Cette augmentation de la fraction volumique de liquide va de ce fait favoriser le grossissement des grains de WC, car ces derniers ont de la place pour se développer. La présence d'un excès de carbone en solution dans la phase liquide à l'interface du côté support est responsable de l'apparition de lamelles de graphite pendant le refroidissement.

Un autre effet de la migration de ce carbone pourrait, une fois la pression isostatique atteinte dans l'assemblage, être une migration de cobalt de l'interface vers le cœur du support. En effet, pour les WC-Co, la présence d'un gradient de concentration de carbone en solution dans la phase liante liquide peut induire une migration du liquide de la zone riche en carbone vers les zones où la concentration en carbone est plus faible (**Paragraphe 2.2.1.1**). Dans le cas présent, ce phénomène se traduirait par une migration du Co présent à l'interface WC-Co/diamant vers le cœur du support. Ce phénomène pourrait permettre d'expliquer la diminution de dureté observée au centre (pour une hauteur d'environ 4 mm) des taillants fabriqués à l'aide du traitement HPHT1 (**Figures 4.35(c) et 4.36(b)**).

Toutefois, cette diminution de dureté à cœur pourrait également être expliquée par un écoulement de phase liante de la surface du support vers l'intérieur causé par des surpressions locales sur la surface du support. Ces surpressions pourraient être inhérentes à la technologie utilisée sur les presses servant au cycle HPHT1. Cette hypothèse semble tout de même moins probable compte-tenu de la distance importante entre le bas réel du support (avant rectification) et la zone enrichie en phase liante.

Dans le cas de l'utilisation du cycle HPHT2, le gradient généré sur un support brut est légèrement plus important que pour le cycle HPHT1. La principale différence se situant au niveau du profil du gradient sur les différents axes (**Figure 4.44**).

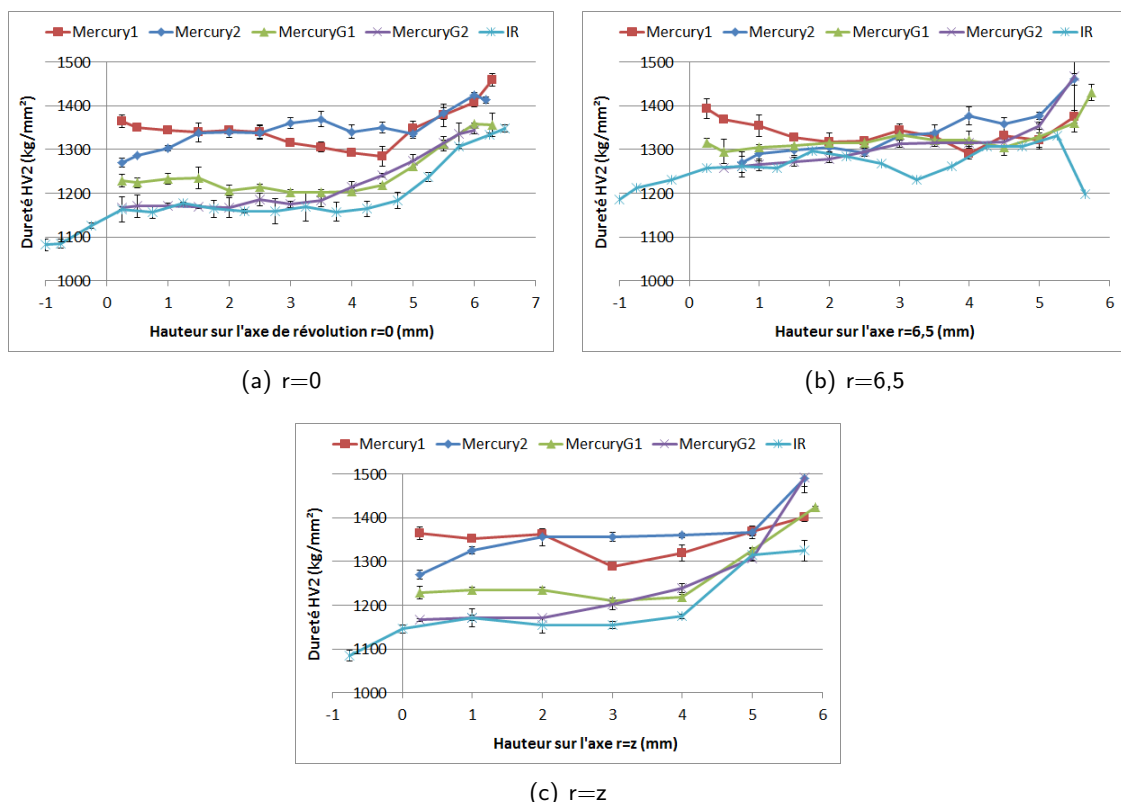


FIGURE 4.44 – Comparaison des gradients de dureté dans le support d'un PDC de type Mercury

Sur l'axe $r = 0$ et $r = z$, une chute de la dureté est clairement observable entre $z = 3$ et 5 mm uniquement pour le traitement HPHT1. Sur l'axe $r = 6,25$, qui caractérise le bord de l'échantillon, les duretés mesurées sont légèrement plus importantes dans le cas de l'utilisation du cycle HPHT2. Ce traitement ayant lieu à une pression plus importante que le cycle HPHT1, il est cohérent que la surpression locale soit plus importante dans ce cas, engendrant alors un écoulement de phase liante

plus important.

Dans le cas de l'utilisation de supports gradués, le gradient résiduel sur les axes $r = 0$ et $r = z$, dans le cas du traitement HPHT1, ressemble à une translation du gradient initial avec une diminution de son amplitude à proximité de l'interface avec la plaquette diamantée. Dans le cas du traitement HPHT2, ce gradient est accentué tout le long du support. Cette différence pourrait être induite par une migration plus aisée du liquide dans le diamant grâce à une pression extérieure plus importante dans le cas du HPHT2.

L'ajout de phases borures dans le support avant HPHT n'entraîne pas, après HPHT, une augmentation importante de la dureté dans le support (**Figure 4.45**).

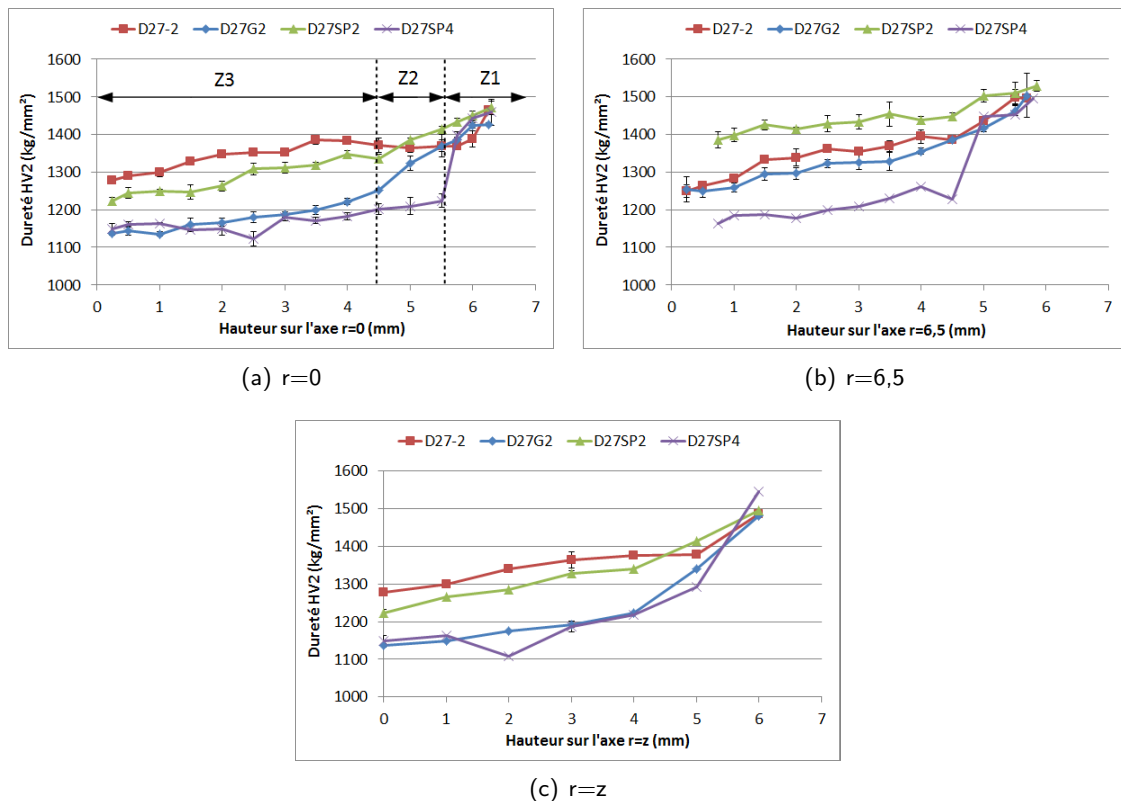


FIGURE 4.45 – Comparaison des gradients de dureté dans le support d'un PDC de type D27

En effet, les gradients de dureté mesurés sur les échantillons D27 montrent une augmentation des duretés extrêmes ténue, voire inexistante, entre les échantillons traités avec (imbibition réactive et revêtement réactif) et sans bore (imbibition et support brut) après HPHT (**Figure 4.45**).

Cependant, il est tout de même possible de distinguer plusieurs effets. Le premier concerne la géométrie du gradient sur l'axe de révolution $r = 0$ (**Figure 4.45(a)**). Dans ce cas nous pouvons distinguer 3 zones. La première, Z3, pour laquelle le revêtement réactif n'a qu'un effet limité, il est en effet difficile de distinguer le gradient issu du traitement d'imbibition (SP4) à celui issu d'imbibition réactive. Pour le traitement de revêtement réactif (SP2) et le support brut, les deux gradients sont parallèles avec un décalage vers le bas d'environ 50 HV pour le support SP2. La seconde, Z2, montre une augmentation de la dureté significative, mais graduelle, pour les supports enrichis en phases borure (G2 et SP2) alors que 2 autres ne présentent pas de variation de dureté significative. Enfin, dans la dernière zone, Z1, le gradient présent dans les supports enrichis en phases borure suit toujours la même pente alors que le gradient dans les autres supports est très brutal, la dureté à l'interface WC-Co/diamant étant identique pour tout les supports. Le second effet est la conservation du durcissement du support sur l'axe $r = 6,5$ mm (**Figure 4.45(b)**). Enfin, sur l'axe $r=z$, les gradients générés, avec ou sans une étape de boruration préalable, sont identiques (**Figure 4.45(c)**).

La faible augmentation de dureté observée pourrait correspondre à la disparition totale ou partielle

des phases borures après HPHT préalablement constatée (**Figure 4.27**).

La disparition de la rupture de pente dans le gradient, généralement observé après traitement de revêtement réactif, indique une gradation plus progressive après HPHT. Cette gradation est probablement la conséquence d'une cinétique différente de l'écoulement de la phase liante du support vers la partie diamantée. Cette modification de la cinétique est attribuée à la présence des phases borure. Ces phases peuvent avoir plusieurs rôles, le premier correspondrait à la diminution de la perméabilité du support au liquide, la phase borure remplaçant une partie de la phase liante et faisant des ponts entre les WC. La dissolution des phases borure pourrait alors être faite par un liant non saturé en bore provenant du support et s'écoulant à travers les WCoB pour atteindre la pastille diamantée poreuse. La seconde hypothèse correspondrait à l'apparition prématurée de liquide dans les zones enrichies en bore.

En effet, une analyse thermique de WC-Co revêtu BN et de WC-Co contenant des phases borure (i.e. traité au préalable par revêtement réactif) montre une diminution de la température du solidus du liant cobalt. Cette diminution est bien plus importante pour l'échantillon contenant au préalable des phases borure, i.e. traité préalablement par revêtement réactif. Le solidus de la phase liante passe de 1355°C à 1325°C lorsque le WC-Co est revêtu par du BN. Dans le cas d'un WC-Co pré-traité par revêtement réactif, le solidus passe à 1220°C (**Figure 4.46**). Le bore étant bien connu comme fondant du cobalt, le résultat obtenu sur l'échantillon revêtu montre une diffusion du bore dans le cobalt, même lorsque ce dernier est encore à l'état solide, ce qui se traduit par la diminution légère du solidus de 30°C pour l'échantillon revêtu BN (**Figure 4.46(a)**). Lorsque l'échantillon est déjà traité par revêtement réactif, la diminution de 135°C de la température de solidus provient probablement de la présence de bore résiduel toujours en solution dans la phase liante. Dans ce cas, l'apparition d'un second pic à la chauffe correspond probablement à la déstabilisation des phases borure WCoB une fois le liquide apparu (**Figure 4.46(b)**).

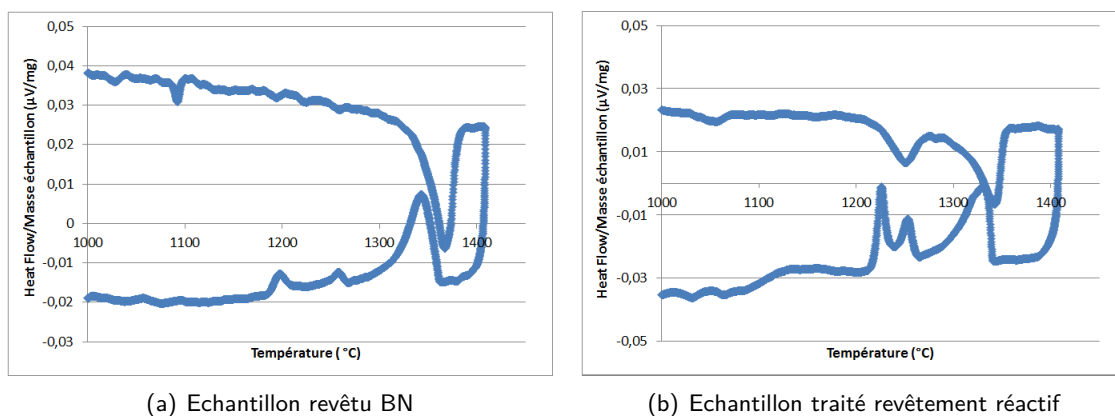


FIGURE 4.46 – ATD d'une carotte de WC-Co revêtue BN (a) et ATD d'une carotte de WC-Co traitée préalablement par revêtement réactif (b)

Ainsi, l'apparition précoce du liquide à proximité de l'interface WC-Co/diamant va alors provoquer un écoulement prématuré de la phase liante liquide dans la pastille diamantée poreuse dans l'intervalle de température $1220 - 1355^{\circ}\text{C}$. Au delà de 1355°C , toute la phase liante du support est à l'état liquide et va alors migrer dans le haut du support afin d'équilibrer les pressions de migration. Cet écoulement de liquide va participer et accélérer la déstabilisation des phases WCoB, ce liquide n'étant pas riche en bore. Dans ce cas, la dureté supérieure du support traité par revêtement réactif sur l'axe $r = 6,5\text{ mm}$ peut s'expliquer par un appauvrissement en liquide plus important, cette zone pouvant participer au remplissage prématuré de la pastille de diamant poreuse dans l'intervalle de température $1220 - 1355^{\circ}\text{C}$. Ainsi, l'écoulement du liquide de cette zone dans le diamant pourrait expliquer la plus faible dureté sur l'axe de révolution du support SP2 en comparaison avec le support brut, la zone diamantée ayant été remplie par la phase liante provenant des zones riches en bore.

Ce mécanisme permet d'expliquer la modification du gradient observé sur les différents axes ainsi que

la conservation de la dureté moyenne observée lors de la comparaison entre un taillant possédant un support brut et un support gradué par revêtement réactif (**Figures 4.39 et 4.45**).

Des conclusions similaires peuvent être tirées en comparant les taillants utilisant des supports traités par imbibition et imbibition réactive.

L'absence de différence de teneur en cobalt dans la plaquette diamantée, malgré la modification des distributions de taille de grains de diamant, trouve son explication dans la présence de distribution probablement suffisamment large pour limiter au maximum la présence de cobalt résiduel dans la plaquette diamantée pour toutes les nuances de diamant. En effet, les fabricants de PDC sont très concernés par cette problématique, la présence de cobalt résiduel limitant la durée de vie de leur taillant. Ce résultat, obtenu par mesure de la teneur en Co dans le diamant par microsonde, est en partie confirmé par les mesures de dureté dans les supports. En effet, les différentes cartographies réalisées montrent que, pour un support identique, les duretés moyennes après HPHT demeurent identiques et que, par conséquent, la quantité de phase liante ayant migrée du support vers la plaquette diamantée est identique. Elle est estimée à 2% en poids de cobalt.

Dans le cas d'une utilisation d'un support gradué, la diminution de la teneur en Co estimée est de l'ordre de 1% en poids. Cette plus faible variation peut s'expliquer par la disparition des phases borure. En effet, après traitement d'imbibition réactive, la dureté du support est artificiellement augmentée par la formation des phases borure et par conséquent diminue la teneur en phase liante. Les borures étant déstabilisés durant le procédé HPHT, le cobalt contenu dans ces phases participe à la formation du liquide dans le support. La comparaison entre un support seulement imbibé, possédant une dureté moyenne de 1170 HV, avec les supports traités par imbibition et par imbibition réactive après HPHT montre un écart de cobalt de 2% en poids. La même observation est faite sur les supports traités par revêtement réactif, présentant une dureté moyenne de l'ordre de 1300 HV, avec les supports traités revêtement réactif après HPHT. Dans ce cas, l'écart en % massique de cobalt est de 1% contre 2% lors de la comparaison entre un support brut et un support traité par revêtement réactif après HPHT. Ces résultats permettent de confirmer la déstabilisation des phases borure lors du HPHT.

La principale interrogation provient de la différence de quantité de cobalt mesurée entre le cobalt ayant disparu du support et le cobalt contenu dans la plaquette diamantée après HPHT. En effet, compte-tenu de la dimension du support et de la plaquette diamantée ainsi que de la masse volumique des différents constituants, un enrichissement de 1% en masse de poids de Co dans la plaquette diamantée correspond à un appauvrissement de 0,11% en masse de Co dans le support en carbure cémenté (**Annexe 5.4**). Or, les mesures effectuées par microsonde dans les plaquettes diamantées indiquent un enrichissement de l'ordre de 3% en masse de Co, ce qui correspondrait à un appauvrissement du support de 0,33% en poids de Co. Les teneurs en Co du support après HPHT, obtenues par calcul à partir des valeurs de duretés, indiquent un appauvrissement de l'ordre de 2%, ce qui correspondrait à un enrichissement de la plaquette diamantée de 18%. Ces écarts importants proviennent en partie des méthodes de mesures. En effet, la détermination de la teneur en Co dans le support par la méthode de dureté possède une incertitude de l'ordre de 1% en poids de cobalt. De plus, l'état de la totalité de la plaquette diamantée après HPHT n'est pas connu, le premier millimètre de la plaquette diamantée étant rectifié. Le taillant étant rectifié après HPHT sur l'intégralité de sa surface, il nous est impossible de savoir si un écoulement préférentiel de cobalt a pu avoir lieu à la surface. De plus, les calculs ne prennent pas en compte les mares de cobalt se formant à l'interface WC-Co/diamant qui pourraient absorber une grande partie de l'écart de cobalt mesuré.

4.1.4 Conclusion sur l'élaboration du taillant PDC par HPHT

L'étude du procédé HPHT sur des supports en WC-Co bruts et gradués par imbibition, imbibition réactive et revêtement réactif, a permis de montrer le non-grossissement des grains de WC dans le support, que ce soit après un traitement de gradation, après un traitement HPHT ou après un traitement de gradation suivi d'un traitement HPHT.

Le traitement HPHT entraîne, de par l'écoulement de phase liante du support vers la plaquette diamantée, la formation d'un gradient dans les supports bruts et permet la conservation de la forme du gradient dans les supports gradués. La teneur en phase liante du support décroît donc après le traitement HPHT. Dans le cas du support gradué, le traitement HPHT peut entraîner soit une augmentation, soit une diminution de l'amplitude du gradient, en fonction des paramètres utilisés. Dans le cas d'un support traité par imbibition réactive ou revêtement réactif, les phases borure sont déstabilisées durant le HPHT. Ainsi les phases borure formées après gradation ne sont plus présentes dans le support après HPHT.

Les traitements de gradation du support par imbibition et imbibition réactive entraînent un enrichissement du support en phase liante. Cet enrichissement a un effet direct sur les contraintes résiduelles engendrées à la suite du procédé HPHT. Ceci se traduit par une augmentation du taux de rebut après HPHT, causée par des fissurations de la tablette diamantée, phénomène créé par un état de contraintes résiduelles de traction défavorable.

Le traitement de revêtement réactif, ainsi que celui d'imbibition réactive, entraînent une diminution du solidus de la phase liante du carbure cimenté, provoquant ainsi une probable infiltration prématurée de la plaquette diamantée par le liant. Le temps disponible pour le frittage en phase liquide de la plaquette diamantée se voit donc augmenté. Au vu des courts temps de maintien à l'état liquide durant le procédé HPHT, ce temps supplémentaire pourrait avoir un effet sur le pontage entre les grains de diamant.

4.2 Essais mécaniques

Au cours d'un forage, l'usure des taillants PDC peut prendre quatre formes en fonction de la qualité du taillant et des sollicitations thermiques et mécaniques, à savoir :

- l'usure abrasive qui correspond à une usure progressive du taillant sous l'effet d'une charge et d'un effet thermique dans une formation abrasive (**Figure 4.47(a)**)
- le "micro écaillage" qui se traduit par le départ de petits éclats sur la zone d'impact. Ce type d'usure est principalement lié à des surcharges mécaniques avec un petit effet thermique (**Figure 4.47(b)**)
- les "grosses écailles" qui se traduisent par le départ d'un éclat important sur la face d'attaque. Elles sont dues à une forte surcharge mécanique (**Figure 4.47(c)**)
- la délamination de la plaquette diamantée due à une surcharge mécanique pendant le forage et à une fragilisation de l'interface diamant-carbure de tungstène par un état défavorable des contraintes résiduelles et/ou par une mauvaise santé métallurgique de l'interface à l'issue du procédé HPHT (**Figure 4.47(d)**)

Le forage des formations profondes conduit à tous ces problèmes au niveau du taillant de coupe. En effet, de par la profondeur, la roche est plus dure, donc les charges mécaniques exercées sur les taillants de coupe sont importantes. De plus, la température étant élevée, le gradient géothermique étant de 1° C tous les 33 m, les problèmes thermiques vont s'accroître. Et enfin, du fait de la forte profondeur, les problèmes vibratoires vont être plus présents et plus intenses et par conséquent, les surcharges mécaniques rencontrées au cours des périodes vibratoires vont être importantes. Le développement de taillants de coupe résistants à la fois à l'usure et à l'impact est donc primordial dans la problématique du forage profond afin de rendre celui-ci économiquement rentable en limitant l'usure des outils.

Ainsi, afin d'évaluer l'apport des taillants à gradient de propriétés pour chacune des usures rencontrées durant le forage, des campagnes d'essais d'usures abrasives et de chocs ont été mises en place (**Figure 4.48**).

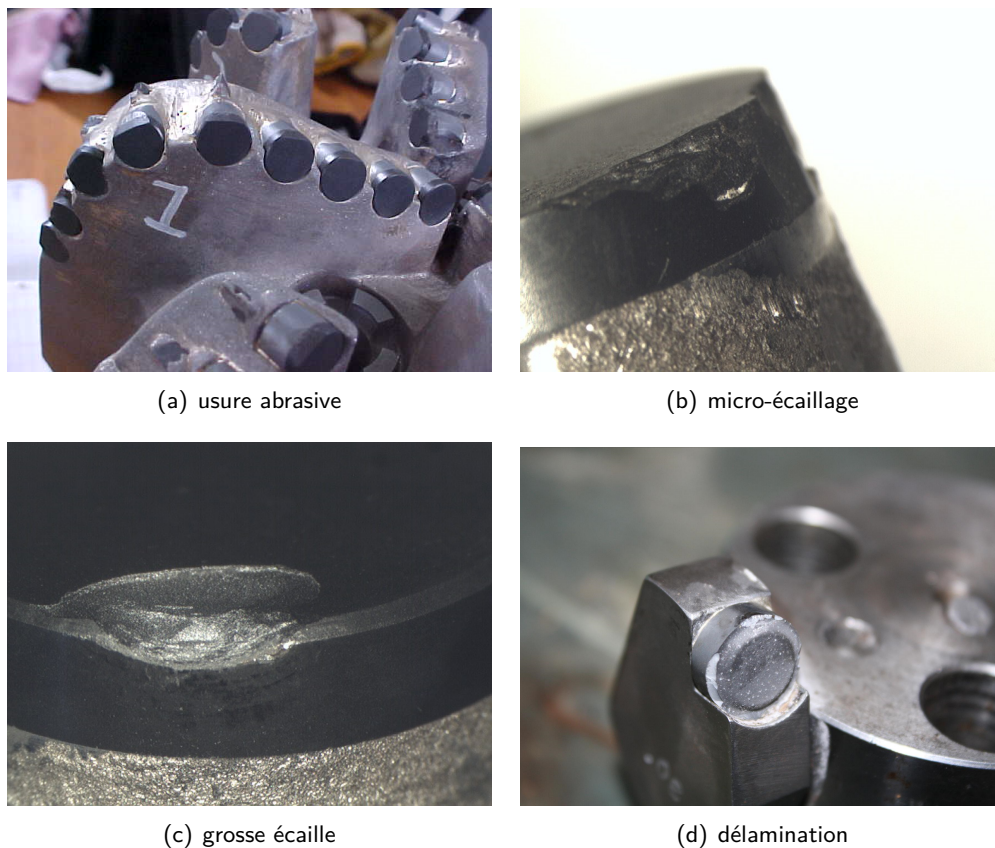


FIGURE 4.47 – Exemples de destruction des taillants au cours de forages avec de l'usure abrasive (a), du micro-écaillage (b), la formation de grosses écailles (c) et une délamination de la plaquette diamantée (d)

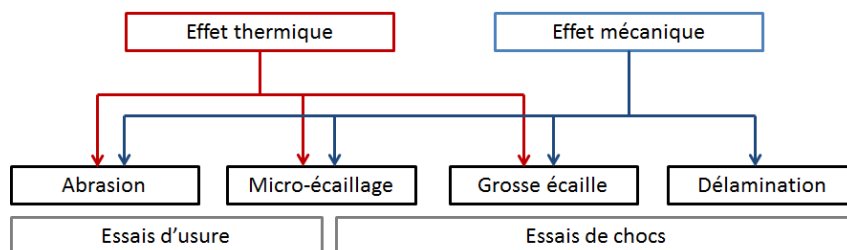


FIGURE 4.48 – Mode d'usure des taillants PDC et méthode de test

4.2.1 Essais d'usure

Les essais d'usure ont été réalisés sur le tour vertical d'Armines Géosciences situé à Fontainebleau (**Figure 4.49**). Cet équipement permet de quantifier la résistance à l'usure des taillants en réalisant une saignée continue de profondeur constante et de plusieurs milliers de mètres dans une couronne de roche synthétique. Cette couronne est composée béton fortement abrasif standardisée et dont les dimensions sont : un diamètre extérieur de 1 mètre, un diamètre intérieur de 0,5 m et une hauteur de 0,6 m). Dans le dispositif utilisé, une saignée en spirale est obtenue en déplaçant le taillant à vitesse constante le long d'un rayon de la couronne évidée, fixée sur une table en rotation à vitesse constante. La coupe peut se faire à sec ou avec une lubrification à l'eau. Les paramètres utilisés pour tous les essais sont disponibles dans la **table 4.9**.

Les efforts de coupes normaux et latéraux sont enregistrés durant la coupe à l'aide d'un capteur triaxial. Les essais sont stoppés tous les 500 m (soit environ 6 passes) afin de mesurer le poids et la hauteur du taillant. La hauteur est mesurée depuis un plan de référence (base du support) jusqu'à

Vitesse de rotation de la table	(tr/min)	50
Vitesse de coupe moyenne	(m/s)	1,8
Vitesse d'avance latérale	(mm/tr)	6,35
Distance parcourue par passe	(mm)	85
Profondeur de passe	(mm)	2
Angle de coupe	(°)	15
Débit d'eau pour la lubrification	(l/min)	0

TABLE 4.9 – Paramètres utilisés dans les essais d'usure abrasive

la zone de contact lors de la coupe. Cette zone de contact, initialement ponctuelle, tend à devenir un méplat au cours de l'essai d'usure abrasive. Cette double mesure, poids perdu et hauteur usée, permet de suivre la cinétique d'usure des taillants avec précision.

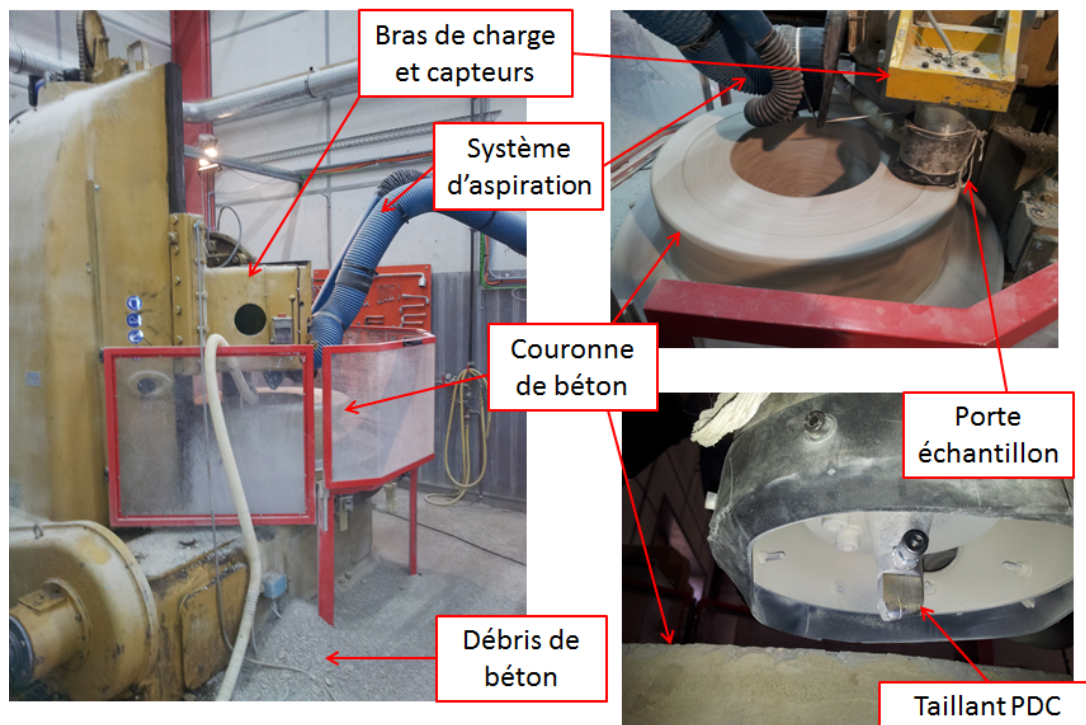


FIGURE 4.49 – Dispositif expérimental de tour vertical d'Armines Géosciences à Fontainebleau

La condition de fin d'essai est double :

- soit un niveau d'usure de la couche diamantée, caractérisé par la taille du méplat d'usure formé sur la plaquette diamantée, est atteint (**Figure 4.50**)
- soit que la distance ultime considérée est atteinte.

Pour nos expérimentations, la distance ultime considérée est de 15000 m. L'essai est également arrêté lorsque le méplat d'usure atteint la mi-hauteur du support en carbure cémenté (**Figure 4.50d**).

Afin de limiter l'effet de l'inhomogénéité du béton, les taillants d'une même campagne sont changés successivement tous les 2000 m.

Cinq campagnes d'usure de 6 taillants ont été effectuées, par Armines Géosciences, afin de tester les 24 types de taillants distincts. Pour chaque campagne un taillant de référence, Titan1, est testé en tant que référence afin de d'assurer la possibilité de comparer les essais, les propriétés des couronnes de béton pouvant varier d'une campagne à l'autre, notamment en termes d'abrasivité.

La hauteur usée considérée pour évaluer la performance des taillants est de 0,6 mm. Cette hauteur correspond à la formation du méplat d'usure sur la totalité de la plaquette diamantée, sans que ce dernier n'entame le support en WC-Co (**Figure 4.50c**).

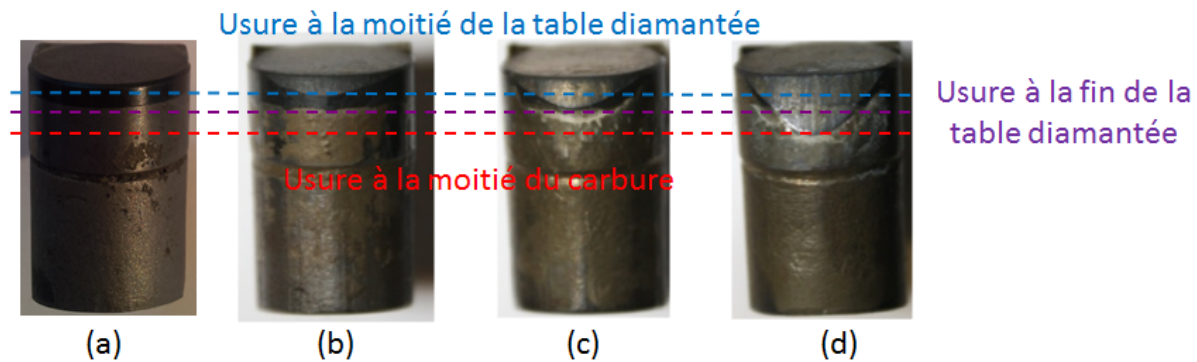


FIGURE 4.50 – Différents niveaux d'usure des PDC : plaquette diamantée non utilisée "green"(a), méplat sur la moitié de la plaquette diamantée (b), méplat sur la totalité de la plaquette diamantée (c) et méplat atteignant la moitié du support en carbure cimenté (d)

En effet, Yahiaoui montre que l'entame du support WC-Co peut entraîner une modification de l'usure du taillant à la fois par l'augmentation de la quantité de cobalt présent dans la pâte abrasive formée entre le taillant et la roche, et par le piégeage de débris plus importants à l'interface diamant-support pouvant influencer sur l'usure du taillant [Yahiaoui, 2013].

Afin de pouvoir comparer les différents essais en faisant abstraction de la variabilité de la roche synthétique, notamment au niveau de l'effort requis pour sa coupe, le critère choisi est le facteur de qualité développé par Yahiaoui [Yahiaoui, 2013]. Ce facteur addimensionnel tient compte à la fois du coefficient d'usure d'Achard, de la quantité de roche coupée et de l'efficacité de la coupe. L'efficacité de coupe permet de prendre en compte l'énergie nécessaire pour couper le bloc de roche et par conséquent la variabilité de sa composition ainsi que de l'état initial du chanfrein du taillant. Ce critère s'avère donc plus pertinent que la seule quantité de roche coupée pour un niveau d'usure du taillant donné.

Ce critère est, dans la suite de ce travail, comparé avec un coefficient de cinétique d'usure noté "a" obtenu par l'assimilation de la courbe d'usure à une équation linéaire de type :

$$h_{usée} = a \times d_{parcourue} \quad (4.4)$$

Ce coefficient est également calculé pour une hauteur usée d'environ 0,6 mm.

4.2.1.1 Calcul du facteur de qualité

Le facteur de qualité Q est défini par Yahiaoui selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{\mu}{\epsilon L_T} \frac{u}{k} \quad (4.5)$$

avec μ le coefficient de frottement du taillant sur la roche, ϵ l'énergie spécifique intrinsèque, L_T la longueur de roche coupée, u la capacité de coupe et k le coefficient d'usure d'Archard.

Le coefficient d'usure est calculé par la formule :

$$V = k F_N^f L \quad (4.6)$$

dans laquelle k représente le coefficient d'usure, F_N^f la composante normale de frottement, L la distance de roche coupée et V le volume de taillant usé. Dans la zone d'usure considérée, i.e. la plaquette diamantée, cette relation est linéaire (**Figures 4.51(a) et 4.53**).

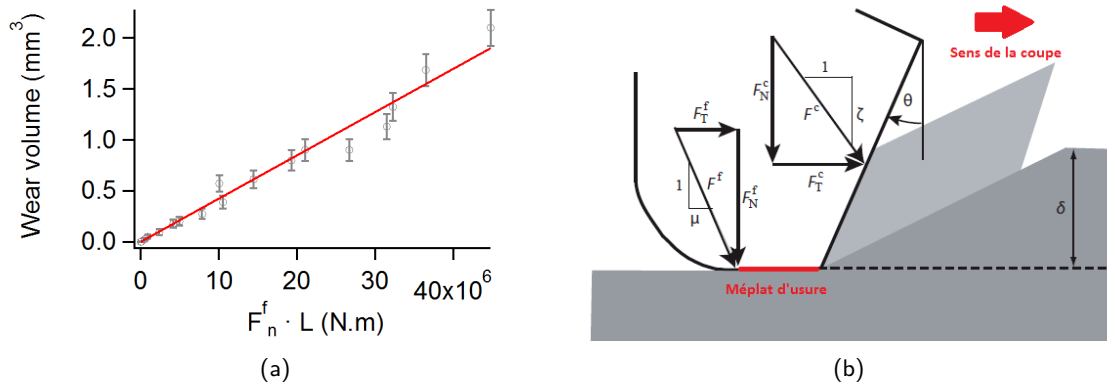


FIGURE 4.51 – Calcul du coefficient d'usure selon le modèle d'Archard pour un taillant de type D12 pour une hauteur usée de 0,6 mm (a), Force d'interaction entre un taillant usé et la roche [Detournay and Drescher, 1992] (b)

L'énergie spécifique intrinsèque ϵ correspond à l'énergie nécessaire pour couper la roche lorsque le méplat d'usure est nul (**Figure 4.52(a)**). Elle est liée à l'énergie de coupe E par l'équation :

$$E = \mu S + (1 - \mu \zeta) \epsilon \quad (4.7)$$

avec S correspondant au rapport entre l'effort normal F_N et la surface active de coupe. ζ représente le coefficient de coupe correspondant au rapport entre la composante normale et la composante transversale de coupe (**Figure 4.51(b)**)

La capacité de coupe u correspond à une distance pour laquelle l'efficacité de coupe η devient inférieure à 37% de l'efficacité de coupe initiale (**Figure 4.52(b)**) et est définie par :

$$\eta = \exp\left(\frac{-L}{u}\right) \quad (4.8)$$

L'efficacité de coupe η correspondant à un rendement énergétique entre l'énergie spécifique intrinsèque ϵ et l'énergie de coupe durant l'essai E . L'efficacité de coupe se définit également comme le rapport entre l'effort transversal initial F_T^0 et l'effort transversal F_T . L'effort transversal correspond à la somme des efforts transversaux de coupe F_T^c et de frottements F_T^f (**Figure 4.51(b)**).

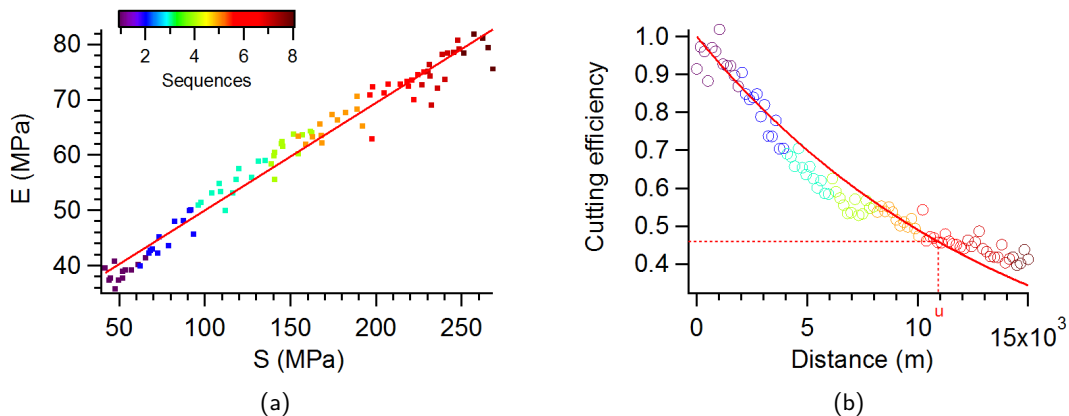


FIGURE 4.52 – Evolution de l'énergie de coupe E en fonction de S (a) et évolution de l'efficacité de coupe η en fonction de la distance de roche coupée (b) pour un taillant de type D12

Ainsi, pour résumer, le facteur de qualité fait intervenir le ratio μ sur ϵ faisant état du contact taillant/roche, i.e. de l'état initial du chanfrein du taillant, et de la nature de la roche, i.e. l'énergie nécessaire pour couper la roche. Il fait également intervenir le rapport entre la capacité de coupe u

et le taux d'usure k traduisant qu'un taillant est de qualité s'il permet de couper la roche avec un bon rendement énergétique tout en s'usant peu.

Ce coefficient de qualité Q est calculé dans les paragraphes ci-dessous pour une usure de la plaquette diamantée de 0,6 mm, correspondant ainsi à la fin de la tablette diamant. Ce choix a été effectué afin de se soustraire de l'effet du support sur le facteur Q .

Pour chaque campagne d'essais, le coefficient de qualité des taillants considérés est normalisé par le facteur de qualité d'un taillant "Titan 1" évalué dans les mêmes conditions. Cette normalisation permet de se soustraire à d'éventuelles différences d'abrasivité de la roche entre les différentes campagnes. Le coefficient est également normalisé par le ratio hauteur usée du taillant considéré sur la hauteur usée du taillant "Titan1", dans le cas où les hauteurs usées ne sont pas exactement égales à 0,6 mm.

4.2.1.2 Effet de la distribution de la taille des grains de diamant

La modification de la distribution de la taille de grain de diamant utilisée pour la confection du PDC a une influence directe sur sa tenue à l'abrasion.

La distance de roche coupée par le taillant pour une hauteur usée de 0,6 mm (**Figure 4.53**) donne un premier classement des taillants.

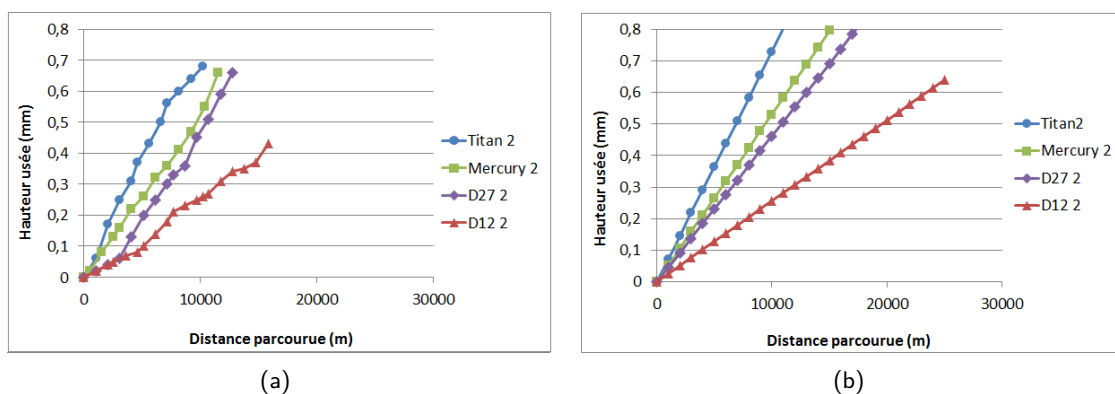


FIGURE 4.53 – Effet de la modification de la distribution de grains de diamant sur les hauteurs usées en fonction de la distance de roche coupée (a) et hauteurs usées calculées a (b)

Pour un cycle HPHT donné, la diminution de la taille moyenne des grains de diamant induit une augmentation significative de la durée de vie du taillant, selon le critère du coefficient de vitesse d'usure "a". Le passage d'une distribution grossière de type "Titan" à fine de type "Mercury" permet un gain de l'ordre de 40% pour une hauteur usée de 0,6 mm. De même, le passage d'une distribution D27 à D12 permet une augmentation de la durée de vie d'environ 85%. Pour les nuances à grains grossiers, l'élargissement de la distribution de taille de grains par l'ajout de grains très fins, i.e. le passage d'une distribution Titan à D27, permet un gain d'environ 65%. De même, dans le cas de grains fins l'élargissement de la distribution de taille de grains, i.e. le passage d'une distribution Mercury à D12, entraîne un gain de l'ordre de 110%.

L'étude du coefficient de qualité (**Figure 4.54**) pour ces mêmes taillants donne un classement légèrement différent. En effet, dans le cas des distributions bi-modales, à savoir D27 et D12, le classement obtenu avec le facteur de qualité montre une augmentation d'environ 30% lors de la diminution de la taille moyenne des grains de diamant. Au contraire, pour les distributions de taille de grains classiques, le passage d'un distribution "Titan", grossière, à une distribution "Mercury", fine, induit une diminution de 70% du facteur de qualité normalisé. Le passage d'un distribution "mono-modale" à "bi-modale" induit une augmentation significative de la qualité respectivement de 55 et 95% lors du passage d'une distribution "Titan" à une distribution "D27" et "D12".

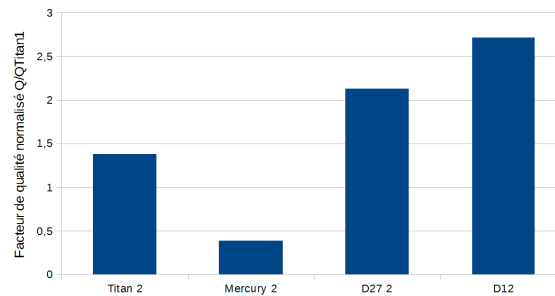


FIGURE 4.54 – Facteur de qualité normalisé pour les différentes distributions de taille de grains pour un cycle HPHT2

4.2.1.3 Effet du procédé HPHT (Pression et Température)

Comme nous l'avons vu dans le **paragraphe 4.1.2.5**, le cycle HPHT est de première importance quant à la formation de gradient dans le support gradué au cours de l'infiltration du diamant par le liant. Ce cycle a également un rôle très important vis-à-vis des défauts métallurgiques observés à l'interface.

La comparaison des plaquettes diamantées infiltrées/frittées par le cycle HPHT1 et HPHT2, vis à vis du coefficient de cinétique d'usure "a", montre une grande influence du cycle HPHT et par conséquent de la température et de la pression de traitement.

Comme attendu, l'augmentation de la pression et de la température de traitement a un effet positif sur la tenue à l'abrasion de la plaquette diamantée (**Figure 4.55**).

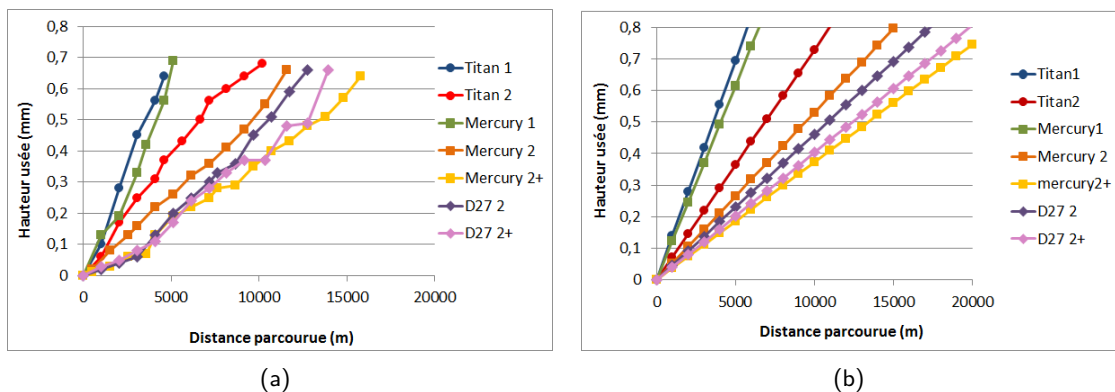


FIGURE 4.55 – Effet du cycle HPHT sur les hauteurs usées en fonction de la distance de roche coupée (a) et hauteurs usées calculées à l'aide du coefficient d'usure a (b) pour différentes distributions de grains de diamant

Cette augmentation de pression et température a un effet plus important sur les grains fins. En effet, dans le cas du cycle 1, la diminution de la taille de grains de diamant n'entraîne seulement qu'une augmentation de la durée de vie du taillant de l'ordre de 15% contre 40% dans le cas du cycle 2. Le mécanisme d'usure constaté sur le taillant Mercury 1 est de type micro-écaillage, cette usure est significative d'un manque de liaison entre les différents grains de diamant. Ce résultat peut s'expliquer par une pénétration du liquide plus difficile avec la diminution de la taille de grains (diminution du coefficient de perméabilité) et ainsi un temps disponible pour le mécanisme de dissolution re-précipitation plus court. Ceci engendre des liaisons diamant-diamant plus faibles.

Pour une granulométrie de diamant identique, le passage du cycle HPHT1 au cycle HPHT2 engendre pour le "Titan" augmentation de 90% et pour le "Mercury" de 130%.

Le passage du cycle 2 au cycle 2+ entraîne une modification du comportement du taillant de l'ordre de 30% pour une distribution "Mercury". Pour une distribution de type D27, la modification du cycle entraîne un gain faible de l'ordre de 15%. Pour rappel, la modification du cycle de HPHT1 à HPHT2+ correspond à une augmentation de la température de traitement suivie d'un refroidissement plus rapide.

L'analyse du facteur de qualité donne des résultats allant globalement dans un sens identique (**Figure 4.56**).

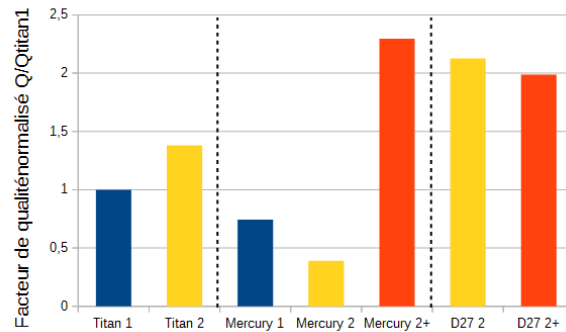


FIGURE 4.56 – Facteur de qualité normalisé pour les différents traitements HPHT

Dans le cas de la granulométrie de type "Titan", le passage d'un cycle HPHT1 à un cycle HPHT2 entraîne une augmentation du facteur de qualité d'environ 40%. Dans le cas de la distribution "Mercury", le passage au cycle HPHT2 provoque une diminution du coefficient d'environ 90%, mais le passage au cycle HPHT2+ entraîne une augmentation de la qualité d'environ 300% par rapport au Mercury 1. Enfin, pour la granulométrie "D27" la modification du cycle HPHT n'a pas d'influence significative sur la qualité du taillant entraînant une diminution de 5%.

4.2.1.4 Effet des traitements de gradation

Nous allons maintenant nous intéresser aux effets induits par la gradation du support sur les différents taillants. Dans le cadre des tests d'abrasions, le traitement de gradation considéré pour le traitement du support est le traitement d'imbibition réactive.

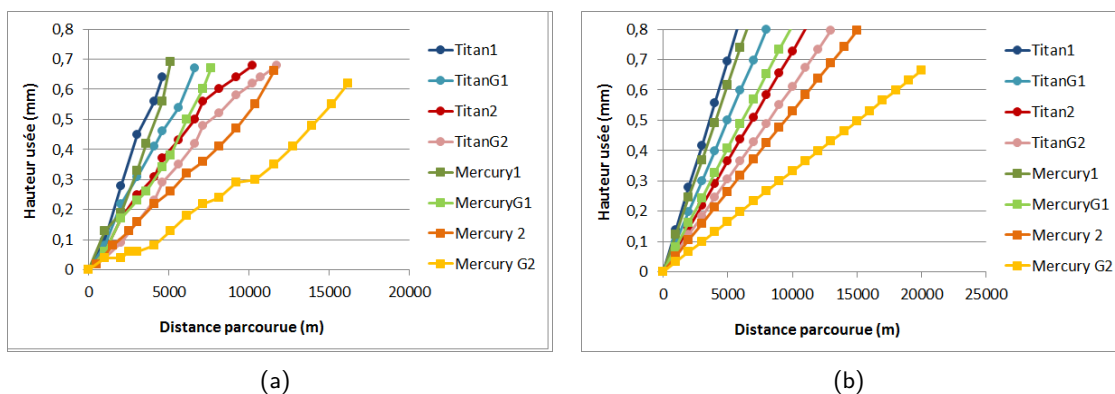


FIGURE 4.57 – Effet de la gradation des supports sur les hauteurs usées en fonction de la distance de roche coupée (a) et hauteurs usées calculées à l'aide du coefficient d'usure a (b) pour différentes distributions de grains de diamant "Titan" et "Mercury" et pour des traitements HPHT1 et HPHT2

Les taillants possédant un support gradué par imbibition réactive montrent une résistance à l'abrasion accrue ou équivalente à celle possédant des supports standards et atteignant 60% dans le cas des taillants de type "Mercury2". Tous les résultats d'usure sont disponibles en **annexe 5.11**.

De même, le facteur de qualité montre une augmentation systématique de la qualité des taillants à support gradué en comparaison avec les taillants à support classique (**Figure 4.58**).

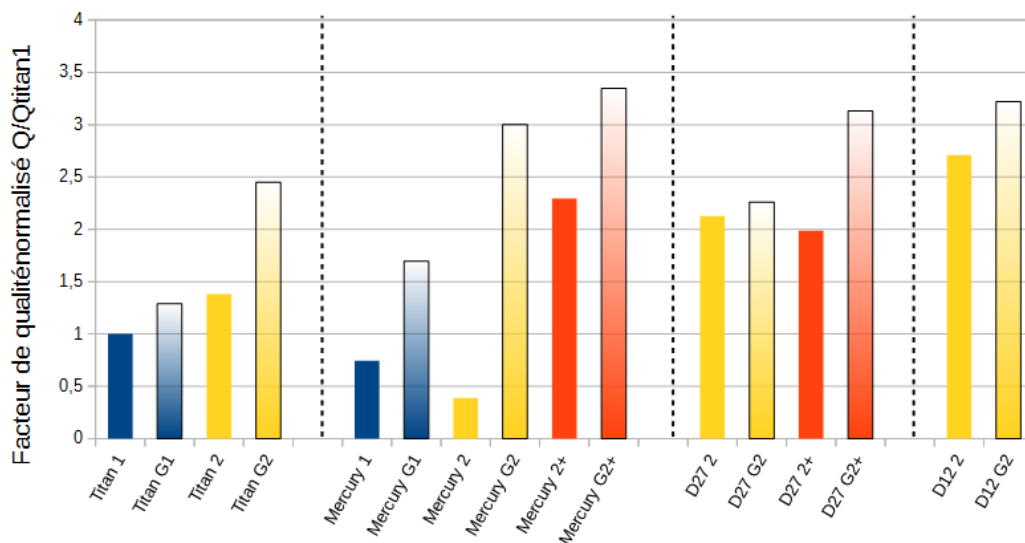


FIGURE 4.58 – Facteur de qualité normalisé pour les différents traitements HPHT et les différentes granulométries de diamant avec et sans supports gradués

Les gains induits par l'utilisation de supports gradués sont en moyenne de l'ordre de 50%. Les gains les plus faibles sont obtenus pour les taillants "D27 G2" et "D12 G2" avec des grains respectifs de 5 et 20%. Les gains les plus importants sont obtenus pour les taillants "Mercury G1" et "Mercury G2" avec des grains respectifs de 120 et 670% en comparaison avec des taillants identiques avec support brut.

Des essais d'usures sur des taillants de type "Titan 1" possédant un support gradué seulement par revêtement réactif montre une augmentation de la distance parcourue par le taillant ainsi qu'une augmentation du facteur de qualité en comparaison avec le taillant standard. Dans ce cas, l'augmentation du facteur de qualité est de 35% pour une usure de 0,6 mm du taillant. Ce résultat indique un effet possible de la présence de bore dans le support sur la qualité de la plaquette diamantée.

4.2.2 Essais d'impacts

Lors de travaux menés par Sorlier [Sorlier, 2009], des essais de chocs réalisés par DI (Diamond Innovations) sur les cutters PDC gradués par imbibition réactive par Armines-Mat, ont montré une amélioration de la résistance à l'impact d'environ 20% (**Figure 4.59**).

Afin d'évaluer l'apport de la gradation du support en WC-Co, du type de gradation, du cycle HPHT et de la nuance de diamant sur la tenue à l'impact des taillants PDC, des essais dynamiques d'impact à la fréquence de 2Hz ont été effectués par Armines Géosciences (**Figure 4.61**). Durant l'essai piloté en charge, l'effort d'impact d'un taillant chanfreiné va varier de 1 à 11 kN par pas de 0,5 kN après un palier de 5 min. La détection de la première grosse écaille, repérée par une brusque chute de l'effort d'impact ainsi qu'une forte variation du déplacement de l'échantillon, a été sélectionné comme critère pour rendre compte de la tenue aux chocs des taillants (**Figure 4.60**).

Dans le cas d'un faible écaillage, la traverse de la machine de fatigue se déplace pour compenser la perte de hauteur induite par la première écaille et remettre en contact le bord du taillant et le matériau impacté (**Figure 4.60(b)**). Ceci permet de maintenir la charge constante tout au long de l'essai. L'augmentation continue et linéaire du déplacement du taillant avec la charge au cours de l'essai est dû à un manque de rigidité du dispositif de test.

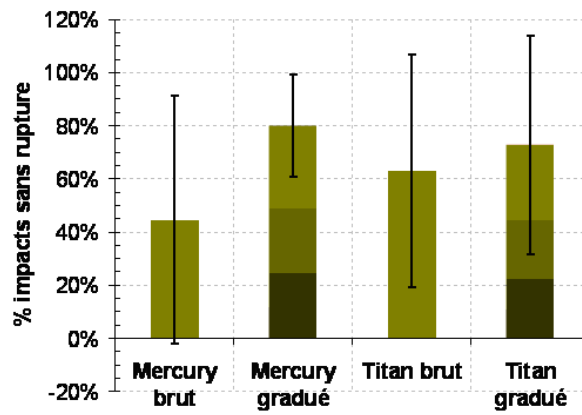


FIGURE 4.59 – Résultats des tests d'impacts sur les cutters PDC bruts (commerciaux) et gradués par imbibition réactive, [Sorlier, 2009]

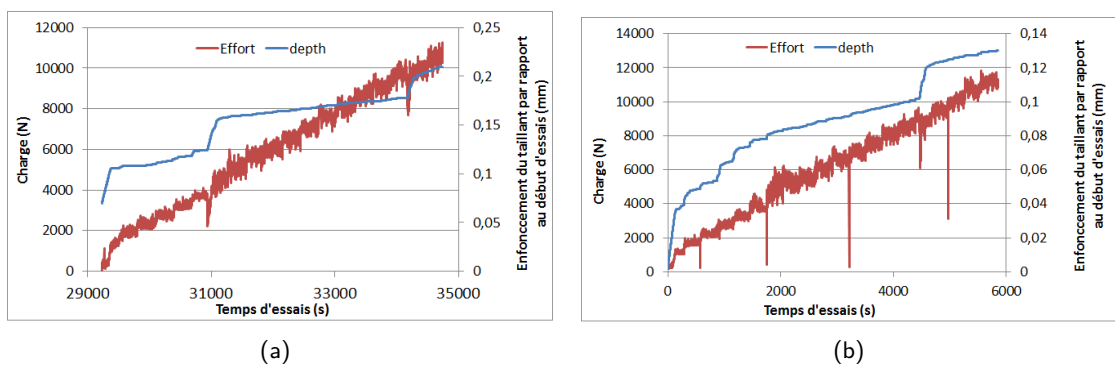


FIGURE 4.60 – Variation de la charge et de la position de l'échantillon au cours d'essais d'impact pour un taillant Titan G2 (a) et D27G2+ (b)

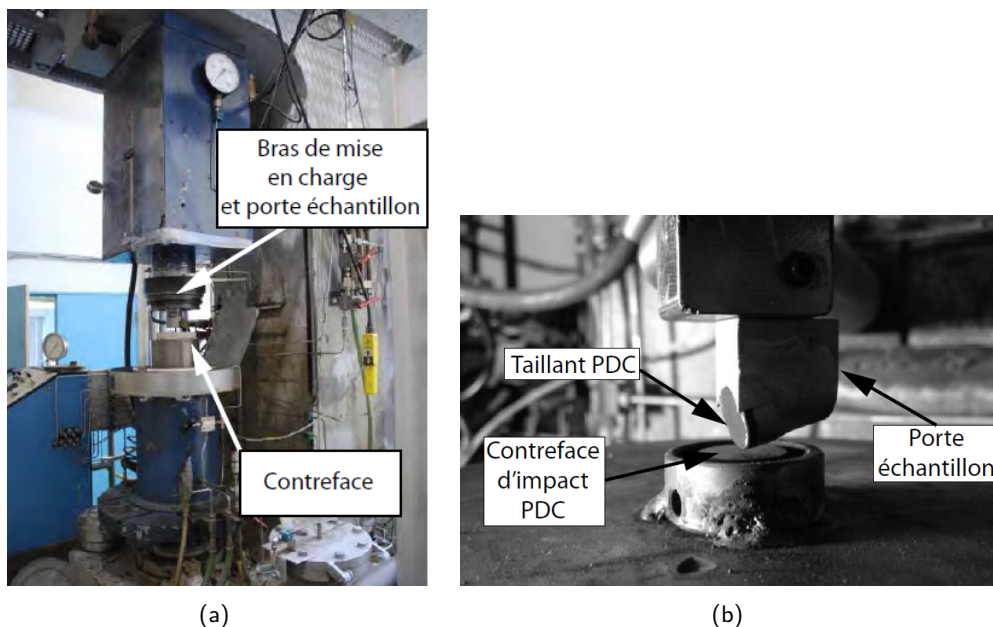


FIGURE 4.61 – Cellule de forabilité d'Armines (Pau) utilisée pour les essais de chocs (a) et configuration de la cellule pour les essais de chocs (b) [Yahiaoui, 2013]

Le matériau impacté est la plaquette diamantée ayant la plus haute ténacité disponible sur le marché (Titan HP). L'apparition d'un écaillage est à la fois détectée par une diminution de l'effort et visuellement par le monitoring vidéo de l'essai. Le volume perdu par la plaquette diamantée du taillant

testé à l'impact (**Figure 4.62**) est évalué au moyen d'une pâte dentaire.

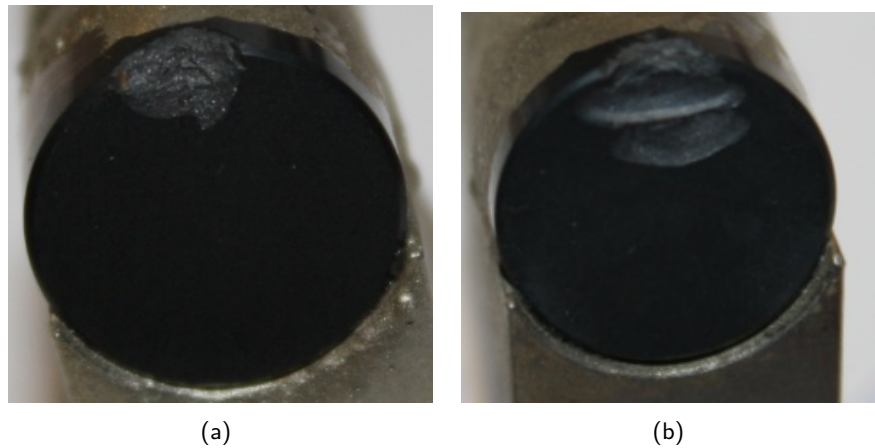


FIGURE 4.62 – Micrographie des PDC écaillés après test d'impact pour des taillants D27G2+(a) et Mercury 2 (b)

Cette donnée, combinée à l'effort d'impact associé, ne permet pas de déduire un critère plus pertinent que la seule charge à la rupture correspondant à un écaillage important détecté par une chute significative de la charge. En effet, le classement des taillants vis-à-vis de leur comportement à l'impact reste inchangé. La principale limite de cette méthode est que la perte de charge doit être suffisamment importante pour être prise en compte. Dans le cas d'un micro-écaillage de la plaquette diamantée, la perte d'effort n'est pas suffisamment importante pour être prise en compte. Dans ce cas, l'augmentation de la surface du taillant en contact avec la cible peut alors induire une forte diminution de la contrainte appliquée sur le taillant, augmentant artificiellement sa durée de vie. La prise en compte du volume perdu ne permet pas de corriger ce problème.

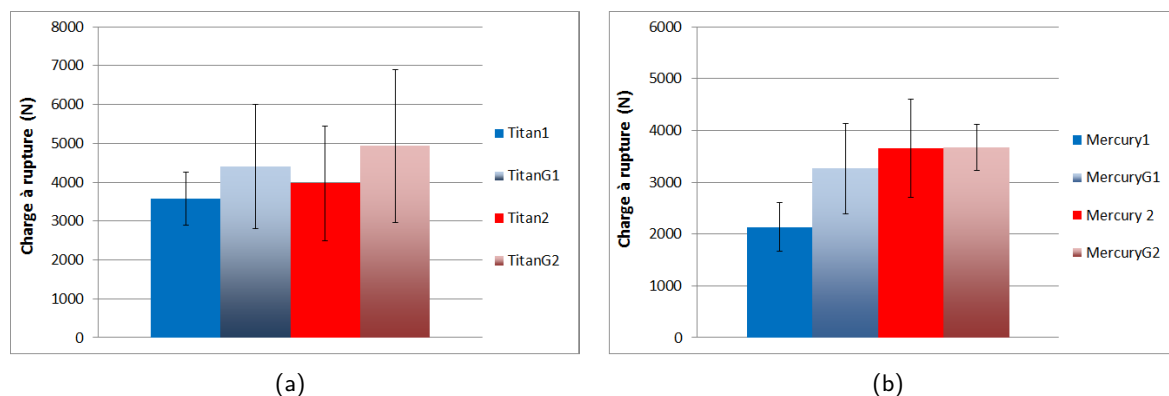


FIGURE 4.63 – Charge à rupture pour l'essai d'impact pour la nuance "Titan" (a) et des différents taillants de nuance "Mercury" (b)

Les résultats des essais d'impact (**Figure 4.63 et 4.64**) montrent une augmentation de la tenue aux chocs lors du passage d'un cycle HPHT1 à HPHT2 de l'ordre de 10%. De même, l'utilisation de support gradué induit une augmentation de la charge à rupture de la tablette diamantée de l'ordre de 25% pour les taillants de nuance "Titan" (**Figure 4.63(a)**). Dans le cas de la nuance "Mercury", l'utilisation du support gradué durant le HPHT1 induit une augmentation de la charge à rupture de 50%. Dans le cas du cycle HPHT2, l'utilisation de support gradué n'induit pas de modification de la charge à rupture (**Figure 4.63(b)**). Dans le cas des distributions Titan et Mercury pour les cycles HPHT1 et HPHT2, la prise en compte des volumes de diamant perdus au cours des essais n'influe pas sur le classement (**Annexe 5.13**).

La comparaison des différentes nuances de diamants pour un traitement HPHT2 (**Figure 4.64(a)**) montre que les taillants à grains grossiers "Titan 2" et "D27 2" montrent une charge à rupture

plus importante que la nuance à grain fin "Mercury", respectivement l'augmentation est de l'ordre de 10 et 20%. Le taillant à grain fin "D12 2" présente la plus haute charge à rupture avec une augmentation de l'ordre de 30% par rapport au taillant "Mercury 2". A l'image des distributions de diamant "Titan", l'utilisation d'un support gradué avec la distribution de diamant "D27" entraîne une augmentation de la charge à rupture. Dans ce cas, l'augmentation est de l'ordre de 5 à 10% en comparaison avec un taillant "D27 2". Pour la nuance de diamant "D12" l'utilisation d'un support gradué entraîne une diminution de la charge à rupture de l'ordre de 30% par rapport au taillant sur support brut.

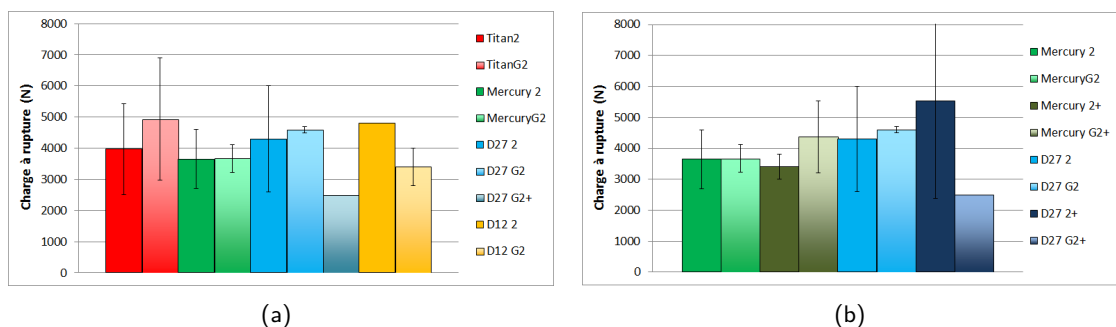


FIGURE 4.64 – Charge à rupture pour différentes nuances de diamants pour les cycles HPHT2 (a) ainsi que le cycle HPHT2+(b)

Dans le cas des taillants fabriqués par le cycle HPHT2+ (**Figure 4.64(b)**), la tendance est moins évidente. Dans le cas de taillants "Mercury", la charge à rupture semble être équivalente entre le traitement HPHT2 et HPHT2+. L'ajout d'un support gradué lors du cycle HPHT2+ entraîne une augmentation de la charge à rupture d'environ 20%. Dans le cas des taillants D27, l'utilisation du cycle HPHT2+ engendre une augmentation de la charge à rupture de l'ordre de 30%. Dans le cas de l'utilisation d'un support gradué, le passage d'un cycle 2 à un cycle 2+ entraîne une chute importante de la résistance à rupture importante d'environ 45%.

Les résultats obtenus pour les taillants de granulométrie "D12" et "D27", ainsi que pour les taillants élaborés par cycle HPHT2+ sont à prendre avec précaution. En effet, les résultats pour ces taillants sont obtenus à partir de seulement 2 essais contre une moyenne de 5 à 7 essais pour les autres taillants. Dans le cas des taillants D12 2 et D27G2+, le nombre pièces testé est seulement de 1, ce qui explique la dispersion nulle observée.

Pour le cycle HPHT2+, la prise en compte du volume perdu modifie significativement les résultats (**Annexe 5.13**). En effet, dans ce cas, l'utilisation du cycle 2+ sur les taillants à diamant "Mercury" induit une diminution du coefficient charge à rupture par volume perdu de l'ordre de 40% en comparaison avec les taillants issus du cycle 2. Ceci traduit une augmentation du volume de diamant perdu pour la charge induisant la rupture. Dans le cas des taillants D27, le critère coefficient charge à rupture par volume perdu reste constant pour chaque traitement.

4.2.3 Discussions

4.2.3.1 Effet de la taille des grains de diamant

Les différents tests d'usure montrent une usure plus importante des taillants à grains grossiers. L'observation du faciès d'usure des taillants "Titan" et "Mercury" montre des rayures d'abrasion plus importante dans le cas des tables diamantées de type "Titan" (**Figure 4.65**).

Yahiaoui mesure une augmentation de la rugosité du méplat d'usure de l'ordre de 45% lorsqu'il compare des tables diamantées "Mercury" et "Titan". Confirmant ainsi la présence de rayures plus importantes sur les méplats d'usure des tables diamantées de type "Titan". Yahiaoui conclut par

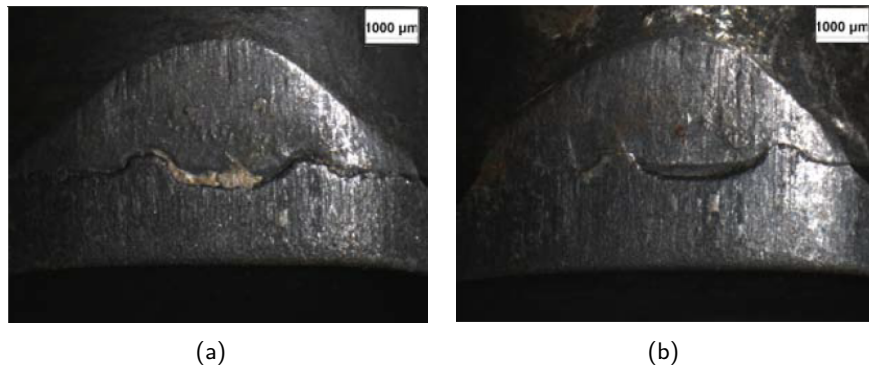


FIGURE 4.65 – Faciès d'usure des taillants de type "Titan 2" (a) et "Mercury 2" (b) d'après [Yahiaoui, 2013]

conséquent à un mécanisme d'usure par arrachement des grains de diamant, induisant alors pour un nombre de grains arrachés équivalent, une usure plus importante pour la nuance à gros grains.

L'influence peu marquée de la taille des grains de diamant sur la tenue à l'impact est probablement provoquée par la non-prise en compte de phénomènes de micro-écaillage. Ce micro-écaillage entraîne une augmentation de la surface de contact entre le taillant et la cible par un aplanissement. Ainsi, il s'ensuit une diminution non négligeable de la contrainte exercée sur le taillant. Les observations effectuées par Yahiaoui sur les granulométries "Titan" et "Mercury" montrent une différence de mécanisme de rupture entre les plaquettes diamantées à grains fins et à grains grossiers. Les tables à grains fins présentent une rupture de type intergranulaire alors que les tables à grains grossiers présentent des ruptures de type intragranulaires [Yahiaoui, 2013]. Compte-tenu de l'augmentation de résistance à l'impact observée lors des cycles HPHT2 ou HPHT2+, le type de rupture pour les tables diamantées de type "Titan" doit également être en partie intergranulaire, l'augmentation de la pression et de la température de frittage favorisant la formation de ponts diamant-diamant.

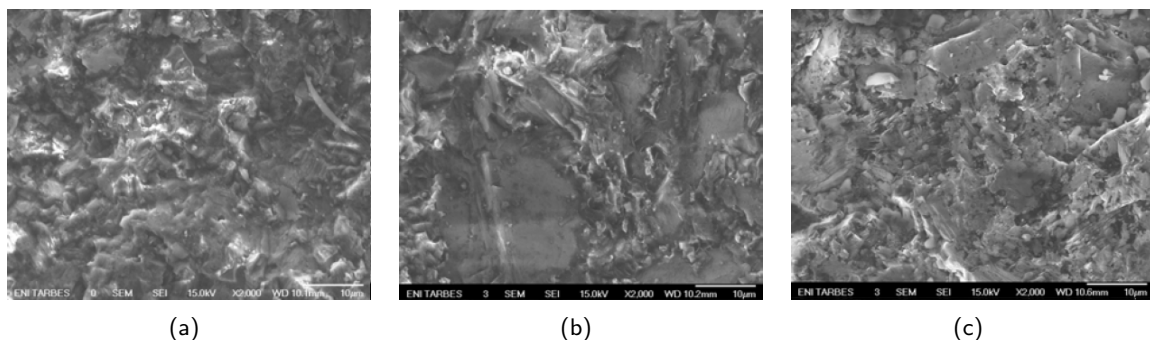


FIGURE 4.66 – Faciès de rupture après essais d'impact de taillant de type "Mercury 2" (a), "Titan 1" (b) et "Titan G2" (c) d'après [Yahiaoui, 2013]

L'analyses des contraintes résiduelles au centre des plaquettes diamantées semble indiquer que les taillants à grains fins présentent des contraintes de compression (**Figure 4.70**). Ceci pourrait permettre d'expliquer la différence de taux de réussite durant l'élaboration entre les taillants à gros grains et les taillants à grains fins. Ce résultat pourrait indiquer la formation de contraintes de traction dans les zones périphériques de la table diamantée. En effet, pour des assemblages céramique/métal de géométrie proche, Colin montre l'augmentation des contraintes résiduelles de traction avec l'éloignement du centre, les contraintes passant ainsi d'un état de compression à un état de traction. La contrainte de traction maximum est atteinte pour une distance au centre qui dépend de l'épaisseur des couches composant l'assemblage. En fonction des matériaux considérés et des différentes épaisseurs des couches, le maximum de contraintes résiduelles de traction peut être localisé à proximité de la zone libre et ainsi générer une fissuration de la plaquette (**Figure 4.67**).

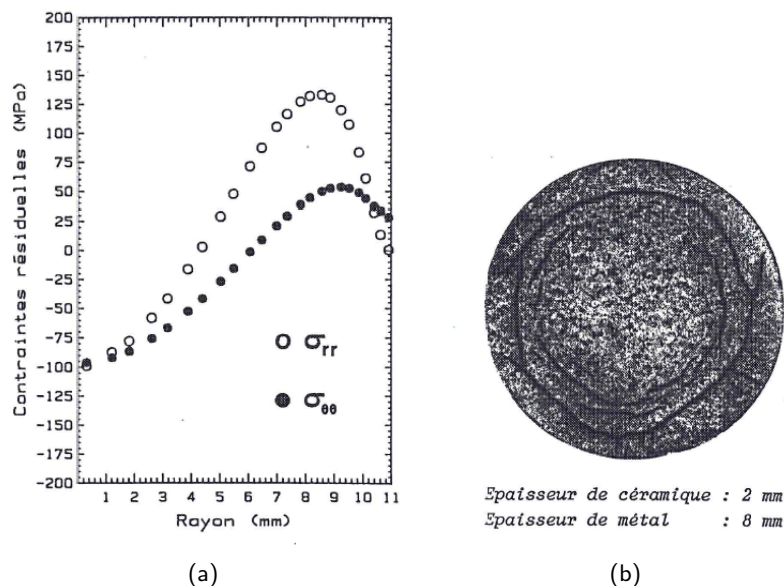


FIGURE 4.67 – Distribution des contraintes résiduelles dans un assemblage céramique métal à la surface de la céramique en fonction de la position sur le rayon (a) et fissuration classique qui peut découler de ce type de distribution de contraintes résiduelles (b) d'après [Colin, 1991]

4.2.3.2 Effet de la modification du cycle HPHT

La modification du cycle HPHT a une influence importante sur l'intégrité de la plaquette diamantée. En effet, l'utilisation des conditions HPHT2 et 2+ à la place du cycle HPHT1 permet une infiltration plus aisée par l'augmentation de la température et de la pression. L'augmentation de la température induisant la diminution de la viscosité du fluide, couplée à l'augmentation de la pression permettent une infiltration plus rapide comme l'illustre la relation de Kozeny-Carman :

$$v = \frac{\Delta P}{\eta L} \frac{\epsilon^3}{KS^2(1 - \epsilon)^2} \quad (4.9)$$

avec ΔP la différence de pression, η la viscosité du fluide, L la longueur à infiltrer, ϵ la porosité du milieu à infiltrer, K la constante de Kozeny et S la surface spécifique des poudres constituant le lit de poudre à infiltrer.

La perméabilité diminuant avec la taille de grain (**Equation 3.9**), l'infiltration des plaquettes à grains grossiers est par conséquent plus rapide et plus aisée. Cela se traduit dans l'équation ci-dessus par une augmentation de la surface spécifique S , lorsque la taille des grains diminue, provoquant le ralentissement de la cinétique d'infiltration. En prenant des hypothèses fortes et éloignées du cas réel, à savoir d'une distribution de taille uniforme, d'une porosité indépendante la taille de grain et d'un contact ponctuel entre les grains, nous obtenons que pour une porosité initiale de 1%, l'ordre de grandeur de la vitesse d'infiltration de liquide dans un compact de poudres grossières et sphériques d'un rayon moyen d'environ $r = 20 \mu\text{m}$ est environ 15 fois plus élevée que dans un compact de poudre fine de rayon $r = 5 \mu\text{m}$. La température quant à elle a un impact sur la viscosité dynamique du fluide, dans le cas du Co pur, d'après Cavalier, sa viscosité varie de 4,46 mPa.s à 3,03 mPa.s entre 1450 et 1750 °C [Betteridge, 1980]. Samarin donne la relation suivante pour estimer la viscosité du Co :

$$\log \eta = \frac{2500}{T} - 0,675 \quad (4.10)$$

Avec T en °C. Cette relation donne des valeurs de viscosité plus élevées [Betteridge, 1980].

Ainsi, dans le cas d'une température et d'une pression insuffisantes, on comprend aisément que les taillants de type "Mercury" peuvent présenter un pontage insuffisant causé par un temps de

frittage de la plaquette diamantée en phase liquide réduit. En effet, les cycles HPHT étant très courts, généralement inférieurs à la minute [Skury et al., 2012], une augmentation du temps nécessaire à l'infiltration de partie diamantée par le liant, peut avoir un impact significatif sur la cohésion des grains de diamant.

L'augmentation de la température permet également un meilleur pontage entre les grains de diamant en favorisant les phénomènes de dissolution des grains de diamants par le liant, puis de précipitation aux points de contact. Ces derniers étant thermiquement activés. Ainsi, un meilleur pontage entre les grains de diamant pourrait expliquer la forte augmentation de résistance à l'abrasion observée après la modification des cycles HPHT. En effet, cette augmentation du pontage entre les grains de diamant devrait engendrer une augmentation de l'énergie nécessaire à la fracture intergranulaire jouant un rôle important dans le mécanisme d'usure abrasif de la plaquette diamantée [Yahiaoui, 2013]. Cependant, la comparaison des faciès d'usure de taillants de type "Titan 1" (**Figure 4.68(b)**) et "Titan 2" (**Figure 4.65(a)**) ne montre pas de différences notables.

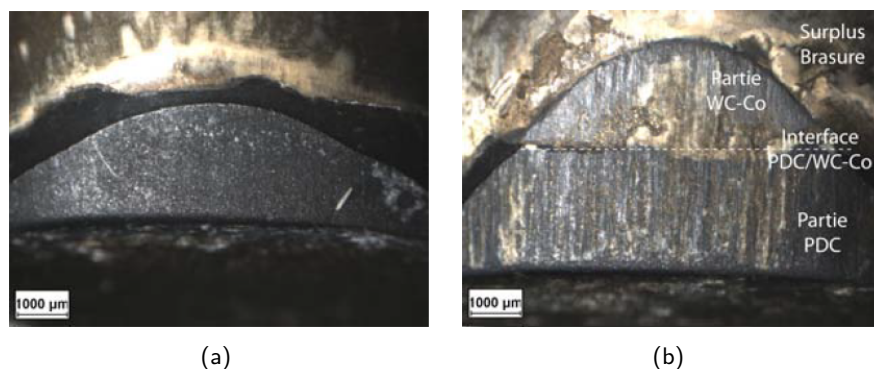


FIGURE 4.68 – Faciès d'usure des taillants de type "Titan 1" pour deux niveaux d'usure différents : le premier seulement dans la plaquette diamantée (a), le second dans la plaquette diamantée et le support (b) d'après [Yahiaoui, 2013]

On peut tout de même noter que, sur une plaquette de type "Titan 1", la profondeur des rayures d'abrasion est moins importante au début de l'usure de la table diamantée (**Figure 4.68**). Ce phénomène pourrait être engendré par l'augmentation de l'effort normal exercé sur la plaquette au fur et à mesure de son usure. Un autre phénomène pouvant expliquer cette différence de faciès serait une augmentation de la température de contact, suite à l'augmentation du méplat d'usure entraînant une augmentation de la surface de frottement durant l'essai.

Dans certains cas, une stagnation de la résistance à l'abrasion (**Figure 4.58**) et aux chocs voire une diminution de la résistance aux chocs (**Figure 4.64**) sont observées. Ces phénomènes pourraient s'expliquer par un état de contraintes résiduelles moins favorable. En effet, l'exposition du taillant à des températures et pressions plus importantes, et surtout à des vitesses de refroidissement plus rapides (passage du cycle 2 au cycle 2+), peuvent modifier de manière significative l'état final des contraintes résiduelles dans la plaquette diamantée (**Figure 4.70**).

Des défauts non-apparents pourraient être à l'origine des résultats observés sur ces taillants (**Figures 5.26(a) et 5.31**), favorisant des micro-écaillages ou la fissuration des taillants durant les essais d'abrasion et de chocs engendrant alors une usure prématurée, annulant ainsi le bénéfice apporté par un meilleur pontage. La mesure des contraintes résiduelles au centre des plaquettes diamantées montre une diminution des contraintes résiduelles de compression pour les taillants D27 lors du passage du "cycle 2" au "cycle 2+" (**Figure 4.70**). Ceci pourrait être le signe d'une augmentation des contraintes de traction à proximité du bord de la plaquette diamantée (**Figure 2.23**). La diminution des contraintes de compression est nocive quant à la résistance de la plaquette diamantée à la fissuration, et par conséquent favorise le micro-chipping pouvant avoir lieu pendant les essais d'abrasion ou les essais d'impact.

4.2.3.3 Effet du traitement de gradation

Les essais effectués sur les taillants PDC synthétisés à partir de supports gradués montrent une augmentation simultanée de leurs performances que ce soit au niveau de la résistance à l'abrasion l'abrasion ou à l'impact.

L'observation des faciès d'usure de ces taillants gradués et leur comparaison avec les faciès des taillants classiques ne permettent pas de distinguer des mécanismes d'usure différents (**Figure 4.69 et Annexe 5.12**).

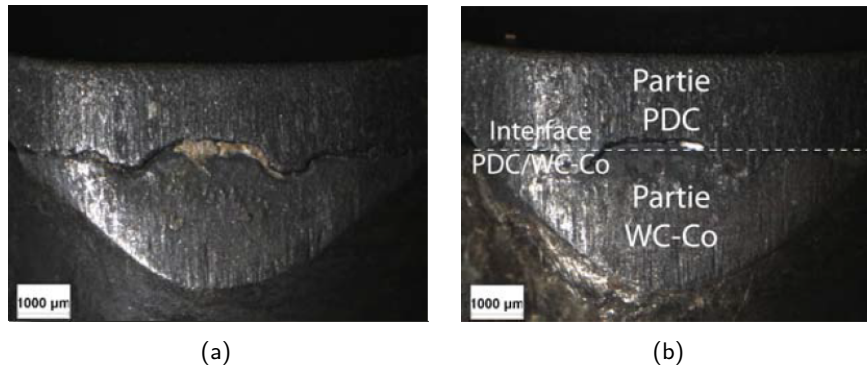


FIGURE 4.69 – Faciès d'usure des taillants de type "Titan 2" (a) et "Titan G2" (b) d'après [Yahiaoui, 2013]

Ces gains de performances peuvent trouver des explications dans plusieurs causes, à savoir, un état des contraintes résiduelles généralement plus favorable ainsi qu'un meilleur pontage entre les grains de diamant.

En effet, les mesures des contraintes résiduelles au centre de la surface des taillants montrent que l'utilisation de supports gradués entraîne une augmentation des contraintes résiduelles de compression. Cette modification de la distribution des contraintes résiduelles provient de deux phénomènes qui entrent en compétition. Le premier est l'augmentation de la teneur moyenne en phase liante du support gradué. Le second est la diminution de la température de solidus de la phase liante par l'ajout de bore.

En effet, les analyses thermiques différentielles (**Figure 4.46**) montrent clairement une forte diminution de la température de solidus après un traitement préalable au bore (**Figure 4.46(b)**). Les contraintes résiduelles ne se forment qu'à partir du moment où le système devient complètement solide. Dans le cas des échantillons traités par imbibition réactive et revêtement réactif, cette diminution du solidus au refroidissement est de l'ordre de 150 °C.

La compétition de ces deux phénomènes s'observe très clairement sur les taux de réussite de la synthèse du diamant. En effet, pour les cycles HPHT1 et 2, le mécanisme de diminution de la température de solidus semble avoir un impact plus important que l'augmentation de la teneur moyenne en cobalt dans le support, ce qui se traduit par une augmentation du rendement du procédé HPHT. Au contraire, pour les cycles HPHT2+, l'utilisation de supports gradués implique un rendement nul (**Table 4.4**). Dans le cas du cycle HPHT2+, cet effet n'est pas suffisant pour compenser l'augmentation des contraintes, induites par l'augmentation de la teneur en cobalt dans le support. En effet, les vitesses de refroidissement pendant ce cycle sont plus importantes que celles utilisées dans les cycles HPHT1 et HPHT2. Ainsi les taillants gradués fabriqués par un traitement HPHT2+ n'ont jamais montré d'intégrité parfaite. Ces taillants ont toutefois été testés sur des zones ne montrant pas de défauts apparents. Il n'est cependant pas certain que ces zones ne présentent pas de défauts ou micro-fissures non-détectés. Ceci explique en partie les résultats difficiles à interpréter pour les taillants gradués pour lesquels la plaquette diamantée a été synthétisée à l'aide d'un cycle 2+.

La modification de la température de solidus n'a pas seulement une influence sur les contraintes

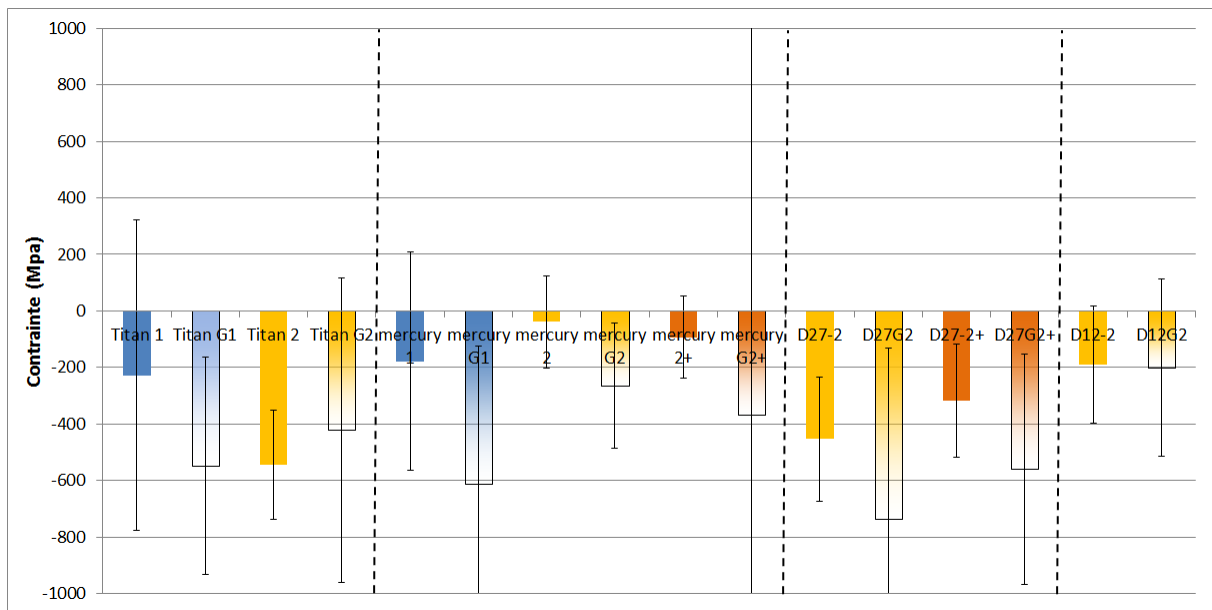


FIGURE 4.70 – Contraintes résiduelles mesurées au centre de la table diamantée pour les différents taillants

résiduelles. En effet, la diminution de la température de fusion du liant permet une infiltration prématurée du liant permettant ainsi d'augmenter le temps pendant lequel le phénomène de dissolution précipitation est possible. Un autre effet de la diminution de la température de solidus du liant est de pouvoir synthétiser du diamant à plus basse pression (**Figure 1.68**). En effet, lorsque la température de cycle HPHT augmente, la pression doit également augmenter afin d'assurer la conservation du domaine de stabilité du diamant. Ainsi, dans le cas d'une pression insuffisante, la diminution de la température de solidus peut aider à prévenir une graphitisation partielle du diamant. La diminution de la température de solidus pourrait favoriser la formation de liaison diamant pendant le cycle HPHT notamment pour le cycle HPHT1.

La présence de bore dans la phase liante pourrait avoir également un effet sur la microstructure du diamant. En effet, le dopage des couches superficielles du diamant par du bore permet la mise en compression du grain de diamant (**Paragraphe 1.3.2**). Ainsi, une insertion d'atomes de bore dans les couches superficielles du diamant durant la précipitation du diamant aux points de contact diamant-diamant durant le cycle HPHT, pourrait permettre la mise en compression des grains de diamant. Cette mise en compression pourrait avoir des effets bénéfiques sur la tenue mécanique des grains de diamant. L'analyse chimique d'un pont diamant-diamant d'une plaquette diamantée de type "Mercury G2" a permis d'émettre l'hypothèse de la présence de bore dans un joint diamant-diamant (**Figure 4.71**).

L'effet du bore sur la tenue à l'abrasion est également confirmé à l'aide d'un taillant à support gradué par revêtement réactif. un taillant de type "Titan 1" avec un tel support montre une résistance à l'abrasion comparable au "Titan G1" avec un facteur de qualité normalisé de 1,35.

Enfin, l'élément bore pourrait former un intermétallique de type CoB avec le cobalt résiduel dans la plaquette diamantée. La consommation de ce cobalt pourrait avoir un effet similaire au procédé de leaching couramment utilisé dans l'industrie du PDC (**Paragraphe 2.1.3.4**). Cependant, ce type de phase n'a pas été observé dans la plaquette diamantée. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ce résultat.

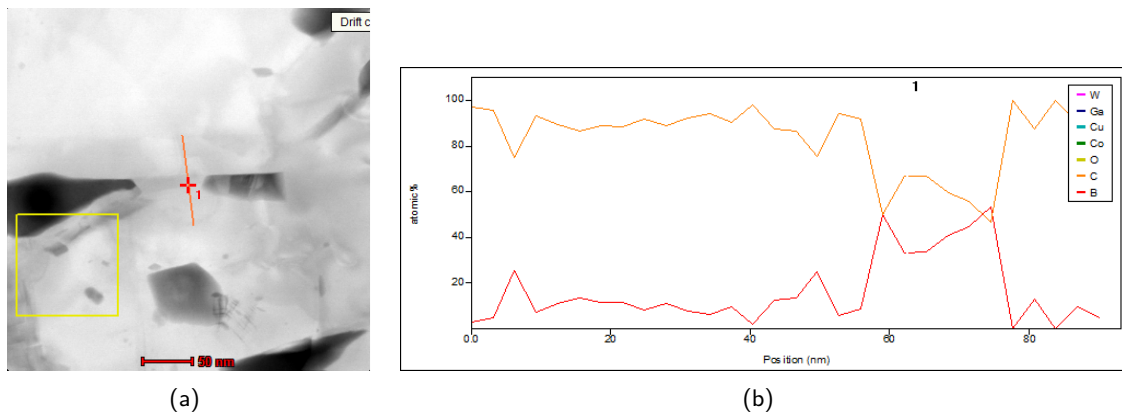


FIGURE 4.71 – Analyse d'un joint de grain diamant-diamant d'une plaquette diamantée de type "Mercury G2"

4.2.3.4 Corrélation avec le gradient de dureté

Afin de pouvoir classer les différents taillants, la charge à rupture des plaquettes diamantées est tracée en fonction du facteur de qualité normalisé par rapport à celui du taillant Titan 1 (**Figure 4.72**). Cette cartographie permet de sélectionner le taillant présentant le meilleur compromis.

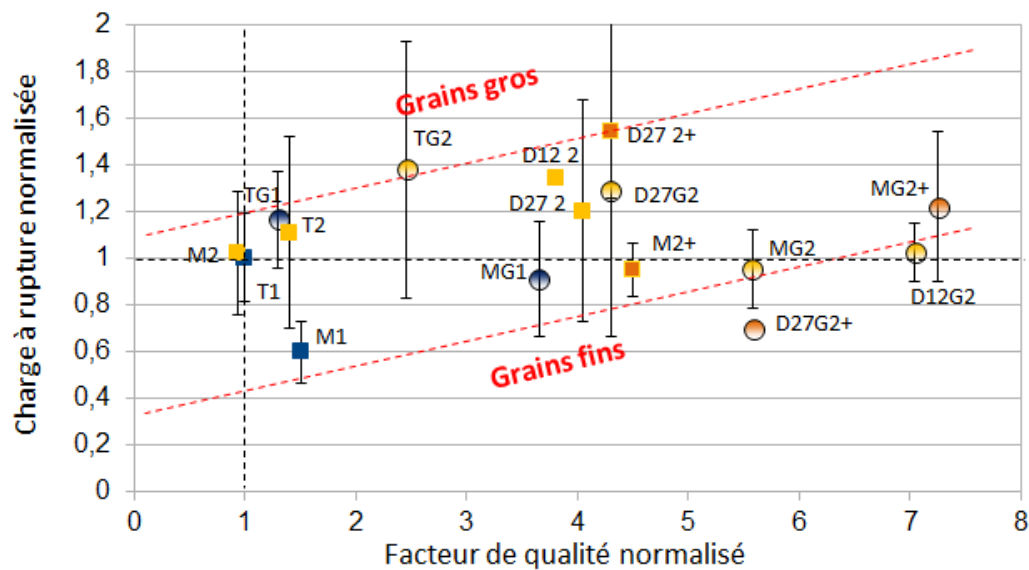


FIGURE 4.72 – Evolution de la charge à rupture normalisée par rapport au taillant Titan 1 en fonction du facteur de qualité normalisé par rapport au taillant Titan 1

Nous pouvons alors décrire deux populations de taillants, l'une plus résistante à l'impact et correspondant aux nuances à gros grains de diamant et l'autre avec un facteur de qualité plus important correspondant aux taillants à grains fins. Ce résultat est conforme aux observations généralement faites dans l'industrie du PDC.

Cette figure met également en avant l'influence du cycle HPHT et de la gradation. Ainsi l'augmentation de la pression et de la température du cycle HPHT semble bénéfique à la fois pour la résistance à l'impact et à l'abrasion. De même, l'utilisation de support gradué semble induire des bénéfices similaires. Nous pouvons tout de même noter une diminution de la résistance à l'impact pour les taillants à grains de diamants fins et lors de l'utilisation des cycles HPHT les plus sévères (HPHT2+). Comme mentionné précédemment, cette diminution des performances pourrait être attribuée à une distribution des contraintes résiduelles moins favorable, les supports gradués étant en

moyenne plus riches en phase liante. La comparaison entre les contraintes résiduelles mesurées au centre de la plaquette diamantée avec la charge à rupture ne permet cependant pas d'établir de corrélations (**Figure 5.32**).

Afin d'appréhender l'effet du gradient généré dans le support après HPHT sur les caractéristiques mécaniques des taillants, le critère rendant compte à la fois de la résistance à l'impact et à l'abrasion, à savoir le produit de la charge à rupture normalisée par le facteur de qualité normalisé, a été tracé en fonction de l'amplitude du gradient de dureté dans le support après HPHT (**Figure 4.73**). Cette amplitude est définie par la différence entre la dureté maximale et minimale divisée par la dureté moyenne du profil considéré.

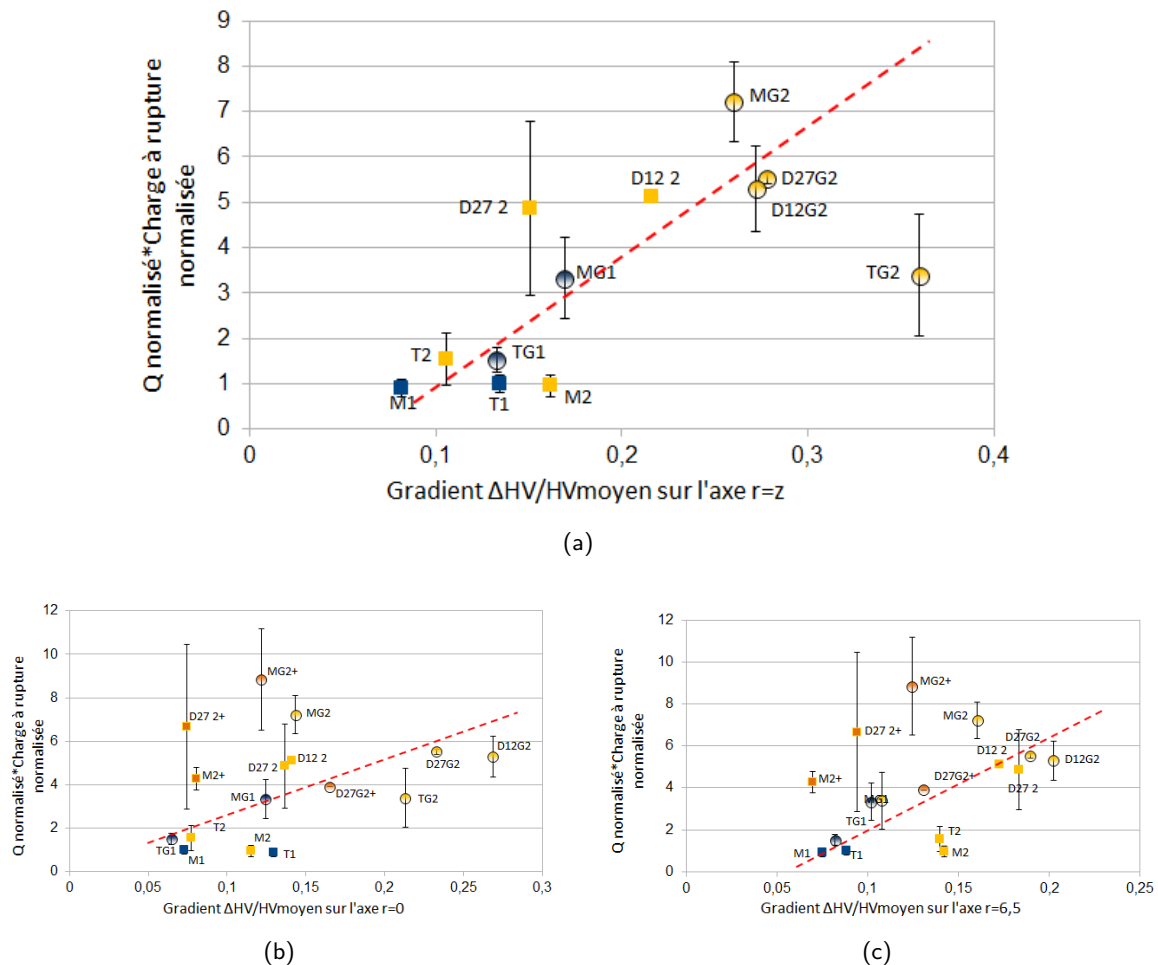


FIGURE 4.73 – Evolution du produit facteur de qualité normalisé par charge à rupture normalisée par rapport au Titan 1 en fonction du paramètre microstructural $\Delta HV / HV_{moy}$ sur les axes (a) $r = z$, (b) $r = 0$ et (c) $r = 6,5$

Pour l'ensemble des taillants élaborés avec les cycles HPHT1 et HPHT2, pour des supports bruts ou préalablement gradués, le critère considéré semble montrer une corrélation avec le paramètre microstructural $\Delta HV / HV_{moy}$ sur l'axe $r = z$ (**Figure 4.73(a)**). Ce paramètre microstructural rend à la fois compte l'effet du cycle HPHT et du traitement de gradation (**Paragraphe 4.1.2.5**). Des observations similaires sont faites sur les axes $r = 0$ et $r = 6,5$ (**Figures 4.73(b) et 4.73(c)**).

Ainsi, l'augmentation de l'amplitude du gradient de dureté et la diminution de la dureté moyenne de la dureté dans le support en carbure cimenté semble entraîner une amélioration des caractéristiques du taillant. Cette amélioration, n'est en fait pas directement induite par la formation du gradient en lui même, le gradient étant la signature des procédés subis par le support. Il pourrait cependant participer à l'amélioration de la résistance à l'impact (**Figure 4.74**).

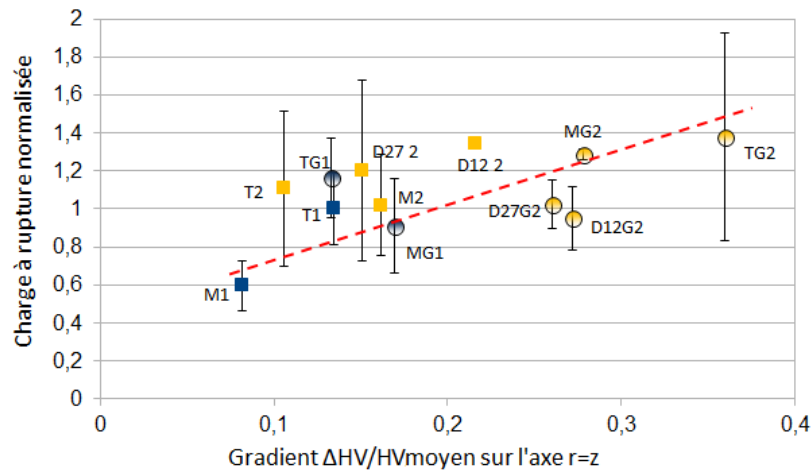


FIGURE 4.74 – Evolution de la charge à rupture normalisée par rapport au Titan 1 en fonction du paramètre microstructural $\Delta HV / HV_{\text{moy}}$ sur l'axe $r = z$

4.2.4 Conclusion sur les essais mécaniques des taillants PDC gradués

L'utilisation de supports à gradient de propriétés, élaborés à partir du procédé d'imbibition réactive, permet une augmentation conséquente du facteur de qualité, de l'ordre de 50% en moyenne, correspondant à un gain de résistance à l'usure abrasive de la plaquette diamantée. De même, ces taillants semblent fournir une résistance aux chocs accrue, et ceci malgré un état de contraintes résiduelles dans la plaquette diamantée moins favorable. La modification des contraintes résiduelles est induite par l'augmentation moyenne de la teneur en cobalt dans le support gradué. Une augmentation similaire des performances des taillants est obtenue à partir de supports traités uniquement par revêtement réactif. Ce résultat tend à montrer que l'effet bénéfique observé est associé à la présence de bore dans la phase liante migrant dans la plaquette diamantée. Des essais avec des taillants aux supports gradués par imbibition seule pourraient permettre de confirmer ces résultats. De tels taillants ont bien été élaborés mais non testés par manque de temps. Les observations métallurgiques des supports traités par imbibition réactive ou revêtement réactif ont montré la disparition des phases borures WCoB après HPHT. Il s'opère donc très certainement une dissolution de ces phases durant le procédé HPHT avec une migration probable du bore dans la plaquette diamantée pendant son infiltration par la phase liante du support.

La migration de la phase liante du support vers la plaquette diamantée a été mise en évidence par un appauvrissement en phase liante et la génération d'un gradient de composition dans les supports "bruts" après HPHT. Dans le cas des supports gradués, les gradients initialement présents peuvent être amplifiés.

La présence de bore dans la plaquette diamantée aux joints de grains diamant/diamant après HPHT est en partie confirmée par des observations MET. Les effets imputés à l'élément bore sont :

- une augmentation du temps de "frittage à l'état liquide" du diamant par la diminution du solidus de la phase liante du support,
- une modification des contraintes résiduelles par un passage à l'état solide plus tardif du liant lors du refroidissement,
- une modification de la structure du diamant dans les zones de re-précipitation (pontage),
- la formation d'un borure avec le cobalt résiduel dans la plaquette diamantée.

Concernant la résistance à l'impact, les taillants gradués ont quasi-systématiquement montré un gain pouvant atteindre environ 25%.

Outre l'effet de la gradation, l'effet du cycle HPHT est important car il a une influence de premier ordre sur le pontage des grains de diamant, sur le gradient généré dans le support WC-Co et sur les

contraintes résiduelles. L'optimisation de ce dernier permet d'obtenir un accroissement important du facteur de qualité du taillant pouvant atteindre 40% dans le cas de supports bruts (non gradués). Dans le cas des supports gradués, ce gain atteint 60%. Dans certains cas, l'évolution du facteur de qualité diminue avec le changement du cycle HPHT, malgré des conditions favorables à un meilleur pontage des grains de diamant, à savoir de plus fortes pressions et températures. Ceci souligne probablement la compétition qui existe entre le gain de qualité engendré par un meilleur pontage des grains de diamant et la diminution de la qualité engendrée par un état de contraintes résiduelles moins favorable. L'effet du changement de cycle HPHT peut également être très bénéfique pour la tenue à l'impact avec une augmentation des performances moyennes des taillants de l'ordre de 25% avec l'augmentation du couple pression/température du HPHT.

Enfin, la modification de la taille de grains de diamant a une influence directe sur le facteur de qualité. La diminution de cette dernière, ainsi que l'utilisation d'une distribution bi-modale, permet l'augmentation du facteur de qualité. L'effet de la taille de grains du diamant sur la tenue à l'impact est plus difficile à évaluer compte-tenu d'une quantité insuffisante d'échantillons testés pour les granulométries "D12" et "D27". L'utilisation de grains grossiers semble toutefois être conseillée au vu des résultats sur les taillants "Titan" et "Mercury" et de l'état de connaissances du domaine.

Au final, le traitement de gradation des supports WC-Co par imbibition réactive permet une augmentation des performances à l'abrasion et à l'impact. L'augmentation de la résistance à l'abrasion semble être plus importante pour les taillants grains fins de diamant.

4.3 Conclusion sur les taillants PDC gradués

L'étude de l'élaboration de taillants PDC à supports gradués s'est focalisée à la fois sur l'effet du cycle HPHT et de la distribution de la taille des grains de diamant sur les gradients de dureté dans les supports WC-Co, mais également sur l'effet du gradient initial dans le support sur l'intégrité de la plaquette diamantée après HPHT.

L'étude des cycles HPHT a montré, conformément aux travaux de Sorlier, la génération d'un gradient de dureté dans les supports WC-Co initialement homogènes. L'apparition de ce gradient est due à l'infiltration de la phase liante du support dans la poudre de diamant afin d'assurer son frittage. L'amplitude du gradient est dépendante des paramètres, temps et température, utilisés lors du cycle HPHT. Par contre, la distribution de la taille des grains de diamant ne semble pas avoir d'effet majeur sur le gradient généré. Ce résultat est cohérent avec les teneurs en cobalt mesurées dans les plaquettes diamantées, qui sont d'environ 3% en masse quelle que soit la distribution de la taille des grains de diamant utilisée. Dans le cas d'un support initialement gradué, le procédé HPHT permet de conserver un gradient. Cependant, en fonction des paramètres utilisés, l'amplitude du gradient initial peut soit diminuer (utilisation d'un cycle "basse pression"), soit augmenter (utilisation d'un cycle "haute pression"). L'utilisation du cycle HPHT quel qu'il soit n'induit pas de modification de la taille moyenne des grains de WC dans le support. Ce cycle a cependant pour effet de faire disparaître les phases WCoB présentes dans les supports gradués par imbibition réactive ou revêtement réactif.

L'utilisation d'un support gradué par imbibition réactive peut entraîner l'augmentation du nombre de taillants PDC présentant des défauts d'intégrité à l'issue du procédé HPHT. En effet, l'introduction d'un support gradué, dont la teneur en phase liante est en moyenne plus importante que dans un support non gradué, peut entraîner des fissurations dans la plaquette diamantée. Ces fissurations sont provoquées par écart de coefficient de dilatation peu favorable. Ainsi, dans le cas de taillants PDC dont le support a été élaboré par imbibition réactive, le taux de rebut après HPHT peut être plus élevé selon les paramètres du cycle HPHT et la granulométrie de diamant utilisés. L'utilisation d'un support initial avec une teneur en phase liante moins importante, pourrait grandement limiter l'apparition de contraintes résiduelles de tension dans la plaquette diamantée. La teneur optimale en phase liante pourrait être approximée à l'aide de la simulation numérique. Ce point permettrait de fiabiliser le procédé HPHT pour l'élaboration de taillant PDC à supports gradués.

Les tests mécaniques sur bancs, à la fois à l'abrasion et à l'impact, ont permis de montrer l'intérêt des taillants à supports gradués. En effet, suite au procédé d'imbibition réactive sur le support, l'augmentation des performances à l'abrasion est de l'ordre de 50%. La résistance à l'impact est quant à elle améliorée d'environ 25%. L'augmentation de la résistance à l'abrasion est supposée être liée à la présence de bore dans le cobalt servant de catalyseur pour le frittage du diamant. L'autre résultat très important, est l'effet du cycle HPHT sur les caractéristiques mécaniques des taillants : une pression et une température de frittage plus importantes permettent d'améliorer grandement les caractéristiques mécaniques des taillants. Cependant, le protocole de l'essai d'impact devrait être modifié afin de prendre en compte d'éventuels micro-écaillages de la plaquette diamantée pendant l'essai qui peuvent avoir un effet non négligeable sur les résultats obtenus. Le nombre d'essais par type de taillant devra également être augmenté afin de confirmer les tendances observées.

Afin de mieux appréhender le mécanisme à l'origine de l'augmentation de la résistance à l'abrasion des taillants à supports gradués, il sera essentiel de déterminer le rôle exact de l'élément bore sur le frittage du diamant durant l'étape HPHT. Cette compréhension passera notamment par des analyses approfondies au MET et par spectroscopie Raman.

Bibliographie

- [Bellin et al., 2010a] Bellin, F., Dourfaye, A., King, W., and Thigpen, M. (2010a). The current state of pdc bit technology part 1 of 3 : Development and application of polycrystalline diamond compact bits have overcome complex challenges from the difficulty of reliably mounting PDC cutters in bit bodies to accelerated thermal wear. *World Oil*, 231(9) :41–46.
- [Bellin et al., 2010b] Bellin, F., Dourfaye, A., King, W., and Thigpen, M. (2010b). The current state of pdc bit technology part 2 of 3 : Leaching a thin layer at the working surface of a pdc cutter to remove the cobalt dramatically reduces diamond degradation due to frictional heat. *World Oil*, 231(10) :53–58.
- [Betteridge, 1980] Betteridge, W. (1980). The properties of metallic cobalt. *Progress in Materials Science*, 24 :51 – 142.
- [Colin, 1991] Colin, C. (1991). *Liaison céramique/métal à l'état solide par pressage uniaxial et par pressage isostatique*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Detournay and Drescher, 1992] Detournay, E. and Drescher, A. (1992). Plastic flow regimes for a tool cutting a cohesive-frictional material. In G.N. Pande, S. Pietruszczak, B., editor, *International Symposium on Numerical Models in Geomechanics*, pages 367–378.
- [Engqvist et al., 2002] Engqvist, H., Jacobson, S., and Axén, N. (2002). A model for the hardness of cemented carbides. *Wear*, 252 :384 – 393.
- [Fan et al., 2008] Fan, P., Eso, O., Fang, Z., and Sohn, H. (2008). Effect of WC particle size on Co distribution in liquid-phase-sintered functionally graded WC-Co composite. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26 :98–105.
- [Fan et al., 2007] Fan, P., Fang, Z., and Sohn, H. (2007). Mathematical modeling of liquid phase migration in solid-liquid mixtures : Application to the sintering of functionally graded WC-Co composites. *Acta Materialia*, 55(9) :3111 – 3119.
- [Favrot, 1995] Favrot, N. (1995). *Etude des différentes étapes de l'élaboration de structures graduelles en WC-Co : compactage à froid, frittage, homogénéisation*. PhD thesis, Ecole Nationale des Mines de Paris.
- [McHugh and Riedel, 1997] McHugh, P. and Riedel, H. (1997). A liquid phase sintering model : Application to Si_3N_4 and WC-Co. *Acta Materialia*, 45(7) :2995 – 3003.
- [Miess and Rai, 1996] Miess, D. and Rai, G. (1996). Fracture toughness and thermal resistance of polycrystalline diamond compacts. *Mater. Sci. Engineering A*, 209 :270–276.
- [Roebuck, 2006] Roebuck, B. (2006). Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24 :101 – 108.
- [Roebuck and Almond, 1988] Roebuck, B. and Almond, E. (1988). Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals. *International Materials Reviews*, 33 :90 – 112.
- [Skury et al., 2012] Skury, A., Bobrovichii, G., Monteiro, S., Azevedo, M., and Silva, A. (2012). Liquid phase migration during diamond powder sintering by infiltration method. *Materials Science Forum*, 727-728 :450 – 455.
- [Sorlier, 2009] Sorlier, E. (2009). *Développement d'un procédé de graduation des carbures cimentés WC-Co basé sur l'imbibition, amélioration de la durée de vie des taillants de forage*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Uehara and Yamaya, 1990] Uehara, K. and Yamaya, S. (1990). High pressure sintering of diamond by cobalt infiltration. *Science and Technology of New Diamond*, pages 203–209.
- [Yahiaoui, 2013] Yahiaoui, M. (2013). *Comportement tribologique de diamants polycristallins et de carbures cimentés WC-Co avec traitements de graduation : Application aux inserts et taillants d'outils pour le forage de formations rocheuses fortement abrasives*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux menés dans cette thèse s'inscrivent dans la suite du développement des procédés d'imbibition réactive et de revêtement réactif initié dans la thèse de Sorlier. A la demande du partenaire industriel, Varel Europe, les matériaux étudiés, carbures cémentés et diamants, sont ceux utilisés actuellement par Varel. Les tous premiers travaux de cette thèse ont consisté en la transposition des travaux de Sorlier à ces matériaux.

Les paramètres du procédé ont été sélectionnés de façon à être compatibles avec les contraintes imposées par les fours industriels de Varel. Ainsi, les traitements de gradation par imbibition à plus basse température (proche de l'eutectique) isotherme, plutôt qu'anisotherme, permettant un meilleur contrôle du temps passé à l'état liquide se prêtent davantage aux contraintes industrielles, notamment à l'emploi de rampes de chauffe et de refroidissement plus lentes.

L'étude de la cinétique de migration du liant par imbibition a été effectuée pour une nuance de carbure cémenté choisie, parmi celle proposé par Varel, pour sa plus faible teneur en cobalt et sa plus faible taille de grain de WC. La migration du liant est bien plus rapide que celle rapportée par les autres auteurs pour des nuances comparables. Cette différence a pu être mise en évidence par l'emploi de temps isothermes passés à l'état liquide permettant l'emploi de temps bien plus courts que lors de traitements anisothermes.

L'étude sur la cinétique de migration du liquide a permis de mettre en évidence un changement de régime dans la vitesse de migration associé à un changement de mécanisme. Dans un premier temps, une gradation dans le volume de l'insert WC-Co est régie par un mécanisme de reconstruction du squelette de WC. Puis dans un second temps, une homogénéisation de la distribution de la phase liante s'opère dans l'insert s'accompagnant d'une modification de la taille ou de la forme des grains de WC pour des temps passés à l'état liquide suffisamment long. Le passage d'un mécanisme à l'autre semble être lié à la quantité de matériau d'apport ainsi qu'à la nuance du carbure cémenté à graduer. Il serait alors nécessaire de mener des études cinétiques avec les mêmes paramètres pour des nuances de WC-Co différentes. Il serait notamment très intéressant de ne faire varier qu'un paramètre à la fois, soit la taille des grains de WC, soit la teneur en phase liante. Afin d'évaluer ces vitesses de migration pour des échantillons dans lesquels l'imbibition est plus rapide, il conviendra de recourir à des échantillons ayant une longueur supérieure à 25mm (cas de cette étude) et de préférence cylindrique.

La cinétique du traitement de gradation par revêtement réactif a montré une forte dépendance au libre parcours moyen de la nuance traitée, la profondeur de réaction augmentant avec le libre parcours moyen. Les phases WCoB formées lors de ce traitement ne sont pas stables chimiquement à haute température, et peuvent être dissoutes par la phase liquide riche en cobalt comme montré lors du traitement HPHT pour la fabrication de taillants PDC aux supports gradués. Les études cinétiques sur les inserts WC-Co ont également indiqué une diminution de la dureté en surface du carbure cémenté lorsque la source de bore, déposé en surface, est épuisée. Ainsi, les phases dures formées en surface semblent diminuées, une fois la source de bore épuisée, afin de permettre la diffusion du bore dans le carbure cémenté de se poursuivre plus profondément. Ce résultat pourrait être aisément vérifié par la remise à l'état liquide de la phase liante d'un carbure gradué par revêtement réactif durant des temps plus ou moins longs.

Le principal inconvénient du procédé de gradation par revêtement réactif est le mode de dépose du BN par spray. En effet, ce dernier se révèle peu adapté au traitement d'un matériau WC-Co non fritté et la quantité de bore déposée est difficile à contrôler que le carbure cimenté soit dense ou non. Des méthodes plus industrielles devront alors être développées.

Afin de limiter le coût du procédé de gradation, des traitements d'imbibition réactive ont été menés sur des crus de WC-Co. Les résultats obtenus ont démontré la faisabilité du procédé. L'utilisation d'une nuance de carbure cimenté bien adaptée au procédé ainsi que l'emploi de HIP (Hot Isostatic Pressing) seront les prochaines étapes pour la fabrication d'inserts gradués à partir de crus.

L'optimisation du procédé HPHT, pour la fabrication de taillant PDC à supports gradués, a permis de mettre en exergue les problèmes de contraintes résiduelles rencontrés dans les assemblages de matériaux dissemblables. En effet, les traitements de gradation par imbibition et imbibition réactive des supports WC-Co entraînent une augmentation de leur teneur moyenne en phase liante. Cette plus forte teneur en cobalt ayant un impact direct sur le coefficient de dilatation thermique du support, elle entraîne une modification de la distribution des contraintes résiduelles dans la plaquette diamantée après HPHT, et peut ainsi provoquer sa fissuration. Durant cette thèse, la piste suivie pour surmonter ce problème a été de modifier le cycle HPHT. Cependant, elle n'est pas la seule à présenter un intérêt. La première alternative serait d'utiliser un support de départ moins riche en phase liante, ceci permettrait de compenser l'enrichissement en Co induit par les procédés d'imbibition ou d'imbibition réactive. La seconde voie serait l'utilisation d'un support multicouche à la place du support gradué. Ces supports multicouches présenteraient plusieurs intérêts, à savoir :

- un coût de production probablement moindre,
- une optimisation plus simple par modélisation numérique des nuances du multicouche, de leur épaisseur et du cycle HPHT afin de minimiser au mieux les contraintes résiduelles de traction dans la plaquette diamantée,
- une modification aisée des nuances des différentes couches.

Enfin, la dernière piste consisterait en la modification des géométries d'interface entre le support WC-Co et la plaquette diamantée.

Les essais mécaniques ont permis de démontrer les gains de performance apportés par les différents procédés de gradation, à la fois vis-à-vis de la résistance à l'usure abrasive et de la tenue à l'impact. Ces gains ont été observés à la fois sur les inserts tricône constitués seulement de WC-Co et sur les taillants PDC constitués d'un support en WC-Co et d'une plaquette diamantée.

Dans le cas des inserts tricône, les inserts montrent une résistance accrue à l'abrasion et à l'impact. Les tests de résistance à l'abrasion ont été effectués sur de l'alumine à sec avec la formation d'un troisième corps composé de phase liante, de WC et d'alumine. Ces conditions sont éloignées des conditions réelles de forage pour lesquelles le troisième corps formé à l'interface roche/insert est certainement différent de celui observé. La résistance à l'impact est tout aussi difficile à évaluer, car le protocole expérimental s'éloigne très fortement de la réalité, à la fois par la fréquence et l'énergie des impacts et par le matériau impacté. Dans nos essais, l'usure abrasive de l'insert et la déformation de la cible pendant l'impact sont négligées. Les ruptures des inserts gradués comme non gradués sont induites par des concentrations de contrainte au bord du méplat formé à la pointe de l'insert. La caractéristique du matériau WC-Co testé est alors plus proche de la limite élastique en compression que de la ténacité. L'insert le plus résistant lors de ces essais est celui présentant la plus faible ténacité. Pour les futurs travaux, un essai d'impact plus réaliste devra être envisagé. Cet essai devra ensuite être comparé aux essais sur chantier. Actuellement, des applications sur marteaux sont envisagées afin de tester le comportement de ces matériaux en conditions réelles.

Les contraintes résiduelles en surface de l'insert sont primordiales pour la tenue à l'impact. Elles doivent être de compression à la fois dans les deux phases du matériau et sur une profondeur relativement importante. Ainsi les autres travaux envisagés sur les inserts concernent l'optimisation de la mise en compression de la surface de l'insert tout en réduisant les défauts observés durant le procédé HET.

Dans le cas des essais unitaires sur les taillants PDC avec support gradués, un gain important de durée de vie en abrasion de la plaquette diamantée après imbibition réactive a été observé. Ce gain a été attribué à un effet du bore sur la plaquette diamantée. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène :

- une modification de l'état des contraintes résiduelles dans la plaquette diamantée,
- une modification de la structure superficielle des grains de diamant par l'insertion de bore,
- la formation de borures aux dépens du cobalt résiduel de la plaquette diamantée.

Une étude plus approfondie de la structure cristallographique du diamant sera nécessaire afin de déterminer le rôle exact du bore sur la tenue mécanique et la résistance à l'abrasion de la plaquette diamantée. De même, des cartographies de contraintes résiduelles des plaquettes diamantées seront utiles afin de comprendre les effets des traitements de gradation des supports sur ces dernières. Elles permettraient une meilleure compréhension des résultats d'abrasion et de résistance à l'impact. Ces mesures de contraintes résiduelles seront confrontées à celles obtenues par simulation numérique à la suite de l'infiltration et du refroidissement du procédé HPHT.

Concernant les essais d'impact, deux problèmes ont été soulevés à savoir : une quantité insuffisante de taillants testés pour assurer une bonne répétabilité, et une fréquence d'impact trop peu élevée pour être complètement représentative du chantier. Une modification de l'essai est envisagée afin de permettre une augmentation de la fréquence d'impact à 50Hz contre 2Hz actuellement. Une autre solution pour évaluer la résistance à l'impact des taillants a été envisagée. Elle consiste à ajouter des chocs au test actuel d'usure abrasive à l'aide d'un porte échantillon souple. Cette solution semble proche des sollicitations observées sur le chantier et le premier test s'est révélé encourageant avec un gain d'environ 30% pour un taillant à support gradué avec une plaquette diamantée de type D27. Elle sera développée dans des projets ultérieurs.

Afin de valider les résultats obtenus sur banc, des essais sur chantier ont été entrepris. A ce jour, trois outils avec des PDC gradués et non gradués ont été testés dans des conditions réelles de forage. Ces tests se sont montrés concluants, avec un suivi des taillants, mais non discriminants, les usures observées étant trop faibles (**Figure 4.75**).



FIGURE 4.75 – Photographie d'outil après essai chantier, les taillants gradués sont désignés par une marque noire

De nouveaux tests devront être effectués dans des conditions de forage plus sévères afin de pouvoir d'une part établir un classement comparatif des taillants gradués avec des taillants standards (non gradués) et d'autre part des corrélations avec les tests sur banc.

Enfin, de nouveaux taillants gradués à partir de supports en WC-Co d'une nuance plus adaptée au procédé d'imbibition réactive, c'est-à-dire avec une teneur en Co plus faible, devront être élaborés.

Chapitre 5

Annexe

Sommaire

5.1	Extraction du Tungstène	315
5.2	Gradients dans les supports PDC	317
5.3	Méthode géométrique	318
5.4	Calcul de la quantité de Co ayant migrée dans la plaquette diamantée	321
5.5	Carbures	322
5.5.1	Carbure de Bore	322
5.5.1.1	Aspect cristallographique	322
5.5.1.2	Propriétés mécaniques	325
5.5.2	Carbure de Silicium	326
5.5.2.0.1	Aspect cristallographique	328
5.5.2.0.2	Propriétés physiques	330
5.6	Autres procédés de frittages	332
5.6.1	Frittage micro-onde	332
5.6.2	Frittage SPS	332
5.6.3	Fabrication directe	334
5.7	Borures et Nitrures	336
5.7.1	Borures	336
5.7.1.1	Liaisons chimiques des borures	336
5.7.1.2	La structure cristalline des borures	336
5.7.1.3	La structure AlB_2	337
5.7.2	Nitrures	338
5.7.3	Nitride de bore cubique	338
5.8	Milieux poreux	340
5.8.1	Caractérisation d'un milieu à porosité ouverte	340
5.8.1.1	Description géométrique	340
5.8.2	Ecoulement dans les milieux poreux saturés	340
5.8.2.1	Loi de Darcy	340
5.8.3	Modèle de perméabilité	341
5.8.3.1	Modèle des capillaires tortueux	341
5.8.3.2	Modèle de Carman-Kozeny	343
5.8.4	Cinétique d'infiltration ou d'écoulement à travers un milieu poreux saturé	344
5.8.4.1	Cas d'un capillaire cylindrique droit de diamètre d_c	344
5.8.4.2	Cas d'un ensemble de capillaires cylindriques et tortueux de diamètre d_c et de tortuosité τ	345

5.8.4.3	Cas d'un empilement de n sphères isodimensionnelles de diamètre d_s et de surface spécifique $S_{vs} = \frac{6}{d_s} = \frac{S_{vg}}{1 - \epsilon}$	345
5.9	Cinétique d'imbibition de l'insert P8	347
5.10	Essais d'impact pour inserts tricônes	348
5.11	Essais d'usure	349
5.12	Faciès usures	350
5.13	Essais de chocs	351
5.14	Mesures de contraintes résiduelles	353
	Bibliographie	358

5.1 Extraction du Tungstène

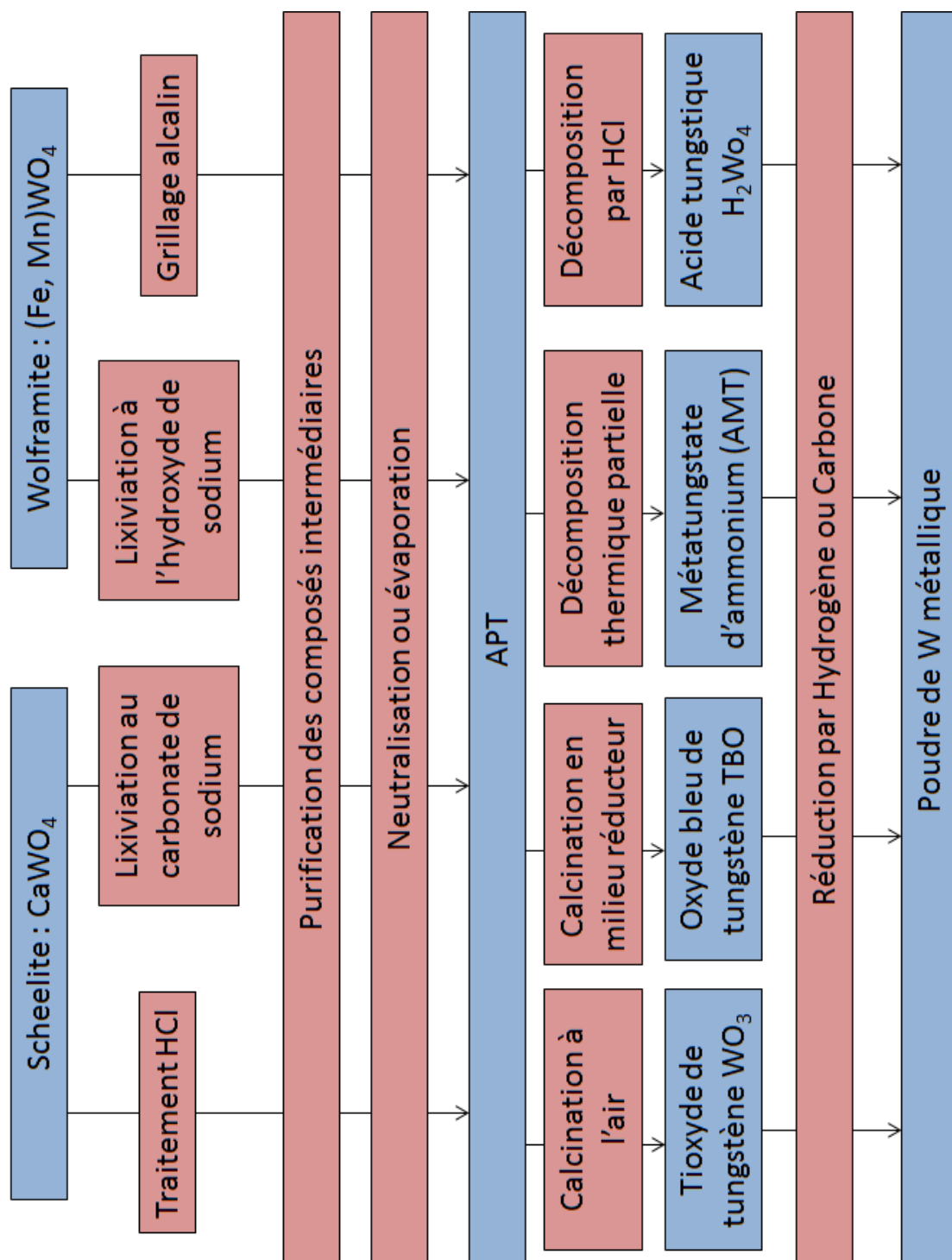


FIGURE 5.1 – Synoptique de l'extraction du tungstène à partir de minerais

5.2 Gradients dans les supports PDC

	Support brut avant HPHT		Titan1 (après HPHT)		Support gradué avant HPHT		TitanG1 (après HPHT)	
	r=0mm	r=6,5mm	r=0mm	r=6,5mm	r=0mm	r=6,5mm	r=0mm	r=6,5mm
HV_{max}	1255	1275	1395	1440	1350	1330	1285	1410
HV_{min}	1200	1210	1295	1320	1125	1200	1210	1305
HV_{moy}	1225	1245	1370	1355	1200	1270	1235	1340
ΔHV	60	65	100	120	225	135	80	110
Co_{min}	13,5	13,2	10,9	10,3	11,6	11,9	12,8	10,7
Co_{max}	14,9	14,7	12,7	12,2	17,1	14,9	14,7	12,5
Co_{moy}	14,3	13,8	11,3	11,5	14,9	13,2	14	11,8
ΔCo	1,4	1,5	1,8	1,9	5,4	3	1,8	1,8

TABLE 5.1 – Récapitulatif de l'effet du procédé d'imbibition réactive et du traitement HPHT1 sur le gradient de dureté et de Co sur la hauteur du support PDC à r=0mm (axe de symétrie) et à r=6,5mm (bord libre) pour un support de type PDC13 et pour une granulométrie de diamant de type titan. Les valeurs de teneur en Co estimées à partir des résultats de dureté

	Titan2		TitanG2		D12-2		D12G2	
	r=0mm	r=6,5mm	r=0mm	r=6,5mm	r=0mm	r=6,5mm	r=0mm	r=6,5mm
HV_{max}	1430	1485	1390	1375	1455	1540	1430	1455
HV_{min}	1325	1295	1130	1235	1265	1300	1105	1190
HV_{moy}	1360	1360	1220	1300	1345	1390	1210	1310
ΔHV	105	190	260	140	190	240	325	265
Co_{min}	10,4	9,8	10,9	11,2	10,1	9,4	10,4	10,1
Co_{max}	12	12,7	16,9	14	13,3	12,6	17,6	15,2
Co_{moy}	11,4	11,4	14,3	12,6	11,7	11	14,6	12,4
ΔCo	1,6	2,8	5,9	2,8	3,2	3,2	7,2	5

TABLE 5.2 – Récapitulatif de l'effet du traitement HPHT2 sur le gradient de dureté et de Co sur la hauteur du support PDC à r=0mm (axe de symétrie) et à r=6,5mm (bord libre) pour un support de type PDC13 et pour une granulométrie de diamant de type titan et D12. Les valeurs de teneur en Co estimées à partir des résultats de dureté

	Mercury1			MercuryG1			Mercury2			MercuryG2		
	r=0	r=6,5	r=z	r=0	r=6,5	r=z	r=0	r=6,5	r=z	r=0	r=6,5	r=z
HV_{max}	1460	1395	1400	1360	1430	1425	1425	1460	1490	1345	1465	1490
HV_{min}	1285	1290	1290	1200	1295	1210	1270	1270	1270	1165	1260	1165
HV_{moy}	1350	1335	1350	1245	1325	1270	1345	1335	1360	1220	1310	1250
ΔHV	175	100	110	155	135	215	155	190	220	175	210	325
Co_{min}	10,1	10,9	10,8	11,5	10,4	10,5	10,5	10,1	9,8	11,7	10	9,8
Co_{max}	12,9	12,8	12,8	14,8	12,7	14,6	13,2	13,2	13,2	15,8	13,5	15,8
Co_{moy}	11,7	11,9	11,6	13,7	12	13,2	11,7	11,9	11,4	14,3	12,4	13,7
ΔCo	2,8	1,8	2	3,4	2,2	4,1	2,7	3,1	3,4	4,1	3,5	6,1

TABLE 5.3 – Récapitulatif de l'effet du traitements HPHT sur le gradient de dureté et de Co sur la hauteur du support PDC à r=0mm (axe de symétrie) et à r=6,5mm (bord libre) pour un support de type PDC13 et pour une granulométrie de diamant de type mercury. Les valeurs de teneur en Co estimées à partir des résultats de dureté

	Mercury2+		MercuryG2+		D27 2+		D27G2+		D12G2+	
	r=0	r=6,5	r=0	r=6,5	r=0	r=6,5	r=0	r=6,5	r=0	r=6,5
HV_{max}	1440	1410	1370	1435	1410	1385	1340	1400	1300	1455
HV_{min}	1330	1315	1210	1270	1285	1285	1140	1230	1140	1290
HV_{moy}	1370	1365	1275	1325	1340	1330	1210	1300	1190	1335
ΔHV	110	95	155	165	100	125	200	170	160	160
Co_{min}	11	10,7	11,8	10,8	10,3	10,7	11,3	10,4	12,6	10,2
Co_{max}	12	12,3	14,6	13,2	12,9	12,8	16,6	14,1	16,6	12,7
Co_{moy}	11,3	11,3	13,1	12,1	11,8	12	14,7	12,5	15,2	11,9
ΔCo	1,7	1,6	3,3	2,9	1,8	2,2	4,8	3,3	4,1	2,6

TABLE 5.4 – Récapitulatif de l'effet du traitements HPHT sur le gradient de dureté et de Co sur la hauteur du support PDC à r=0mm (axe de symétrie) et à r=6,5mm (bord libre) pour un support de type PDC13 et pour une granulométrie de diamant de type mercury, D27 et D12 pour un cycle HPHT2+. Les valeurs de teneur en Co estimées à partir des résultats de dureté

5.3 Méthode géométrique

Le raisonnement et les calculs sur laquelle est basée la méthode géométrique dont l'objectif est de déterminer la quantité de matériau d'apport et de Co ayant migré dans l'échantillon après imbibition à partir de la mesure des dimensions de l'échantillon final sont présentés ci-dessous. On en déduira la fraction massique de Co supposée homogène par tranche dans l'échantillon après imbibition au droit du gonflement diamétral supposé identique au gonflement axial. Le procédé d'imbibition et les variables le caractérisant sont résumés sur le schéma ci-dessous.

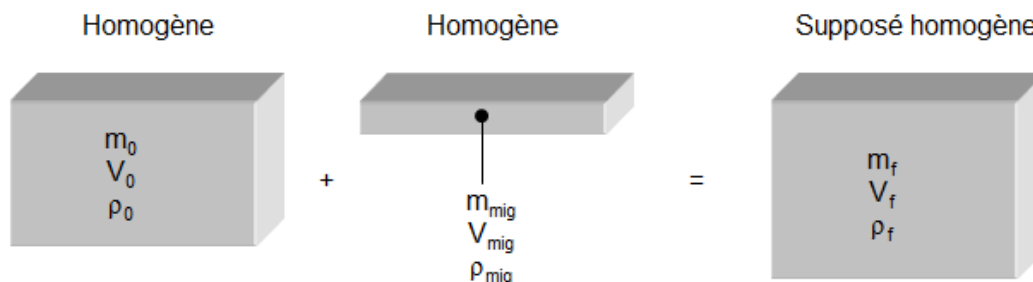


FIGURE 5.2 – Schéma du procédé et des variables associées

Les masses volumiques de l'échantillon supposées homogènes avant comme après imbibition s'écrivent selon les expressions suivantes, dans lesquelles X_{Co}^0 et X_{Co}^f réfèrent à la fraction massique de Co pur avant et après imbibition, ρ_{Co} et ρ_{WC} représentent la masse volumique de la phase Co (assimilée à la phase liante) et de la phase WC, qui valent respectivement 8,9 et 15,6 $g.cm^{-3}$:

$$\rho_0 = \frac{\rho_{Co} \cdot \rho_{WC}}{X_{Co}^0 \cdot \rho_{WC} + (1 - X_{Co}^0) \cdot \rho_{Co}} \quad (5.1)$$

$$\rho_f = \frac{\rho_{Co} \cdot \rho_{WC}}{X_{Co}^f \cdot \rho_{WC} + (1 - X_{Co}^f) \cdot \rho_{Co}} \quad (5.2)$$

Où

$$X_{Co}^0 = \frac{m_{Co}^0}{m_0} \quad (5.3)$$

et

$$X_{Co}^f = \frac{m_{Co}^f}{m_f} \quad (5.4)$$

Expression de la variation de volume de l'échantillon $\Delta V/V_0$

$$\frac{V_f}{V_0} = \frac{V_0 + V_{mig}}{V_0} = \frac{\frac{m_0}{\rho_0} + \frac{(m_f - m_0)}{\rho_{mig}}}{\frac{m_0}{\rho_0}} = \frac{\rho_0}{m_0} \left(\frac{m_0}{\rho_0} + \frac{m_f}{\rho_{mig}} - \frac{m_0}{\rho_{mig}} \right) = 1 + \frac{\rho_0 \cdot m_{mig}}{\rho_{mig} \cdot m_0} \quad (5.5)$$

Si on pose $X_{mig} = \frac{m_{mig}}{m_0}$, l'expression devient :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\rho_0}{\rho_{mig}} X_{mig} \quad (5.6)$$

où ρ_{mig} représente la masse volumique du matériau migrant ou encore dit matériau d'apport qui va migrer dans l'échantillon après qu'il soit passé à l'état liquide. Dans le cas où le matériau d'apport est du Co65, on a $\rho_{mig} = \rho_{Co65} = 10,4745 \text{ g.cm}^{-3}$.

Expression du gonflement diamétral $\Delta\Phi/\Delta\Phi_0$: dans le cas où l'échantillon est un cylindre, et en supposant que l'expansion volumique liée à l'imbibition est isotrope, la variation de volume de l'échantillon est directement liée à la variation de son diamètre Φ :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (5.7)$$

En combinant les équations 5.6 et 5.7, on peut en déduire la fraction massique de matériau d'apport qui a migré dans l'échantillon initial X_{mig} e fonction du gonflement diamétral $\Delta\Phi/\Delta\Phi_0$:

$$X_{mig} = 3 \cdot \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \cdot \frac{\rho_{mig}}{\rho_0} \quad (5.8)$$

Il s'agit d'une droite en fonction du gonflement diamétral et est dépendante de ρ_0 et de ρ_{mig} .

Expression de la masse volumique ρ_f de l'échantillon après imbibition : en supposant que la masse volumique est homogène dans l'échantillon final, celle-ci s'écrit :

$$\rho_f = \frac{\rho_0 V_0 + \rho_{mig} V_{mig}}{V_f} = \frac{\rho_0 V_0 + \rho_{mig} (V_f - V_0)}{V_f} \quad (5.9)$$

Soit :

$$\rho_f = \frac{V_f}{V_0} (\rho_0 - \rho_{mig}) + \rho_{mig} \quad (5.10)$$

avec

$$\frac{V_f}{V_0} = 1 + \frac{\rho_0}{\rho_{mig}} \cdot X_{mig} = 1 + 3 \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \quad (5.11)$$

Expression de la fraction massique de Co de l'échantillon après imbibition X_{Co}^f : De même que précédemment, en supposant la fraction massique de Co homogène dans l'échantillon final, celle-ci s'exprime suivant l'expression ci-dessous. En égalant les deux expressions de la masse volumique de l'échantillon traité, définies à l'étape précédente et en introduction, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{Co} \cdot \rho_{WC}}{X_{Co}^f \cdot \rho_{WC} + (1 - X_{Co}^f) \cdot \rho_{Co}} &= \frac{V_0}{V_{mig}} (\rho_0 - \rho_{mig}) + \rho_{mig} \quad (5.12) \\ \Leftrightarrow X_{Co}^f \cdot (\rho_{WC} - \rho_{Co}) + \rho_{Co} &= \frac{\rho_{WC} \cdot \rho_{Co}}{\frac{V_0}{V_f} (\rho_0 - \rho_{mig}) + \rho_{mig}} \\ \Leftrightarrow X_{Co}^f &= \frac{\rho_{WC} \cdot \rho_{Co}}{\rho_{WC} - \rho_{Co}} \cdot \frac{1}{\frac{V_0}{V_f} (\rho_0 - \rho_{mig}) + \rho_{mig}} - \frac{\rho_{Co}}{(\rho_{WC} - \rho_{Co})} \\ \Leftrightarrow X_{Co}^f &= \frac{\rho_{Co}}{\rho_{WC} - \rho_{Co}} \cdot \left[\frac{\rho_{WC}}{\frac{V_0}{V_f} (\rho_0 - \rho_{mig}) + \rho_{mig}} - 1 \right] \end{aligned}$$

La relation X_{Co}^f a été explicitée en fonction du gonflement diamétral et est dépendante de ρ_0 et de ρ_{mig} . Il ne s'agit pas d'une droite mais d'une fonction croissante avec $\Delta\Phi/\Phi_0$ et s'égale à X_{Co}^0 pour $\Delta\Phi/\Phi_0 = 0$.

Ainsi, la fraction massique de Co dans l'échantillon final X_{Co}^f s'exprime en fonction des masses volumiques des phases Co et WC, de la masse volumique du matériau migrant (c'est-à-dire de celle du Co65 dans le cas de l'étude), de la masse volumique de l'échantillon brut avant traitement, qui se calcule selon l'expression citée dans l'introduction, et de la variation de volume, obtenue par la mesure des dimensions de la pièce traitée. Ceci étant, la fraction massique de Co qui a migré dans l'échantillon final X_{Co}^{mig} se calcule par la relation suivante :

$$X_{Co}^{mig} = X_{Co}^f - \frac{X_{Co}^0}{1 + X_{mig}} \quad (5.13)$$

5.4 Calcul de la quantité de Co ayant migrée dans la plaquette diamantée

Calcul de la fraction volumique de Co dans le support :

$$fV_{Co\text{support}} = \frac{X_{Co}\rho_{WC}}{X_{Co}\rho_{WC} + (1 - X_{Co})\rho_{Co}} \quad (5.14)$$

Calcul de la fraction volumique de Co dans la plaquette diamantée :

$$fV_{CoPDC} = \frac{X_{Co}\rho_D}{X_{Co}\rho_D + (1 - X_{Co})\rho_{Co}} \quad (5.15)$$

Calcul du volume de Co dans le support :

$$QV_{Co\text{support}} = fV_{Co\text{support}} \times V_{\text{support}} \quad (5.16)$$

Calcul du volume de Co dans la plaquette diamantée :

$$QV_{CoPDC} = fV_{CoPDC} \times V_{PDC} \quad (5.17)$$

Le volume final de Co présent dans le support après HPHT peut alors s'exprimer :

$$QV_{Co\text{support}_f} = QV_{Co\text{support}_i} - QV_{CoPDC_f} \quad (5.18)$$

La fraction volumique finale de Co dans le s'exprime alors :

$$fV_{Co\text{support}_f} = \frac{QV_{Co\text{support}_f}}{V_{\text{support}}} \quad (5.19)$$

La fraction massique finale de Co dans le s'exprime alors :

$$X_{Co\text{support}_f} = \frac{fV_{Co\text{support}_f}\rho_{Co}}{\rho_{WC} - (\rho_{WC} - \rho_{Co})fV_{Co\text{support}_f}} \quad (5.20)$$

5.5 Carbures

5.5.1 Carbure de Bore

5.5.1.1 Aspect cristallographique

Considéré jusque dans les années 70 comme le corps le plus dur après le diamant, le carbure de bore (B_4C) est obtenu par réduction de l'anhydride borique par le carbone [Douzet, 1990]. Le carbure de bore est caractérisé par des propriétés uniques qui le rendent très intéressant pour de nombreuses applications. Sa grande stabilité thermique et son point de fusion élevé lui permettent d'être utilisé comme réfractaire. Sa grande résistance à l'abrasion lui permet de rentrer dans la composition de revêtements pour des pièces d'usure. Sa faible densité, $2,52g.cm^{-3}$, et sa très forte dureté, aux alentours de 14 sur l'échelle de Mohs prolongée (**Figure 1.3**) équivalente à une dureté Vickers comprise entre 63 et 79 GPa [Brevet EP 2 139 811 B1], font que ce matériau est très prisé pour des applications balistiques.

Le carbure de bore B_4C est une solution solide à large domaine de stœchiométrie qui cristallise dans le groupe d'espace trigonal-rhomboédrique $R\bar{3}m$. La structure peut être décrite comme une maille primitive cubique allongée dans la direction de l'espace diagonal avec un icosaèdre presque régulier, constitué de 12 atomes, à chaque sommet. Une chaîne linéaire de 3 atomes lie les icosaèdres le long de l'axe rhomboédrique [111]. Cette structure peut également être décrite en terme de mailles hexagonales basées sur une cellule unitaire non primitive. Dans ce cas, l'axe [0001] de la maille hexagonale correspond à la direction rhomboédrique [111] (**Figure 5.3**).

Dans le carbure de bore, l'icosaèdre est essentiellement constitué de deux pyramides pentagonales liées ensemble. De ce fait, deux types de sites chimiquement différents, polaire et équatorial, sont possibles au sein d'un même icosaèdre. Les sites polaires correspondent aux atomes qui lient les icosaèdres ensemble. Les atomes polaires au sein de la cellule sont également les trois atomes de chacun des deux plans opposés dans la structure cristalline. Les sites équatoriaux sont ceux auxquels les chaînes de 3 atomes sont liés (**Figure 5.3**).

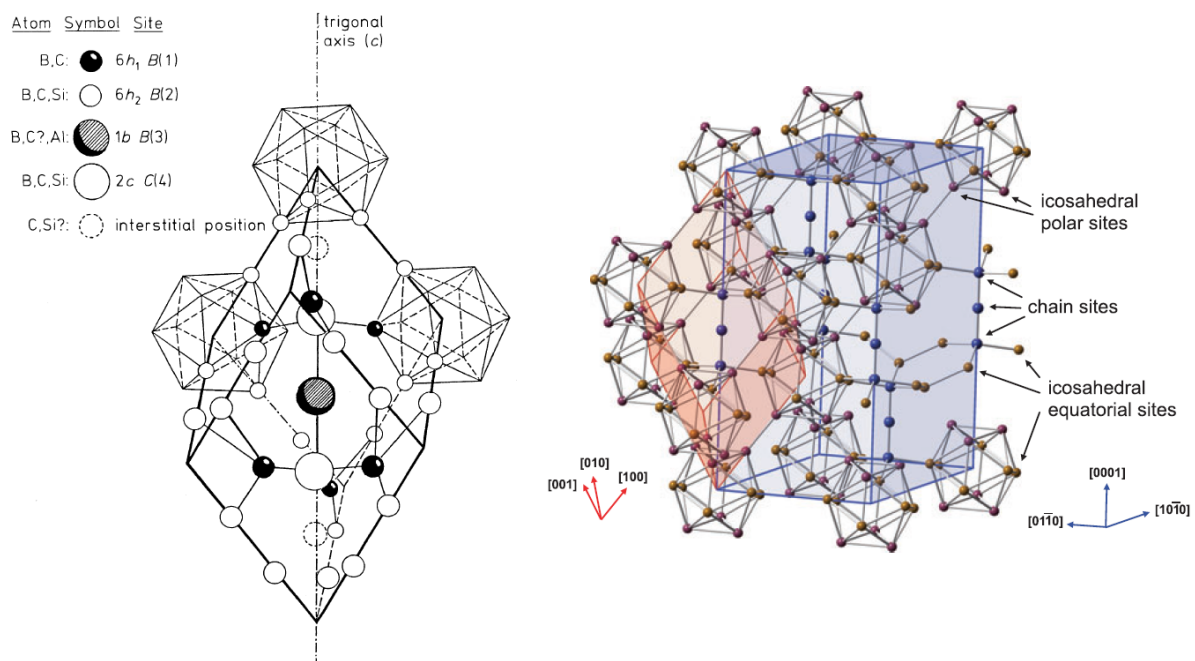


FIGURE 5.3 – Structure cristalline du carbure de bore, selon [Telle, 2006] à gauche, et [Domnich et al., 2011] à droite

La cellule unitaire contient donc 12 sites icosaédriques et 3 sites sur la chaîne linéaire. Deux stœchiométries ont été proposées comme candidats pour la phase de carbure de bore la plus stable en fonction du domaine d'homogénéité, qui peut s'étendre de 8 à 20 at.% de C [Thevenot, 1990], [Schwetz and Karduck, 1991], [Gosset and Colin, 1991], [Kisly et al., 1988] voire 24 at.% [Konovalikhin and Ponomarev, 2009].

La première stœchiométrie est le composé riche en carbone B_4C (ou $B_{12}C_3$), avec la configuration $(B_{12})CCC$ où B_{12} représente l'icosaèdre et CCC la chaîne linéaire à 3 atomes. Dans ce cas, les atomes de B sont attribués aux positions icosaédriques et les atomes de carbone sont considérés comme situés sur la chaîne linéaire.

Le second composé, le plus stable, est le $B_{13}C_2$ (ou $B_{6.5}C$) ayant la forme $(B_{12})CBC$ pour laquelle l'atome de carbone au centre de la chaîne CCC de la première configuration est remplacé par un atome de bore.

Des informations sur la symétrie du cristal de carbure de bore sont facilement accessibles à partir de mesures de diffraction. Cependant, il est difficile de statuer sur l'emplacement précis des atomes de bore et de carbone dans les sites. En effet, il est très difficile de distinguer les atomes de bore et de carbone avec la plupart des méthodes de caractérisation connues à ce jour. En effet, les sections efficaces de diffusion électronique et atomique du bore et du carbone sont très proches.

L'icosaèdre a 2 positions topologiques différentes. Le premier site icosaédrique $B1$ (ou $6h_1$) forme un réseau plan de 3 atomes perpendiculaires à la chaîne linéaire autour des atomes extérieurs. Cette position intervient 6 fois dans la cellule unitaire. Le second site icosaédrique $B2$ (ou $6h_2$) est situé au milieu des arêtes de la cellule unitaire rhomboédrique et compte 6 atomes. Le site centrosymétrique $B3$ (ou $1b$) dans la chaîne linéaire est considéré comme occupé préférentiellement par les atomes les plus gros comme Al et Si qui rentrent en solution solide dans le carbure de bore [Telle, 2006].

Concernant la chaîne linéaire de 3 atomes, la majorité des auteurs s'accorde pour dire qu'elle est du type C-B-C et ne change pas avec la teneur de carbone. Ceci correspond à la stœchiométrie du composé le plus stable, à savoir $B_{13}C_2$ [Telle, 2006]. Pour la série de solutions solides binaires, la question est de savoir si la chaîne linéaire est formée par la succession d'atome C-C-C, C-B-C ou C-C-B en fonction du domaine d'homogénéité et comment s'expliquent ces variations de stœchiométrie. La majorité des auteurs est d'accord pour dire que la chaîne linéaire de 3 atomes est du type C-B-C et ne change pas avec la teneur en carbone, correspondant à la stœchiométrie du composé le plus stable, $B_{13}C_2$. La chaîne linéaire contient une enveloppe fermée de dix électrons de valence qui est obtenue par un transfert de charge de l'icosaèdre B_{12} auquel est attribué 38 électrons de valence. La différence de charge électronique entre B et C dans la chaîne induit une force de liaison électrostatique encore plus forte mais les différences énergétiques estimées par calcul de densité d'état électronique (DOS) sont très faibles. Comme il y a un déficit d'un électron dans un icosaèdre, un C supplémentaire remplace préférentiellement un B dans un des sites icosaédriques comme donneur d'électrons. Le site $B2$ est considéré comme la position la plus favorable pour un tel remplacement. Ainsi, le composé correspondant peut s'écrire $(B_{11}C)^-(CBC)^+$.

Au delà de 20 at.% de carbone, un mélange d'une phase stable de carbure de bore et de carbone est généralement observé. Ce mélange de 2 phases présente un eutectique à 2350 °C pour 30 at.% de C [Ekbohm and Amundin, 1981]. Beauvy propose quant à lui une température plus basse 2240 °C [Beauvy, 1983] (**Figure 5.4**). Dans le cas où la teneur en carbone est inférieure à 8 at.%, il est considéré la présence d'un domaine constitué d'une solution solide de carbure de bore stable avec du bore élémentaire [Domnich et al., 2011].

Les paramètres cristallins de la maille rhomboédrique pour un B_4C sont $a = 5.16\text{\AA}$ et $\alpha = 65.7^\circ$, ce qui correspond pour une maille hexagonale à des valeurs de $a_0 = 5.60\text{\AA}$, $c_0 = 12.07\text{\AA}$ et un rapport $c_0/a_0 = 2.155$. A cause de la différence de rayon atomique entre le bore et le carbone, le carbure de bore riche en B a des mailles légèrement dilatées, Aselage et al. ont établi une corrélation entre les paramètres de maille et la teneur en carbone [Aselage and Tissot, 1992] (**Figure 5.5a**). Il a été alors observé une diminution du paramètre de maille c pour une teneur en C supérieure à 13 at.%.

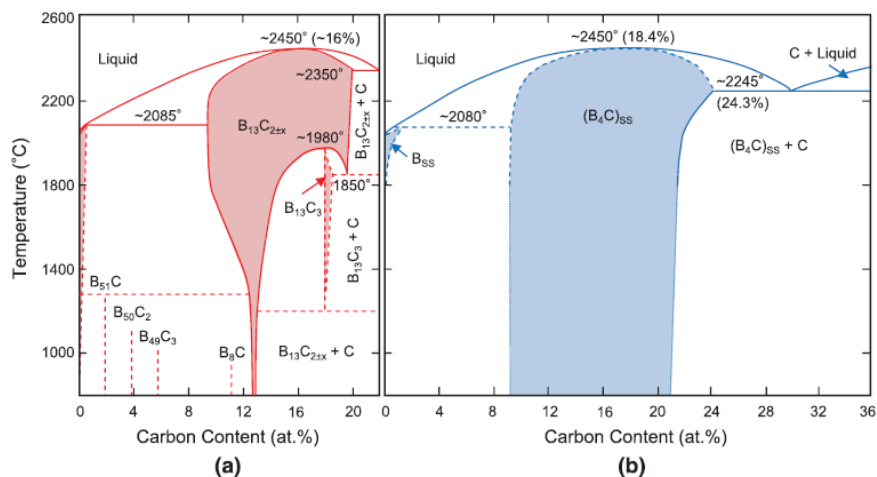


FIGURE 5.4 – Diagramme de phase du carbure de bore d'après : (a) Ekbom et Amundin décrivant la phase $B_{13}C_2$ stable stœchiométriquement et supposant la présence de plusieurs phases à basse température, [Ekbom and Amundin, 1981]; (b) Beauvy décrivant la phase B_4C comme la phase stœchiométriquement stable avec des solutions solides de B et C de chaque côté, [Beauvy, 1983]

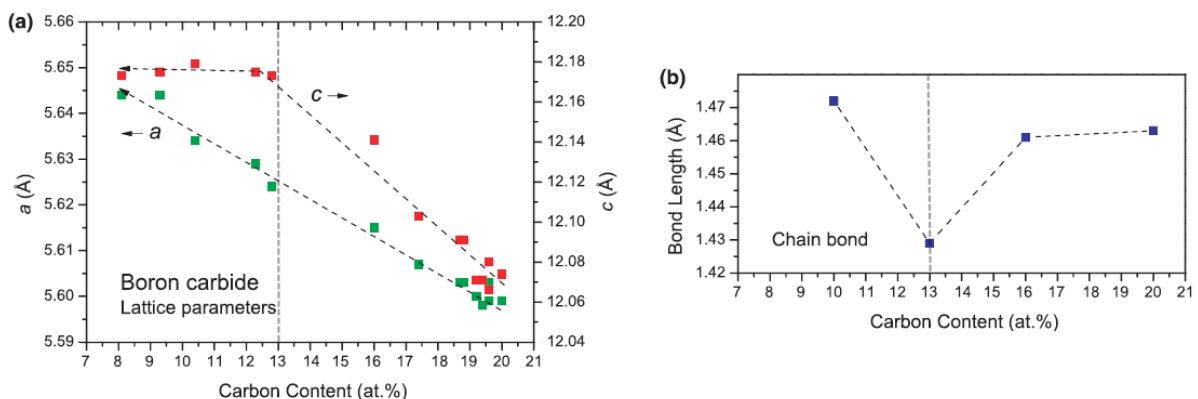


FIGURE 5.5 – (a) Dépendance des paramètres de maille (a et c) en fonction de la teneur en carbone ; (b) Dépendance de la longueur de chaîne du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone selon [Domnich et al., 2011] d'après [Aselage and Tissot, 1992] (a) et [Morosin et al., 1995], [Kwei and Morosin, 1996](b)

Des mesures de diffraction des neutrons sur des poudres montrent que la longueur de la chaîne du carbure de bore diminue de 2 à 3% pour une composition passant de 8 à 13 at.% de C (**Figure 5.5b**). Ces observations expérimentales peuvent être interprétées par la formation d'un $B_{6.5}C$ intermédiaire et un changement de mécanisme pour l'incorporation des atomes de carbone dans la maille [Domnich et al., 2011].

De nombreuses études ont étudié expérimentalement les positions de atomes de bore via différentes techniques, résonance magnétique nucléaire (RMN), diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, spectroscopie infra-rouge, spectroscopie Raman, ainsi que par des méthodes de spectroscopie d'absorption et de diffusion des rayons X. Des calculs numériques ont également été regardés. De nombreuses combinaisons ont été testées entre différents éléments structurants, à savoir les icosaèdres $B_{12}C$, $B_{11}C$, $B_{10}C_2$ et B_9C_3 , avec des chaînes linaires, CCC , CBC , CCB , CBB , BCB et BBB , ou encore des chaînes non-linaires, i.e. des chaînes à 4 atomes de bore ou avec des lacunes. Les calculs de minimisation d'énergie indiquent que la structure $(B_{11}C)CBC$ est préférée à la structure $(B_{12})CCC$ pour des teneurs en carbone dans la limite haute du domaine d'homogénéité.

En raison de l'existence de positions atomiques non équivalentes au sein de l'icosaèdre, 2 types de configuration $(B_{11}C)CBC$ sont considérés. Le premier type est l'icosaèdre polaire $(B_{11}C^p)$ où un des atomes de bore est substitué par un atome de carbone dans un site polaire. Le second type est l'icosaèdre équatorial $(B_{11}C^e)$ pour lequel la substitution précédente a lieu sur un site équatorial. La configuration polaire est celle qui est privilégiée d'après plusieurs études théoriques et expérimentales [Armstrong et al., 1983], [Lazzari et al., 1999], [Fanchini et al., 2006], [Telle, 2006], [Aydin and Simsek, 2009] et [Domnich et al., 2011].

En revanche dans le cas de concentrations plus faibles en C, la communauté scientifique n'est pas unanime concernant les changements structuraux dans les carbures de bore. Alors qu'il est généralement accepté que les atomes de carbone substituent les atomes de bore dans la maille rhomboédrique, il y a toujours débat pour savoir si c'est l'atome de chaîne ou l'atome de l'icosaèdre qui est substitué.

D'après Enim [Emin, 1988], la substitution a lieu sur un site de la chaîne. Dans ce cas, le nombre de chaîne CBB va augmenter jusqu'à ce que la structure soit uniquement composé de $(B_{11}C)CBB$, ce qui correspond à la stœchiométrie du composé stable $B_{6,5}C$ pour 13.3 at.% de C. Pour des concentrations de C plus faibles la substitution se produirait dans l'icosaèdre et la configuration $(B_{12})CBB$ deviendrait la plus probable ce qui correspondrait au composé B_4C avec 6.7 at.% de C. Ce modèle a l'avantage de fournir des bases solides pour expliquer la dépendance avec la composition des propriétés de conduction électrique et thermique, des propriétés élastiques, et cristallographiques, des fréquences de vibrations et des intensités mesurées par spectroscopie Raman et infra-rouge [Domnich et al., 2011].

La seconde thèse formulée à partir d'analyses DRX, soutient que le carbone est préférentiellement remplacé par le bore dans les sites icosaédriques. Dans ce modèle, la teneur en icosaèdre de type B_{12} augmente jusqu'à atteindre une composition aux alentours de 13 at.% de C. La configuration obtenue est $(B_{12})CBC$ qui correspond à une stœchiométrie $B_{6,5}C$. Lorsque la teneur en carbone continue de diminuer, entre 8 et 13 at.% de C, la substitution a alors lieu dans les sites de la chaîne. Cette seconde thèse est en accord avec la théorie de la densité d'état électronique qui indique que la configuration $(B_{12})CBC$ est plus stable que la configuration $(B_{11}C)CBB$ à la fois par la minimisation d'énergie et par une meilleure corrélation avec les paramètres de maille expérimentaux. En réalité, la structure des borures est plus désorganisée que celle prévue par les modèles idéaux. Les calculs théoriques prédisent que la configuration $(B_{12})B\Box C$, où \Box désigne une lacune, est la configuration la plus stable pour la limite supérieure du domaine d'homogénéité [Saal, 2007].

La présence de défauts est essentiel pour les carbures de bore, car ce sont les désordres au niveau atomique qui leurs confèrent en partie leurs propriétés fondamentales [Balakrishnarajan et al., 2007]. Cette propriété est une spécificité pour tous les solides riches en bore.

Cependant, il ne faut pas oublier la présence de carbone libre lors de la synthèse par frittage des carbures de bore qui est un point important pour les propriétés mécaniques. Tous les borures cristallins contiennent des impuretés sous forme de carbone libre, soit amorphe, soit sous forme d'inclusions inter-granulaires de graphite.

5.5.1.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont fortement liées aux liaisons atomiques, en particulier au caractère ionique et covalent des liaisons et à la densité électronique dans les régions inter-atomiques. Plus les liaisons covalentes seront localisées, plus haute sera la densité électronique inter-atomique, et plus la raideur et la dureté seront importantes. On peut distinguer, dans le carbure de bore à symétrie $R\bar{3}m$, quatre types de liaisons atomiques. La première est la liaison inter-chaîne qui connecte l'atome de fin de chaîne à l'atome central dans la chaîne à 3 atomes. La seconde est la liaison chaîne-icosaèdre qui connecte l'atome de fin de chaîne à un site équatorial de l'icosaèdre. La liaison inter-icosaèdre connecte les atomes des sites polaires des icosaèdres voisins. Enfin, les liaisons très fortement délocalisées intra-icosaèdre sp^2 connectent les atomes à l'intérieur de l'icosaèdre. Dans

les carbures de bore, et pour toutes les stœchiométries, les liaisons inter-chaîne sont les plus rigides et les liaisons intra-icosaèdre sont celles qui s'accommodent le mieux à la déformation. Toutefois, on s'interroge encore au sujet de la résistance relative des liaisons inter et intra-icosaédrique. En effet, des essais de diffraction aux neutrons sous haute pression montrent que les icosaèdres sont 23% plus compressibles que les espaces inter-icosaèdres [Nelmes et al., 1995]. Des simulations de propriétés élastiques du carbure de bore sous haute pression prédisent, au contraire, une plus faible compressibilité de l'icosaèdre [Lazzari et al., 1999]. Cependant, pour chaque liaison inter-icosaèdre, il y a dix liaisons intra-icosaèdres. Ces dix liaisons participent à la déformation élastique sous pression hydrostatique. Ceci va engendrer une compressibilité plus faible de l'icosaèdre par rapport à la maille qui l'entoure, et ce même si les liaisons inter-icosaèdres sont plus fortes individuellement [Shirai and Katayama-Yoshida, 2000] , [Domnich et al., 2011].

Constante élastique $C_{I,J}, GPa$	Valeurs expérimentales ¹	Valeurs par calcul ²	
	$B_{5,6}C$	$B_{6,5}C$	B_4C
11	542.8	500.4	561.8
33	534.5	430.2	517.7
44	164.8		
12	130.6	125.6	123.6
13	63.5	73.9	69.6
14		7.7	17.8

TABLE 5.5 – Constantes élastiques du carbure de bore , selon ¹ McClellan et al. [McClellan et al., 2001], ² Lee et al. [Lee et al., 1992]

Le module d'Young E du carbure de bore est indépendant de l'orientation sur le plan (111), plan basal dans la notation hexagonale. Cependant, E varie quand il est mesuré sur le plan prismatique, parallèle à la direction [111], et sur les plans pyramidaux. Pour un cristal de stœchiométrie $B_{6,5}C$, les valeurs de E sont comprises entre $E_{max} = 522 GPa$ et $E_{min} = 64 GPa$ donnant un rapport d'anisotropie $E_{max}/E_{min} = 8.1$. Le module de cisaillement G , mesuré sur le plan basal d'un cristal de stœchiométrie $B_{6,5}C$, donne une valeur de 165 GPa indépendamment de l'orientation. Sur les plans prismatiques et pyramidaux, le module de cisaillement varie de $G_{min} = 165 GPa$ à $G_{max} = 233 GPa$ avec un ratio d'anisotropie $G_{max}/G_{min} = 1.4$ [McClellan et al., 2001].

Les propriétés élastiques des carbures de bore changent avec la teneur en C (**Table 5.6**). La tendance est une diminution de la rigidité du carbure de bore avec la diminution de la teneur en C. Cette tendance ne s'étend pas au coefficient de Poisson. Gieske et al. mettent en évidence une diminution des modules élastiques avec la diminution de la teneur en C [Gieske et al., 1991]. Leurs travaux soulignent clairement un changement de pente des modules élastiques en fonction de la teneur en C pour une concentration atomique en C d'environ 13%, correspondant à une stœchiométrie du $B_{6,5}C$ (**Figure 5.6**). Domnich [Domnich et al., 2011] met en relation ces observations avec la dépendance en C des paramètres de mailles du carbure de bore (**Figure 5.5**). Ceci confirmerait la modification du mécanisme de substitution de l'atome de bore dans l'icosaèdre et la chaîne.

5.5.2 Carbure de Silicium

Le carbure de silicium n'existe pas à l'état naturel sur terre. Il est fabriqué industriellement par réduction de la silice par le carbone. Cette étape est réalisée à des températures supérieures à 2500 °C. La réaction globale s'écrit :



Il est également possible de produire du carbure de silicium par CVD. Dans ce cas la décomposition d'un précurseur organique entre 1400 °C et 2000 °C est utilisé. Concernant le méthylchlorosilane, la

Stœchiométrie	at.% C	Bulk modulus [GPa]		Module d'Young [GPa]	Module de cisaillement [GPa]	Coefficient de Poisson
		exp.	calc.	exp.	exp.	exp.
B_4C^a	20.0	-	225	441	188	-
b		-	257	448	185	0.21
c		247	246	472	200	0.18
d		199	-	-	-	-
e		235	246	462	197	0.17
g		234	-	-	-	-
h		248	-	-	-	-
j		239	-	-	-	-
$B_{4,5}C^c$	18.2	237	234	463	197	0.17
$B_{5,6}C^c$	15.2	236	233	462	197	0.17
f		237	240	460	195	0.18
$B_{6,5}C^c$	13.2	231	232	446	189	0.18
g		-	217	-	-	-
i		-	227	-	-	-
$B_{7,7}C^c$	11.5	178	178	352	150	0.17
B_9C^c	10.0	183	183	319	132	0.21
c		130	171	348	150	0.16

TABLE 5.6 – Modules élastiques et coefficients de Poisson en fonction de la stœchiométrie du carbure de bore d'après [Domnich et al., 2011], avec ^a [Schwetz and Grellner, 1981], ^b [Murthy, 1985], ^c [Gieske et al., 1991], ^d [Nelmes et al., 1995], ^e [Manghnani et al., 2000], ^f [McClellan et al., 2001], ^g [Lee et al., 1992], ^h [Lazzari et al., 1999], ⁱ [Guo et al., 2006], ^j [Aydin and Simsek, 2009]

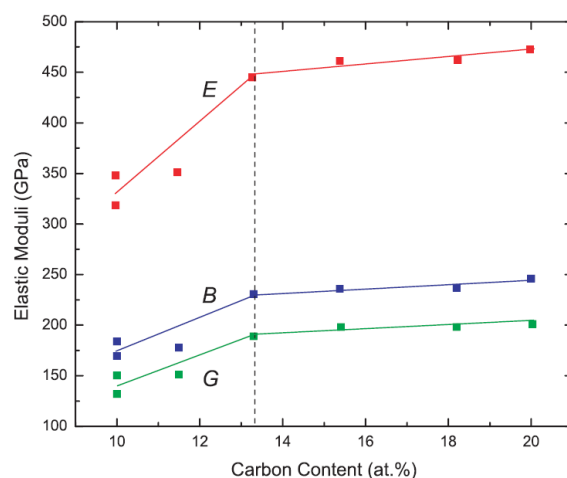


FIGURE 5.6 – Dépendance des modules élastiques en fonction de la teneur en C [Domnich et al., 2011], d'après les données de [Gieske et al., 1991]

réaction chimique est la suivante :



Le carbure de silicium ainsi obtenu peut être amorphe ou cristallisé. Il est à ce jour dénombré plus de 200 polytypes, i.e. cristaux ayant des empilements différents, pour le SiC [Raynaud, 2007]. Le carbure de silicium pur est de couleur blanche, cependant sa forme commerciale est généralement colorée en noir ou vert en fonction des impuretés qu'il contient. La température de sublimation du carbure de silicium est estimée entre 2400 et 3200 °C selon les auteurs (**Figure 5.7**). Sa forte dureté (**Figure 1.3**) et sa relative fragilité en font un très bon candidat pour l'usinage. En effet, sa relative

fragilité provoque la formation permanente d'arêtes vives sur les grains de la plaquette de coupe, ce qui lui permet de conserver un bon pouvoir abrasif [Douzet, 1990]. Le SiC , même si il est toujours principalement utilisé en tant qu'abrasif, voit ses applications se diversifier. Il est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour l'électronique ou pour l'élaboration de fibres dans les matériaux composites à matrice polymère et à matrice métallique.

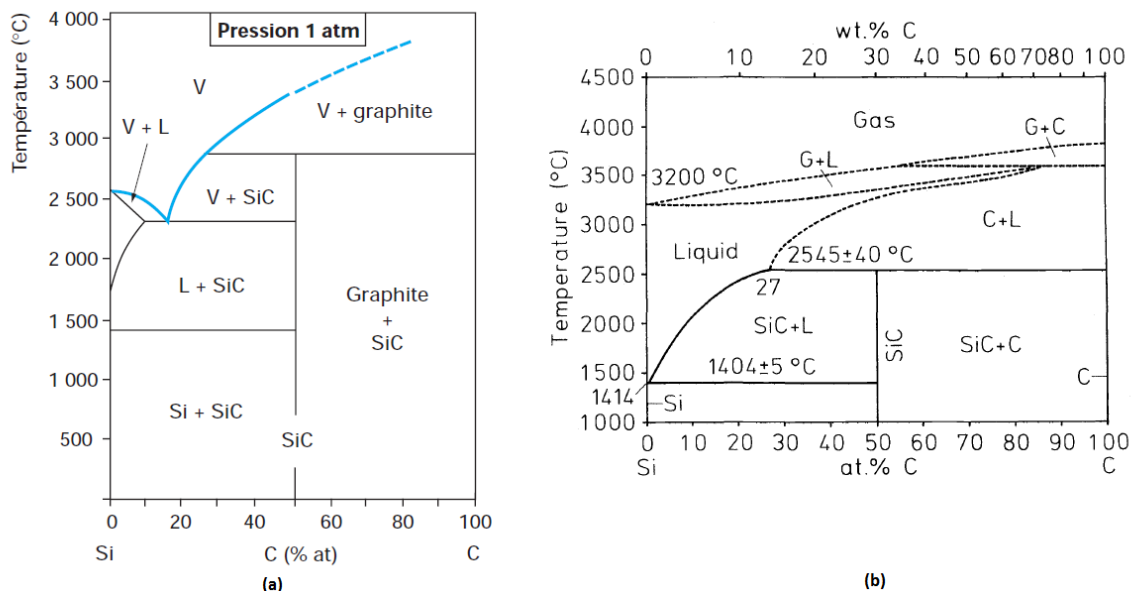
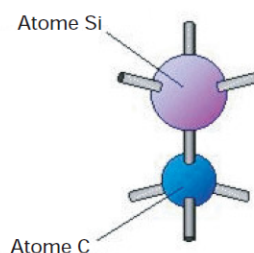


FIGURE 5.7 – Diagramme de phase binaire du Si-C (a) [Raynaud, 2007], (b) [Massalski, 1990]

5.5.2.0.1 Aspect cristallographique

Le carbure de silicium est un matériau cristallin formé par l'empilement alterné de plans compacts de "paires" $C - Si$ [Raynaud, 2007]. Les structures unitaires fondamentales de la maille du carbure de silicium sont les SiC_4 et CSi_4 tétraédriques (**Figure 5.8**). La longueur de la liaison $Si - C$ est de $0,189nm$, contre $0,154nm$ pour la liaison $C - C$ et $0,235nm$ pour la liaison $Si - Si$. Les liaisons $Si - Si$ et $C - C$ sont covalentes. La liaison $Si - C$ n'est pas quant à elle purement covalente (elle possède une composante ionique de l'ordre de 12% du fait de la différence d'électronégativité) [Raynaud, 2007].



Chaque atome de Si est lié à 4 atomes de C et réciproquement, ce qui forme des tétraèdres

FIGURE 5.8 – "Paire" Si-C permettant de former les tétraèdres unitaires de la maille du carbure de silicium, [Raynaud, 2007]

Ces tétraèdres sont assemblés en des couches planes ayant des coins communs et un apex en dehors des couches planes qui forme une connexion avec l'empilement de tétraèdres suivant. Quatre tétraèdres sont reliés par chaque coté pour satisfaire la coordination quatre en tout point de la structure

résultante. La structure peut être décrite comme un arrangement compact de sphères avec un rayon constant et des sphères plus petites qui occupent un quart des positions tétraédriques donnant deux structures unitaires par cellule unitaire. Si la séquence d'empilement du tétraèdre est ABC , une structure CFC, dite β , de type sphalérite en résulte. Si on a un empilement $ABAB$, une structure hexagonale de type wurtzite, dite α , en résulte.

Il existe également, pour le SiC des structures pouvant mélanger des empilements α et β . Les séquences d'empilement s'alternent alors de façon plus complexes avec des périodes d'empilement plus longues. Il en résulte alors des polytypes.

La structure $\alpha - SiC$ est la plus commune, c'est le polytype stable aux hautes températures. Elle consiste en un empilement zigzag de 3 couches dans la direction c (i.e. perpendiculaire aux couches) qui peut dériver d'un polytype cubique par insertion d'une rotation $\langle 111 \rangle$ aux joints de macles toutes les 3 couches. La séquence d'empilement peut être décrite comme $ABCB'A'C'$ avec A', B' et C' indiquant une rotation plane de la couche. D'après la notation de Ramsdell, ce polytype est nommé $6H$ ce qui signifie qu'au bout de 6 séquences d'empilement la position de la couche initiale est de nouveau obtenue (**Figure 5.9**). Cette nomenclature est liée aux mailles Bravais, i.e. C signifie cubique, H hexagonal et R Rhombohédrique.

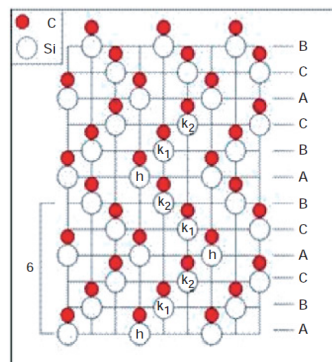


FIGURE 5.9 – Représentation du polytype $6H$ dans le plan $(11\bar{2}0)$ par empilement des "paires" $Si - C$, [Raynaud, 2007]

La structure $\beta - SiC$ stable thermodynamique à basse température peut être cependant stabilisée à plus haute température par de faibles quantités d'impuretés. Cette phase se transforme en $SiC - 4H$ vers $1800^\circ C$ et en $SiC - 6H$ pour des températures supérieures à $2100^\circ C$ [Bothara, 2007].

Même si les polytypes peuvent être distingués par analyse structurale (**Figure 5.10**) leur différences en termes de propriétés physiques sont négligeables. Toutes les structures sont compactes et la densité est constante, $3,17g/cm^3$. A cause de la relation du même plus proche voisin, tous les polytypes ont une énergie de formation proche. Les calculs de stabilité thermodynamique du SiC entre la température ambiante et $2300^\circ C$ montrent seulement une différence entre les polytypes $3C$ et $6H$. Cela signifie que ni la température ni la pression peuvent expliquer la formation préférentielle et la stabilité relative de certains polytypes. Les essais réalisés dans ce sens mettent en cause les impuretés ou des énergies de dislocation différentes. D'après [Heine et al., 1991], la structure $\beta - SiC$ est celle qui est privilégiée.

Polytype	$6H - SiC$	$3C - SiC$	Si
a (nm)	0.3081	0.4348	0.543
c (nm)	1.512		
Groupe d'espace	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$	$Fd\bar{3}m$

TABLE 5.7 – Propriétés structurales du $6H - SiC$, $3C - SiC$ et Si d'après [Raynaud, 2007]

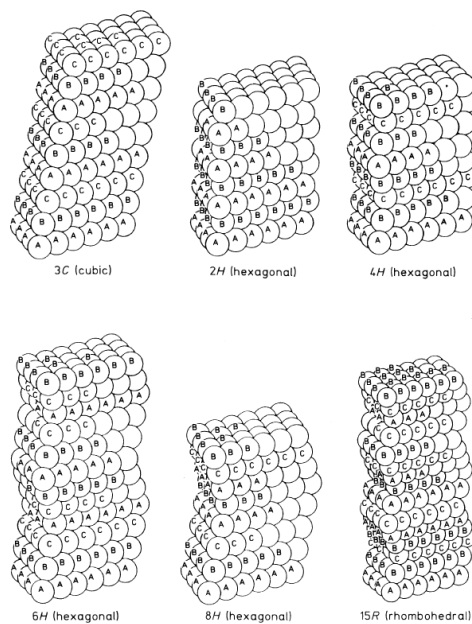


FIGURE 5.10 – Arrangement atomique des polytypes de SiC les plus courant, [Ryan et al., 1968]

5.5.2.0.2 Propriétés physiques

Le caractère covalent/ionique de la liaison $Si - C$ est à l'origine des propriétés physico-chimiques telles que la dureté du matériau, son inertie chimique (résistance à la corrosion), sa résistance aux irradiations, etc. La rigidité de la liaison $Si - C$, et plus encore celle de $C - C$, ainsi que la masse importante du C et du Si, font que le SiC possède une conductivité thermique λ élevée [Raynaud, 2007].

Polytype	$6H - SiC$	$3C - SiC$	Si
Dureté (kg/mm^2)		3980 ¹	1000 ¹
λ ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	450 à 490 ¹	450 à 490 ¹	150 ¹
T_f ou T_s (K)	3100 ¹	3100 ¹	1693 ¹
Masse volumique (g/cm^3)	3.17 ²	3.17 ²	2.33 ³
Coefficient de dilatation thermique à 300K ($10^{-6} K^{-1}$)	2.78 ⁴	3.3 ⁴	2.56 ⁴
Coefficient de dilatation thermique à 1350K ($10^{-6} K^{-1}$)	5.25 ⁴	5.1 ⁴	4.4 ⁴

TABLE 5.8 – Propriétés physico-chimique du $6H - SiC$, $3C - SiC$ et Si d'après ¹ [Raynaud, 2007], ² [Telle, 2006], ³ [Lide, 2009] et ⁴ [Gourbeyre, 2000]

Raynaud, [Raynaud, 2007], indique que la conductivité thermique du SiC vaut, à 300K, environ 3 fois celle du Si soit $4,5 W.cm^{-1}.K^{-1}$ et que ce coefficient décroît lorsque la température augmente. Cependant la valeur avancée semble très importante et ne correspond pas à l'équation 5.23 donnée par le même auteur. En effet, pour le polytype $6H - SiC$, il propose la relation 5.23 :

$$\lambda = \frac{4570}{T^{1.29}} \quad (5.23)$$

avec T exprimé en K et λ en $W.cm^{-1}.K^{-1}$. La valeur obtenue par cette relation à 300K est de $2,9 W.cm^{-1}.K^{-1}$. D'autres auteurs rapportent des valeurs de 125,6 et 77,5 pour respectivement des températures de 475 et 675K.

Les forts coefficients de conduction thermique et électrique du carbure de silicium associés à son

faible coefficient de dilatation (**Table 5.8**) en font un matériau très résistant aux chocs thermiques.

5.6 Autres procédés de frittages

5.6.1 Frittage micro-onde

Le chauffage micro-onde est un chauffage volumétrique impliquant la conversion d'énergie électromagnétique en énergie thermique. Les radiations électromagnétiques généralement utilisés possèdent une fréquence de 2,45GHz [Rödiger et al., 1998]. Dans ce cas, contrairement au procédé de frittage classique, la chaleur est générée uniformément dans le volume de la pièce. Les auteurs s'accordent pour montrer que ce procédé permet de limiter fortement le grossissement des grains de WC. Pour expliquer ce phénomène il est généralement mis en avant les très courts temps de frittage compris entre 0 et 120min, généralement inférieur à 30min, pour des températures pouvant varier entre 900 et 1550 °C [Sunil et al., 2010], [Demirskyi et al., 2011], [BAO et al., 2013]. De plus Breval, [Breval et al., 2005], souligne une dissolution quasi nulle des grains de WC dans la phase liante durant le frittage micro-onde contre près de 20%_{pds} de W en solution pour un frittage classique. Cependant, il existe une controverse à cette explication de la non-croissance des grains de WC. En effet, d'après Bao, [BAO et al., 2013], le temps de maintien, compris entre 5 et 60min à 1450 °C, n'influe pas sur la taille des WC, pour des tailles initiales de 2,7µm. De plus, il indique une plus forte mise en solution de W dans la phase liante pour un frittage micro-onde que pour un frittage classique, respectivement 30.41% et 13.61% dans les conditions 1450 °C-5min et 1450 °C-120min. [Bykov et al., 2001] avance que l'augmentation de la solubilité du W pourrait être due à un effet micro-onde qui favoriserait la diffusion des atomes. Il avance, pour expliquer le non grossissement des grains pour des temps de maintien de 60min, qu'il n'y aurait que de la dissolution pendant le frittage micro-onde et aucune précipitation. Le frittage par micro-onde se ferait par conséquent uniquement par la coalescence des contacts WC/WC.

Les échantillons frittés par cette méthode proposent des propriétés mécaniques supérieures à celles des échantillons frittés par voie usuelle [Breval et al., 2005].

Ce procédé permet le frittage de nanograins de WC sans phase liante [Demirskyi et al., 2011]. D'après [Demirskyi et al., 2011], dans le cas d'un frittage sans phase liante de WC sphériques, la croissance du pontage entre deux grains de WC se fait en 2 étapes. La première est gouvernée par un phénomène de diffusion non classique. Pour la seconde étape dans le cas de basses températures de 900 à 950 °C le mécanisme de diffusion est volumique. Pour des températures plus importantes le mécanisme de diffusion serait principalement surfacique.

Ce procédé est plus onéreux que le frittage conventionnelle et peu adapté à la production de masse. L'obtention de pièces saines n'est pas encore totalement garantie (risque de présence de porosités résiduelles, nécessitant alors un post-HIP) [Sorlier, 2009].

5.6.2 Frittage SPS

Parler des nanograin sans phase liante

Le SPS "Spark Plasma Sintering", correspond à une version commerciale de plusieurs procédés de frittage développés dans les années 80 et 90, tel que le frittage activé par plasma "plasma activated sintering", le frittage assisté par champ "field assisted sintering" et l'électro-consolidation "electro-consolidation". Tous ces procédés partagent la même base de pressage à chaud conventionnel. La principale différence entre le SPS est le procédé de pressage à chaud est que dans le cas du SPS la source de chaleur n'est pas externe. La poudre de l'échantillon à fritter est mise dans un moule graphite. Ce moule est ensuite chauffé par effet joule à l'aide d'un courant pulsé. Dans le cas d'une poudre conductrice le courant passe à travers, ce qui produit une source de chaleur supplémentaire. Durant cette étape les décharges électriques produiraient des arcs électriques ainsi que du plasma entre les particules. Ce mécanisme est encore mal compris. Ce procédé permet des montées en température très rapides (50 à 200 °C/min) [Moinard and Rigollet, 2011]. Cette technique permet de fritter avec

des temps de montée et des paliers courts et des températures plus basse [Erikssona et al., 2013], par conséquent elle permet un meilleur contrôle de la croissance des grains.

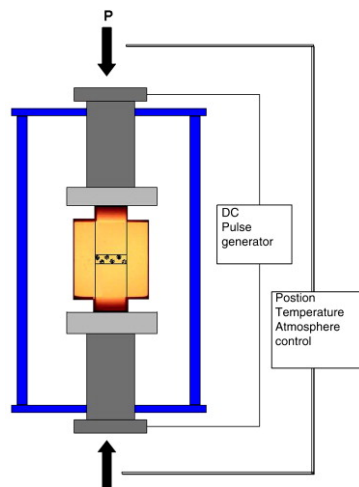


FIGURE 5.11 – Schéma de principe du procédé SPS, [Erikssona et al., 2013]

Cette technique peut être utilisée sur des WC sans phase liante. Shon et al. [Shon et al., 2010] parviennent à fritter avec une densité relative de 99% et sans grossissement des grains de WC d'une taille moyenne de 54nm pour une température de 1500 °C avec un temps de palier de 2min et une pression de 80MPa. Le frittage de WC sans phase liante reste tout de même délicat à réaliser. Dans le cas d'un ajout de phase liante base Co une forte densité est atteinte pour des températures de frittage comprise entre 1050 et 1100 °C et des pressions comprises entre 30 et 50MPa. En dessous de ces températures la densité relative descend rapidement en dessous de 90% [Erikssona et al., 2013]. Ces températures sont bien en dessous de la température eutectique du système W-C-Co, il devrait par conséquent en résulter un frittage en phase solide. Cependant des désaccords existent. Certains auteurs observent un frittage en phase liquide [Cha et al., 2003], d'autres un frittage en phase solide mais au cours duquel, la matrice Co se situant entre 2 grains de WC se comporterait comme une phase liquide [Sivaprahasam et al., 2007]. Liu, [Liu et al., 2008], modélise les distributions de température pendant un procédé SPS. Il montre que la température des couches de Co situées sur les WC pouvait atteindre une température de l'ordre de la température eutectique. Dans ce cas le mince film de Co liquide présent aux joints de grain pourrait participer à la densification.

Wei, [Wei et al., 2012], montre que le procédé SPS donne de très bons résultats en ce qui concerne la conservation de la taille de grain, et donc une forte dureté, ainsi qu'une très bonne densification en comparaison avec le procédé HIP (**Figure 5.12**). Cependant, la ténacité et la TRS semblent très en retrait par rapport aux résultats obtenus via HIP (**Figure 5.13**).

Concernant la TRS, les propriétés mécaniques supérieures, dans le cas du procédé HIP, sont attribuées à une meilleure distribution du Co et à l'orientation particulière prise par les WC par rapport au Co [Wei et al., 2012]. La diminution de la ténacité peut être en partie imputée à la formation de phase η (**Figure 5.12**). La combinaison d'un frittage pas SPS consolidé par HIP permet une augmentation des propriétés mécaniques du carbure cimenté tout en limitant la croissance de grain [Shi et al., 2005].

Un avantage du procédé SPS, outre le fait qu'il permet un bon contrôle de la taille de grain, est qu'il est caractérisé par une consommation énergétique comprise entre un tiers et un cinquième de celle du frittage conventionnel [Tokita, 2003]. Ce procédé est très étudié en laboratoire mais encore peu utilisé à l'échelle industrielle.

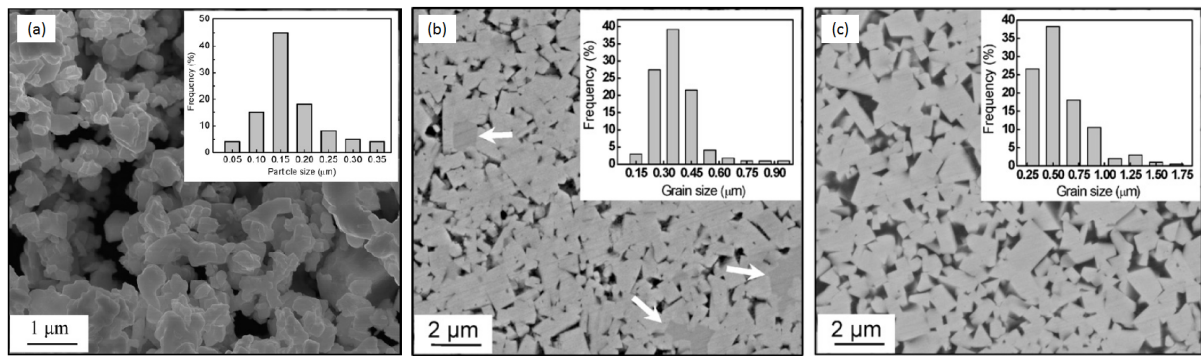


FIGURE 5.12 – Micrographie du mélange WC-Co et distribution de la taille de grain de WC avant frittage (a), après un frittage SPS (b), après un frittage HIP (c). Les flèches désignent la présence de phase η , [Wei et al., 2012]

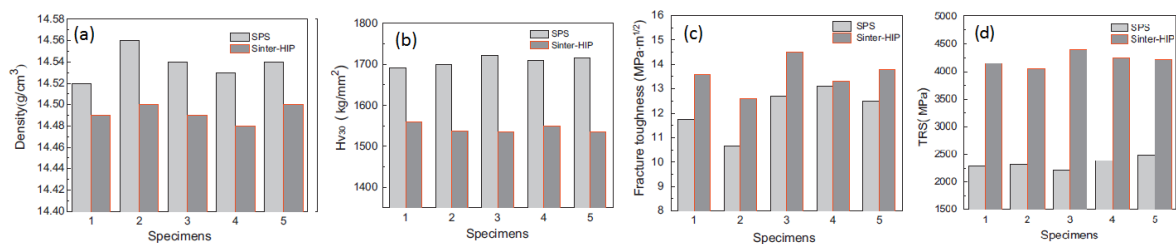


FIGURE 5.13 – Comparaison pour les procédés HIP et SPS de : la densité (a), la dureté (b), la ténacité (c), la TRS (d) ; [Wei et al., 2012]

5.6.3 Fabrication directe

La fabrication directe consiste à fabriquer une pièce à l'aide d'un modèle CAO. Ce modèle sert à fabriquer une pièce en 3D par couches successives en fusionnant ou frittant de la poudre à l'aide d'un laser. Plusieurs technologie sont disponibles tel que le DMD (Direct Metal Deposition) ou SLM/SLS (Selective Laser Melting/Sintering). Dans le cas de la technologie DMD la poudre est projetée par une buse à l'endroit où elle doit être déposée tout en étant fusionné par le laser (**Figure 5.14**).

Dans le cas de la technologie SLM/SLS un lit de poudre et déposé par un rouleau. Cette poudre est ensuite fusionnée ou frittée aux endroits désirés (**Figure 5.15**).

Les matériaux issus de ces procédés peuvent avoir des microstructures différentes à ceux obtenus par frittage classique. En effet ce procédé peut engendrer la fusion des grains de WC . Il peut également entrainer une décarburation se qui se traduit par la formation de phase η . la microstructure sera très dépendante des paramètres de lasage [Gu and Meiners, 2010].

Ces procédés sont encore peu utilisés pour les carbures cémentés. Ils permettent d'obtenir des pièces uniques et à géométrie complexe rapidement. Le principal inconvénient de ces procédés est qu'ils sont peu adapté à la fabrication en grande série.

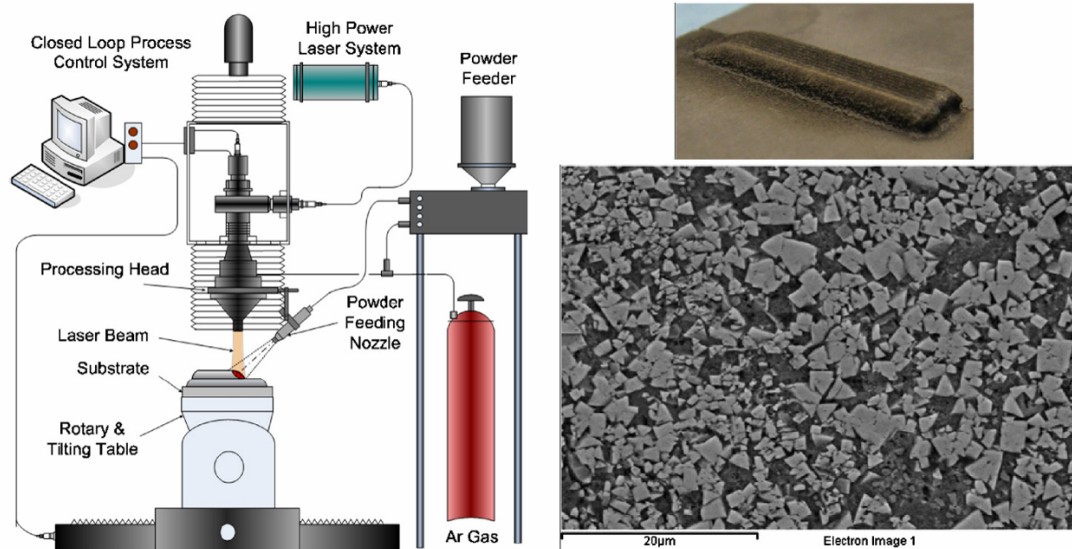


FIGURE 5.14 – Schéma du dispositif de projection, mur réalisé par ce procédé et microstructure du WC-17%pdsCo obtenue par projection laser [Paul and Khajepour, 2008] d'après [Sorlier, 2009]

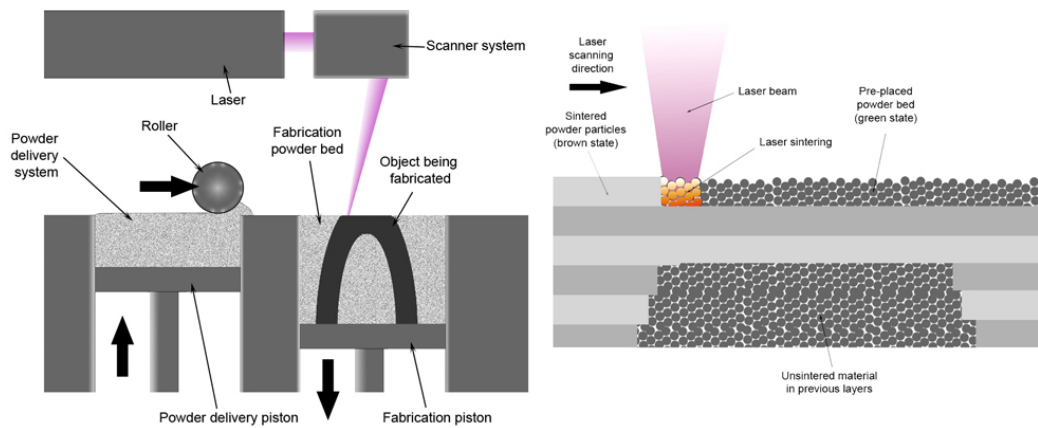


FIGURE 5.15 – Schéma de principe du procédé SLM/SLS

5.7 Borures et Nitrures

5.7.1 Borures

Les borures sont des composés présentant une mauvaise frittabilité. Ils sont fragiles mais possèdent une très bonne résistance à l'usure. Ils présentent également une bonne tenue en température (haut point de fusion), une bonne conductivité thermique, électrique et bon mouillage avec les alliages métalliques.

5.7.1.1 Liaisons chimiques des borures

Les liaisons chimiques dans les borures est de type "deux électrons - trois centres" c'est à dire que trois atomes de bore mettent en commun deux électrons. Il en résulte une hybridation de type sp^2 qui fait que l'hexagone plan B_3X_3 devient l'unité structurante dans le BN , le B_2O_3 , le H_3BO_3 ainsi que dans les composés dérivés. Le triangle B_3 est une fraction de l'icosaèdre symétrique de coordination cinq du bore élémentaire, du groupe des boranes et de leurs dérivés. En fonction de la saturation en déficience d'électron nous pouvons obtenir, des matériaux mous et non-conducteurs, comme des sels, ou des matériaux de type semi-métalliques à métalliques possédant un point de fusion exceptionnellement haut, une dureté très importante ainsi qu'une très bonne conductivité électrique. Les borures, tout comme les carbures, peuvent avoir dans leurs liaisons des composantes du type ioniques, métalliques ou covalentes qui permettent d'obtenir des éléments très stables grâce à un transfert d'électrons bien équilibré entre les mailles de métal et de bore.

5.7.1.2 La structure cristalline des borures

La structure cristalline des borures peut facilement être classé en fonction de l'arrangement des atomes de bore. Le bore peut exister sous différentes structures, soit comme un atome isolé, soit former des liaisons B-B avec une augmentation des degrés d'interconnexions qui peuvent aller d'une chaîne simple, à double chaîne, d'une couche, d'une structure ou encore une combinaison de ces différents éléments (**Figure 5.16**).

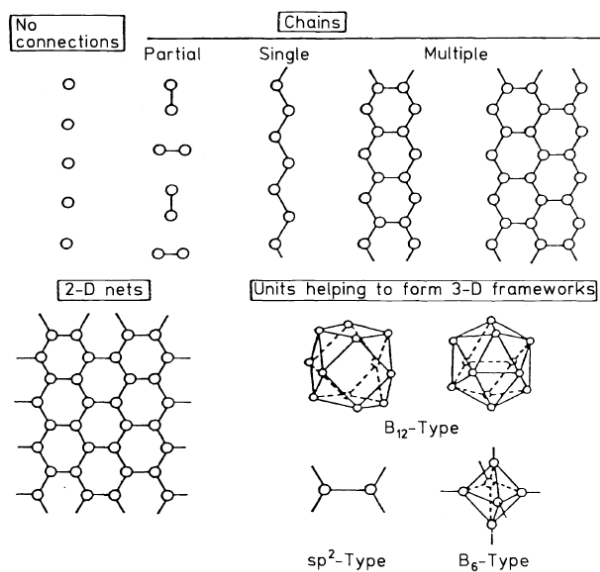


FIGURE 5.16 – Classification des unités structurantes des borures, [Spear, 1977]

A cause d'une forte liaison covalente entre les atomes de bore et la déficience en électron de la liaison 3 centres, il en résulte de nombreuses structures complexes et uniques. En général, les composés avec

un rapport bore/métal inférieur à 1 sont composés d'atomes de bore isolés ou liés par paires avec une faible interaction B-B (Ni_3B , Ru_7B_3 , Fe_2B , Cr_5B_3). Ils peuvent également présenter des B en chaînes zigzag avec des atomes de B supplémentaires isolés par exemple $o-Ni_4B_3$. Pour un ratio compris entre 1,0 et 1,3, des chaînes infinies sont formées, elles peuvent être parallèles avec un ou plusieurs axes cristallographiques ($m-Ni_4B_3$, FeB , CrB , MoB). Dans le cas du M_3B_4 les borures doubles chaînes sont prédominants comme dans le Cr_3B_4 . Avec une augmentation de la teneur en bore, les réseaux bi-dimensionaux sont stables, idéalement pour des stœchiométries comprises entre M_2B_3 et MB_4 . La structure la plus importante est celle de type AlB_2 . Des structures tridimensionnelles prennent place pour des teneurs de bore plus importantes comme par exemple pour le MB_4 , le MB_6 , le MB_{12} et le MB_{66} . Un squelette rigide de bore consistant en un octaèdre B_6 est caractéristique de la structure du groupe CaB_6 , alors que la structure UB_{12} contient un B_{12} de type cubo-octaédrique. D'autres borures de stœchiométrie MB_6 ou MB_{12} , voir avec des teneurs en bore plus importantes, peuvent être obtenus à partir de la structure trigonal-rhomboédrique du bore- α ou bore- β avec l'icosaèdre B_{12} comme unité structurante principale.

5.7.1.3 La structure AlB_2

Les borures de métal de transition de type AlB_2 sont d'un grand intérêt pour les céramiques, comme le sont borures ternaires de type ω , ϕ et τ pour les cermets et revêtements. La structure AlB_2 est décrite comme une séquence où l'on alterne les couches de métal et les couches de bore de symétrie hexagonale. Les couches de métal sont compactes et empilées dans une séquence A-A-A, il en résulte une cellule unitaire centrée basale. Les atomes de bore ont une coordinence de 6 et sont situés dans le centre de prismes trigonaux des atomes métalliques (position H). D'où ils génèrent un plan primitif hexagonal, en 2D, qui est similaire au réseau du graphite (**Figure 5.17**).

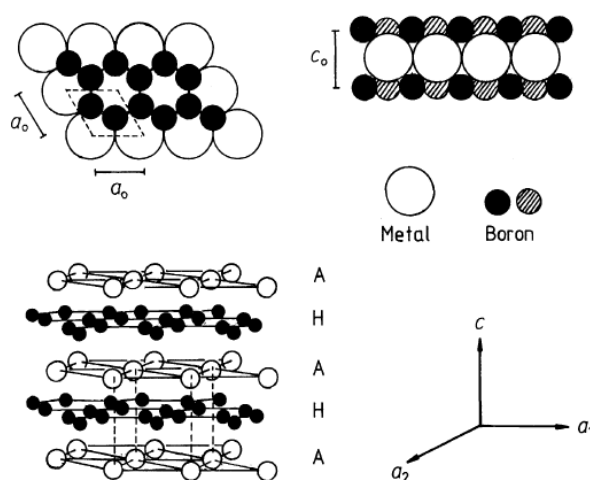
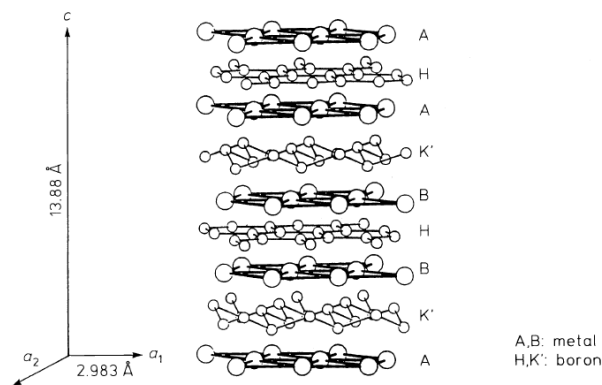


FIGURE 5.17 – Structure des borures de type AlB_2 d'après [Spear, 1976] et [Higashi and Takahashi, 1986], [Telle, 2006]

La séquence complète d'empilement est donc $AHA - HAH$ et appartient au groupement d'espace $P6/mmm$. La cellule unitaire contient une formule unitaire MB_2 . Cette structure est vraiment flexible pour s'accommoder avec les atomes de métal de différentes tailles et configuration électronique, le M peut être Mg, Al, un élément du groupe IVA, Va, VIa, un actinide ou un lanthanide. De plus, d'autres borures de métal de transition avec des stœchiométries différentes peuvent être dérivés de la structure AlB_2 en introduisant les couches métal aux positions B et C par analogie avec l'empilement compact et les couches de bore de type K et K', qui peuvent être légèrement plissées. En autorisant des empilements de type $AHAK - BHBK - CHCK...$ ($MoB_{2.3} = "Mo_2B_3"$), $AHAK' - BHBK'...$ ($W_{2.0-2.7} = "W_2B_5"$), ou $AH'AK' - BH'BK'...$ (Ru_2B_3) et $AK'BK'...$ (ReB_2), et des vides dans la couche K de bore, d'autres structures et géométries peuvent être générés (**Figure 5.18**).

FIGURE 5.18 – Structure de type Mo_2B_5 , [Higashi and Takahashi, 1986]

5.7.2 Nitrures

Le nitrure de silicium Si_3N_4 est une céramique isolante électrique, caractérisée par une excellente résistance au choc thermique et une grande dureté [Meyer, 1980].

5.7.3 Nitrure de bore cubique

Le nitrure de bore cubique, cBN, a été synthétisé pour la première fois en 1957 par General Electric. Le cBN est utilisé industriellement pour les outils de coupe sous forme de plaquette (PcBN) depuis les années 70. Il appartient au groupement d'espace $F\bar{4}3m$ et son paramètre de maille est $a = 3,615$. Le cBN est le matériau le plus dur après le diamant.

Ce matériau n'existe pas à l'état naturel et est fabriqué dans des conditions similaires au diamant de synthèse, i.e. des pressions de l'ordre de 5 GPa et des températures de l'ordre de 1500°C dans le cas d'une utilisation d'un catalyseur métallique. Dans ce cas les conditions de synthèse sont très fortement dépendantes du catalyseur utilisé. Généralement des système de type (Fe, Cr, Mn, Co, Ni)-Al sont utilisés [Eko et al., 2013] [Wentorf, 1975] [DeVries, 1975].

Plus récemment, Fukunaga, [Fukunaga et al., 2011], a rapporté que les système $Fe-Mo$ et $Co-Mo$ agissent comme solvant pour les atome de bore et d'azote et que l'aluminium agit comme agent de nucléation pour le cBN. L'auteur parvient à la synthèse de cBN dans des conditions de "basse" température et "basse" pression, 4,4 GPa et 1250°C , avec l'utilisation de l'alliage ternaire $Co_{57,6} - Mo_{38,8} - Al_{14}$.

Dans le cas de synthèse de cBN et PcBN sans catalyseur les conditions de pression-température sont bien plus importantes, de l'ordre de $2000-2500^\circ\text{C}$ pour une pression de l'ordre de 8 GPa [Akaishi et al., 1993] [Taniguchi et al., 1996] [Taniguchi et al., 1999].

Le PcBN est 50 fois plus résistant à l'abrasion que le carbure de tungstène, et 5 fois plus que l'alumine et le nitrure de silicium. Il est également plus stable chimique et thermiquement que le diamant. Il peut être utilisé jusqu'à 1400°C sous atmosphère oxydante. Dans le cas d'atmosphère inerte ou réductrice, il résiste à des températures de l'ordre de 2000°C , voir près de 3000°C dans de l'hydrogène sec [Poulachon, 2004].

Deux types de PcBN sont couramment utilisé dans l'industrie de la coupe. Les PcBN dit "purs" contenant plus de 90% de cBN, le reste étant constitué de phases liantes métalliques. Les PcBN "mixtes" contenant moins de 70% de cBN. Dans ce cas la second phase est constituée de liant métallique ainsi que de phases durcissantes comme des carbures, borures ou nitrures.

Ces PcBN sont fabriqué soit par frittage d'un prémixte de cBN et de liant, soit par infiltration d'un liant métallique dans un compacte de cBN [Eko et al., 2013].

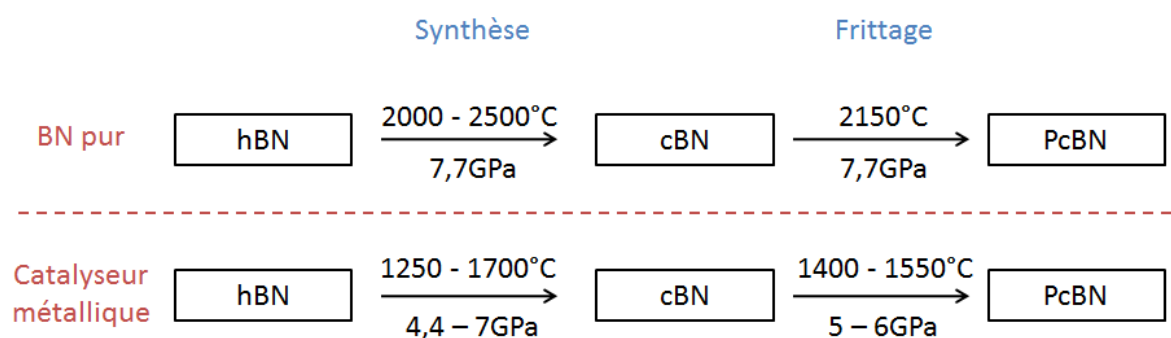


FIGURE 5.19 – Transformation du hBN en PcBN

Les propriétés physiques du cBN dans le cadre d'un outils de coupe sont données dans le tableau (**Table 5.9**). L'auteur ne précise pas la teneur en phase liante ni la taille des grains de cBN.

cBN polycristallin	Masse volumique $kg.m^{-3}$	Module d'élasticité GPa	Résistance à la rupture en flexion MPa
	3100	680	570
Dureté Vickers HV_{30}	Coefficient de dilatation $10^{-6}K^{-1}$	Conductivité thermique à $20^\circ C$ $W.m^{-1}.K^{-1}$	Ténacité K_{Ic} $MPa.\sqrt{m}$
2500 à 4000	5	80 à 1200	6

TABLE 5.9 – Propriétés physique du PcBN [Bagur, 1999]

Actuellement les NPcBN sont développés. Ils sont constitués uniquement de nano grains de cBN et ne contiennent pas de phase liante. Leur propriétés mécanique sont bien meilleurs que les PcBN conventionnel mais leur coût de production est très élevé (nécessité de nouvelles technologies de presse HPHT).

Le cBN est synthétisé à partir de nitrure de bore hexagonal ou amorphe. Les conditions de changement d'état cristallographique d'hexagonal à cubique se fait dans des conditions de pression/température similaire à celle de la transformation du graphite en diamant.

Les principales méthodes utilisées à l'échelle industrielle pour obtenir du nitrure de bore cubique en revêtement sont la CVD assistée plasma, les dépôts sous faisceau laser pulsé et la pulvérisation réactive (pour former des couches plus épaisses) [Matar, 2009].

5.8 Milieux poreux

5.8.1 Caractérisation d'un milieu à porosité ouverte

Un milieu à porosité ouverte est un matériau massif à l'intérieur duquel se trouvent des pores aux cavités reliés par de fins canaux capillaires. Dans le cas présent, on s'intéresse à un milieu granulaire formé de particules de poudre que l'on suppose sphériques.

5.8.1.1 Description géométrique

Le réseau poreux du milieu granulaire a bien souvent une géométrie complexe. Il est cependant possible de définir un certain nombre de paramètres permettant de décrire les propriétés géométriques du milieu. Le plus important de ces paramètres est la porosité définie par :

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_t} = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}} = 1 - \frac{\rho_{\text{apparent}}}{\rho_{\text{théorique}}} = 1 - \frac{V_s}{V_t} = 1 - f_{V_s} = 1 - \Phi \quad (5.24)$$

avec

$$V_s + V_p = V_t \quad (5.25)$$

où Φ est la compacité ou la fraction volumique de solide (f_{V_s}) ou encore la densité relative ($\rho_{\text{apparent}}/\rho_{\text{théorique}}$). La porosité ϵ varie donc entre 0 (solide plein) et 1 (volume complètement vide). Notons que, pour un matériau homogène et isotrope, ϵ est aussi égale à la fraction surfacique occupée par les pores dans une section plane ou égale à la fraction de longueur située à l'intérieur des pores pour une ligne traversant leur milieu. Un autre paramètre est l'aire spécifique des pores S_{vg} qui est le rapport entre la surface interne des pores et le volume total de l'échantillon. Ce paramètre est essentiel pour tous les processus d'adsorption ou de catalyse car il indique la surface disponible dans le matériau pour des réactions chimiques. Les propriétés de transport des milieux poreux font intervenir bien d'autres caractéristiques géométriques tel que la porosité ou l'aire spécifique de la phase gazeuse. On peut citer la connectivité ou coordinence n_c qui caractérise le nombre de plus proches voisins pour un pore mais aussi la tortuosité τ qui représente le caractère non rectiligne des trajectoires contenues dans le volume des pores ou capillaires.

5.8.2 Ecoulement dans les milieux poreux saturés

5.8.2.1 Loi de Darcy

On s'intéresse ici aux milieux poreux complètement saturés, c'est à dire que le volume des pores est entièrement rempli de fluide. Ce dernier est supposé Newtonien et incompressible. L'étude fondatrice des écoulements dans les milieux poreux a été réalisé pour l'ingénieur Darcy en 1856 où il mit en évidence une relation linéaire entre la vitesse d'écoulement du fluide et le gradient de pression appliqué au milieu poreux. En effet, si la vitesse d'écoulement est assez faible (i.e. nombre de Reynolds défini par la taille des pores et la vitesse d'écoulement locale du fluide très inférieur à 1), on peut admettre, en écoulement stationnaire, que le gradient de pression et la vitesse d'écoulement du fluide sont proportionnels (loi de Poiseuille appliquée à chaque pore). Cette relation propre à chaque canal ou pore se conserve en moyenne si l'on considère un grand volume par rapport à la taille des pores. On peut donc écrire pour un milieu poreux représentatif que :

$$Q = \frac{Kp}{\eta} \cdot S \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (5.26)$$

où L et S sont respectivement la longueur et la section droite du milieu poreux, Q le débit volumique et η la viscosité dynamique du fluide. La constante de proportionnalité Kp est la perméabilité. Elle est homogène à une surface et son ordre de grandeur est donné par la section d'un canal capillaire.

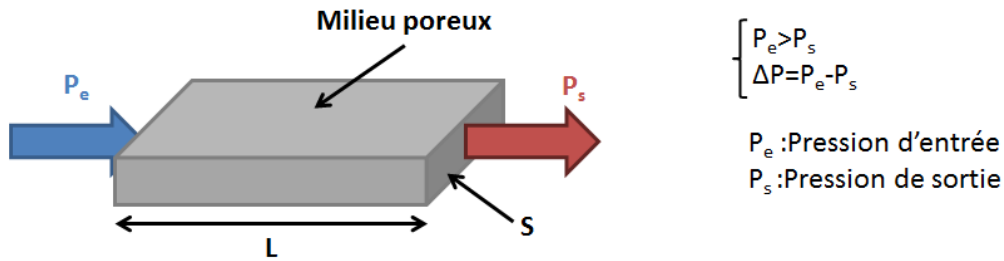


FIGURE 5.20 – Milieu poreux soumis à un écoulement d'un fluide

Il est important de noter que Kp est indépendant de la nature du fluide et ne dépend que du réseau poreux du milieu granulaire.

La vitesse d'écoulement du fluide ou du liquide v_l à travers la section S du milieu poreux est définie par la loi de Darcy :

$$v_l = \frac{Q}{S} = \frac{Kp}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (5.27)$$

Notons que la vitesse moyenne d'écoulement du fluide à l'intérieur des pores, v_p , est bien plus élevée que v_l car seule une partie du volume total du matériau est disponible pour l'écoulement du fluide. On peut ainsi écrire :

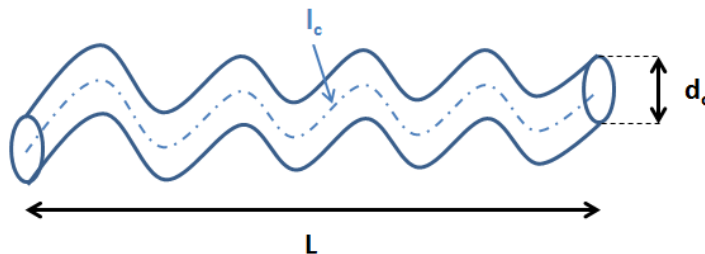
$$v_p = \frac{v_l}{\epsilon} \quad (5.28)$$

Ceci étant défini et dans le cas de l'écoulement dans un milieu poreux, on a maintenant besoin d'un modèle pour calculer la perméabilité à partir des paramètres géométriques du matériau poreux.

5.8.3 Modèle de perméabilité

5.8.3.1 Modèle des capillaires tortueux

Les milieux poreux sont souvent représentés comme un ensemble de capillaires ondulés ou tortueux de diamètre d_c reliant les pores du milieu granulaire à porosité ouverte.

FIGURE 5.21 – Modèle du capillaire tortueux de longueur réelle l_c et de diamètre $d_c = 2r_c$

La **Figure 5.21** représente un capillaire tortueux dont la longueur réelle l_c est plus grande que la longueur L occupée dans le matériau poreux de type granulaire. La tortuosité τ peut être alors définie comme le rapport de ces deux longueurs :

$$\tau = \frac{l_c}{L} \quad (5.29)$$

Pour un capillaire cylindrique unique, la relation entre le gradient de pression ($\Delta P/l_c$) et le débit (q) est donnée par la relation de Poiseuille :

$$q = v_l \cdot S_c = \frac{kp}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l_c} \cdot S_c \quad (5.30)$$

où la perméabilité du capillaire cylindrique est donnée par :

$$kp = \frac{r_c^2}{8} \quad (5.31)$$

et S_c la section droite du capillaire cylindrique :

$$S_c = \pi r_c^2 \quad (5.32)$$

Aussi, l'équation 5.30 peut se réécrire comme suit :

$$q = \frac{\pi r_c^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l_c} \quad (5.33)$$

Soit N le nombre de capillaires cylindriques traversant une section droite S d'un milieu poreux perpendiculaire au sens de l'écoulement du fluide. Reprenons la définition de la porosité ϵ du milieu poreux donnée par l'équation 5.24 en la généralisant à N capillaires

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_t} = \frac{3NV_c}{S \cdot L} = \frac{3N\pi r_c^2 l_c}{S \cdot L} \quad (5.34)$$

où le volume du capillaire cylindrique V_c est donné par :

$$V_c = \pi r_c^2 l_c \quad (5.35)$$

et le facteur 3 au numérateur de l'équation 5.34 provient du fait que seul un tiers des capillaires tortueux participent à l'écoulement dans une direction donnée du milieu poreux.

On peut alors en déduire le débit global (Q) en s'aidant des équations 5.8.3.1 et 5.34 :

$$Q = Nq = \frac{N \cdot \pi \cdot r_c^4 \cdot \Delta P}{8\eta \cdot l_c} = \frac{\epsilon \cdot r_c^2 \cdot L \cdot S \cdot \Delta P}{24\eta \cdot l_c^2} = \frac{\epsilon \cdot r_c^2 \cdot L^2}{24\eta \cdot l_c^2} \cdot S \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (5.36)$$

D'après la loi de Darcy (équation 5.27), la perméabilité du milieu poreux de $3N$ capillaires dont seuls N capillaires cylindriques de longueur effective l_c et de rayon r_c traversant une section droite S de ce milieu poreux est donnée par la relation suivante :

$$K_p = \frac{Q \cdot \eta \cdot L}{S \cdot \Delta P} = \frac{\epsilon \cdot r_c^2 \cdot L^2}{24l_c^2} \quad (5.37)$$

En reprenant la définition de la tortuosité τ (équation 5.29), K_p s'écrit :

$$K_p = \frac{\epsilon \cdot r_c^2}{24\tau^2} \quad (5.38)$$

Ainsi, pour une porosité donnée ϵ , la perméabilité K_p varie comme le carré du rayon r_c des capillaires. La chute de pression ΔP , pour un débit Q donné, diminue donc très rapidement quand on augmente le rayon des capillaires.

5.8.3.2 Modèle de Carman-Kozeny

L'équation 5.38 fait intervenir un rayon capillaire qu'il est très difficile de définir sans ambiguïté. L'aire spécifique S_v de la phase gazeuse est une grandeur plus facile à mesurer. Cette grandeur est utilisée par le modèle de Carman-Kozeny pour définir la perméabilité du milieu. Reprenons le modèle précédent décrivant un milieu poreux de longueur L et de section S avec un nombre total N_t de capillaires tortueux ($N_t = 3N$), sa porosité définie par l'équation 5.34 s'écrit comme suit :

$$\epsilon = \frac{N_t \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot l_c}{S \cdot L} \quad (5.39)$$

L'aire spécifique des capillaires i.e. de la phase gazeuse S_{vg} en m^2/m^3 est donnée par :

$$S_{vg} = \frac{\text{Surface interne des capillaires}}{\text{Volume total}} = \frac{N_t \cdot 2\pi \cdot r_c \cdot l_c}{S \cdot L} \quad (5.40)$$

L'intégration de l'équation 5.39 dans la relation précédente, amène à l'expression suivante pour S_{vg} , soit :

$$S_{vg} = \frac{2\epsilon}{r_c} \quad (5.41)$$

dans le cas de capillaires tortueux.

L'élimination de r_c entre les équations 5.38 et 5.41 permet d'obtenir une perméabilité Kp plus facilement mesurable car il suffit d'évaluer S_{vg} et τ .

$$Kp = \frac{\epsilon^3}{6S_{vg}^2 \cdot \tau^2} \quad (5.42)$$

Selon le modèle de Carman-Kozeny s'appliquant à des milieux poreux réels formés de grains ou de particules de poudre empilés, le facteur $6\tau^2$ peut être remplacé par une valeur expérimentale de l'ordre de 5, soit :

$$Kp_{ck} = \frac{\epsilon^3}{5S_{vg}^2} \quad (5.43)$$

Pour un empilement de n sphères isodimensionnelles de diamètre d_s pour lequel chaque sphère présente au mieux 12 plus proches voisins ($n_c = 12$), l'aire spécifique de la structure poreuse du milieu granulaire, considéré comme homogène et isotrope, peut se calculer aisément comme suit en supposant que les surfaces de contact entre les sphères sont négligeables :

$$S_{vg} = \frac{\text{Surface interne des pores}}{\text{Volumetotal}} = \frac{\text{Surface externe des } n \text{ sphères}}{V_t} \quad (5.44)$$

D'après l'équation 5.24, le volume de solide du milieu granulaire est donné par :

$$V_s = (1 - \epsilon) \cdot V_t \quad (5.45)$$

avec

$$V_s = n \cdot \frac{\pi \cdot d_s^3}{6} \quad (5.46)$$

L'équation 5.44 peut alors se réécrire comme suit dans le cas d'un empilement de sphères isodimensionnelles de diamètre d_s et dont la porosité est homogène et isotrope :

$$S_{vg} = \frac{n \cdot A_s}{V_s} \cdot (1 - \epsilon) = \frac{n \cdot \pi \cdot d_s^2}{n \cdot \pi \cdot d_s^3} \cdot 6 \cdot (1 - \epsilon) = \frac{6(1 - \epsilon)}{d_s} \quad (5.47)$$

où A_s représente la surface enveloppe d'une sphère de diamètre d_s soit $A_s = \pi \cdot d_s^2$. Notons que la surface spécifique des grains ou particules de poudre peut alors s'exprimer par la relation suivante :

$$S_{vs} = \frac{6}{d_s} = \frac{S_{vg}}{(1 - \epsilon)} \quad (5.48)$$

Il ne faudrait pas confondre l'aire spécifique du solide (S_{vs}) en m^2/m^3 et sa surface massique (S_{vm}) en m^2/g bien souvent appelée surface spécifique du solide divisé mesurée par adsorption d'un gaz en utilisant la méthode BET (EN ISO 18757). On en déduit donc la perméabilité du modèle de Carman-Kozeny applicable à un empilement de sphères, en combinant les **équations 5.43** et **5.48** :

$$K_{pck} = \frac{\epsilon^3 \cdot d_s^2}{180(1 - \epsilon)^2} \quad (5.49)$$

5.8.4 Cinétique d'infiltration ou d'écoulement à travers un milieu poreux saturé

L'écoulement d'un fluide à température constante à travers un milieu poreux peut être décrit par l'équation de Navier et Stokes. Le nombre de Reynolds R_e définit le type d'écoulement et s'exprime comme suit :

$$R_e = \frac{v_l \cdot d_c \cdot \rho_l}{\eta} \quad (5.50)$$

où v_l est la vitesse d'écoulement du liquide de masse volumique ρ_l et de viscosité η à travers un capillaire de diamètre d_c . Si R_e est suffisamment faible devant 1, l'écoulement du liquide peut être considéré comme laminaire et ainsi obéit à la loi de Darcy ou de Poiseuille.

5.8.4.1 Cas d'un capillaire cylindrique droit de diamètre d_c

La vitesse d'infiltration s'écrit comme suit :

$$v_{inf} = \frac{dl}{dt} = \frac{q}{s_c} = \frac{kp}{\eta} \cdot \frac{\Delta P_c}{l} = \frac{r_c^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P_c}{l} \quad (5.51)$$

où la perméabilité du capillaire cylindrique droit s'écrit :

$$kp = \frac{r_c^2}{8} \quad (5.52)$$

la section droite du capillaire cylindrique s'écrit :

$$S_c = \pi \cdot r_c^2 \quad (5.53)$$

la pression capillaire, notée ΔP_c , est la différence de pression entre la pression du liquide (P_l) à l'entrée du capillaire et la pression du gaz (P_g) à la sortie du capillaire :

$$\Delta P_c = P_l - P_g = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r_c} \quad (5.54)$$

L'intégration de l'équation **5.51** donne :

$$l dl = \frac{r_c^2}{8\eta} \cdot \Delta P_c \cdot dt \quad (5.55)$$

$$2l dl = \frac{r_c^2}{4\eta} \cdot \Delta P_c \cdot dt \quad (5.56)$$

$$l^2 = \frac{r_c^2}{4\eta} \cdot \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r_c} \cdot t \quad (5.57)$$

$$l^2 = \frac{r_c \gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta} \cdot t \quad (5.58)$$

$$l = \left[\frac{\gamma_{lv} \cos \theta}{4\eta} \right]^{1/2} \cdot d_c^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (5.59)$$

5.8.4.2 Cas d'un ensemble de capillaires cylindriques et tortueux de diamètre d_c et de tortuosité τ

La vitesse d'infiltration s'écrit comme suit :

$$v_{inf} = \frac{dL}{dt} = \frac{Q}{S} = \frac{Kp}{\eta} \cdot \frac{\Delta P_c}{L} \quad (5.60)$$

où la perméabilité Kp du milieu poreux constitué de $3N$ capillaires dont seuls N capillaires cylindriques de longueur effective l_c et de rayon r_c traversant une section droite S de ce milieu homogène et isotrope de porosité ϵ est donnée par l'équation 5.38 soit :

$$Kp = \frac{\epsilon r_c^2}{24\tau^2} \quad (5.61)$$

L'intégration de l'équation 5.60 donne :

$$LdL = \frac{\epsilon r_c^2}{24\tau^2\eta} \cdot \Delta P_c \cdot dt \quad (5.62)$$

$$2LdL = \frac{\epsilon r_c^2}{12\tau^2\eta} \cdot \Delta P_c \cdot dt \quad (5.63)$$

$$L^2 = \frac{\epsilon r_c^2}{12\tau^2\eta} \cdot \frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{r_c} \cdot t \quad (5.64)$$

$$L^2 = \frac{\epsilon r_c \gamma_{lv}\cos\theta}{6\tau^2\eta} \cdot t \quad (5.65)$$

$$L = \left[\frac{\epsilon \gamma_{lv}\cos\theta}{12\tau^2\eta} \right]^{1/2} \cdot d_c^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (5.66)$$

5.8.4.3 Cas d'un empilement de n sphères isodimensionnelles de diamètre d_s et de surface spécifique $S_{vs} = \frac{6}{d_s} = \frac{S_{vg}}{1 - \epsilon}$

La vitesse d'infiltration s'écrit comme suit :

$$v_{inf} = \frac{dL}{dt} = \frac{Q}{S} = \frac{Kp_{ck}}{\eta} \cdot \frac{\Delta P_c}{L} \quad (5.67)$$

où la perméabilité Kp_{ck} du modèle de Carman-Kozeny applicable à un empilement de sphères de diamètre d_s arrangées de manière homogène et isotrope caractérisé par une porosité ϵ est donnée par l'équation 5.49 soit :

$$Kp_{ck} = \frac{\epsilon^3 \cdot d_s^2}{180(1 - \epsilon)^2} \quad (5.68)$$

L'intégration de l'équation 5.67 donne :

$$LdL = \frac{\epsilon^3 \cdot d_s^2}{180(1 - \epsilon)^2\eta} \cdot \Delta P_c \cdot dt \quad (5.69)$$

$$L^2 = \frac{\epsilon^3 \cdot d_s^2}{90(1 - \epsilon)^2\eta} \cdot \frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{r_c} \cdot t \quad (5.70)$$

En prenant en compte les équations 5.41 et 5.47 on obtient :

$$r_c = \frac{2\epsilon}{S_{vg}} = \frac{2\epsilon \cdot d_s}{6(1 - \epsilon)} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\epsilon \cdot d_s}{(1 - \epsilon)} \quad (5.71)$$

Il s'ensuit alors que :

$$L^2 = \frac{\epsilon^3 \cdot d_s^2}{90(1 - \epsilon)^2 \eta} \cdot \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{\epsilon \cdot d_s} \cdot 3(1 - \epsilon) \cdot t \quad (5.72)$$

$$L^2 = \frac{\epsilon^2 \cdot \gamma_{lv} \cos \theta}{15(1 - \epsilon) \eta} \cdot d_s \cdot t \quad (5.73)$$

$$L = \left[\frac{\epsilon^2 \cdot \gamma_{lv} \cos \theta}{15(1 - \epsilon) \eta} \right]^{1/2} \cdot d_s^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (5.74)$$

5.9 Cinétique d'imbibition de l'insert P8

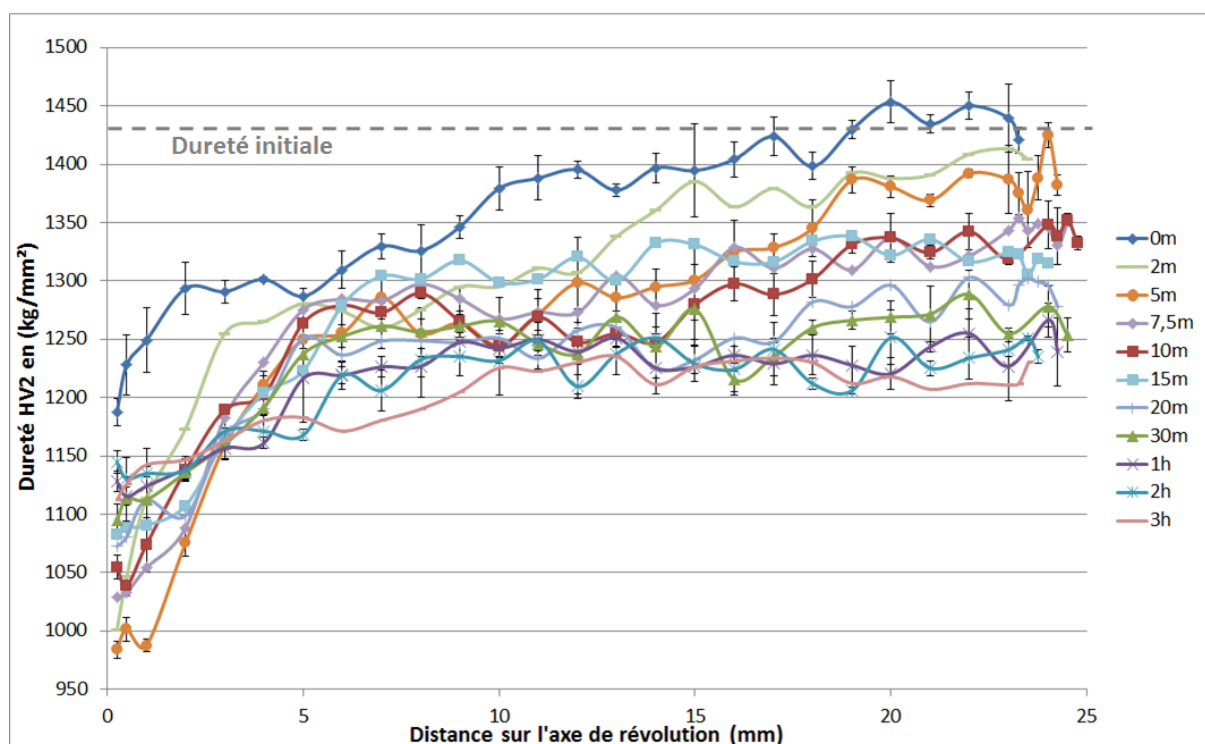


FIGURE 5.22 – Profils de dureté le long de l'axe de révolution de l'insert P8 obtenus après traitement d'imbibition à 1365 °C et un matériau d'apport Co55-6g pour différents temps de maintien de 0min à 3h

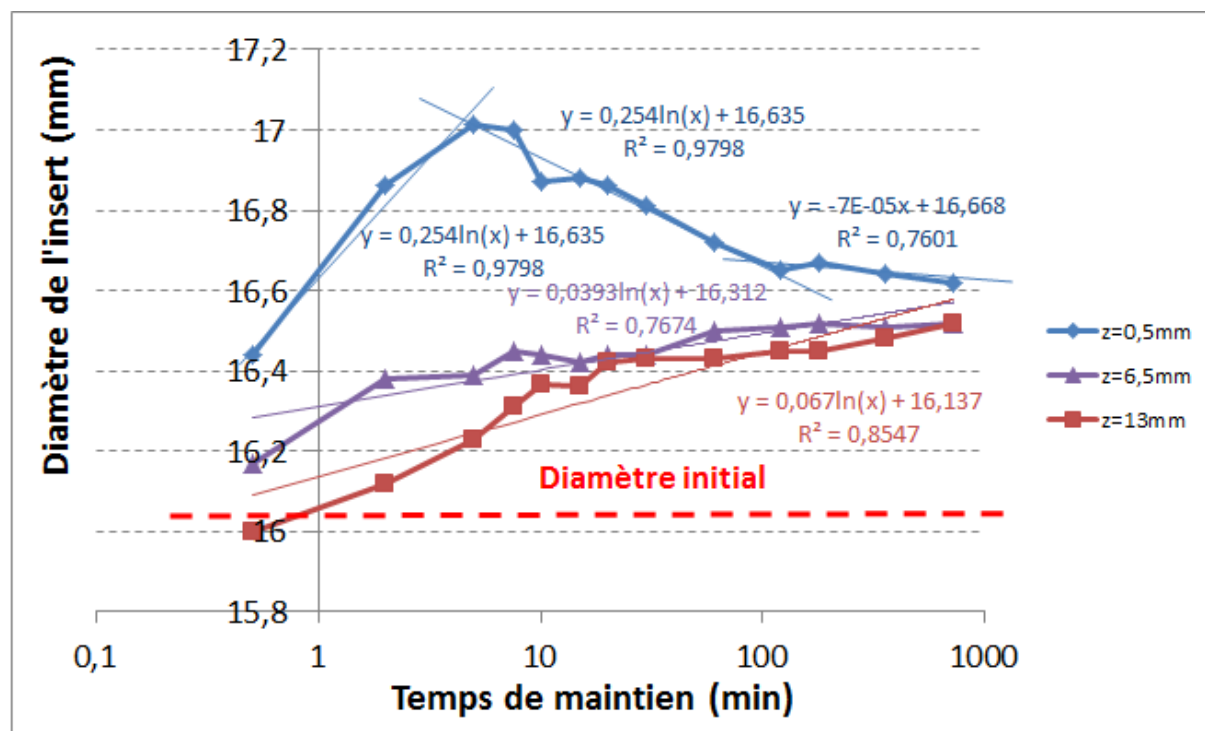
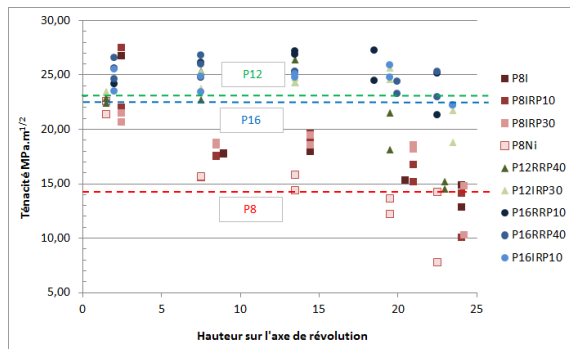
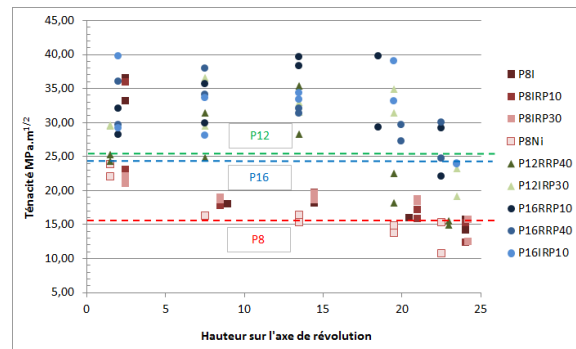


FIGURE 5.23 – évolution du diamètre en fonction du temps pour des inserts P8 traités par imbibition à 1365 °C avec un matériau d'apport Co55 de 6g

5.10 Essais d'impact pour inserts tricônes

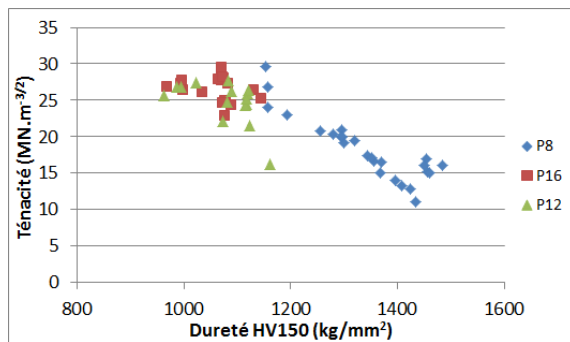


(a) Evans et Charles

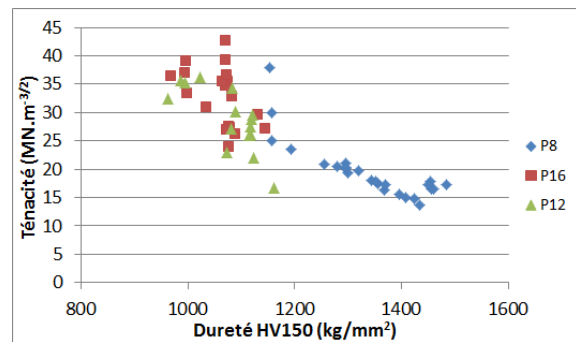


(b) Shetty, Wright, Mincer et Clauer

FIGURE 5.24 – Evolution de la ténacité dans les inserts gradués sans traitement de détensionnement pour un charge de 150kg avec un indent Vickers (a) calculé par la formule d'Evans Charles (**Equation 1.52**) et (b) calculé par la formule de Shetty et al. (**Equation 1.53**)



(a) Evans et Charles



(b) Shetty, Wright, Mincer et Clauer

FIGURE 5.25 – Evolution de la ténacité en fonction de la dureté (a) pour les nuances P8, P12 et P16 avec gradient de composition. Valeurs calculées par la formule (**Equation 1.52**) et une charge d'indentation de 150kg et (b) pour les nuances P8, P12 et P16 avec gradient de composition. Valeurs calculées par la formule (**Equation 1.52**) et une charge d'indentation de 150kg (**Equation 1.53**)

5.11 Essais d'usure

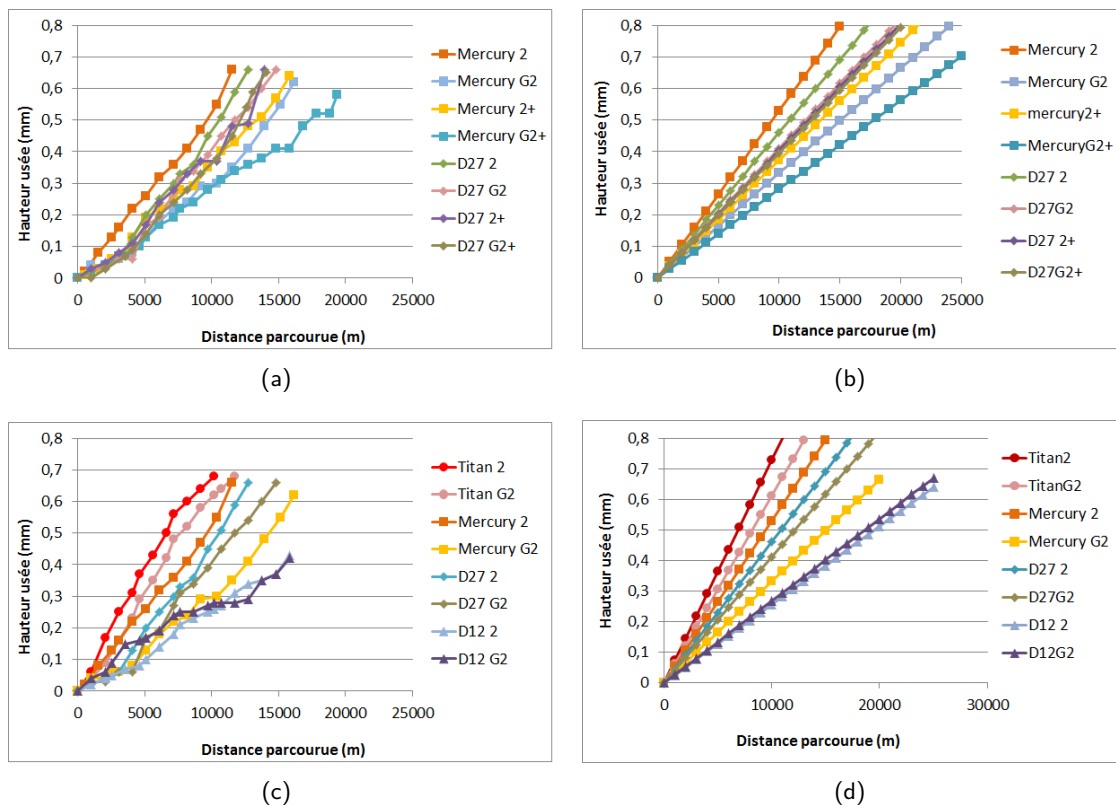


FIGURE 5.26 – Effet du cycle HPHT sur les hauteurs usée en fonction de la distance de roche coupée pour les traitement HPHT2+ (a) et hauteurs usées calculées à l'aide du coefficient d'usure a (b) pour différentes distributions de grains de diamant ; Effet du support gradué sur les hauteurs usée en fonction de la distance de roche coupée pour les traitement HPHT2 pour les différentes distributions de diamants (c) et hauteurs usées calculées à l'aide du coefficient d'usure a (d) pour différentes distributions de grains de diamant

5.12 Faciès usures

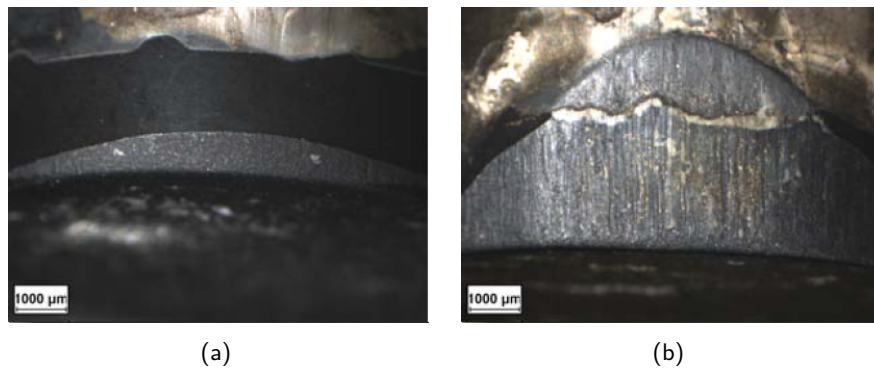


FIGURE 5.27 – Faciès d'usure des taillant de type "Titan G1" pour deux niveau d'usure différent : le premier seulement dans la plaquette diamantée(a) le second dans la plaquette diamantée et le support (b) d'après [Yahiaoui, 2013]



FIGURE 5.28 – Faciès d'usure des taillant de type "Titan 2" (a) et "Titan G2" (b) d'après [Yahiaoui, 2013]

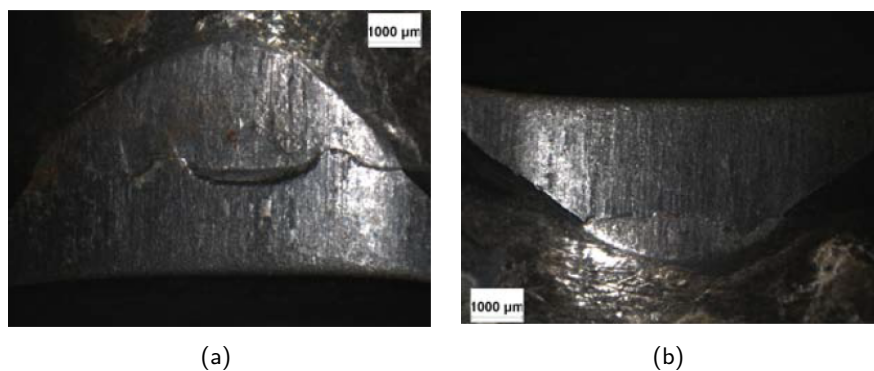


FIGURE 5.29 – Faciès d'usure des taillant de type "Mercury 2" (a) et "Mercury G2" (b) d'après [Yahiaoui, 2013]

5.13 Essais de chocs

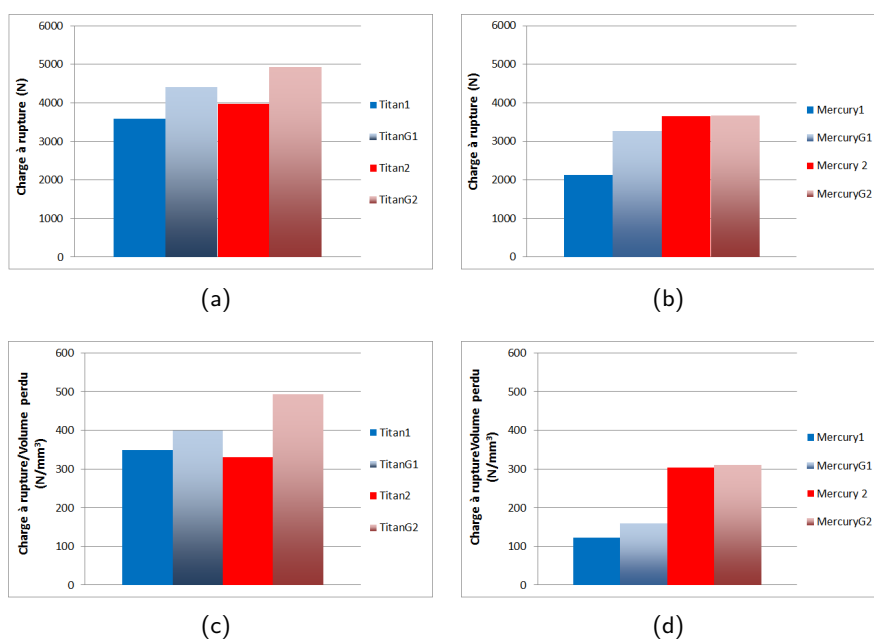


FIGURE 5.30 – Charge à rupture pour l'essai d'impact pour la nuance "Titan" (a) des différents taillants de nuance "Mercury" (b) et charge à rupture sur volume perdu pour respectivement la nuance "Titan"(c) et "Mercury" (d)

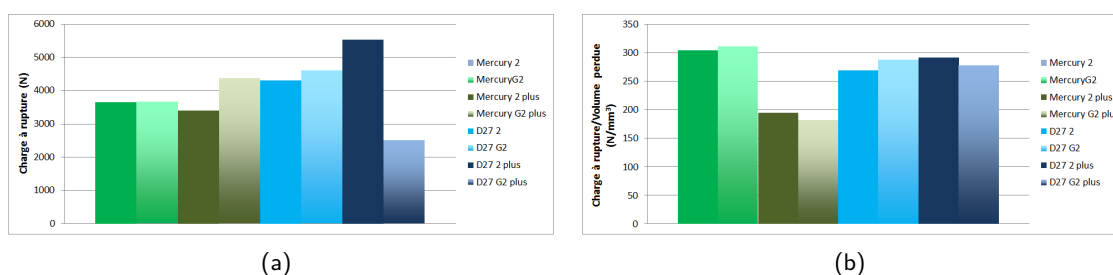


FIGURE 5.31 – Charge à rupture pour des traitements HPHT2+ (a) et rapport charge à rupture/-volume de diamant perdu pour ces même taillants(b)

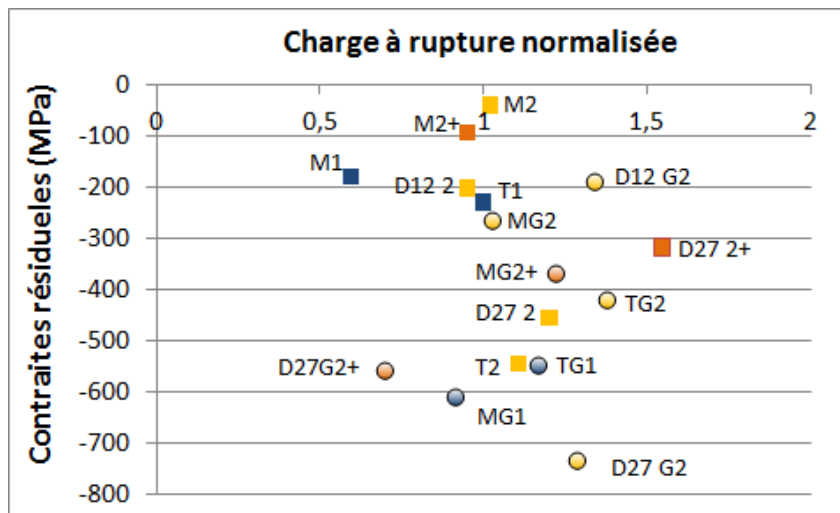


FIGURE 5.32 – Charge à rupture en fonction des contraintes résiduelles mesurées au centre de la plaquette diamantée pour les différents taillants

5.14 Mesures de contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sur les WC-Co ont été évaluées sur les WC.

Les mesures de contraintes résiduelles sont réalisées par diffraction des rayons X, sur un appareil PROTO iXRD avec un rayonnement $Cu - K\alpha$ ($\lambda = 0,154nm$). L'un des intérêts de cet appareil réside dans le fait qu'il possède 2 détecteurs mobiles permettant des mesures de contraintes résiduelles plus précises et plus rapides que sur un équipement classique (**Figure 3.55**). Les mesures sont réalisées exclusivement dans la phase carbure car la phase liante diffracte très peu. La famille de plans considérée est -212, la valeur de 2θ est d'environ 154° . Le diamètre de la zone exposée aux rayonnement est de 2,5mm. Le nombre d'exposition est de 5 pour un temps d'exposition de 6s. Les angles ψ d'observation sont 25° , 22° , 18° , 13° , 8° , 0° , -8° , -13° , -18° , -22° , -25° . Les tensions utilisés varient entre 21 et 23 kV pour des intensité respective de 4 et 3 mA. Dans ces conditions, la profondeur de pénétration dans la phase carbure se situe autour de $6,5\mu m$.

Lorsque les mesures concernent des surfaces convexes, elles sont réalisées selon deux directions : de manière axiale et circonférentielle. Les mesures permettent de connaître l'état des contraintes normales et des contraintes de cisaillement.

Les contraintes dans les tableaux ci-dessous sont exprimées en MPa.

P8 non HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-610	25			3,4	0,17
Bord circonférentiel 0°	-455	30	95	15	3,15	0,17
Bord circonférentiel 180°	-390	35	120	15	3,22	0,17
Bord axial 90°	-500	30	105	15	3,17	0,2
Bord axial 270°	-495	20	50	10	3,17	0,15
P12 non HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-240	30	40	15	3,11	0,2
Bord circonférentiel 0°	-360	30	155	15	3,16	0,17
Bord axial 90°	-445	25	-130	10	3,13	0,19
P16 non HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-565	40	130	20	3,35	0,21
Bord circonférentiel 0°	-555	25	125	10	3,21	0,16
Bord axial 90°	-820	50	105	25	3,44	0,14

FIGURE 5.33 – Mesure des contraintes résiduelles (MPa)

P8 non HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-610	25			3,4	0,17
Bord circonférentiel 0°	-455	30	95	15	3,15	0,17
Bord circonférentiel 180°	-390	35	120	15	3,22	0,17
Bord axial 90°	-500	30	105	15	3,17	0,2
Bord axial 270°	-495	20	50	10	3,17	0,15
P12 non HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-240	30	40	15	3,11	0,2
Bord circonférentiel 0°	-360	30	155	15	3,16	0,17
Bord axial 90°	-445	25	-130	10	3,13	0,19
P16 non HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-565	40	130	20	3,35	0,21
Bord circonférentiel 0°	-555	25	125	10	3,21	0,16
Bord axial 90°	-820	50	105	25	3,44	0,14
P8 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-1075	25	20	10	4,03	0,12
Bord circonférentiel 0°	-820	50	250	20	3,86	0,11
Bord circonférentiel 180°	-1055	30	55	15	3,92	0,15
Bord axial 90°	-1030	25	-145	10	3,99	0,08
P12 HETx1 (Série2)	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-575	25	25	15	4,08	0,1
Bord circonférentiel 0°	-695	35	160	15	4,08	0,14
Bord axial 90°	-810	30	125	15	4,1	0,15
P12 HETx2 (Série2)	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-550	30	85	15	4,08	0,12
Bord circonférentiel 0°	-655	30	-50	15	4,09	0,12
Bord axial 90°	-790	40	15	20	4,07	0,13
P12 HETx2 (Série1)	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-500	50	-55	25	4,26	0,13
Bord circonférentiel 0°	-405	45	-220	20	4,29	0,14
Bord circonférentiel 180°	-670	65	-145	30	3,95	0,3
Bord axial 90°	-405	40	-25	20	4,31	0,12
Bord axial 270°	-675	25	-15	10	4,16	0,15
P12 HETx4 (Série2)	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-490	30	50	15	4,21	0,16
Bord circonférentiel 0°	-395	40	65	20	4,16	0,11
Bord axial 90°	-725	50	215	25	4,1	0,15
P16 HET (Série1)	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-820	30	20	15	4,07	0,13
Bord circonférentiel 0°	-850	35	65	15	3,95	0,16
Bord axial 90°	-990	40	115	20	3,88	0,18

FIGURE 5.34 – Mesure des contraintes résiduelles (MPa)

P8 HETx1 S2 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-895	40	225	20	4,08	0,07
Bord circonférentiel 0°	-755	40	80	20	4,1	0,1
Bord circonférentiel 180°	-930	30	240	15	4,02	0,1
Bord axial 90°	-700	45	285	20	4,07	0,09
Bord axial 270°	-850	40	-15	20	4,11	0,11
P8 HETx1 S3 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-1150	50	160	25	4,13	0,12
Bord circonférentiel 0°	-775	40	90	20	4,23	0,14
Bord circonférentiel 2 0°	-815	50	145	25	4,22	0,14
Bord circonférentiel 2 180°	-980	45	185	25	4,14	0,11
Bord axial 90°	-560	55	510	25	4,21	0,11
Bord axial 270°	-650	35	-145	20	4,22	0,14
P8 HETx2 S3 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-925	45	80	25	4,27	0,11
Bord circonférentiel 0°	-685	55	70	25	4,33	0,1
Bord circonférentiel 180°	-690	45	205	25	4,3	0,14
Bord axial 90°	-465	40	385	20	4,28	0,13
Bord axial 270°	-515	35	-245	15	4,33	0,14
P8 HETx4 S3 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-1015	30	0	15	4,16	0,09
Bord circonférentiel 0°	-660	45	185	25	4,33	0,14
Bord circonférentiel 180°	-875	45	130	20	4,26	0,14
Bord axial 90°	-480	55	390	30	4,3	0,1
Bord axial 270°	-895	45	15	20	4,32	0,09
P12 HETx1 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-545	30	130	15	4,14	0,12
Bord circonférentiel 0°	-440	35	130	20	4,22	0,13
Bord circonférentiel 180°	-560	45	145	20	4,13	0,17
Bord axial 90°	-605	40	230	20	4,2	0,12
Bord axial 270°	-615	30	25	15	4,13	0,19
P12 HETx2 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-515	45	140	25	4,12	0,16
Bord circonférentiel 0°	-560	55	140	25	4,18	0,16
Bord circonférentiel 180°	-455	40	195	20	4,14	0,12
Bord circonférentiel 2 0°	-475	55	225	25	4,1	0,17
Bord axial 90°	-440	30	240	15	4,17	0,14
Bord axial 270°	-380	60	-60	30	4,2	0,17
P16 HETx1 S2 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-725	50	225	25	4,04	0,13
Bord circonférentiel 0°	-575	35	150	15	4,1	0,13
Bord circonférentiel 180°	-660	30	180	15	4,1	0,11
Bord axial 90°	-600	50	255	25	4,07	0,13
Bord axial 270°	-485	40	315	20	4,1	0,13
P16 HETx2 S2 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-890	40	110	20	4,08	0,12
Bord circonférentiel 0°	-810	40	35	20	4,1	0,14
Bord circonférentiel 180°	-905	35	240	20	4,09	0,14
Bord axial 90°	-765	55	175	25	4,12	0,16
Bord axial 270°	-925	35	110	15	4,11	0,12
P16 HETx4 S2 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-905	45	300	25	4	0,13
Pointe_2	-940	30	110	15	3,98	0,13
Bord circonférentiel 0°	-800	40	125	20	4,04	0,14
Bord circonférentiel 180°	-865	40	220	20	4,03	0,13
Bord axial 90°	-795	40	245	20	4,01	0,12
Bord axial 270°	-1085	30	30	15	3,996	0,14

FIGURE 5.35 – Mesure des contraintes résiduelles (MPa)

P16 RRP 1365/40	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-290	20	15	10	3,05	0,21
Bord circonférentiel 0°	-440	25	30	10	3,05	0,22
Bord axial 90°	-135	40	-95	20	2,98	0,24
P16 RRP 1365/10	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-375	25	5	10	3,05	0,21
Bord circonférentiel 0°	-305	20	-40	10	3,04	0,22
Bord axial 90°	-235	30	-25	15	3,04	0,22
P16 IRP 1365/10	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-315	35	95	15	3,22	0,23
Bord circonférentiel 0°	-270	25	5	10	3,1	0,18
Bord axial 90°	-285	30	45	15	3,1	0,2
P8 I 1365/10	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	5	25	25	10	3,33	0,18
Bord circonférentiel 0°	-20	25	15	10	3,31	0,19
Bord axial 90°	-40	25	25	10	3,26	0,2
P8 IRP 1365/10	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-205	20	70	10	3,02	0,19
Bord circonférentiel 0°	-75	20	-25	10	3,05	0,21
Bord axial 90°	-160	15	25	5	3	0,22
P8 IRP 1365/30	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-145	20	80	10	3,02	0,19
Bord circonférentiel 0°	-210	25	50	10	3	0,2
Bord axial 90°	-180	15	15	5	3,04	0,2
P8-Ni IRP 1400/0	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-135	20	81	10	2,99	0,22
Bord circonférentiel 0°	-150	15	-15	5	2,96	0,22
Bord axial 90°	-145	10	65	5	2,95	0,22
P12 IRP 1365/30	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-375	40	50	20	3,04	0,26
Bord circonférentiel 0°	-250	25	45	10	3	0,23
Bord axial 90°	-305	25	35	10	3,04	0,23
P12 RRP 1365/40	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-320	30	-35	15	2,85	0,22
Bord circonférentiel 0°	-270	25	10	10	2,89	0,25
Bord axial 90°	-215	25	45	10	2,88	0,25

FIGURE 5.36 – Mesure des contraintes résiduelles (MPa)

P8 I 1365/10 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-930	25	-120	12	4	0,15
Bord circonférentiel 0°	-1040	40	50	20	3,92	0,1
Bord axial 90°	-1220	20	5	10	3,93	0,1
P8-Ni18 IRP 1400/0 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-1130	30	170	15	4,13	0,12
Bord circonférentiel 0°	-1030	25	20	10	4,09	0,07
Bord axial 90°	-1025	30	-15	15	4,01	0,13
P8 IRP 1365/10 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-1050	30	155	15	4,09	0,15
Bord circonférentiel 0°	-1075	25	65	10	4,05	0,12
Bord axial 90°	-1135	35	-35	15	3,98	0,13
P8 IRP 1365/30 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-1055	40	230	20	4,09	0,12
Bord circonférentiel 0°	-940	40	-50	20	4,03	0,13
Bord axial 90°	-1205	35	95	15	3,95	0,11
P12 RRP 1365/40 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-440	30	70	15	4,22	0,11
Bord circonférentiel 0°	-600	25	60	10	4,07	0,13
Bord axial 90°	-860	45	145	20	4,04	0,16
P12 IRP 1365/30 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-625	40	50	20	4,17	0,16
Bord circonférentiel 0°	-640	45	-5	2	4,09	0,15
Bord axial 90°	-700	40	-40	20	4,11	0,16
P16 RRP 1365/10 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-665	40	180	20	4,2	0,11
Bord circonférentiel 0°	-695	30	-15	15	4,12	0,11
Bord axial 90°	-890	40	125	20	4,1	0,15
Bord axial 270°	-720	25	80	10	4,08	0,13
P16 RRP 1365/40 HET	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-705	40	40	20	4,16	0,13
Bord circonférentiel 0°	-740	20	25	15	4,03	0,15
Bord axial 90°	-965	30	125	15	4,05	0,08
Bord axial 270°	-870	30	10	15	4,09	0,11
P8 I HETx1 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-1065	45	170	20	3,96	0,14
Bord circonférentiel 0°	-870	60	150	30	3,99	0,13
Bord circonférentiel 180°	-980	40	255	20	3,96	0,11
Bord axial 90°	-840	45	360	25	4	0,13
Bord axial 270°	-1050	60	-145	30	3,94	0,13
Bord axial 2 90°	-900	55	430	25	4,03	0,12
Bord axial 2 270°	-1095	35	-75	20	3,98	0,18
P8 IRP30 HETx1 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-840	45	250	25	4,08	0,14
Pointe 2	-865	50	150	25	4,02	0,13
Bord circonférentiel 0°	-885	70	110	35	4,06	0,13
Bord circonférentiel 180°	-945	45	170	20	4,03	0,11
Bord axial 90°	-600	50	435	25	4,06	0,15
Bord axial 270°	-930	35	-105	20	4,04	0,15
P12 IRP HETx1 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-650	45	150	20	4,07	0,14
Pointe 2	-435	45	250	25	4	0,17
Bord circonférentiel 0°	-4600	45	215	20	4,11	0,2
Bord circonférentiel 180°	-710	35	200	15	4,04	0,13
Bord axial 90°	-550	55	270	25	4,08	0,14
Bord axial 270°	-780	35	65	20	4,07	0,15
P16 IRP HETx1 Septembre	Contrainte	Erreur sur contrainte	Cisaillement	Erreur sur cisaillement	Largeur de pic	Erreur sur largeur de pic
Pointe	-810	50	260	25	4,01	0,15
Pointe 2	-701	40	105	20	4,11	0,18
Bord circonférentiel 0°	-465	50	145	25	4,13	0,16
Bord circonférentiel 2 0°	-520	55	135	25	4,06	0,12
Bord circonférentiel 2 180°	-675	30	200	15	4,09	0,17
Bord axial 90°	-470	55	340	25	4,1	0,16
Bord axial 270°	-760	40	0	20	4,11	0,12

FIGURE 5.37 – Mesure des contraintes résiduelles (MPa)

Bibliographie

- [Abraken, 1979] Abraken, L. (1979). *Etudes et propriétés des métaux*, volume base documentaire : tiamb. Editions T.I. fre.
- [Akaishi et al., 1993] Akaishi, M., Satoh, T., Ishii, M., Taniguchi, T., and Yamaoka, S. (1993). Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride. *Journal of Materials Science Letters*, 12(24) :1883–1885.
- [Armstrong et al., 1983] Armstrong, D. R., Balland, J., Pukins, P. G., and Kirfel, A. (1983). The nature of the chemical bonding in boron carbide. iv. electronic band structure of boron carbide, B₁₂C₂, and three models of the structure B₁₂C₃. *Acta Cryst. B*, 39 :324–329.
- [Aselage and Tissot, 1992] Aselage, T. L. and Tissot, R. G. (1992). Lattice constants of boron carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(8) :2207 – 2212.
- [Aydin and Simsek, 2009] Aydin, S. and Simsek, M. (2009). Hypothetically superhard boron carbide structures with a B₁₁C icosahedron and three-atom chain. *Phys. Status Solidi B*, 246(1) :62–70.
- [Azcona et al., 2002] Azcona, I., Ordóñez, A., Sánchez, J. M., and Castro, F. (2002). Hot iso-static pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals. *Journal of Materials Science*, 37(19) :4189–4195.
- [Bagur, 1999] Bagur, F. (1999). Matériaux pour outils de coupe. *Techniques de l'ingénieur Outillage et machine-outil pour le travail des matériaux*, base documentaire TIB511DUO(bm7080).
- [Balakrishnarajan et al., 2007] Balakrishnarajan, M. M., Pancharatna, P. D., and Hoffmann, R. (2007). Structure and bonding in boron carbide : The invincibility of imperfections. *New J. Chem.*, 31(4) :473–485.
- [BAO et al., 2013] BAO, R., hong YI, J., dong PENG, Y., and ze ZHANG, H. (2013). Effects of microwave sintering temperature and soaking time on microstructure of WC-8Co. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(2) :372 – 376.
- [Beauvy, 1983] Beauvy, M. (1983). Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases. *J. Less-Common Met*, Vol. 90(2) :169–175.
- [Benesovsky, 1966] Benesovsky, F. (1966). Technischen chemie. *Ullmanns Encyklopedie*, 9 :122.
- [Bothara, 2007] Bothara, M. (2007). *Sintering of Nanocrystalline Silicon Carbide in Plasma Pressure Compaction System*. PhD thesis, Thèse de doctorat de l'Université de l'Oregon.
- [Breval et al., 2005] Breval, E., Cheng, J., Agrawal, D., Gigl, P., Dennis, M., Roy, R., and Papworth, A. (2005). Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites. *Materials Science & Engineering*, A391 :285 – 295.
- [Bykov et al., 2001] Bykov, Y., Egorov, S., Ereemeev, A., Rybakov, K., Semenov, V., Sorokin, A., and S.A., G. (2001). Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes. *J. Mater. Sci.*, 26(1) :131 – 137.
- [Cha et al., 2003] Cha, S., Hong, S., and Kim, B. (2003). Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. *Mater Sci Eng A*, A351(1-2) :31 – 38.
- [Demirskyi et al., 2011] Demirskyi, D., Ragulya, A., and Agrawal, D. (2011). Initial stage sintering of binderless tungsten carbide powder under microwave radiation. *Ceramics International*, 37(2) :505 – 512.
- [DeVries, 1975] DeVries, R. (1975). Solution-precipitation process for manufacturing cubic boron nitride abrasive tools, us patent3,918,231.
- [Domnich et al., 2011] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., and Chhowalla, M. (2011). Boron carbide : Structure, properties, and stability under stress. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(11) :3605–3628.
- [Douzet, 1990] Douzet, J.-L. (1990). Abrasifs. *Techniques de l'ingénieur Procédés d'usinage*, base documentaire TIB190DUO(b7050).
- [Ekbohm and Amundin, 1981] Ekbohm, L. B. and Amundin, C. O. (1981). Microstructural evaluations of sintered boron carbides with different compositions. *Science of Ceramics*, Vol. 11 :237–243.

- [Eko et al., 2013] Eko, A., Fukunaga, O., and Ohtake, N. (2013). The microstructure of cbn-metal composites synthesized from hbn with metallic solvents. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, (0) :–.
- [Emin, 1988] Emin, D. (1988). Structure and single-phase regime of boron carbides. *Phys. Rev. B*, 38(9) :6041 – 6055.
- [Erikssona et al., 2013] Erikssona, M., Radwanb, M., and Shena, Z. (2013). Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and functional graded materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36 :31 – 37.
- [Fanchini et al., 2006] Fanchini, G., McCauley, J. W., and Chhowalla, M. (2006). Behavior of disordered boron carbide under stress. *Phys. Rev. Lett.*, 97(2).
- [François, 2005] François, D. (2005). Essais mécaniques des métaux essais de dureté. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyses et d'observation appliquées à la tribologie*, TIB466DUO(m4160).
- [Fukunaga et al., 2011] Fukunaga, O., Takeuchi, S., and Taniguchi, T. (2011). High-pressure synthesis of cubic BN using Fe-Mo-Al and Co-Mo-Al alloy solvents. *Diamond and Related Materials*, 20(5-6) :752–755.
- [Gieske et al., 1991] Gieske, J. H., Aselage, T. L., and Emin, D. (1991). Elastic properties of boron carbides. *Boron-Rich Solids*, 321 :376–3795.
- [Gosset and Colin, 1991] Gosset, D. and Colin, M. (1991). Boron carbides of various compositions : An improved method for x-ray characterization. *J. Nucl. Mater.*, 183 :161–173.
- [Gourbeyre, 2000] Gourbeyre, C. (2000). *Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC sur Si pour applications aux microsystèmes en environnements sévères*. PhD thesis, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon.
- [Gu and Meiners, 2010] Gu, D. and Meiners, W. (2010). Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by selective laser melting. *Materials Science and Engineering : A*, 527(29-30) :7585 – 7592.
- [Guo et al., 2006] Guo, X. J., He, J. L., Liu, Z. Y., Tian, Y. J., Sun, J., and Wang, H. T. (2006). Bond ionicities and hardness of B13C2-like structured ByX crystals (X=C, N,O,P,As). *Phys. Rev. B*, 73(10) :104–115.
- [Heine et al., 1991] Heine, V., Cheng, C., and Needs, R. (1991). *Am. Ceram. Soc.*, 74(10) :2630.
- [Higashi and Takahashi, 1986] Higashi, I. and Takahashi, Y. (1986). *Less-Common Met.*, 123 :277.
- [Kisly et al., 1988] Kisly, P. S., Kuzenkova, M. A., Bodnaruk, N. I., and Grabchuk, B. L. (1988). Karbid bora (boron carbide). page 216.
- [Konovalikhin and Ponomarev, 2009] Konovalikhin, S. and Ponomarev, V. I. (2009). Carbon in boron carbide : The crystal structure of b11.4c3.6. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 54(2) :197–203.
- [Kwei and Morosin, 1996] Kwei, G. H. and Morosin, B. (1996). Structures of the boron-rich carbides from neutron powder diffraction : Implications for the nature of the inter-icosahedral chains. *J. Phys. Chem.*, 100 :8031 – 8039.
- [Lazzari et al., 1999] Lazzari, R., Vast, N., Besson, J. M., Baroni, S., and Corso, A. D. (1999). Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B4C boron carbide. *Phys. Rev. Lett.*, 83(16) :3230–3233.
- [Lee et al., 1992] Lee, S. B., Bylander, D. M., and Kleinman, L. (1992). Moduli of b-12 and its compounds. *Phys. Rev. B*, 45(7) :3245–3247.
- [Lide, 2009] Lide, D. R. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 90e éd. edition. 2804 p.
- [Liu et al., 2008] Liu, X., Song, X., Zhang, J., and Zhao, S. (2008). Temperature distribution and neck formation of WC-Co combined particles during spark plasma sintering. *Mater Sci Eng A*, A488 :1 – 7.

- [Manghnani et al., 2000] Manghnani, M. H., Wang, Y., Li, F., Zinin, P., and Rafaniello, W. (2000). Elastic and vibrational properties of B₄C to 21 GPa. *Science and Technology of High Pressure*, pages 945–948.
- [Massalski, 1990] Massalski, T. B. (1990). Binary alloy phase diagrams. *Phys. Rev. B*, Vol. 1 Alloys, Vol. 2 Phase Diagrams.
- [Matar, 2009] Matar, S. (2009). Matériaux ultra-durs concepts et modélisations. *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie*, base documentaire TIB106DUO. fre.
- [McClellan et al., 2001] McClellan, K. J., Chu, F., Roper, J. M., and Shindo, I. (2001). Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide. *J. Mater. Sci.*, 36(14) :3403–3407.
- [Meyer, 1980] Meyer, R. (1980). [Archives] *Mise en forme des métaux et fonderie*, volume base documentaire tiamc. Editions T.I. fre.
- [Moinard and Rigollet, 2011] Moinard, D. and Rigollet, C. (2011). Procédés de frittage PIM. *Techniques de l'ingénieur Métallurgie des poudres*, base documentaire TIB478DUO.(m3320). fre.
- [Morosin et al., 1995] Morosin, B., Kwei, G. H., Lawson, A. C., Aselage, T. L., and Emin, D. (1995). Neutron powder diffraction refinement of boron carbides. nature of intericosahedral chains. *J. Alloy. Compd.*, 226(1-2) :121 – 125.
- [Murthy, 1985] Murthy, S. R. (1985). Elastic properties of boron carbide. *J. Mater. Sci. Lett.*, 4(5) :603–605.
- [Nelmes et al., 1995] Nelmes, R. J., Loveday, J. S., Wilson, R. M., Marshall, W. G., Besson, J. M., Klotz, S., Hamel, G., Aselage, T. L., and Hull, S. (1995). Observation of inverted-molecular compression in boron carbide. *Phys. Rev. Lett.*, 74(12) :2268–2271.
- [Paul and Khajepour, 2008] Paul, C. and Khajepour, A. (2008). Automated laser fabrication of cemented carbide components. *Optics & Laser Technology*, 40 :735–741.
- [Poulachon, 2004] Poulachon, G. (2004). Usinabilité des matériaux difficiles application aux aciers durcis. *Techniques de l'ingénieur Mise en forme des matériaux par usinage*, base documentaire TIB510DUO.(bm7048). fre.
- [Raynaud, 2007] Raynaud, C. (2007). Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC). *Techniques de l'ingénieur Composants actifs en électronique de puissance*, base documentaire TIB245DUO.(d3119).
- [Rödiger et al., 1998] Rödiger, K., Dreyer, K., Gerdes, T., and Willert-Porada, M. (1998). Microwave sintering of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 16(4 ?6) :409 – 416.
- [Roebuck et al., 2009] Roebuck, B., Gee, M., E.G., B., and Morrell, R. (2009). Measurement good practice guide no. 20 : Mechanical tests for hardmetals. Technical report, Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory.
- [Ryan et al., 1968] Ryan, C. E., Marshall, R. C., and Hawley, J. J. (1968). Anisotropy in single-crystal refractory compounds. *Proc. Int. Symp.13-15 June, 1967, Dayton OH*, pages 177–195.
- [Saal, 2007] Saal, E. (2007). The structural evolution of boron carbide via a inition calculation. *Applied Physics Letters*, 91(23).
- [Schwetz and Grellner, 1981] Schwetz, K. and Grellner, W. (1981). The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide. *J. Less Common Met.*, 82 :37 – 47.
- [Schwetz and Karduck, 1991] Schwetz, K. A. and Karduck, P. (1991). Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis. *Boron-Rich Solids*, Vol. 231 :405–413.
- [Shi et al., 2005] Shi, X., Shao, G., Duan, X., Yuan, R., and Lin, H. (2005). Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder. *Materials Science and Engineering : A*, 392(1 ?2) :335 – 339.
- [Shirai and Katayama-Yoshida, 2000] Shirai, K. and Katayama-Yoshida, H. (2000). Effects of the geometries of boron-rich crystals on the lattice dynamics. *J. Solid State Chem.*, 154 :20–25.

- [Shon et al., 2010] Shon, I.-J., Kim, B.-R., Doh, J.-M., Yoon, J.-K., and Woo, K.-D. (2010). Properties of nanostructured tungsten carbide and their rapid consolidation by pulsed current activated sintering. *Physica Scripta*, 139 :4p.
- [Sivaprahasam et al., 2007] Sivaprahasam, D., Chandrasekar, S., and Sundaresan, R. (2007). Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering. *Int J Refract Met Hard Mater*, 25 :144 – 152.
- [Sorlier, 2009] Sorlier, E. (2009). *Développement d'un procédé de graduation des carbures cémentés WC-Co basé sur l'imbibition, amélioration de la durée de vie des taillants de forage*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- [Spear, 1976] Spear, K. (1976). *Less-Common Met.*, 47 :195.
- [Spear, 1977] Spear, K. (1977). Application of phase diagrams in metallurgy and ceramics. *National Bureau of Standards Special Publication*, SP-496 :744–762.
- [Sun et al., 2011] Sun, L., Yang, T., Jia, C., and Xiong, J. (2011). VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(2) :147 – 152.
- [Sunil et al., 2010] Sunil, B. R., Sivaprahasam, D., and Subasri, R. (2010). Microwave sintering of nanocrystalline WC-12Co : Challenges and perspectives. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(2) :180 – 186.
- [Taniguchi et al., 1996] Taniguchi, T., Akaishi, M., and Yamaoka, S. (1996). Mechanical properties of polycrystal line translucent cubic boron nitride as characterized by the vickers indentation method. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(2) :547–549.
- [Taniguchi et al., 1999] Taniguchi, T., Akaishi, M., and Yamaoka, S. (1999). Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 gpa and above 2000°C. *Journal of Materials Research*, 14(1) :162–169.
- [Telle, 2006] Telle, R. (2006). Boride and carbide ceramics. *Materials Science and Technology*.
- [Thevenot, 1990] Thevenot, F. (1990). Boron carbide - comprehensive review. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 6 :205–225.
- [Tokita, 2003] Tokita, M. (2003). Large-size WC/Co functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering (SPS) method. *Materials Science Forum*, 423 - 425 :39 – 44.
- [Wei et al., 2012] Wei, C., Song, X., Fu, J., Liu, X., Gao, Y., Wang, H., and Zhao, S. (2012). Microstructure and properties of ultrafine cemented carbides -differences in spark plasma sintering and sinter-hip. *Materials Science and Engineering : A*, 552(0) :427 – 433.
- [Wentorf, 1975] Wentorf, R. (1975). Us patent 3,918,219.
- [Yahiaoui, 2013] Yahiaoui, M. (2013). *Comportement tribologique de diamants polycristallins et de carbures cémentés WC-Co avec traitements de graduation : Application aux inserts et taillants d'outils pour le forage de formations rocheuses fortement abrasives*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Élaboration de carbures cimentés à gradient de propriétés par procédé d'imbibition réactive

- Application aux inserts WC-Co et aux taillants en diamant polycristallin pour le forage pétrolier en conditions sévères -

Résumé : Dans l'industrie du forage pétrolier, les conditions de travail de plus en plus sévères requièrent sans cesse de nouveaux outils plus résistants à l'usure abrasive et à l'impact. Afin de répondre à ce défi, les travaux présentés ici, ont pour but l'élaboration de matériaux en carbure cimenté à gradient de composition par le procédé d'imbibition réactive. Ce procédé peut être décomposé en deux procédés de gradation, à savoir : l'imbibition et le revêtement réactif. L'imbibition a pour rôle d'enrichir graduellement, en phase liante, le cœur d'une pièce en carbure cimenté dense et repose sur le principe de migration de phase liquide dans un corps solide-liquide. Le revêtement réactif est un procédé qui s'applique également sur un carbure cimenté dense sur lequel est déposé un revêtement de nitrure de bore. Après avoir atteint le liquidus de la phase liante du carbure cimenté, une précipitation de borures ternaires prend place à la surface du matériau et s'étend graduellement sur des distances millimétriques. Dans le cas de pièces industrielles (inserts tricône et supports de taillants PDC (Polycrystalline Diamond Compact)), le traitement d'imbibition réactive permet de générer des gradients de dureté pouvant atteindre 450 HV sur 25 mm. L'élaboration de tels gradients a nécessité une meilleure compréhension des cinétiques ainsi que des phénomènes mis en jeu durant l'imbibition et le revêtement réactif. Dans le cas des taillants PDC, l'influence des paramètres du procédé HPHT de synthèse de la plaquette diamantée, sur le gradient de composition présent dans le support WC-Co après imbibition réactive, a été étudiée. Ces travaux se sont également intéressés à l'effet de ces gradients de composition sur les propriétés des plaquettes diamantées ainsi obtenues. À la suite d'essais mécaniques, les inserts WC-Co et taillants PDC gradués montrent une augmentation significative de leur résistance à l'abrasion (de 30 à 100%) et de leur tenue à l'impact (de 20 à 40%).

Mots clés : Carbure cimenté, Diamant polycristallin, Gradient de composition, Imbibition, Revêtement réactif, Imbibition réactive, Outil, Forage, Tricône, PDC

Functionally graded cemented carbides elaboration by reactive imbibition process

- Application for WC-Co inserts and PDC cutters for oil drilling in harsh conditions -

Abstract: In oil drilling industry, harsher working conditions require ever new and more abrasive wear and impact resistant tools. To meet this challenge, the work presented here, is to develop graded cemented carbide materials by reactive imbibition process. This method can be divided into two gradation processes, namely, reactive coating and imbibition. Imbibition gradually enriches the core of dense cemented carbide with binder phase and is based on the principle of liquid phase migration in a solid-liquid body. Reactive coating also takes place in dense cemented carbide on which a boron nitride coating is deposited. After reaction with the WC-Co liquid binder, some ternary boride precipitations take place from surface to several millimeters deep. For industrial parts (inserts for roller cone bits and PDC (Polycrystalline Diamond Compact) cutters substrates), hardness gradients obtained can reach 450 HV on 25 mm. Such gradients development is passed through a better understanding of kinetics and phenomena occurring during imbibition and reactive coating. In case of PDC cutters, influence of HPHT process parameters, allowing diamond table synthesis, on the WC-Co substrate gradient, generated by reactive imbibition, was studied. This work was also interested in gradient effect on the obtained diamond tables properties. After mechanical tests, graded WC-Co inserts and graded PDC cutters show a significant increase of both wear resistance (from 30 to 100%) and impact resistance (from 20 to 40%).

Keywords: Cemented carbide, Polycrystalline Diamond, Functionally graded material, Imbibition, Reactive coating, Reactive imbibition, Tool, Drilling, Roller cone, PDC

