

Titre: Développement d'un procédé de densification basé sur des poudres de fonte
Title: de fonte

Auteur: Annie Bourdon
Author:

Date: 2007

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bourdon, A. (2007). Développement d'un procédé de densification basé sur des poudres de fonte [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/10835/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/10835/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gilles L'Espérance
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ
DE DENSIFICATION BASÉ SUR
DES POUDRES DE FONTE

ANNIE BOURDON
DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES ET GÉNIE INDUSTRIEL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
DÉCEMBRE 2007

© Annie Bourdon, 2007

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ
DE DENSIFICATION BASÉ SUR
DES POUDRES DE FONTE

présenté par : BOURDON Annie

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. BAILON Jean-Paul, D.Sc.A., président

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BLAIS Carl, Ph.D., membre

REMERCIEMENT

La réalisation de ce mémoire de maîtrise a été possible grâce à la collaboration de plusieurs personnes. J'aimerais donc remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail. En particulier, je désire vivement remercier mon directeur de recherche, le professeur Gilles L'Espérance, dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique. Je lui suis reconnaissante pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces trois années.

J'adresse également mes remerciements à Domfer Poudres Métalliques d'avoir contribué au financement de mon mémoire et de m'avoir autorisé l'utilisation de l'équipement du laboratoire indispensable à la réalisation du travail. Je remercie particulièrement les techniciens Dany Richard et Stéphane Caron de leur aide et d'avoir accepté de partager leur espace de travail.

J'aimerais souligner la contribution importante dans ce projet de notre partenaire industriel, en particulier une personne dont les compétences techniques et scientifiques ont contribué à la diversité et l'amélioration des travaux. Je tiens également à le remercier ainsi que son équipe de m'avoir accueilli pour la réalisation des essais au dilatomètre et de frittage en milieu industriel. Secret de confidentialité oblige, il ne m'est malheureusement pas permis de dévoiler leur identité.

Je suis particulièrement reconnaissante envers le professeur Carl Blais de l'Université Laval d'avoir mis à ma disposition l'atomiseur pour la réalisation de poudres expérimentales ainsi que l'utilisation des équipements de son laboratoire. Merci également à son équipe, Nicolas Giguère, Daniel Marcotte et Bernard Tougas pour leur accueil chaleureux et leur aide dans le bon déroulement des essais.

Mes plus sincères remerciements vont également à toute l'équipe du (CM)², Philippe Beaulieu, Fabrice Bernier, Ian Baïlon-Poujol, Patrick Boilard, Élise Campeau, Éric Duchesne, Martin Miller, Pascal Murray et Philippe Plamondon pour leur aide et leur contribution à une atmosphère de travail des plus agréables. J'ai eu vraiment beaucoup de plaisir à vous côtoyer au cours des dernières années. Je tiens également à remercier de façon particulière Patrick et Philippe B. qui, au fil de nos nombreuses discussions, ont fait progresser ma réflexion.

Un merci spécial à nos techniciennes dévouées Josée Laviolette et Carole Massicote pour toute l'aide fournie. Elles ont toujours été réceptives à mes besoins, parfois même de dernières minutes.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du jury, M. Jean-Paul Baïlon, M. Gilles L'Espérance et M. Carl Blais qui ont accepté d'évaluer le travail effectué dans le cadre de ce mémoire.

Je ne peux terminer ces remerciements sans exprimer tout ma gratitude envers mes proches. Un gros merci à mes amies Véro V. et Sophie L. pour leur grande écoute et leurs précieux conseils. Merci également à ma famille de m'avoir soutenu et encouragé à continuer mes études. Enfin je ne pourrai jamais oublier le soutien quotidien de mon copain Antoine qui a su m'aider et me supporter dans les moments les plus difficiles, je lui dois énormément.

RÉSUMÉ

Le développement d'un procédé de densification basé sur le frittage en phase liquide de poudres de fonte nodulaire a été réalisé dans le but d'obtenir des pièces M/P à haute densité ayant des performances accrues. Les atomisations effectuées chez Domfer Poudres Métalliques et à l'Université Laval ont conduit, par les traitements appropriés du métal en fusion et l'application subséquente d'un traitement thermique, à l'élaboration de poudres de fonte caractérisées par des nodules de graphite dans une matrice ferritique. Ce type de microstructure a conféré à la poudre une compressibilité suffisante pour la compaction d'échantillons destinés au frittage en phase liquide.

La poudre de fonte ferritisée XG-61N#3 contenant 3.65%C et 2.23%Si découle des atomisations ayant eu lieu chez Domfer. Une telle teneur en carbone ne permettait pas le frittage supersolidus puisqu'une proportion de phase liquide excédant 70% est présente à une température supérieure à l'eutectique Fe-C (1150°C) ce qui provoquerait l'effondrement de la pièce. L'ajout de phosphore à titre de générateur de la phase liquide a donc été étudié afin d'en voir l'effet sur la densification et la microstructure finale. Les résultats ont montré qu'une augmentation de la température, de la quantité de phosphore et de la poudre ferritique MP35 entraîne une meilleure densification. Cependant, les valeurs de densités obtenues dont les plus élevées se situent autour de 6.4-6.6 g/cm³ ne rencontrent pas l'objectif de pleine densification avec une densité relative d'environ 90%. Il est d'avis que la nature transitoire de la phase liquide qui a été démontrée par les résultats aux dilatomètres, n'accorde pas le temps nécessaire pour le réarrangement des particules requis à l'atteinte de haute densité. Par ailleurs, la microstructure après frittage affiche une prédominance ferritique dans laquelle le graphite semble être le résultat de la dégénérescence des nodules de graphite. Il n'a pas été possible de déterminer s'il s'agissait de l'effet du phosphore, d'une teneur insuffisante en magnésium ou d'une combinaison des deux.

L'obtention d'une phase liquide persistante semblait donc indispensable dans l'atteinte de grande densification et le frittage supersolidus présageait cette possibilité. Pour ce faire, il fallait développer une poudre de fonte à faible teneur en carbone (environ 2%) afin de pouvoir contrôler la proportion de phase liquide par le choix de la température de frittage. Une première approche a été de faire subir à la poudre ferritisée XG-61N#3 un traitement combiné de ferritisation et de décarburation partielle afin d'obtenir une teneur en carbone près de 2%. L'utilisation d'oxyde de fer pour la décarburation de poudres fait normalement partie intégrante du procédé d'élaboration des poudres de Domfer. Les résultats ont cependant démontré que le frittage d'un tel type de poudre conduisait à la formation d'oxydes de silicium aux joints interparticulaires ce qui n'est pas souhaitable pour l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. Il a été vu que la présence résiduelle d'oxyde de fer non réduit dans la poudre de base a favorisé l'association du silicium avec l'oxygène dû à sa grande affinité pour celui-ci. D'autres essais de décarburation de la poudre XG-61N#3 effectués selon différentes conditions ont montré que l'élimination des particules d'oxydes de fer non réduit était possible mais qu'en contrepartie, il y avait formation d'une grande quantité d'oxydes de silicium près de la surface des particules avant même le frittage. Conséquemment, les résultats suggèrent que l'utilisation d'oxydes de fer dans le développement d'un procédé à haute densification impliquant le silicium comme élément d'alliage entraîne inévitablement la formation d'oxydes de silicium néfastes aux propriétés de la pièce.

La production de poudres de fonte à 2%C par atomisation directe s'imposait donc comme deuxième approche. Les poudres ferritisées ATO#2, ATO#3 et ATO#4 ayant respectivement 1.63, 1.88 & 2.12%C ont été obtenues suite à des atomisations expérimentales effectuées à l'Université Laval. Les résultats suite aux frittages supersolidus de ces poudres ont montré que la densification est d'autant plus importante pour une température et une fraction volumique de liquide élevées. Ces effets ont été associés à la diminution de la viscosité du liquide pour ces mêmes paramètres favorisant ainsi la densification. Cependant, les résultats indiquent qu'une proportion de phase liquide excédant 25% entraîne le boursou-

flement des pièces. Il semblerait que ce phénomène soit la conséquence d'une incapacité à éliminer les gaz lorsqu'une grande quantité de liquide est présente. Le frittage à 1220°C de la poudre ATO#2 (1.63%C) pour lequel il y avait une proportion d'environ 20% de phase liquide a mené à une densité de 7.33 g/cm³ ce qui correspond à une densité relative d'environ 97.1%. Dans l'atteinte de notre objectif de pleine densification, ceci représente le meilleur résultat obtenu jusqu'à maintenant. La nature persistante de la phase liquide qui a été démontrée par les essais de dilatométrie semble donc un paramètre important pour l'obtention de pièces hautement densifiées. L'analyse métallographique des échantillons a montré que le graphite est toujours présent suite au frittage supersolidus mais que dans l'ensemble, la forme nodulaire n'est plus apparente laissant place à la forme allongée de type vermiculaire. La refusion de la poudre est susceptible d'entraîner l'évanouissement du magnésium devenant ainsi un obstacle pour l'obtention de graphite sphéroïdal suite au frittage impliquant la phase liquide. D'autres travaux sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

L'utilisation de poudres atomisées directement à la bonne composition chimique permet un meilleur contrôle de la proportion de phase liquide par la température lors du frittage en plus d'éliminer les problèmes liés à la décarburation de la poudre ou à l'utilisation du phosphore. Il en résulte donc une grande densification. Jusqu'à preuve du contraire, les résultats semblent toutefois indiquer qu'il n'est pas possible d'obtenir du graphite de forme majoritairement nodulaire lorsque le liquide intervient au cours du frittage.

ABSTRACT

The objective of the project was to develop a nodular cast iron powder and a densification process based on liquid phase sintering for the manufacture of very high density parts for high performance applications. Atomizations carried out at Domfer Metal Powders and at Université Laval led to a microstructure characterized by graphite nodules in the core of the particles surrounded by a ferrite matrix. The use of appropriate treatments of the melt and subsequent heat treatment was necessary to get this microstructure. Such ferrite matrix was sufficiently compressible to allow compaction of parts intended for liquid phase sintering.

The ferritic cast iron powder XG-61N#3 containing 3.65%C and 2.23%Si came from atomizations performed at Domfer. Such carbon content does not allow supersolidus sintering because the amount of liquid phase exceeds 70% for a temperature higher than the eutectic Fe-C (1150°C). This would cause severe distortion of the parts. The use of phosphorus as liquid generator was therefore studied to see its effect on final density and microstructure. The results showed that an increase of temperature, phosphorus content and ferritic MP35 powder leads to an improved densification. However, the largest values obtained for final densities are around 6.4-6.6 g/cm³. This corresponds to a relative density of 90% which means that the objective of full densification was not reached. Dilatometry trials have confirmed the transient nature of the liquid phase. For that reason, it is believed that the time necessary for the rearrangement of particles was not long enough to achieve full density. The microstructure after sintering shows a ferritic matrix with very fine graphite. The graphite seems to be the result of the degeneration of nodules. It was not possible to determine if it was the result of the phosphorus, insufficient magnesium content or a combination of both.

Persistent liquid phase therefore seemed essential for full densification and supersolidus sintering experiments were carried out. It was therefore necessary to develop a cast iron powder with lower carbon content (approximately 2%) to be able to control the amount of liquid by the choice of the sintering temperature. A first approach was to decarburize the cast iron powder XG-61N#3 to get about 2%C by the use of combined ferritization and partial decarburization treatment. The Domfer process normally uses a combination of water atomized cast iron shot and selected ground iron oxides to make their powders by decarburization. However, the results showed that the sintering of such powder led to the formation of silicon oxides at the interparticular zone. Of course, this is not suitable to achieve good mechanical properties. Metallography of the decarburized powder showed residual non reduced iron oxide. The presence of those particles should be responsible for the reaction of silicon with oxygen during sintering. Others decarburization trials with the cast iron powder XG-61N#3 were made using various temperature and atmosphere conditions. The objective was the elimination of non reduced iron oxide responsible for silicon oxide formation in the sintered part. Results showed that the elimination of non reduced iron oxides was possible but silicon oxide formed in the core of particles. Consequently, the results suggest that the use of iron oxides in the development of a process for high densification with silicon as alloying element inevitably led to silicon oxides which should be detrimental for mechanical properties.

The production of cast iron powders by direct atomization at 2%C was the second approach. The ferritic cast iron powders ATO#2, ATO#3 and ATO#4 having respectively 1.63, 1.88 and 2.12%C came from experimental atomizations made at Laval University. The results following supersolidus sintering of these powders showed that densification increased as the temperature and the volume fraction of liquid increased. These results were associated with the viscosity of the liquid decreasing for these same parameters which favour densification. However, the results indicated that an amount of liquid exceeding 25% led to swelling of the parts. It appears that this phenomenon is the consequence of gas elimination difficulties when too much liquid is present in the part. Sintering at

1220°C of ferritic cast iron powder ATO#2 (1.63%C) for which there was 20% of liquid phase led to a density of 7.33 g/cm³ which corresponds to a relative density of 97.1 %. This is the best result obtained. Persistent liquid phase therefore appears to be an important parameter to get highly densified parts. The persistent nature of the liquid phase was demonstrated by dilatometry trials. The metallographic analysis of samples showed that graphite is always present following supersolidus sintering. However, the nodular shape of the graphite is replaced by the vermicular type. Remelting of the powder may lead to the fading of magnesium thereby preventing nodular graphite.

The use of direct atomized powders with the proper chemical composition allows a better control of liquid phase proportion by the sintering temperature as well as eliminating the problem due to the decarburization of the powder or the use of phosphorus. However, the results indicate at the moment that it is not possible to obtain graphite with a nodular shape when liquid is present during sintering.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENT	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xix
LISTE DES FIGURES	xxiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
1.1 Métallurgie des poudres	4
1.1.1 Procédé d'élaboration des poudres métalliques	4
1.1.1.1 Atomisation à l'eau	5
1.1.1.2 Procédé Domfer	8
1.1.2 Fabrication de pièces par métallurgie des poudres	10
1.1.2.1 Mélanges de poudres	10
1.1.2.2 Pressage	11

1.1.2.3 Frittage	11
1.1.2.4 Opérations secondaires	11
1.2 Frittage en phase liquide	12
1.2.1 Caractéristiques du liquide	12
1.2.1.1 Formation du liquide	12
1.2.1.2 Angle dièdre	14
1.2.1.3 Mouillabilité	15
1.2.1.4 Forces capillaires	16
1.2.2 Cinétique de densification : Modèle classique	17
1.2.2.1 Premier stade : Réarrangement des particules	18
1.2.2.2 Deuxième stade : Dissolution et précipitation	19
1.2.2.3 Troisième stade : Croissance des grains	21
1.2.3 Paramètres influençant le frittage en phase liquide	22
1.2.3.1 Morphologie de la pièce initiale	22
1.2.3.2 Cycle thermique	23
1.2.4 Frittage supersolidus	24
1.2.5 Étude du système Fe-P et Fe-C-P	27
1.2.5.1 Système Fe-P.	27
1.2.5.2 Système Fe-C-P	31
1.3 Fontes à graphite sphéroïdal	35
1.3.1 Élaboration d'une fonte à graphite sphéroïdal	38
1.3.1.1 Composition d'une fonte à graphite sphéroïdal	38

1.3.1.2	Traitement de sphéroïdisation du graphite	42
1.3.1.3	Inoculation de la fonte	44
1.3.2	Solidification d'une fonte à graphite sphéroïdal	47
1.3.2.1	Nucléation	47
1.3.2.2	Croissance des sphéroïdes de graphite	49
1.3.3	Microstructures, traitements thermiques et propriétés des fontes à graphite sphéroïdal	53
1.3.3.1	Fontes GS ferrito-perlitiques (80-55-06)	55
1.3.3.2	Fontes GS ferritiques (60-40-18)	55
1.3.3.3	Fontes GS perlitiques (100-70-03)	56
1.3.3.4	Fontes GS martensitiques (120-90-12)	57
1.3.3.5	Fontes GS austénitiques	58
1.3.3.6	Fontes GS bainitiques ("ADI")	58
1.3.4	Facteurs influençant les propriétés mécaniques des fontes GS	60
1.3.4.1	Morphologie du graphite	60
1.3.4.2	Structure de la matrice	61
1.3.4.3	Sensibilité à l'épaisseur; vitesse de refroidissement	62
1.3.4.4	Composition	62
CHAPITRE 2 : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES		65
2.1	Élaboration de poudres de fonte nodulaire	65
2.1.1	Atomisation des poudres expérimentales	65

2.1.2	Traitement de ferritisation et/ou décarburation	67
2.1.3	Broyage	69
2.1.4	Reconstruction granulométrique	69
2.1.5	Élaboration des mélanges de poudres	70
2.2	Procédé de frittage en phase liquide	70
2.2.1	Échantillons utilisés	70
2.2.2	Détermination de la proportion de phase liquide	71
2.2.3	Montage expérimental et paramètres de frittage	73
2.3	Caractérisation microstructurale	74
2.3.1	Préparation d'échantillons	74
2.3.2	Microscopie optique	75
2.3.3	Microscopie électronique à balayage	75
2.4	Caractérisation des propriétés physiques et mécaniques	76
2.4.1	Compositions chimiques	76
2.4.2	Microdureté	76
2.4.3	Distribution granulométrique	77
2.4.4	Densité	77
2.4.5	Compressibilité	78
CHAPITRE 3 : ATOMISATIONS ET TRAITEMENTS SUBSÉQUENTS		79
3.1	Introduction	79
3.2	Atomisations chez Domfer Poudres Métalliques	79

3.2.1	Déroulement des essais	79
3.2.2	Caractérisation microstructurale	82
3.2.2.1	Poudre à l'état brut d'atomisation	82
3.2.2.2	Poudre ferritisée	84
3.2.2.3	Poudre ferritisée et décarburée à 2%C	86
3.3	Atomisations à l'Université Laval	89
3.3.1	Déroulement des essais	89
3.3.2	Caractérisation microstructurale	91
3.3.2.1	Poudres à l'état brut d'atomisation	91
3.3.2.2	Poudres ferritisées	93
3.4	Compressibilité des poudres	95
3.5	Conclusion	97

CHAPITRE 4 : FRITTAGE SUPERSOLIDUS DE POUDRES DE FONTE NODULAIRE

	DÉCARBURÉES À 2%C	98
4.1	Introduction	98
4.2	Densification	101
4.3	Caractérisation microstructurale	105
4.4	Traitements de décarburation partielle et complète	108
4.5	Conclusion	110

CHAPITRE 5 : FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE ACTIVÉ PAR LE

PHOSPHORE	112
5.1 Introduction	112
5.2 Densification	116
5.2.1 Effet du phosphore	116
5.2.2 Effet de l'ajout de MP35	122
5.2.3 Comparaison avec les résultats en industrie	126
5.3 Dilatométrie	128
5.4 Caractérisation microstructurale	131
5.5 Conclusion	133

CHAPITRE 6 : FRITTAGE SUPERSOLIDUS DE POUDRES DE FONTE NODULAIRE

CONTENANT 2%C	135
6.1 Introduction	135
6.2 Densification	139
6.2.1 Effet de la température de frittage et de la fraction volumique de liquide	139
6.2.2 Comparaison avec les résultats en industrie	142
6.3 Dilatométrie	145
6.4 Caractérisation microstructurale	148
6.5 Conclusion	153

CONCLUSION GÉNÉRALE155

RÉFÉRENCES160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Évolution de la formation du liquide (German, 1997)	24
Tableau 1.2	Réactions du système Fe-C-P faisant intervenir une phase liquide	32
Tableau 1.3	Comparaison des caractéristiques de plusieurs types de fontes (Sorel-Metal)	36
Tableau 1.4	Composition typique d'une fonte ductile non alliée	38
Tableau 1.5	Teneurs limites des éléments mineurs (ASM handbook, 1990a)	41
Tableau 1.6	Principaux composés pouvant servir de germes lors de la cristallisation du graphite selon leurs structure cristalline (Laplanche, 1975)	44
Tableau 1.7	Propriétés mécaniques, microstructures et applications typiques pour des grades standards de fonte à graphite sphéroïdal (Davis, 1996)	54
Tableau 1.8	Propriétés de la ferrite en fonction de la teneur en Si (Margerie, 1989)	63
Tableau 2.1	Composition chimique des matières premières utilisées pour le chargement du four lors de l'atomisation	66
Tableau 2.2	Composition chimique du sphéroïdisant et de l'inoculant utilisés lors des atomisations	66

Tableau 2.3	Composition chimique des poudres expérimentales suite à l'atomisation	67
Tableau 2.4	Composition chimique des poudres expérimentales suite au traitement de ferritisation	68
Tableau 2.5	Distribution granulométrique typique de la poudre MP35	70
Tableau 2.6	Ordre et calibre des tamis utilisés pour la détermination de la distribution granulométrique	77
Tableau 3.1	Composition chimique des poudres expérimentales suite à l'atomisation chez Domfer Poudres Métalliques	80
Tableau 3.2	Pourcentages de silicium obtenus et visés suite à l'atomisation chez Domfer Poudres Métalliques	81
Tableau 3.3	Composition chimique et microdureté de la poudre XG-61N#3 suite à l'atomisation	84
Tableau 3.4	Composition chimique et microdureté de la poudre XG-61N#3 suite au traitement de ferritisation	86
Tableau 3.5	Composition chimique et microdureté de la poudre XG-61N#3 décarburrée à 2%C suite au traitement de ferritisation	88
Tableau 3.6	Composition chimique des poudres expérimentales suite à l'atomisation à l'Université Laval	89

Tableau 3.7	Pourcentage de silicium obtenus et visés suite aux atomisations à l'Université Laval	90
Tableau 3.8	Composition chimique et microdureté des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 suite à l'atomisation	92
Tableau 3.9	Composition chimique et microdureté des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 suite au traitement de ferritisation	94
Tableau 4.1	Mélanges expérimentaux utilisés pour le frittage supersolidus de poudres décarburées	98
Tableau 4.2	Proportion de phase liquide de la poudre XG-61N#3 ferritisée et décarburée à 2.01 & 2.11%C selon les différentes conditions de frittage ...	99
Tableau 4.3	Densification de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2.01 & 2.11%C suite aux différents frittages	100
Tableau 4.4	Résumé des résultats des divers essais de décarburation	108
Tableau 5.1	Mélanges expérimentaux présentant différents pourcentages de MP35	113
Tableau 5.2	Mélanges expérimentaux présentant différentes teneurs en phosphore	113
Tableau 5.3	Densité théorique maximale pour la poudre XG-61N#3	115

Tableau 5.4	Densité théorique maximale des mélanges à base de XG-61N#3 contenant différentes proportions de MP35	115
Tableau 5.5	Densification des mélanges contenant différentes teneurs en phosphore obtenue suite aux frittages	117
Tableau 5.6	Densification des mélanges contenant différents pourcentage de MP35 obtenue suite aux frittages	122
Tableau 5.7	Densification des mélanges contenant différents pourcentages de MP35 obtenue suite aux frittages effectués à la Polytechnique et en industrie	126
Tableau 6.1	Mélanges expérimentaux utilisés pour le frittage supersolidus	135
Tableau 6.2	Proportion de phase liquide des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon les conditions de frittage des différents essais effectués	136
Tableau 6.3	Densité théorique maximale des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4	138
Tableau 6.4	Densité théorique maximale pour la poudre ATO#2 - exemple de calcul	138
Tableau 6.5	Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 obtenue suite aux différents frittages	139
Tableau 6.6	Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 obtenue suite aux différents frittages effectués à Polytechnique et en industrie	143

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Processus de l'atomisation à l'eau (German, 2005)	5
Figure 1.2	Mécanismes de génération des particules lors de l'atomisation à l'eau a) formation de cratère, b) éclaboussement, c) décapage et d) éclatement (German, 2005)	6
Figure 1.3	Schéma du procédé Domfer (ASM handbook, 1998)	9
Figure 1.4	Influence de la solubilité sur la densification (German, 1996)	13
Figure 1.5	Définition de l'angle dièdre (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005) ..	14
Figure 1.6	Définition de l'angle de mouillage (D'après German, 1996)	15
Figure 1.7	Représentation d'un ménisque liquide formé au contact entre deux grains (D'après Bernache-Assollant & Bonnet, 2005)	16
Figure 1.8	Contribution respective des trois grandes étapes du frittage en phase liquide (German, 1996)	17
Figure 1.9	Principales étapes du frittage en phase liquide a) Mélange initial b) réarrangement c) solution-précipitation d) Pièce frittée (German, 1996)	18

Figure 1.10	Influence de la fraction volumique du liquide sur la densification lors du réarrangement (Kingery, 1959)	19
Figure 1.11	Mécanisme de dissolution-précipitation : a) aplanissement des contacts b) dissolution des petits grains et c) diffusion à l'état solide (German, 1996)	20
Figure 1.12	Densification durant le frittage supersolidus a) empilement initial, b) la formation du liquide initial est insuffisante pour mouiller les joints de grains, c) densification des particules semi-solides et d) stade final de densification. (German, 1997)	25
Figure 1.13	Évolution de la densité et du grossissement des grains au cours du frittage supersolidus (German, 1996)	26
Figure 1.14	Proportion de phase liquide en fonction a) de la composition et b) de la température de frittage (D'après German, 1990)	26
Figure 1.15	Diagramme d'équilibre Fe-P (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)	27
Figure 1.16	Propriétés mécaniques et changement dimensionnel en fonction de la teneur en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)	29
Figure 1.17	Propriétés mécaniques et changement dimensionnel en fonction du %Cu pour différentes teneurs en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)	30
Figure 1.18	Diagramme ternaire Fe-Fe ₃ C-Fe ₃ P a) projection (Margerie, 1989) b) 3D (Laplanche, 1976)	31

Figure 1.19	Influence du carbone sur la proportion d'austénite et le changement dimensionnel pour différente teneur en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)	33
Figure 1.20	Influence du carbone sur la résistance mécanique et la ductilité pour différente teneur en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)	34
Figure 1.21	Graphite a) lamellaire; propagation de fissures b) sphéroïdal; arrêt de crique (SorelMetal, 1990)	35
Figure 1.22	Production mondiale de fonte GS (SorelMetal, 1990)	37
Figure 1.23	Domaine de variation typique des teneurs en carbone et en silicium pour une fonte à graphite sphéroïdal (Jault, 2001)	39
Figure 1.24	Effet d'une inoculation du silicium sur la durée d'évanouissement du magnésium (Elkem, 2004b)	43
Figure 1.25	Microstructure d'échantillons coulés 7 min après le traitement au magnésium a) inoculé avant b) inoculé après (Hummer, 1974)	46
Figure 1.26	Réduction du nombre de germes en fonction du temps de maintien de la fonte liquide (Elkem, 2004a)	46
Figure 1.27	Diagramme d'équilibre fer-carbone (ASM handbook, 1992)	47
Figure 1.28	Structure cristalline du graphite (Wieser, Bates & Wallace, 1967)	49

Figure 1.29	Morphologie de croissance du graphite selon la direction a) lamelle b) sphéroïde (Wieser, Bates & Wallace, 1967)	50
Figure 1.30	Formation des nodules du graphite a) croissance en contact avec le liquide b) formation de l'enveloppe d'austénite c) formation d'un halo de ferrite (D'après Durand-Charre, 2003)	51
Figure 1.31	Diagramme d'équilibre du système Fe-C-4%Si (Durand-Charre,2003)	52
Figure 1.32	Micrographie d'une fonte ferrito-perlitique (Selcuk, 1974)	52
Figure 1.33	Microstructure et résistance en traction de divers types de fonte à graphite sphéroïdal (SorelMetal, 1990)	53
Figure 1.34	Cycle de recuit en deux étapes d'une fonte ductile. Variation du pourcentage de perlite résiduelle en fonction du temps de maintien à température au cours de la seconde phase (Parent-Simonin, 1999) ...	56
Figure 1.35	Courbe TTT des fontes ductiles (Durand-Charre, 2003)	57
Figure 1.36	Influence a) de la morphologie du graphite et b) de la nodularité sur certaines propriétés mécaniques des fontes ductiles (ASM handbook, 1990a)	60
Figure 1.37	Relation entre la résistance à la traction et l'allongement pour différentes nuances de fonte ductile (ASM handbook, 1991)	61

Figure 1.38	Effet de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques d'une fonte GS (ASM handbook, 1988)63
Figure 1.39	Influence de la teneur résiduelle en magnésium sur a) la morphologie du graphite et b) sur la résistance à la traction (ASM handbook, 1990a)64
Figure 1.40	Influence de quelques éléments d'addition a) sur la résistance à la traction de la ferrite et b) sur la dureté de la ferrite (Margerie, 1989)64
Figure 2.1	Profil thermique pour le traitement de décarburation et/ou ferritisation68
Figure 2.2	Schéma d'un échantillon standard TRS71
Figure 2.3	Interpolation linéaire des valeurs du liquidus CL et du solidus CS pour le système Fe-C-Si aux températures de 1160, 1180 et 1200°C72
Figure 2.4	Montage expérimental73
Figure 2.5	Profil thermique typique pour le frittage en phase liquide74
Figure 2.6	Enrobage d'un échantillon de poudre (Plamondon, 2001)75
Figure 3.1	Microstructure de la poudre XG-61N#3 à l'état brut d'atomisation a) particule avec nodules de graphite et halo de ferrite b) matrice de fonte blanche hypereutectique c) matrice de fonte blanche hypoeutectique82

Figure 3.2	Microstructure de la poudre ferritisée XG-61N#3; a) b) micrographies optique, c) spectres EDS et micrographie au MEB de particules de fonte nodulaire85
Figure 3.3	Microstructure de la poudre XG-61N#3 ferritisée et décarburée à 2%C; a) b) particules de fonte nodulaire, c) oxyde de fer non réduit87
Figure 3.4	Microstructure de la poudre ATO#2 à l'état brut d'atomisation; a) b) micrographies optique, c) spectres EDS et micrographie au MEB91
Figure 3.5	Microstructure de la poudre ferritisée ATO#4; a) b) micrographies optique et c) spectres EDS et micrographie au MEB de particules de fonte nodulaire93
Figure 3.6	Courbes de compressibilité des poudres ferritisées utilisées pour les essais de frittage en phase liquide96
Figure 4.1	Profils thermiques utilisés pour le frittage supersolidus de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C100
Figure 4.2	Densification de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2.01 & 2.11%C selon la densité à vert et le profil thermique101
Figure 4.3	Densification de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2.01 & 2.11%C selon le volume de fraction liquide VL pour le profil thermique $dT/dt = 5^{\circ}C/min$103
Figure 4.4	Microstructure typique de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C suite au frittage supersolidus105

Figure 4.5	Influence du profil thermique de frittage sur la microstructure de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C107
Figure 4.6	Microstructure typique après décarburation a) b) complète et c) d) incomplète, dans le four de laboratoire de Domfer dans 25%N ₂ -75%H ₂ et 100%H ₂110
Figure 5.1	Effet de la présence du phosphore ou non sur la densification pour les frittages effectués aux températures de 1120 et 1140°C116
Figure 5.2	Effet du phosphore sur la densification selon la température118
Figure 5.3	Macrographie de l'évolution du boursoufflement pour les mélanges contenant différentes teneurs en phosphore frittés à 1130°C (Baïlon-Poujol, 2007)120
Figure 5.4	Représentation schématique des forces agissant lors de la densification (Baïlon-Poujol, 2007)121
Figure 5.5	Effet de l'ajout de MP35 sur la densification selon la température ..123
Figure 5.6	Comparaison des densifications obtenues pour les frittages effectués à Polytechnique et en industrie à une température de 1140°C127
Figure 5.7	Courbe dilatométrique - Variation de la température et de la longueur des échantillons F0 et F5 en fonction du temps pour T=1140°C128
Figure 5.8	Courbe dilatométrique - Variation de la longueur des échantillons F0 et F5 en fonction de la température pour T=1140°C129

Figure 5.9	Microstructure des mélanges à 0.2%P contenant a) 0% MP35 et b) 5% MP35, frittés à une température de 1140°C132
Figure 6.1	Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon le volume de fraction liquide VL141
Figure 6.2	Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon la température de frittage - Représentation 3D142
Figure 6.3	Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon le volume de fraction liquide VL - Comparaison avec les résultats en industrie144
Figure 6.4	Courbe dilatométrique - Variation de la température et de la longueur des échantillons ATO#2 et ATO#3 en fonction du temps pour T=1180°C145
Figure 6.5	Courbe dilatométrique - Variation de la longueur des échantillons ATO#2 et ATO#3 en fonction de la température pour T=1180°C ...146
Figure 6.6	Microstructure de l'échantillon ATO#2 fritté à 1220°C (VL = 19.8%; $r = 7.33 \text{ g/cm}^3$; rrel = 97.1%)148
Figure 6.7	Effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure; a) ATO#2 fritté à 1180°C (VL = 6.6%; $r = 7.10 \text{ g/cm}^3$) à Polytechnique, b) ATO#2 fritté à 1180°C (VL = 6.6%; $r = 7.02 \text{ g/cm}^3$) en industrie149

Figure 6.8 Évolution de la microstructure selon la fraction volumique de liquide; a) ATO#2 fritté à 1160°C (VL = 0.2%; r = 6.91 g/cm³); b) ATO#3 fritté à 1180°C (VL = 19.0%; r = 7.18 g/cm³); ATO#2 fritté à 1180°C (VL = 6.6%; r = 7.10 g/cm³) c) au centre et d) en bordure;151

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres est un procédé couramment utilisé pour la mise en oeuvre de pièces métalliques. Se basant sur le principe du frittage à l'état solide, elle s'avère particulièrement utile à la fabrication en masse et à un coût relativement peu élevé, de pièces de forme complexe et de grande précision. Les propriétés mécaniques de pièces découlant des techniques classiques en M/P sont toutefois limitées par la présence de porosités. L'industrie doit donc constamment innover en matière technologique afin d'accroître les caractéristiques des produits à des niveaux supérieurs. Une technique faisant appel au frittage en présence d'une phase liquide permet d'augmenter les propriétés mécaniques notamment par l'obtention de pièces à haute densité.

Dans cette optique, l'objectif de ce projet de maîtrise était d'allier les propriétés des alliages de fonte nodulaire au procédé de métallurgie des poudres pour la fabrication de pièces à hautes densités. Il est à noter que le mémoire, réalisé dans le cadre d'un programme conjoint impliquant Domfer Poudres Métalliques, un partenaire industriel et le Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM)² de l'École Polytechnique de Montréal, est confidentiel et que la présentation fut à huit clos. Le concept derrière le processus de densification d'intérêt était d'utiliser une poudre de fonte nodulaire caractérisée par une microstructure constituée de nodules de graphite dans une matrice ferritique ce qui est susceptible de conférer à la poudre une compressibilité suffisante pour la compaction de pièces à un niveau de densité acceptable (6.0-6.4 g/cm³). Par la suite, le frittage à une température supérieure à l'eutectique (1150°C) de la fonte contenant entre 2.0 et 3.5%C engendre une fusion partielle des particules qui permettra ainsi, par l'action du liquide, l'obtention de pièces hautement densifiées. La fonte à graphite nodulaire procurera des avantages considérables aux pièces frittées notamment au niveau des propriétés mécaniques supérieures (ténacité, fatigue) à un coût nettement avantageux.

Une revue de la littérature présentée au chapitre 1 a tout d'abord été effectuée selon les trois grands axes impliqués dans ce projet que sont la métallurgie des poudres, le frittage en phase liquide et les fontes à graphite sphéroïdal. Une compréhension des différents facteurs régissant ces principes s'avérait fondamentale pour une analyse éclairée des résultats obtenus suite aux frittages. Quant au chapitre 2, il décrit la méthodologie employée pour la fabrication des poudres de fonte nodulaire qui implique notamment les atomisations effectuées pour le projet ainsi que les traitements thermiques subséquents. Les procédures entourant le procédé de frittage en phase liquide des échantillons de même que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation microstructurale et l'évaluation des propriétés physiques et mécaniques y sont également exposées.

Une première phase du projet a été l'élaboration de poudres de fonte nodulaire dont la matrice est constituée de ferrite. Le chapitre 3 en témoigne en présentant la caractérisation complète des poudres obtenues suite aux atomisations et aux différents traitements subséquents. Le programme de recherche reposait ensuite sur la densification par frittage en phase liquide des différentes poudres de fonte nodulaire produites.

Ainsi, le chapitre 4 présente les résultats de densification associés au frittage supersolide de la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 décarburée à 2%C à l'aide d'un oxyde de fer. Dans ce chapitre sont également exposés les résultats de divers traitements de décarburation qui ont été menés dans le but de voir l'effet de la température et d'une atmosphère réductrice sur la microstructure résultante.

Le chapitre 5 étudie plutôt le frittage en phase liquide activé par le phosphore de la poudre ferritisée XG-61N#3 contenant 3.65%C. L'effet de la quantité de phosphore (Fe_3P) ainsi que l'ajout d'une poudre ferritique MP35 ont été explorés afin d'en voir l'influence sur la densification. Certains essais de frittage effectués en laboratoire ont par ailleurs été repris en contexte industriel pour fin de validation. Afin de caractériser l'apparition de la phase liquide, des essais de frittage ont également été menés dans un dilatomètre.

Quant au chapitre 6, il traite de la densification des poudres de fontes nodulaires ATO#2, ATO#3 et ATO#4 ayant respectivement 1.63, 1.88 et 2.12%C. Le frittage supersolidus de ces poudres selon différentes températures a permis d'analyser l'effet de la proportion de phase liquide sur la densification. Des essais de validation en milieu industriel ont également permis d'apprécier l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure résultante. Tel qu'au chapitre 5, des essais de dilatométrie ont été conduits dans le but de mieux comprendre la provenance du liquide lors du frittage.

Les échantillons frittés découlant des divers essais ont tous subi un examen métallographique afin de révéler la microstructure en présence ce qui est capital dans la compréhension des phénomènes intervenant lors du frittage.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Métallurgie des poudres

En pleine expansion, la métallurgie des poudres (M/P) diffère des autres techniques classiques de mise en forme d'objet métallique. En effet, les procédés de mise en forme de matériaux à partir de poudres permettent la production de produits finis aux dimensions presque finales par compaction de la poudre dans une matrice et frittage à haute température. Les techniques M/P s'avèrent donc particulièrement intéressantes dans la fabrication de pièces de grande précision et permettent de réaliser des économies substantielles au niveau du coût de production notamment en limitant les opérations secondaires de mise en oeuvre. Les performances d'une pièce obtenue par métallurgie des poudres dépendent principalement de la densité, de la microstructure ainsi que de la composition chimique. Ces caractéristiques influencent les propriétés mécaniques statiques des pièces telles la résistance, la ductilité et la ténacité mais aussi les propriétés dynamiques dont la résistance à la fatigue (German, 1994).

1.1.1 Procédé d'élaboration des poudres métalliques

Il existe plusieurs techniques pour procéder à la mise en oeuvre de poudres métalliques. Les différentes méthodes se regroupent selon trois classes distinctes soit mécanique, chimique et physique (German, 1994). Les techniques mécaniques consistent à produire une poudre par rupture du matériau sous l'effet d'une contrainte. Le broyage et la mécanosynthèse sont les principales méthodes mécaniques employées en industrie. Les techniques impliquant des réactions entre solides, liquides et/ou gaz telles la technique électrolytique, la réduction des oxydes et la décomposition thermique, sont caractéristiques des procédés de mise en oeuvre des poudres par voie chimique. Les méthodes physiques telles l'atomisation à l'eau, au gaz et par centrifugation demeurent toutefois celles les plus utilisées pour l'élaboration des poudres notamment pour les métaux purs ou alliés (Bouvard, 2002).

L'atomisation est définie par la séparation d'un liquide en de fines gouttelettes par pulvérisation, formant ainsi les particules de poudres. Toutes ces méthodes confèrent aux poudres des caractéristiques et des propriétés propres à chacune.

L'élaboration de la majorité des poudres ferreuses s'effectue principalement selon les techniques de l'atomisation à l'eau et la réduction d'oxydes (German, 1998). D'ailleurs, le procédé Domfer a la particularité d'utiliser une combinaison de ces deux méthodes dans la fabrication de sa poudre. Cette section présente donc de façon plus détaillée le processus d'atomisation à l'eau et le procédé Domfer puisque les poudres de fer utilisées dans le cadre de ce projet de maîtrise sont issues de ces techniques de production.

1.1.1.1 Atomisation à l'eau

L'atomisation à l'eau est la principale technique d'atomisation des poudres de métaux ferreux. Environ 60-70% de la production mondiale des poudres de fer est produite par atomisation à l'eau ce qui correspond à une valeur approximative de 700 000 tonnes/an (Bouvard, 2002). Cette approche comporte plusieurs avantages dont l'automatisation, un taux de production élevé (jusqu'à 400 kg/min) et la flexibilité de la composition.

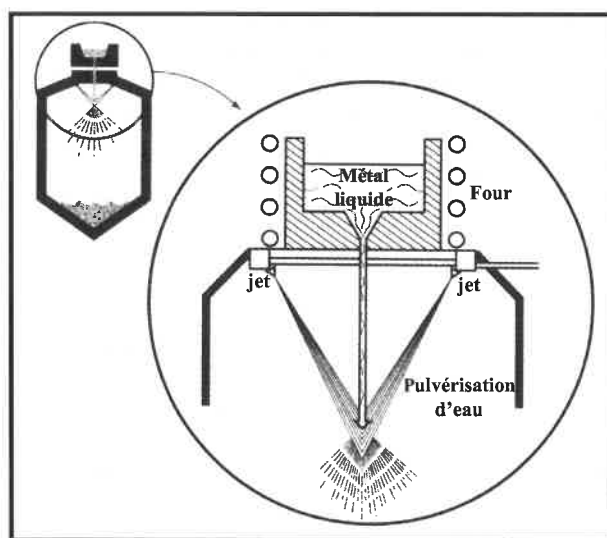


Figure 1.1 : Processus de l'atomisation à l'eau (German, 2005)

La figure 1.1 présente le principe d'atomisation à l'eau. De façon générale, l'atomisation s'effectue par la coulée du métal en fusion dans un panier répartiteur muni d'une buse à la base qui assure le passage du liquide. Le filet de métal liquide entre ensuite en contact avec des jets d'eau propulsés à de forte pression ce qui a pour effet de pulvériser le métal en de fines gouttelettes. L'utilisation de l'eau amène une solidification rapide de ces gouttelettes formant ainsi les particules de poudre.

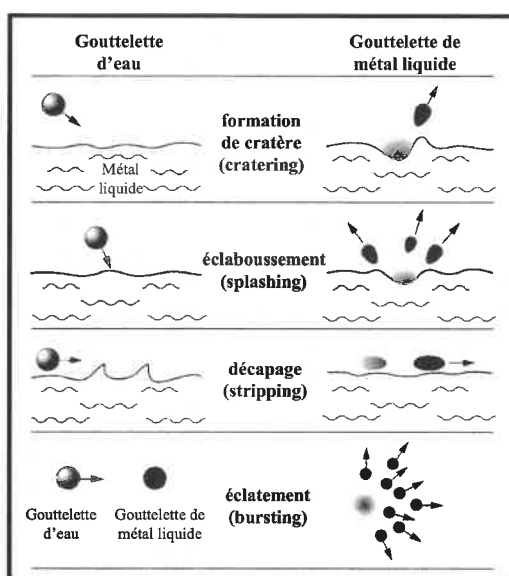


Figure 1.2 : Mécanismes de génération des particules lors de l'atomisation à l'eau a) formation de cratère, b) éclaboussement, c) décapage et d) éclatement (German, 2005)

La géométrie de la buse influence la forme et la taille du jet nécessaire à l'atomisation. En effet, l'écoulement du métal liquide est contrôlé par le ratio longueur/diamètre de la buse. La stabilité du liquide à la sortie peut donc passer d'un régime turbulent à laminaire pour un ratio s'approchant de 0 (ASM handbook, 1998). Suite à l'impact du jet d'eau avec le métal liquide, les particules sont générées selon plusieurs mécanismes soit par formation de cratère, éclaboussement, décapage ou éclatement (figure 1.2). L'eau est normalement dirigée par simple ou multiples jets en un point sur le filet de métal selon un angle α . Le principal paramètre de contrôle du processus d'atomisation à l'eau est la pression. Une pression plus élevée entraîne une augmentation de la vitesse de l'eau ce qui résulte en une

diminution de la granulométrie de la poudre. Ainsi, la taille des particules D varie selon l'équation empirique (German, 2005) :

$$D = \frac{\beta \ln(P)}{V \sin(\alpha)} \quad (1.1)$$

où β est une constante prenant compte de l'effet du matériau et du système d'atomisation, P est la pression d'eau, V est la vitesse de l'eau et α est l'angle d'impact entre les jets d'eau et le filet de métal liquide

La forme finale des particules résultant de l'atomisation est reliée aux paramètres d'opération et aux caractéristiques du matériau. Pour un temps de solidification de la gouttelette supérieur au temps de sphéroïdisation, les particules obtenues sont de forme sphérique. Dans le cas contraire, les particules solidifient plutôt de façon irrégulière. Le temps de sphéroïdisation τ_{sph} ainsi que le temps de solidification τ_{sol} sont donnés par (ASM handbook, 1998) :

$$\tau_{sph} = \frac{3\pi^2\mu}{4V\gamma}(r_1^4 - r_2^4) \quad (1.2)$$

où r_1 et r_2 sont les rayons des particules après et avant sphéroïdisation, μ est la viscosité du métal liquide, γ est la tension de surface du métal liquide, et V est le volume de la particule.

$$\tau_{sol} = \frac{D\rho_m}{6h_c}(C_p)_m \ln \frac{T_i - T}{T_m - T} + \frac{\Delta H_m}{T_m - T} \quad (1.3)$$

où D est le diamètre de la particule, ρ_m est la densité du métal, h_c est le coefficient de transfert de chaleur, $(C_p)_m$ est la chaleur spécifique du métal, T_i est la température initiale de la particule, T est la température de l'eau, T_m est la température de fusion du métal et ΔH_m est l'enthalpie de la fusion du métal.

Par conséquent, un refroidissement rapide entraîne généralement une forme irrégulière des particules. Toutefois, une proportion plus importante de particules sphériques ou régulières est possible lorsque le métal est chauffé à une température nettement supérieure au liquidus avant l'atomisation (German, 2005). La pureté des poudres atomisées à l'eau est habituellement limitée par l'oxydation superficielle ayant lieu au cours de la solidification (Bouvard, 2002). Cette couche d'oxyde en surface peut toutefois être éliminée pendant le frittage des poudres sous une atmosphère réductrice telle l'ammoniac dissocié. L'utilisation d'un gaz inerte dans la chambre de solidification minimise évidemment l'oxydation.

1.1.1.2 Procédé Domfer

La figure 1.3 de la page suivante présente les principales étapes de la mise en œuvre des poudres métalliques selon le procédé Domfer.

Une première étape consiste en l'élaboration d'une grenaille de fonte. Ces grenailles sont obtenues par atomisation à l'eau (voir section 1.1.1.1) de la fonte liquide provenant du chargement d'un four à induction. Des rebuts d'acier à bas carbone sont utilisés pour effectuer le chargement du four. Du graphite est ensuite ajouté afin d'ajuster la teneur en carbone qui se situe typiquement entre 3 et 4% ce qui permet d'abaisser le point de fusion du fer. À cette étape, il est également possible de faire l'ajout d'éléments d'alliage tels le manganèse, le nickel et le molybdène afin d'obtenir des poudres préallées.

Comparativement à d'autres procédés, le produit résultant de l'atomisation n'est pas considéré comme étant le produit final. La grenaille de fonte est plutôt acheminée dans des cyclones pour enlever le surplus d'eau et séché à l'aide d'un séchoir à lit fluidisé. La grenaille est ensuite broyée au moyen d'un broyeur à boulets afin d'en réduire la taille ce qui facilite l'étape de décarburation. Une haute teneur en carbone résulte en une grenaille fragile ce qui aide au broyage. La décarburation se fait par l'ajout d'oxydes de fer, principalement du FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , à la grenaille de fonte. Le mélange effectué dans des proportions bien précises est traité thermiquement à haute température dans un four élec-

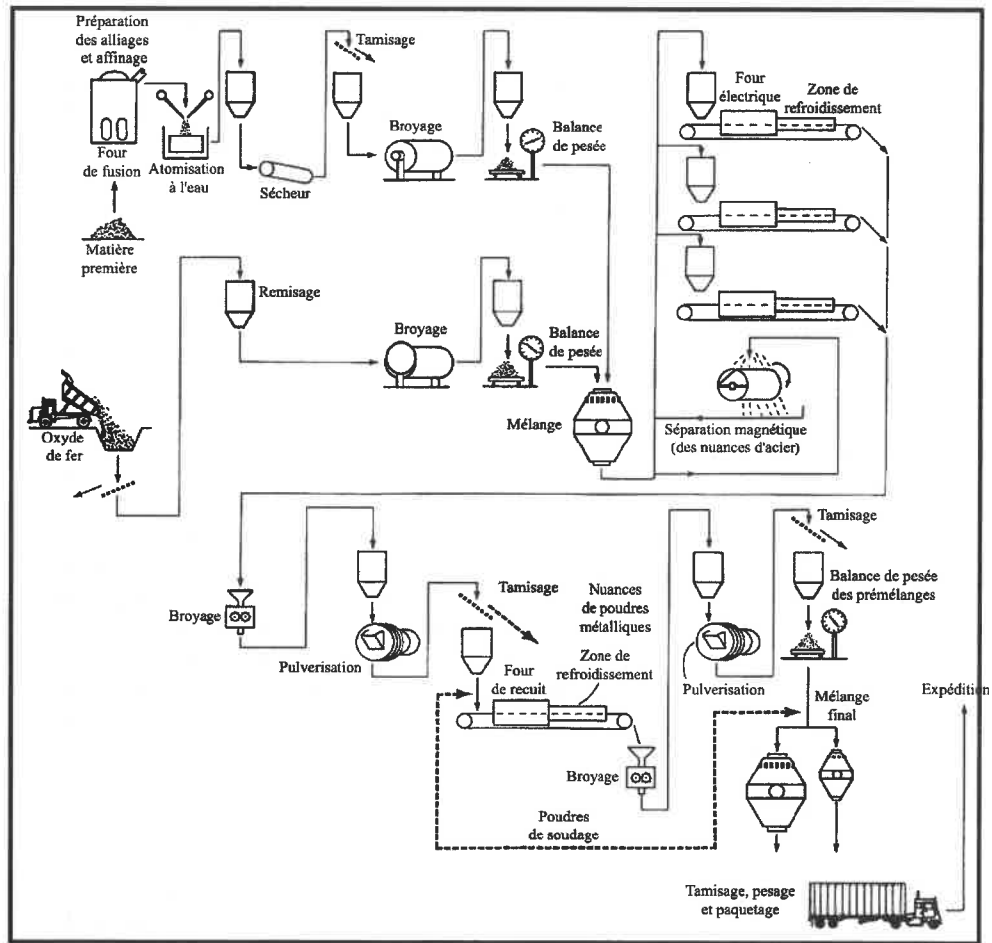
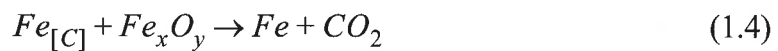


Figure 1.3 : Schéma du procédé Domfer (ASM handbook, 1998)

trique rectiligne sous une atmosphère d'azote et d'hydrogène. Ce traitement permet au carbone de la grenaille de fonte de réagir avec l'oxygène contenu dans les oxydes de fer selon les réactions de réduction et décarburation suivantes :



Le produit obtenu à la sortie du four de décarburation consiste en un lit de poudre partiellement fritté communément appelé gâteau. Le gâteau est par la suite broyé par attrition et tamisé selon la granulométrie désirée. La poudre obtenue peut également subir un traitement de recuit afin de faire disparaître l'écrouissage induit par le broyage. En effet, une température plus faible engendre une agglomération de la poudre moins importante lors du recuit ce qui limite le durcissement par écrouissage lors d'un broyage subséquent. Cette étape favorise également la poursuite des réactions de réduction ce qui permettra d'atteindre une teneur inférieure à 0.01% pour le carbone et 0.35% pour l'oxygène (ASM handbook, 1998). Le gâteau broyé et tamisé résultant du traitement du recuit constitue la poudre finale et peut être mélangé avec d'autres additifs avant d'être expédié aux clients.

1.1.2 Fabrication de pièces par métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est un procédé couramment utilisé pour transformer des poudres métalliques en produits solides. Elle s'avère particulièrement utile à la production de masse de pièces de forme complexe et de grande précision, à un coût relativement peu élevé. Les principales étapes de la fabrication de pièces par métallurgie des poudres sont : (1) mélange de poudres, (2) pressage, (3) frittage et (4) opérations secondaires.

1.1.2.1 Mélanges de poudres

La première étape du procédé M/P fait appel à un mélange de divers ingrédients soigneusement sélectionnés afin de faciliter l'exécution du procédé et/ou d'augmenter les propriétés mécaniques des pièces. La poudre de fer est l'ingrédient principal à laquelle sont mélangés des poudres d'alliage et un lubrifiant. L'ajout d'éléments d'alliage tels le graphite, le cuivre et le nickel permet d'améliorer les propriétés de la pièce tandis que le lubrifiant sert principalement à réduire l'usure des outils de pressage (German, 1994).

1.1.2.2 Pressage

Le pressage du mélange permet de donner à la pièce la forme désirée. La forme peut être partielle, mais de façon générale, elle est finale. La compaction met les particules en contact intime qui se retrouvent donc mécaniquement verrouillées (Baïlon & Dorlot, 2000). Il existe différents types de pressage tels le pressage uniaxe ou isostatique effectué à chaud ou à froid. La compression à froid demeure tout de même la méthode la plus populaire et la moins coûteuse. La pièce obtenue a une forme géométrique près des cotes finales mais n'a qu'une faible résistance qui est toutefois suffisante pour permettre sa manipulation. La pièce est par la suite acheminée dans un four pour l'opération de frittage qui vise à créer des liens métallurgiques pour l'obtention de meilleures propriétés mécaniques.

1.1.2.3 Frittage

Le frittage conventionnel consiste à faire subir un traitement thermique à la pièce pressée à une température légèrement inférieure à la température de fusion du matériau principal afin de créer des liens métallurgiques entre les particules. Ces liens sont provoqués par le phénomène de diffusion à l'état solide qui intervient à haute température pour une réduction de l'énergie de surface suffisante qui agit comme force motrice pour la création et la croissance des liens (Porter & Easterling, 1992). Ce traitement engendre la réduction des pores ce qui s'accompagne d'un retrait et par le fait même, une densification de la pièce. L'apparition d'une phase liquide lors du frittage permet d'améliorer la densification des pièces. La section 1.2 présente en détail les mécanismes intervenant lors du frittage en phase liquide.

1.1.2.4 Opérations secondaires

Après le frittage, les pièces peuvent être soumises au besoin à diverses opérations secondaires notamment le calibrage, l'imprégnation à l'huile, l'usinage, l'assemblage, etc. Les pièces frittées peuvent également subir un traitement thermique approprié dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques finales.

1.2 Frittage en phase liquide

Les propriétés mécaniques de pièces issues des procédés M/P sont limitées par leur densité d'où l'intérêt d'obtenir des pièces de plus en plus denses afin d'acquérir des matériaux offrant des performances accrues. Le frittage en présence d'une phase liquide est l'une des approches permettant d'améliorer la densification des pièces M/P (German, 1985). Typiquement, le frittage en phase liquide intervient lorsque l'on mélange un constituant de base majoritaire avec un ou plusieurs additifs à bas point de fusion. Au cours du chauffage, la fusion de l'additif engendre l'apparition d'une phase liquide qui s'écoule entre les particules par capillarité, entraînant un important retrait par réarrangement des particules. La densification se poursuit alors par des mécanismes plus lents de dissolution-précipitation dans la phase liquide qui conduisent également à une croissance des grains. Il s'agit des principes du frittage en phase liquide classique qui sont présentés plus en détail dans cette section.

1.2.1 Caractéristiques du liquide

1.2.1.1 Formation du liquide

L'apparition du liquide au cours du frittage classique peut avoir deux origines. Il provient soit de la fusion du composant minoritaire à bas point de fusion, soit de l'association de celui-ci avec le constituant de base pour la formation d'un liquide eutectique. La solubilité des constituants joue un rôle clé dans le processus du frittage en phase liquide (German, 1996). Dépendamment de la solubilité du solide dans le liquide, et du liquide dans le solide, plusieurs situations sont envisageables. Une grande solubilité du solide dans le liquide et une faible solubilité du liquide dans le solide assure la formation d'une phase liquide persistante tout au long du frittage (Pickus, 1984; Eudier, 1994). Il s'agit du principe sur lequel repose le modèle classique du frittage en phase liquide. Lorsqu'il existe une certaine solubilité du liquide dans la phase solide, le liquide a tendance à disparaître pendant le frittage par diffusion du liquide dans le solide. Si la fraction volumique du liquide est supérieure à la solubilité maximale du liquide dans le solide, la phase liquide est dite

partiellement transitoire puisqu'une certaine proportion de liquide demeure persistante entre les particules. Par contre, si la fraction volumique du liquide est inférieure à la solubilité maximale du liquide dans le solide, la phase est alors complètement transitoire et il y a disparition du liquide entre les particules au cours du temps (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005).

German (1996) rapporte que pour les systèmes montrant une grande solubilité du solide dans le liquide, il y a densification tandis qu'une grande solubilité du liquide dans le solide mène généralement à la formation de porosités (figure 1.4). Il peut même avoir gonflement de la pièce lors d'un changement dimensionnel important. À titre d'exemple, la grande solubilité du cuivre dans le fer est en partie responsable du gonflement des pièces Fe-Cu lors du frittage (Berner, Exer & Petzow, 1973; Magee & Lund, 1976; Kaysser, Huppmann & Petzow, 1980).

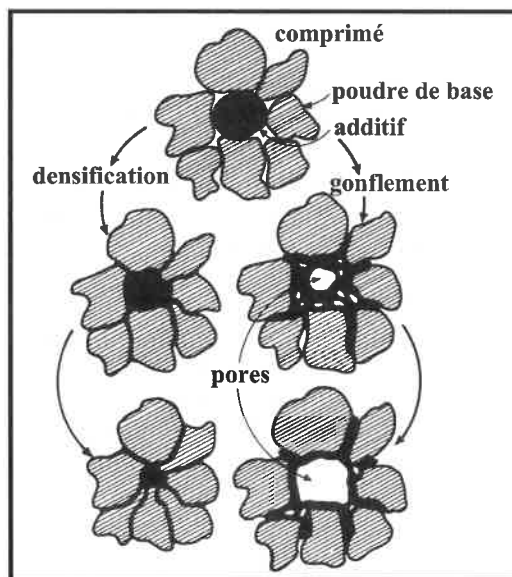


Figure 1.4 : Influence de la solubilité sur la densification (German, 1996)

L'étape de formation du liquide dépend de plusieurs facteurs dont la taille de la poudre (distances de diffusion), de la vitesse de chauffe (temps disponible pour la diffusion en phase solide) et aussi de l'homogénéité du comprimé initial (Bernache-Assollant, 1993).

1.2.1.2 Angle dièdre

L'angle dièdre ϕ est défini comme étant l'équilibre entre le liquide et deux particules adjacentes selon l'expression suivante :

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\phi}{2} \quad (1.7)$$

Où γ_{SL} est la tension interfaciale solide-liquide et γ_{SS} est la tension interfaciale du joint interparticulaire.

La figure 1.5 schématise l'angle dièdre formé entre deux particules. L'angle dièdre affecte la distribution du liquide et la microstructure finale d'une pièce. Ainsi, un angle supérieur à 90° a pour effet d'isoler le liquide ce qui mène à une densification localisée. Un angle inférieur à 90° engendre plutôt une répartition du liquide dans le réseau ce qui est nécessaire à un frittage homogène. Lorsque l'angle dièdre tend vers 0 , c'est-à-dire quand $\gamma_{SS} > 2\gamma_{SL}$, le contact entre deux particules ne peut plus coexister en équilibre avec la phase liquide. Le liquide s'infiltre alors entre les particules qui se comportent alors de façon indépendante dans la phase liquide.

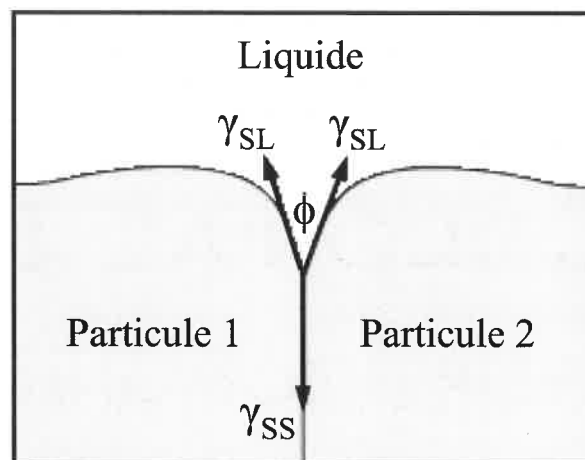


Figure 1.5 : Définition de l'angle dièdre (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005)

1.2.1.3 Mouillabilité

Une bonne mouillabilité du solide par le liquide est nécessaire lors de l'étape du réarrangement. Quand un premier liquide est formé, la microstructure consiste en une phase solide, liquide et gazeuse tel que montré à la figure 1.6. Au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz, l'équilibre entre les forces de tensions interfaciales γ_{SL} et γ_{LG} et la tension superficielle du solide γ_{SG} est réalisé lorsque l'équation suivante est respectée :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1.8)$$

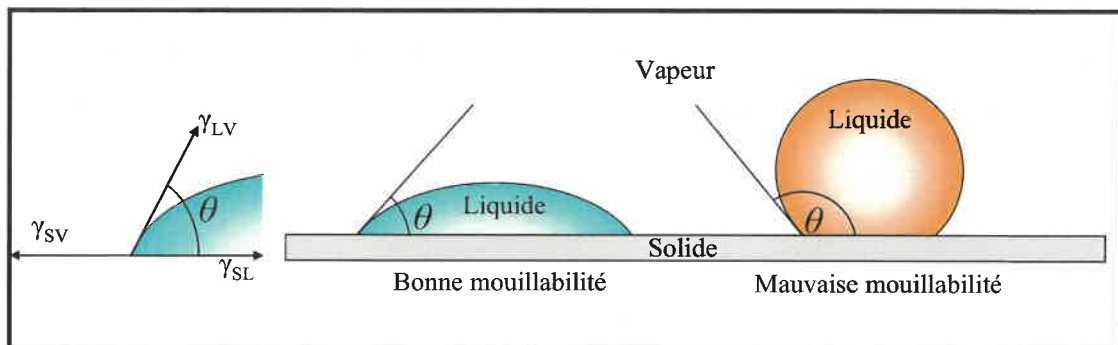


Figure 1.6 : Définition de l'angle de mouillage (D'après German, 1996)

La mouillabilité du liquide est caractérisée par l'angle de mouillage θ . Si l'angle de mouillage est supérieur à 90° ($\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$), le liquide ne mouille pas le solide et réfère au deuxième cas de la figure 1.6. Lorsque l'angle de mouillage est inférieur à 90° ($\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$), le liquide est dit mouillant et il y a étalement du liquide dans le réseau interconnecté de pores. La tension de surface provenant du liquide contribuera alors à l'effet de la force capillaire d'attraction entre les particules. À l'inverse, un mauvais mouillage entraîne plutôt une séparation des particules qui conduit généralement à un gonflement (German, 1996).

1.2.1.4 Forces capillaires

La cinétique et l'évolution de la microstructure lors du réarrangement résultent de l'effet des forces capillaires (German, 1985). La répartition du liquide entre les grains conduit à la formation de ménisques (Figure 1.7).

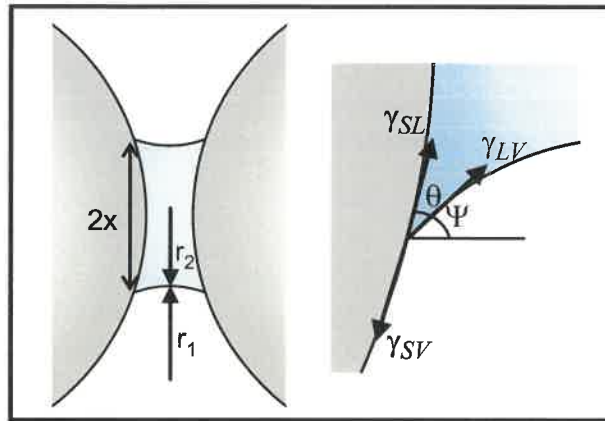


Figure 1.7 : Représentation d'un ménisque liquide formé au contact entre deux grains (D'après Bernache-Assollant & Bonnet, 2005)

Ces ménisques créent une différence de pression ΔP entre l'intérieur et l'extérieur du liquide qui est exprimée selon la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma_{LG} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.9)$$

où γ_{LG} est l'énergie de surface liquide-gaz.

Les rayons de courbures des ménisques r_1 et r_2 sont respectivement le rayon dans le plan de la figure et dans le plan perpendiculaire à celle-ci. Par convention, si le rayon de courbure est situé à l'intérieur du liquide, le signe est positif. Ainsi, $r_1 < 0$ (courbure concave) et $r_2 > 0$ (courbure convexe). Puisque r_1 est généralement plus petit que r_2 , le terme

$\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ est alors négatif et la pression à l'intérieur du liquide est inférieure à celle dans

les pores. Cette différence de pression est à l'origine des forces capillaires qui provoquent le glissement des particules solides les unes par rapport aux autres d'où une diminution importante de l'aire des interfaces solide/gaz et une augmentation rapide de la densité du matériau (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005). Par ailleurs, il est possible d'observer que la différence de pression varie notamment selon le diamètre des particules. Une granulométrie plus fine de particules conduit donc à une plus grande capillarité d'où une densification plus grande.

En pratique, il est difficile de calculer les forces capillaires puisqu'elles dépendent de plusieurs facteurs géométriques tels que la quantité locale de liquide entre les particules, la taille, la morphologie et la distance qui sépare ces particules.

1.2.2 Cinétique de densification : Modèle classique

Le frittage en phase liquide est généralement caractérisé par trois étapes principales se chevauchant qui correspondent successivement au réarrangement, à la dissolution-précipitation et au grossissement des grains, comportant chacune des mécanismes de densification multiples (figure 1.8 et 1.9).

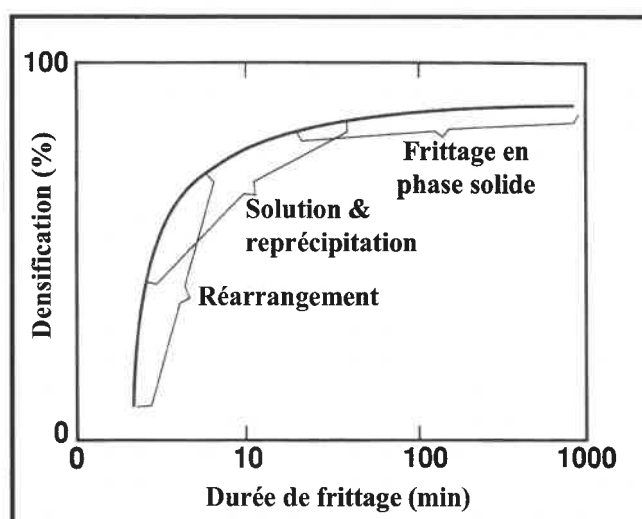


Figure 1.8 : Contribution respective des trois grandes étapes du frittage en phase liquide (German, 1996)

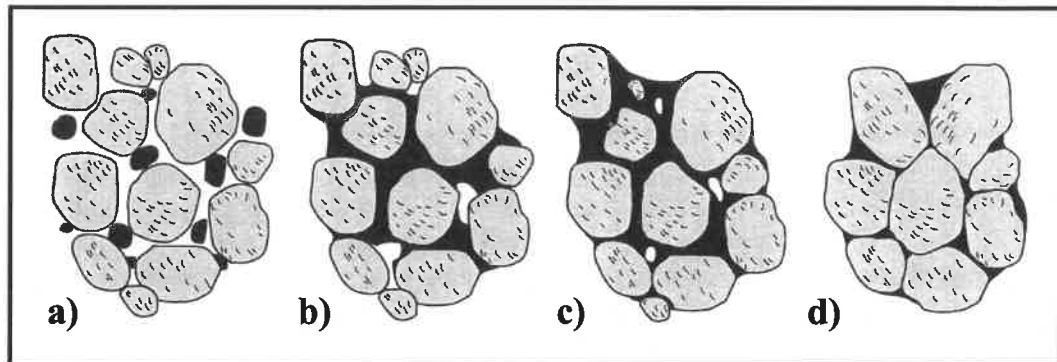


Figure 1.9 : Principales étapes du frittage en phase liquide a) Mélange initial b) réarrangement c) solution-précipitation d) Pièce frittée (German, 1996)

1.2.2.1 Premier stade : Réarrangement des particules

Dès que le liquide apparaît en cours de frittage, il a tendance à se répartir uniformément à travers le réseau de pores interconnectés. Le liquide agit comme lubrifiant favorisant ainsi le glissement des particules les unes sur les autres. Le mouillage des grains par le liquide génère une force de capillarité servant au réarrangement des particules. Si la viscosité du liquide est relativement faible et son aptitude à mouiller les particules importante, le réarrangement conduit donc à une densification importante caractérisée par un retrait rapide s'effectuant dans les premières minutes (Bouvard, 2002).

Durant l'étape du réarrangement, la cinétique de densification est gouvernée par l'écoulement du liquide à travers le réseau de pores interconnectés. En tenant compte de l'augmentation des forces capillaires due à la diminution de la taille des pores, Kingery (1959) a proposé un modèle afin de décrire la cinétique de densification pendant l'étape du réarrangement. Celui-ci est exprimé selon la loi empirique suivante :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = kt^{1+y} \quad (1.10)$$

Où y est un nombre positif inférieur à 1 et k est une constante pour une température et une composition fixes.

Pour une fraction volumique typique de liquide ($< 30\%$), le réarrangement ne conduit généralement pas à une densification totale du matériau dans la mesure où les particules restent sphériques. La contribution du réarrangement à la densification est fonction de la proportion de la phase liquide tel que montré à la figure 1.10. La densification se poursuit alors de façon plus lente par d'autres mécanismes tel la dissolution-précipitation.

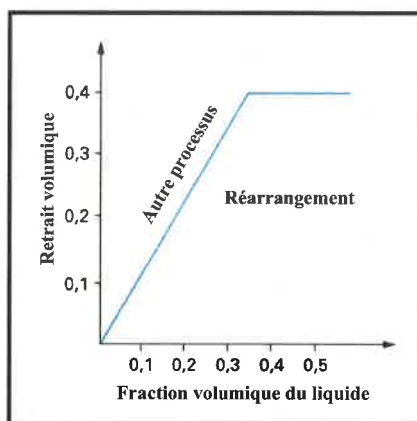


Figure 1.10 : Influence de la fraction volumique du liquide sur la densification lors du réarrangement (Kingery, 1959)

1.2.2.2 Deuxième stade : Dissolution et précipitation

À la fin de l'étape du réarrangement, l'empilement des particules se trouve en équilibre mécanique. Les forces capillaires exercées par les ménisques de liquide ont pour effet de mettre le squelette solide en compression aux points de contact entre les particules ce qui fait que l'énergie libre y est donc localement plus élevée qu'aux autres points de la surface des particules. Tel que montré à la figure 1.11, la différence de pression exercée sur les contacts entraîne donc (a) soit un aplanissement des particules par dissolution préférentielle du solide aux contacts, transport du soluté par diffusion dans le liquide et précipitation du solide à la surface convexe liquide/gaz qui existe de part et d'autres des ménisques, (b) soit une dissolution des petites particules et reprécipitation sur les plus grosses ou (c) diffusion à l'état solide. Ces mécanismes de dissolution-précipitation contribuent à la densification par le rapprochement centre à centre des grains dû à l'accommodation de la forme des particules (Bernache-Assollant, 1993). La contribution à la densification de la

diffusion à l'état solide est toutefois inférieure aux autres mécanismes faisant intervenir la phase liquide compte tenu que la vitesse de diffusion à l'état liquide est supérieure à celle à l'état solide.

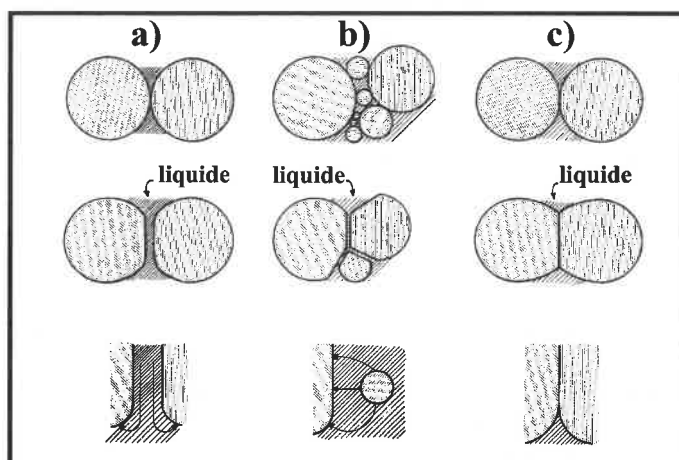


Figure 1.11 : Mécanisme de dissolution-précipitation : a) aplanissement des contacts b) dissolution des petits grains et c) diffusion à l'état solide (German, 1996)

La cinétique de densification via la dissolution-précipitation est généralement décrite selon le modèle à deux particules qui évalue le rapprochement centre à centre des particules. Ce phénomène peut être limité par deux cas possibles (Bernache-Assollant & Bonnet, 2005) : (1) limitation par la dissolution du solide à l'interface grain/liquide impliquant un facteur cinétique de réaction k_R , ou (2) limitation par la diffusion d'où le transfert de matière est régi par la diffusivité du solide dans la phase liquide. Puisque cette étape est limitée cinétiquement par des phénomènes de réaction aux interfaces ou diffusionnels, la densification se poursuit beaucoup plus lentement que lors du réarrangement. Les travaux de Kingery (1959) décrivent la cinétique de densification lors de la dissolution-précipitation selon les deux cas pour l'estimation de particules sphériques pendant un frittage isotherme. Toutefois, ce modèle n'est pas toujours très représentatif de la réalité lors du frittage en phase liquide. En effet, l'hypothèse des particules sphériques est émise, ce qui n'est pas toujours le cas réel, et de plus, ce n'est pas tous les contacts entre les particules qui sont identiques.

1.2.2.3 Troisième stade : Croissance des grains

Le frittage en phase liquide s'accompagne également d'une croissance des grains dû à la dissolution-précipitation des petites particules au profit des grosses (Warren, 1977). L'augmentation du diamètre moyen des grains entraîne donc une diminution de leur nombre moyen. À haute température, les grains grossissent alors rapidement via la diffusion à travers le liquide. Le grossissement des grains conduit à une détérioration des propriétés mécaniques lorsque le frittage se fait à température élevée et pour un temps prolongé. L'évolution microstructurale et la cinétique de grossissement de grains sont régies par des lois analogues au frittage en phase solide. Pour l'hypothèse de particules sphériques :

$$G^3 = G_0^3 + \kappa t \quad (1.11)$$

où G_0 est la taille de grain initiale et κ est une constante cinétique qui tient compte de la solubilité et de la fraction volumique du solide liée au taux de croissance des grains.

Pour une phase liquide entièrement transitoire, c'est-à-dire disparition du liquide au cours du temps dû à une grande solubilité du liquide dans le solide, la fin de densification peut être régie par les mécanismes du frittage en phase solide.

1.2.3 Paramètres influençant le frittage en phase liquide

1.2.3.1 Morphologie de la pièce initiale

La taille des particules utilisées lors du frittage en phase liquide influence la densification. Il a été vu à la section 1.2.1.4 qu'une granulométrie plus fine de particules engendre un meilleur retrait lors de l'étape du réarrangement dû à une augmentation des forces capillaires. De plus petites particules améliorent aussi le stade de densification limité par la dissolution ou la diffusion où il y a évolution en r^{-1} et $r^{-4/3}$ respectivement (Kingery, 1959). La taille des additifs ajoutés aux mélanges est également importante. En effet, la distribution de l'additif lors du mélange est d'autant plus homogène pour une taille de particules plus petite (German, 1985). Par conséquent, l'homogénéité de la formation du liquide dans la pièce par fusion de l'additif procure une plus grande densification. Une hétérogénéité de la distribution du liquide engendre plutôt la formation de pores difficiles à éliminer dû à des densifications localisées dans la pièce. Par ailleurs, la proportion de liquide générée lors du frittage est directement influencée par la quantité d'additif qui est ajustée afin d'obtenir une proportion en phase liquide typiquement entre 15-20% (German, 1985). Une proportion plus faible en phase liquide ne permet généralement pas d'atteindre la densification maximale tandis que une proportion trop élevée peut conduire au gonflement des pièces ou même, à l'effondrement.

La densité à vert jouerait également un rôle dans la densification d'une pièce (German, 1998). La transition entre la densification et le gonflement dépendrait entre autre de celle-ci. Dans une pièce ayant une haute densité à vert, le liquide tendrait à pousser sur les particules pour les éloigner les unes des autres tandis que lorsque la densité à vert est plus faible, le liquide aurait plutôt tendance à attirer les particules ensemble. Par ailleurs, une haute densité à vert a pour effet d'ancrer solidement les particules entre elles ce qui limite la densification lors de l'étape du réarrangement (German, 1985).

1.2.3.2 Cycle thermique

La température est le paramètre déterminant pour la formation du liquide lors du frittage en phase liquide. Suite à l'apparition de la phase liquide, toute élévation de la température a pour effet de favoriser les conditions de mouillage, d'augmenter les coefficients de diffusion, les solubilités et la proportion de phase liquide ainsi que de diminuer la viscosité du liquide (German, 1985). À priori, ces facteurs sont bénéfiques à la densification par frittage en phase liquide ce qui confère au procédé une forte sensibilité à la température. Combiné à la température, la durée du frittage doit également être contrôlée afin de maximiser la densification. Généralement, la densification en présence d'une phase liquide est assez rapide puisque les phénomènes du réarrangement et de dissolution-précipitation interviennent dans les premières minutes du frittage. En pratique, la majeure partie de la densification s'effectue dans les 20 premières minutes (German, 1985). Le temps de maintien optimal diminue avec une augmentation de la température de frittage compte tenu d'une plus grande diffusion à travers le liquide. En effet, un temps de maintien prolongé entraîne la coalescence des pores et un grossissement des grains ce qui se traduit par une détérioration des propriétés mécaniques (German, 1996).

Le contrôle de l'atmosphère de frittage est primordial lors du cycle thermique. Le matériau doit bien sûr être stable sous l'atmosphère choisie. Dans le cas des poudres métalliques, une atmosphère réductrice permet à la fois d'éliminer certains oxydes présents à la surface des particules et de les protéger contre une éventuelle oxydation. De plus, le gaz doit être soluble dans le solide. En effet, l'obtention de la densité théorique nécessite que le gaz puisse diffuser dans la phase solide afin d'être éliminé de la porosité fermée en fin de frittage. La pression totale de gaz a donc un rôle important puisque si les atomes de la phase gazeuse ne sont pas solubles dans la phase solide, le gaz se retrouve piégé à l'intérieur des pores fermés (Bouvard, 2002). Lorsque ceux-ci rétrécissent, la pression du gaz dans les pores augmente causant généralement un gonflement de la pièce par coalescence des pores. Le frittage sous vide, lorsque réalisable, reste le meilleur pour éviter le piégeage des gaz dans les pores.

1.2.4 Frittage supersolidus

Une variante du procédé classique de frittage en phase liquide est le frittage d'une poudre préalliée (au lieu d'un mélange de poudre) entre la température du solidus et du liquidus d'où la formation d'une phase liquide résultant d'une fusion partielle de la phase solide (German, 1985). Le frittage supersolidus est similaire au frittage en phase liquide classique à l'exception que le liquide est formé à l'intérieur de chaque particule plutôt qu'entre les particules. En effet, la nucléation du liquide s'effectue typiquement aux joints de grains et aux espaces interdendritiques, sites hétérogènes des particules où la dernière solidification se produit lors de la fabrication de la poudre. Lors du frittage, les particules préallées entrent d'abord dans un état pâteux, stade intermédiaire entre la phase solide et liquide. La viscosité des particules diminue comme la fraction volumique du liquide augmente ce qui résulte en une densification plus rapide pour une plus grande quantité de liquide. Le tableau 1.1 résume l'évolution de la formation de liquide ainsi que la densification reliée à la proportion de phase solide V_S et à la fraction de recouvrement du liquide aux joints de grains.

Tableau 1.1 : Évolution de la formation du liquide (German, 1997)

Région	Stade	V_S	Recouvrement	Comportement
I	Solide	1.00	0.00	Petite densification par frittage solide
II	Rigide	0.95 à 1.00	0.00 à 0.70	Lent, écoulement rampant
III	État pâteux	0.75 à 0.95	0.70 à 0.80	Grande viscosité, flux visqueux
IV	Semi-solide	0.60 à 0.90	0.80 à 0.90	Densification rapide par flux visqueux
V	“Fluidlike”	< 0.60	1.00	Perte de la forme
VI	Liquide	0.00	---	Fluide

Le liquide généré à l'intérieur des particules a tendance à se répartir uniformément ce qui amène la fragmentation de chaque particule en des grains individuels. Le liquide agit alors comme lubrifiant favorisant ainsi le glissement des grains les uns sur les autres ce qui conduit à la densification de la pièce par réarrangement des fragments dû aux forces de capillarité. La densité apparente du matériau est d'autant plus importante pour une viscosité du liquide relativement faible et une bonne aptitude à mouiller les grains (German, 1996). La densification se poursuit alors de manière analogue au modèle classique du frittage en phase liquide par les phénomènes de dissolution-précipitation et croissance des grains. La figure 1.12 schématise les différentes étapes du frittage supersolidus.

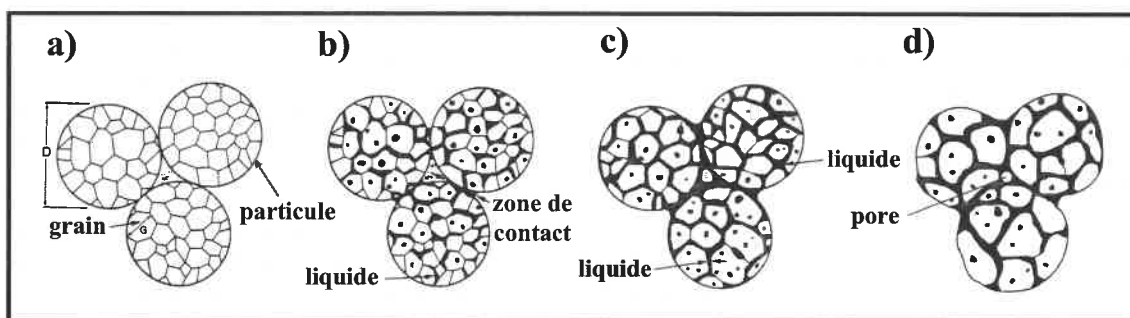


Figure 1.12 : Densification durant le frittage supersolidus a) empilement initial, b) la formation du liquide initial est insuffisante pour mouiller les joints de grains, c) densification des particules semi-solides et d) stade final de densification. (German, 1997)

Durant le frittage supersolidus, la température et la composition sont des facteurs déterminant sur la densification et la précision dimensionnelle puisqu'ils contrôlent le ratio solide-liquide. À une composition donnée, la proportion de liquide augmente avec une élévation de la température (figure 1.13). Une séparation assez large du solidus et du liquidus est souhaitable car elle diminue la sensibilité du procédé à la température (Lund & Bala, 1974).

Le frittage au-dessus d'une température critique amène toutefois une proportion trop importante en liquide ce qui favorise la distorsion ou plus grave encore, l'effondrement de

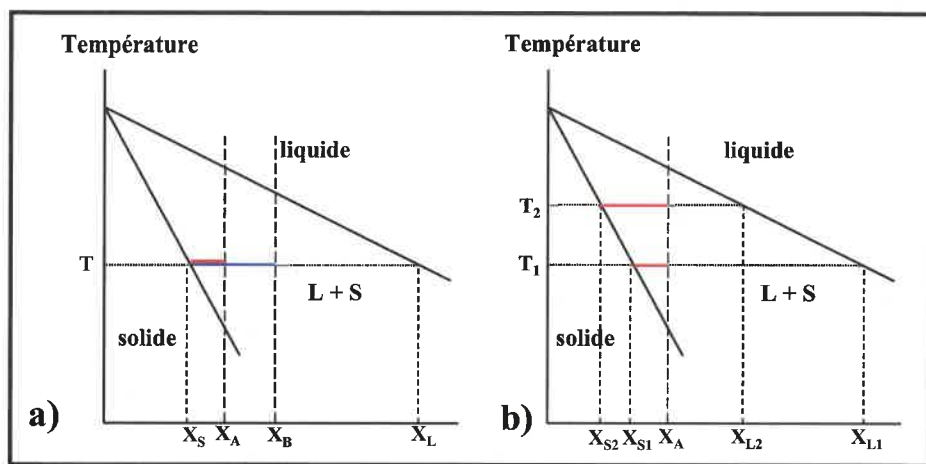


Figure 1.13 : Proportion de phase liquide en fonction a) de la composition et b) de la température de frittage (D'après German, 1990)

la pièce. Il existe donc une gamme de température au-dessus du solidus pour laquelle il est possible d'atteindre une grande densification tout en limitant le grossissement des grains et en évitant l'effondrement (figure 1.14). Cette gamme de température optimale correspond généralement à des fractions volumiques de liquide variant de 20 à 40% dépendamment du système choisi. .

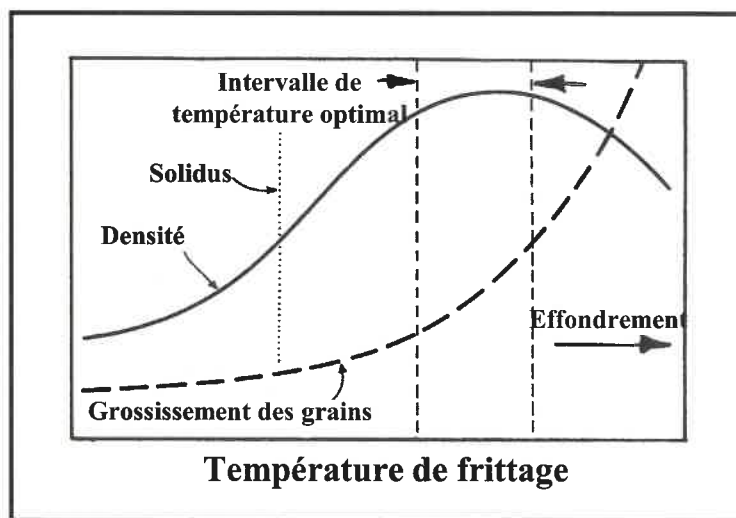


Figure 1.14 : Évolution de la densité et du grossissement des grains au cours du frittage supersolidus (German, 1996)

1.2.5 Étude du système Fe-P et Fe-C-P

Bien que l'utilisation de cuprophosphore Cu_3P est employée lors de l'élaboration d'aciers notamment inoxydables (Preusse & Bolton, 1999) ou à coupe rapide (Bolton & Baah, 1991), le phosphore est généralement introduit au fer par le mélange de ferrophosphore Fe_3P à la poudre de fer (Narasimhan, 2001). Le changement dimensionnel par addition de ferrophosphore ainsi que les propriétés mécaniques qui en découlent seront donc étudiés en détail dans la présente section pour les systèmes Fe-P et Fe-C-P.

1.2.5.1 Système Fe-P.

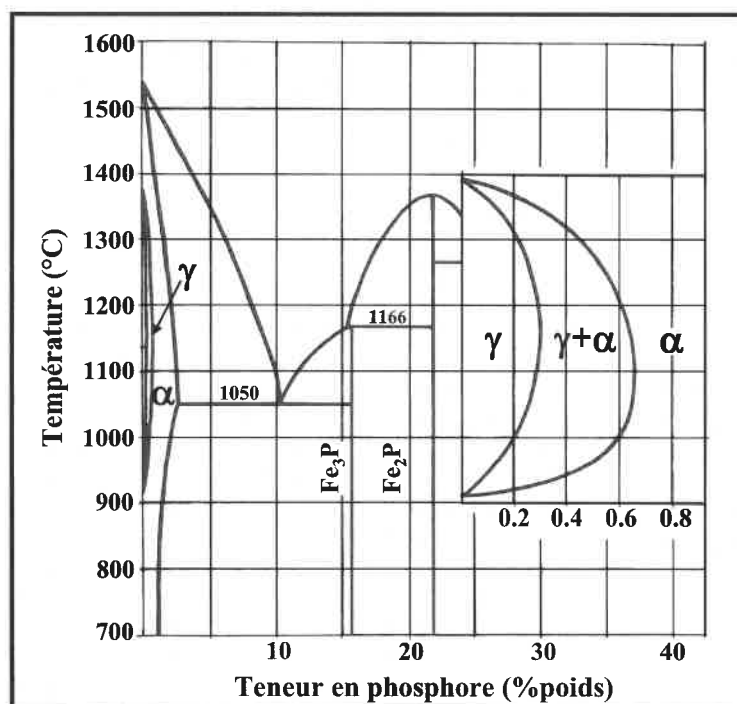


Figure 1.15 : Diagramme d'équilibre Fe-P (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)

L'utilisation du diagramme d'équilibre binaire Fe-P (figure 1.15) facilite la compréhension des mécanismes intervenant lors du frittage d'un tel type de pièces. Supposons que le comprimé utilisé est un mélange de particules de fer avec du ferrophosphore sous forme de Fe_3P afin d'avoir une teneur globale de 0.6% P, la diffusion à l'état solide du phosphore

dans la ferrite intervient avec une augmentation de la température. Pour une température de frittage supérieure à 1050°C, il y a formation d'une phase liquide transitoire par la réaction eutectique de la ferrite avec le Fe_3P . Le liquide est alors distribué à travers le réseau de pores interconnectés par l'action des forces capillaires (voir section 1.2.1.4). Puisque la solubilité maximale du phosphore dans la ferrite est de 2.8%, le frittage à une température standard de 1120°C conduit à la réduction du liquide jusqu'à sa disparition par la diffusion du phosphore dans la matrice, laissant une phase de ferrite riche en phosphore et une phase d'austénite pauvre en phosphore. Pour une teneur supérieure à 2.8% P, la phase liquide aurait alors été persistante. Notons que des teneurs inférieures à 0.6% de phosphore sont normalement utilisées dans l'industrie afin d'éviter l'apparition d'un eutectique phosphoreux aux joints de grains qui a pour effet de réduire les propriétés mécaniques. L'ajout de phosphore stabilise la ferrite entraînant la réduction des régions austénitiques (Lindskog, 1973). Ceci a une profonde influence sur le résultat final puisque le coefficient de diffusion du phosphore dans la ferrite est largement plus élevé que dans l'austénite d'où une homogénéisation assez rapide. Par ailleurs, Weglinski & Kaczmar (1980) rapporte qu'en plus de la réaction eutectique, le liquide provenant de la réaction péritectique $Fe_3P \leftrightarrow L + Fe_2P$ à 1166°C permet une meilleure densification pour un frittage à haute température (1180°C).

Les propriétés mécaniques de pièces Fe-P frittées à une température de 1120°C sont présentées à la figure 1.16. Ainsi, la résistance à la traction augmente linéairement avec l'ajout de phosphore. Ceci est expliqué par l'effet durcissant de la solution solide de phosphore dans la matrice ferreuse. Le fait que la ductilité soit peu affectée par l'addition de phosphore résulte en la formation de pores ronds (Miura & Tokunaga, 1985; Molinari, Straffelini, Fontanari & Canteri, 1992). L'ajout de phosphore augmente considérablement la densification à un point tel que le changement dimensionnel devient difficile à contrôler pour de plus hautes teneurs en phosphore.

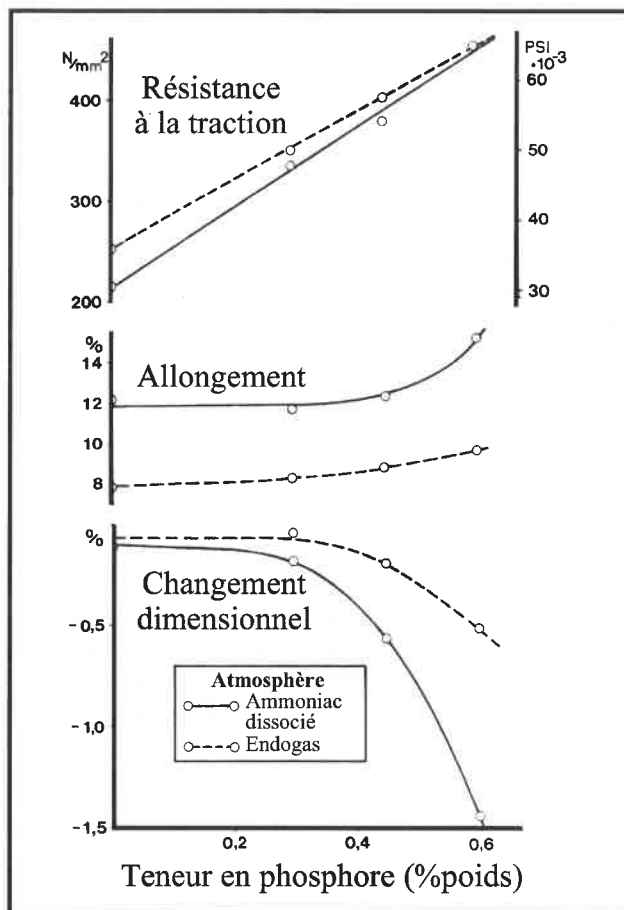


Figure 1.16 : Propriétés mécaniques et changement dimensionnel en fonction de la teneur en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)

L'addition de phosphore induit un retrait important de la pièce contrairement au cas du système Fe-Cu qui engendre plutôt un gonflement des pièces. Il est donc naturel de penser que l'addition de phosphore au système Fe-Cu ou l'addition de cuivre au système Fe-P va permettre de contrôler le changement dimensionnel pour l'obtention de pièces près des tolérances. La figure 1.17 montre les résultats obtenus pour le frittage à 1120°C de pièces Fe-Cu (NC 100.24) et Fe-Cu-P (PNC) pour des teneurs en phosphore variant de 0.3 à 0.6%. L'addition de phosphore au système Fe-Cu affecte grandement le changement dimensionnel. L'ajout de cuivre au système Fe-P apporte une augmentation de la résistance mécanique mais une diminution de la ductilité. En contrepartie, la ductilité du système Fe-Cu n'est pas affectée par l'addition de phosphore.

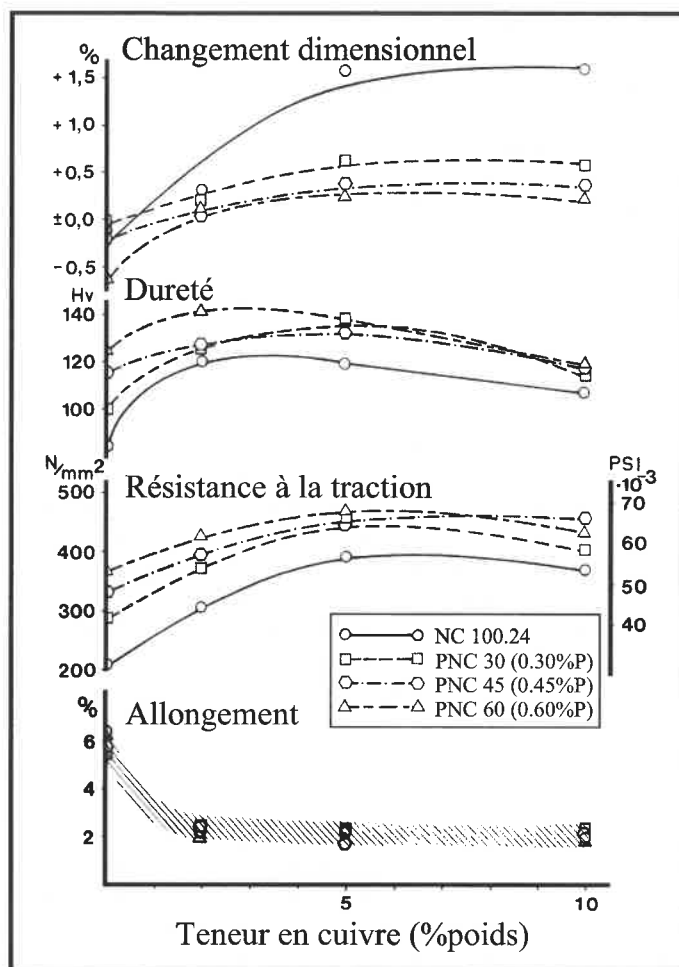


Figure 1.17 : Propriétés mécaniques et changement dimensionnel en fonction du %Cu pour différentes teneurs en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)

1.2.5.2 Système Fe-C-P

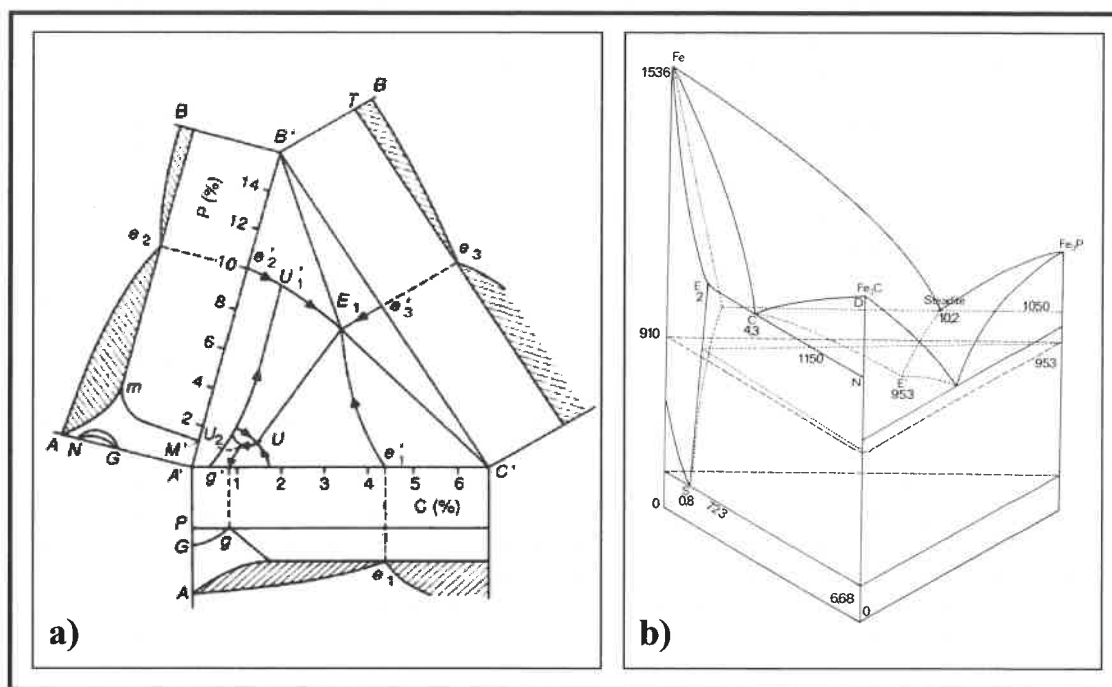


Figure 1.18 : Diagramme ternaire Fe-Fe₃C-Fe₃P a) projection (Margerie, 1989) b) 3D (Laplanche, 1976)

L'introduction du carbone au système Fe-P modifie profondément le mécanisme de solidification. La figure 1.18 illustre le diagramme ternaire Fe-Fe₃C-Fe₃P pour lequel chaque système binaire présente une transformation eutectique. Tel que vu à la section précédente, le système Fe-Fe₃P (figure 1.15) montre l'apparition d'une phase liquide à la réaction eutectique (e_2) et péritectique pour une température de 1050°C et 1166°C respectivement. L'eutectique (e_1) du système Fe-Fe₃C se produit plutôt à une température de 1147°C pour une teneur en carbone de 4.3% (Baïlon & Dorlot, 2000). Quant au système moins connu Fe₃C-Fe₃P, le diagramme ternaire de la figure 1.18 montre qu'il y a formation de la phase liquide (e_3) à la température eutectique de 967°C. Thorpe et al. (2005) a mis en évidence dans ses travaux la formation d'un liquide par la réaction entre le Fe₃P et le carbone (Fe₃C) provenant des résidus de combustion du liant polymérique utilisé lors de la mise en

forme des pièces. La combinaison de ces trois systèmes binaires amène la formation d'un eutectique ternaire (E_1) à bas point de fusion (953°C) contenant 6.9% P et 2.4% C. La réaction péritectique (U'_1) se passant à une température de 1005°C fait également apparaître une phase liquide (ASM handbook, 2004). Le tableau 1.2 résume les différentes réactions du système Fe-C-P faisant intervenir une phase liquide qui favorise la densification lors du frittage.

Tableau 1.2 : Réactions du système Fe-C-P faisant intervenir une phase liquide

Température	Transformation	Type de transformation		Composition des phases
953°C	$Fe_3P + Fe_3C + \gamma \leftrightarrow L$	E_1	eutectique ternaire	$L = 2.4\% \text{ C}, 6.9\% \text{ P}$ $\gamma = 1.2\% \text{ C}, 1.1\% \text{ P}$
967°C	$Fe_3P + Fe_3C \leftrightarrow L$	e_3	eutectique binaire	$L \approx 8\% \text{ P}, 3.2\% \text{ C}$
1005°C	$Fe_3P + \gamma \leftrightarrow L + \alpha$	U'_1	péritectique	$L = 0.8 \text{ C}, 9.2\% \text{ P}$ $\alpha = 0.3\% \text{ C}, 2.2\% \text{ P}$ $\gamma = 0.5\% \text{ C}, 2.0\% \text{ P}$
1050°C	$Fe_3P + \alpha \leftrightarrow L$	e_2	eutectique binaire	$L = 10.2\% \text{ P}$
1147°C	$\gamma + Fe_3C \leftrightarrow L$	e_1	eutectique binaire	$L = 4.3\% \text{ C}$
1166°C	$Fe_3P \leftrightarrow L + Fe_2P$		péritectique	$L = 15.6\% \text{ P}$

Le carbone est reconnu pour limiter le retrait occasionné durant le frittage. En effet, comme le carbone favorise le domaine austénitique, le changement dimensionnel s'en trouve alors diminué compte tenu que le coefficient de diffusion du phosphore est largement inférieur dans l'austénite (2 décades) que dans la ferrite. Les travaux de Lindskog et al. (1976) ont permis de mettre en évidence que l'ajout de carbone augmente la proportion d'austénite présente au cours du frittage ce qui diminue grandement le retrait provoqué par la présence de phosphore (figure 1.19).

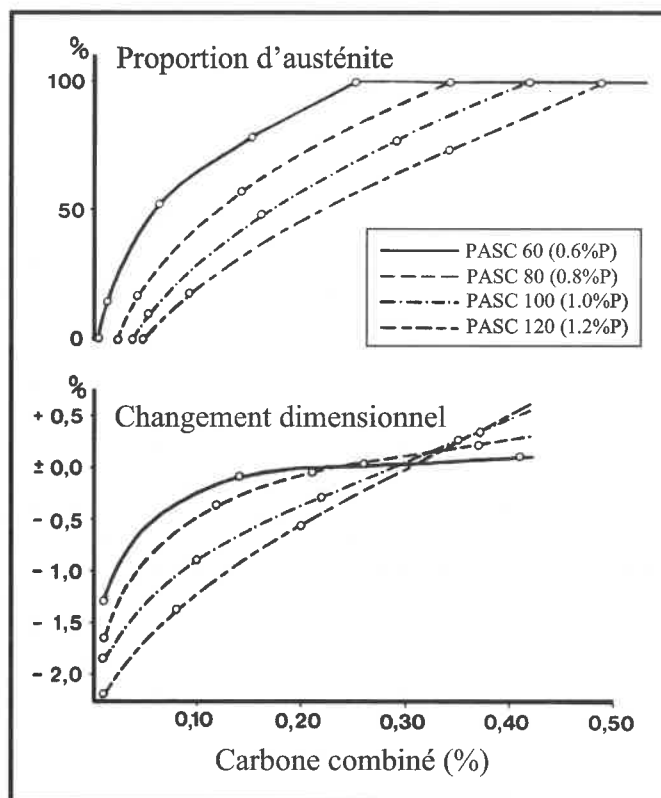


Figure 1.19 : Influence du carbone sur la proportion d'austénite et le changement dimensionnel pour différente teneur en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)

En pratique, une teneur supérieure à 0.6% P est rarement utilisée dans l'industrie pour les pièces d'acier (James, 1985). Puisque la présence de carbone a pour effet de stabiliser l'austénite, la diffusion du phosphore s'en trouve alors grandement limitée d'où la formation d'un réseau de "steadite" ($\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$) aux joints de grains (Krecar, Vassileva, Danninger & Hutter, 2004). Cet eutectique phosphoreux mène alors à une détérioration des propriétés mécaniques. L'observation de la figure 1.20 indique qu'à plus de 1% P, la résistance mécanique augmente rapidement avec l'ajout de carbone pour atteindre un maximum à 0.2% C. La faible résistance mécanique à plus haute teneur en carbone est justement causée par la formation de l'eutectique phosphoreux aux joints de grains. Ce type de composé n'est pas observé pour de faibles teneurs en phosphore ce qui traduit les bonnes propriétés mécaniques obtenues avec l'ajout de carbone.

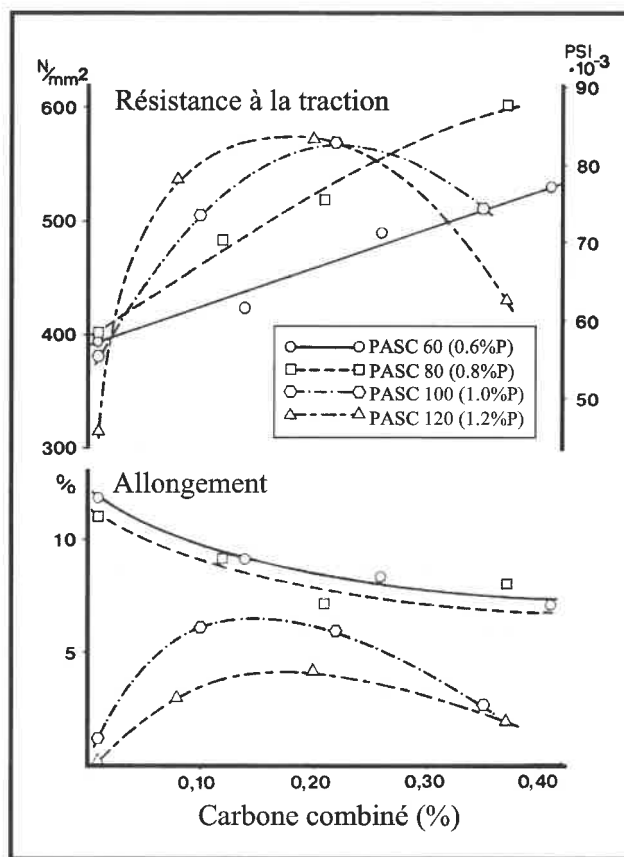


Figure 1.20 : Influence du carbone sur la résistance mécanique et la ductilité pour différente teneur en phosphore (Lindskog, Tengzelius & Kvist, 1976)

1.3 Fontes à graphite sphéroïdal

Comme son nom l'indique, la fonte à graphite sphéroïdal est caractérisée par la présence de graphite sous forme de sphéroïdes plutôt que des lamelles retrouvées dans la fonte grise classique. La fonte à graphite sphéroïdal (fonte GS) est également connue sous le nom de fonte nodulaire ou fonte ductile. Cette morphologie du graphite est possible par l'application d'un traitement spécifique du métal en fusion. C'est en 1948 que H. Morrogh du *Cast Iron Research Association* ainsi que A.P. Gagnebin de l'*International Nickel Company U.S.A.* découvrent de façon indépendante qu'il était possible de modifier la structure lamellaire du graphite par l'ajout d'une petite quantité de cérium ou magnésium dans la fonte liquide (Morrogh, 1948; Gagnebin, Mills & Pilling, 1949).

La forme sphérique du graphite permet l'obtention de propriétés mécaniques se rapprochant de celles de l'acier (SorelMetal, 1990). Contrairement aux lamelles, les sphéroïdes de graphite produisent un effet d'entaille minimal (Margerie, 1989). Tel que montré à la figure 1.21, le graphite nodulaire supprime l'effet de crique au lieu de favoriser la propagation des fissures comme dans le cas d'un réseau continu des lamelles.

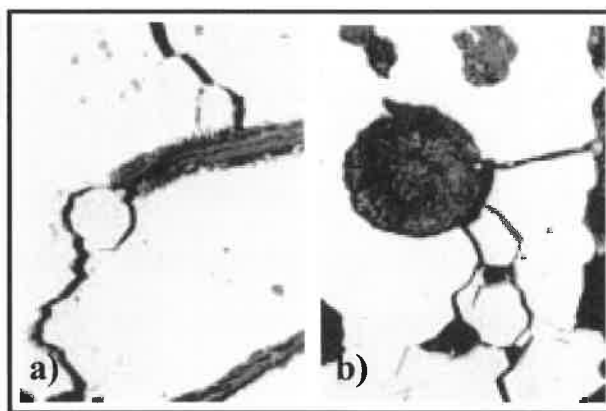


Figure 1.21 : Graphite a) lamellaire; propagation de fissures b) sphéroïdal; arrêt de crique (SorelMetal, 1990)

Cette caractéristique des fontes GS permet un allongement à la traction pouvant atteindre jusqu'à 18% ce qui justifie la qualification de ductile (Davis, 1996). La fonte nodulaire conserve toutefois les qualités essentielles de la fonte grise, c'est-à-dire, la coulabilité, la résistance à la corrosion, la résistance à l'usure et une facilité d'usinage des pièces. L'intérêt d'opter pour la fabrication d'une pièce de fonte ductile est l'obtention de bonnes propriétés mécaniques à un coût nettement avantageux. Le tableau 1.3 met en perspective toute la polyvalence de la fonte à graphite sphéroïdal en comparaison aux autres types de fontes.

Tableau 1.3 : Comparaison des caractéristiques de plusieurs types de fontes (SorelMetal)

Caractéristique	Fonte GS	Fonte malléable	Fonte grise	Acier à 0.3%C	Fonte blanche
Coulabilité	■	■	■	■	■
Usinabilité	■	■	■	■	N/D
Amortissement des vibrations	■	■	■	■	■
Durcissement de la surface	■	■	■	■	N/D
Module d'élasticité	■	■	■	■	N/D
Résistance à l'impact	■	■	□	■	N/D
Résistance à la corrosion	■	■	■	■	■
Résistance/poids	■	■	□	■	N/D
Résistance à l'usure	■	■	■	□	■
Coût de fabrication	■	■	■	■	■

MEILLEUR ■■■■■ PIRE

Depuis 1955, la croissance fulgurante de la production mondiale de la fonte à graphite sphéroïdal (figure 1.22) est expliquée par les nombreux avantages qu'offre celle-ci tant au niveau des propriétés mécaniques, de son élaboration ou de son coût de production. La fonte ductile oeuvre maintenant dans plusieurs secteurs industriels notamment le domaine automobile, l'hydraulique et le génie civil.

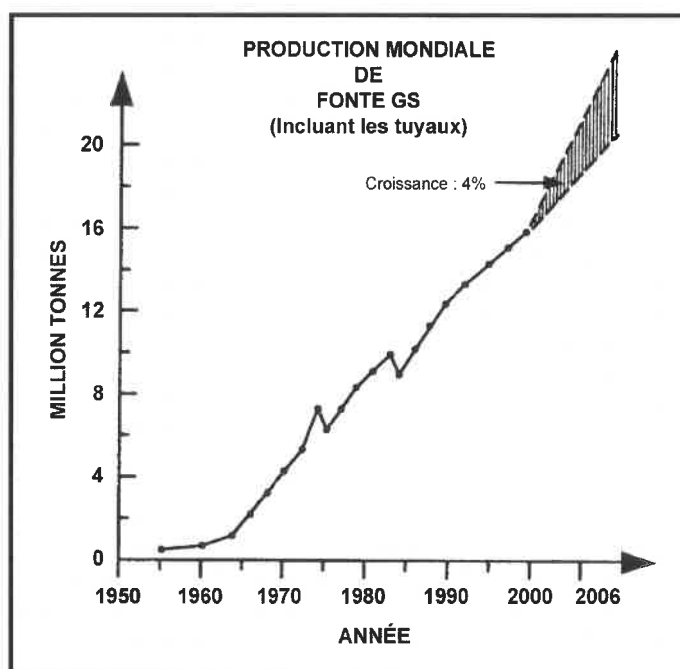


Figure 1.22 : Production mondiale de fonte GS (SorelMetal, 1990)

1.3.1 Élaboration d'une fonte à graphite sphéroïdal

Les étapes importantes entrant dans l'élaboration d'une fonte à graphite sphéroïdal sont le contrôle de la composition chimique globale, le traitement au magnésium et l'inoculation au silicium. Ces différentes étapes sont exposées de façon plus détaillée dans les sous-sections qui suivent.

1.3.1.1 Composition d'une fonte à graphite sphéroïdal

Les principaux éléments entrant dans la composition d'une fonte à graphite sphéroïdal sont le carbone, le silicium, le manganèse, le soufre, le phosphore et le magnésium. Le tableau 1.4 présente les différentes teneurs admises pour chaque élément (ASM handbook, 1990b).

Tableau 1.4 : Composition typique d'une fonte ductile non alliée

Éléments	C	Si	Mn	S	P	Mg
% poids	3.40-3.80	1.80-2.80	0.15-1.00	0.002 max	0.03 max	0.03-0.06

Il est également possible d'allier la fonte GS avec des éléments tels le nickel, le molybdène, le cuivre et/ou le chrome afin d'accroître ses propriétés mécaniques. L'élaboration d'une fonte ductile commence donc par un choix judicieux de la composition chimique d'où l'importance de connaître les effets des différents éléments afin de bien les contrôler.

Carbone

Dans la fonte ductile, le carbone se retrouve principalement sous forme de graphite nodulaire. Dépendamment de la teneur en silicium, la teneur en carbone se situe entre 3.4 à 3.8% tel qu'illustré à la figure 1.23. Lors de la solidification, une teneur trop basse entraîne souvent un retrait excessif tandis qu'un excès de carbone engendre la flottaison du graphite notamment dans les parois épaisses.

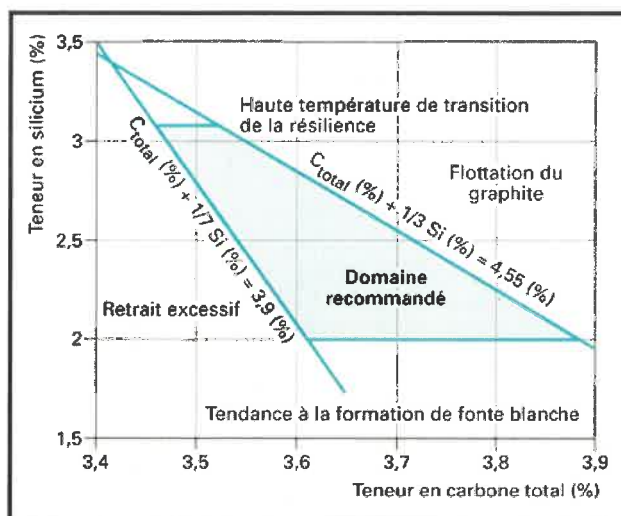


Figure 1.23 : Domaine de variation typique des teneurs en carbone et en silicium pour une fonte à graphite sphéroïdal (Jault, 2001)

Compte tenu de l'influence du silicium et du phosphore sur le diagramme d'équilibre Fe-C, il est d'usage de calculer le carbone équivalent (CE) d'une fonte. L'expression de l'équivalent en carbone est définie à l'équation 1.12 (ASM handbook, 1990a)

$$CE = \%C + \frac{1}{3}\%Si + \frac{1}{3}\%P \quad (1.12)$$

Une comparaison du carbone équivalent avec la teneur en carbone de l'eutectique du système Fe-C, soit 4.3%, permet d'apprécier si une fonte est hypoeutectique, eutectique ou hypereutectique. Il est utilisé à titre de guide sur le comportement lors de la solidification et l'obtention de certaines propriétés.

Silicium

Le silicium possède un excellent potentiel graphitisant (ASM handbook, 1990b). Son ajout influence directement le passage du système métastable Fe-Fe₃C au système stable Fe-graphite. La figure 1.23 montre en effet qu'une teneur en silicium trop basse favorise la précipitation de carbures. Pour des concentrations plus élevées, le silicium a tendance à diminuer la dureté de la fonte et à accroître sa ductilité par formation préférentielle de fer-

rite. Cependant, dans une fonte entièrement ferritique, l'augmentation de silicium durcit la ferrite et accroît sensiblement la résistance mécanique. De fortes teneurs en silicium offrent une meilleure résistance à l'oxydation pour des applications à haute température. Le silicium est également reconnu pour améliorer la fluidité du liquide ce qui favorise la coulabilité de la fonte lors de l'élaboration d'une pièce.

Manganèse

Le manganèse est reconnu pour être un élément stabilisateur de la perlite (Davis, 1996). Les effets d'une concentration excessive de manganèse conduit toutefois à des problèmes de ségrégation aux joints de grain. Une pièce en fonte GS ayant une teneur moyenne en manganèse de 0.35% peut présenter des concentrations pouvant excéder 2.5% dans les régions intercellulaires (Muratore, n.d.). La formation des carbures qui résulte d'une addition en manganèse augmente les propriétés mécaniques mais conduit aussi à une diminution de la ductilité et de la ténacité. Le manganèse doit donc être limité pour les applications demandant un maximum de ductilité. La teneur maximale recommandée pour les fontes ferritiques est d'environ 0.2-0.3% mais le manganèse peut-être présent jusqu'à 1% pour les fontes GS perlitiques (ASM handbook, 1988).

Magnésium

Le magnésium est l'élément essentiel pour l'obtention de graphite sphéroïdal. Il agit comme agent désoxydant et désulfurant dans le bain liquide en fusion (Margerie, 1995). Une teneur résiduelle en magnésium comprise entre 0.03 et 0.06% est nécessaire à une bonne sphéricité des nodules. Pour une concentration inférieure à 0.03% en magnésium résiduel (Janowak & Loper, 1971), il y aura plutôt apparition du graphite vermiculaire ou lamellaire ayant des propriétés inférieures aux nodules tandis que pour une concentration trop élevée, une précipitation de carbures est favorisée ce qui augmente le coût d'usinage (Elliott, 1988). Plus de détails sur le traitement au magnésium figurent à la section 1.3.1.2.

Soufre

Avant le traitement au magnésium, une faible teneur en soufre, soit plus petite que 0.02%, est préférée afin que le magnésium résiduel après traitement soit suffisant pour jouer son rôle de sphéroïdisant. Pour une concentration trop importante en soufre, le carbone aura tendance à précipiter sous forme de graphite lamellaire. La teneur finale en soufre est normalement de 0.0015% (ASM handbook, 1988).

Phosphore

La teneur en phosphore est normalement limitée à 0.03-0.05% puisqu'une trop forte concentration engendre la formation d'un eutectique phosphoreux aux joints de grain lors de la solidification ce qui diminue grandement la ductilité et la ténacité de la fonte (Davis, 1996).

Éléments antisphéroïdisants

La présence en trace de certains éléments dits "poisons" peut conduire à une dégénérescence de la morphologie sphéroïdale du graphite. L'effet de ces éléments indésirables peut toutefois être neutralisé par l'addition de cérium pour des teneurs variants de 0.003 à 0.01%. Ces éléments mineurs ainsi que leurs teneurs limites sont présentés au tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Teneurs limites des éléments mineurs (ASM handbook, 1990a)

Éléments	% poids
Aluminium	0.05
Arsenic	0.02
Bismuth	0.002
Plomb	0.002
Antimoine	0.001
Tellure	0.02
Titane	0.03

1.3.1.2 Traitement de sphéroïdisation du graphite

Le traitement de sphéroïdisation par l'ajout d'éléments spécifiques est primordial dans l'obtention du graphite sous forme nodulaire. L'action du cérium et du magnésium sur la morphologie de croissance du graphite a été découverte à la fin des années 40. D'autres produits tels le calcium, les terres rares, les alcalino-terreux, etc. ont été étudiés mais le magnésium apparaît jusqu'ici comme l'élément étant le plus sûr et le moins onéreux. Pour cette raison, la suite de cette section reposera plus spécifiquement sur le traitement au magnésium pour l'obtention d'une fonte à graphite sphéroïdal.

Le magnésium agit d'abord comme agent désulfurant et désoxydant du bain liquide en fusion (Margerie, 1995). Cet élément, très avide en soufre et oxygène, se combine à ceux-ci pour les éliminer presque entièrement d'où l'intérêt d'une fonte de base relativement pure en soufre et oxygène afin de limiter les coûts liés aux pertes en magnésium. De façon indirecte, l'effet sphéroïdisant du magnésium se produit par la quantité résiduelle qui s'associe au carbone pour créer les nodules.

Le magnésium, qui possède une température d'ébullition de 1108°C, se trouve à l'état vapeur à la température de la fonte liquide. Son introduction au bain liquide se traduit donc par une réaction brutale caractérisée par le dégagement d'une forte fumée blanche. En pratique, le magnésium pur est plus ou moins utilisé en raison de sa violente réaction. L'utilisation d'alliages contenant le magnésium est plutôt préféré puisqu'ils permettent de modérer la réaction. Les alliages les plus courants sont les ferrosilicomagnésiums (Fe-Si-Mg) dont la concentration massique en magnésium varie entre 3 à 15% (Margerie, 1995). Par ailleurs, du calcium et des terres rares tel le cérium se retrouvent le plus souvent en combinaison avec le magnésium puisqu'ils favorisent soit un plus grand nombre de nodules, soit une bonne nodularité du graphite. Les procédés au Fe-Si-Mg introduisent toutefois une teneur élevée en silicium d'où l'importance de prévoir une faible teneur en silicium de la fonte de base afin de rencontrer les valeurs visées. Diverses techniques sont utilisées pour permettre au magnésium de pénétrer en profondeur dans la fonte. Les plus

populaires sont : (1) la méthode du plongeur qui consiste à mettre le produit dans une cloche réfractaire trouée et (2) la méthode sandwich où l'alliage de magnésium est recouvert de ferrailles et placé dans un compartiment dans la poche de traitement. La cloche et la ferraille permettent de ralentir la réaction en isolant le Fe-Si-Mg du contact direct avec la fonte liquide (Laplanche, 1976).

De par son caractère volatil, l'action sphéroïdisant du magnésium n'est valable que pour une courte période de temps. Le maintien en poche de la fonte doit donc être bref afin de limiter la perte du magnésium résiduel par son oxydation au contact avec l'oxygène contenu dans l'air. En effet, comme il a déjà été mentionné à la section 1.3.1.1, une teneur résiduelle en magnésium comprise entre 0.03 et 0.06% est nécessaire pour l'obtention de graphite sphéroïdal. Autrement, une quantité insuffisante en magnésium provoque plutôt la formation du graphite vermiculaire ou lamellaire. Une inoculation au silicium pratiquée juste avant la coulée permet toutefois de repousser l'évanouissement de l'effet du magnésium (Lee, 1971). Cet effet est illustré à la figure 1.24 ci-dessous.

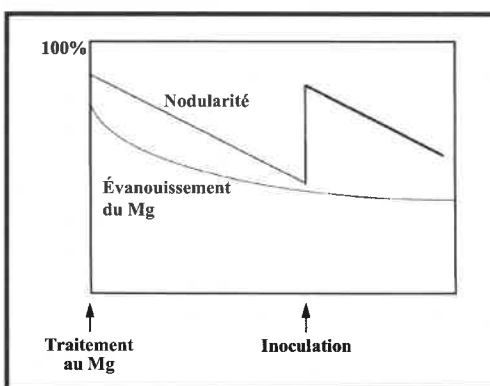


Figure 1.24 : Effet d'une inoculation du silicium sur la durée d'évanouissement du magnésium (Elkem, 2004b)

L'utilisation d'un agent sphéroïdisant comme le magnésium favorise la formation de carbures à cause de sa tendance à induire une forte surfusion d'où la nécessité de pratiquer une inoculation (section 1.3.1.3) après le traitement de sphéroïdisation afin d'accroître le potentiel de graphitisation du liquide.

1.3.1.3 Inoculation de la fonte

L'inoculation consiste à introduire dans la fonte liquide des germes qui tendent à faire diminuer la surfusion favorisant ainsi la cristallisation du graphite au profit des carbures (Lesoult, 1986). Cette étape est déterminante sur la microstructure finale et les propriétés de la fonte. Elle permet de contrôler la taille et le nombre de nodules, de réduire ou d'éliminer les carbures et d'améliorer l'usinabilité. En effet, une inoculation bien pratiquée augmente le nombre de nodules ce qui tend à augmenter la proportion de ferrite dans la fonte à l'état brute de coulée (Davis, 1996).

Tableau 1.6 : Principaux composés pouvant servir de germes lors de la cristallisation du graphite selon leurs structure cristalline (Laplanche, 1975)

Orthorhombique	Hexagonal	Rhomboédrique	Tétragonal	Cubique	
(FeO) ₂ SiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	CaS
(MnO ₂)SiO ₂	FeS	CaSi ₂	CaC ₂	MgO	MgS
(FeO,MnO)SiO ₂	SiC	NiSi ₂	CrC ₂	SrO	BaS
Ni ₂ Si	NiS		CeC ₂	BaO	MnS
	CaMg		LiC ₂	MnO	Li ₂ S
			FeO	TiC	
			ZrSiO ₄	CeO ₂	ZrC
			NiSi	Li ₂ O	NiS ₂
			Al ₄ Ca	TiN	Ni ₃ Si
				ZrN	
				Mg ₂ Sn	
				TeSn	

L'introduction d'inoculants dans la fonte liquide peut s'effectuer selon plusieurs techniques. L'inoculation dans le jet ou dans le moule sont les plus populaires. Habituellement, plus l'inoculation est tardive, plus elle est efficace. Les principaux inoculants utilisés dans l'industrie sont les ferrosiliciums dont la teneur massique en silicium varie entre 60 et 80% (ASM handbook, 1988). Un ferrosilicium pur ne possède presque aucun pouvoir inoculant; ce sont les impuretés contenues dans le ferrosilicium telles l'aluminium, le cal-

cium, le baryum, le strontium, etc., qui constitue les germes du graphite (Lux & Tannenberger, 1962). La cristallisation du graphite sur un germe sera d'autant plus efficace pour une structure cristalline similaire à la structure hexagonale du graphite. Pour une structure cristalline différente, la cristallisation est possible pour des germes possédant un paramètre de maille se rapprochant à celui du graphite (Laplanche, 1975). Le tableau 1.6 indique les principaux composés pouvant servir de germe lors de la cristallisation du graphite. La présence de ces particules est possible soit par addition de désoxydants ou d'inoculants, soit comme éléments présents dans le bain en fusion.

Comme il a été vu à la section précédente, une inoculation pratiquée après le traitement de sphéroïdisation permet de prolonger l'effet du magnésium pour l'obtention d'une bonne nodularité du graphite. La figure 1.25 montre la microstructure de deux échantillons coulés 7 min après le traitement de la fonte au magnésium. Dans le premier cas, l'inoculation a été effectuée avant le traitement au magnésium, et dans le second cas, peu de temps avant la coulée. L'échantillon inoculé avant le traitement au magnésium montre un évanouissement marqué de l'effet du magnésium par la présence de graphite vermiculaire tandis que l'échantillon inoculé peu de temps avant la coulée montre l'obtention de beaux nodules de graphite sphéroïdal. Une inoculation tardive de la fonte préalablement traitée au magnésium provoque donc le déplacement de la formation du graphite de la forme vermiculaire vers la forme sphéroïdale (Lee, 1971; Hummer, 1974).

Par ailleurs, il y a également évanouissement de l'effet de l'inoculant par la diminution du nombre de germes propices à la formation du graphite pour un temps de maintien en poche trop long. Ce phénomène apparaît agir de façon indépendante à l'évanouissement du magnésium donc de la sphéricité des nodules (Loper, Heine, Wang & Janowski, 1976). Une diminution du nombre de nodules de graphite se traduit alors par la formation de carbures (perlite). La figure 1.26 suggère qu'il est préférable de couler la fonte avant un temps maximal de 10 min suivant l'inoculation afin d'en conserver les effets. Il est donc d'usage de procéder à la couler aussitôt que possible après l'inoculation.

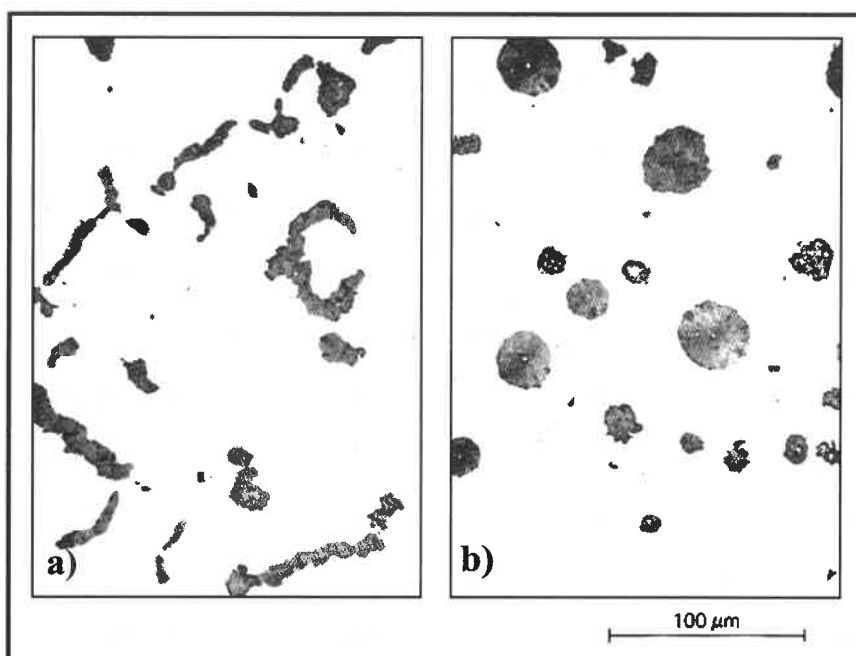


Figure 1.25 : Microstructure d'échantillons coulés 7 min après le traitement au magnésium a) inoculé avant b) inoculé après (Hummer, 1974)

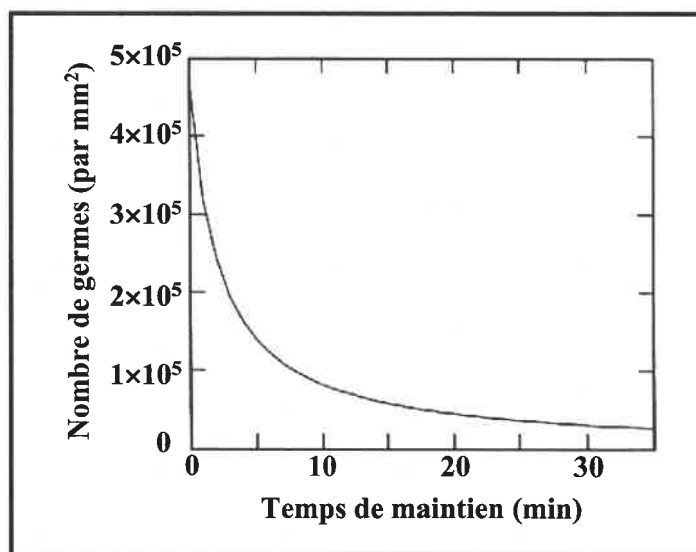


Figure 1.26 : Réduction du nombre de germes en fonction du temps de maintien de la fonte liquide (Elkem, 2004a)

1.3.2 Solidification d'une fonte à graphite sphéroïdal

La solidification d'une fonte à graphite sphéroïdal comporte principalement deux stades : (1) la solidification principalement contrôlée par la nucléation et (2) la croissance des sphéroïdes de graphite.

1.3.2.1 Nucléation

Les fontes sphéroïdales ayant subi le traitement au magnésium et l'inoculation au silicium solidifient selon le système stable fer-graphite (figure 1.27). Que se soit pour une fonte GS hypo ou hypereutectique, il a été démontré que les germes du graphite apparaissent directement dans le liquide en fusion (Loper & Heine, 1961). La nucléation du graphite de ces deux types de fontes provient toutefois d'une source différente. La solidification d'une fonte hypereutectique commence par la formation de germes de graphite dans l'intervalle liquide+graphite tel que prédit par le diagramme d'équilibre (figure 1.27) tandis qu'une fonte hypoeutectique commence plutôt à solidifier avec la formation de dendrites d'austénite pro-eutectique (Laplanche, 1976). L'excédant de carbone rejeté entre les branches des dendrites dans le liquide favorise alors les conditions de nucléation du graphite sur des germes. Les dendrites jouent donc un rôle important dans la solidification d'une fonte GS hypoeutectique (Rickert & Engler, 1985).

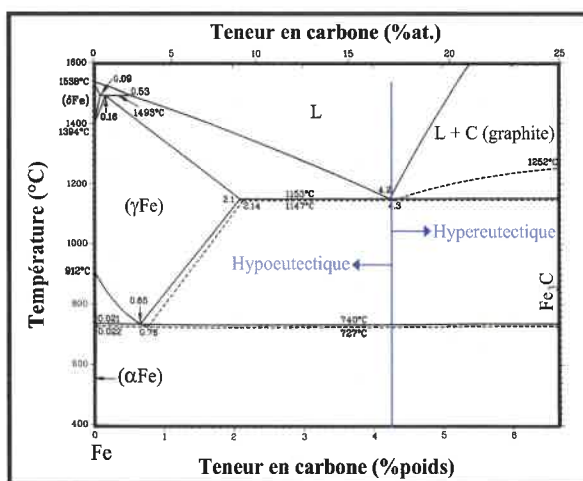


Figure 1.27 : Diagramme d'équilibre fer-carbone (ASM handbook, 1992)

Les mécanismes par lesquels les germes incitent la formation du graphite ont fait l'objet de plusieurs études. Les germes servant à la nucléation du graphite sphéroïdal proviennent des produits sphéroïdisants et inoculants utilisés lors de l'élaboration de la fonte nodulaire. Les résultats dépendent donc de la nature des produits utilisés d'où la divergence d'opinion présente dans la littérature. Ainsi, Lux (1964) a démontré que les carbures de calcium (CaC_2), les carbures de strontium et baryum pouvaient servir de germes pour la croissance du graphite. Warrick (1966) a découvert que les germes obtenus suite à l'utilisation de terres rares combinés ou non au magnésium présentaient une forte concentration de ces éléments ainsi que du soufre au centre des nodules. Il postulat alors que les sulfures de terres rares et/ou magnésium agissent comme germes servant à la nucléation du graphite. Des concentrations fixes en magnésium et silicium ont plutôt permis à Rosenstiel et al. (1966) d'identifier la chrysolite ($3\text{MgO}_2 \cdot \text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) au centre des nodules. Quant à eux, Jacobs et al. (1974) ont établi que les germes étaient composés d'un noyau de sulfure de Ca-Mg ou Ca-Mg-Sr entouré d'un oxyde complexe Mg-Al-Si-Ti ayant une structure spinelle. Toutes les études rapportées impliquent toutefois une nucléation hétérogène du graphite sur les germes en présence dans le liquide ce qui est associé à une forte surfusion (Weiser, Bates & Wallace, 1967).

Les germes pour la nucléation du graphite peuvent donc être de différentes natures suivant les méthodes d'élaboration de la fonte. Une fois la nucléation du graphite engendrée, celui-ci peut ensuite croître par épitaxie sur les germes (Jacobs, Law, Melford & Stowell, 1974).

1.3.2.2 Croissance des sphéroïdes de graphite

La croissance du graphite sous forme de sphéroïde fait suite à la nucléation des germes de graphite dans le liquide. Le graphite est caractérisé par une structure cristalline hexagonale telle que montré à la figure 1.28. L'énergie interfaciale entre le liquide et le graphite serait responsable de la morphologie de croissance du graphite (Selcuk, 1974; McSwain & Bates, 1974; Minkoff, 1983). Ainsi, le soufre et l'oxygène présents dans la fonte sont adsorbés sur le plan basal du graphite ce qui impose une croissance selon l'axe A (Murthy, Kishore & Seshan, 1986). Il en résulte une formation de lamelles de graphite telle qu'illustrée à la figure 1.29a. En l'absence de soufre et d'oxygène, les conditions de tension de surface à l'interface graphite/liquide favorisent une modification de la morphologie de croissance lamellaire. Le graphite croît plutôt de façon radiale, sous forme de sphéroïde, à partir du germe selon l'axe C. Les plans basaux forment alors la surface du nodule. Cette structure est montrée à la figure 1.29b

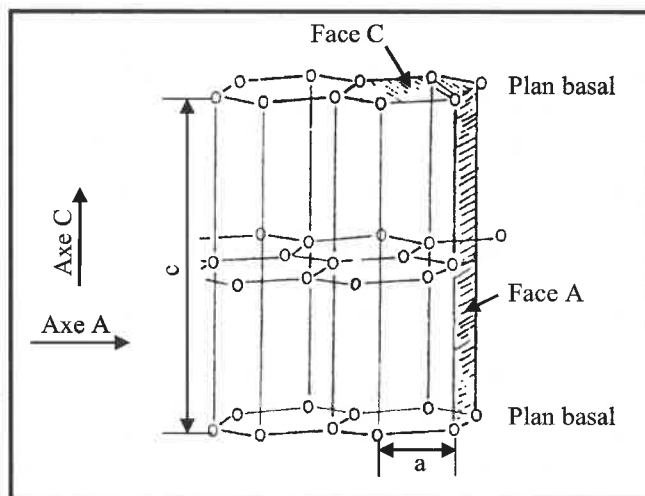


Figure 1.28 : Structure cristalline du graphite (Wieser, Bates & Wallace, 1967)

Les sphéroïdes de graphite ainsi formés autour d'un germe, s'entourent rapidement d'une couche d'austénite avant même d'avoir atteint la température eutectique (Loper & Heine, 1961; Lux, Mollard & Minkoff, 1974). En effet, la nucléation et la croissance du graphite diminuent localement la teneur en carbone à l'interface graphite/liquide ce qui favorise la

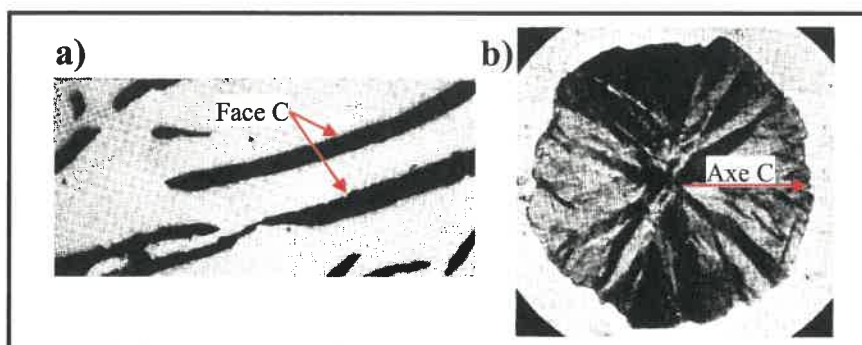


Figure 1.29 : Morphologie de croissance du graphite selon la direction a) lamelle b) sphéroïde (Wieser, Bates & Wallace, 1967)

formation d'un mince film d'austénite (figure 1.30a). Par contre, une étude a démontré que seulement les nodules excédant un certain diamètre sont susceptibles de développer cette enveloppe d'austénite. (Wetterfall, Fredriksson & Hillert, 1972). Selon Morrogh (1955), la présence d'une telle couche d'austénite autour du graphite serait un facteur déterminant dans la croissance sphéroïdale des nodules en comparaison aux lamelles qui croissent directement en contact avec le liquide.

Au cours de la solidification vers l'eutectique, la croissance des sphéroïdes se poursuit par la diffusion à l'état solide du carbone à travers l'enveloppe d'austénite solide à partir du liquide (figure 1.30b). Le carbone précipite alors sur le nodule sous forme de graphite. À ce stade, l'épaisseur de l'enveloppe d'austénite demeure constante (Loper & Heine, 1961). Dans l'intervalle de solidification eutectique, les sphéroïdes de graphite continue leur croissance en même temps que l'enveloppe d'austénite augmente en épaisseur. En effet, l'appauvrissement de la solution solide en carbone (solvus) favorise le dépôt de graphite sur les nodules existants. Au passage de l'eutectoïde, le diagramme d'équilibre du système Fe-C-Si (figure 1.31) montre l'apparition du domaine triphasé ferrite/austénite/graphite. La ferrite apparaît alors préférentiellement autour des nodules compte tenu du profil de concentration en carbone plus faible (figure 1.30c). La vitesse de refroidissement influence grandement la microstructure finale de la matrice (Durand-Charre, 2003). Ainsi, la ferrite tend à se développer dans toute la matrice pour un refroidissement suffisamment lent

magnésium. Par conséquent, la teneur résiduelle en magnésium suite à la refusion devient alors insuffisante lors de la solidification pour reformer les sphéroïdes de graphite.

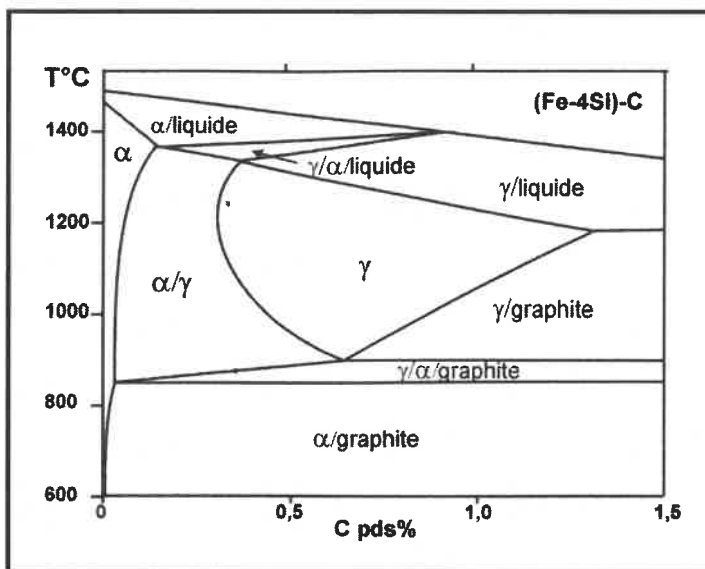


Figure 1.31 : Diagramme d'équilibre du système Fe-C-4%Si (Durand-Charre,2003)

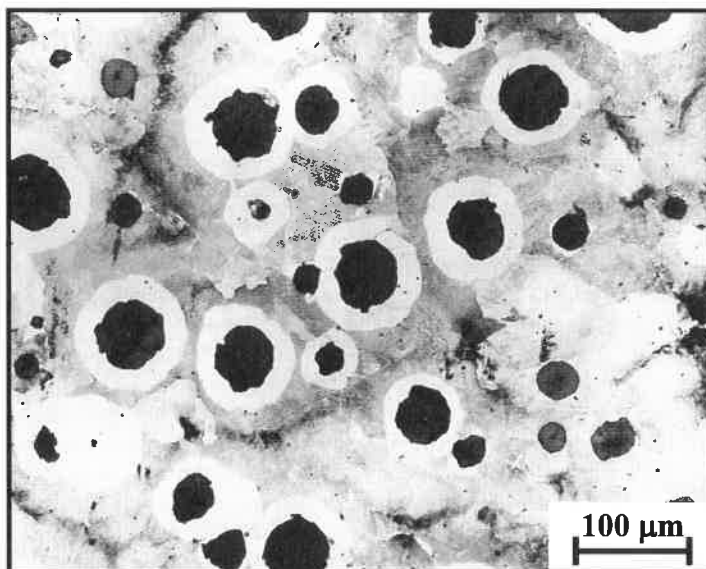


Figure 1.32 : Micrographie d'une fonte ferrito-perlitique (Selcuk, 1974)

1.3.3 Microstructures, traitements thermiques et propriétés des fontes à graphite sphéroïdal

La forme sphérique des nodules du graphite est une caractéristique commune aux différentes nuances des fontes à graphite sphéroïdal qui se distinguent toutefois par la nature de la matrice métallique. La matrice, qui peut être ferritique, perlitique, austénitique, martensitique, bainitique, etc., varie en fonction de la composition et de la vitesse de refroidissement, et peut être modifiée par traitements thermiques suivant les mêmes principes qu'un acier. La figure 1.33 montre l'influence de la microstructure de la matrice métallique sur la résistance en traction de divers types de fonte à graphite sphéroïdal.

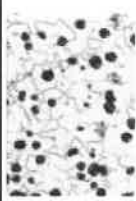


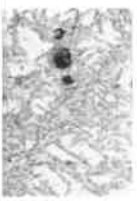


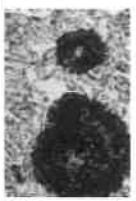

MATRICE							
Ferritique (60-40-18)	Ferrito- perlitique (80-55-06)	Perlitique (100-70-03)	Martensite (avec austé- nite retenue)	Martensite revenue	ADI (150-100-7)	ADI (230-185-)	Austénitique
60 000 psi (414 MPa)	80 000 psi (552 MPa)	100 000 psi (690 MPa)	*N.D.	115 000 psi (793 MPa)	150 000 psi (1 050 MPa)	230 000 psi (1 600 MPa)	45 000 psi (310 MPa)
							
* Limite élastique approximative : 87 000 psi (600 MPa, Dure, Fragile)				(Noter que les grossissements sont différents)			

Figure 1.33 : Microstructure et résistance en traction de divers types de fonte à graphite sphéroïdal (SorelMetal, 1990)

La norme ASTM utilise trois nombres successifs indiquant, la résistance à la traction en ksi, la limite d'élasticité en ksi et l'allongement à la traction en pourcentage pour désigner les différentes classes de fontes GS. À titre d'exemple, la fonte ferritique 60-40-18 possède une résistance en traction de 60 ksi, une limite d'élasticité de 40 ksi et un allongement à la traction de 18%. Le tableau 1.7 met en relation les propriétés mécaniques, la microstructure ainsi que les principales applications de plusieurs nuances de fontes ductiles.

Tableau 1.7 : Propriétés mécaniques, microstructures et applications typiques pour des grades standards de fonte à graphite sphéroïdal (Davis, 1996)

Norme ASTM	Grade	Résistance à la traction		Limite d'élasticité		Allongement	Micro-structure	Applications
		MPa	ksi	MPa	ksi	%		
A 395	60-40-18	414	60	276	40	18	Ferritique; recuit	Valves, raccords
A 476	80-60-03	552	80	414	60	3	Ferritique/perlitique; brut de coulée	Cylindre sécheur de papeterie
A 536	60-40-18	414	60	276	40	18	Ferritique; peut être recuit	Pièces travaillant sous pression; boîtiers de valves et de pompe
	65-45-12	448	65	310	45	12	Principalement ferritique; brut de coulée ou recuit	Pièces de machineries soumises aux chocs et aux efforts cyclique (fatigue)
	80-55-06	552	80	379	55	6	Ferritique/perlitique; brute de coulée	Vilebrequins, engrenages et rouleaux
	100-70-03	689	100	483	70	3	Principalement perlitique; normalisé	Engrenages de haute résistance, pièces d'automobiles et machineries
	120-90-12	827	120	621	90	12	Martensitique; trempe et revenu	Pignons, engrenages, rouleaux, glissoires
A 897	Grade 1	860	125	550	80	10	Ferrite aciculaire et austénite résiduelle	Engrenages, vilebrequins, chaînes articulées, maillons de chaîne, joints de cardan, etc.
	Grade 2	1035	165	690	100	7		
	Grade 3	1205	175	827	120	4		
	Grade 4	1380	200	965	140	2		

Les sous-sections qui suivent présentent les différents types de fontes ductiles de façon plus détaillée ainsi que leur méthode d'obtention.

1.3.3.1 Fontes GS ferrito-perlitiques (80-55-06)

Les nuances ferrito-perlitiques se distinguent par le caractère mixte de la matrice constituée de ferrite et de perlite qui entoure les sphéroïdes de graphite. En fait, la ferrite se retrouve sous forme de halo autour des nodules de graphite, le reste de la matrice étant perlitique. La proportion de ces constituants est dépendante de la vitesse de refroidissement; la ferrite peut se développer presque entièrement dans la matrice pour une vitesse très faible (Durand-Charre, 2003). La solidification microstructurale de ce type de fonte fait d'ailleurs l'objet d'une explication détaillée à la section 1.3.2. Un avantage majeur des fontes GS ferrito-perlitiques est son faible coût de production puisqu'elles sont obtenues à l'état brut de coulée pour un refroidissement relativement lent. Les propriétés mécaniques de ces fontes sont intermédiaires entre celles des fontes ferritiques et perlitiques (tableau 1.7 de la page 54). Il est possible de modifier la microstructure de la matrice par traitements thermiques donnant ainsi naissance à une variété de fontes ductiles dont les nuances sont présentées aux sections sous-jacentes.

1.3.3.2 Fontes GS ferritiques (60-40-18)

L'élaboration des fontes ferritiques se fait par un traitement combiné en deux étapes des nuances ferrito-perlitiques. Dans un premier temps, la pièce doit subir une austénitisation à une température normalement comprise entre 900 et 950°C afin de décomposer les carbures libres. La durée du palier (généralement entre 1 et 3 h) dépend de la teneur en silicium de la fonte qui est d'autant plus courte que la teneur est élevée (Parent-Simonin, 1999). L'alliage est ensuite refroidi dans la gamme de températures 690-760°C à une vitesse suffisamment lente pour permettre au carbone de diffuser et précipiter sur les sphéroïdes de graphite. À titre d'exemple, pour une fonte à graphite grossier ayant 1.5% Si, cette vitesse sera de 0,1 à 0,5°C/min tandis que pour une fonte à graphite fin dont la teneur est de 3% Si, la vitesse peut atteindre jusqu'à 2 à 5°C/min (Parent-Simonin & Margerie, 2001). Un temps de maintien à cette température permet une ferritisation complète de la matrice. La figure 1.34 ci-dessous montre bien l'influence du temps de maintien sur la proportion de perlite restante. Afin d'éviter le phénomène de fragilisation dû à la ségréga-

tion d'impuretés aux joints de grains, l'alliage subi par la suite soit un refroidissement rapide à l'air à partir de 650°C ou un refroidissement lent en four jusqu'à 300°C. La matrice entièrement ferritique entourant les nodules de graphite confère à l'alliage une bonne ductilité pouvant atteindre jusqu'à 18% (Davis, 1996). Les nuances ferritiques possèdent également une bonne résistance à la traction et à l'impact, ainsi qu'une limite d'élasticité similaire à celle d'un acier à faible teneur en carbone. Il est également possible de couler directement des pièces de fontes GS ferritiques en intégrant les principes du traitement thermique, sans passer par l'étape d'austénitisation, lors du refroidissement (Sorel-Metal).

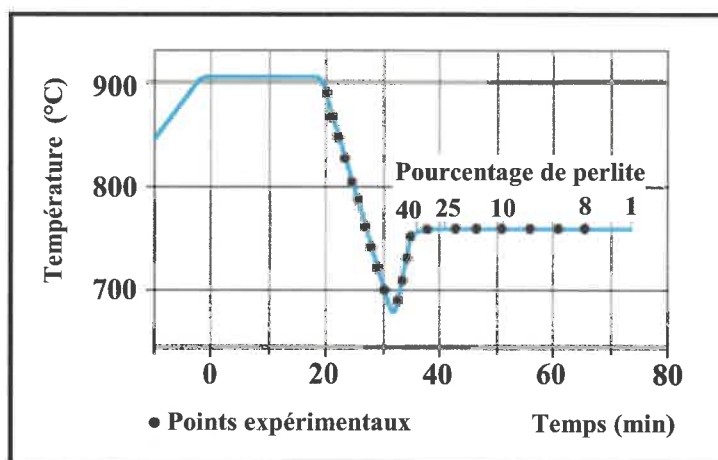


Figure 1.34 : Cycle de recuit en deux étapes d'une fonte ductile. Variation du pourcentage de perlite résiduelle en fonction du temps de maintien à température au cours de la seconde phase (Parent-Simonin, 1999)

1.3.3.3 Fontes GS perlitiques (100-70-03)

Une façon d'obtenir les fontes à graphite sphéroïdal perlitiques découle du traitement de normalisation appliqué aux structures de fontes ferrito-perlitiques. Tel que schématisé sur le diagramme TTT de la figure 1.35, une normalisation s'effectue d'abord en portant les pièces entre 870 et 940°C dans le domaine austénitique pendant environ 1h. Le refroidissement à l'air qui suit l'austénitisation conduit généralement à une structure homogène de perlite fine. Des éléments d'alliage comme le manganèse, le nickel et le molybdène peu-

vent être ajoutés puisqu'ils favorisent le développement d'une matrice entièrement perlitique (ASM handbook, 1991). La normalisation est quelquefois suivie d'un revenu dans la gamme de température 450 et 650°C dépendamment de la dureté désirée. Le revenu est aussi utilisé afin de réduire les contraintes résiduelles tout en permettant d'obtenir une grande ténacité et résistance à l'impact. Ce grade des fontes nodulaires possède une ductilité moyenne mais son usinabilité surpasse notamment celle des aciers pour des propriétés physiques équivalentes (SorelMetal). Tout comme les fontes GS ferritiques, il est également possible d'obtenir les fontes perlitiques brutes de coulée en contrôlant les conditions de solidification.

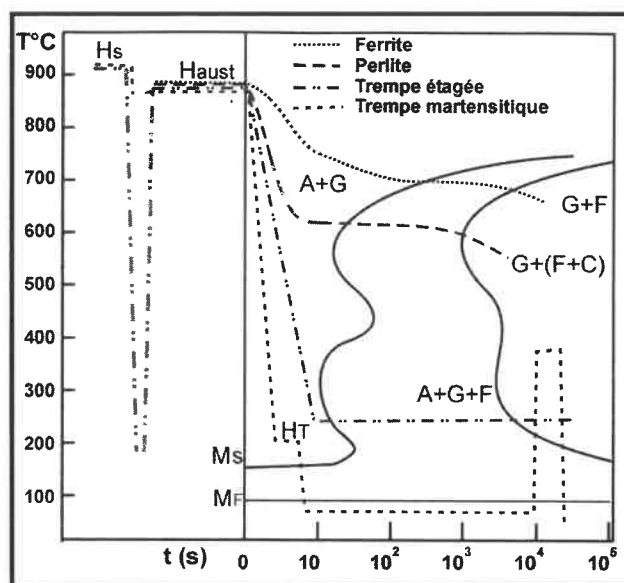


Figure 1.35 : Courbe TTT des fontes ductiles (Durand-Charre, 2003)

1.3.3.4 Fontes GS martensitiques (120-90-12)

L'application d'un traitement de trempe après austénitisation des fontes ductiles engendre la formation d'une structure martensitique possédant une haute résistance mécanique ainsi qu'une grande résistance à l'usure. Le refroidissement rapide est souvent accompagné d'une halte permettant l'homogénéisation de la température dans la pièce ce qui diminue les risques de tapure lors de la transformation de l'austénite en martensite (Parent-Simonin

& Margerie, 2001). Un exemple de cette trempe étagée est montré sur le diagramme TTT de la figure 1.35. Cette structure brute de coulée est toutefois dure et cassante. Un revenu entre 425 et 600°C permet d'améliorer la ténacité de l'alliage par décomposition de la martensite et retour partiel vers les structures d'équilibre (ASM handbook, 1990). Cette nuance des fontes nodulaires est donc caractérisée par des sphéroïdes de graphite entourés d'une matrice de martensite revenue représentant un bon compromis entre l'usinabilité, la résistance à l'usure et les propriétés mécaniques.

1.3.3.5 Fontes GS austénitiques

L'obtention d'une matrice austénitique est possible en raison de la composition chimique de ce type de fonte, notamment de leur haute teneur en nickel (Davis, 1996). Les fontes austénitiques, obtenues à l'état brut de coulée, sont néanmoins fréquemment soumises à des traitements thermiques. Ainsi, un recuit de détente permet la relaxation des contraintes par diminution des contraintes résiduelles engendrées lors de la fabrication d'une pièce. Ce traitement consiste à maintenir pendant une heure la pièce entre 500 et 650°C, et de lui faire subir un refroidissement lent au four. Il est également possible de traiter ces fontes par adoucissement afin de limiter leur niveau de dureté, ou par un traitement qui vise l'amélioration de la résistance mécanique. Les fontes austénitiques sont reconnues pour leur bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation, leurs propriétés magnétiques supérieures ainsi que leur ténacité élevée et leur grande stabilité dimensionnelle à hautes températures.

1.3.3.6 Fontes GS bainitiques ("ADI")

Les fontes dites "ADI" ("*Austempered Ductile Iron*"), développées plus récemment, sont le résultat d'une trempe étagée en deux étapes (Parent-Simonin, 1999). Une austénitisation des pièces de fonte ductile est d'abord effectuée à une température entre 850 et 950°C. Le temps de maintien doit être assez long afin d'obtenir saturation en carbone dans l'austénite. En pratique, la durée dans le domaine austénitique se situe entre 1 et 2h. Au cours de la 2^e étape, les pièces subissent une trempe isotherme généralement en bain de sel ce

qui génère un taux de refroidissement suffisamment rapide pour favoriser la transformation bainitique. La température et le temps de maintien sont choisis dépendamment des propriétés désirées; la température étant d'autant plus faible pour une résistance mécanique élevée. Ainsi, une température de transformation entre 250 et 325°C confère à l'alliage des résistances mécaniques supérieures (1200-1400 MPa) tout en conservant une certaine ductilité (2-4%). Une trempe isotherme effectuée à une température comprise entre 350 et 420°C est plutôt associée à une bonne ductilité (8-10%) et une bonne ténacité combinées avec une résistance mécanique relativement haute (900-1100 MPa). Les températures utilisées pour la trempe isotherme se situant au-dessus de M_S mènent normalement à la formation de bainite. Par contre, la microstructure résultante de ces traitements est essentiellement constituée de ferrite sursaturée en carbone et d'austénite enrichie en carbone puisque la haute teneur en silicium ne permet pas la formation de carbures (Durand-Charre, 2003). L'expression "fonte GS bainitique" est néanmoins utilisée compte tenu de la similitude de la morphologie de la ferrite de type Widmanstätten avec la bainite. Des éléments trempants tels le nickel, le cuivre et le molybdène sont utilisés afin d'éviter la formation de perlite mais ceux-ci jouent également un rôle dans l'amélioration des propriétés mécaniques (Parent-Simonin & Margerie, 2001). Il est recommandé de limiter la teneur en manganèse autour de 0.5% puisque le manganèse stabilise la perlite et ségrège aux joints de grains causant ainsi une diminution des propriétés (Muratore, n.d.). L'élaboration des fontes ADI reste un procédé très sensible quant aux choix des matières premières, à la précision des températures ($\pm 5^\circ\text{C}$) et de la durée du maintien isotherme pour l'obtention de la microstructure, et donc, des propriétés optimales.

Les propriétés uniques et le faible coût de production justifient donc, le plus souvent, le développement d'applications en fontes nodulaires au profit des pièces en fonte malléable, en acier moulé ou corroyé.

1.3.4 Facteurs influençant les propriétés mécaniques des fontes GS

1.3.4.1 Morphologie du graphite

La morphologie du graphite est un facteur déterminant des fontes qui affecte les propriétés mécaniques comme il est montré à la figure 1.36a. Ainsi, la forme sphéroïdale du graphite permet d'obtenir de meilleures propriétés car elle produit dans la matrice l'effet d'entaille minimal. La morphologie du graphite pour les fontes GS est déterminée selon la norme ASTM A 247.

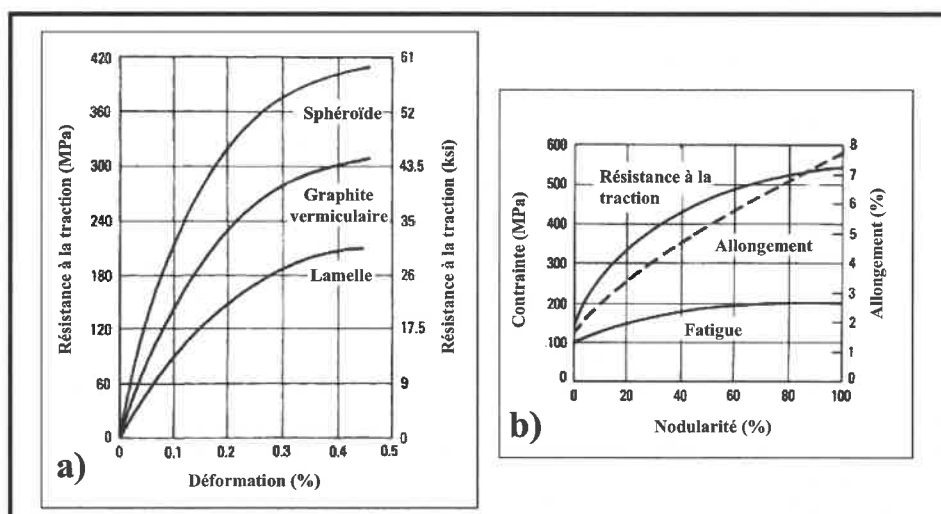


Figure 1.36 : Influence a) de la morphologie du graphite et b) de la nodularité sur certaines propriétés mécaniques des fontes ductiles (ASM handbook, 1990a)

La nodularité du graphite, c'est-à-dire le ratio entre le graphite de forme sphéroïdale et le graphite total, influence également les propriétés mécaniques. Tel qu'illustré à la figure 1.36b, la résistance mécanique et la ductilité diminuent pour une plus grande proportion de graphite non-sphéroïdal. La forme du graphite non-sphéroïdal présent dans la fonte est aussi déterminante sur les propriétés car l'effet d'entaille de fines lamelles aux bouts pointus est plus important que celui du graphite vermiculaire aux extrémités arrondies. La taille et l'uniformité du graphite influencent aussi les propriétés mécaniques mais à un degré moindre que la morphologie du graphite (ASM handbook, 1988).

1.3.4.2 Structure de la matrice

Par le contrôle de la microstructure lors de la solidification brute de coulée ou par l'application de traitements thermiques, les fontes nodulaires offrent une large gamme de propriétés mécaniques distinctes à l'intérieur d'une gamme de composition restreinte. La figure 1.37 met en perspective la polyvalence des fontes GS au niveau des propriétés pouvant être atteintes par les différentes nuances disponibles.

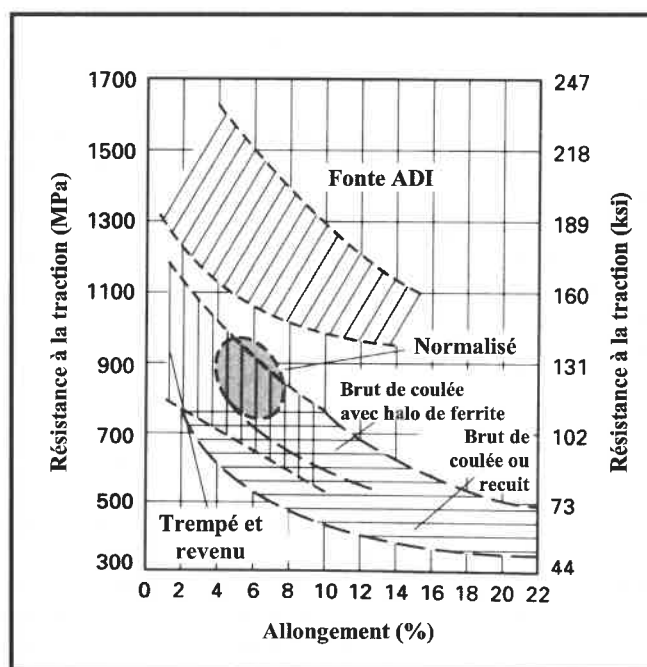


Figure 1.37 : Relation entre la résistance à la traction et l'allongement pour différentes nuances de fonte ductile (ASM handbook, 1991)

La structure obtenue à l'état brut de coulée consiste en des proportions variables de perlite et de ferrite, dépendamment de la vitesse de refroidissement. L'enveloppe de ferrite autour des nodules de graphite diminue la limite élastique mais augmente l'allongement à la rupture, la résistance à l'impact et la résistance en fatigue (Davis, 1996). Pour une proportion de perlite plus élevée, la résistance mécanique ainsi que la dureté de la fonte augmentent. Les caractéristiques mécaniques des constituants tels que la perlite, la bainite ou la martensite revenue dépendent avant tout de leur finesse.

1.3.4.3 Sensibilité à l'épaisseur; vitesse de refroidissement

La sensibilité à l'épaisseur est la variation des caractéristiques mécaniques avec la vitesse de refroidissement (Margerie, 1989). En effet, la vitesse de refroidissement est d'autant plus lente que la pièce est épaisse. Une pièce épaisse contient alors plus de ferrite qu'une pièce plus mince à prédominance perlitique pour un même taux de refroidissement. La sensibilité à l'épaisseur intervient de deux façons lors du refroidissement : 1- variation des propriétés entre les sections plus massives et les sections plus minces d'une pièce et 2-, variation des propriétés du centre vers la surface pour une pièce épaisse. Plusieurs méthodes sont connues des fondeurs afin de minimiser la sensibilité à l'épaisseur. Ainsi, les conditions normales du refroidissement peuvent être contrôlées selon la nature et la température du moule utilisé. Pour les pièces présentant des sections non uniformes et d'épaisseur relativement importantes, il peut être nécessaire d'ajouter des éléments d'alliage tels le Ni, Cu, Mo, etc. Dans certains cas, il y a recours aux traitements thermiques. La sensibilité à l'épaisseur intervient donc dans la conception d'une pièce en fonte GS par l'application de conditions de refroidissement adéquats au design de la pièce afin d'obtenir des propriétés mécaniques uniformes. La figure 1.38 ci-dessous montre comment l'épaisseur d'une pièce influence les propriétés mécaniques.

1.3.4.4 Composition

La composition du métal influence également les propriétés des fontes à graphite sphéroïdal notamment par la présence du carbone, du silicium et du magnésium. Le carbone est présent sous forme de graphite dans la fonte nodulaire. En pratique, la résistance et la densité augmentent toujours pour une diminution de la teneur en carbone donc, de la proportion en graphite (ASM handbook, 1988). En comparaison à d'autres variables, ces effets sont toutefois mineurs compte tenu que le carbone équivalent d'une fonte GS typique est généralement maintenu près de l'eutectique. Le silicium, toujours présent en quantité notable dans la fonte GS, accroît la résistance et la dureté de la ferrite (Tableau 1.8). Toutefois, il augmente aussi sa température de transition ductile-fragile. Par conséquent, une

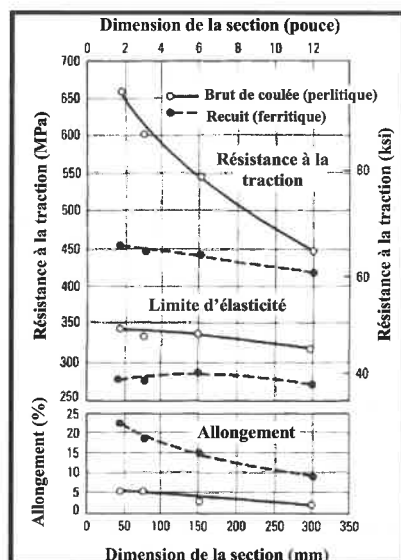


Figure 1.38 : Effet de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques d'une fonte GS (ASM handbook, 1988)

teneur en silicium inférieure à 2.5% est préférable afin d'atteindre un maximum de ductilité et une bonne ténacité (ASM handbook, 1988).

Tableau 1.8 : Propriétés de la ferrite en fonction de la teneur en Si (Margerie, 1989)

Type de ferrite	Caractéristique mécanique		
	Résistance à la traction (MPa)	Allongement (%)	Dureté Brinell (HB)
Ferrite pure	275	61	75
Ferrite à 0.82%Si	309	50	88
Ferrite à 2.28%Si	437	43	124
Ferrite à 3.40%Si	530	28	150

Comme il a été vu à la section 1.3.1.1, le magnésium est un élément sphéroïdisant permettant le changement de la morphologie du graphite dépendamment de sa teneur résiduelle.

La figure 1.39a indique qu'une teneur minimale de 0.03% Mg est nécessaire à l'obtention

de sphéroïdes de graphite. Le magnésium, par son influence sur la morphologie du graphite, conduit donc à une détérioration des propriétés mécaniques pour une teneur résiduelle trop faible. Ceci est illustré à la figure 1.39b.

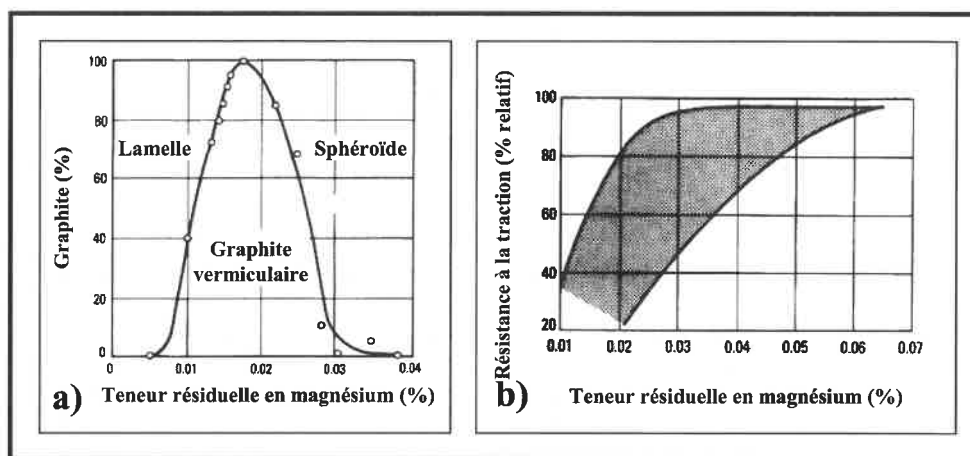


Figure 1.39 : Influence de la teneur résiduelle en magnésium sur a) la morphologie du graphite et b) sur la résistance à la traction (ASM handbook, 1990a)

Par ailleurs, la dureté et la résistance mécanique des fontes GS ferritiques dépendent aussi des éléments dissous dans la ferrite comme le manganèse et le nickel. L'influence de quelques éléments d'alliage sur la résistance à la traction et la dureté de la ferrite est montrée à la figure 1.40.

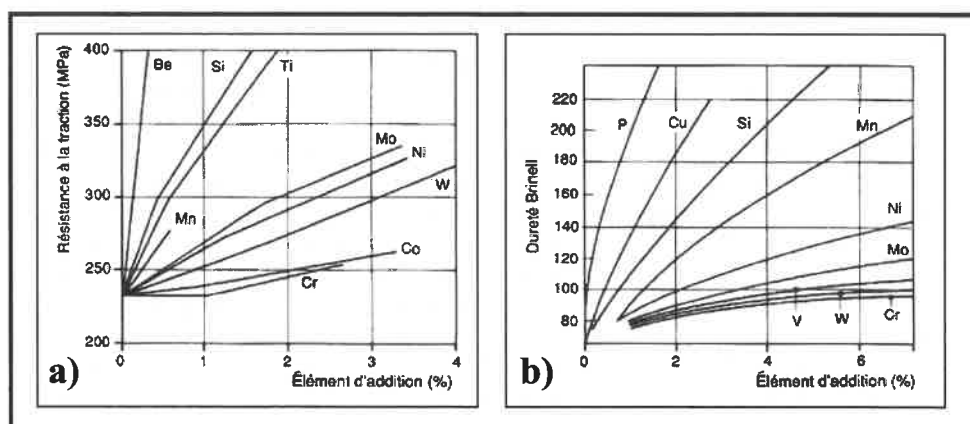


Figure 1.40 : Influence de quelques éléments d'addition a) sur la résistance à la traction de la ferrite et b) sur la dureté de la ferrite (Margerie, 1989)

CHAPITRE 2 : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

2.1 Élaboration de poudres de fonte nodulaire

Les poudres de base étudiées dans le cadre de cette maîtrise sont des poudres expérimentales qui ont été atomisées pour le projet. Le chapitre 3 de ce mémoire est d'ailleurs destiné aux détails reliés à l'atomisation de ces poudres expérimentales ainsi qu'à leur caractérisation microstructurale. La méthode employée pour l'obtention de poudres de fonte nodulaire caractérisées par des nodules de graphite dans une matrice ferritique est décrite dans les sous-sections suivantes.

2.1.1 Atomisation des poudres expérimentales

Une première série de grenailles expérimentales ont été produites le 13 juillet 2005 à l'usine d'atomisation de Domfer. Le chargement du four a été effectué à l'aide de rebuts d'acier à bas carbone selon le processus normal du procédé Domfer. Du graphite a ensuite été ajouté afin d'ajuster la teneur en carbone entre 3 et 4% et ainsi, diminuer la température de fusion des charges. En effet, la température pouvant être atteinte avec le four chez Domfer ne permet pas la fusion d'acier. La fonte liquide a ensuite été transférée dans une poche de traitement contenant le ferromagnésium. Une plaque d'acier trouée a été utilisée pour retenir l'agent sphéroïdisant et désulfurant au fond de la poche afin de ralentir la vitesse de réaction. Une fois la réaction terminée, la fonte traitée a subi une inoculation au ferrosilicium dans le jet pendant la coulée vers le panier répartiteur pour l'atomisation. Le temps d'attente entre le traitement au magnésium et l'atomisation n'a pas excédé 10 minutes afin de conserver le bénéfice des traitements. L'inoculant et le sphéroïdisant utilisés pour les traitements de la fonte liquide proviennent de Asbury Wilkinson Inc. Leur composition chimique respective est présentée au tableau 2.1. Les grenailles de fonte ont ensuite été broyées chez Domfer à l'aide de broyeur à boulets.

Tableau 2.1 : Composition chimique du sphéroïdisant et de l'inoculant utilisés lors des atomisations

	%Si	%Mg	%Al	%Ca	%TRE
Fe-Si-Mg	45.02	3.65	0.60	1.15	1.59
Fe-Si	76.07	---	0.92	1.00	---

TRE = Terres rares

Des grenailles expérimentales ont également été produites du 3 au 6 octobre 2006 à l'Université Laval selon le processus d'atomisation à l'eau. Le but final était d'obtenir une grenaille de fonte GS contenant une teneur en carbone autour de 2%. Le chargement du four a été effectué à l'aide de fonte en gueuse Grade F-1 provenant de SorelMetal ainsi que de tuyau d'acier provenant de la tuberie Mittal de façon à obtenir une teneur globale d'environ 2% en carbone. La composition chimique des matières premières utilisées est indiquée au tableau 2.2. Le traitement au ferromagnésium de la fonte en fusion a ensuite été effectué à l'aide d'une cloche d'acier trouée qui a été plongée au fond du creuset. Suite à la réaction entre le sphéroïdisant et la fonte liquide, une inoculation en poche au ferrosilicium de la fonte traitée a été pratiquée avant la coulée dans le panier répartiteur pour l'atomisation. Les composés utilisés comme sphéroïdisant et inoculant sont les mêmes que ceux présentés au tableau 2.1. Compte tenu que les quantités de grenailles de fonte produites étaient insuffisantes pour un broyage chez Domfer, elles ont été broyées à l'aide d'un broyeur à boulets de marque SPEX pouvant contenir jusqu'à 30g à la fois.

Tableau 2.2 : Composition chimique des matières premières utilisées pour le chargement du four lors de l'atomisation

Matière première	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%O
Fonte en gueuse Grade F-1	4.40	0.18	0.008	0.010	0.013	---
Tuyau d'acier	0.14	---	0.433	---	0.011	0.044

Le tableau 2.3 présente la composition chimique des poudres obtenues suite aux atomisations qui ont été utilisées pour la suite du processus d'élaboration de poudres de fonte nodulaire.

Tableau 2.3 : Composition chimique des poudres expérimentales suite à l'atomisation

Poudre atomisée	%C	%S	%O	%Si	%Mg
XG-61N#3	3.86	0.013	0.152	2.23	0.017
ATO#2	1.86	0.003	0.251	2.52	0.066
ATO#3	2.02	0.004	0.155	2.40	0.011
ATO#4	2.33	0.004	0.206	2.89	0.016

2.1.2 Traitement de ferritisation et/ou décarburation

Les grenailles expérimentales atomisées à l'Université Laval et à l'usine d'atomisation de Domfer servent de matériel de base pour l'élaboration de poudres de fonte ayant une microstructure caractérisée par des nodules de graphite dans une matrice ferritique. Cette microstructure confère à la poudre une compressibilité suffisante pour le pressage de pièces à une densité acceptable (6.0-6.4 g/cc). Une telle microstructure a été obtenue par un traitement de ferritisation subséquent à l'atomisation permettant de dissoudre les carbures et de faire croître les nodules de graphite. Le profil thermique utilisé pour le traitement de ferritisation est montré à la figure 2.1. Le traitement de 1000g de poudre à la fois a été effectué sous atmosphère d'azote (N_2) dans un four de marque Lindberg dont le montage expérimental est montré à la figure 2.4 de la section 2.2.3.

Le tableau 2.4 présente la composition chimique des poudres suite au traitement de ferritisation. Ces poudres constituent le matériel de base servant à l'élaboration de mélanges pour le procédé de densification par frittage en phase liquide.

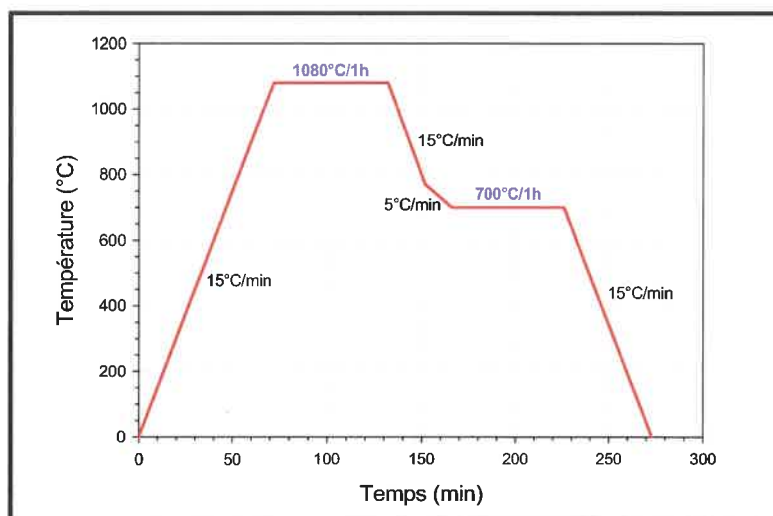


Figure 2.1 : Profil thermique pour le traitement de décarburation et/ou ferritisation

Tableau 2.4 : Composition chimique des poudres expérimentales suite au traitement de ferritisation

Poudre ferritisée	%C	%S	%O	%Si	%Mg
XG-61N#3	3.65	0.012	0.106	2.23	0.017
ATO#2	1.63	0.003	0.080	2.52	0.066
ATO#3	1.88	0.004	0.064	2.40	0.011
ATO#4	2.12	0.004	0.070	2.89	0.016

Un traitement simultané de décarburation partielle et ferritisation a également été effectué sur la poudre XG-61N#3 afin d'ajuster la teneur en carbone de la poudre. Le frittage super-solidus de la poudre XG-61N#3 qui contient 3.6%C engendre une fraction liquide d'environ 70% pour une température supérieure à l'eutectique (1150°C). Il a donc été établi qu'une teneur d'environ 2% en carbone limiterait la proportion de phase liquide produite et donc, éviterait l'effondrement de la pièce. De l'oxyde de fer est ainsi ajouté à la poudre de fonte dans des proportions pour obtenir environ 2%C après traitement. Le profil ther-

mique utilisé pour la réduction du carbone par ajout d'oxyde de fer est aussi le traitement montré à la figure 2.1.

Le four tubulaire du laboratoire de Domfer a aussi été utilisé pour mener d'autres expériences de décarburation partielle et complète de la poudre XG-61N#3. Le four comporte une zone à haute température et une zone refroidie par un circuit d'eau. Les décarburations ont été effectuées sous atmosphère d'ammoniac dissocié (25%N₂ et 75% H₂) et d'hydrogène pur pour une période de 45 min dans la zone chaude à 1120°C et 30 min dans la zone froide.

2.1.3 Broyage

Le produit obtenu suite au traitement de ferritisation et/ou décarburation se présente sous forme d'un lit de poudre partiellement fritté communément appelé gâteau. Un broyeur à disque de marque BICO a été utilisé pour le broyage de ces gâteaux. Les gâteaux sont d'abord concassés en morceaux de moins d'un centimètre afin de faciliter l'alimentation de la poudre dans la broyeur. Afin d'obtenir une granulométrie semblable pour tous les échantillons, le broyage a été effectué selon les mêmes séquences c'est-à-dire que les espacements entre les disques du broyeur ainsi que le nombre de passes utilisées ont été les mêmes.

2.1.4 Reconstruction granulométrique

La granulométrie des poudres de fonte ATO#2, ATO#3 et ATO#4 atomisées à l'Université Laval a été reconstruite suite au traitement de ferritisation afin d'en éliminer son effet sur les résultats de densification. Pour ce faire, une quantité de poudre d'environ 250g à la fois a été tamisée afin de séparer les particules par taille selon les différentes classes granulométriques. Par la suite, la reconstruction granulométrique a été effectuée en respectant la distribution de la poudre MP35 standard de Domfer. Le tableau 2.5 montre les pourcentages pour chaque catégorie.

Tableau 2.5 : Distribution granulométrique typique de la poudre MP35

Unité	Classes granulométriques						
Maille	+60	+80	+100	+140	+200	+325	-325
Proportion	Trace	5%	8%	22%	24%	25%	16%

2.1.5 Élaboration des mélanges de poudres

L'atomisation de grenailles expérimentales et les traitements subséquents de ferritisation et/ou décarburation ont permis la fabrication d'une poudre de fonte nodulaire ayant une matrice ferritique. Ces poudres ont servi à l'élaboration de différents mélanges pour les expériences de densification par frittage en phase liquide. Les divers mélanges étudiés se distinguent par le pourcentage de carbone et de silicium final de la poudre ainsi que l'ajout d'éléments d'addition comme le phosphore sous forme de ferrophosphore et la poudre MP35 provenant de Domfer. Le lubrifiant employé pour l'élaboration des mélanges à base de la poudre XG-61N#3 est le Kenolube dans une proportion de 0.8% tandis que 0.6% Acrawax a été utilisé avec les poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4. Un mélangeur de type Turbula a été utilisé pour le mélange des ingrédients. Les mélanges ainsi que les conditions de frittage sont présentés en introduction aux divers chapitres de ce mémoire.

2.2 Procédé de frittage en phase liquide

2.2.1 Échantillons utilisés

Les échantillons utilisés pour évaluer la densification lors des essais de frittage en phase liquide sont des barres TRS (*Transverse Rupture Strength*) qui correspondent au standard MPIF #41 (MPIF Standard 41, 1998). La figure 2.2 présente un schéma d'un échantillon standard TRS dont les dimensions sont de 31.75 X 12.70 X 6.35 mm (1.25 X 0.50 X 0.25"). Pour une densité verte choisie, le poids de la poudre ainsi que la pression de compactage ont été ajustés afin d'obtenir une épaisseur standard de 6.35 mm (0.25"). Tous les

échantillons ont été pressés à une masse volumique de 6.0 et 6.4 g/cm³ avec l'équipement du laboratoire de Domfer.

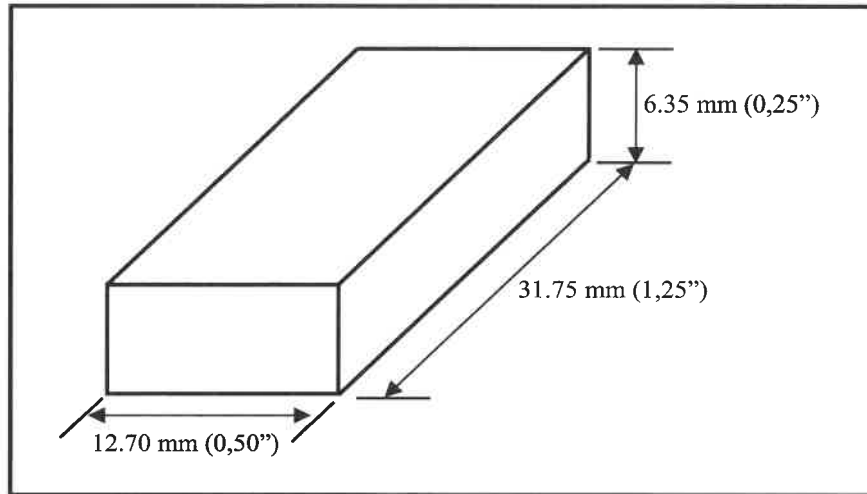


Figure 2.2 : Schéma d'un échantillon standard TRS

2.2.2 Détermination de la proportion de phase liquide

Pour une température de frittage supérieure à l'eutectique, la proportion de phase liquide V_L d'une fonte peut être calculée selon l'application de la règle des bras de levier au système Fe-C.

$$\%V_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} \times 100 \quad (2.1)$$

où C_0 est la composition nominale en carbone de la poudre, C_L et C_S sont la concentration en carbone du liquidus et du solidus respectivement.

Les poudres expérimentales de fonte nodulaire contiennent toutefois du silicium qui influence grandement les domaines de stabilité du diagramme d'équilibre Fe-C et par conséquent, la proportion de phase liquide. Afin d'obtenir une évaluation acceptable de la proportion de phase liquide des fontes nodulaires, il devient alors nécessaire d'estimer les

valeurs en carbone du liquidus et du solidus pour différentes teneurs en silicium. Ainsi, la concentration en carbone du liquide C_L et du solide C_S ont été relevées sur des diagrammes d'équilibre Fe-C contenant 0, 2 et 4% Si pour les températures de 1160, 1180 et 1200°C (Smith, 1993). Ces valeurs ont ensuite été reportées sur un graphique (figure 2.3) en fonction des teneurs en silicium pour les différentes températures. Par interpolation linéaire, il est donc possible d'estimer les valeurs du liquidus et du solidus C_L et C_S d'une poudre contenant une teneur en silicium autre que 0, 2 et 4%. La proportion de phase liquide des poudres de fonte nodulaire a par la suite été calculée selon l'équation 2.1.

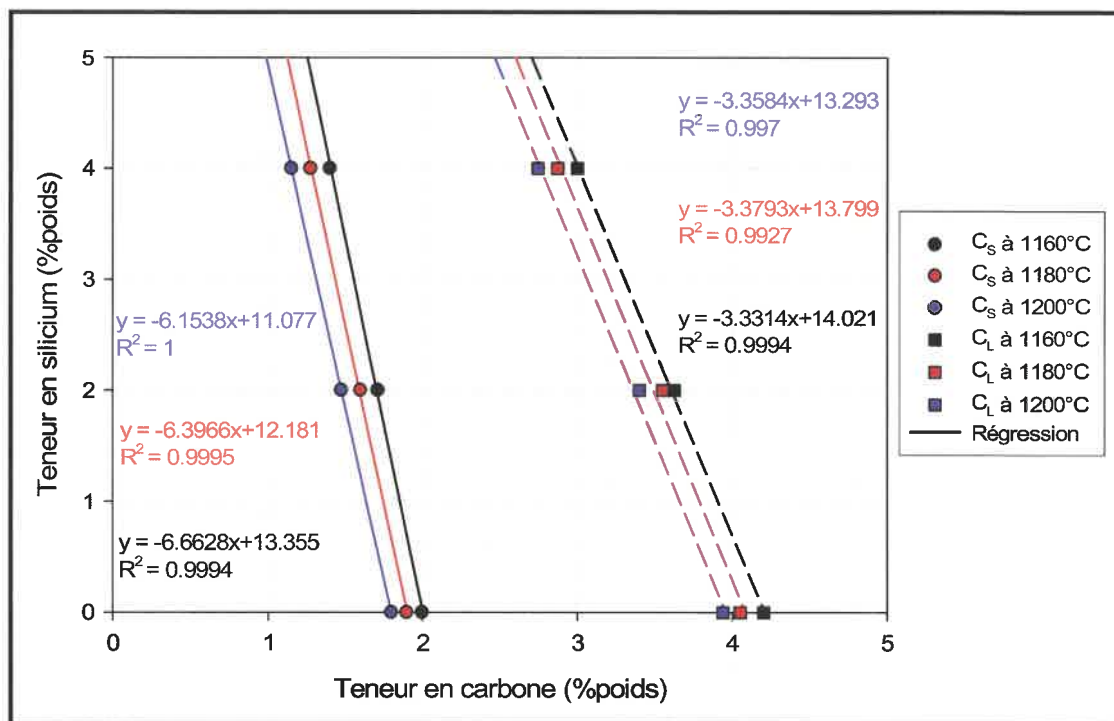


Figure 2.3 : Interpolation linéaire des valeurs du liquidus C_L et du solidus C_S pour le système Fe-C-Si aux températures de 1160, 1180 et 1200°C

Notons qu'il est impossible d'évaluer la proportion de phase liquide lors du frittage activé par le phosphore compte tenu de la nature transitoire du liquide.

2.2.3 Montage expérimental et paramètres de frittage

Les essais de frittage en phase liquide ont été effectués dans un four tubulaire de marque Lindberg comportant trois zones dont la température peut être contrôlée de façon indépendante. Le four est équipé d'un tube de quartz de 7.62 cm (3") dont une extrémité est hermétiquement scellée et l'autre ouverte. De l'azote (N_2) est injecté à l'extrémité fermée du four afin de prévenir l'oxydation et la décarburation des échantillons. À l'extrémité ouverte, un bouchon de céramique poreuse muni d'un trou est inséré afin de réduire le diamètre du tube et ainsi, limiter le débit de gaz utile à la formation d'une atmosphère inerte. La figure 2.4 présente le montage expérimental utilisé pour la réalisation des essais.

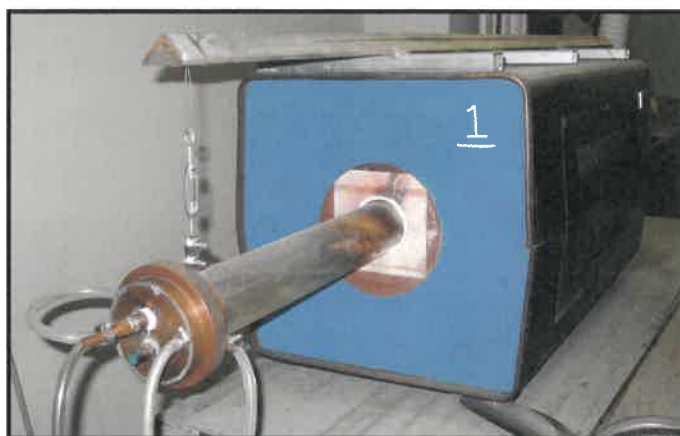


Figure 2.4 : Montage expérimental

Le profil thermique typique utilisé pour le frittage des échantillons est exposé à la figure 2.5. Pour des considérations pratiques, les échantillons ont été introduits dans le four en début de cycle. En effet, l'utilisation d'un plateau d'alumine pour déposer les échantillons limite l'introduction à haute température puisque l'alumine est un matériau qui ne tolère pas les chocs thermiques. Des températures de 1140, 1160, 1180 et 1200°C et un temps de maintien de 30 min ont été utilisées pour le frittage comportant l'apparition d'une phase liquide. Notons que malgré que la descente en température soit fixée à 15°C/min, l'inertie du four ne permet pas un tel refroidissement pour des températures inférieures à 600°C.

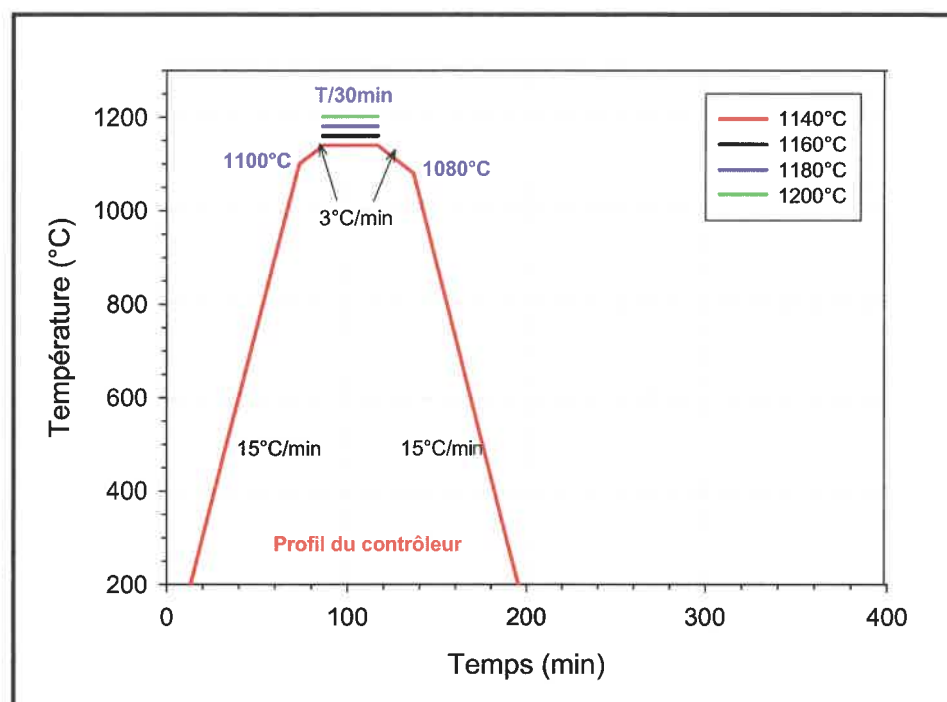


Figure 2.5 : Profil thermique typique pour le frittage en phase liquide

Des essais de frittage ont également été conduits dans un dilatomètre selon un profil thermique similaire à la figure 2.5. La pertinence d'une analyse dilatométrique est de pouvoir mesurer en temps réel la température et la variation linéique d'un échantillon. Ainsi, il a été possible de caractériser l'apparition de la phase liquide dû au retrait provoqué suite à son apparition. Les essais de dilatométrie ont été effectués chez notre partenaire industriel sous vide à des températures de 1140, 1160, 1180 et 1200°C.

2.3 Caractérisation microstructurale

2.3.1 Préparation d'échantillons

L'observation d'échantillons au microscope optique et électronique à balayage (MEB) nécessite l'enrobage de la poudre ou du comprimé fritté afin de permettre le polissage. Tous les échantillons ont été enrobés dans de la bakélite tel que montré à la figure 2.6. Dans le cas d'un échantillon de poudre, de la bakélite conductrice est utilisée au contact

des particules afin d'assurer la conduction des électrons lors de l'observation au MEB. Suite au polissage, les échantillons peuvent être observés à l'état poli ou attaqué. Le réactif d'attaque chimique employé pour révéler la microstructure est le plus souvent un mélange d'acide nitrique (3%) et de méthanol appelé Nital.

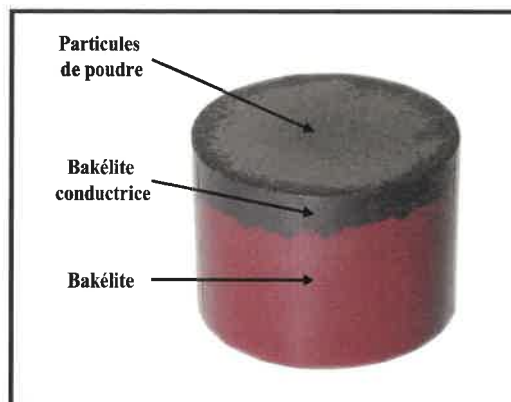


Figure 2.6 : Enrobage d'un échantillon de poudre (Plamondon, 2001)

2.3.2 Microscopie optique

Les échantillons métallographiques ont été observés à l'aide d'un microscope optique Leitz Metallovert permettant des grossissements variant de 50X à 1000X. L'acquisition des micrographies optiques a été effectuée par un microscope Nikon Optiphot-100 couplé à une caméra et au système Clemex Vision qui permet l'archivage d'images numériques. L'analyse microstructurale par microscopie optique a permis de bien distinguer les principaux constituants retrouvés dans les échantillons tels que la ferrite, la perlite et le graphite. Les microconstituants et les particules de 2^e phase ont toutefois nécessité l'utilisation d'un microscope électronique à balayage.

2.3.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé pour l'observation et l'analyse de microconstituants est un JEOL JSM-840 équipé d'un spectromètre à sélection d'énergie des rayons X (EDS) de marque Link. La représentation d'éléments topographiques de poudres

ou de coupes métallographiques attaquées est possible dû à l'excellente profondeur de champ des images d'électrons secondaires. Les images d'électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un contraste chimique par différenciation du numéro atomique des éléments en présence. Le spectromètre EDS permet de réaliser l'analyse qualitative ou quantitative des éléments chimiques de constituants de taille supérieure au micron. Le MEB est donc une alternative complémentaire à la microscopie optique pour l'obtention d'une analyse métallographique complète.

2.4 Caractérisation des propriétés physiques et mécaniques

2.4.1 Compositions chimiques

Les appareils LECO modèles CS-344 et RO-416 ont été utilisés pour mesurer la teneur en carbone, soufre et oxygène de différentes poudres. Ces appareils font l'objet d'une calibration quotidienne ainsi que d'une révision annuelle. La teneur des autres éléments d'alliages tels le silicium et le magnésium a été déterminée par analyse humide chez Lab-Elite et par microsonde à l'Université McGill. Les microanalyses par sonde électronique ont été effectuées à l'aide d'une microsonde JEOL 8900 qui est équipé de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) et d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).

2.4.2 Microdureté

Les essais de microdureté ont été réalisés à l'aide d'un microduremètre CLEMEX MT-2001 qui est combiné au logiciel Clemex CMT. Le logiciel permet de déterminer la dureté locale d'une phase donnée dans un échantillon polyphasé de poudre ou fritté par mesure et conversion d'empreintes laissées suite au temps d'indentation. La mesure de microdureté s'exprime selon l'échelle Vickers (HV). Une charge de 50g a généralement été utilisée pour effectuer les indentations.

2.4.3 Distribution granulométrique

La distribution de la taille des particules de poudre a été déterminée selon la norme standard MPIF #05 (MPIF Standard 05, 1998). Un échantillon de poudre représentatif de 100g est prélevé et tamisé pendant 15 minutes dans un jeu de tamis empilés de manière à retenir à chaque étage une classe granulométrique spécifique. L'ordre et le calibre des tamis sont d'ailleurs présentés au tableau 2.6. Les quantités de poudres recueillies dans chaque tamis sont ensuite pesées et converties en pourcentage.

Tableau 2.6 : Ordre et calibre des tamis utilisés pour la détermination de la distribution granulométrique

Unité	Classes granulométriques						
Maille	+60	+80	+100	+140	+200	+325	-325
Microns	+250	+180	+150	+106	+75	+45	-45

2.4.4 Densité

La masse volumique est une caractéristique du matériau qui est définie comme étant le rapport de la masse correspondant à un volume. Pour un matériau solide, la notion de masse volumique est étroitement liée à celle de densité. Une densité est un nombre sans unité qui est égale au rapport de la masse volumique du matériau à celle de l'eau pure (1 g/cm³). Par conséquent, une densité égale à 7,8 correspond à une masse volumique de 7,8 g/cm³ ce qui explique pourquoi les termes *densité* et *masse volumique* sont souvent utilisés à titre de synonyme. La densité avant et après frittage a été obtenue par l'évaluation du poids et des dimensions des échantillons. Une balance de haute précision a servi pour déterminer le poids tandis que les dimensions ont été obtenues à l'aide d'un micromètre Mitutoyo. L'unité de mesure employée dans ce mémoire est le gramme par centimètre cube (g/cm³).

2.4.5 Compressibilité

La compressibilité des poudres a été évaluée selon la norme standard MPIF #45 (MPIF Standard 45, 1994). Des barres TRS de différentes masses volumiques ont été compactées à partir d'un poids de poudre suffisant de façon à obtenir les dimensions standards de 31.75 X 12.70 X 6.35 mm (1.25 X 0.50 X 0.25"). Lors de la compaction, une cellule de charge calibrée reliée à la presse a permis d'évaluer la pression. Les courbes de compressibilité mettent ainsi en relation la variation de la masse volumique sous l'effet d'une pression appliquée.

CHAPITRE 3 : ATOMISATIONS ET TRAITEMENTS SUBSÉQUENTS

3.1 Introduction

Un premier objectif de ce projet de maîtrise était de développer une poudre de fonte à graphite sphéroïdal comportant une matrice ferritique. Ce type de microstructure devrait conférer à la poudre une compressibilité suffisante pour la compaction de comprimés qui serviront aux essais de frittage en phase liquide. La section 2.1 du chapitre des procédures expérimentales décrit en détail la méthodologie employée pour l'élaboration d'une telle poudre. Cette méthode consiste globalement à faire fondre de l'acier et/ou fonte, traiter le métal en fusion à l'aide d'un agent sphéroïdisant au magnésium et l'inoculer peu avant l'atomisation avec du ferrosilicium. Quant à ce chapitre, il contient principalement la caractérisation des poudres obtenues suite aux atomisations et aux différents traitements subséquents. Des détails supplémentaires relatifs au déroulement des atomisations y sont également présentés. En effet, les poudres expérimentales développées découlent de deux séries d'atomisations distinctes; la première ayant été effectuée chez Domfer Poudres Métalliques, et la seconde, à l'Université Laval.

3.2 Atomisations chez Domfer Poudres Métalliques

3.2.1 Déroulement des essais

Une première étape de ce projet fut les atomisations qui ont été effectuées le 13 juillet 2005 par Ian Bailon-Poujol, stagiaire à ce moment au Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM)², ainsi que l'équipe de l'usine d'atomisation de Domfer.

Plusieurs grenailles expérimentales découlent de cette première série d'essais dont les compositions chimiques pour chacune sont présentées au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Composition chimique des poudres expérimentales suite à l'atomisation chez Domfer Poudres Métalliques

Essai	Poudre atomisée	%C	%S	%O	%Si	%Mg
#1	XS-61N#1 PP1	4.05	0.021	0.750	0.90	0.073
	XS-61N#1 PP2	4.13	0.022	0.499	0.55	0.017
#2	XS-61N#2	4.02	0.019	0.364	0.91	0.025
#3	XS-61N#3	3.75	0.013	0.152	2.23	0.017
	XS-61N#4 PP1	4.00	0.016	0.214	0.98	0.012
	XS-61N#4 PP2	3.99	0.015	0.188	0.98	0.011

Il est possible d'observer que le premier essai est caractérisé par l'obtention de poudres contenant une haute teneur en oxygène (0.75 & 0.49%O) ce qui n'est pas souhaitable. Ce résultat est la conséquence d'une introduction difficile de l'agent sphéroïdisant (ferromagnésium) dans le bain liquide. En effet, une des chaudières utilisées comme contenant pour le ferromagnésium au fond de la poche de traitement a flotté à la surface du métal liquide lors de la coulée. Le ferromagnésium a alors réagi en surface au contact de l'air au lieu d'agir comme agent désulfurant et désoxydant du bain liquide tel que vu à la section 1.3.1.2 de la littérature. De plus, il y avait énormément de scorie lors de cet essai ce qui rendait difficile la pénétration du ferrosilicium dans le bain en fusion puisqu'il flottait en surface. Par conséquent, la teneur en silicium obtenue (0.90 & 0.55%Si) est largement inférieure à la valeur visée de 2.5%Si. À ce qui a trait à l'inoculation au ferrosilicium du deuxième essai, le même problème est survenu expliquant ainsi la teneur de 0.91%Si qui est inférieure au 2.5% visée. Par contre, l'utilisation d'une plaque trouée pour retenir l'agent sphéroïdisant au fond de la poche de traitement a permis une meilleure désoxydation du bain liquide conduisant ainsi à une teneur en oxygène plus faible (0.36%O).

Quant au troisième essai, le traitement au ferromagnésium et l'inoculation au ferrosilicium se sont déroulés sans aucun problème. Le débit de ferrosilicium introduit dans le jet a été modifié au milieu de la coulée d'atomisation donnant ainsi naissance à deux type de grenailles, la XS-61N#3 et la XS-61N#4, dont la teneur en silicium est différente. Le tableau 3.2 ci-dessous montre les pourcentages de silicium obtenus et visés pour chaque grenaille. Il est ainsi possible d'apprécier que la perte en silicium pour le troisième essai est largement inférieure en comparaison aux autres atomisations. Par ailleurs, les teneurs en oxygène résultantes du troisième essai sont aussi plus faibles (tableau 3.1) ce qui témoignent d'une meilleure efficacité du traitement au ferromagnésium.

Tableau 3.2 : Pourcentages de silicium obtenus et visés suite à l'atomisation chez Domfer Poudres Métalliques

Essai	Poudre atomisée	%Si	%Si visé	Écart
#1	XS-61N#1 PP1	0.90	2.50	1.60
	XS-61N#1 PP2	0.55	2.50	1.95
#2	XS-61N#2	0.91	2.50	1.59
#3	XS-61N#3	2.23	2.50	0.27
	XS-61N#4	0.98	1.50	0.52

La grenaille retenue pour la suite des opérations fut la grenaille XS-61N#3 (après broyage: poudre XG-61N#3) compte tenu du bon déroulement de l'essai, d'un pourcentage de silicium intéressant et de la faible teneur en oxygène (0.15%O) en comparaison aux autres grenailles. Ce choix a également été appuyé par la caractérisation microstructurale qui a dévoilé la présence de nodules de graphite à l'état brut d'atomisation (voir section 3.2.2.1). Il est à noter qu'il persiste un doute quant à la validité du pourcentage en magnésium obtenu. En effet, des résultats qui sont détaillés à la section 3.3.1 semblent indiquer que les valeurs obtenues en analyse humide chez Lab-Elite sont inférieures aux valeurs réelles.

3.2.2 Caractérisation microstructurale

3.2.2.1 Poudre à l'état brut d'atomisation

L'analyse métallographique de la poudre XG-61N#3 à l'état brut d'atomisation révèle une microstructure telle que présentée à la figure 3.1.

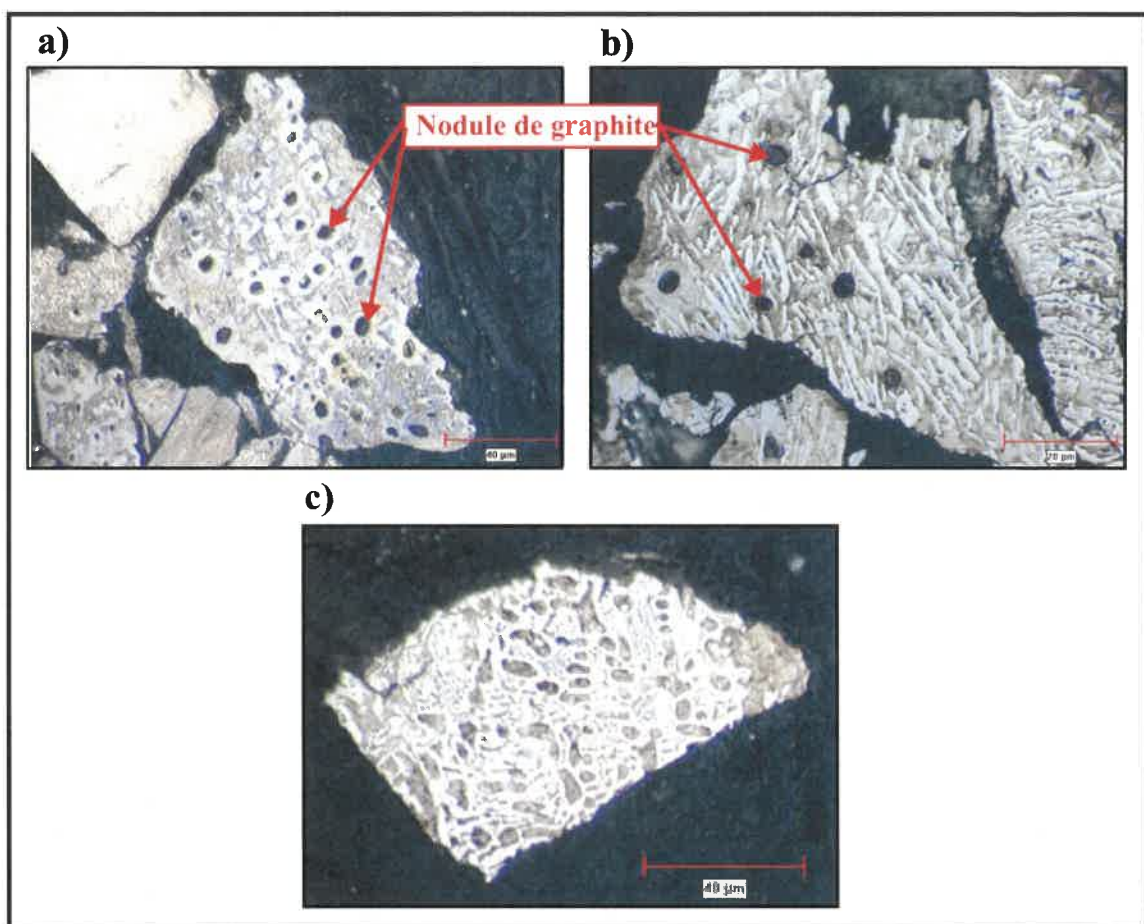


Figure 3.1 : Microstructure de la poudre XG-61N#3 à l'état brut d'atomisation a) particule avec nodules de graphite et halo de ferrite b) matrice de fonte blanche hypereutectique c) matrice de fonte blanche hypoeutectique

En première observation, il est possible de constater la présence de nodules de graphite dans une bonne proportion de particules. À prime abord, ce résultat est surprenant considérant la très grande vitesse de refroidissement qui intervient lors de l'atomisation à l'eau

mais il demeure néanmoins très encourageant pour la suite du processus. Il est également possible de remarquer un halo au pourtour des nodules de graphite. Des analyses à la microsonde ont montré que ces régions étaient plus concentrées en silicium approchant 4.08% (écart type de 0.06%) en comparaison au reste de la particule dont le silicium pouvait varier d'un endroit à l'autre (entre 0.92 et 4.84%Si). Il a été supposé que le halo est de la ferrite compte tenu que tout le carbone avoisinant le nodule a dû précipiter sur celui-ci. Une microdureté effectuée à cet endroit aurait pu confirmer la nature de la phase mais la région étant trop petite, la mesure n'a pas été possible. Par ailleurs, il est aussi possible d'observer que certaines particules ne possèdent aucun nodule de graphite. Les analyses à la microsonde ont indiqué que les particules sans nodules de graphite possèdent une teneur en silicium moins élevée (1.50%) que les particules qui en contiennent. Par conséquent, ces particules possèdent un pouvoir graphitisant inférieur aux autres particules qui n'a vraisemblablement pas été suffisant pour la formation des nodules sous des conditions de refroidissement très rapide. Il est à noter également que le procédé Domfer a la particularité de procéder à l'atomisation de grenailles qui seront par la suite broyées contrairement à l'atomisation directe de poudres. La grenaille, qui possède un diamètre moyen largement supérieur à une particule de poudre, permet alors une vitesse de refroidissement plus lente malgré que celle-ci demeure tout de même très grande. Il a effectivement été vu à la section 1.3.4.3 de la littérature que la vitesse de refroidissement possède une sensibilité à l'épaisseur. Ainsi, il semble que cette distinction implique des conditions globales favorables lors du refroidissement des grenailles pour la formation de nodules de graphite. En effet, tel qu'exposé à la section 3.3.2.1 de ce chapitre, l'atomisation directe de poudres (atomisation à l'Université Laval) ayant subi préalablement les traitements de sphéroïdisation au magnésium et inoculation au silicium similaires à la grenaille n'a pas permis l'apparition de nodules de graphite dès l'atomisation.

Tel qu'attendu, la microstructure de la matrice arbore celle d'une fonte blanche qui est caractéristique d'un refroidissement rapide lorsque la teneur en carbone est élevée (3.75%). Une microdureté moyenne de 71.5 HRC des particules de poudres (tableau 3.3)

Tableau 3.3 : Composition chimique et microdureté de la poudre XG-61N#3 suite à l'atomisation

Poudre atomisée	Composition chimique					Microdureté	
	%C	%S	%O	%Si	%Mg	HV	HRC
XG-61N#3	3.75	0.013	0.152	2.23	0.017	1195	71.5

témoigne d'ailleurs en ce sens. Une observation plus approfondie de la poudre brute d'atomisation permet toutefois de constater que certaines particules montrent une matrice ayant une structure dendritique typique de la solidification d'une fonte hypoeutectique (figure 3.1c) tandis que d'autres montrent de longs cristaux de carbure qui caractérisent plutôt la solidification d'une fonte hypereutectique (figure 3.1b). D'une part, ceci suggère que la composition de la poudre n'est pas tout à fait uniforme et d'autre part, que la teneur en carbone se trouve près de l'eutectique. Selon le diagramme d'équilibre Fe-C, la teneur en carbone à l'eutectique d'une poudre possédant 2%Si est près de 3.6-3.7%C (Smith, 1993). Quant à elle, la poudre atomisée XG-61N#3 contenant 2.23%Si présente une teneur moyenne en carbone de 3.75%C ce qui est effectivement très près de l'eutectique. Une variation des paramètres opérationnels durant l'essai d'atomisation en usine a donc pu entraîner une évolution de la teneur en carbone et en silicium influençant par le fait même le point eutectique, ce qui explique pourquoi certaines particules montrent une structure de fonte blanche hypoeutectique et d'autres, hypereutectique.

3.2.2.2 Poudre ferritisée

Afin de rendre la poudre plus compressible, un traitement de ferritisation de la poudre atomisée XG-61N#3 a été effectué selon le profil thermique de la figure 2.1 de la section 2.1.2. Ce profil est caractérisé par deux plateaux d'une heure, le premier à une température de 1080°C et le second à 700°C. L'objectif était de dissoudre les carbures et de faire croître les nodules de graphite. La figure 3.2 présente la microstructure obtenue suite à l'application d'un tel traitement sur la poudre atomisée XG-61N#3.

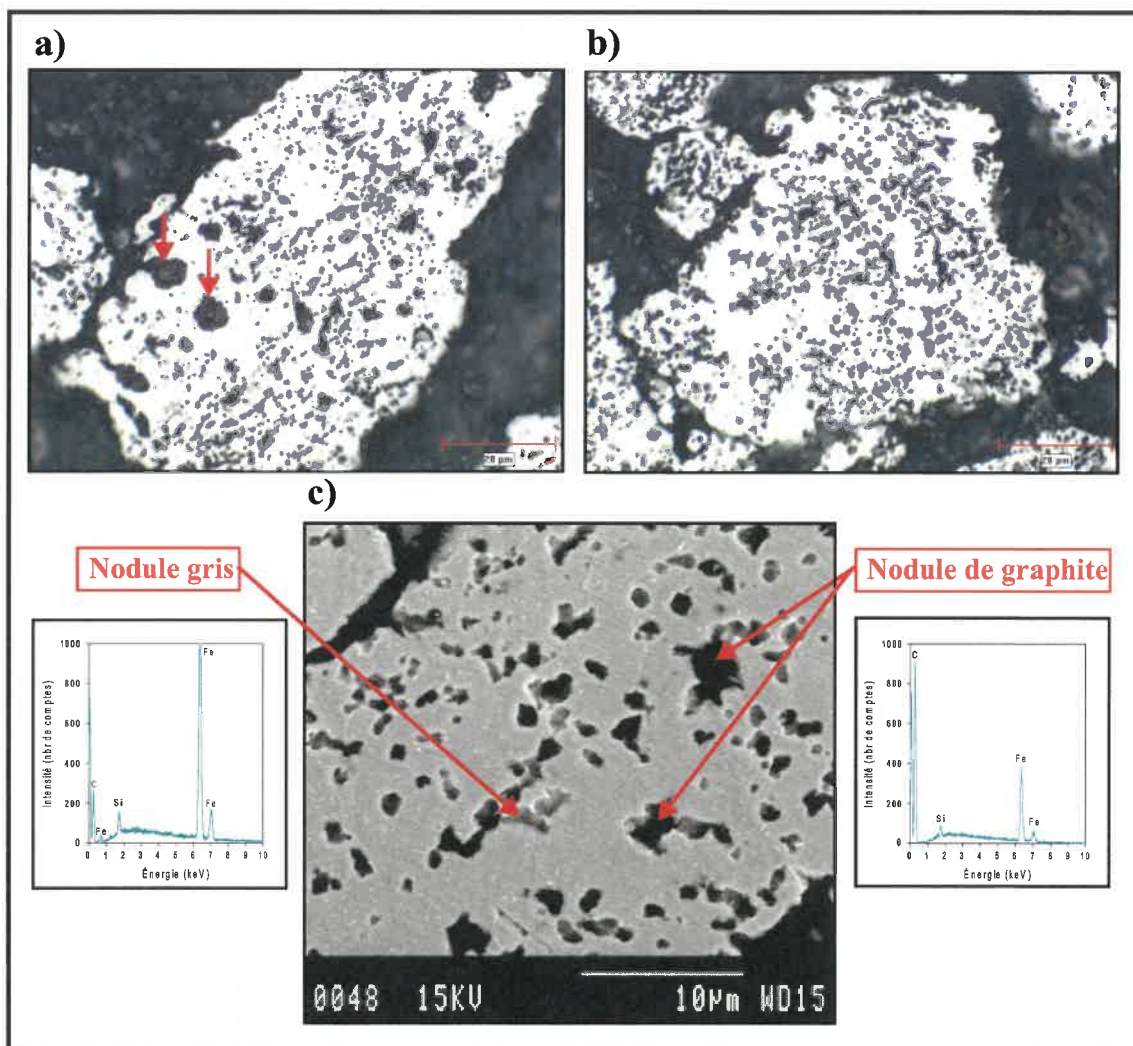


Figure 3.2 : Microstructure de la poudre ferritisée XG-61N#3; a) b) micrographies optique, c) spectres EDS et micrographie au MEB de particules de fonte nodulaire

Il est ainsi possible de voir une microstructure à matrice ferritique contenant des nodules de graphite. La microdureté moyenne de ces particules indique une valeur de 205 HV tel que montré au tableau 3.4 qui présente également la composition chimique de la poudre suite au traitement de ferritisation. L'observation de cette microstructure indique que les nodules de graphite semblent provenir de deux populations distinctes. En effet, certaines particules telles que montrées à la figure 3.2a contiennent de plus gros nodules de graphite (pointés par des flèches rouges). Il a été supposé que ces nodules étaient déjà présents

suite à l'atomisation. Ainsi, les nodules ont pu profiter du traitement de ferritisation pour poursuivre leur croissance par précipitation du carbone sur les nodules existants ce qui a permis d'atteindre cette dimension. Une deuxième population, plus importante en nombre, se distingue par la présence de plus petits nodules de graphite ce qui semble être le résultat du traitement de ferritisation. L'obtention de nodules de graphite par l'application d'un traitement thermique postérieur à l'atomisation semble donc indiquer que les germes introduits lors de l'inoculation étaient encore présents et actifs. De plus, la forme plutôt ronde du graphite suggère que la teneur en magnésium, élément essentiel à une bonne sphéricité des nodules, était suffisante. Par ailleurs, une analyse au MEB montre la présence de précipités souvent juxtaposés aux nodules de graphite. En comparaison aux nodules de graphite, ces précipités (nodule gris) semblent contenir une proportion plus élevée en fer et un peu plus faible en carbone tel qu'indiqué sur le spectre EDS de la figure 3.2c.

Tableau 3.4 : Composition chimique et microdureté de la poudre XG-61N#3 suite au traitement de ferritisation

Poudre ferritisée	Composition chimique					Microdureté	
	%C	%S	%O	%Si	%Mg	HV	HRC
XG-61N#3	3.65	0.012	0.106	2.23	0.017	205	<12.5

Cette poudre a donc servi de matériel de base pour le frittage en phase liquide activée par le phosphore présenté au chapitre 5. Compte tenu de la haute teneur en carbone (3.65%) de la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3, le frittage supersolidus menait à des proportions de phase liquide trop grande et ne pouvait donc pas être pratiqué.

3.2.2.3 Poudre ferritisée et décarburée à 2%C

La haute teneur en carbone de la poudre ferritisée XG-61N#3 (3.65%C) ne permettant pas le frittage supersolidus, il a donc été décidé de procéder à sa décarburation partielle à l'aide d'ajout d'oxyde de fer afin de réduire sa teneur en carbone à près de 2%C. Cette

méthode fait partie intégrante de la production de poudres chez Domfer Poudres Métalliques. Le profil thermique utilisé pour le traitement simultané de décarburation et de ferritisation est le même qu'à la section précédente (figure 2.1 de la section 2.1.2).

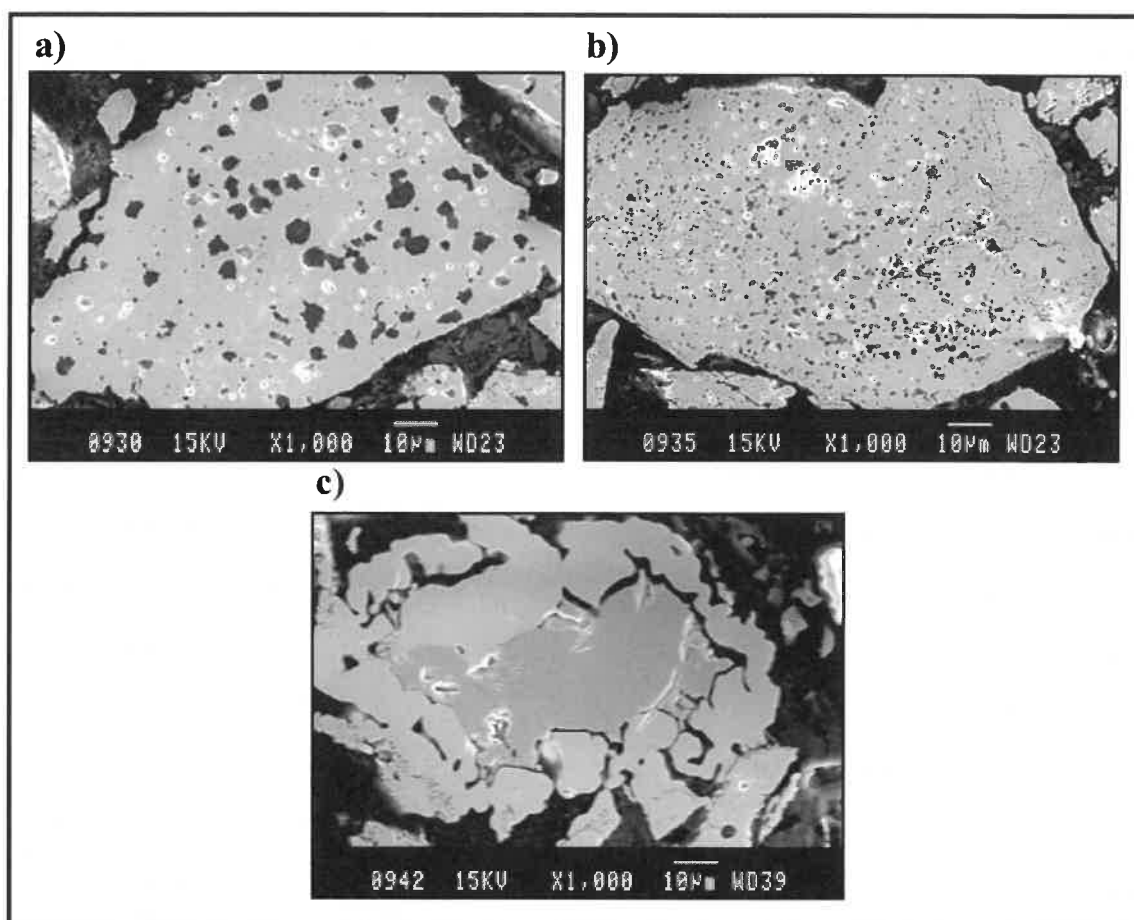


Figure 3.3 : Microstructure de la poudre XG-61N#3 ferritisée et décarburee à 2%C; a) b) particules de fonte nodulaire, c) oxyde de fer non réduit

Les figures 3.3a et 3.3b montrent que la microstructure obtenue suite au traitement simultané de ferritisation pour une décarburation partielle est composée d'une matrice ferritique et de nodules de graphite. La microdureté moyenne de 210 HV des particules est représentative des phases en présence. Par ailleurs, il est possible de noter que la proportion de nodules de graphite est moins importante que lors du traitement sans décarburation étant donné la plus faible teneur en carbone. Comme la poudre XG-61N#3 ferritisée et non

décarburee, il existe deux types de populations de nodules de graphite dans les particules : (1) ceux étant déjà présents suite à l'atomisation et (2) ceux apparus suite au traitement de ferritisation. Par contre, l'analyse d'un échantillon de poudre dévoile la présence de particules d'oxyde de fer n'ayant pas complètement été réduites (figure 3.3c). La partie non réduite de l'oxyde de fer (au centre) possède une microdureté moyenne de 39.6 HRC (385 HV) ce qui a pour effet de diminuer la compressibilité de la poudre tel qu'exposé à la section 3.4. De plus, la composition chimique résultante du traitement simultané de décarburation/ferritisation (tableau 3.5) montre bien que la présence d'oxydes de fer non réduits a eu pour effet d'augmenter la teneur globale en oxygène (0.713%O après vs. 0.152%O avant traitement). Une faible teneur en oxygène de la poudre est généralement souhaitée car à plus haute teneur, il y a souvent formation d'oxydes avec les éléments d'alliages de la poudre dépendamment de leur affinité pour l'oxygène.

Tableau 3.5 : Composition chimique et microdureté de la poudre XG-61N#3 décarburee à 2%C suite au traitement de ferritisation

Poudre ferritisée et décarburee	Composition chimique					Microdureté	
	%C	%S	%O	%Si	%Mg	HV	HRC
89% XG-61N#3 + 11% Fe _x O _y	2.01	0.014	0.713	---	---	210	<12.5
90% XG-61N#3 + 10% Fe _x O _y	2.11	0.013	0.713	---	---	210	<12.5

Cette poudre, loin d'être idéale, a tout de même servi de matériel de base afin d'en voir le comportement lors du frittage supersolidus de mélanges présentés au chapitre 4. Dans ce chapitre sont également détaillés d'autres essais de décarburation qui ont été menés afin de réduire complètement les oxydes de fer.

3.3 Atomisations à l'Université Laval

3.3.1 Déroulement des essais

Les atomisations à l'Université Laval ont été effectuées du 3 au 6 octobre 2006 à l'aide de l'équipement du laboratoire du professeur Carl Blais. L'objectif était d'obtenir une poudre de fonte nodulaire ayant une teneur globale en carbone près de 2% permettant ainsi un contrôle de la proportion de phase liquide par le choix de la température lors du frittage supersolidus.

Tableau 3.6 : Composition chimique des poudres expérimentales suite à l'atomisation à l'Université Laval

Poudre atomisée	%C	%S	%O	%Si	%Mg
ATO#1	1.61	0.009	0.305	---	---
ATO#2	1.86	0.003	0.251	2.52	0.066
ATO#3	2.02	0.004	0.155	2.40	0.011
ATO#4	2.33	0.004	0.206	2.89	0.016

Le tableau 3.6 présente les compositions chimiques des quatre grenailles qui ont été atomisées. Le premier essai, qui ne s'est pas déroulé comme prévu, n'a pas conduit à une poudre de fonte viable. En effet, la présence abondante de scorie agglomérée au bord du creuset n'a pas permis l'introduction du ferromagnésium. Par conséquent, la teneur en soufre et en oxygène de la poudre atomisée ATO#1 est supérieure aux valeurs obtenues pour les autres grenailles. En effet, il a été vu à la section 1.3.1.1 que le magnésium agit comme agent désoxydant et désulfurant dans le bain liquide en fusion. Les valeurs en soufre et oxygène sont toutefois que légèrement supérieures compte tenu de la pureté des matières premières utilisées. L'inoculation dans le bain a toutefois été pratiquée afin de faciliter la coulée du métal en fusion dans l'atomiseur. Compte tenu de l'importance de l'action du magnésium dans la formation des nodules, cette poudre n'a donc pas été utilisée pour la suite du procédé.

Les atomisations des trois autres essais se sont déroulées sans problème majeur. Par contre, les valeurs résiduelles en magnésium semblent être inférieures à l'objectif visé pour les poudres ATO#3 et ATO#4. Une teneur résiduelle en magnésium comprise entre 0.03 et 0.06% est nécessaire pour l'obtention de nodules ayant une bonne sphéricité. Autrement, il y a généralement apparition de graphite sous forme vermiculaire. Ces valeurs en magnésium ont été déterminées par analyse humide chez Lab-Elite. Par contre, un doute persiste quant à la validité de ces teneurs. En effet, des analyses qualitatives et quantitatives au MEB ainsi que des analyses à la microsonde ont démontré que les valeurs obtenues chez Lab-Elite étaient considérablement inférieures et donc, erronées, en ce qui concerne la teneur en silicium des poudres. Quant au magnésium, les analyses à la microsonde ont montré qu'il n'est pas distribué uniformément dans les particules ce qui rend difficile la détermination d'une valeur globale. Conséquemment, il n'a pas été possible de valider les valeurs obtenues par analyse humide pour le magnésium.

Par ailleurs, la perte en silicium moyenne de 0.10% est moindre que le 0.5% prévu selon les données obtenues suite à l'atomisation chez Domfer Poudres Métalliques. Par conséquent, la teneur globale en silicium des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 est supérieure au %Si visé tel que montré au tableau 3.7. Un pourcentage plus élevé en silicium a pour effet de durcir la matrice ce qui rend les poudres moins compressibles.

Tableau 3.7 : Pourcentage de silicium obtenus et visés suite aux atomisations à l'Université Laval

Poudre atomisée	%Si	%Si ajouté	%Si visé	Écart
ATO#2	2.52	2.60	2.00	0.08
ATO#3	2.40	2.50	2.00	0.10
ATO#4	2.89	3.00	2.50	0.11

3.3.2 Caractérisation microstructurale

3.3.2.1 Poudres à l'état brut d'atomisation

Compte tenu que la microstructure telle qu'atomisée des poudres de fonte ATO#2, ATO#3 et ATO#4 présente toutes les mêmes caractéristiques, seulement celle de la poudre ATO#2 est présentée dans ce mémoire à la figure 3.4. L'analyse métallographique montre que les particules sont composées d'une matrice dont la structure dendritique observée est caractéristique de la solidification d'une fonte hypoeutectique. Tel qu'indiqué au tableau 3.8, les

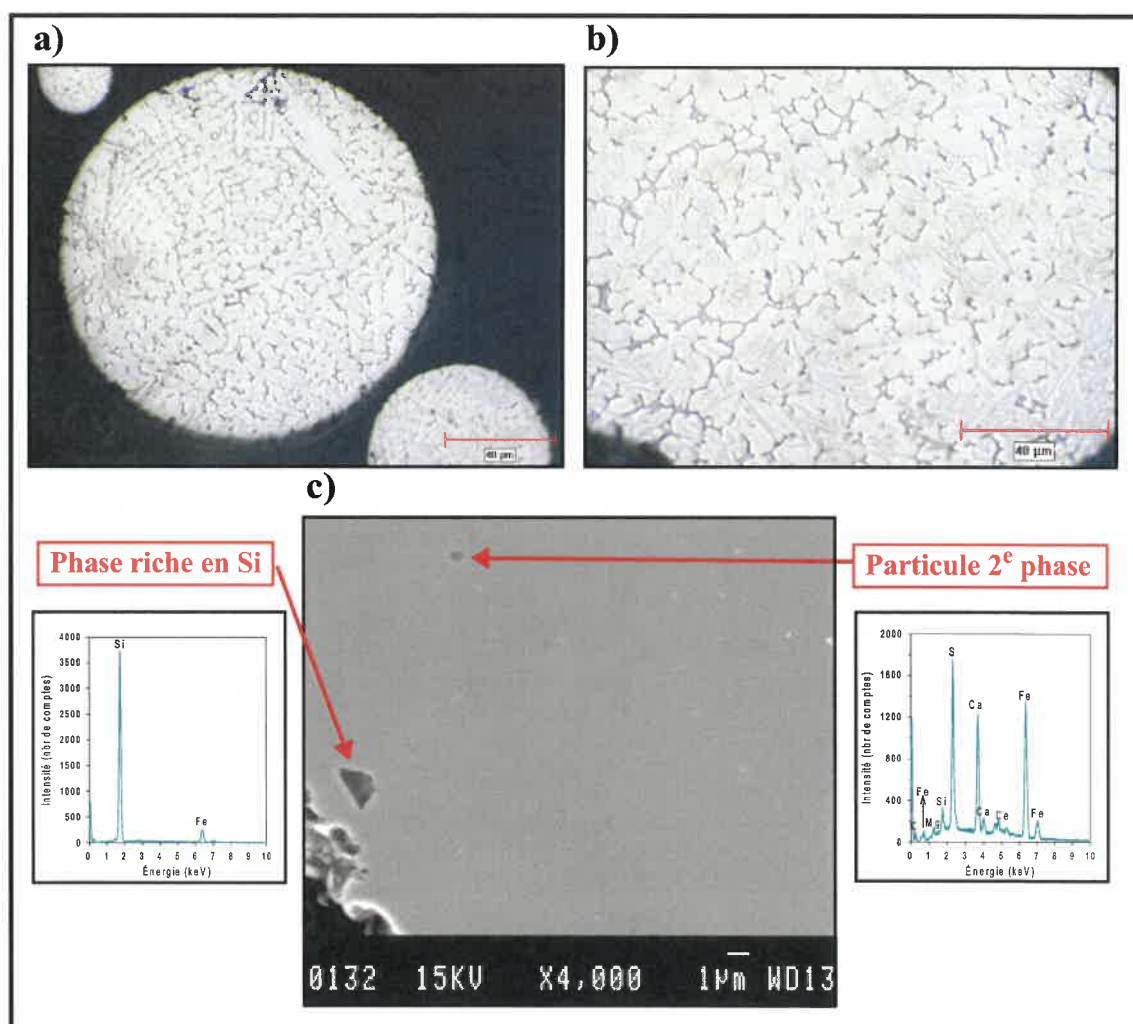


Figure 3.4 : Microstructure de la poudre ATO#2 à l'état brut d'atomisation; a) b) micrographies optique, c) spectres EDS et micrographie au MEB

Tableau 3.8 : Composition chimique et microdureté des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 suite à l'atomisation

Poudre atomisée	Composition chimique					Microdureté	
	%C	%S	%O	%Si	%Mg	HV	HRC
ATO#2	1.86	0.003	0.251	2.52	0.066	405	41.5
ATO#3	2.02	0.004	0.155	2.40	0.011	420	42.9
ATO#4	2.33	0.004	0.206	2.89	0.016	450	45.5

poudres possèdent une teneur en carbone entre 1.86 et 2.33% ce qui est inférieure à l'eutectique étant à 3.6-3.7%C pour une poudre ayant environ 2%Si (Smith, 1993). Par ailleurs, les microduretés moyennes entre 40-45 HRC indique également que ces poudres de fonte possèdent une teneur en carbone plus faible que la normale se situant plus près de 4%C. En effet, rappelons que la poudre atomisée XG-61N#3 (3.75%C & 2.23%Si) possède une microdureté moyenne de 71.5 HRC. Les figures 3.4a et 3.4b montrent qu'aucun nodule n'est présent dans la matrice ce qui est vraisemblablement expliqué par une vitesse de refroidissement trop élevée pour permettre la croissance de nodules lors de l'atomisation. Des analyses à la microsonde semblent démontrer que le silicium est distribué de façon assez homogène dans les particules de poudres atomisées. L'observation d'échantillons polis au MEB montre toutefois la présence de zones riches en silicium près de la surface de certaines particules (figure 3.4c). Un point d'analyse à la microsonde sur un tel type de précipité révèle la présence d'oxygène démontrant qu'il s'agit d'oxyde de silicium. Le broyage nécessaire préalablement au traitement de ferritisation est susceptible d'éliminer ces particules dures mais heureusement, la majorité des particules n'en contiennent pas. Par ailleurs, la figure 3.4c montre également la présence de petites particules (<1 μm) de 2^e phase riches en S, Ca, Si, Ce et Mg. À l'exception du soufre, ce sont des éléments qui entrent dans la composition du ferromagnésium et/ou ferrosilicium utilisé pour le traitement de sphéroïdisation et l'inoculation (voir tableau 2.1 de la section 2.1.1). Le soufre proviendrait plutôt de la quantité résiduelle n'ayant pas été éliminé lors du traitement au magnésium. Ces particules très petites ne sont toutefois pas nombreuses.

3.3.2.2 Poudres ferritisées

Le traitement de ferritisation permettant de dissoudre les carbures et de faire croître les nodules de graphite a été effectué sur les poudres atomisées ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon le profil thermique de la figure 2.1 de la section 2.1.2. Rappelons que ce profil est caractérisé par deux plateaux d'une heure, le premier à une température de 1080°C et le

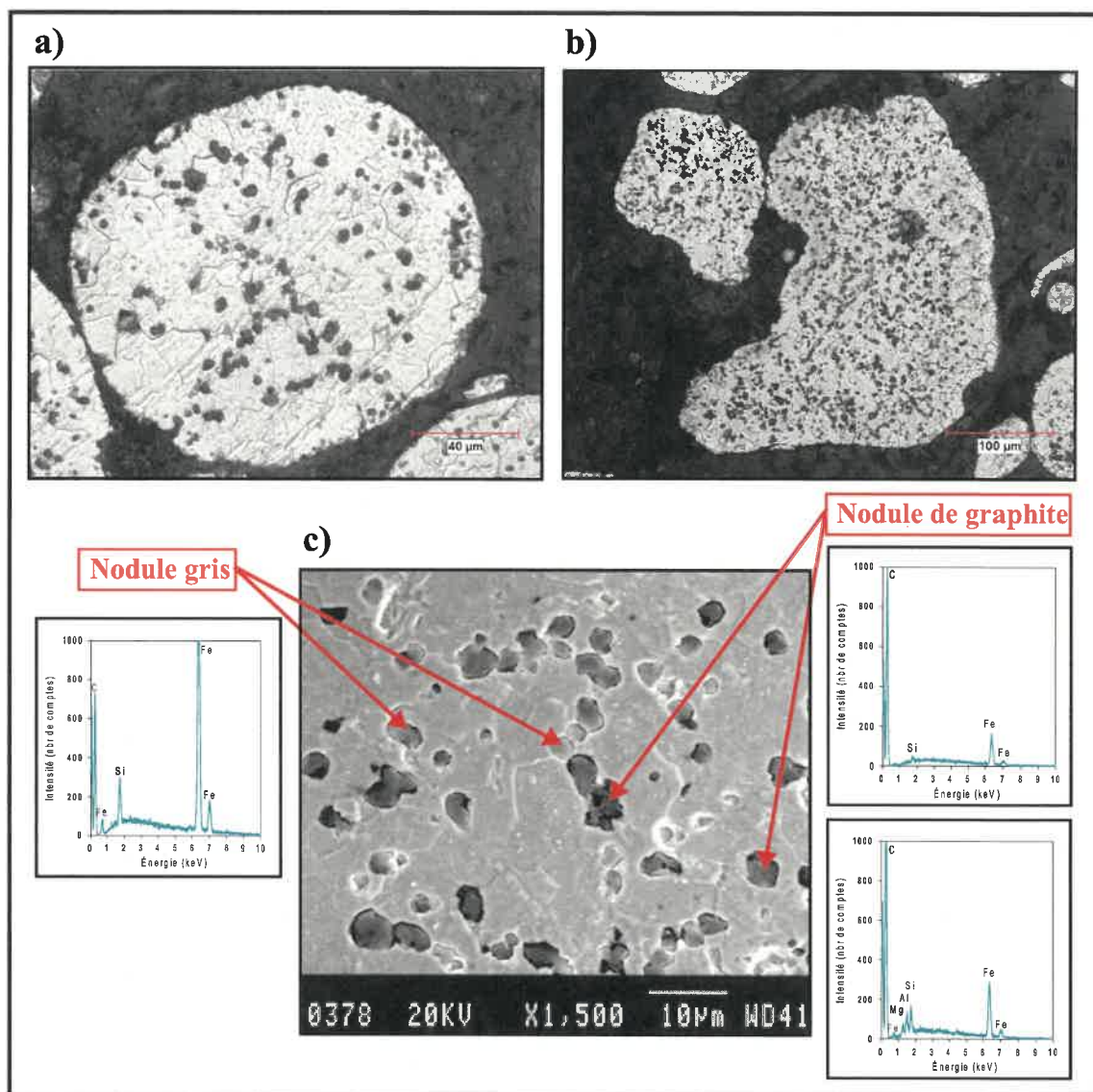


Figure 3.5 : Microstructure de la poudre ferritisée ATO#4; a) b) micrographies optique et c) spectres EDS et micrographie au MEB de particules de fonte nodulaire

second à 700°C. Compte tenu de la similarité des résultats découlant de l'application d'un tel traitement, seulement la microstructure de la poudre ferritisée ATO#4 est présentée à la figure 3.5.

Ainsi, il est possible d'observer que le traitement de ferritisation sur les trois poudres découlant des atomisations à l'Université Laval a mené à l'obtention d'une poudre ferritique contenant des nodules de graphite. La microdureté moyenne ainsi que la composition chimique des différentes poudres après traitement de ferritisation sont présentées au tableau 3.9. Des analyses EDS effectuées au MEB ont permis de déceler la présence de magnésium et d'aluminium dans certains nodules de graphite tandis que d'autres montrent seulement le pic de carbone (voir figure 3.5c). Le degré de polissage par rapport au centre du nodule peut expliquer cette différence car dans un cas, l'appareil a permis la détection de ce que l'on peut supposer être le germe du nodule et dans l'autre, non. Des analyses plus précises à la microsonde ont confirmé que le magnésium et l'aluminium se trouvaient principalement concentrés dans les nodules. Par ailleurs, tel qu'observé dans la poudre ferritisée XG-61N#3, l'analyse au MEB a également montré la présence de précipité (nodule gris) contenant une proportion plus faible en carbone et plus élevée en silicium et en fer en comparaison aux nodules de graphite. Il est d'ailleurs possible d'en apprécier le spectre à la figure 3.5c. Les nodules de graphite arborent une forme assez sphérique signifiant que la teneur en magnésium devait être suffisante.

Tableau 3.9 : Composition chimique et microdureté des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 suite au traitement de ferritisation

Poudre ferritisée	Composition chimique					Microdureté	
	%C	%S	%O	%Si	%Mg	HV	HRC
ATO#2	1.63	0.003	0.080	2.52	0.066	205	<12.5
ATO#3	1.88	0.004	0.064	2.40	0.011	215	<12.5
ATO#4	2.12	0.004	0.070	2.89	0.016	230	<12.5

Encore une fois, l'obtention de nodules de graphite par l'application du traitement de ferritisation indique que les germes introduits lors de l'inoculation étaient encore présents et actifs. Ces poudres ont servi pour les essais de densification par frittage supersolidus. Les résultats obtenus sont présentés au chapitre 6.

3.4 Compressibilité des poudres

La figure 3.6 présente les courbes de compressibilité pour les différentes poudres de fonte nodulaire qui ont été utilisées pour les essais de frittage en phase liquide présentés aux chapitres subséquents. Tout d'abord, il est possible de remarquer que la poudre ferritisée et décarburée à 2%C est la moins compressible. Comme il a été vu à la section 3.2.2.3, le traitement simultané de décarburation et ferritisation n'a pas permis la réduction complète des oxydes de fer ajoutés à la poudre. La présence de ces particules dures (39.6 HRC) a conséquemment un effet défavorable sur la compressibilité de la poudre. Les poudres ferritisées ATO#2, ATO#3 et ATO#4 se distinguent essentiellement par leur teneur en carbone et en silicium. D'après la figure 3.6, il est possible de remarquer que le silicium semble avoir un effet plus marqué sur la compressibilité que le carbone. En effet, la poudre ferritisée ATO#3 (1.88%C & 2.40%Si) est la plus compressible malgré qu'elle possède une teneur en carbone plus élevée en comparaison à la poudre ATO#2 (1.63%C & 2.52%Si). La poudre ferritisée ATO#4 (2.12%C & 2.89%Si) étant la moins compressible des trois. La figure 1.40 de la section 1.3.4.4 montre d'ailleurs que la dureté de la ferrite est grandement affectée par la présence de silicium en solution solide dans la matrice. Par contre, la poudre ferritisée XG-61N#3 indique bien qu'une plus haute teneur en carbone (3.65%) influence également la compressibilité puisque celle-ci se trouve moins élevée que les poudres ferritisées ATO#2, ATO#3 et ATO#4 malgré que sa teneur en silicium soit plus faible (2.23%).

Compte tenu que l'utilisation de la presse au laboratoire de Domfer Poudres Métalliques est limitée à une pression de 50 TSI, ceci explique pourquoi les échantillons ont été pour la plupart pressés à une densité à vert de 6.0 g/cm^3 .

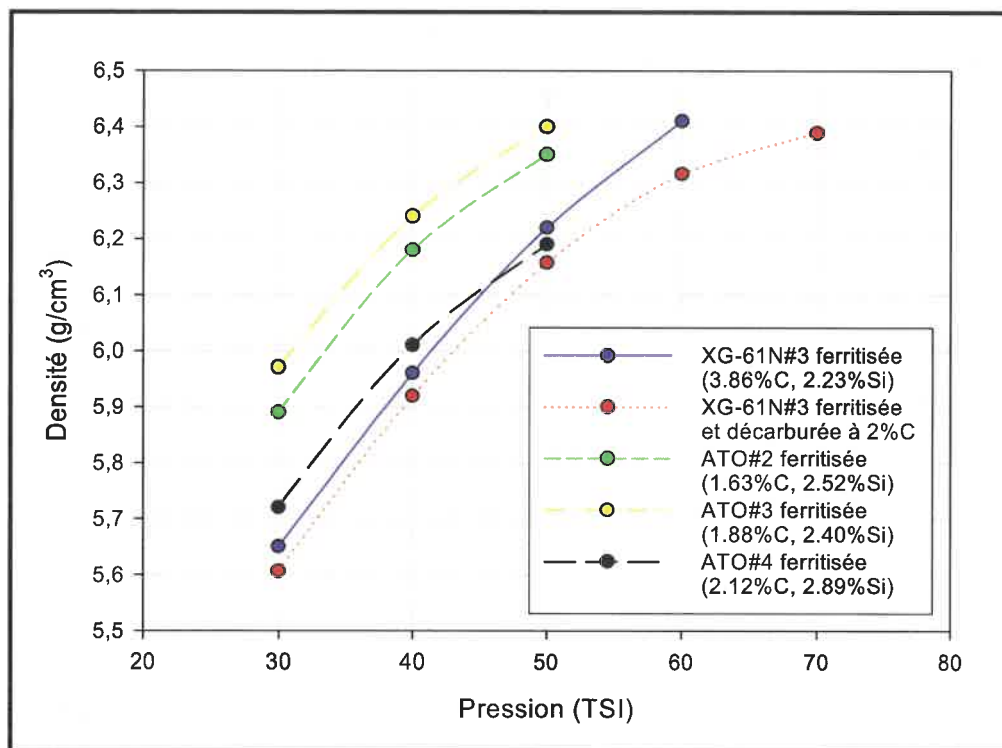


Figure 3.6 : Courbes de compressibilité des poudres ferritisées utilisées pour les essais de frittage en phase liquide

3.5 Conclusion

L'objectif premier de ce projet était de produire une poudre de fonte ayant pour particularité la présence de nodules de graphite dans une matrice ferritique. Suite aux différentes atomisations effectuées, l'application d'un traitement thermique caractérisé par deux plateaux d'une heure, le premier à une température de 1080°C et le second à 700°C, a permis d'atteindre le but visé. Ainsi, trois poudres de nature différente serviront de matériel de base pour la densification de pièces lors d'essais de frittage en phase liquide : (1) la poudre ferritisée XG-61N#3 ayant 3.65%C et 2.23%Si pour le frittage activé par le phosphore, (2) la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C (2.23%Si) à l'aide d'un oxyde de fer et (3) les poudres ferritisées ATO#2, ATO#3 et ATO#4 ayant respectivement 1.63, 1.88 & 2.12%C et 2.52, 2.40 & 2.89%Si pour les essais de frittage supersolidus. L'obtention d'une poudre de fonte à faible teneur en carbone (environ 2%) était primordiale afin de procéder aux frittages supersolidus puisqu'une plus haute teneur a pour effet d'engendrer une proportion de phase liquide trop importante lors du frittage susceptible d'amener une perte d'intégrité géométrique de la pièce. À titre d'exemple, la poudre ferritisée XG-61N#3 fait intervenir une proportion d'environ 70% liquide à une température supérieure à l'eutectique Fe-C (1150°C). Cependant cette poudre a permis d'explorer l'effet du frittage activé par le phosphore sur la densification. Tous les résultats de densification obtenus suite aux différents frittages de poudres de fonte nodulaire sont présentés aux trois chapitres qui suivent.

CHAPITRE 4 : FRITTAGE SUPERSOLIDUS DE POUDRES DE FONTE NODULAIRE DÉCARBURÉES À 2%C

4.1 Introduction

Les résultats de densification associés au frittage supersolidus de la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 décarburées à 2%C sont présentés dans ce chapitre. À la base, la poudre XG-61N#3 contenait une teneur en carbone de 3.65% ce qui est trop élevée pour pratiquer le frittage supersolidus. En effet, une proportion près de 70% liquide est atteinte pour une température supérieure à l'eutectique (1150°C). La technique ici employée fut donc de décarburer la poudre à 2%C à l'aide d'oxydes de fer afin de rendre possible le frittage supersolidus. La caractérisation complète de cette poudre figure à la section 3.2.2.3 du chapitre sur l'atomisation et des traitements subséquents.

Tableau 4.1 : Mélanges expérimentaux utilisés pour le frittage supersolidus de poudres décarburées

Mélange						Densité à vert (g/cm ³)
#	XG-61N#3 ferritisée	%C	%Si	%O	Lubrifiant (Kenolube)	
FD201	décarburée à 2.01%C	2.01	2.23	0.713	0.8%	6.0 & 6.4
FD211	décarburée à 2.11%C	2.11	2.23	0.713	0.8%	6.0 & 6.4

Les mélanges effectués pour les expériences de frittage supersolidus sont présentés au tableau 4.1. La poudre XG-61N#3 ayant subi un traitement simultané de ferritisation et de décarburation à près de 2%C constitue la poudre de base des mélanges auxquels est ajouté

0.8% d'un lubrifiant nommé Kenolube. Les deux mélanges se distinguent essentiellement par la teneur globale en carbone dans la poudre. Les échantillons ont été pressés à une densité à vert de 6.0 et 6.4 g/cm³ afin d'en voir l'effet sur la densification. Les essais ont été réalisés dans le four de Polytechnique sous une atmosphère inerte d'azote (N₂) afin de prévenir l'oxydation des échantillons. Les conditions expérimentales et la proportion de phase liquide présente lors du frittage figurent au tableau 4.2. L'évaluation de la proportion de phase liquide a été effectuée selon la méthode décrite à la section 2.2.2 du chapitre des procédures expérimentales. La figure 4.1 présente les deux profils thermiques utilisés pour le frittage des mélanges.

Tableau 4.2 : Proportion de phase liquide de la poudre XG-61N#3 ferritisée et décarburée à 2.01 & 2.11%C selon les différentes conditions de frittage

Conditions de frittage		Proportion de phase liquide (%)	
Température	Profil thermique	XG-61N#3 ferritisée et décarburée	
		2.01%C; 2.23%Si	2.11%C; 2.23%Si
1160°C	15°C/min & 5°C/min (figure 4.1)	18.2	23.5
1180°C		24.3	29.7
1200°C		30.8	36.2

Compte tenu des résultats obtenus en terme de densification et de microstructure, les essais de frittage supersolidus de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C ont été effectués qu'une seule fois pour chaque température et profil thermique. Les résultats de densité (g/cm³) sont présentés sous forme de tableau, d'histogramme et de graphique afin de bien mettre en évidence l'effet de certains paramètres tels la densité à vert et le pourcentage de phase liquide.

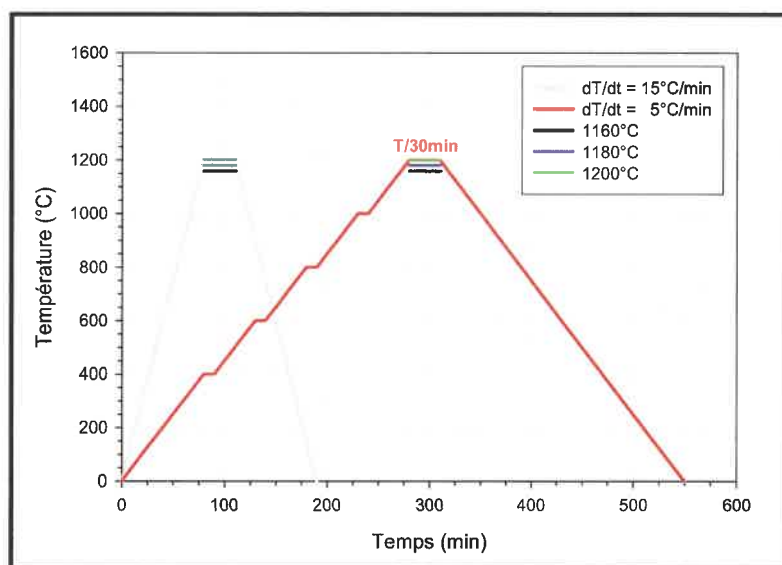


Figure 4.1 : Profils thermiques utilisés pour le frittage supersolidus de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C

Tableau 4.3 : Densification de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2.01 & 2.11%C suite aux différents frittages

Température (°C)	FD201 (2.01%C)			FD211 (2.11%C)		
	V _L (%)	ρ _{vert} = 6.0 g/cm ³	ρ _{vert} = 6.4 g/cm ³	V _L (%)	ρ _{vert} = 6.0 g/cm ³	ρ _{vert} = 6.4 g/cm ³
Profil thermique = 15°C/min						
1160	18.2	6.54	6.42	23.5	6.21	6.34
1180	24.3	6.35	6.17	29.7	5.97	5.89
1200	30.8	6.60	6.21	36.2	NR	NR
Profil thermique = 5°C/min						
1160	18.2	6.75	6.53	23.5	6.53	6.24
1180	24.3	6.70	6.42	29.7	6.39	6.01
1200	30.8	6.69	6.26	36.2	6.38	5.84
NR = Non Réalisé; ρ _{vert} = Densité à vert (g/cm ³)						

4.2 Densification

Le tableau 4.3 de la page précédente ainsi que la figure 4.2 résument les résultats de densification des mélanges FD201 et FD211 obtenus suite aux différents frittages. Il est ainsi

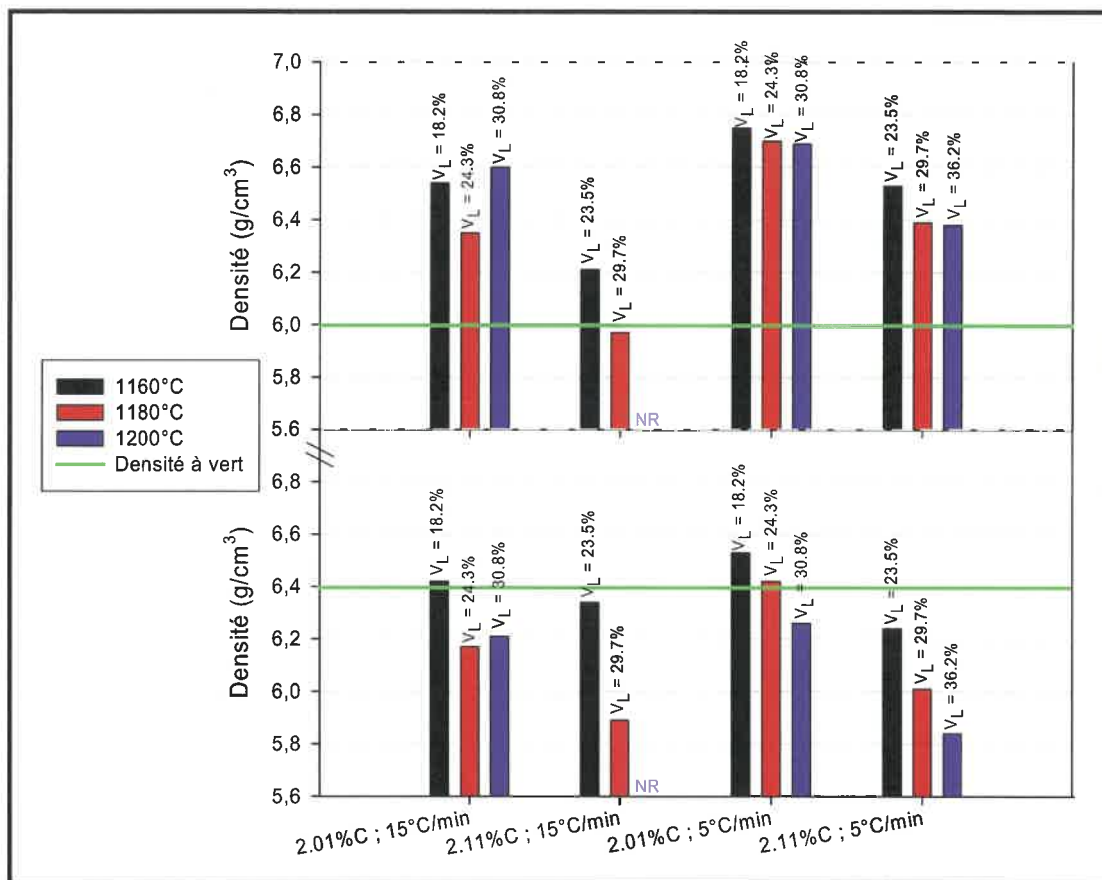


Figure 4.2 : Densification de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2.01 & 2.11%C selon la densité à vert et le profil thermique

possible d'observer que la densification atteinte est plus importante pour les pièces ayant une densité à vert de 6.0 g/cm^3 en comparaison avec 6.4 g/cm^3 . Tel que vu à la section 3.4 du chapitre sur l'atomisation et les traitements subséquents, la compressibilité de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C n'est pas très bonne due à la présence d'oxydes de fer non réduit. Une très forte pression (près de 70 tsi) a donc été nécessaire pour

permettre le compactage d'échantillons à 6.4 g/cm^3 . Ceci aurait pour effet d'engendrer des contraintes internes qui tendent à repousser les particules les unes des autres lors du frittage d'où il est possible d'observer une densification moins importante voir même une croissance des comprimés.

La figure 4.2 semble également indiquer qu'un profil thermique impliquant des taux de chauffe et de refroidissement plus lent (5°C/min) conduit à de meilleures densités après frittage que des vitesses plus rapides (15°C/min). Les résultats semblent également plus cohérents pour 5°C/min que 15°C/min . Ceci est peut-être le résultat d'une meilleure homogénéisation de la température et du carbone dans l'échantillon au cours du frittage qui agit alors sur la formation du liquide.

Le graphique de la figure 4.3 met en relation la densification selon la proportion de liquide présente lors du frittage pour le profil thermique à 5°C/min . Encore une fois, il est possible de remarquer que la densification pour les échantillons ayant une densité à vert de 6.4 g/cm^3 est inférieure à ceux pressés à 6.0 g/cm^3 . Il permet aussi de constater qu'à un pourcentage de phase liquide semblable, une plus grande densification est atteinte pour une élévation de la température (6.53 g/cm^3 à 1160°C & 6.70 g/cm^3 à 1180°C pour $V_L = 23.5\text{-}24.3\%$ et $\rho_{\text{vert}} = 6.0 \text{ g/cm}^3$). Comme la viscosité du liquide diminue pour une augmentation de la température, l'étape du réarrangement des particules lors du frittage en est facilitée ce qui résulte en une meilleure densification. Un modèle de densification (équation 4.1) adapté au frittage supersolidus met d'ailleurs en relation que la densification $\Delta L/L_0$ est inversement proportionnelle à la viscosité η des particules semi-solides (Liu, Tandon & German, 1995). La viscosité des particules semi-solides est entre autre une fonction de la viscosité du liquide et de la fraction de recouvrement aux joints interparticulaires.

$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto \frac{\gamma_{LG} t}{D \eta} \quad (4.1)$$

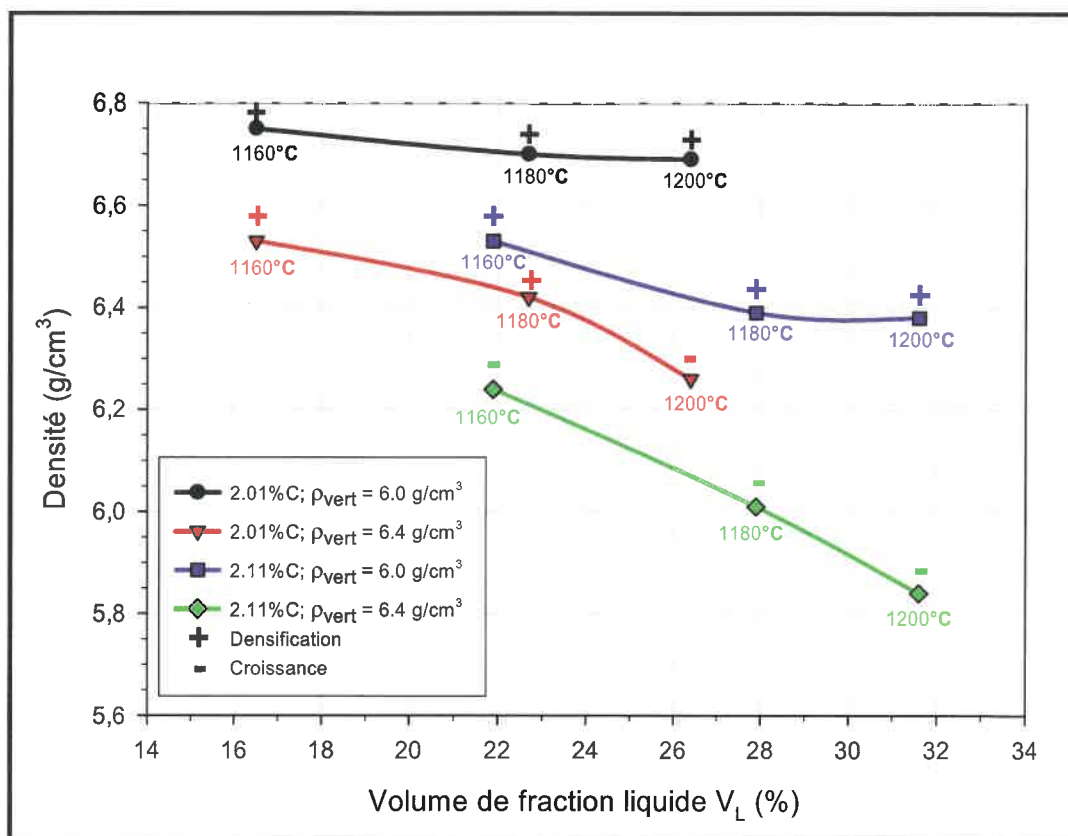


Figure 4.3 : Densification de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2.01 & 2.11%C selon le volume de fraction liquide V_L pour le profil thermique $dT/dt = 5^\circ\text{C}/\text{min}$

Par ailleurs, la figure 4.3 montre également que la densification devient moins importante pour une même poudre lorsqu'il y a augmentation de la fraction liquide et donc, de la température. Ce résultat surprenant est contraire à ce que prédit la littérature. En effet, il a été vu aux sections 1.2.3.1 et 1.2.4 qu'une plus grande proportion de phase liquide entraîne une meilleure densification lors du frittage (si la fraction liquide ou température critique n'est pas dépassée pour laquelle il y a gonflement, boursoufflement ou effondrement de la pièce). Une hypothèse pour expliquer ce résultat provient de la nature même de la poudre utilisée pour les essais de frittage supersolidus. La caractérisation microstructurale de cette poudre (section 3.2.2.3) révèle que les oxydes de fer utilisés n'ont pas été réduits complètement lors du traitement simultané de ferritisation et de décarburation. Par conséquent, il

est logique de déduire que le frittage de cette poudre à haute température (1160, 1180 et 1200°C) a entraîné une réactivation de la réaction de réduction par association de l'oxygène des oxydes de fer avec le carbone de la poudre. La décarburation, qui est généralement plus importante pour une élévation de température, a pour effet de diminuer la teneur globale en carbone des pièces. Ceci a une répercussion majeure sur la quantité de phase liquide présente lors du frittage. En effet, selon le diagramme d'équilibre Fe-C-2%Si, une diminution de la teneur en carbone résulte en une proportion de phase liquide moins grande pour les températures de frittage choisies. Ainsi, en supposant que la décarburation ait été plus importante à 1200°C qu'à 1160°C, il devient maintenant compréhensible d'observer une densification moins élevée à 1200°C qu'à 1160°C compte tenu de la plus faible quantité de liquide présente lors du frittage.

L'évaluation de la proportion de phase liquide présentée plus haut se retrouve donc erronée en ce qui concerne le frittage supersolidus d'une poudre de fonte nodulaire ferritique décarburée à 2%C. Ceci expliquerait également pourquoi il n'y a pas eu boursoufflement des échantillons contenant théoriquement une fraction liquide supérieure à 25%. En effet, les résultats de densification supersolidus d'une poudre de fonte nodulaire atomisée directement à 2%C ont montré que les échantillons comportant une quantité de liquide supérieure à 25% présentent des boursoufflures. Ces résultats sont présentés au chapitre 6.

4.3 Caractérisation microstructurale

L'analyse métallographique de l'ensemble des échantillons découlant des frittages supersolidus de la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 décarburée à près de 2%C révèle une microstructure telle que présentée à la figure 4.4. La microstructure est ainsi formée de

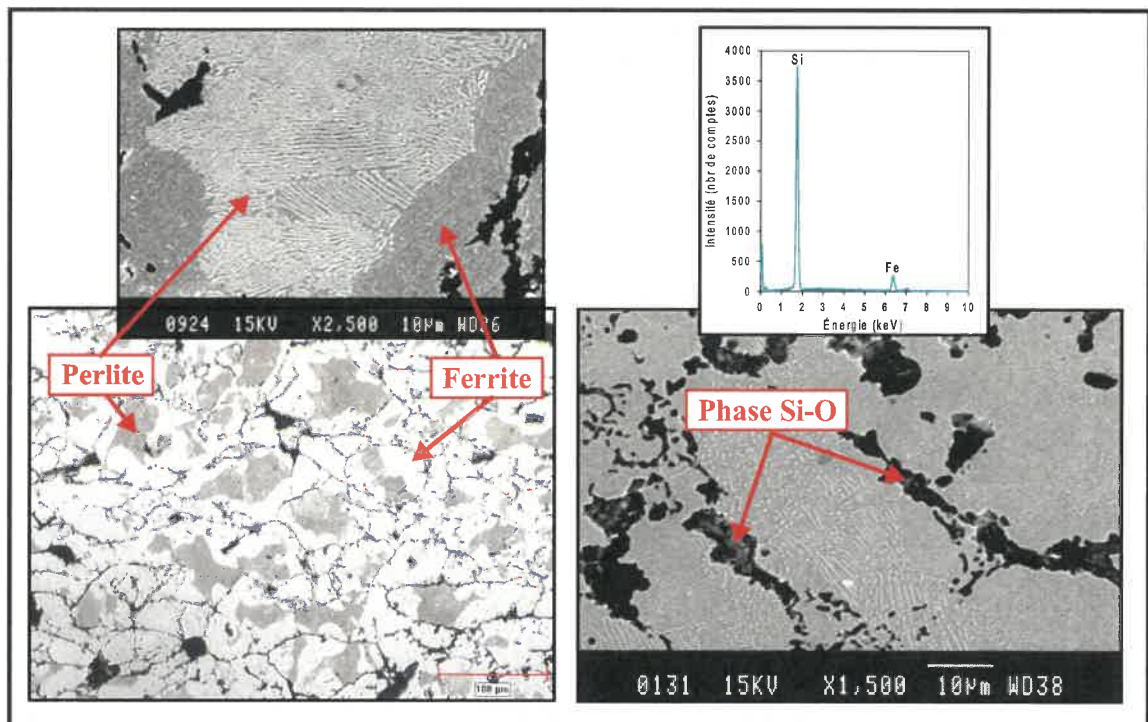


Figure 4.4 : Microstructure typique de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C suite au frittage supersolidus

particules de ferrite (180 HV) contenant une zone perlitique au centre (275 HV) dont les pourtours sont caractérisés par une phase interparticulaire noire. Des analyses EDS au microscope électronique à balayage ont démontré que ces zones contenaient une très grande concentration en silicium; un spectre est d'ailleurs montré à la figure 4.4. L'analyse EDS n'a pu établir si la phase contenait de l'oxygène puisque le détecteur éprouvait de la difficulté à déceler les éléments légers tel l'oxygène dont les rayons X étaient absorbés dû à la présence d'une couche de glace. Il a tout de même été supposé que cette phase était de l'oxyde de silicium puisque le silicium possède une grande affinité pour l'oxygène et que

la poudre de base en contenait une haute teneur (0.71% O). Il ne va pas sans dire qu'une phase fragile telle l'oxyde de silicium aux joints interparticulaires n'est pas souhaitée puisqu'elle réduit de façon significative les propriétés mécaniques.

Il est à noter également que la formation d'oxydes de silicium peut avoir influencé les proportions de phase liquide lors du frittage. En effet, le silicium en solution solide dans le système Fe-C influence le diagramme d'équilibre pour lequel la solubilité maximale du carbone dans l'austénite diminue pour une augmentation de silicium (2.1%C à 0%Si, 1.7%C à 2%Si & 1.4%C à 4%Si; Smith, 1993). Ainsi, l'association du silicium avec l'oxygène laisse une teneur active inférieure à 2.23%Si (teneur en Si de la poudre de base) faisant ainsi augmenter la solubilité maximale du carbone dans l'austénite et conséquemment, diminuer la quantité de liquide produite aux températures de frittage choisies. Cette hypothèse, ajoutée à celle établie plus haut à propos de la décarburation, vient également appuyer la chute de la densité obtenue suite aux frittages supersolidus à plus haute température (figure 4.3).

Par ailleurs, il est à remarquer que les profils thermiques employés (figure 4.1) n'ont pas permis d'atteindre l'objectif d'une microstructure contenant des nodules de graphite après frittage. Suite à une rencontre, notre partenaire industriel a suggéré l'utilisation d'un faible taux dT/dt près du plateau, à la température de frittage, afin de permettre au carbone de diffuser surtout lors du refroidissement ce qui permettrait de reformer les nodules de graphite. Le frittage de poudres ferritisées et décarburees à 2%C a donc été effectué selon le profil thermique illustré à la figure 2.5 des procédures expérimentales. La microstructure de la figure 4.5 montre qu'effectivement, ce profil entraîne la formation de nodules de graphite suite au frittage. Une proportion entre 85-90% des particules possèdent des nodules de graphite dans une matrice ferritique; le reste des particules conservant une zone perlitique au centre tel que vu précédemment. Une fois de plus, la périphérie des particules est caractérisée par la phase riche en silicium (Si-O) due à la haute teneur en oxygène de la

poudre de base. Ce profil thermique a ensuite été utilisé pour les frittages ultérieurs qui seront traités au chapitre 5 et 6.

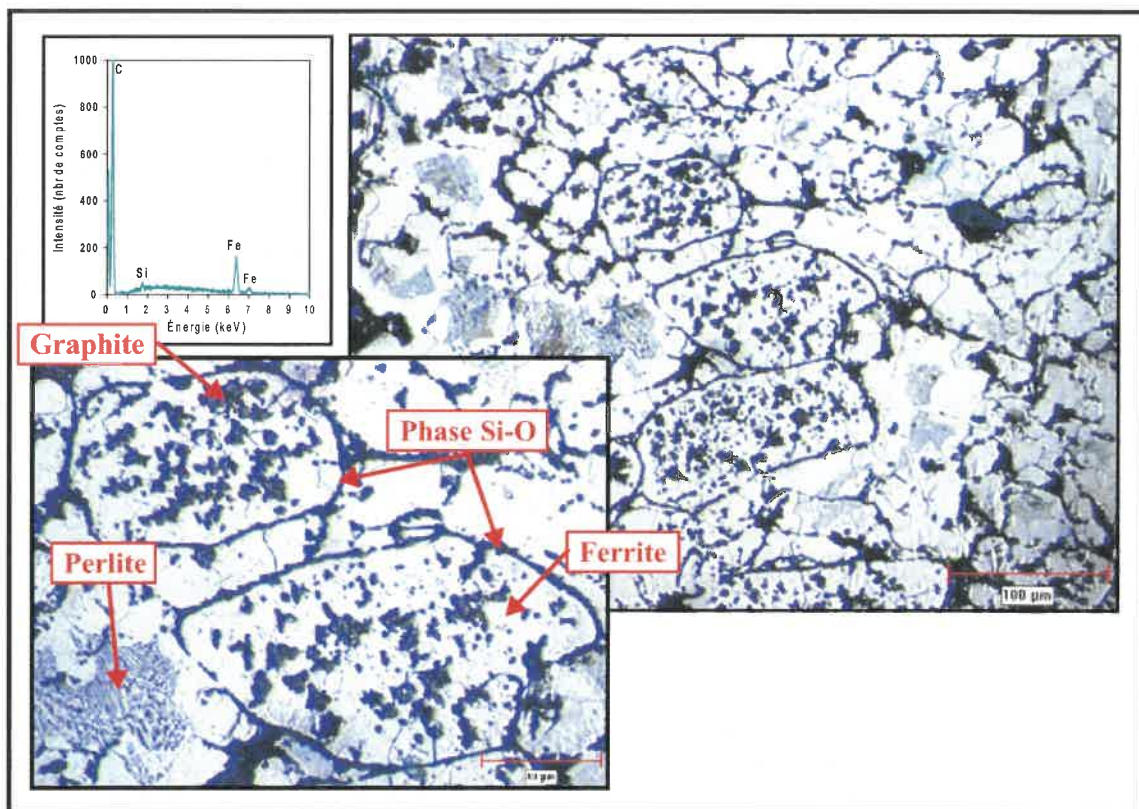


Figure 4.5 : Influence du profil thermique de frittage sur la microstructure de la poudre ferritisée XG-61N#3 décarburée à 2%C

Les microstructures obtenues suite aux frittages suggèrent que le taux d'oxygène de la poudre de base décarburée se doit d'être le plus bas possible afin d'éviter la formation d'oxyde de silicium. D'autres essais de décarburation ont alors été conduits dans le but d'obtenir une poudre plus pure en termes d'oxygène. Ces résultats sont décrits à la prochaine section.

4.4 Traitements de décarburation partielle et complète

Des traitements de décarburation ont été menés dans le four de laboratoire de Domfer afin de voir l'effet de la température et de l'atmosphère, particulièrement l'hydrogène, sur la microstructure résultante. L'objectif était d'obtenir une poudre décarburee contenant le moins possible d'oxygène afin de limiter la formation d'oxyde de silicium lors du frittage. Les décarburations ont été effectuées sous atmosphère d'ammoniac dissocié (25%N₂ et 75% H₂) et d'hydrogène pur pour une période de 45 min dans la zone chaude à 1120°C et 30 min dans la zone froide. Un traitement de décarburation a également été effectué à la Polytechnique sous une atmosphère d'azote à 1120°C selon le profil de la figure 2.1 des procédures expérimentales. Le tableau 4.4 compare les résultats obtenus avec la décarburation utilisée pour les essais de frittage présentés dans ce chapitre (1080°C, 100%N₂).

Tableau 4.4 : Résumé des résultats des divers essais de décarburation

Domfer	Mélange*	25%N ₂ -75 H ₂ T = 1120°C		100%H ₂ T = 1120°C		Microstructure
		%C	%O	%C	%O	
Décarburation complète	75% XG-61N#3 + 25% Fe _x O _y	0.06	0.5**	0.10	0.5**	Matrice ferritique avec Si-O à l'intérieur et au pourtour des particules + Fe _x O _y réduit
		%S	0.01	%S	0.01	
		%C	2.17	%C	1.59	
Décarburation incomplète	90% XG-61N#3 + 10% Fe _x O _y	0.5**	0.01	0.5**	0.01	Matrice ferritique et perlitique avec nodules de graphite et Si-O au pourtour des particules + Fe _x O _y réduit
		%S	0.01	%S	0.01	
		%C	2.01	%C	1.59	
Poly- technique	Mélange*	100%N ₂ T = 1080°C		100%N ₂ T = 1120°C		Microstructure
		%C	2.01	%C	1.59	
		%O	0.71	%O	***	
Décarburation incomplète	90% XG-61N#3 + 10% Fe _x O _y	0.01	0.01	0.01	0.01	Matrice ferritique avec nodules de graphite + Fe _x O _y non réduit
		%S	0.01	%S	0.01	
		%C	2.01	%C	1.59	

* XG-61N#3 brut d'atomisation (3.86%C, 0.15%O, 2.23%Si)
 ** Le %O n'a pas été mesuré avec précision dû à la difficulté de dissoudre le Si-O
 *** Impossible de produire un échantillon pour analyse, le gâteau était trop dur

Les essais de décarburation effectués sous azote à la Polytechnique à 1120°C ont montré qu'il y a toujours présence d'oxydes de fer non réduits tel qu'observé pour les essais menés à 1080°C. La portion non réduite des oxydes de fer est toutefois moins grande à 1120°C qu'à 1080°C due à l'augmentation de température qui a pour effet de favoriser la décarburation. Par contre, la microstructure des essais à 1080°C dévoile très peu d'oxydes de silicium (section 3.2.2.3) contrairement à celle découlant du traitement à 1120°C où il est possible d'en observer sans difficulté.

Les essais de décarburation menés chez Domfer à 1120°C montrent que la présence d'hydrogène dans l'atmosphère permet de réduire complètement les oxydes de fer contrairement à l'azote pour la même température. Toutefois, l'hydrogène ne permet pas d'éliminer la formation d'oxydes de silicium tel qu'il est possible de voir à la figure 4.6 pour des décarburations complètes et incomplètes. Par ailleurs, les problèmes rencontrés lors de l'évaluation de la teneur en oxygène semble appuyer qu'il s'agit bien d'oxydes de silicium. En effet, l'analyseur LECO emploie le principe de fusion sous azote pour la détection de l'oxygène. L'oxyde de silicium possédant un très haut point de fusion (supérieur à 1650°C), l'appareil éprouvait de la difficulté à faire fondre les oxydes. Il y avait donc dégagement progressif d'oxygène qui était détecté par l'appareil qui ne pouvait mettre fin à l'analyse. Il a donc fallu interrompre les analyses en cours afin d'éviter tout bris de matériel dû au surchauffage de la fournaise.

L'utilisation d'oxydes de fer pour l'ajustement de la teneur en carbone de la poudre de base s'avère donc problématique puisqu'elle implique la formation d'oxydes de silicium qui sont nuisibles aux propriétés mécaniques d'une pièce. D'autres avenues ont été employées afin d'éviter l'usage de poudres ayant été décarburees pour le frittage en phase liquide. Les résultats sont présentés aux deux chapitres suivants.

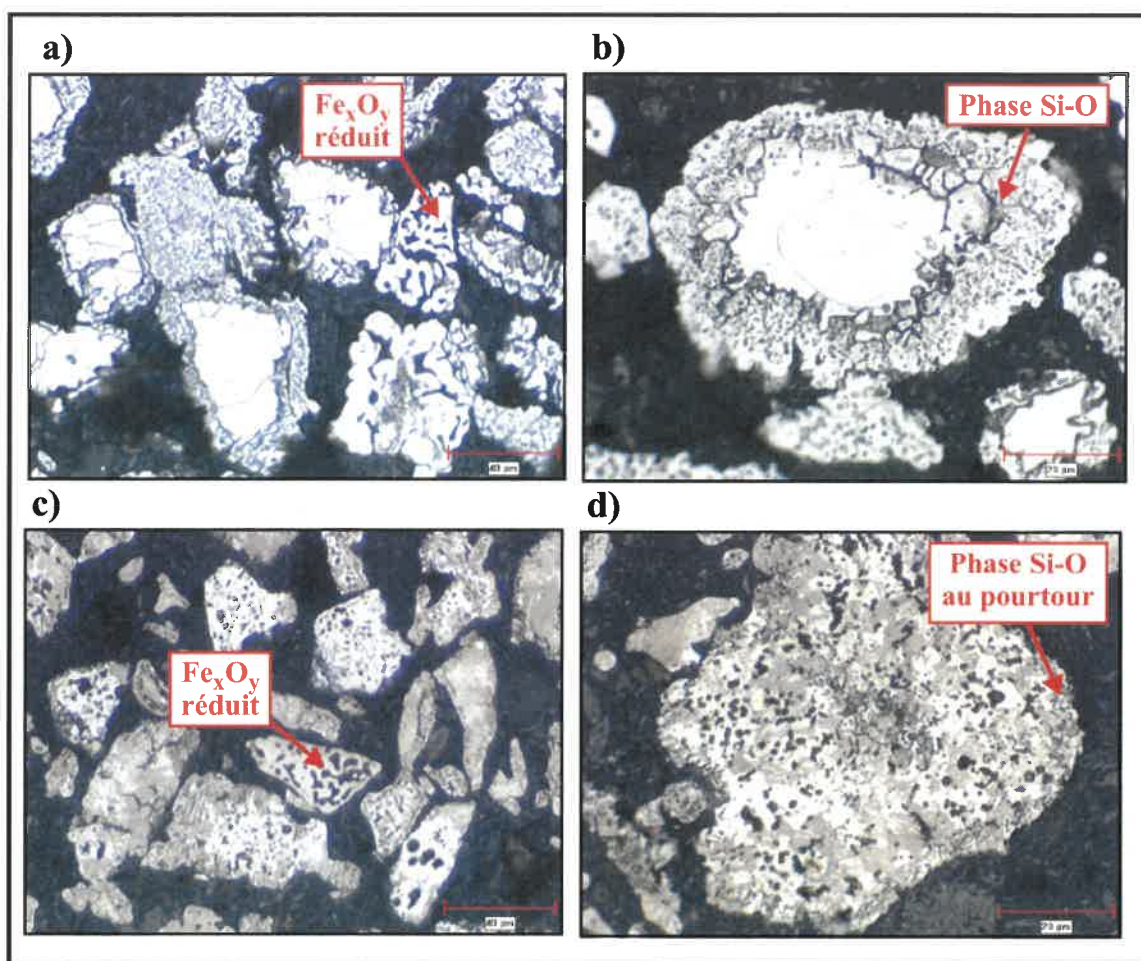


Figure 4.6 : Microstructure typique après décarburation a) b) complète et c) d) incomplète, dans le four de laboratoire de Domfer dans 25%N₂-75%H₂ et 100%H₂

4.5 Conclusion

Des essais de frittage supersolidus ont été effectués sur la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 qui a été décarburee à 2%C à l'aide d'oxyde de fer. Les échantillons ont été pressés à une densité à vert de 6.0 et 6.4 g/cm³ et ont été frittés aux températures de 1160, 1180 et 1200°C afin de voir l'effet de la proportion de phase liquide sur la densification.

Les résultats de densification ont montré que pour un même pourcentage de phase liquide, la densification atteinte était plus grande pour une température plus élevée (6.53 g/cm^3 à 1160°C & 6.70 g/cm^3 à 1180°C pour $V_L = 23.5\text{-}24.3\%$ et $\rho_{\text{vert}} = 6.0 \text{ g/cm}^3$). Cet effet est expliqué par la viscosité du liquide qui diminue lorsque la température devient plus grande. Contrairement à ce qu'il était supposé, les résultats ont également indiqué une diminution de la densification pour une augmentation de la température et donc, de la quantité de liquide anticipée lors du frittage. Une hypothèse expliquant ce phénomène est la décarburation de l'échantillon en cours de frittage qui est d'autant plus importante que la température augmente. En effet, la poudre de base utilisée pour le frittage supersolides contenait une proportion résiduelle d'oxydes de fer non réduits suite au traitement simultané de ferritisation et décarburation. Tel que prédit par le diagramme d'équilibre pour les températures de frittage choisies, une diminution en carbone a pour effet de réduire la quantité de phase liquide et conséquemment, la densification.

La microstructure des échantillons suite aux frittages supersolides révèle la présence d'une phase d'oxyde de silicium aux joints interparticulaires. En effet, le silicium a une grande affinité pour l'oxygène dont la teneur était élevée dans la poudre de base. Cette phase s'avère nuisible à l'atteinte de bonnes propriétés mécaniques. Afin d'en éviter la formation, d'autres essais de décarburation ont été menés notamment sous hydrogène, dans l'espoir d'obtenir une poudre de base contenant une teneur faible en oxygène. Malheureusement, les résultats ont montré qu'il y a eu apparition d'oxydes de silicium cette fois dans les particules de poudres. Par conséquent, l'utilisation d'oxydes de fer pour obtenir une poudre de fonte nodulaire à 2%C ne semble pas appropriée pour le procédé de frittage en phase liquide étant donné que la formation d'oxydes de silicium semble inévitable. Néanmoins, il a tout de même été démontré que l'utilisation d'un profil thermique adéquat permettait l'obtention de nodules de graphite après frittage.

CHAPITRE 5 : FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE ACTIVÉ PAR LE PHOSPHORE

5.1 Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de densification associés au frittage en phase liquide activé par le phosphore de la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 qui a été atomisée chez Domfer. L'élaboration et la caractérisation complète de cette poudre figure à la section 3.2 du chapitre sur l'atomisation et des traitements subséquents. Dans le cas de la poudre XG-61N#3 contenant une teneur en carbone de 3.65%, le frittage supersolidus n'est pas approprié puisqu'une température supérieure à l'eutectique Fe-C (1150°C) engendrerait la formation de liquide dans une proportion près de 70% ce qui provoquerait l'effondrement de la pièce. L'approche ici est plutôt d'utiliser le phosphore à titre de générateur de la phase liquide pour le frittage à haute densité. En effet, l'ajout de phosphore aux mélanges sous forme de ferrophosphore (Fe_3P) est reconnu en métallurgie des poudres pour engendrer une phase liquide lors du frittage favorisant ainsi la densification.

Les mélanges étudiés dans ce chapitre ont été élaborés dans le but d'explorer différents aspects du frittage en phase liquide activé par le phosphore. La poudre XG-61N#3 ayant subi au préalable le traitement de ferritisation (section 3.2) constitue la poudre de base de ces mélanges à laquelle est ajouté 0.8% de lubrifiant nommé Kenolube. Le tableau 5.1 présente d'abord les mélanges expérimentaux pour lesquels la teneur en phosphore varie de 0 à 1%. Ces mélanges ont pour but d'étudier l'influence de la quantité de phosphore sur la densification. L'effet de l'ajout d'une poudre ferritique MP35 provenant de Domfer a également été exploré par les mélanges expérimentaux présentés au tableau 5.2. Ces mélanges dont la teneur constante en phosphore est de 0.2% se distinguent par la proportion de MP35.

Tableau 5.1 : Mélanges expérimentaux présentant différentes teneurs en phosphore

Mélange					Densité à vert (g/cm ³)
#	XG-61N#3 ferritisée	MP35	P	Lubrifiant (Kenolube)	
P00	100%	0%	0%	0.8%	6.0
P02	Bal.	0%	0.2%	0.8%	6.0
P03	Bal.	0%	0.3%	0.8%	6.0
P04	Bal.	0%	0.4%	0.8%	6.0
P05	Bal.	0%	0.5%	0.8%	6.0
P10	Bal.	0%	1.0%	0.8%	6.0

Tableau 5.2 : Mélanges expérimentaux présentant différents pourcentages de MP35

Mélange					Densité à vert (g/cm ³)
#	XG-61N#3 ferritisée	MP35	P	Lubrifiant (Kenolube)	
F0	Bal.	0%	0.2%	0.8%	6.0
F2	Bal.	2%	0.2%	0.8%	6.0
F5	Bal.	5%	0.2%	0.8%	6.0
F10	Bal.	10%	0.2%	0.8%	6.0
F15	Bal.	15%	0.2%	0.8%	6.0
F25	Bal.	25%	0.2%	0.8%	6.0

Les différents mélanges présentés aux tableaux 5.1 et 5.2 ont été frittés aux températures de 1000, 1070, 1100, 1120, 1130, 1140 et 1150°C selon le profil thermique de la figure 2.5 qui est caractérisé par un faible taux dT/dt (3°C/min) avant et après le plateau. Les différents frittages permettent de voir l'effet de la température sur la densification combiné au

pourcentage de phosphore ou de MP35. Les essais effectués dans le four de Polytechnique ont été réalisés sous une atmosphère inerte d'azote (N_2) afin de prévenir l'oxydation des échantillons. Certains mélanges ont également été frittés en industrie dans un four à courroie muni de 5 zones pouvant être contrôlées indépendamment. Les températures des différentes zones ont été fixées de façon à reproduire le profil thermique de la figure 2.5. L'atmosphère utilisée lors des frittages en four industriel était composée de 93% N_2 -7% H_2 .

Afin de se convaincre de la répétitivité des données, le frittage en phase liquide de plusieurs échantillons a été effectué plus d'une fois. Les résultats de densité (en g/cm^3) découlant des essais de frittage sont présentés sous forme d'histogramme et de tableaux. Les histogrammes présentent une moyenne des valeurs de densité dont il est possible d'apprécier l'écart type de plusieurs échantillons par la barrette d'erreur employée. Les tableaux exposent également une moyenne des valeurs de densité obtenues pour chaque frittage ainsi que la densité relative associée. La densité relative est exprimée en % par rapport à la densité théorique maximale. La densité théorique maximale de la poudre XG-61N#3 a été évaluée par un calcul se basant sur la composition et l'analyse microstructurale des échantillons obtenus suite au frittage du mélange sans MP35 (F0 et P02). La microstructure étant constituée de graphite dans une matrice ferritique, il a donc été estimé que tout le carbone de la poudre se retrouve sous forme graphitique. En considérant que la densité du graphite et de la ferrite est respectivement 2.25 et 7.86 g/cm^3 (Davis, 1996), il a été possible d'évaluer la densité théorique maximale de la poudre XG-61N#3. Le tableau 5.3 montre les détails du calcul. La microstructure après frittage des mélanges contenant de la MP35 révèle la présence de particules qui sont majoritairement perlitique, proportionnellement à la quantité de MP35 ajoutée aux mélanges; la microstructure restante étant composée de graphite dans une matrice perlitique. Ainsi, la densité théorique maximale a été évaluée selon une simple règle des proportions appliquée aux pourcentages de la MP35 et la XG-61N#3 contenues dans les différents mélanges. Dans le calcul, il a été estimé que la densité des particules de MP35 après frittage était de 7.78 g/cm^3 ce qui cor-

respond à la densité de la perlite (Davis, 1996). Le tableau 5.4 montre les valeurs des densités théoriques maximales qui ont été calculées pour les différents mélanges. Notons que la présence de ferrophosphore dans les mélanges a été négligée dans l'évaluation de la densité théorique.

Tableau 5.3 : Densité théorique maximale pour la poudre XG-61N#3

Constituant	Poids (g)	Densité des constituants (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)
XG-61N#3 (3.65%C)	= Teneur(%Poids) × 100g	(Davis, 1996)	= $\frac{Poids}{DensitePhase}$	= $\frac{100g}{VolumeTotal}$
Graphite	3.65	2.25	1.622	
Ferrite	96.35	7.86	12.258	
Total	100.00		13.880	7.20

Tableau 5.4 : Densité théorique maximale des mélanges à base de XG-61N#3 contenant différentes proportions de MP35

#	Mélange			Densité théorique maximale (g/cm ³)
	XG-61N#3 ferritisée	MP35	P	
F0	Bal.	0%	0.2%	7.20
F2	Bal.	2%	0.2%	7.22
F5	Bal.	5%	0.2%	7.23
F10	Bal.	10%	0.2%	7.26
F15	Bal.	15%	0.2%	7.29
F25	Bal.	25%	0.2%	7.35

5.2 Densification

5.2.1 Effet du phosphore

En introduction, il a été énoncé que le phosphore engendrait la formation de liquide lors du frittage. Afin de se convaincre de cette affirmation, les mélanges P00 et P02 à base de la poudre ferritisée XG-61N#3 contenant 0 et 0.2% P respectivement ont été frittés aux températures de 1120 et 1140°C. La figure 5.1 présente les résultats de densification découlant de ces frittages. Ainsi, il est possible d'observer que le mélange ne contenant

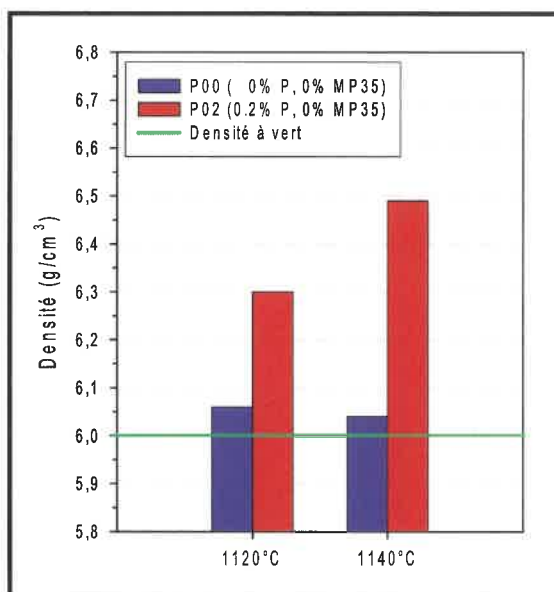


Figure 5.1 : Effet de la présence du phosphore ou non sur la densification pour les frittages effectués aux températures de 1120 et 1140°C

pas de phosphore n'a subi aucune densification notable pour les deux températures de frittage contrairement au mélange phosphoreux. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de départ voulant que le phosphore agisse à titre d'activateur de la phase liquide responsable d'une bonne densification. Selon les principes du frittage en phase liquide élaborés à la section 1.2.1 et 1.2.2 de la revue de la littérature, la présence d'un liquide permet une meilleure densification entre autre par le réarrangement des particules. Le léger gain de densité observé pour le mélange sans phosphore résulte plutôt du frittage en phase

solide. Dès lors, il est possible d'affirmer que la grande densification des mélanges phosphoreux est la conséquence de l'apparition d'une phase liquide provoquée par le phosphore.

Le tableau 5.5 et la figure 5.2 présente l'ensemble des résultats de densification obtenus suite aux frittages des mélanges à base de la poudre XG-61N#3 contenant différentes

Tableau 5.5 : Densification des mélanges contenant différentes teneurs en phosphore obtenue suite aux frittages

T (°C)	P02 (0.2%P)		P03 (0.3%P)		P04 (0.4%P)		P05 (0.5%P)		P10 (1.0%P)	
	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}
1000	5.88	81.6	NR	NR	NR	NR	5.78	80.2	5.80	80.5
1070	5.97	82.9	6.03	83.7	6.07	84.3	6.11	84.8	6.30	87.5
1100	6.17	85.6	6.28	87.2	6.35	88.1	6.28	87.2	X	X
1120	6.25	86.8	6.36	88.3	6.46	89.7	NR	NR	X	X
1130	6.39	88.7	6.42	89.1	X	X	X	X	X	X
1140	6.49	90.1	X	X	NR	NR	NR	NR	NR	NR
1150	6.60	91.6	X	X	NR	NR	NR	NR	NR	NR

ρ = Densité (g/cm^3) et ρ_{rel} = Densité relative (%)

teneurs en phosphore. Il est ainsi possible d'observer à la figure 5.2a que pour un même mélange, une augmentation de la température entraîne un accroissement de la densité finale (Ex. : $6.17 \text{ g}/\text{cm}^3$ à 1100°C , $6.39 \text{ g}/\text{cm}^3$ à 1130°C & $6.60 \text{ g}/\text{cm}^3$ à 1150°C pour le mélange P02). Notons que la figure 5.1 permettait déjà de faire cette constatation pour le mélange avec phosphore. Tel que mentionné à la section 1.2.3.2 de la revue de la littérature, le procédé de frittage en phase liquide possède une forte sensibilité à la température puisqu'une élévation de celle-ci a pour effet de favoriser les conditions de mouillage,

d'augmenter les coefficients de diffusion et la proportion de phase liquide. Par conséquent, l'augmentation de la densité avec la température serait causée par un volume de fraction liquide plus grand qui évolue lui aussi selon la température.

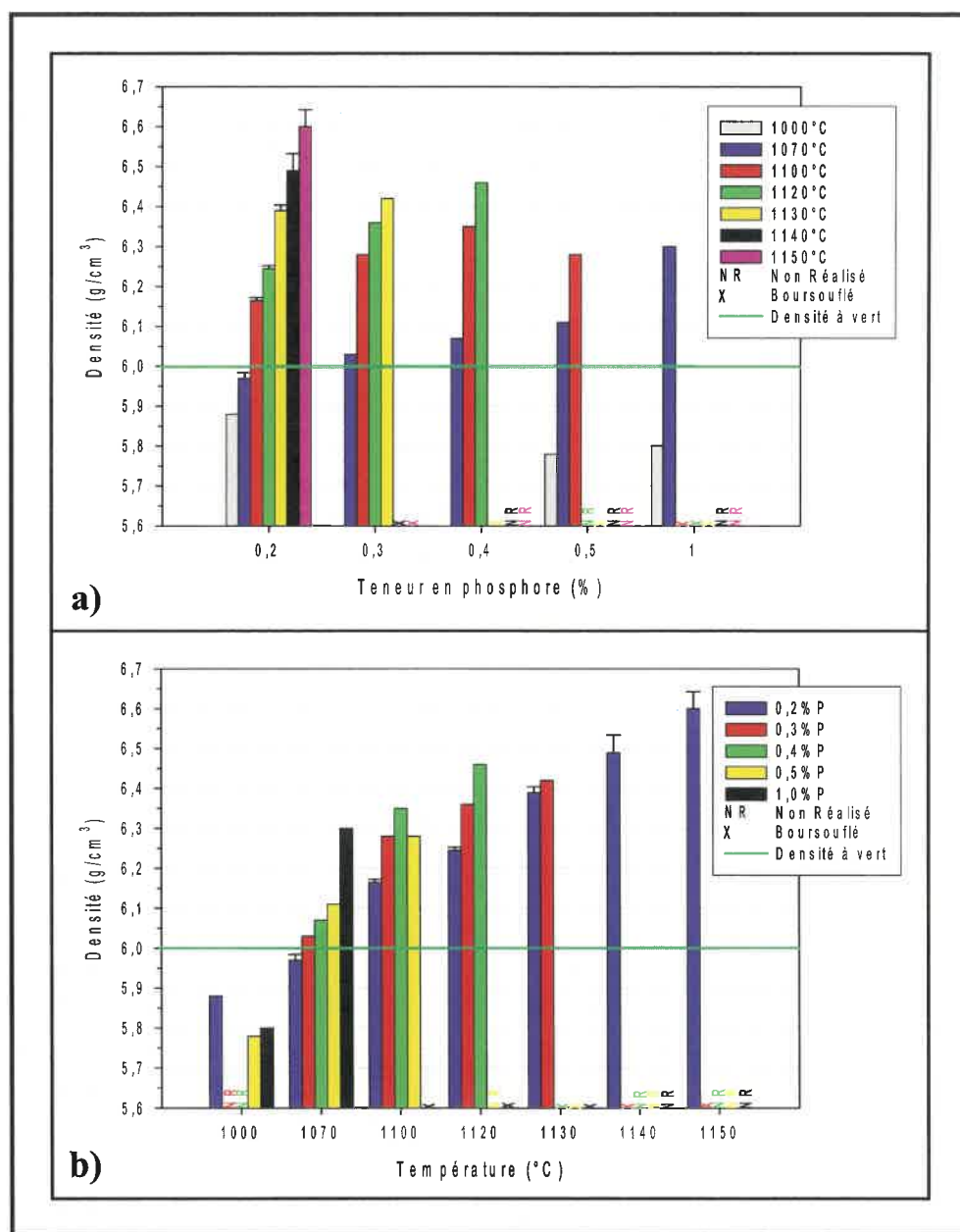


Figure 5.2 : Effet du phosphore sur la densification selon la température

Par ailleurs, la figure 5.2b met en évidence qu'une augmentation de la teneur en phosphore entraîne une meilleure densification pour les frittages effectués aux températures supérieures ou égale à 1070°C (Ex. : 6.25 g/cm³ pour 0.2%P & 6.46 g/cm³ pour 0.4%P à 1120°C). Les échantillons frittés à une température de 1000°C n'ont toutefois subi aucune densification notable montrant plutôt une légère expansion. Il semble donc avoir absence de la phase liquide responsable de la densification à cette température. Ceci suggère alors que l'apparition du liquide s'effectue entre 1000°C et 1070°C. En se référant au tableau 1.2 de la section 1.2.5.2 qui expose toutes les réactions impliquant une phase liquide pour le système Fe-C-P, il devient facile de faire l'association entre la formation du liquide et l'eutectique binaire à 1050°C pour lequel il y a réaction entre la ferrite et le Fe₃P. Cela viendrait également en accord avec la microstructure de fonte nodulaire à matrice ferritique de la poudre de base utilisée pour les mélanges. L'eutectique ternaire et binaire aux températures respectives de 953 et 967°C impliquent la cémentite (Fe₃C), phase qui n'est pas supposée être présente dans les poudres utilisées. La réaction péritectique à 1005°C entre le Fe₃P et l'austénite pourrait participer à la création du liquide mais les résultats découlant des essais au dilatomètre ont montré que la densification est principalement produite suite au passage de l'eutectique binaire à 1050°C (voir section 5.3). La réaction eutectique étant désormais associée à la formation du liquide, il est maintenant possible d'expliquer les résultats de densification. Pour une température de frittage supérieure à 1050°C, les mélanges entre dans le domaine biphasé liquide/solide pour lequel la proportion de phase liquide est dictée par la règle des bras de levier. À température fixe, une augmentation de la teneur en phosphore entraîne l'augmentation de la proportion de phase liquide et par conséquent, les densités atteintes lors du frittage sont supérieures. Pour un même mélange, une élévation de la température a le même effet que la composition sur la quantité de liquide générée et la densification, ce qui confirme les observations mentionnées plus haut. La figure 1.13 de la section 1.2.4 schématise la proportion de phase liquide selon un changement de composition ou de température. La longueur des segments de couleur est représentative de la proportion de phase liquide. La nature transitoire de la

phase liquide produite pour des teneurs faibles en phosphore rend malheureusement impossible la détermination du volume de fraction liquide (voir section 1.2.5.1).

Un autre aspect à traiter est le phénomène de boursoufflement s'étant produit pour certains échantillons. Il est possible de remarquer à la figure 5.2 que le boursoufflement survient pour les échantillons contenant une plus grande teneur en phosphore ou ayant été frittés à une température plus élevée. Conséquemment, ces échantillons sont susceptibles d'avoir une trop grande proportion de phase liquide lors du frittage. La figure 5.3 montre un exemple de l'évolution du boursoufflement indiquant clairement qu'une teneur en phosphore plus élevée engendre plus de liquide. En effet, l'aspect fondu de l'échantillon contenant 1%P indique que la proportion de phase liquide lors du frittage était suffisamment grande pour engendrer l'affaissement de la pièce. Notons que l'évolution du boursoufflement en termes d'aspect macroscopique pour une augmentation de la température est semblable à la figure 5.3.

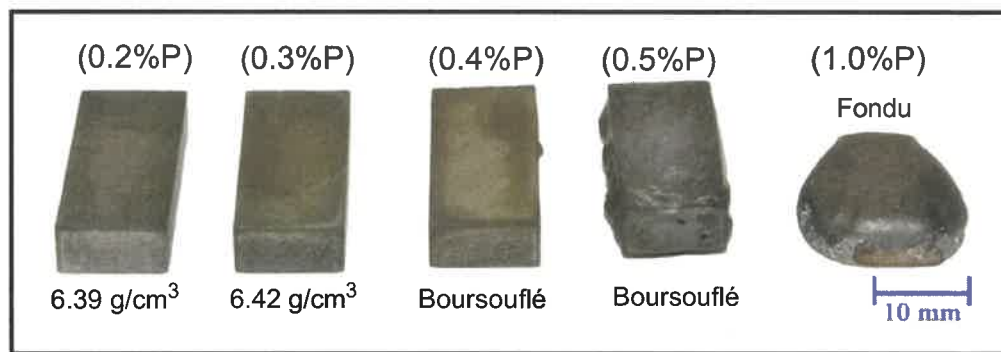


Figure 5.3 : Macrographie de l'évolution du boursoufflement pour les mélanges contenant différentes teneurs en phosphore frittés à 1130°C (Baïlon-Poujol, 2007)

Le phénomène de boursoufflement serait causé par la présence d'une trop grande proportion de phase liquide conjointement à la difficulté d'éliminer les gaz à l'intérieur des pores lors de la densification. La grande quantité de liquide généré lors du frittage a tendance à se répartir uniformément à travers le réseau de pores interconnectés mouillant ainsi les particules. Le mouillage induit les forces capillaires qui régissent la densification. Le

retrait découlant des forces de capillarité contraint les gaz internes à sortir de l'échantillon. Une densification qui se fait plus rapidement que l'évacuation des gaz provoque l'emprisonnement des gaz à l'intérieur des pores. En effet, le liquide occupant l'espace interparticulaire bloque les chemins d'évacuation. La densification se poursuivant, il se crée alors dans les pores une pression interne de plus en plus forte qui s'oppose au retrait imposé. La figure 5.4 présente un schéma témoignant des forces résultantes lors de la densification. Un équilibre des forces entre la pression interne et le retrait se traduit par une densification moins importante ou un gonflement tout en conservant l'intégrité géométrique des pièces. Cependant, une pression interne trop élevée tend à pousser le liquide vers l'extérieur provoquant ainsi les boursouffures. Une proportion de phase liquide trop grande réduit considérablement la résistance mécanique de l'échantillon ce qui peut engendrer l'affaissement de la pièce. Selon German (1996), la perte de l'intégrité géométrique survient pour une proportion de liquide excédant 40%.

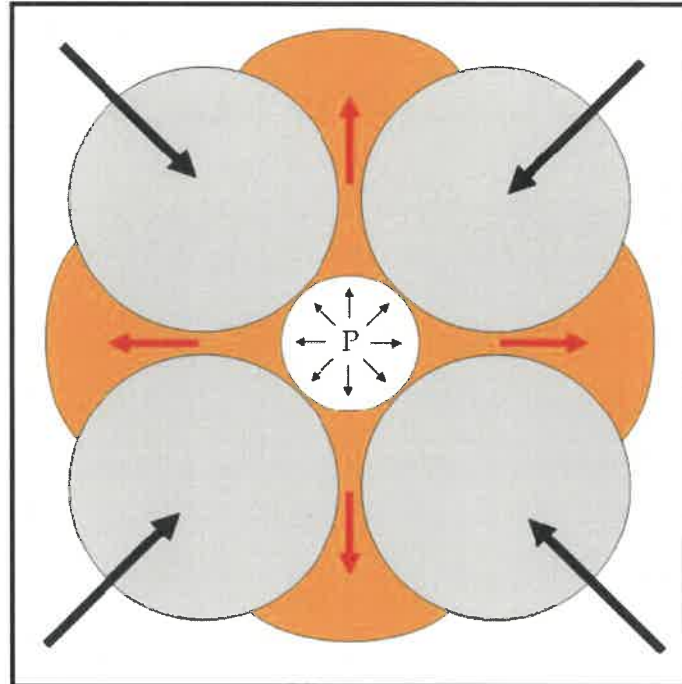


Figure 5.4 : Représentation schématique des forces agissant lors de la densification (Baïlon-Poujol, 2007)

De façon générale, les résultats de densité après frittage ne sont pas entièrement satisfaisants dans l'atteinte de notre objectif de pleine densification. En effet, le tableau 5.5 montre que les meilleurs résultats de densification correspondent à des densités relatives autour de 90% (Ex. : $6.49 \text{ g/cm}^3 = 90.1\%$ à 1140°C & $6.60 \text{ g/cm}^3 = 91.6\%$ à 1150°C pour le mélange P02).

5.2.2 Effet de l'ajout de MP35

À prime abord, la poudre ferritique MP35 de Domfer a été ajoutée aux mélanges afin de faciliter la compaction des échantillons. En effet, tel que vu à la section 3.4, la compressibilité de poudres de fonte nodulaire à matrice ferritique telle la XG-61N#3 qui contient 3.65%C et 2.23%Si est suffisante pour l'obtention d'échantillons mais toutefois limitée. Ainsi, il s'est avéré que suite aux essais de frittage, cette poudre ferritique démontre une influence sur la densification. Le tableau 5.6 et la figure 5.5 présente l'ensemble des résultats de densification obtenus suite aux frittages des mélanges à base de la poudre XG-61N#3 contenant différentes teneurs en MP35 (%P est fixe à 0.2%).

Tableau 5.6 : Densification des mélanges contenant différents pourcentage de MP35 obtenue suite aux frittages

T (°C)	F0 (0%MP35)		F2 (2%MP35)		F5 (5%MP35)		F10 (10%MP35)		F15 (15%MP35)		F25 (25%MP35)	
	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}
1070	5.96	82.7	NR	NR	5.98	82.7	5.98	82.3	NR	NR	NR	NR
1100	6.16	85.5	6.13	84.9	6.13	84.8	6.14	84.6	NR	NR	NR	NR
1120	6.25	86.7	6.33	87.6	6.42	88.8	6.55	90.2	6.65	91.2	6.72	91.4
1130	6.39	88.7	6.51	90.2	6.59	91.1	6.66	91.7	6.68	91.6	X	X
1140	6.49	90.1	6.49	89.9	6.57	90.9	6.71	92.4	X	X	X	X
1150	6.60	91.6	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

ρ = Densité (g/cm^3) et ρ_{rel} = Densité relative (%)

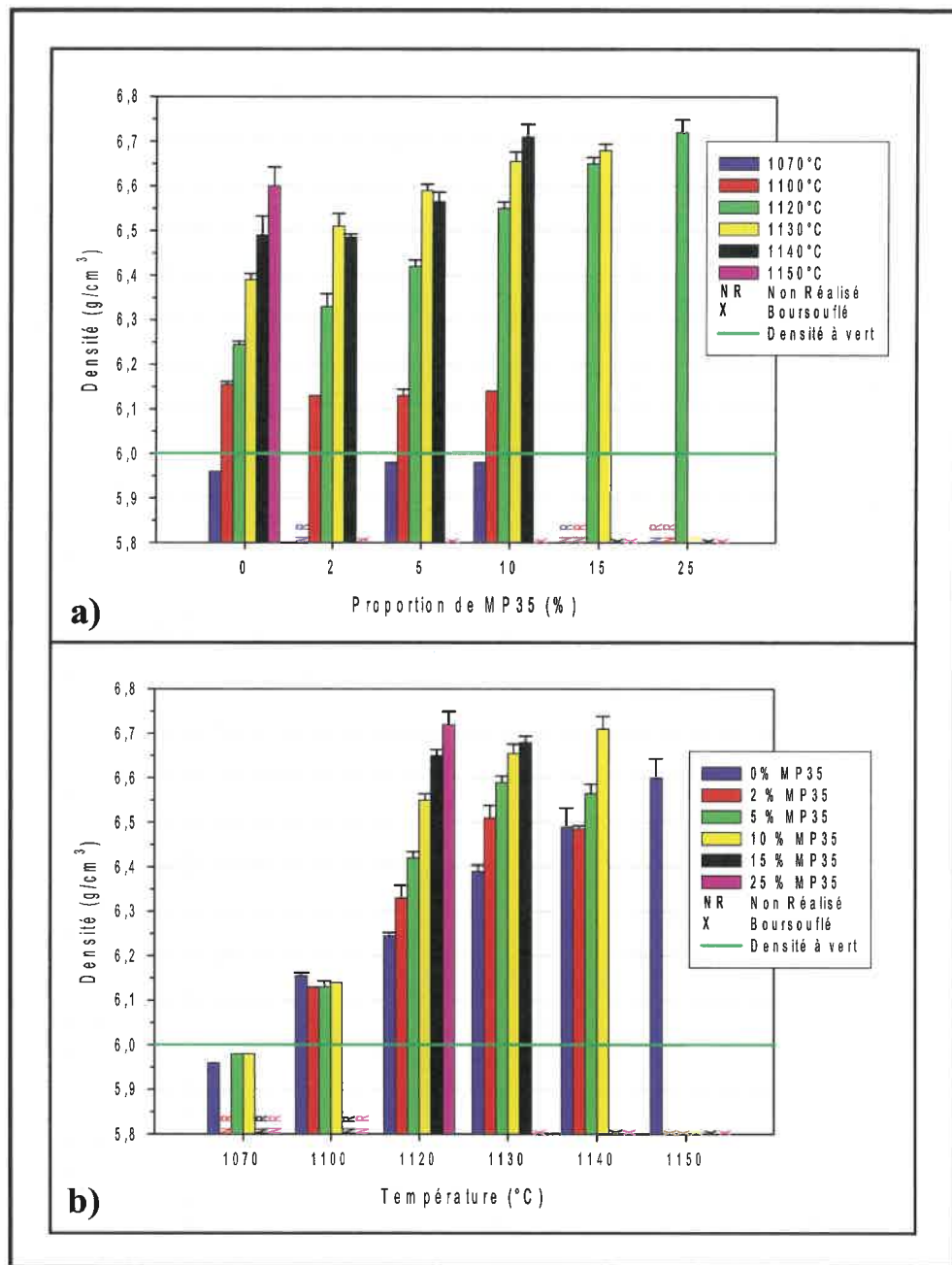


Figure 5.5 : Effet de l'ajout de MP35 sur la densification selon la température

En premier lieu, il est possible de constater à la figure 5.5a que pour un même mélange, une élévation de la température entraîne un accroissement de la densification (Ex. : 6.55 g/cm³ à 1120°C & 6.71 g/cm³ à 1140°C pour le mélange F10). À la section précédente, il a

été vu que la phase liquide produite lors du frittage est le résultat de la réaction eutectique à 1050°C entre la ferrite et le Fe₃P contenu dans les mélanges. Par conséquent, une température plus élevée a pour effet d'augmenter la proportion de phase liquide des mélanges contenant tous ici 0.2%P ce qui se traduit par une meilleure densification.

Par ailleurs, la figure 5.5b met en évidence qu'une augmentation de la proportion de MP35 entraîne de meilleures densités finales pour les frittages effectués à partir de 1120°C. Cet effet est toutefois moins significatif pour les échantillons frittés aux températures de 1070°C et 1100°C. Le gain de densité des échantillons frittés à 1070°C n'est aucunement significatif tandis que celui à 1100°C semble refléter le début de densification. La phase liquide est théoriquement supposée faire son apparition à l'eutectique suite à la réaction entre la ferrite et le Fe₃P pour une température de 1050°C. Toutefois, les poudres utilisées impliquent également le carbone et le silicium qui sont susceptibles d'influencer le système Fe-P modifiant ainsi la température effective de l'eutectique. Ceci expliquerait pourquoi aucune densification notable n'est observée à 1070°C contrairement à 1100°C. Ces résultats sont également en accord avec l'essai de dilatométrie qui montre que la densification devient significative à partir d'une température de 1100°C (voir section 5.3). Aussi, il est à remarquer que la comparaison des tableaux 5.5 et 5.6 pour les frittages à 1070°C et 1100°C du mélange contenant 0.2%P et 0%MP35 (P02 = F0) concordent en terme de densité (5.97 et 5.96 g/cm³ à 1070°C & 6.17 et 6.16 g/cm³ pour 1100°C respectivement pour les mélanges P02 et F0).

L'augmentation de la densification selon le pourcentage de MP35 incite à penser qu'une proportion plus élevée en MP35 génèrerait une plus grande quantité de phase liquide. Une hypothèse proposée pour expliquer ces résultats est que la ferrite provenant de la MP35 a une meilleure réactivité avec le Fe₃P que la ferrite de la matrice de la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3. En effet, la ferrite de la MP35 ne contient aucun élément en solution solide contrairement à celle de la XG-61N#3 qui contient du silicium dont la teneur globale est de 2.23%. Par conséquent, une ferrite contenant peu d'éléments en solution solide

avantagerait la formation du liquide et par conséquent, la densification. L'état de l'oxydation de surface des poudres pourrait également être à l'origine de la différence de réactivité. Lors de son élaboration, la poudre MP35 subit en dernière étape un broyage, dans un broyeur à boulet industriel, assurant ainsi l'élimination de la couche d'oxyde en surface des particules de poudres. Le même broyeur a été utilisé pour le broyage de la poudre XG-61N#3. Toutefois, son utilisation nécessitait le traitement subséquent de ferritisation tel que décrit à la section 2.1.2 des procédures expérimentales. Suite à ce traitement, le gâteau obtenu est broyé dans un broyeur à disque de marque BICO. Ce type de broyage sépare les particules préfrittées mais n'est peut-être pas suffisant pour éliminer la couche d'oxyde pouvant s'être formée au cours du traitement de ferritisation. Il est toutefois à noter qu'aucune couche d'oxyde n'a été détectée suite à la caractérisation de la poudre ferritisée XG-61N#3. Ainsi, les hypothèses relatives à la nature de la ferrite ou la présence d'une couche d'oxyde sur les particules de poudre pourrait expliquer la différence de réactivité des poudres MP35 et XG-61N#3 avec le Fe_3P .

Néanmoins, il devient évident que la quantité de phase liquide est plus grande pour une augmentation de la proportion de MP35 par l'observation des échantillons qui ont boursoufflé pour les frittages effectués à 1130, 1140 et 1150°C (figure 5.5b). En effet, l'observation macroscopique de ces échantillons révèle une évolution du boursoufflement, du même type que celle présentée à la figure 5.3, ce qui témoigne de l'augmentation de la phase liquide avec la proportion de MP35. À titre d'exemple, l'échantillon contenant 2%MP35 présente seulement une petite boursoufflure tandis que celui ayant 25%MP35 est complètement fondu. Notons que le boursoufflement des échantillons frittés à 1150°C était prévisible puisque cette température correspond à la température eutectique pour laquelle une grande proportion de phase liquide (environ 70%) est produite pour une poudre ayant 3.65%C.

Aussi, il est à remarquer que l'augmentation de la densification selon la proportion de MP35 est significative en terme de densité après frittage (Ex. : 6.25 g/cm³ pour 0% MP35,

6.42 g/cm³ pour 5% MP35 & 6.72 g/cm³ pour 25% MP35 à 1120°C) malgré qu'elle semble moins importante en terme de densité relative (Ex. : 86.7% pour 0% MP35, 88.8% pour 5% MP35 & 91.4% pour 25% MP35 à 1120°C). Ceci s'explique facilement par le fait que la densité théorique augmente avec la proportion de MP35 tel que vu en introduction. Conséquemment, le gain de densité obtenu pour un plus grand pourcentage de MP35 devient moins important par rapport à la densité théorique qu'il faut obtenir.

5.2.3 Comparaison avec les résultats en industrie

Le tableau 5.7 et la figure 5.6 comparent les résultats de densification des mélanges à 0.2%P contenant différentes proportions en MP35 obtenus suite aux frittages effectués à 1140°C dans le four de Polytechnique et de notre partenaire industriel selon un profil thermique comparable. Les résultats obtenus suite au frittage en industrie permettent de tirer

Tableau 5.7 : Densification des mélanges contenant différents pourcentages de MP35 obtenue suite aux frittages effectués à la Polytechnique et en industrie

T (°C)	Mélange à base de XG-61N#3 ferritisée			Polytechnique		Industriel		Dilatomètre	
	#	MP35	P	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}	ρ	ρ_{rel}
1140	F0	0%	0.2%	6.49	90.1	6.34	88.1	6.41	89.0
	F2	2%	0.2%	6.47	89.9	6.33	87.6	NR	NR
	F5	5%	0.2%	6.57	90.9	6.40	88.5	6.50	89.9
	F10	10%	0.2%	6.71	92.4	6.45	88.8	NR	NR
	F15	15%	0.2%	X	X	6.57	90.1	NR	NR
	F25	25%	0.2%	X	X	NR	NR	NR	NR

ρ = Densité (g/cm³) et ρ_{rel} = Densité relative (%)
X = Boursoufflement; NR = Non Réalisé

les mêmes constatations que ceux effectués à la Polytechnique. En effet, les densités après frittage montrent qu'une augmentation du pourcentage de MP35 engendre une meilleure

densification. Toutefois, il est possible de voir que les densités découlant du frittage en industrie sont inférieures à celles obtenues à Polytechnique. Ceci suggère que la température de frittage réelle était inférieure à 1140°C favorisant alors une densification moins élevée. Tel que discuté à la section 6.2.2, le frittage à plus haute température (1180 et 1200°C) d'un autre type d'échantillons a montré que les densités obtenues à Polytechnique et en industrie sont comparables à l'exception du frittage réalisé à 1160°C pour lequel les densités résultantes étaient largement inférieures. Il a donc été déduit que pour de plus basses températures, le four industriel présentait une calibration erronée. Ceci est appuyé par le fait que ce four est généralement employé à des températures supérieures à 1180°C. Par ailleurs, les résultats obtenus suite aux essais de dilatométrie viennent appuyer cette hypothèse puisque les valeurs de densités sont comparables à celles obtenues à la Polytechnique.

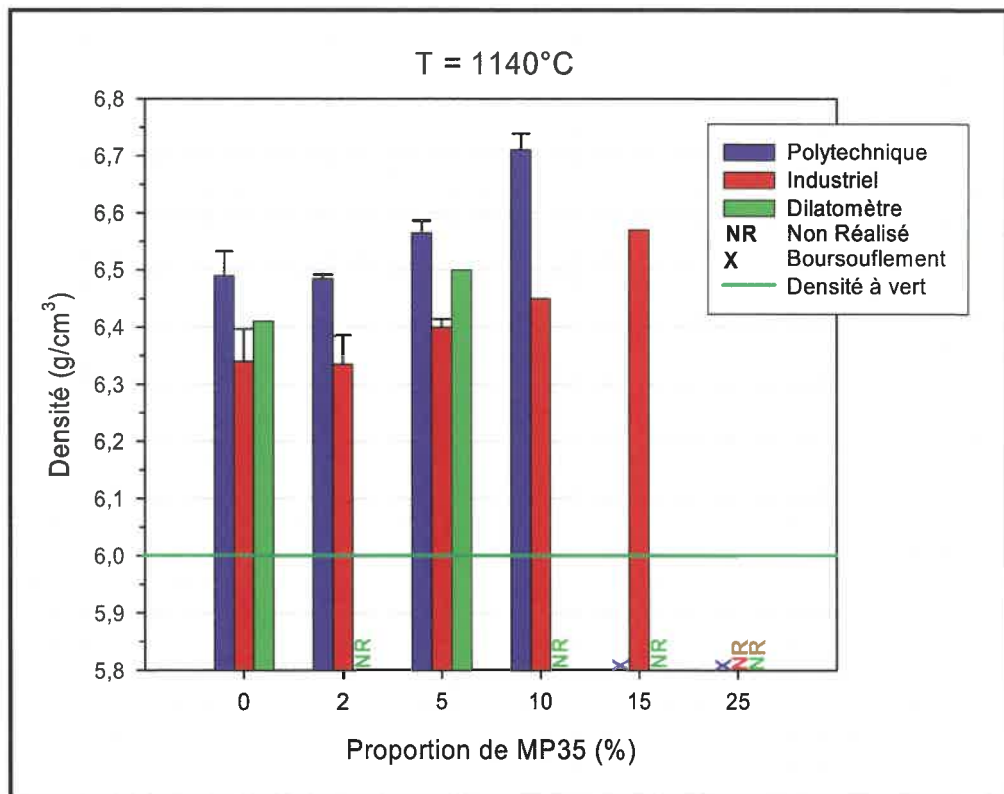


Figure 5.6 : Comparaison des densifications obtenues pour les frittages effectués à Polytechnique et en industrie à une température de 1140°C

5.3 Dilatométrie

Des essais de dilatométrie ont été effectués à une température de 1140°C sur les mélanges F0 et F5 à 0.2%P contenant respectivement 0 et 5% de poudre MP35. Le montage ne permettant pas l'utilisation d'une atmosphère d'azote, les expériences ont donc été menées sous vide (6×10^{-2} Mbar = 4.5×10^{-2} torr). La variation dimensionnelle des échantillons a été mesurée en fonction de la température ce qui a permis la caractérisation des transitions de phase au cours du frittage. Le profil thermique utilisé est similaire à celui de la figure 2.5 des procédures expérimentales afin de se rapprocher des conditions réelles de frittage.

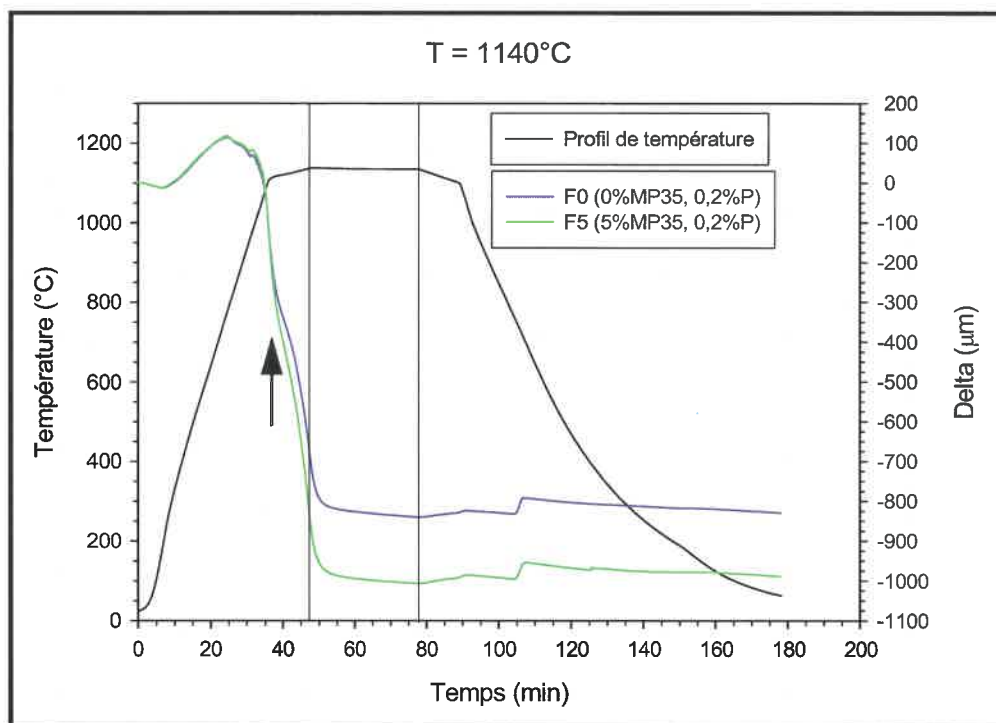


Figure 5.7 : Courbe dilatométrique - Variation de la température et de la longueur des échantillons F0 et F5 en fonction du temps pour T=1140°C

Les figures 5.7 et 5.8 montrent les courbes dilatométriques obtenues suite au frittage des mélanges F0 et F5 à une température de 1140°C. Ces courbes exposent la variation de la longueur d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. La variable delta indique la variation de longueur par rapport à la longueur initiale de l'échantillon. Un delta

négatif exprime alors un retrait des dimensions de l'échantillon tandis qu'un delta positif est caractéristique d'une croissance. La figure 5.8 montre bien l'évolution des phénomè-

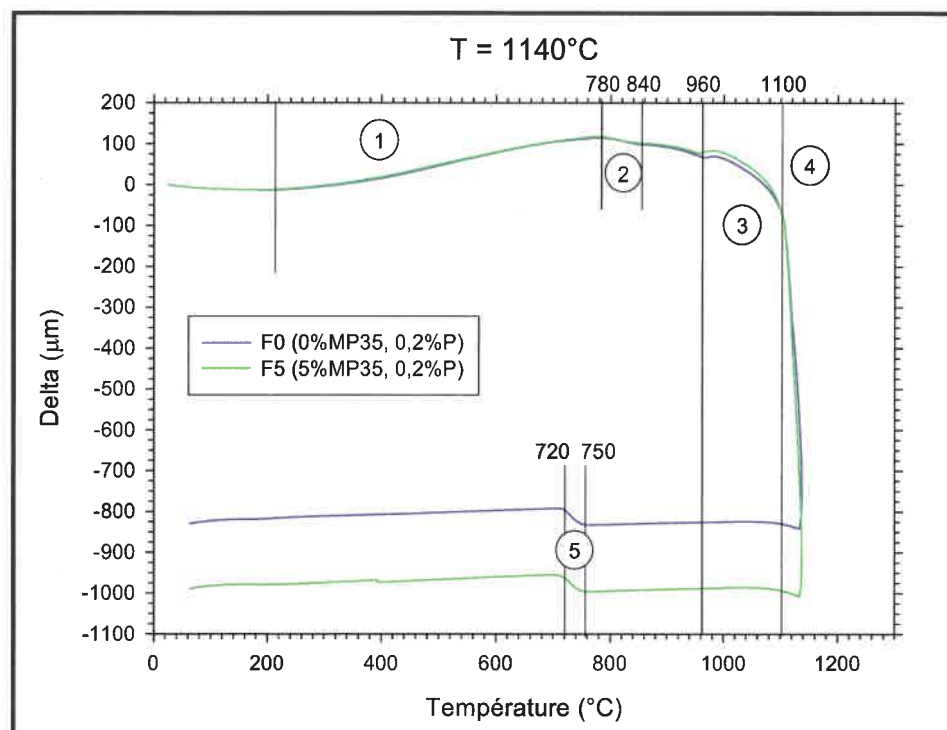


Figure 5.8 : Courbe dilatométrique - Variation de la longueur des échantillons F0 et F5 en fonction de la température pour T=1140°C

nes intervenant lors du frittage. En premier lieu, il est possible d'observer que la montée en température (zone 1) fait subir à l'échantillon une légère expansion attribuable à la dilatation thermique. Entre 780 et 840°C, la déflexion de la courbe (zone 2) indique la présence d'une transformation de phase. Selon les diagrammes d'équilibre du système Fe-C-Si, ces températures correspondent au changement de la ferrite en austénite. À 960°C, il semble se produire une transformation qui entraîne une légère densification (zone 3). Selon le tableau 1.2 de la littérature qui montre toutes les réactions impliquant une phase liquide du système Fe-C-P, cette température pourrait correspondre soit à l'eutectique ternaire $\text{Fe}_3\text{P}-\text{Fe}_3\text{C}-\gamma$ à 953°C, soit à l'eutectique binaire $\text{Fe}_3\text{P}-\text{Fe}_3\text{C}$ à 967°C. Ces deux réactions impliquent toutefois la cémentite (Fe_3C), carbure qui n'est pas supposé être présent

dans la poudre de fonte nodulaire utilisée. Si elle existe, cette réaction engendre cependant que peu de densification ramenant l'échantillon à ses dimensions originales. En effet, il est clair que la densification majeure se produit à partir de 1100°C d'où il est possible d'observer un important retrait qui se manifeste (zone 4). Cette densification est sans aucun doute associée à l'apparition massive de la phase liquide. L'eutectique Fe-Fe₃P à 1050°C serait majoritairement responsable de la formation abondante du liquide qui engendre une densification significative par réarrangement des particules. Tel que mentionné plus haut, les poudres à matrice ferritique utilisées pour le frittage impliquent également le carbone et le silicium qui sont susceptibles d'influencer le système Fe-P modifiant ainsi la température effective de l'eutectique. Ceci expliquerait pourquoi la formation du liquide s'effectuerait à une température plus élevée que 1050°C prévue par le diagramme d'équilibre Fe-Fe₃P. Le changement de pente identifié par une flèche à la figure 5.7 montre que la densification suit le profil de température. Ainsi, l'augmentation en température a pour effet de générer toujours plus de liquide selon l'eutectique Fe-Fe₃P. Lorsque le plateau est atteint à 1140°C, il est possible de voir à la figure 5.7 que la densification s'arrête soudainement ce qui suggère que la phase liquide est bel et bien transitoire. En effet, il a été vu à la section 1.2.5.1 que la phase liquide produite est de nature transitoire pour des teneurs en phosphore inférieure à 2.8%. À 1050°C, la réaction entre la ferrite et le Fe₃P a pour effet de produire localement une quantité de liquide qui disparaît cependant par diffusion du phosphore dans la matrice solide. Mais, l'augmentation de la température selon le profil thermique a eu pour effet de générer continuellement une phase liquide jusqu'à l'atteinte du plateau où le dernier liquide a lui aussi été absorbé rapidement par la matrice solide. La nature transitoire de la phase liquide ne permet donc pas assez de temps pour permettre de grande densification ce qui expliquerait les résultats insatisfaisants présentés aux sections 5.2.1 et 5.2.2. Au cours du refroidissement, la densification se poursuit légèrement par frittage en phase solide. Une fois de plus, la déflexion de la courbe entre 720 et 750°C est indicatrice de la transformation de l'austénite en ferrite et en perlite (zone 5). Par ailleurs, notons que l'échantillon comportant une 5%MP35 a subi une plus grande densification ce qui est en accord avec ce qui a été observé au préalable.

5.4 Caractérisation microstructurale

L'analyse métallographique de l'ensemble des échantillons découlant des frittages activés par le phosphore qui ont été effectués à Polytechnique, en milieu industriel ainsi qu'en dilatométrie, révèle une microstructure identique pour les mêmes mélanges. Notons que cette microstructure demeure également la même pour toutes les températures de frittage employées et peu importe la teneur en phosphore des mélanges. À titre d'exemple, la figure 5.9 présente les mélanges à 0.2%P contenant 0% et 5% MP35 qui ont été frittés à une température de 1140°C.

Il est ainsi possible d'observer à la figure 5.9a que la microstructure du mélange sans MP35 est composée de graphite dans une matrice ferritique. La microdureté indique une valeur moyenne de 212 HV ce qui est caractéristique d'une ferrite contenant du silicium en élément d'addition (voir figure 1.40). La matrice étant constituée entièrement de ferrite, il est possible de déduire que la vitesse de refroidissement du profil utilisé était suffisamment lente. En effet, tel que vu à la section 1.3.2.2, la ferrite est favorisée par un refroidissement lent ce qui accorde le temps au carbone de diffuser et de précipiter sous l'action du silicium en graphite. En comparaison au graphite nodulaire de la poudre de base XG-61N#3 (voir section 3.2.2.2), le graphite observé semble arborer une forme dégénérée. Une explication de cette dégénérescence serait une teneur insuffisante en magnésium après frittage. En effet, l'apparition du liquide suite à la réaction entre la ferrite et le Fe_3P provoquerait l'évanouissement du magnésium diminuant ainsi la teneur résiduelle. Il a été vu à la section 1.3.1.1 qu'une teneur résiduelle en magnésium comprise entre 0.03 et 0.06% est nécessaire à une bonne sphéricité des nodules de graphite. Autrement, une teneur inférieure a pour effet d'engendrer une forme dégénérée tel le graphite vermiculaire. Une autre approche serait de penser que la présence de phosphore pourrait altérer la forme des nodules résultante lors du frittage. Toutefois, la littérature mentionne seulement que le phosphore est un élément nuisible pour la ténacité et les propriétés dynamiques de la fonte à graphite sphéroïdale et n'indique rien quant à son effet sur la forme des nodules.

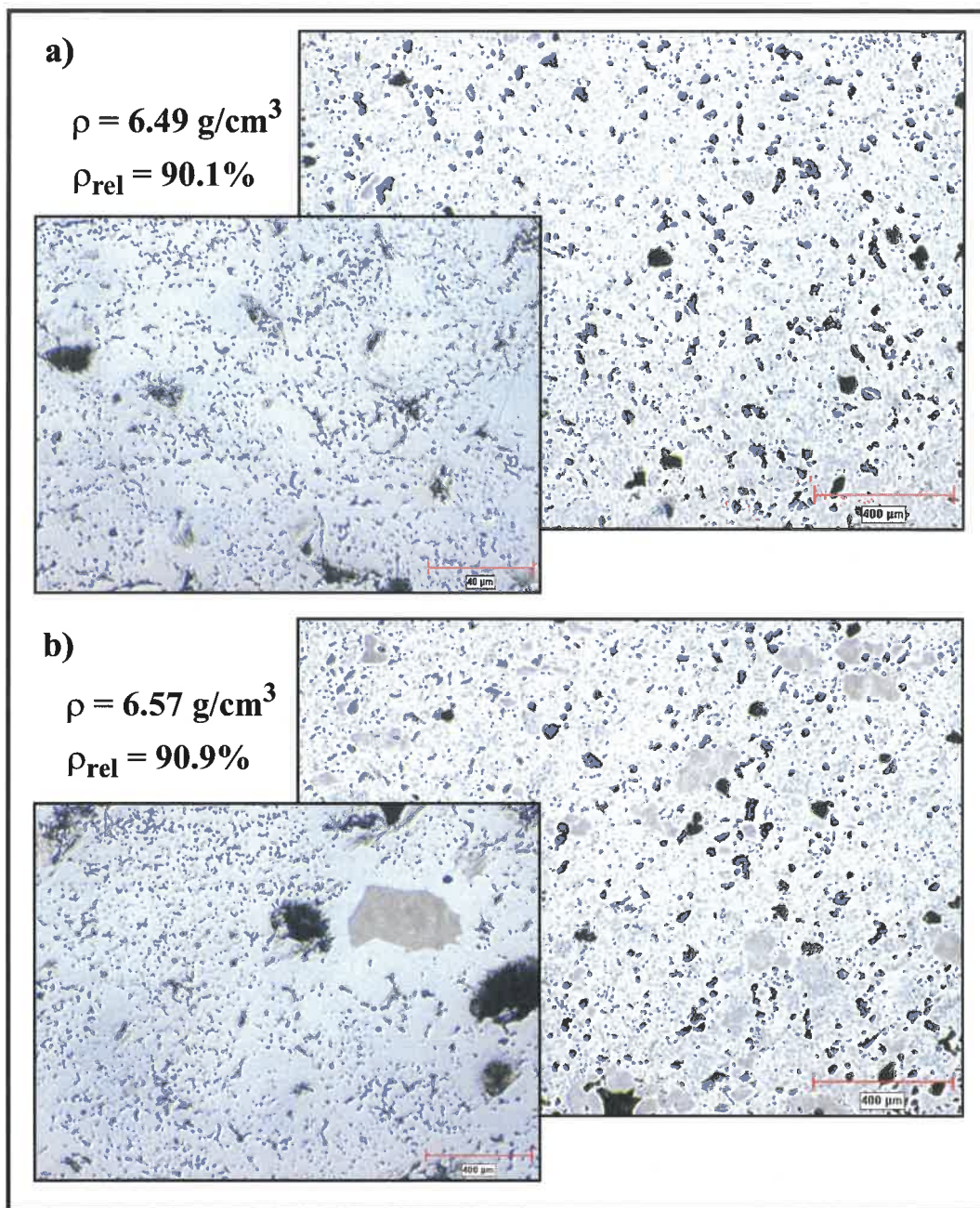


Figure 5.9 : Microstructure des mélanges à 0.2%P contenant a) 0% MP35 et b) 5% MP35, frittés à une température de 1140°C

La figure 5.9b présente le mélange comportant 5% MP35 dont la microstructure est principalement composée de graphite dans une matrice ferritique telle que précédemment décrite. La microstructure révèle toutefois la présence de particules ayant une zone perliti-

que en leur centre. La proportion de ce type de particule concorde avec celle de la MP35 ajoutée aux mélanges ce qui est vrai pour tous les mélanges étudiés. Au cours du frittage, la montée en température a pour effet de dissoudre partiellement les nodules de graphite amenant ainsi une redistribution du carbone dans la matrice par diffusion à l'état solide. Du carbone se retrouve alors dans les particules de MP35 qui, à prime abord, n'en contenait que très peu. Lors du refroidissement, la graphitisation du carbone n'est pas possible puisque les particules de MP35 ne contiennent pas de silicium. Il y a donc formation de perlite.

5.5 Conclusion

Des essais de frittage activé par le phosphore ont été effectués sur des mélanges à base de la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 contenant 3.65%C. Le frittage de ces mélanges a permis d'explorer l'effet de différents pourcentages en phosphore et en MP35 sur la densification à des températures de 1000, 1070, 1100, 1120, 1130, 1140 et 1150°C. Les échantillons présentaient tous une densité à vert de 6.0 g/cm³.

Les résultats ont permis d'identifier que la réaction eutectique entre la ferrite et le Fe₃P à une température de 1050°C était la principale source de formation du liquide qui engendre la densification. Par conséquent, une élévation de la température de frittage engendre une proportion de phase liquide plus grande ce qui explique l'augmentation de la densification observé (Ex. : 6.17 g/cm³ à 1100°C, 6.39 g/cm³ à 1130°C & 6.60 g/cm³ à 1150°C pour le mélange à 0.2%P sans MP35). La formation du liquide par l'eutectique Fe-Fe₃P explique également qu'une augmentation de la quantité de ferrophosphore entraîne une meilleure densification (Ex. : 6.25 g/cm³ pour 0.2%P & 6.46 g/cm³ pour 0.4%P à 1120°C). En effet, la teneur en phosphore influence la proportion de liquide créée ce qui se traduit également sur la densification. Les résultats ont également montré qu'une proportion plus élevée de poudre MP35 en tant qu'additif engendre une augmentation de la densification (Ex. : 6.25 g/cm³ pour 0%MP35, 6.42 g/cm³ pour 5%MP35 & 6.65 g/cm³ pour 15%MP35 à

1120°C). La ferrite sans élément d'addition de la MP35 semble mieux réagir avec le Fe_3P que la ferrite de la matrice de la fonte nodulaire. Le frittage de certains mélanges a également mené au boursoufflement des échantillons. Les résultats ont montré que les boursoufflements sont provoqués par l'emprisonnement des gaz internes dû à la présence d'une trop grande proportion de phase liquide qui bloque les chemins d'évacuation (réseau de pores interconnectés). Les densités les plus élevées obtenues par frittage activé par le phosphore sont d'environ $6.4\text{-}6.6 \text{ g/cm}^3$ ce qui correspond à une densité relative d'environ 90%. Ces résultats sont insatisfaisants dans l'atteinte de notre objectif de pleine densification.

Des essais au dilatomètre ont permis de mettre en évidence l'apparition de la phase liquide. Ainsi, il a été montré que la densification provient principalement de la formation du liquide suite à la réaction eutectique à 1050°C ce qui vient appuyer les observations faites suite aux différents frittages. L'augmentation de la température a pour effet d'assurer continuellement la formation de phase liquide. Durant le temps de maintien en température, aucune densification significative n'est observée ce qui a démontré la nature transitoire de la phase liquide.

La microstructure résultante des essais de frittage activés par le phosphore est caractérisée par la présence de graphite dans une matrice ferritique. Le graphite observé semble provenir de la dégénérescence des nodules de graphite de la poudre de base XG-61#3 qui peut être causée par une présence insuffisante en magnésium. Lorsque le mélange contient de la poudre MP35, il est également possible d'observer des particules ayant une zone perlitique en leur centre. La formation de perlite est expliquée par les particules de MP35 qui ne contiennent pas de silicium. La graphitisation du carbone n'est donc pas possible. La proportion de ce type de particules concorde avec celle de la MP35 ajoutée aux mélanges.

CHAPITRE 6 : FRITTAGE SUPERSOLIDUS DE POUDRES DE FONTE NODULAIRE CONTENANT 2%C

6.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats de densification associés au frittage supersolidus de poudres de fonte nodulaire contenant environ 2%C qui ont été atomisées à l'Université Laval. L'élaboration et la caractérisation complète de ces poudres figurent à la section 3.3 du chapitre sur l'atomisation et des traitements subséquents. Il a déjà été mentionné que l'utilisation d'une poudre de fonte nodulaire ayant 3.6%C ne permet pas le frittage supersolidus puisqu'une proportion d'environ 70% de liquide est atteinte pour une température supérieure à l'eutectique (1150°C). L'avantage de recourir à des poudres de fonte nodulaire ayant été atomisées à une teneur en carbone près de 2% est le contrôle de la proportion de phase liquide par la température lors du frittage en plus d'éliminer les problèmes reliés à la décarburation de la poudre ou à l'utilisation du phosphore tel que vu dans les chapitres précédents.

Tableau 6.1 : Mélanges expérimentaux utilisés pour le frittage supersolidus

Poudre de base ferritisée	Mélange				Densité à vert (g/cm ³)
	%C	%Si	Lubrifiant	Granulométrie ¹	
ATO#2	1.63	2.52	0.6% Acrawax	MP35	6.0
ATO#3	1.88	2.40	0.6% Acrawax	MP35	6.0
ATO#4	2.12	2.89	0.6% Acrawax	MP35	6.0

¹ Distribution granulométrique typique de la poudre MP35 : 5% +80; 8% +100; 22% +140, 24% +200; 25% +325; 16% -325 mailles

Le tableau 6.1 présente les mélanges expérimentaux utilisés pour les expériences de frittage supersolidus. Il s'agit simplement du mélange des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 ayant subi au préalable le traitement de ferritisation (section 3.3) auquel est ajouté 0.6% de lubrifiant nommé Acrawax. La granulométrie a été reconstruite selon celle de la MP35 standard de Domfer afin d'en éliminer son effet sur les résultats de densification. Ces mélanges se distinguent par le pourcentage de carbone et de silicium final des poudres ce qui leur confère une proportion de phase liquide spécifique pour des conditions de frittage données. Le tableau 6.2 rapporte les valeurs du pourcentage de phase liquide pour chaque poudre selon les conditions expérimentales des essais réalisés. La proportion de phase liquide a été évaluée selon la méthode décrite à la section 2.2.2 du chapitre des procédures

Tableau 6.2 : Proportion de phase liquide des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon les conditions de frittage des différents essais effectués

Conditions de frittage		Proportion de phase liquide (%)		
Température	Temps	ATO#2	ATO#3	ATO#4
		1.63%C; 2.52%Si	1.88%C; 2.40%Si	2.12%C; 2.89%Si
1150°C	30 min	NR	9.7	NR
1160°C		0.2	12.8	31.0
1180°C		6.6	19.0	37.6
1200°C		13.2	25.6	44.7
1220°C		19.8	NR	NR
NR = Non Réalisé				

expérimentales. Les essais réalisés dans le four de Polytechnique ont été faits sous une atmosphère composée entièrement d'azote (N_2) tandis que $93\%N_2-7\%H_2$ a été utilisé pour les essais de comparaison effectués chez notre partenaire industriel. Le profil thermique utilisé est présenté à la figure 2.5 de la section 2.2.3. En industrie, les essais de frittage en phase liquide ont été effectués dans un four à courroie muni de 5 zones distinctes ainsi que

d'une zone de refroidissement. Les températures des différentes zones ont été fixées de façon à simuler le profil thermique de la figure 2.5.

Les essais de frittage de la plupart des échantillons ont été réalisés deux fois afin de s'assurer de la répétitivité des résultats. Les densités (en g/cm^3) obtenues suite aux frittages sont présentées sous forme de graphiques et de tableaux. Les graphiques présentent une moyenne des valeurs de densité dont il est possible d'apprécier l'écart type par la barre d'erreur employée. Les tableaux exposent également une moyenne des valeurs de densité obtenues pour chaque frittage ainsi que la densité relative associée. La densité relative est exprimée en % par rapport à la densité théorique maximale. Tel qu'expliqué dans les prochaines lignes, la densité théorique maximale des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 a été évaluée par un calcul se basant sur la composition et l'analyse microstructurale des échantillons obtenus suite au frittage. La microstructure des échantillons est formée de graphite dans une matrice contenant des proportions variables de ferrite et de perlite. Néanmoins, il a été estimé que tout le carbone des différentes poudres se retrouve sous forme graphitique. En considérant que la densité du graphite, de la perlite et de la ferrite est respectivement 2.25, 7.78 et 7.86 g/cm^3 (Davis, 1996), il a été possible d'évaluer la densité théorique maximale des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 pour une matrice soit entièrement perlitique, soit entièrement ferritique (tableau 6.4). Un exemple du calcul est montré au tableau 6.3 avec la poudre ATO#2. Le tableau 6.4 révèle que les valeurs de densité théorique pour une matrice ferritique sont supérieures à celles pour une matrice perlitique. En réalité, la valeur de densité théorique maximale pour les poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 devrait se trouver entre ces deux extrêmes. Il a été décidé d'utiliser la densité théorique avec une matrice entièrement ferritique dans le calcul de la densité relative afin d'éviter la surestimation des valeurs.

Tableau 6.3 : Densité théorique maximale pour la poudre ATO#2 - exemple de calcul

Constituant	Poids (g)	Densité des constituants (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)
ATO#2 (1.63%C)	= $Teneur(\%Poids) \times 100g$	(Davis, 1996)	= $\frac{Poids}{DensitePhase}$	= $\frac{100g}{VolumeTotal}$
Graphite	1.63	2.25	0.724	
Perlite	98.37	7.78	12.644	
Total	100.00		13.368	7.48

Tableau 6.4 : Densité théorique maximale des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4

Microstructure	Densité théorique (g/cm ³)		
	ATO#2	ATO#3	ATO#4
	1.63%C	1.88%C	2.12%C
Graphite + Matrice perlitique	7.48	7.44	7.40
Graphite + Matrice ferritique	7.55	7.51	7.47

6.2 Densification

6.2.1 Effet de la température de frittage et de la fraction volumique de liquide

Le tableau 6.5 et la figure 6.1 résument les résultats de densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 obtenus suite aux différents frittages. Il est ainsi possible d'observer que

Tableau 6.5 : Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 obtenue suite aux différents frittages

Température (°C)	Mélange	V _L (%)	Densité (g/cm ³)	Densité relative (%)
1150	ATO#3	9.7	6.77	90.1
1160	ATO#2	0.2	6.91	91.5
	ATO#3	12.8	7.01	93.3
	ATO#4	31.0	X	X
1180	ATO#2	6.6	7.10	94.0
	ATO#3	19.0	7.18	95.6
	ATO#4	37.6	X	X
1200	ATO#2	13.2	7.24	95.9
	ATO#3	25.6	X	X
	ATO#4	44.7	X	X
1220	ATO#2	19.8	7.33	97.1

X = Boursoufflement

pour une proportion de phase liquide semblable, une plus grande densification est atteinte lorsque la température est plus élevée (7.01 g/cm³ à 1160°C & 7.24 g/cm³ à 1200°C pour V_L = 12-13%). Une élévation de la température a pour effet de diminuer la viscosité du liquide ce qui résulte en une meilleure densification puisque l'étape du réarrangement en

est grandement facilitée. Tel que vu au chapitre 4, le modèle de densification de l'équation 6.1 proposé par German montre bien que la densification $\Delta L/L_0$ est inversement proportionnel à la viscosité η des particules semi-solides. La viscosité des particules semi-solides est entre autre une fonction de la viscosité du liquide et de la fraction de recouvrement aux joints interparticulaires.

$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto \frac{\gamma_{LG} t}{D\eta} \quad (6.1)$$

Par ailleurs, une plus grande densification est observée à température constante pour une augmentation de la proportion de phase liquide (7.10 g/cm³ pour $V_L = 6.6\%$ & 7.18 g/cm³ pour $V_L = 19.0\%$ à 1180°C). Une fois de plus, la viscosité des particules intervient dans le processus de densification puisqu'elle est également dépendante de la fraction volumique du liquide. À une même température, une proportion plus grande en liquide favorise une diminution de la viscosité ce qui facilite la densification lors du réarrangement des particules.

Le graphique de la figure 6.1 suggère également qu'une fraction liquide supérieure à 25% engendre le boursoufflement des échantillons. Tous les échantillons produits suite aux différents frittages à l'aide de la poudre ATO#4 ainsi qu'avec la poudre ATO#3 à 1200°C présentent des boursoufflures. Ces échantillons ont en commun une proportion de phase liquide excédant 25% aux différentes températures utilisées pour le frittage. Tel qu'expliqué en détail à la section 5.2.1, le boursoufflement est vraisemblablement la cause d'une difficulté à éliminer les gaz internes en présence d'une proportion de phase liquide trop élevée au cours du frittage. En effet, le liquide bloquant les interstices du réseau de pores interconnectées, la pression se fait de plus en plus grande dans les pores lors de la densification. Une pression interne considérable tend alors à pousser le liquide vers l'extérieur provoquant ainsi le boursoufflement. La perspective 3D de la figure 6.2 permet de bien

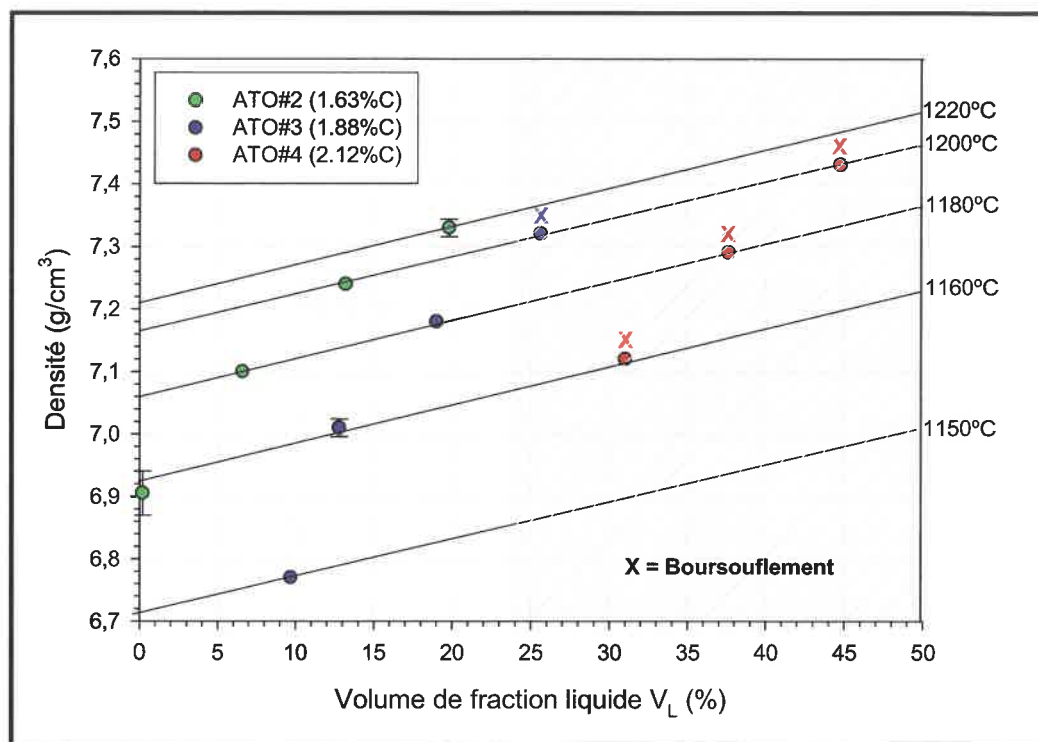


Figure 6.1 : Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon le volume de fraction liquide V_L

visualiser que pour des volumes de fraction liquide dépassant 25%, les échantillons du système Fe-C-Si présentent le phénomène de boursoufflement lors du frittage.

La meilleure densification correspond à une densité après frittage de 7.33 g/cm^3 obtenue avec la poudre ATO#2 fritté à 1220°C pour lequel la proportion de phase liquide était de 19.8%. Ce résultat correspond à une densité relative de 97.1% s'approchant ainsi de notre objectif final qui est d'atteindre une densification complète. La microstructure de cet échantillon est présentée à la section 6.4 du présent chapitre.

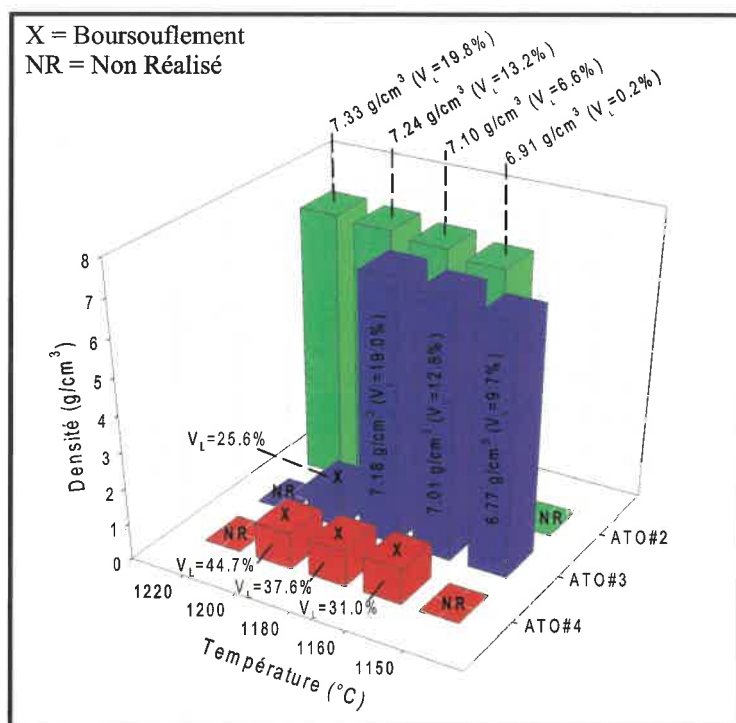


Figure 6.2 : Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon la température de frittage - Représentation 3D

6.2.2 Comparaison avec les résultats en industrie

Le tableau 6.6 et la figure 6.3 comparent les résultats de densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 obtenus suite aux différents frittages effectués dans le four de Polytechnique et de notre partenaire industriel. De façon générale, les résultats sont comparables à ceux obtenus dans le four de Polytechnique à l'exception du frittage réalisé à 1160°C (résultats en rouge du tableau 6.6). En effet, les densités découlant de ce frittage en industrie sont largement inférieures à celles obtenues à Polytechnique. Ces résultats suggèrent que la température dans le four industriel était inférieure à 1160°C. Une température près de l'eutectique (1150°C) implique une proportion de phase liquide plus faible, donc une densification moins importante. Par ailleurs, la disposition des échantillons et la non-uniformité de la température dans le four peuvent également influencer la densification. Cette

Tableau 6.6 : Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 obtenue suite aux différents frittages effectués à Polytechnique et en industrie

Température (°C)	Mélange	V _L (%)	Polytechnique		Industriel	
			Densité (g/cm ³)	Densité relative (%)	Densité (g/cm ³)	Densité relative (%)
1150	ATO#3	9.7	6.77	90.1	NR	NR
1160	ATO#2	0.2	6.91	91.5	6.57	87.0
	ATO#3	12.8	7.01	93.3	6.45	85.9
	ATO#4	31.0	X	X	6.39	85.5
1180	ATO#2	6.6	7.10	94.0	7.01	92.8
	ATO#3	19.0	7.18	95.6	7.17	95.5
	ATO#4	37.6	X	X	X	X
1200	ATO#2	13.2	7.24	95.9	7.22	95.6
	ATO#3	25.6	X	X	X	X
	ATO#4	44.7	X	X	X	X
1220	ATO#2	19.8	7.33	97.1	NR	NR

X = Boursoufflement; NR = Non Réalisé

hypothèse est appuyée par le fait que ce four est généralement utilisé à des températures supérieures à 1180°C ce qui expliquerait une calibration erronée pour une température de 1160°C.

Par ailleurs, les résultats découlant des essais de frittage à 1180 et 1200°C en industrie mène à des conclusions analogues à celles tirées des résultats effectués à Polytechnique. Une fois de plus, il est permis de constater que la densification est favorisée par une élévation de température ainsi qu'une proportion de liquide plus importante. Les échantillons présentant un volume de fraction liquide supérieur à 25% ont également boursoufflés durant le frittage.

L'analyse microstructurale présentée à la section 6.4 du présent chapitre permet de comparer l'effet du taux de refroidissement sur la microstructure résultante des essais réalisés à la Polytechnique et en industrie.

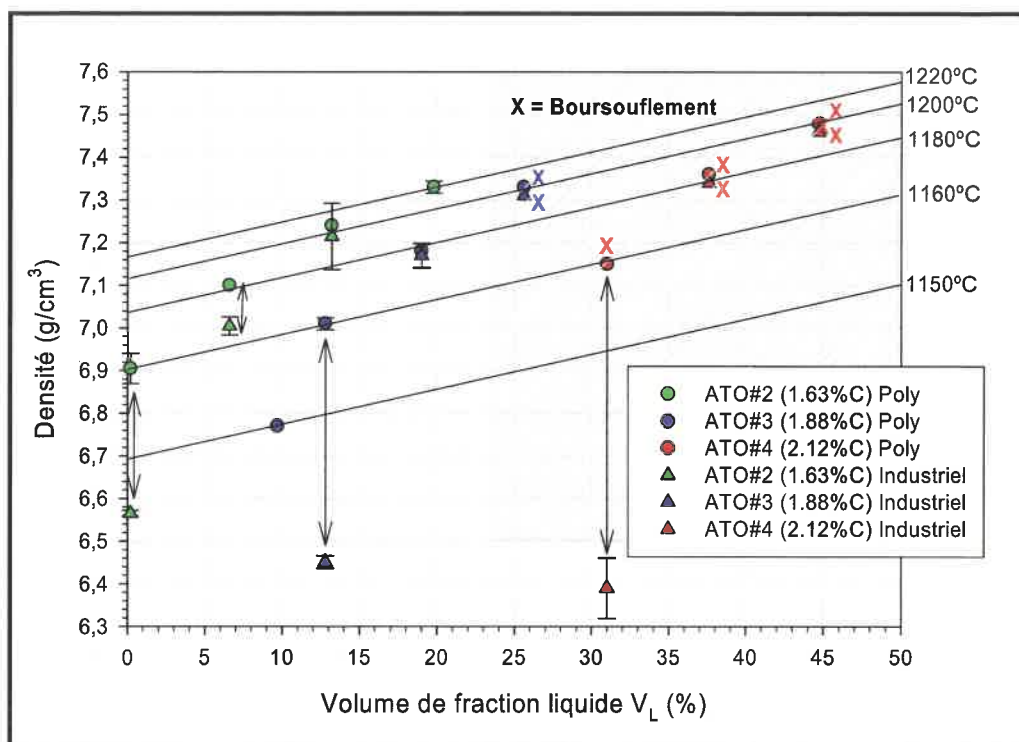


Figure 6.3 : Densification des poudres ATO#2, ATO#3 et ATO#4 selon le volume de fraction liquide V_L - Comparaison avec les résultats en industrie

6.3 Dilatométrie

Des essais de dilatométrie ont été effectués sur les poudres ATO#2 et ATO#3 aux températures de 1160, 1180 et 1200°C. Le montage ne permettant pas l'utilisation d'une atmosphère d'azote, les expériences ont donc été menées sous vide (6×10^{-2} Mbar = 4.5×10^{-2} torr). Notons que le frittage sous vide engendre généralement une meilleure densification puisque l'évacuation des gaz se fait tout au long de la montée en température. La caractérisation des transitions de phase au cours du frittage étant toutefois l'objectif primaire, la variation dimensionnelle des échantillons a donc été mesurée en fonction de la température. Le profil thermique utilisé est similaire à celui de la figure 2.5 des procédures expérimentales afin de se rapprocher des conditions réelles de frittage.

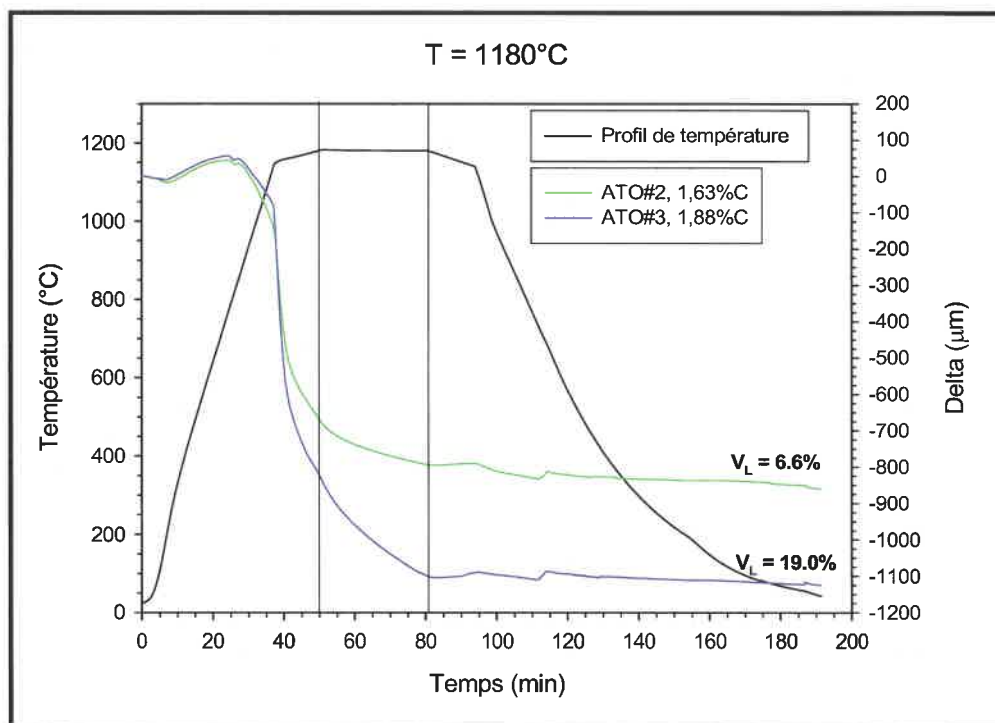


Figure 6.4 : Courbe dilatométrique - Variation de la température et de la longueur des échantillons ATO#2 et ATO#3 en fonction du temps pour T=1180°C

Les figures 6.4 et 6.5 montrent les courbes dilatométriques obtenues suite au frittage des échantillons ATO#2 et ATO#3 à une température de 1180°C. Ces courbes exposent la

variation de la longueur d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. La variable delta indique la variation de longueur par rapport à la longueur initiale de l'échantillon. Un delta négatif exprime alors un retrait des dimensions de l'échantillon tandis qu'un delta positif est caractéristique d'une croissance. La figure 6.5 montre bien l'évolu-

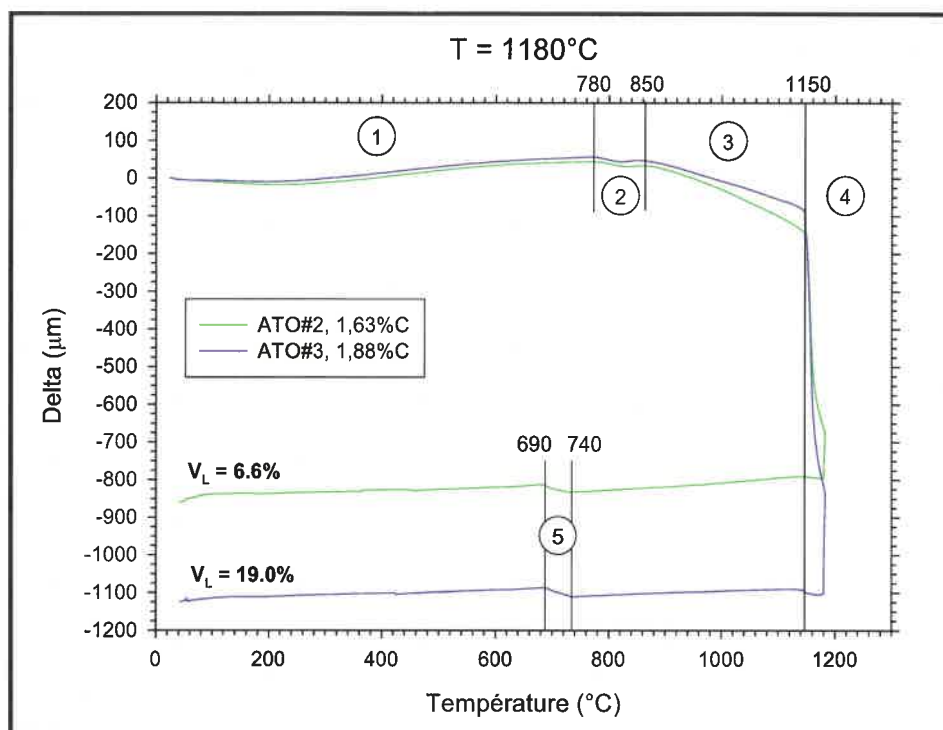


Figure 6.5 : Courbe dilatométrique - Variation de la longueur des échantillons ATO#2 et ATO#3 en fonction de la température pour T=1180°C

tion des phénomènes intervenant lors du frittage. Tout d'abord, l'échantillon subit une légère expansion attribuable à la dilatation thermique ayant lieu au cours de la montée en température (zone 1). Entre 780 et 850°C, la déflexion de la courbe indique la présence d'une transformation de phase. En effet, ces températures correspondent au changement de la ferrite en austénite selon les diagrammes d'équilibre du système Fe-C-Si (zone 2). La zone 3 est caractérisée par le frittage en phase solide des particules donnant lieu à un retrait d'environ 100µm (zone 3). À 1150°C, l'important retrait qui se manifeste est associé à l'apparition de la phase liquide prédit par l'eutectique Fe-C. Le liquide dissout alors

les ponts interparticulaires s'étant formés pendant le frittage en phase solide pour laisser place à la densification par réarrangements des particules. La densification évolue ensuite au rythme de l'augmentation en température, dictée par le profil thermique, qui procure une proportion en phase liquide de plus en plus grande (zone 4). Lorsque le plateau à 1180°C est atteint, la figure 6.4 met bien en évidence que la densification se poursuit. Ceci suggère que la phase liquide présente à 1180°C demeure persistante permettant ainsi une meilleure densification par réarrangement des particules et dissolution-précipitation qui sont les principales étapes lors du frittage en phase liquide. La descente en température inhibant la phase liquide, la densification se poursuit légèrement par frittage en phase solide. Encore une fois, la déflexion de la courbe entre 690 et 740°C est indicatrice de la transformation de l'austénite en ferrite et perlite (zone 5).

Les courbes dilatométriques des essais réalisés à 1160 et 1200°C présentent une forme similaire à celles présentées pour une température de 1180°C. Il est possible d'y faire les mêmes observations ce qui explique pourquoi elles ne sont donc pas présentées dans ce document. Par ailleurs, il a été vu à la section 6.2.1 que le frittage de la poudre ATO#3 à 1200°C ($V_L=25.3\%$) sous une atmosphère d'azote a mené au boursoufflement de l'échantillon. L'échantillon découlant de l'essai de dilatométrie sous vide de la même poudre à 1200°C ne présente toutefois aucune boursoufflure. L'utilisation du vide au lieu d'une atmosphère d'azote a pour effet d'obtenir une meilleure élimination des gaz ce qui a vraisemblablement permis d'éviter le phénomène du boursoufflement. Une densité de 7.04 g/cm³ a été obtenue pour le frittage à 1200°C. Cette valeur, inférieure à celle obtenue pour le frittage du même échantillon à 1180°C (7.18 g/cm³) suppose un début de "croissance" qui aurait pu mener éventuellement au boursoufflement. Des conditions expérimentales adéquates sont donc primordiales dans l'obtention d'échantillon à haute densité.

6.4 Caractérisation microstructurale

L'analyse métallographique de l'ensemble des échantillons découlant des frittages super-solidus ainsi que des essais au dilatomètre révèle une microstructure composée de graphite (en noir) entourés d'un halo de ferrite (zone blanche) dans une matrice perlitique (zone brune). Afin d'introduire ce type de microstructure, la figure 6.6 présente l'échantillon ATO#2 ayant obtenu la meilleure densification soit une densité de 7.33 g/cm^3 après frittage à 1220°C à Polytechnique ($V_L = 19.8\%$). Cette valeur correspond à une densité relative de 97.1%.

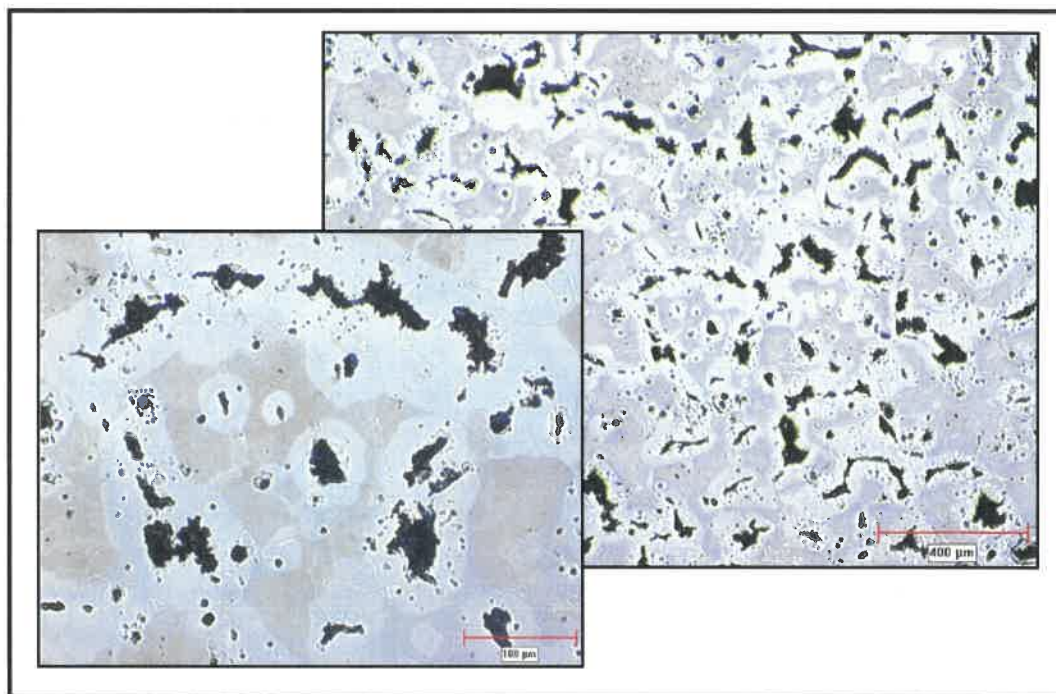


Figure 6.6 : Microstructure de l'échantillon ATO#2 fritté à 1220°C ($V_L = 19.8\%$; $\rho = 7.33 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{rel}} = 97.1\%$)

Malgré la similarité des échantillons produits à Polytechnique et en industrie, la comparaison des microstructures comporte tout de même une différence. À titre d'exemple, la microstructure résultante des échantillons ATO#2 fritté à 1180°C à Polytechnique et en industrie est exposée à la figure 6.7a et 6.7b respectivement. Ces échantillons révèlent une

microstructure semblable composée de graphite entouré de ferrite dans une matrice perlitique. Toutefois, il est observé que la proportion de ferrite présente sous forme de halo autour du graphite est plus importante lors du frittage effectué à Polytechnique qu'en milieu industriel. Il est alors possible de déduire que la vitesse de refroidissement du four industriel était plus élevée que celle dans le four de Polytechnique. En effet, il a été vu à la section 1.3.2.2 du chapitre de la littérature que le développement de la ferrite dans la matrice est d'autant plus favorisé pour un refroidissement lent ce qui accorde le temps au carbone de la matrice de diffuser pour aller précipiter sur les nodules de graphite. Ceci suggère que par le contrôle du profil thermique, il est possible d'obtenir diverses microstructures ayant des propriétés distinctes.

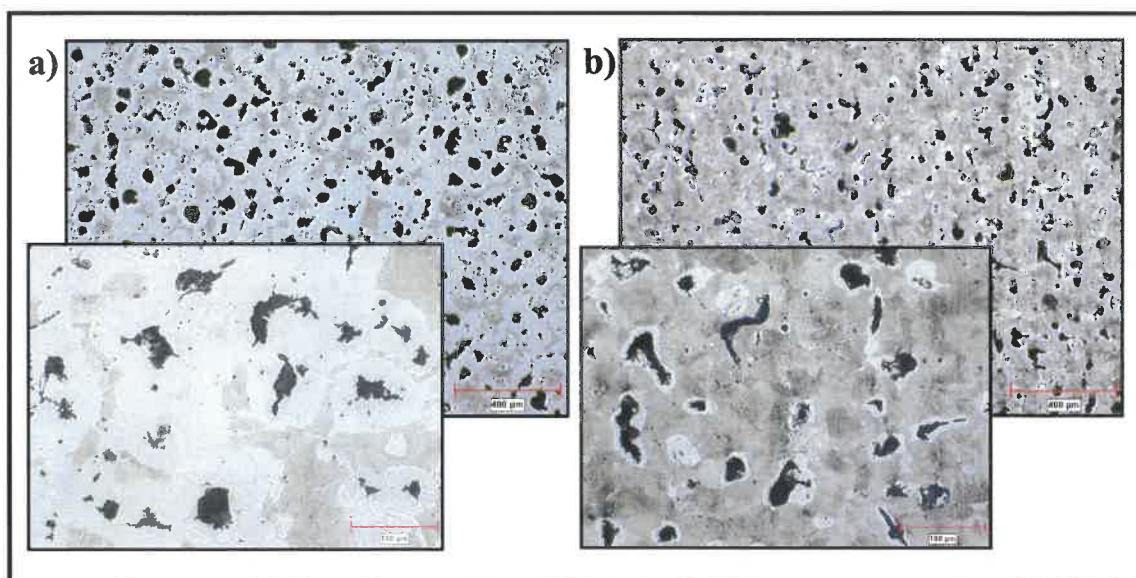


Figure 6.7 : Effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure; a) ATO#2 fritté à 1180°C ($V_L = 6.6\%$; $\rho = 7.10 \text{ g/cm}^3$) à Polytechnique, b) ATO#2 fritté à 1180°C ($V_L = 6.6\%$; $\rho = 7.02 \text{ g/cm}^3$) en industrie

Par ailleurs, l'analyse générale des microstructures révèle une tendance du graphite à se trouver au pourtour de ce qui semble être les particules originelles de fonte. La micrographie à plus fort grossissement de la figure 6.6 met bien en évidence la disposition circulaire du graphite. À une température au-dessus de l'eutectique (1150°C), il y a apparition

de la phase liquide qui tend à se répartir dans le réseau de pores interconnectés qui entoure les particules tel que vu à la section 1.2.2.1. Selon le diagramme d'équilibre Fe-C-Si, le liquide engendré est alors riche en carbone pour une teneur globale près de 4%. Le liquide agit alors comme lubrifiant favorisant la densification par le glissement des particules entre elles. Lors du refroidissement, le liquide riche en carbone solidifie dans les interstices des particules. Sous l'action graphitisante du silicium, le carbone du liquide précipite alors sous forme graphitique. Les phénomènes intervenant lors du frittage en phase liquide expliqueraient donc pourquoi la concentration du graphite se trouve principalement en bordure des particules de fonte initiales.

La figure 6.8 montre l'évolution de la microstructure pour une augmentation de la densification et par conséquent, de la fraction volumique de liquide. En effet, les résultats présentés à la section 6.2 montrent que la densification est d'autant plus importante pour une augmentation de la proportion de phase liquide et de la température. La figure 6.8a expose la microstructure de l'échantillon ATO#2 fritté à 1160°C dont la proportion de phase liquide est presque nulle ($V_L=0.2\%$). Il est alors possible de voir que la densification ($\Delta\rho=0.91 \text{ g/cm}^3$) lors du frittage n'a pas permis d'éliminer toutes les pores. Des analyses EDS effectuées dans les pores de forme relativement ronde ont révélé une concentration élevée en carbone. Cette observation est en accord avec la théorie émise plus haut voulant que le liquide riche en carbone solidifie sous forme graphitique entre les particules. Cependant, il n'est pas possible d'observer la forme réelle du graphite puisqu'elle se confond avec le pore, tous deux de couleur noire. À l'inverse, une densification importante lors du frittage tend à refermer presque entièrement le réseau de pores interconnectés poussant ainsi le liquide à épouser la forme des particules. Le graphite est alors forcé de précipiter au pourtour des particules lors du refroidissement. Dès lors, l'observation de zones complètement densifiées permet d'évaluer la forme du graphite. La figure 6.8b présente l'échantillon ATO#3 fritté à 1180°C dont $V_L=19.0\%$ pour lequel la densification est importante ($\Delta\rho=1.18 \text{ g/cm}^3$). Il est possible de voir que le graphite possède une forme allongée de type vermiculaire. L'observation de la microstructure mixte de l'échantillon

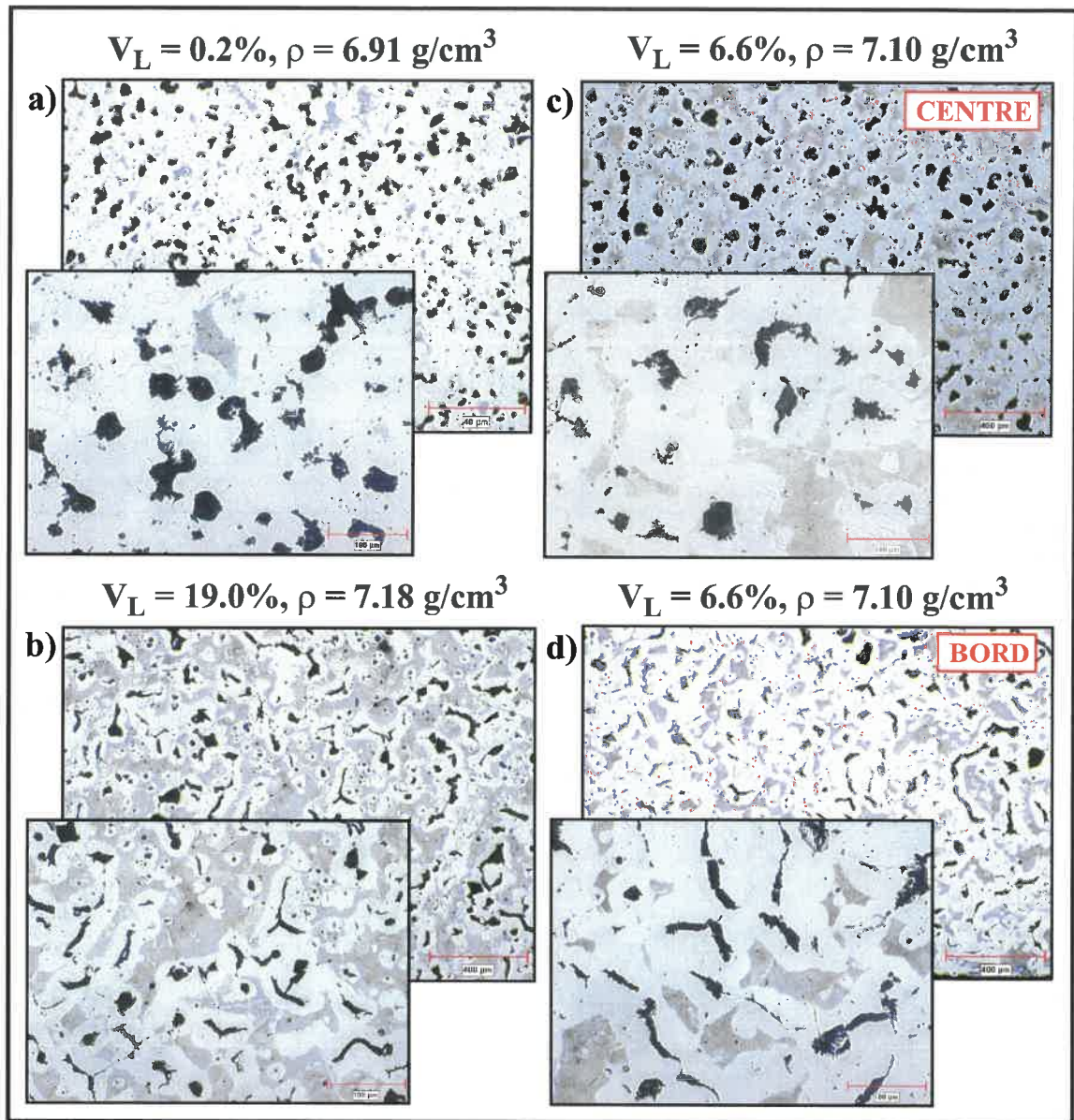


Figure 6.8 : Évolution de la microstructure selon la fraction volumique de liquide; a) ATO#2 fritté à 1160°C ($V_L = 0.2\%$; $\rho = 6.91 \text{ g/cm}^3$); b) ATO#3 fritté à 1180°C ($V_L = 19.0\%$; $\rho = 7.18 \text{ g/cm}^3$); ATO#2 fritté à 1180°C ($V_L = 6.6\%$; $\rho = 7.10 \text{ g/cm}^3$) c) au centre et d) en bordure;

ATO#2 fritté à 1180°C pour $V_L=6.6\%$ (figures 6.8c et 6.8d) permet de constater l'effet d'une densification intermédiaire. Cet échantillon présente en son centre (figure 6.8d) des pores caractéristiques d'une microstructure non densifiée telle que présentée à la figure

6.8a. En contrepartie, le pourtour de l'échantillon arbore la microstructure densifiée de la figure 6.8b montrant du graphite de forme allongée. Cette microstructure mixte suggère qu'il y a eu coalescence des pores au centre de l'échantillon laissant une pleine densification en surface.

La microstructure des échantillons densifiés indique donc une tendance du graphite à perdre sa forme nodulaire en comparaison au graphite de la poudre de fonte initiale. En effet, les figures 6.6 et 6.8b montrent que la forme du graphite est majoritairement allongée se rapprochant du graphite vermiculaire. Afin d'expliquer ce phénomène, une hypothèse relative à l'évanouissement du magnésium est émise. Au cours du frittage, la montée en température jusqu'à l'eutectique a pour effet de dissoudre partiellement les nodules de graphite amenant une redistribution du carbone dans l'austénite par diffusion à l'état solide. Localement, un gradient en carbone décroissant existe près du nodule ce qui signifie qu'à la température eutectique, il y a obligatoirement un endroit ayant la teneur en carbone nécessaire à l'apparition de la phase liquide tel que prédit par le diagramme d'équilibre. La phase liquide dont la proportion est dictée par la composition moyenne en carbone et la température du frittage, apparaît donc près des nodules de graphite. Basé sur les travaux de Kellermann & Loper (1964) et de Chakrabarti (1982) présentés à la section 1.3.2.2 de la revue de la littérature, l'ouverture de la couche protectrice d'austénite provoquerait la dissolution rapide du nodule par le liquide. De plus, l'effet du traitement au magnésium serait atténué par son évanouissement au contact du liquide qui serait d'autant plus prononcé pour une augmentation de la fraction liquide et du temps de maintien. La teneur résiduelle en magnésium n'étant plus suffisante pour reformer des nodules, le graphite précipiterait alors sous une forme allongée de type vermiculaire, suite au refroidissement.

6.5 Conclusion

Des essais de frittage supersolidus ont été effectués sur les poudres de fonte nodulaire ferritisées ATO#2, ATO#3 et ATO#4 contenant une teneur en carbone de 1.63%, 1.88% et 2.12% respectivement. La proportion de phase liquide étant dictée par la teneur globale en carbone et silicium de la fonte GS ainsi que la température de frittage, ces poudres ont permis d'explorer la densification suivant une vaste gamme de fraction liquide (0.2% à 44.7%) pour les températures de 1150, 1160, 1180, 1200 et 1220°C. Les échantillons ont été pressés sous forme de barres TRS à une densité à vert de 6.0 g/cm³.

Les résultats ont montré que pour le même volume de fraction liquide, la densification est d'autant plus importante que la température est élevée (7.01 g/cm³ pour 1160°C & 7.24 g/cm³ pour 1200°C pour $V_L = 12-13\%$). Les résultats indiquent également une densification plus grande lorsque la proportion de phase liquide augmente pour une même température (7.10 g/cm³ pour $V_L = 6.6\%$ & 7.18 g/cm³ pour $V_L = 19.0\%$ à $T=1180^\circ\text{C}$). Ces effets sont associés à la viscosité du liquide qui diminue avec une augmentation de la température et de la fraction volumique favorisant ainsi la densification. Les échantillons ayant une proportion de phase liquide excédant environ 25% aux températures de frittage utilisées ont toutefois boursoufflé. Ce phénomène est vraisemblablement le résultat d'une trop grande proportion de phase liquide en présence conjointement avec la difficulté à évacuer les gaz.

Le frittage à 1220°C de la poudre ATO#2 (1.63%C) pour lequel il y avait une proportion d'environ 20% de phase liquide a mené à une densité de 7.33 g/cm³ ce qui est le meilleur résultat jusqu'à maintenant dans l'atteinte de notre objectif de pleine densification. En effet, une densité de 7.33 g/cm³ correspond à une densité relative d'environ 97.1%.

Des essais au dilatomètre ont permis de mettre en évidence l'apparition de la phase liquide. Ainsi, il a été montré que la densification devient significative pour une température supé-

rieure à 1150°C ce qui prouve la formation du premier liquide à la température eutectique. La densification se poursuit ensuite avec l'augmentation de la température puisqu'il y a de plus en plus de phase liquide formée. Lorsque le plateau en température est atteint, la densification se poursuit ce qui semble traduire la présence d'une phase liquide persistante.

La microstructure résultante des essais de frittage supersolidus de l'ensemble des échantillons est caractérisée par la présence de graphite entouré d'un halo de ferrite, le reste de la matrice étant perlitique. La comparaison des échantillons produits à la Polytechnique et en industrie démontre que la vitesse de refroidissement a un impact sur la proportion de ferrite et perlite. Un refroidissement plus rapide entraîne la formation d'un halo de ferrite moins prononcé puisque le carbone possède moins de temps pour diffuser et précipiter sur le graphite existant. Par ailleurs, l'analyse métallographique montre que le graphite semble localisé au pourtour des particules initiales de fonte ce qui peut être expliqué par la formation d'un liquide riche en carbone lors du frittage. Aussitôt formé, ce liquide a tendance à se répandre dans le réseau de pores interconnectés et solidifie sur place lors du refroidissement. Sous l'action du silicium, le carbone du liquide précipite alors sous forme graphique entre les particules. Une densification légère lors du frittage ne permet pas d'éliminer toutes les pores. Les résultats démontrent cependant que les pores de forme ronde contiennent du graphite. Il n'est toutefois pas possible d'observer la forme réelle du graphite puisqu'elle se confond avec le pore tous deux de couleur noire. À l'opposé, une densification importante tend à éliminer presque entièrement les espaces interparticulaires forçant le graphite à précipiter au pourtour des particules. Il est alors possible d'observer que le graphite a une forme allongée de type vermiculaire. La refusion franche de la poudre est susceptible de faire dissoudre les nodules de graphite au contact du liquide et par le fait même, entraîner l'évanouissement du magnésium. Cette perte en magnésium empêcherait de reformer les nodules de graphite justifiant l'observation du graphite de forme allongée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude d'un procédé de densification basé sur le frittage en phase liquide de poudres de fonte nodulaire a été réalisée dans le cadre de ce mémoire confidentiel. L'objectif était d'allier les excellentes propriétés des fontes nodulaires au procédé de métallurgie des poudres en exploitant le frittage supersolidus. En effet, selon le diagramme d'équilibre Fe-C-Si, le frittage supersolidus d'une poudre de fonte contenant environ 2%C génère une proportion de liquide, jusqu'à 25% selon les conditions de frittage, susceptible de favoriser l'obtention de pièces hautement densifiées.

Des poudres ayant subi les traitements de sphéroïdisation au magnésium et inoculation au silicium nécessaire à l'obtention de fonte à graphite sphéroïdal, ont d'abord été atomisées avec succès. À l'exception de la poudre XG-61N#3 qui présentait des nodules bruts d'atomisation, la microstructure des différentes poudres était principalement constituée de fonte blanche. L'obtention de poudres de fonte caractérisées par la présence de nodules de graphite dans une matrice ferritique a été possible par l'application d'un traitement thermique caractérisé par deux plateaux d'une heure, le premier à une température de 1080°C et le second à 700°C. Ce type de microstructure a conféré à la poudre une compressibilité suffisante pour la compaction d'échantillons à une densité à vert de 6.0 et 6.4 g/cm³. Il a été remarqué qu'une teneur plus élevée en silicium influençait de façon négative la compressibilité des poudres. Les teneurs en silicium des poudres atomisées pour le projet se situent entre 2.23 et 2.89%. Il aurait été intéressant d'obtenir des poudres ayant des teneurs inférieures en silicium, par exemple 1.5%, afin d'évaluer la teneur minimale en silicium nécessaire pour l'obtention après traitement thermique d'une poudre de fonte nodulaire à matrice entièrement ferritique. Ainsi, il y aurait eu optimisation de la compressibilité de la poudre ce qui aurait permis le compactage d'échantillons à une densité à vert plus élevée.

Des essais de frittage supersolidus ont été effectués avec la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 décarburée à 2%C à l'aide d'oxyde de fer. Cette poudre a été obtenue par un traitement simultané de ferritisation et décarburation sous une atmosphère d'azote. L'analyse microstructurale de la poudre a révélé la présence résiduelle d'oxyde de fer non réduit ce qui a eu pour conséquence d'augmenter la teneur globale en oxygène. Le frittage supersolidus de ce type de poudre a donc mené à la formation d'oxyde de silicium aux joints interparticulaires ce qui n'est pas surprenant puisque le silicium possède une grande affinité pour l'oxygène. La réduction des oxydes de fer résiduels en cours de frittage aurait également entraîné une diminution du carbone réduisant par le fait même la quantité de phase liquide ce qui explique les faibles valeurs de densités obtenues ($\rho = 6.7 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{rel}} = 90\%$). Néanmoins, il a tout de même été démontré que l'utilisation d'un profil thermique adéquat permettait l'obtention de nodules de graphite après frittage. D'autres essais de décarburation ont alors été menés dans l'espoir d'éliminer les oxydes de fer non réduits responsables de la haute teneur en oxygène de la poudre de base. Les résultats ont montré que l'utilisation d'une atmosphère réductrice d'hydrogène et d'une température plus élevée permettait en effet de réduire complètement les oxydes de fer. En contrepartie, il y a eu apparition d'oxydes de silicium cette fois dans les particules de poudres. L'utilisation d'oxydes de fer pour obtenir une poudre de fonte nodulaire à 2%C semble donc problématique compte tenu que la formation d'oxyde de silicium semble inévitable.

Des essais de frittage en phase liquide activés par le phosphore ont alors été effectués sur la poudre de fonte nodulaire XG-61N#3 contenant 3.65%C. Une telle teneur en carbone ne permettait pas le frittage supersolidus compte tenu d'une trop grande proportion de phase liquide qui engendrerait l'effondrement de la pièce. Des essais au dilatomètre ont permis de mettre en évidence la nature transitoire de la phase liquide qui se forme principalement par la réaction eutectique entre la ferrite et le Fe_3P pour une température de frittage supérieure à 1050°C. Les résultats ont montré que la densification est favorisée par une augmentation de température (Ex. : 6.17 g/cm^3 à 1100°C, 6.39 g/cm^3 à 1130°C & 6.60

g/cm³ à 1150°C pour le mélange à 0.2%P sans MP35), de la quantité de phosphore (Ex. : 6.25 g/cm³ pour 0.2%P & 6.46 g/cm³ pour 0.4%P à 1120°C) et de la poudre ferritique MP35 (Ex. : 6.25 g/cm³ pour 0%MP35, 6.42 g/cm³ pour 5%MP35 & 6.65 g/cm³ pour 15%MP35 à 1120°C). Cependant, les valeurs de densités obtenues dont les plus élevées se situent autour de 6.4-6.6 g/cm³ ne rencontrent pas l'objectif de pleine densification avec une densité relative d'environ 90%. Les densités obtenues semblent limitées par la nature transitoire de la phase liquide et la température de frittage. En effet, une augmentation constante de la température est nécessaire pour assurer la présence du liquide en autant que celle-ci ne dépasse pas 1150°C correspondant à l'eutectique Fe-C. Un faible taux de chauffe tel que le 3°C/min employé à partir de 1100°C lors de ces frittages, aurait peut-être pour effet de restreindre la proportion de phase liquide en présence limitant ainsi la densification. Il aurait été intéressant d'étudier l'effet d'un taux de chauffe plus élevé ou simplement l'introduction des échantillons à la température de frittage. En effet, la formation de la phase liquide aurait peut-être été plus rapide que sa disparition amenant ainsi une plus grande quantité de liquide disponible pour la densification par réarrangement des particules. Par ailleurs, il a été montré que la microstructure résultante des essais de frittage activé par le phosphore comporte du graphite fin dans une matrice ferritique. Le graphite semble provenir de la dégénérescence des nodules de la poudre de base. Une insuffisance en magnésium ou l'action mal connue du phosphore sur les nodules de graphite pourraient expliquer ce résultat. D'autres essais seront nécessaires à une meilleure compréhension du phénomène.

Des essais de frittage supersolidus ont également été réalisés sur les poudres ferritisées ATO#2, ATO#3 et ATO#4 qui contiennent respectivement 1.63, 1.88 & 2.12%C. Les résultats ont montré que la densification est d'autant plus importante que la température est élevée (7.01 g/cm³ pour 1160°C & 7.24 g/cm³ pour 1200°C pour V_L = 12-13%) et que la proportion de phase liquide augmente (7.10 g/cm³ pour V_L = 6.6% & 7.18 g/cm³ pour V_L = 19.0% à T=1180°C). Il a été vu que la viscosité du liquide qui diminue pour une aug-

mentation de la température et de la quantité de liquide est en fait responsable du meilleur gain en densité. Les résultats ont toutefois démontré qu'une fraction de liquide dépassant 25% menait au boursoufflement des échantillons. Il semblerait que ce phénomène soit le fruit d'une difficulté d'élimination des gaz internes lorsqu'une grande quantité de liquide est présente. Le frittage à 1220°C de la poudre ATO#2 (1.63%C) pour lequel il y avait une proportion d'environ 20% de phase liquide a mené à une densité de 7.33 g/cm³ ce qui correspond à une densité relative d'environ 97.1%. Dans l'atteinte de notre objectif de pleine densification, ceci représente le meilleur résultat obtenu jusqu'à maintenant. Des essais au dilatomètre ont également confirmé que la réaction eutectique à 1150°C du système Fe-C-Si est responsable de la formation du liquide. Les résultats ont aussi indiqué que la phase liquide était de nature persistante ce qui semble démontrer l'importance de ce paramètre pour l'obtention de pièces à haute densité. Par ailleurs, l'analyse métallographique des échantillons a montré que le graphite est majoritairement localisé au pourtour des particules initiales de fonte ce qui peut être expliqué par la formation d'un liquide riche en carbone lors du frittage s'étant répandu dans le réseau de pores interconnectés. Il est également possible d'observer que le graphite possède une forme allongée de type vermiculaire. La refusion de la poudre est susceptible d'entraîner l'évanouissement du magnésium. Cette perte en magnésium empêcherait ainsi de reformer le graphite sous forme sphéroïdale. L'obtention de nodules de graphite après frittage semble donc difficile lorsque la proportion de phase liquide est significative. En ce sens, il serait intéressant d'étudier l'effet du temps de frittage sur la microstructure résultante. En effet, un temps plus court que les 30 minutes utilisés limiterait peut-être la perte de magnésium, si tel est le problème. Par ailleurs, les méthodes employées pour l'introduction du magnésium dans le métal en fusion lors des atomisations expérimentales n'étaient peut-être pas des plus optimales. Le ferromagnésium avait tendance à flotter en surface réagissant ainsi avec l'air plutôt que l'oxygène et le soufre du bain en fusion. Il serait donc intéressant d'envisager d'autres solutions au besoin. Les microstructures après frittage obtenues semblent aussi démontrer que par la variation de la vitesse de refroidissement, il serait possible de modi-

fier les constituants en présence dans la matrice. Ceci permettrait donc l'obtention de pièces M/P de fonte nodulaire offrant une large gamme de propriétés.

Les travaux de recherche présentés dans cette étude ont permis d'explorer la viabilité d'un procédé de densification par frittage en phase liquide de poudres de fonte nodulaire. Les résultats indiquent qu'une phase liquide persistante tel qu'impliqué dans le procédé de frittage supersolidus permet de rejoindre les grandes densifications atteignant presque la totalité. Toutefois, l'utilisation d'oxyde de fer dans l'élaboration de la poudre de fonte nodulaire à 2%C est totalement contre indiqué. Une autre étape dans la poursuite du projet serait sans aucun doute l'évaluation des propriétés mécaniques des échantillons les plus denses afin de voir l'impact de la forme du graphite sur le rendement des pièces frittés.

RÉFÉRENCES

- ASM handbook. (1990a). Cast Irons. Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron. In *Properties and Selection : Irons, Steels and High Performance Alloys* (Vol. 1, pp. 3-11). Materials Park, Ohio: ASM International.
- ASM handbook. (1990b). Cast Irons. Ductile Iron. In *Properties and Selection : Irons, Steels and High Performance Alloys* (Vol. 1, pp. 33-55). Materials Park, Ohio: ASM International.
- ASM handbook. (1988). Ferrous Casting Alloys. Ductile Iron. In *Casting* (Vol. 15, pp. 647-666). Materials Park, Ohio: ASM International.
- ASM handbook. (1991). Heat Treating of Cast Irons. Heat Treating of Ductile Irons. In *Heat Treating* (Vol. 4, pp. 682-692). Materials Park, Ohio: ASM International.
- ASM handbook. (1992). Binary Phase Diagrams. In *Alloy Phase Diagrams* (Vol. 3). Materials Park, Ohio: ASM International.
- ASM handbook. (1998). Metal Powder Production and Characterization. Atomization; Production of Iron Powder. In *Powder Metal Technologies and Applications* (Vol. 7, pp. 35-52; 110-122). Materials Park, Ohio: ASM International.
- ASM handbook. (2004). Metallography and Microstructures of Ferrous Alloys. Metallography and Microstructures of Cast Iron. In *Metallography and Microstructures* (Vol. 9, pp. 565-587). Materials Park, Ohio: ASM International.

- Baïlon, J.-P., & Dorlot, J.-M. (2000). *Des matériaux* (3^e ed.). Montréal: Presses internationales Polytechnique.
- Baïlon-Poujol, I. (2007). *Étude de différents paramètres du frittage en phase liquide activé par le phosphore*. Projet de fin d'études inédit, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- Bernache-Assollant, D. (1993). *Chimie-physique du frittage*. Paris: Hermès.
- Bernache-Assollant, D., & Bonnet, J.-P. (2005). Frittage : aspects physico-chimiques, Partie 2 : frittage en phase liquide. In *Physique Chimie* (Vol. AF 6 621, pp. 1-12). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 31 mai 2007, tiré de Techniques de l'ingénieur.
- Berner, D., Exer, H. E., & Petzow, G. (1973). *Swelling of iron-copper mixtures during sintering and infiltration*. Modern Developments in Powder Metallurgy : Proceedings of the Fourth International Powder Metallurgy Conference, Toronto, Canada.
- Bolton, J. D., & Baah, H. O. (1991). Liquid phase sintering of various high speed steels with copper-phosphorus addition. *Powder Metallurgy*, 34(4), 273-279.
- Bouvard, D. (2002). *Métallurgie des poudres*. Paris: Hermès Science.
- Chakrabati, A. K. (1982). A metallographic study of transformations in remelted ductile iron. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 35(4), 391-395.
- Davis, J. R. (Ed.). (1996). *Cast Irons : ASM Specialty Handbook*. Materials Park, Ohio: ASM International.

- Durand-Charre, M. (2003). *La microstructure des aciers et des fontes : genèse et interprétation*. Paris: SIRPE éditeur.
- Elkem. (2004a). *Fading of Inoculation* (Technical Information No. 6). Oslo, Norvège: Elkem ASA, Foundry Products. Consulté le 19 mai 2007, tiré de <http://www.foundry.elkem.com>.
- Elkem. (2004b). *Magnesium Contents in Ductile Iron* (Technical Information No. 7). Oslo, Norvège: Elkem ASA, Foundry Products. Consulté le 19 mai 2007, tiré de <http://www.foundry.elkem.com>.
- Elliott, R. (1988). *Cast iron technology*. London ; Toronto: Butterworths.
- Eudier, M. (1994). Fabrication des produits frittés. In *Mise en forme des métaux et fonderie* (Vol. M864, pp. 1-10). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 31 mai 2007, tiré de *Techniques de l'ingénieur*.
- Gagnebin, A. P., Mills, K. D., & Pilling, N. B. (1949). Ductile cast iron -- New engineering material. *Iron Age*, 163(7), 76-83.
- German, R. M. (1985). *Liquid Phase Sintering*. New York: Plenum Press.
- German, R. M. (1990). Supersolidus Liquid Phase Sintering Part I : Process Review. *The International Journal of Powder Metallurgy*, 26(1), 23-32.
- German, R. M. (1994). *Powder Metallurgy Science* (2nd ed.). Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.

- German, R. M. (1996). *Sintering theory and practice*. New York ; Toronto: John Wiley & Sons, Inc.
- German, R. M. (1997). Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 28A(7), 1553-1567.
- German, R. M. (1998). *Powder metallurgy of iron and steel*. New York ; Toronto: Wiley.
- German, R. M. (2005). *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
- Hummer, R. (1974). Some aspects of inoculation of flake- and nodular-graphite cast iron. *The Metallurgy of Cast Iron : Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron*, Geneva, Switzerland.
- Jacobs, M. H., Law, T. J., Melford, D. A., & Stowell, M. J. (1974). Basic processes controlling the nucleation of graphite nodules in chill cast iron. *Metals Technology*, 1(2), 490-500.
- James, B. A. (1985). Liquid phase sintering in ferrous powder metallurgy. *Powder Metallurgy*, 28(3), 121-130.
- Janowak, J. F., & Loper, C. R. (1971). Process Variable Effects on Magnesium and Nodularity Fade in Molten Nodular Iron. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 79, 594-599.

- Jault, J. (2001). Fonte à graphite sphéroïdal : Propriétés d'utilisation. In *Étude et propriétés des métaux* (Vol. M4610, pp. 1-25). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 19 mai 2007, tiré de Techniques de l'ingénieur.
- Kaysser, W. A., Huppmann, W. J., & Petzow, G. (1980). Analysis of dimensional changes during sintering of Fe-Cu. *Powder Metallurgy*, 23(2), 86-91.
- Kellermann, C. R., & Loper, C. R. (1964). Thermal treatment near eutectic temperature effect on graphite in ductile iron. *Modern Castings*, 46(2), 417-425.
- Kingery, W. D. (1959). Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. *Journal of Applied Physics*, 30(3), 301-306.
- Krecar, D., Vassileva, V., Danninger, H., & Hutter, H. (2004). Phosphorus as sintering activator in powder metallurgical steels: Characterization of the distribution and its technological impact. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379(4), 610-618.
- Laplanche, H. (1975). *Les fontes et leurs traitements thermiques : métallurgie structurale* (Vol. Tome 1). Paris: PYC-édition.
- Laplanche, H. (1976). *Les fontes et leurs traitements thermiques : métallurgie structurale* (Vol. Tome 2). Paris: PYC-édition.
- Lee, R. S. (1971). Extended Holding of Treated Nodular Iron. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 79, 433-444.
- Lesoult, G. (1986). Solidification : Cristallisation et microstructures. In *Étude et propriétés des métaux* (Vol. M58, pp. 1-28). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 19 mai 2007, tiré de Techniques de l'ingénieur.

- Lindskog, P. (1973). The effect of phosphorus additions on the tensile, fatigue, and impact strength of sintered steels based on sponge iron powder and high-purity atomized iron powder. *Powder Metallurgy*, 16(32), 374-386.
- Lindskog, P., Tengzelius, J., & Kvist, S. A. (1976). *Phosphorus as an alloying element in ferrous P/M*. Modern Developments in Powder Metallurgy : Proceedings of the Fifth International Powder Metallurgy Conference, Chicago.
- Liu, Y., Tandon, R., & German, R. M. (1995). Modeling of supersolidus liquid phase sintering: II. Densification. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 26A(9), 2423-2430.
- Loper, C. R., & Heine, R. W. (1961). Graphite formation during solidification of cast iron. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 69, 583-600.
- Loper, C. R., Heine, R. W., Wang, C. C., & Janowski, L. (1976). Fading of Magnesium Treatment in Ductile Cast Irons. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 84, 203-214.
- Lund, J. A., & Bala, S. R. (1973). *Supersolidus Sintering*. Modern Developments in Powder Metallurgy : Proceedings of the Fourth International Powder Metallurgy Conference, Toronto, Canada.
- Lux, B. (1964). Nucleation of eutectic graphite in inoculated gray iron by salt-like carbides. *Modern Castings*, 45(5), 222-232.
- Lux, B., Mollard, F., & Minkoff, I. (1974). *On the formation of envelopes around graphite in cast iron*. The Metallurgy of Cast Iron : Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Geneva, Switzerland.

- Lux, B., & Tannenberger, H. (1962). Inoculation effect on graphite formation in pure Fe-C and Fe-C-Si. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 70, 129-151.
- Magee, B. E., & Lund, J. (1976). Mechanisms of liquid-phase sintering in iron-copper powder compacts. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 67(9), 596-602.
- Margerie, J.-C. (1989). Propriétés des fontes grises ordinaires. In *Étude et propriétés des métaux* (Vol. M380, pp. 1-50). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 19 mai 2007, tiré de Techniques de l'ingénieur.
- Margerie, J.-C. (1995). Élaboration des fontes (hormis les fontes malléables). In *Mise en forme des métaux et fonderie* (Vol. M760, pp. 1-18). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 19 mai 2007, tiré de Techniques de l'ingénieur.
- McSwain, R. H., & Bates, C. E. (1974). *Surface and interfacial energy relationships controlling graphite formation in cast iron*. The Metallurgy of Cast Iron : Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Geneva, Switzerland.
- Minkoff, I. (1983). *The physical metallurgy of cast iron*. Chichester [West Sussex] ; New York: Wiley.
- Morrogh, H. (1948). Nodular graphite structures produced in gray cast irons. *American Foundryman*, 13(4), 91-106.
- Morrogh, H. (1955). Graphite formation in grey cast irons and related alloys. *British Cast Iron Research Association -- Journal of Research and Development*, 5(12), 655-673.

- MPIF Standard 05. (1998). Determination of Sieve Analysis of Metal Powders. In *Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
- MPIF Standard 41. (1998). Determination of Transverse Rupture Strength of Powder Metallurgy Materials. In *Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
- MPIF Standard 45. (1994). Determination of Compressibility of Metal Powders. In *Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
- Muratore, E. C. (n.d.). *La ségrégation du manganèse : pas seulement dans les pièces épaisses* (No. 107). Sorel-Tracy: Rio Tinto Fer & Titane Inc.
- Murthy, V. S. R., Kishore, & Seshan, S. (1986). Morphology of flake, ductile and compacted graphite. *Journal of Metals*, 38(12), 24-28.
- Narasimhan, K. S. (2001). Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy. *Materials Chemistry and Physics*, 67(1-3), 56-65.
- Parent-Simonin, S. (1999). Traitements thermiques des fontes : guide de choix. In *Traitements des métaux* (Vol. M1146, pp. 1-9). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 19 mai 2007, tiré de Techniques de l'ingénieur.
- Parent-Simonin, S., & Margerie, J.-C. (2001). Traitements thermiques des fontes. In *Traitements des métaux* (Vol. M1145, pp. 1-16). Paris: Technique de l'ingénieur. Consulté le 19 mai 2007, tiré de Techniques de l'ingénieur.

- Pickus, M. R. (1984). Improving properties of P/M steels through liquid phase sintering. *International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*, 20(4), 311-323.
- Plamondon, P. (2001). *Contribution à la compréhension des facteurs influençant la compressibilité et l'usinabilité de poudres d'acier*. M.Sc.A inédit. École polytechnique de Montréal, Canada.
- Porter, D. A., & Easterling, K. E. (1992). *Phase transformations in metals and alloys* (2nd ed.). London: Chapman & Hall.
- Preusse, H., & Bolton, J. D. (1999). Use of phosphide phase additions to promote liquid phase sintering in 316L stainless steels. *Powder Metallurgy*, 42(1), 51-62.
- Rickert, A., & Engler, S. (1984). *Solidification morphology of cast irons*. The Physical Metallurgy of Cast Iron : Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron, Stockholm, Sweden.
- Rosenstiel, A. P., Bakkerus, H., & Zeedijk, H. B. (1966). Heterogeneous nucleation of spheroidal graphite iron. *American Foundrymen's Society -- Cast Metals Research Journal*, 2(1), 14-16.
- Selcuk, E. (1974). *Solidification of cast irons with spherulitic graphite*. The Metallurgy of Cast Iron : Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Geneva, Switzerland.
- Smith, W. F. (1993). *Structure and properties of engineering alloys* (2nd ed.). New York ; Montreal: McGraw-Hill.

- SorelMetal. *Fonte GS*. Consulté le 19 mai 2007, tiré de http://www.sorelmetal.com/fr/ductile/frset_ductile.htm.
- SorelMetal. (1990). *Fonte à graphite sphéroïdal (fonte GS) : condensé pour les ingénieurs de projets* (10^e ed.). Montréal, Québec, Canada: Rio Tinto Fer & Titane Inc. Consulté le 19 mai 2007, tiré de <http://www.sorelmetal.com/fr/publi/Deddi/Deddi-Fr.pdf>.
- Thorpe, A. P., Sercombe, T. B., & Schaffer, G. B. (2005). Sintering of maraging steel with phosphorous additions. *Powder Metallurgy*, 48(1), 47-50.
- Warren, R. (1977). Particle growth during liquid phase sintering. *International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*, 13(4), 249-252.
- Warrick, R. J. (1966). Spheroidal graphite nuclei in rare earth and magnesium inoculated irons. *Cast Metals Research Journal*, 2(3), 97-108.
- Weglinski, B., & Kaczmar, J. (1980). Effect of Fe₃P addition on magnetic properties and structure of sintered iron. *Powder Metallurgy*, 23(4), 210-216.
- Wetterfall, S. E., Fredriksson, H., & Hillert, M. (1972). Solidification process of nodular cast iron. *Journal of the Iron and Steel Institute* (London), 210(5), 323-333.
- Wieser, P. F., Bates, C. E., & Wallace, J. F. (1967). *Mechanism of graphite formation in iron-silicon-carbon alloys*. Cleveland: Malleable Founders Society.