POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Mise en œuvre et caractérisation de pièces autotrempantes élaborées avec de nouveaux alliages mères
Title:

Auteur: Arslane Abdelkader Bouchemit
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bouchemit, A. A. (2014). Mise en œuvre et caractérisation de pièces autotrempantes élaborées avec de nouveaux alliages mères [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/1504/
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: https://publications.polymtl.ca/1504/
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gilles L'Espérance
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MISE EN ŒUVRE ET CARACTÉRISATION DE PIÈCES AUTOTREMPANTES ÉLABORÉES AVEC DE NOUVEAUX ALLIAGES MÈRES

ARSLANE ABDELKADER BOUCHEMIT

DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES ET DE GÉNIE INDUSTRIEL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÉS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AOÛT 2014

© Arslane Abdelkader Bouchemit, 2014.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire est intitulé :

MISE EN ŒUVRE ET CARACTÉRISATION DE PIÈCES AUTOTREMPANTES ÉLABORÉES AVEC DE NOUVEAUX ALLIAGES MÈRES

présenté par : BOUCHEMIT Arslane Abdelkader

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

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

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

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

M. BLAIS Carl, Ph.D., membre

DÉDICACE

«La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !»

Albert Einstein, (1879 - 1955)

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de recherche, Gilles L'Espérance, de m'avoir donné l'opportunité de faire cette maîtrise. Gilles, merci de m'avoir fait confiance et d'avoir cru en moi dès le début. J'aimerais également te remercier pour ta disponibilité et ton énorme support sur les plans scientifique et personnel. Ton honnêteté, ton énergie et ton dynamisme sont des sources d'inspiration et de motivation. J'aimerais finalement te remercier de m'avoir impliqué dans de nombreux projets au $(CM)^2$ qui ont été très bénéfiques scientifiquement.

J'aimerais également remercier tous les étudiants et le personnel du centre de caractérisation microscopique des matériaux, le $(CM)^2$, que j'ai côtoyé tout au long de ma maîtrise et qui ont été un facteur important de ma réussite : Olivier Sioui-Latulippe, Mathieu Boisvert, Philippe Beaulieu, Joannie Martin, Isabelle Parent, Ian Baïlon-Poujol, Élise Campeau, Nicole MacDonald, Philippe Plamondon, Jean-Philippe Masse et Éric Duchesne. J'ai énormément appris à vos côtés. Merci à vous tous de m'avoir accepté au sein de la grande famille $(CM)^2$.

Un merci spécial à Élise Campeau qui a toujours trouvé une solution à mes problèmes administratifs et personnels…je n'imagine même pas ce que j'aurais fait sans son aide. J'aimerais également remercier Josée Laviolette et Carole Massicotte pour leur aide technique.

J'aimerais également remercier mes amis qui m'ont beaucoup supporté tout au long de ma maîtrise que ce soit de proche ou de loin (par téléphone). Les bons moments à vos côtés m'ont permis de décompresser et d'être plus performant dans tout ce que je fais. J'aimerais aussi remercier ma deuxième famille, les Bouakiz, qui m'ont beaucoup aidé et qui ont fait en sorte que mes débuts loin de ma famille soient agréables.

Finalement, un gros merci à ma mère, mon père, ma sœur et mes deux frères. Votre support indéfectible et la confiance que vous m'avez toujours portée m'ont permis d'atteindre mes objectifs

et m’ont motivé pour aller de l’avant. Merci, d’avoir fait des concessions pour que mes rêves puissent se réaliser.

RÉSUMÉ

L'autotrempabilité des aciers en métallurgie des poudres (MP) permet d'obtenir des pièces ayant une microstructure de trempe (martensite et/ou bainite), et ce, directement lors du refroidissement à la sortie du four de frittage (frittage industriel : 10 ~ 45 °C/min [550 à 350 °C]). Cela permet entre autres d'éliminer les traitements thermiques d'austénisation et de trempe (à l'eau : ≈ 2700 °C/min ou à l'huile : ≈ 1100 °C/min [550 à 350 °C] [17]) généralement requis après le frittage afin d'obtenir une microstructure martensitique. Ainsi, le procédé de fabrication est simplifié, moins coûteux et la distorsion des pièces due au refroidissement rapide lors de la trempe est évitée. De plus, l'utilisation des bains d'huile est éliminée ce qui rend le procédé plus sécuritaire et écologique. Les principaux paramètres commandant l'autotrempabilité sont : le taux de refroidissement et la composition chimique de l'acier. De nos jours, les systèmes de refroidissement à convection forcée combinés aux fours industriels permettent d'obtenir des taux de refroidissement élevés à la sortie des fours (60 ~ 300 °C/min [550 à 350 °C]) [18, 19]. De plus, le taux de refroidissement critique induisant la formation de la structure de trempe est largement influencé par la composition chimique de l'acier. Ainsi, plus l'acier est allié (jusqu'à une certaine limite), plus ce taux de refroidissement critique est moindre. Le molybdène, le nickel et le cuivre sont les éléments usuellement utilisés en MP. Cependant, le manganèse et le chrome sont moins coûteux et ont un impact plus marqué sur l'autotrempabilité, malgré cela, ils sont rarement utilisés à cause de leur susceptibilité à l'oxydation et la dégradation de la compressibilité causée par le manganèse.

L'objectif principal de ce projet est de développer des mélanges autotrempants en ajoutant des alliages mères (MA : MA1, MA2 et MA4) fortement alliés au manganèse (5 ~ 15 $\%_m$) et au chrome (5 ~ 15 $\%_m$) qui contiennent beaucoup de carbone (≈ 4 $\%_m$) développés par Ian Baïlon-Poujol lors de sa maîtrise [20]. La haute teneur en carbone de ces alliages mères assure la protection des éléments d'alliage susceptibles à l'oxydation durant toutes les étapes du procédé : dans le bain liquide lors de la fusion et l'atomisation à l'eau, pendant le broyage ainsi que lors du frittage des pièces contenant ces alliages mères. Précédemment, Ian Baïlon-Poujol avait étudié le broyage de certains alliages mères atomisés à l'eau et avait amorcé le développement de mélanges autotrempants ainsi que des études de diffusion des éléments d'alliage. Pour ce projet, le

développement des mélanges autotrempants a impliqué l'optimisation de toutes les étapes de la mise en œuvre afin d'obtenir les meilleures propriétés possibles des mélanges avant frittage (écoulement, résistance à cru...) et après frittage (dureté, microstructure…), et ce, pour des alliages mères atomisés à l'eau par Ian Baïlon-Poujol ainsi qu'un alliage mère de chimie similaire qui fut atomisé au gaz.

Puisque des particules très fines de MA sont nécessaires (≤ 20 µm) pour l'obtention de la microstructure désirée, les alliages mères ont été broyés en laboratoire en utilisant différents types de broyeurs à billes hautement énergétiques (SPEX® et Simoloyer® (ZOZ)). Ces expériences ont permis de comprendre le comportement en broyage et de déterminer la broyabilité des différentes MA2 (atomisée à l'eau et au gaz). De plus, on s'est particulièrement intéressé à la morphologie et la propreté des poudres MA broyées. Il a été constaté que la quantité d'acide stéarique, surfactant habituellement ajouté à 1 à 2 $\%_m$ afin d'éviter l'agglomération des particules pendant le broyage, a un effet majeur sur la morphologie des particules de MA broyées au Simoloyer® CM 01 de ZOZ. Ainsi, la quantité d'acide stéarique nécessaire pour éviter l'agglomération tout en assurant une morphologie irrégulière et/ou angulaire idéale pour les propriétés des mélanges a été déterminée (0.1 ~ 0.17 $\%_m$). D'autre part, différentes pistes ont été investiguées afin d'éliminer les oxydes surfaciques (1 ~ 4 µm) enveloppants les particules de MA2 atomisés à l'eau (1.05 $\%_m$ O) : broyage et tamisage fin successifs, recuit de réduction et dissolution par solution HCl/HMT. La dernière méthode nous a permis d'obtenir une poudre très propre (0.16 $\%_m$ O) comparable à celle atomisée au gaz (0.04 $\%_m$ O).

Ensuite, les poudres MA finement broyées ($d_{10} \approx 4$ µm, $d_{50} \approx 10$ µm et $d_{90} \approx 25$ µm) ont été ajoutées à différents types de mélanges ayant des poudres de base non alliées, faiblement ou fortement alliées (Atomet 29, Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo), aciers inoxydables, etc.). De plus, différents additifs ont été ajoutés aux mélanges afin d'améliorer les propriétés des mélanges (0.02 ~ 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® pour améliorer l'écoulement) et des pièces autotrempantes après frittage (0.5 ~ 1 $\%_m$ Fe_3P et/ou 2 ~ 4 $\%_m$ Cu). Les alliages mères MA2 (≈ 15 $\%_m$ Mn, ≈ 15 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) ont été façonnés pour avoir le meilleur compromis des propriétés des mélanges (écoulement, résistance à cru, compressibilité, etc.). Ainsi, l'effet de la quantité et de la morphologie des alliages mères sur l'écoulement des mélanges a été étudié. Les résultats montrent que la quantité de MA

doit être inférieure à 15 $\%_m$ et que, les particules irrégulières assurent le meilleur écoulement possible (≈ 31 s/50g pour 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée). La résistance à cru des barres a aussi été étudiée et les résultats indiquent que l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 de forme irrégulière maximise la résistance à cru (18.4 MPa). De plus, la compressibilité en fonction de la quantité d'alliage mère MA2 de forme irrégulière a été caractérisée et un modèle a été obtenu afin de prédire la densité des mélanges hybrides à base d'Atomet 4001.

Après un frittage à 1160 °C dans un four industriel sous atmosphère réductrice (10 % H_2 - 90 % N_2) et en présence du graphite (ajouté dans les mélanges) les mélanges contenant 10 $\%_m$ de MA2 propre (0.33 $\%_m$ O, après broyage) résultent en des pièces d'une propreté acceptable. Les pièces autotrempantes contiennent 0.05 $\%_m$ O dans le cas du frittage conventionnel et 0.1 $\%_m$ O dans le cas de l'infiltration au cuivre. Les résultats montrent aussi que la réduction des oxydes lors du frittage est moins efficace lorsque la pièce est infiltrée au cuivre.

Après plusieurs itérations, les mélanges intéressants ont été optimisés afin d'obtenir des mélanges avec de meilleures propriétés et le plus de martensite directement à la sortie du four industriel, après un frittage à 1160 °C pendant 15 minutes (taux de ref. ≈ 20 à 25 °C/min [550 à 350 °C]). Les meilleurs mélanges présentent une dureté de 24.9 HRC (≈ 46 $\%_v$ de martensite) pour un ajout de 10 $\%_m$ de MA2 à une poudre non alliée (Atomet 29 + 0.5 $\%_m$ Fe_3P +…+ 2 $\%_m$ Cu), et de 37.5 HRC (≈ 84 $\%_v$ de martensite) pour un ajout de 10 $\%_m$ de MA2 à une poudre faiblement alliée (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo préallié) + 1 $\%_m$ Fe_3P +…+ 2 $\%_m$ Cu). Pour les mêmes mélanges mais infiltrés au cuivre, les barres présentent des duretés plus élevées (respectivement 38.9 HRC (≈ 60 $\%_v$ de martensite) et 49.5 HRC (≈ 86 $\%_v$ de martensite)). À titre de comparaison les mélanges auxquels la MA2 a été ajoutée avaient une dureté de respectivement 48 HRA (n/a HRC) et 14.3 HRC dans le cas non infiltré, et de 14 HRC et 30.6 HRC dans le cas de l'infiltration au Cu. Il a aussi été montré que l'ajout de seulement 6 $\%_m$ de MA2, de 15 $\%_m$ de MA1 (≈ 5 $\%_m$ Mn, ≈ 5 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) ou de 10 $\%_m$ de MA4 (≈ 9 $\%_m$ Mn, ≈ 9 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) à un autre mélange hybride résulte en des duretés et des microstructures très similaires à celles du mélange qui contient 10 $\%_m$ de MA2. La dureté élevée des barres infiltrées au cuivre comparativement à celles sans infiltration est associée à l'amélioration de la diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr, à

l'amélioration de la conductivité thermique et à l'augmentation de la densité assurées par l'infiltration au Cu.

La diffusion du manganèse (Mn) et du chrome (Cr) a été étudiée dans le cas de l'infiltration et du frittage conventionnel. Les résultats indiquent que les distances de diffusion des deux éléments Mn et Cr ainsi que celle du cuivre sont similaires et sont d'environ 27 µm dans le cas d'un frittage à 1160 °C pendant 15 minutes et sont estimées à 80 µm dans le cas de l'infiltration au cuivre pour un même profil thermique.

Finalement, l'autotrempabilité des mélanges autotrempants a été évaluée et comparée à celle du mélange autotrempant FLC-4805 ((1.25 $\%_m$ Mo, 1.4 $\%_m$ Ni et 0.4 $\%_m$ Mn) préalliés plus 1 $\%_m$ Cu et ≈ 0.5 $\%_m$ C) grâce aux diagrammes d'autotrempabilité qui donnent la microstructure ($\%_v$ de martensite) et la dureté apparente en fonction du taux de refroidissement local au cœur des pièces. Les résultats montrent que l'autotrempabilité du mélange de 10 $\%_m$ de MA2 avec une poudre de base non alliée est similaire à celle du FLC-4805 pour des taux de refroidissement de 4 ~ 120 °C/min [550 à 350 °C]. Tandis que les mélanges hybrides (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo préallié) + 1 $\%_m$ Fe_3P +…+ 2 $\%_m$ Cu) contenant 6 ou 10 $\%_m$ de MA2 présentent une meilleure autotrempabilité que celle du FLC-4805 pour des taux de refroidissement de 4 ~ 120 °C/min [550 à 350 °C]. Après un refroidissement relativement lent ≈ 4 °C/min, le mélange hybride contenant 6 $\%_m$ de MA2 a une dureté de 29.0 HRC (41.4 HRC après infiltration au Cu) et le mélange avec 10 $\%_m$ de MA2 a une dureté de 35.2 HRC (44.9 HRC après infiltration au Cu) comparativement à 7.1 HRC du FLC-4805. De plus, la martensite obtenue avec les mélanges autotrempants contenant des MA est largement plus dure que celle obtenue avec le mélange FLC-4805, et ce, pour une teneur en carbone similaire de 0.5 ~ 0.6 $\%_m$ (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$) comparativement à 52.7 ± 0.4 HRC (556 $HV_{0.1}$)).

Pour conclure, en se basant sur le prix des éléments d'alliage, les mélanges contenant une poudre de base non alliée et 10 $\%_m$ de MA2 coutent environ 0.23 $US/kg (août 2014). Les mélanges hybrides contenant 10 $\%_m$ de MA2 coûtent ≈ 0.50 $US/kg (août 2014). Les mélanges hybrides contenant 6 $\%_m$ de MA2 coûtent ≈ 0.47 $US/kg (août 2014). Le mélange FLC-4805 coûte ≈ 1.02 $US/kg (août 2014). De plus, le coût additionnel associé à l'infiltration au cuivre des pièces pendant le frittage est d'environ 0.78 $US/kg (août 2014).

ABSTRACT

Sinter-hardening of steels in powder metallurgy (PM) allows to obtain microstructures with martensite and/or bainite during the cooling at the end of sintering cycle in industrial furnaces (10 ~ 40 °C/min [550 to 350 °C]). Sinter-hardenability allows to avoid post-sintering heat treatments of austenisation and quenching (water: ≈ 2700 °C/min or oil: ≈ 1100 °C/min [550 to 350 °C] [17]) that are usually required to obtain martensitic microstructure. Therefore, sinter-hardening simplifies the PM process, makes it more cost-effective and reduces the risks of excessive distortion of parts due to the high cooling rates during a usual quench. Moreover, the process is more environment-friendly and reduces health and safety hazards associated with the use of oil baths usually used for quenching. The sinter-hardening response is mostly predicted by the cooling rate and the chemical composition of the steel. Nowadays, accelerated cooling of PM parts at the end of the sintering cycle is possible by using advanced convective cooling systems (60 ~ 300 °C/min [550 to 350 °C]) [18, 19]. Furthermore, the more the steel is alloyed (up to a certain limit), the more the critical cooling rate needed to obtain martensitic and/or bainitic microstructure is lower. Molybdenum, nickel and copper are the most used alloying elements in PM. However, manganese and chromium are less expensive and have a larger effect on the hardenability of steels. Despite this, they are seldom used in PM because of their high affinity with oxygen and the depreciation of compressibility associated with the pre-alloyed manganese.

The main objective of this project is to develop sinter-hardening mixes using master alloys (MA: MA1, MA2 and MA4) with high manganese (5 ~ 15 $\%_w$), chromium (5 ~ 15 $\%_w$) and carbon (≈ 4 $\%_w$) contents that were developed by Ian Baïlon-Poujol during his M. Sc. [20]. The high carbon content of these master alloys ensure the protection of the oxygen-sensitive alloying elements during all the processing steps: starting from water atomization of the MA powders to the sintering of MA-containing mixes. Previously, Ian Baïlon-Poujol investigated the milling behavior of some water atomized master alloys and began the development of sinter-hardenable mixes. In addition, he also began an investigation on the diffusion of alloying elements. In this project, the development of sinter-hardenable mixes has involved an optimization of all processing steps in order to obtain the best mixes properties before sintering (flow, green strength,…) and after

sintering (hardness, microstructure,...). Processing steps were determined for both water atomized mater alloys powders that were atomized by Ian Baïlon-Poujol and gas atomized master alloy that have a similar chemistry

Because very fine MA particles are needed (≤ 20 µm), the grinding of the master alloy powders (gas and water atomized) was investigated using laboratory high-energy ball mills (HEBM) (SPEX® and Simoloyer® CM 01 (ZOZ)). This has allowed a better comprehension of grinding behavior and the grindability of different MA2 powders (gas and water atomized) was determined. Furthermore, it was found that the amount of stearic acid, a surfactant usually added at 1 to 2 $\%_w$ to inhibit agglomeration of particles during grinding, has a large effect on the morphology of the MA2 powder particles when they are ground with the Simoloyer® CM 01 (ZOZ). Thus, the critical amount of stearic acid needed to avoid agglomeration while ensuring an irregular and/or angular morphology ideal for mix properties was determined (0.1 ~ 0.17 $\%_w$). On the other hand, different ways to remove the oxide shell (1 ~ 4 µm) that cover the water atomized MA2 particles (1.05 $\%_w$ O) were investigated: grinding and fine screening, reduction annealing and chemical dissolution of oxides with HCl / HMT solution. A very clean water atomized MA2 powder (0.16 $\%_w$ O) was obtained with the last method. This oxygen content is comparable to that of the gas atomized MA2 (0.04 $\%_w$ O).

Then, the fine ground MA powders ($d_{10} \approx 4$ µm, $d_{50} \approx 10$ µm and $d_{90} \approx 25$ µm) were added to different kind of mixes which contained non-alloyed, lean and highly alloyed base powders (Atomet 29, Atomet 4001 (0.5 $\%_w$ Mo)… stainless steel). In addition, different additives were added to the mixes in order to improve the mix properties (0.02 ~ 0.1 $\%_w$ of Cab-O-Sil® improves flow) and the properties of sinter-hardened parts (0.5 ~ 1 $\%_w$ Fe_3P and/or 2 ~ 4 $\%_w$ Cu). The MA2 powders (≈ 15 $\%_w$ Mn, ≈ 15 $\%_w$ Cr and ≈ 4 $\%_w$ C) were tailored to obtain the best compromise that ensures good mix properties (flow, green strength, compressibility, etc.). Thus, the effect of the amount and the morphology of the master alloys on the flowability was investigated. The results indicate that the amount of MA powder must be kept below 15 $\%_w$ and that except for spherical particles, the irregular particles ensure the best flow possible (≈ 31 s/50g when 10 $\%_w$ of MA2 is added). The green strength of mixes was also investigated and the results indicate that the addition of 10 $\%_w$ of irregular MA2 powder particles maximizes the green strength (18.4 MPa). In addition,

the compressibility as a function of the amount of irregular MA2 powder particles was characterized and a model to predict the density of hybrid mixes that contain Atomet 4001 as the base powder was obtained.

After a sintering at 1160 °C in an industrial furnace in a reducing atmosphere (10 % H_2 – 90 % N_2) and in presence of graphite (added in the mixes), the mix with 10 $\%_w$ of a clean MA2 (0.33 $\%_w$ O, after grinding) gives parts with an acceptable cleanness. The sinter-hardened parts contain 0.05 $\%_w$ O after conventional sintering and 0.1 $\%_w$ O after a copper infiltration. This result indicates that the reduction of oxides during sintering is less efficient when the part is copper infiltrated.

After several iterations, the mixes were optimized in order to obtain the best mix properties and the largest amount of martensite directly after the sintering cycle in an industrial furnace (1160 °C for 15 minutes with a cooling rate of ≈ 20 à 25 °C/min [550 to 350 °C]). The most interesting mixes have an apparent hardness of 24.9 HRC (≈ 46 $\%_v$ of martensite) when 10 $\%_m$ of MA2 is added to a non-alloyed powder (Atomet 29 + 0.5 $\%_w$ Fe_3P +…+ 2 $\%_w$ Cu), and 37.5 HRC (≈ 84 $\%_v$ of martensite) when 10 $\%_w$ of MA2 is added to a lean steel powder (Atomet 4001 (0.5 $\%_w$ Mo pre-alloyed) + 1 $\%_w$ Fe_3P +…+ 2 $\%_w$ Cu). The same copper infiltrated mixes, show significantly higher hardness (respectively 38.9 HRC (≈ 60 $\%_v$ of martensite) and 49.5 HRC (≈ 86 $\%_v$ of martensite)). In contrast, the mixes to which the MA2 powders were added have a hardness of respectively 48 HRA (n/a HRC) and 14.3 HRC when not infiltrated, and 14.0 HRC and 30.6 HRC when copper infiltrated. It was also found that the addition of only 6 $\%_w$ of MA2, 15 $\%_w$ of MA1 (≈ 5 $\%_w$ Mn, ≈ 5 $\%_w$ Cr and ≈ 4 $\%_w$ C) or 10 $\%_w$ of MA4 (≈ 9 $\%_w$ Mn, ≈ 9 $\%_w$ Cr and ≈ 4 $\%_w$ C) to a hybrid mix (base powder: Atomet 4001) gives hardness values and microstructures very similar to that of hybrid mix that contains 10 $\%_w$ of MA2. The high hardness of the copper infiltrated parts compared to the non-infiltrated ones is associated to the higher diffusion distances of Mn and Cr, the improvement of thermal conductivity and the larger density provided by the infiltration of copper during sintering.

In addition, the diffusion of manganese (Mn) and chromium (Cr) was investigated in the case of conventional sintering and copper (Cu) infiltration. The results indicate that the diffusion

distance of Mn and Cr is very similar to that of Cu and is about 27 µm when sintered at 1160 °C during 15 minutes. On the other hand, it is estimated to be around 80 µm when it is copper infiltrated for same thermal profile.

Finally, the sinter-hardenability of sinter-hardenable mixes developed during this project was evaluated and compared to that of a well-known sinter-hardenable mix FLC-4805 ((1.25 $\%_w$ Mo, 1.4 $\%_w$ Ni and 0.4 $\%_w$ Mn) pre-alloyed plus 1 $\%_w$ Cu and ≈ 0.5 $\%_w$ C) using the sintering hardening diagrams that give the microstructure ($\%_v$ of martensite) and the apparent hardness as a function of the local cooling rate measured in the core of parts. The results show that the sinter-hardening response of the mix that contains 10 $\%_w$ of MA2 with a non-alloyed base powder is similar to that of the mix FLC-4805 for cooling rates of 4 ~ 120 °C/min [550 à 350 °C]. Whilst the hybrid mixes (Atomet 4001 (0.5 $\%_w$ Mo pre-alloyed) + 1 $\%_m$ Fe_3P +…+ 2 $\%_m$ Cu) that contain 6 or 10 $\%_w$ of MA2 have a better sinter-hardenability compared to that of the mix FLC-4805 for cooling rates of 4 ~ 120 °C/min [550 à 350 °C]. For a relatively low cooling rate ≈ 4 °C/min, the hybrid mix that contains 6 $\%_w$ of MA2 has a hardness of 29.0 HRC (41.4 HRC when Cu infiltrated) and the mix that contains 10 $\%_w$ of MA2 has a hardness of 35.2 HRC (44.9 HRC when Cu infiltrated) compared to 7.1 HRC for the mix FLC-4805. Furthermore, the martensite in parts containing master alloy (MA) powders is significantly harder than that of mix FLC-4805, even if they have similar carbon content 0.5 ~ 0.6 $\%_w$ (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$) compared to 52.7 ± 0.4 HRC (556 $HV_{0.1}$)).

To conclude, based on the price of alloying elements, the mixes that contain non alloyed base powder and 10 $\%_w$ of MA2 cost ≈ 0.23 US$/kg (August 2014). The hybrid mixes that contain 10 $\%_w$ of MA2 cost ≈ 0.50 US$/kg (August 2014). The hybrid mix that contains 6 $\%_w$ of MA2 costs ≈ 0.47 US$/kg (August 2014). The FLC-4805 costs ≈ 1.02 US$/kg (August 2014). On the other hand, the additional cost associated to the copper infiltration of parts is ≈ 0.78 US$/kg (August 2014).

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT X

TABLE DES MATIÈRES XIV

LISTE DES TABLEAUX XIX

LISTE DES FIGURES XXI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXXV

LISTE DES ANNEXES XXXVII

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : REVUE DE LITÉRATURE 4

1.1 Métallurgie des poudres 4

1.1.1 Production des poudres métalliques 4

1.1.2 Broyage 6

1.1.3 Introduction des éléments d'alliage en MP 10

1.1.4 Préparation des mélanges 16

1.1.5 Compaction 19

1.1.6 Frittage 21

1.1.7 Infiltration au cuivre 24

1.1.8 Opérations secondaires au frittage 25

1.2 Autotrempabilité 27

1.2.1 Effet du taux de refroidissement 27

1.2.2 Effet de la composition chimique 28

1.2.3 Effet de la densité et de la dimension des pièces en MP 30

1.3 Avantage de la MP et l'autotrempabilité 30

1.4 Protection des éléments d'alliage contre l'oxydation 31

1.5 Diffusion atomique des éléments d'alliage 35

1.6 Austénite résiduelle 38

CHAPITRE 2 : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE 40

2.1 Poudres commerciales utilisées 40

2.1.1 Poudres métalliques 40

2.1.2 Additifs non métalliques 41

2.2 Alliages mères :.....42

2.2.1 Atomisation à l'eau 42

2.2.2 Atomisation au gaz 43

2.3 Broyage 43

2.3.1 Broyage par attrition 43

2.3.2 Broyage au SPEX® 43

2.3.3 Broyage au Simoloyer® CM 01 de Zoz GmbH 44

2.4 Préparation des mélanges.....46

2.5 Compaction 47

2.6 Frittage 48

2.6.1 Four de laboratoire 48

2.6.2 Four industriel 51

2.7 Mesure des propriétés des mélanges et des barres 51

2.7.1 Mesure granulométrique 51

2.7.2 Mesure de l'écoulement Hall et densité apparente 51

2.7.3 Mesure de densité des barres 52

2.7.4 Mesure de la résistance à cru 52

2.7.5 Macrodureté et microdureté 53

2.8 Caractérisation microscopique 53

2.8.1 Microscopie optique 53

2.8.2 Analyse d'images 53

2.8.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) 56

2.8.4 Spectrométrie des rayons X à dispersion des énergies (EDS) 57

2.8.5 Spectrométrie des électrons Auger (AES) 57

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION 58

3.1 Alliages mères atomisés à l'eau 58

3.1.1 Effet de la quantité des éléments d'alliages et type d'atomisation sur la propreté et la dureté des alliages mères 59

3.1.2 Couche d'oxyde surfacique 60

3.1.3 Microstructure de l'alliage mère MA2-E 62

3.1.4 Séparation d'oxydes de l'alliage mère atomisé à l'eau 64

3.2 Alliage mère atomisé au gaz 71

3.2.1 Oxydes en surface 72

3.2.2 Microstructure de l'alliage mère MA2-G 73

3.3 Réduction de la taille des alliages mères 76

3.3.1 Broyage par attrition 77

3.3.2 Broyage au SPEX® 77

3.3.3 Broyage au Simoloyer® CM 01 de ZOZ 79

3.3.4 Effet de la quantité de l'acide stéarique ajouté sur la morphologie des particules broyées 80

3.4 Optimisation des propriétés des mélanges contenant des alliages mères 87

3.4.1 Effet du type de lubrifiant et de graphite sur l'écoulement des mélanges 87

3.4.2 Effet de la quantité et la morphologie des particules MA2 sur l'écoulement et la densité apparente des mélanges 88

3.4.3 Effet de l'ajout de la CAB-O-SIL® sur l'écoulement des mélanges.....91

3.5 Compaction des mélanges.....92

3.5.1 Compressibilité des mélanges.....92

3.5.2 Effet de la quantité des alliages mères ajoutés sur la compressibilité des mélanges 93

3.5.3 Optimisation de la résistance à cru des mélanges autotrempants contenant des alliages mère.....95

3.6 Frittage de mélanges autotrempants contenant un alliage mère avec du Mn et Cr (MA2) 99

3.6.1 Frittage conventionnel 99

3.6.2 Infiltration au cuivre 100

3.7 Effet de la quantité de carbone total sur la quantité d'austénite résiduelle.....102

3.8 Microstructure et dureté apparentes des mélanges autotrempants optimisés 105

3.8.1 Mélanges D1 et D1X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à un mélange FC-0205 (poudre de base non alliée) 107

3.8.2 Mélanges hybrides D4 et D4X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée au Mo (0.5 $\%_m$ Mo).....109

3.8.3 Mélanges hybrides D6 et D6X : 6 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée au Mo (0.5 $\%_m$ Mo).....112

3.8.4 Mélanges hybrides D8, D9, D8X et D9X : mélanges hybrides contenant de la MA1 ou de la MA4 ajoutée à une poudre faiblement alliée au Mo (0.5 $\%_m$ Mo).....114

3.8.5 Homogénéité de la microstructure 116

3.8.6 Formation de carbures de chrome dans les particules MA2 118

3.8.7 Effet de l'ajout du cuivre et du Fe_3P et de l'infiltration au cuivre sur la microstructure et la dureté des mélanges autotrempants 119

3.8.8 Résultats additionnels : ajout de la MA2 à des mélanges d'autres poudres fortement alliées 120

3.9 Diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr des particules MA2 vers la poudre de base 122

3.9.1 Diffusion des éléments d'alliage dans le cas d'un frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes 122

3.9.2 Diffusion des éléments d'alliage dans le cas d'une infiltration au cuivre à 1160°C et frittage pendant 15 minutes 128

3.9.3 Conclusion sur la diffusion 132

3.10 Autotrempabilité des mélanges autotrempants contenant un alliage mère MA2 134

3.10.1 Autotrempabilité des mélanges D1 et D1X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à un mélange FC-0205 (poudre de base non alliée) 135

3.10.2 Autotrempabilité des mélanges hybrides D4 et D4X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée (0.5 $\%_m$ Mo) 138

3.10.3 Autotrempabilité des mélanges hybrides D6 et D6X : 6 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée (0.5 $\%_m$ Mo) 141

3.10.4 Conclusion sur l'autotrempabilité 144

DISCUSSION GÉNERALE CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTUTRS 149

BIBLIOGRAPHIE 160

ANNEXES 167

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Coefficient et distance de diffusion atomique de quelques éléments d'alliage dans l'austénite à 1100 et 1200°C pendant 30 minutes..... 36

Tableau 2.1: Composition chimique et granulométrie des poudres métalliques commerciales utilisées comme poudre de base 40

Tableau 2.2 : Composition chimique et granulométrie des poudres métalliques commerciales utilisées comme additif ou infiltrant..... 41

Tableau 2.3 : Additifs non métalliques utilisés dans les mélanges et le broyage 41

Tableau 2.4 : Compositions chimiques des alliages mères MA..... 42

Tableau 3.1: Composition chimique des alliages mères atomisés à l'eau utilisés 58

Tableau 3.2 : Compositions chimiques de l'alliage mère atomisé au gaz..... 72

Tableau 3.3: Évolution de la taille des particules (d_{90}) de MA2-G broyées en fonction du broyeur utilisé 80

Tableau 3.4: Tableau récapitulatif des propriétés des trois poudres MA2 utilisées dans les mélanges autotrempants 86

Tableau 3.5 : Équations de régression multiple modélisant la compressibilité d'un mélange Atomet 4001 + Q $\%_m$ MA2-G-Z + G $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0,5 $\%_m$ Kenolube en fonction de la quantité de MA2-G-Z ($\%_m$) et la pression (TSI). L'Analyse statistique a été réalisée à l'aide du logiciel Statistica. 94

Tableau 3.6: Tableau récapitulatif regroupant les propriétés (densité, dureté apparente, et microstructure) les mélanges autotrempants optimisés discutés dans cette section. 106

Tableau 3.7: Tableau récapitulatif des distances de diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr ainsi que leur quantité nécessaire pour former de la martensite ou de la bainite dans le cas de l'utilisation d'une poudre de base non alliées (Atomet 29) ou une poudre faiblement alliée (Atomet 4001 : 0.5 $\%_m$ Mo préallié) pour un taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350 °C]. 133

Tableau A.1: Tableau présentant les résultats (microstructure, dureté apparente, densité, etc.) du 1er lot de mélanges contenant de la MA2…….169

Tableau A.2: Tableau présentant les résultats (microstructure, dureté apparente, densité, etc.) du 2ème lot de mélanges contenant de la MA2……..……..171

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Schéma d'un atomiseur à l'eau [8]. 5

Figure 1.2: Représentation schématique de la fragmentation de particules broyées sous différents types de sollicitations. La figure est inspirée de plusieurs graphiques et lectures [1-3]..... 8

Figure 1.3: Représentation de l'état de la dispersion en fonction du temps de broyage. (a) stade de Rittinger ; (b) stade d'agglomération; (c) stade d'agrégation. D'après [12]. ... 9

Figure 1.4: Différentes méthodes d'alliage en MP : (a) poudre préalliée; (b) poudre partiellement alliée (par diffusion); (c) poudres ajoutées; (d) poudres hybrides (préalliée ou partiellement alliée plus poudre ajoutée). D'après [6]. 11

Figure 1.5: Effet de la quantité des éléments d'alliage préalliés sur la compressibilité d'une poudre d'acier [6]. 12

Figure 1.6: Tension de vapeur du manganèse en fonction de la température et de la forme sous laquelle il se trouve (élémentaire, ferro-alliage ou alliage mère). Les calculs ont été réalisés suivant la loi de Henry [4, 5]. 14

Figure 1.7: Diagramme ternaire Fe-Fe_3C-Fe_3P plus les isothermes sur les solidus d'après une modélisation thermodynamique réalisée à l'aide du logiciel FactSage 6.4. 18

Figure 1.8: Illustration des différentes étapes d'un pressage uniaxial à double action. D'après [2]. 20

Figure 1.9: Différentes étapes subies par un mélange lors de la compaction. D'après [8]. ... 20

Figure 1.10: Représentation des différents stades de frittage. D'après [2]. 22

Figure 1.11: La séquence des opérations lors du frittage. Le profil inférieur de la figure représente un profil thermique de frittage typique. D'après [2, 14]. 23

Figure 1.12: Schéma d'une séquence d'infiltration où la force de capillarité attire le métal fondu à passer à travers les porosités ouvertes d'un comprimé. D'après [2]..... 25

Figure 1.13: Schématisation de l'effet des éléments d'alliage sur la forme des diagrammes isotherme. (a) Aciers alliés aux éléments non carburigènes; (b) Aciers alliés aux éléments carburigènes. D'après [11]. 28

Figure 1.14: Facteurs de trempabilité: facteurs multiplicatifs en fonction de la teneur et la nature des éléments d'alliage. D'après [5, 16]. 29

Figure 1.15: Diagramme d'Ellingham-Richardson indiquant la stabilité des oxydes de Fe, Cr, Mn, et Si. D'après [15]. 33

Figure 1.16: Conditions d'équilibre d'oxydation/réduction de plusieurs combinaisons Métal/Oxydes dans le cas d'utilisation d'hydrogène (100 % H_2). Ce diagramme permet d'obtenir le point de rosée nécessaire pour la réduction de chaque oxyde à une température donnée. La plage de température en jaune représente les températures de frittage conventionnelles. D'après [2]. 34

Figure 1.17: Illustration schématique des différents chemins de haute diffusivité qui viennent s'ajouter à la diffusion en volume lors du frittage des pièces d'acier en MP. D'après [13]. 37

Figure 1.18: (a) Effet de la teneur en carbone d'un acier sur ses températures M_s et M_f ; (b) Effet de l'ajout des éléments d'alliage sur la température M_s d'aciers contenant 0.76, 0.9 et 1 $\%_m$ de carbone. D'après [11]. 39

Figure 2.1: a) Broyeur à haute énergie SPEX® 8000. b) Fiole métallique et les billes utilisées; c) Schématisation du mouvement de la fiole lors du broyage. 44

Figure 2.2 : a) Broyeur Simoloyer® CM 01 de Zoz; b) Rotor interne montrant les pales; c) Le broyeur Simoloyer® CM 01 lors de l'étape de décharge de la poudre broyée. ... 45

Figure 2.3: Illustration du mouvement des billes en fonction de la vitesse de rotation dans le Simoloyer® CM 01 de Zoz. Le mécanisme de broyage change aussi en fonction de la vitesse de rotation. D'après [9] 46

Figure 2.4: Dimensions d'un échantillon standard TRS [7] 47

Figure 2.5: Presses hydrauliques utilisées a) Enerpac de 100 tonnes; b) Tinius Olsen Super L d'une capacité de 54 tonnes 48

Figure 2.6: Schéma du four tubulaire Lindberg utilisé pour les essais de frittage en laboratoire. 49

Figure 2.7: Schéma illustrant la découpe et le perçage des barres TRS pour effectuer des essais d'autotrempabilité. Un thermocouple est inséré dans le trou percé sur le morceau 3. Les morceaux 1 et 2 de la barre TRS sont aussi percés et utilisés pour effectuer d'autres essais d'autotrempabilité. 50

Figure 2.8: Schéma du four électrique tubulaire Lindberg et montage utilisés pour les essais d'autotrempabilité. À la position (1), le morceau #3 de la barre TRS est porté à T d'austénisation pendant 10 minutes, puis il est sorti à la position (2) ou il sera refroidi. 50

Figure 2.9: Illustration des étapes de l'analyse d'images semi-automatisée de deux microstructures typiques : a) micrographie contenant de la ferrite, bainite, martensite et austénite résiduelle; b) micrographie contenant de la martensite, bainite fine et austénite résiduelle. 54

Figure 2.10: Routine Clemex utilisée pour mesurer le pourcentage des phases des échantillons autotrempants. Routines réalisées avec le logiciel Clemex Vision PE 5.0. 55

Figure 2.11: Schéma illustrant la stabilisation de la moyenne cumulative et la diminution de l'écart type en fonction du nombre de champs analysés lors d'une analyse d'images. 56

Figure 3.1: (a) Effet de la quantité des éléments d'alliage (Mn et Cr) et le type d'atomisation (eau ou gaz) sur la quantité d'oxygène dans les alliages mères ayant une teneur en carbone similaire (≈ 4 $\%_m$ C); (b) Effet de la quantité des éléments d'alliage (Mn et Cr) et le type d'atomisation (eau ou gaz) sur la microdureté alliages mères. . 59

Figure 3.2: Spectre EDS typique de la couche d'oxyde à la surface de la poudre MA2-E (au MEB sur une section transversale et sous une tension d'accélération de 15 keV). 60

Figure 3.3: Particules d'alliage mères MA2-E (atomisé à l'eau). a) Micrographie en électrons secondaires montrant la morphologie des particules MA2-E; b) Micrographie en électrons rétrodiffusés à bas angle (LABE) montrant la coquille d'oxyde

enveloppant les particules MA2-E; c) et d) Micrographies (LABE) de la section transversale des particules MA2-E montrant l'épaisseur de la couche d'oxyde (gris foncé). 61

Figure 3.4: Micrographies montrant la microstructure de l'alliage mère MA2-E. (a) micrographie à faible grossissement (b) micrographie à fort grossissement montant la microstructure typique des particules MA2-E. La poudre a été attaquée avec du Vilella's. 62

Figure 3.5: Diagramme d'équilibre de l'alliage mère MA2 réalisé par modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel FactSage 6.4. Ce diagramme est valable pour les deux alliages mère MA2-E est MA2-G vu qu'ils ont la même composition chimique nominale. 63

Figure 3.6: Spectre XRD obtenu sur des particules de l'alliage mère MA2-E de taille typique (≈100 µm) après une dissolution des oxydes surfaciques à l'aide d'une solution HCL/HMT afin d'analyser seulement la microstructure (voir la section 3.1.4.2, page 68). Les pics correspondants à la cémentite et l'austénite sont légèrement décalés vu qu'ils contiennent une certaine quantité d'éléments d'alliage Mn, Cr et Si. 63

Figure 3.7: Schéma expliquant la séquence de séparation des oxydes de la poudre MA2-E par décapage en utilisant le broyage au SPEX®. 65

Figure 3.8: Spectre XRD obtenu sur les particules fines (< 20 µm) de MA2-E après un broyage léger et un tamisage suivant la séquence présentée à la Figure 3.7. Ces particules fines sont majoritairement composées de MnO et de Mn_2SiO_4 (oxydes) ainsi que de l'austénite et de la cémentite alliée (métal de MA2). 65

Figure 3.9: Micrographies en électrons rétrodiffusés LABE (contraste chimique), les régions foncées sont principalement des oxydes et les régions claires sont plus propres (métallique). (a) MA2-E décapée au SPEX suivant la séquence : broyage (5 min) + tamisage (+20 µm) + broyage (5 min) + tamisage (+20 µm). Le décapage n'est pas parfait et il reste beaucoup de fines particules d'oxyde; (b) MA2-E broyée au SPEX suivant la séquence : broyage (5 min) + sédimentation + broyage (5 min) + sédimentation. Le décapage n'est pas parfait, mais il reste moins de fines

particules d'oxyde que dans (a); (c) MA2-E broyée au ZOZ pendant 90 minutes. Le décapage n'est pas parfait et il reste plein de fines particules oxyde en plus des fines particules métalliques déformées; (d) Section transversale de la poudre présentée sur la figure (c). 67

Figure 3.10: (a) micrographie en LABE des particules MA2-E après dissolution des oxydes en surface (MA2-E-HCL), la clarté de la surface des particules indique qu'il n'y a pas d'oxydes en surface; (b) micrographie en LABE de la section transversale de quelques particules MA2-E. 69

Figure 3.11: Résultats de l'analyse par SEA d'une particule de MA2 atomisée à l'eau et nettoyée avec une solution HCl/HMT (MA2-E-HCL) d'environ 100 µm. (a) profil de concentration obtenu; (b) présente les spectres Auger avant (rouge) et après décapage (bleu)..... 70

Figure 3.12: Micrographies en LABE d'une particule de la poudre MA2-E-HT (recuite). (a) faible grossissement; (b) fort grossissement sur une région de la particule présentée sur la figure (a). 71

Figure 3.13: Micrographies en électrons secondaires; (a) Partie - 177 µm de la poudre MA2-G, (b) Partie + 177 µm de la poudre MA2-G. 72

Figure 3.14: Résultats de l'analyse par SEA d'une particule sphérique typique (50 µm) de MA2-G. (a) profil de concentration obtenu; (b) présente les spectres Auger avant (rouge) et après décapage (bleu). 73

Figure 3.15: Micrographies en électrons secondaires de l'alliage mère MA2-G : (a) Microstructure de la MA2-G à faible grossissement ; (b) Microstructure de la MA2-G à fort grossissement. La poudre a été attaquée avec du Vilella's. 74

Figure 3.16: Spectre XRD obtenu sur des particules de l'alliage mère MA2-G de taille typique (100 µm). Les pics correspondants à la cémentite et l'austénite sont légèrement décalés vu qu'ils contiennent une certaine quantité d'éléments d'alliage Mn, Cr et Si (voir la Figure 3.17). 75

Figure 3.17: Spectre EDS obtenu au MEB pour les deux phases présentées sur la micrographie de la Figure 3.15 (a). Les spectres ont été obtenus avec une tension d'accélération de 15 kV Spectre (a) : austénite; (b) cémentite. 76

Figure 3.18: Poudre MA2-E-A, MA2 atomisée à l'eau, broyée par attrition puis tamisée à -38 µm. (a) micrographie électronique en électrons secondaires; (b) micrographie électronique en électrons rétrodiffusés, les fines particules en surface (gris foncé) sont principalement des oxydes. 77

Figure 3.19: Micrographies électroniques en électrons secondaires montrant des particules de MA2-G (+ 1%$_m$ d'acide stéarique) broyées au SPEX® pendant 180 minutes (MA2-G-S). 78

Figure 3.20: Évolution de la taille des particules de la poudre MA2-G (+ 1%$_m$ d'acide stéarique) en fonction de la durée de son broyage au SPEX®. (a) Distribution granulométrique cumulative; (b) évolution du d_{10}, d_{50} et d_{90}. 78

Figure 3.21: Évolution de la taille des particules de la poudre MA2-G (+ 1%m d'acide stéarique) en fonction de la durée de son broyage au ZOZ. (a) Distribution granulométrique cumulative; (b) évolution du d_{10}, d_{50} et d_{90}. Vitesse 1000 tr/min. 79

Figure 3.22: Micrographies électroniques en électrons secondaires montrant la morphologie des particules MA2-G-Z (broyée au ZOZ) pendant 180 min en fonction de la quantité d'AS ajoutée. a) MA2-G-Z avec 1%$_m$ d'AS : contient des particules en forme de plaquettes (facteur de forme (IF) ≈ 1/11 et ρ_A= 1,7 g/cm^3); b) MA2-G-Z avec 0,33%$_m$ d'AS : contient majoritairement des particules de forme irrégulières en plus de quelques plaquettes (IF ≈ 1/4 et ρ_A= 2,2 g/cm^3); c) MA2-G-Z sans ajout d'AS : contient des particules de forme irrégulière et un peu d'agglomérats (IF ≈ 1/1 et ρ_A= 2,5 g/cm^3). 81

Figure 3.23: Densité apparente, taille des particules (d_{90}) et indice de forme (IF) des poudres MA2-G broyées en fonction du broyeur utilisé, la vitesse d'opération et quantité d'acide stéarique ajoutée. Plus les particules sont floconneuses, plus la densité apparente est faible. 82

Figure 3.24: Évolution de la taille des particules des poudres MA2-G et MA2-E-HCL (nettoyée avec HCL/HMT) lors du broyage. 84

Figure 3.25: Micrographies électroniques au MEB en électrons secondaires (à gauche) et en électrons rétrodiffusés (à droite). (a) et (b) : particules MA2-E-A (eau / attrition) de forme floconneuse et moins propres (2,07 $\%_m$ O); (c) et (d) particules MA2-E-HCL-Z (eau / HCL/HMT / ZOZ) de forme irrégulière et propres (0,55 $\%_m$ O); (e) et (f) particules MA2-G-Z (gaz / ZOZ) de forme irrégulière et très propres (0,33 $\%_m$ O). 85

Figure 3.26: Effet des différents types de lubrifiant (Acrawax, Kenolube et Stéarate de Zinc) sur l'écoulement de la poudre de fer Atomet 1001. Les poudres ont été mélangées pendant 10 minutes. 88

Figure 3.27: Effet de la quantité de MA2-G-Z ajoutée sur l'écoulement (a) et la densité apparente (b) d'un mélange Atomet 4001 + X $\%_m$ MA2-G-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + Y%m graphite (KS44) + 0,5 $\%_m$ Kenolube. 89

Figure 3.28: Effet de la morphologie des particules MA2 ajoutées sur l'écoulement et la densité apparente d'un mélange Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2 + 0,4 %m graphite (KS44) + 0,5 $\%_m$ Kenolube. 90

Figure 3.29: Effet de la quantité de Cab-O-Sil ajoutée à un mélange FC-0205 sur son écoulement (FC-0205 : Atomet 29 + 2$\%_m$ Cu 150 RXH + 0,5 $\%_m$ graphite F-10 + 0,5 $\%_m$ Acrawax + X $\%_m$ Cab-O-Sil®). 92

Figure 3.30: (a) Courbes de compressibilité de différents mélanges contenant 0, 10, 15, 20 et 30 $\%_m$ de MA2-G-Z, la quantité de graphite ajouté change en conséquence (0.8, 0.5, 0.3, 0.1 et 0.1 $\%_m$). Mélange : Atomet 4001 + Q $\%_m$ MA2-G-Z + G $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0,5 $\%_m$ Kenolube. Les courbes en pointillé (noir) ont été tracées à partir de l'équation obtenue par méthode de la surface de réponse (RSM) associée à la méthode de la régression multiple. (b) Effet de la morphologie des particules d'alliage mère MA2 sur la densité à vert du mélange : Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2 + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0,5 $\%_m$ Kenolube. 93

Figure 3.31: (a) Résistance à cru d'un mélange (Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2 + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube) en fonction de la morphologie des particules de MA2 ajoutées; (b) Résistance à cru d'un mélange (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube) en fonction de la quantité de MA2-G-Z (0, 10, 15 et 20 $\%_m$) et du Cu (0, 2 et 4 $\%_m$). 96

Figure 3.32: Micrographies électroniques en électrons rétrodiffusés (LABE). (a) métallographie d'une barre infiltrée au cuivre contenant 10 $\%_m$ de MA2-E-A (2.07 $\%_m$ O) : les oxydes originels de cet alliage mère sont toujours présents (décoration). (b) métallographie d'une barre infiltrée au cuivre contenant 10 $\%_m$ de MA2-G-Z (0.33 $\%_m$ O) : les oxydes sous forme de sphère d'environ 5 µm ont été formés pendant le frittage. 101

Figure 3.33: Micrographies optiques du mélange : Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 6 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.4 $\%_m$ graphite (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube fritté à 1160°C pendant 15 minutes (TR = 20 ~ 25 °C/min). On peut distinguer la région austénitique dans la particule initiale de MA2-E-HCL-Z. Cet acier a été attaqué avec du Vilella's plus du Nital (2%). 103

Figure 3.34: Effet de la teneur en carbone d'un mélange : Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-G-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + X $\%_m$ graphite (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube sur sa dureté apparente. La dureté apparente de ces mélanges est un indicateur direct de la quantité de martensite (M), d'austénite (γ) et de bainite (B). 104

Figure 3.35: Micrographies optiques: (a) microstructure d'un mélange FC-0205. (b) microstructure d'un mélange FC-0205 infiltré au Cu (c) microstructure du mélange D1 (FC-0205 +10$\%_m$ de MA2-E-Z-HCL-Z). (d) microstructure du mélange D1X (FC-0205 +10 $\%_m$ de MA2-E-Z-HCL-Z infiltré au Cu). Tous ces mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de F (ferrite), P (perlite), B (bainite), M (martensite) et A (austénite), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu. 108

Figure 3.36: Micrographies optiques: (a) microstructure du mélange D0 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.8 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube). (b) microstructure du même

mélange que pour (a) mais infiltré au Cu (D0X). (c) microstructure du mélange hybride D4 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil + 10$\%_m$ MA2-E-HCL-Z). (d) microstructure du même mélange que dans (c) mais infiltré au Cu (D4X). Tous ces mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de B (bainite), M (martensite) et A (austénite rés.), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu. 110

Figure 3.37: Micrographies optiques: (a) microstructure du mélange hybride D6 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil + 6 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z), attaqué avec du Vilella's et du Nital (2 %). (b) microstructure du même mélange que pour (a) mais infiltré au Cu (D6X), attaqué au Nital (2 %). Les deux mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de B (bainite), M (martensite) et A (austénite résiduelle), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu. 113

Figure 3.38: Micrographies optiques: (a) microstructure du mélange hybride D8 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.15 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil + 15 $\%_m$ MA1-E-Z); (b) microstructure du même mélange que pour (a) mais infiltré au Cu (D8X). (c) microstructure du mélange hybride D9 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil + 10 $\%_m$ MA4-E-Z). (d) microstructure du même mélange que pour (c) mais infiltré au Cu (D9X). Tous ces mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de B (bainite), M (martensite) et A (austénite résiduelle), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu. 115

Figure 3.39: Micrographies optiques. (a) microstructure très hétérogène d'un mélange contenant de la MA2 fine et sphérique : probablement due à la ségrégation des

particules sphériques de MA2; (b) microstructure homogène d'un mélange contenant de la MA2 fine et de forme irrégulière 117

Figure 3.40: Cartographie élémentaire illustrant la diffusion atomique après un frittage conventionnel à 1160 °C pendant 15 minutes du mélange D4 (Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). La diffusion des éléments d'alliage à l'intérieur des particules de poudre 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) est incomplète. La tension d'accélération est de 15 kV et les raies utilisées pour la cartographie sont : Cu Lα, Cr Kα, Mn Kα, O Kα, Fe Kα et C Kα. 123

Figure 3.41: Profil chimique avant et après frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes du mélange D4 (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). Le profil chimique avant frittage a été obtenu sur un échantillon cru dans une région similaire à celle où le profil après frittage a été réalisé. Tandis que le profil après frittage a été obtenu suivant la ligne en pointillé noir (93 µm). Les deux profils illustrent la diffusion des éléments d'alliage à partir de la MA2 vers les particules de fer (At. 4001). Les profils chimiques ont été réalisés par EDS sur 255 points successifs en utilisant les raies : Cr Kα, Mn Kα, Mo Kα et C Kα (E_0 = 15 kV). 125

Figure 3.42: a) Micrographie électronique en électrons secondaires du mélange D4 (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) après frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes. b) profil chimique réalisé par succession de 13 analyses ponctuelles dont les spectres ont été traités séparément (extraction du bruit de fond) et puis la composition chimique à chaque point a été estimée en utilisant des standards Mn et Cr et la correction ZAF. Les valeurs de la quantité de cuivre présentées sont une estimation obtenue par le ratio d'intensité décrit dans le texte et la ligne représentant ≈ 0.5 $\%_m$ Mo contenu dans le mélange est fictive. Sur le graphique la délimitation des différentes phases (bainite et martensite) est aussi indiquée. Les courbes en pointillé représentent des courbes

de lissage et le diamètre des ronds représentant les coordonnés des spectres ponctuels est égale à de 2 fois le R_{KO} (E_0 = 15 kV). 126

Figure 3.43: a) Micrographie électronique en électrons secondaires du mélange D1 (Atomet 29 (non allié) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) après frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes. b) profil chimique réalisé par succession de 8 analyses ponctuelles dont les spectres ont été traités séparément (extraction du bruit de fond) et puis la composition chimique à chaque point a été estimée en utilisant des standards Mn et Cr et la correction ZAF. Pour le cuivre les valeurs présentées sont une estimation obtenue par le ratio d'intensité décrit dans le texte. Sur le graphique la délimitation des différentes phases (perlite, bainite et martensite) est aussi indiquée. Les courbes en pointillé représentent des courbes de lissage et le diamètre des ronds représentant les coordonnés des spectres ponctuels est égale à de 2 fois le R_{KO} (E_0 = 15 kV). 127

Figure 3.44: Cartographie élémentaire illustrant la diffusion atomique après l'infiltration au cuivre à 1160°C pendant un frittage de 15 minutes du mélange D4X (Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). La diffusion des éléments d'alliage à l'intérieur des particules de poudre 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) est presque complète (homogénéité presque atteinte). La tension d'accélération est de 15 kV et les raies utilisées pour la cartographie sont : Cu Lα, Cr Kα, Mn Kα, O Kα, Fe Kα et C Kα. 129

Figure 3.45: Profils chimiques après infiltration au cuivre à 1160°C pendant un frittage de 15 minutes du mélange D4X (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). (a) et (b) représentent deux régions différentes du même échantillon. Les profils chimiques ont été obtenus suivant les lignes en pointillé noir (104 et 117 µm). Les profils illustrent la diffusion des éléments d'alliage et l'état de l'homogénéité à travers plusieurs particules. Ces profils chimiques ont

été réalisés par EDS sur 255 points successifs en utilisant les raies : Cr Kα, Mn Kα, Mo Kα et C Kα (E_0 = 15 kV). 130

Figure 3.46: a) Micrographie électronique en électrons secondaires du mélange D4X (Atomet 29 (non allié) + 10 %m MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) après une infiltration au cuivre à 1160°C pendant un frittage de 15 minutes. b) profil chimique réalisé par succession de 12 analyses ponctuelles dont les spectres ont été traités séparément (extraction du bruit de fond) et puis la composition chimique à chaque point a été estimée en utilisant des standards Mn et Cr et la correction ZAF. Pour le cuivre les valeurs présentées sont une estimation obtenue par le ratio d'intensité décrit dans le texte. Sur le graphique la délimitation des différentes phases (martensite et cuivre) est aussi indiquée. Les courbes en pointillé représentent des courbes de lissage et le diamètre des ronds représentant les coordonnés des spectres ponctuels est égale à de 2 fois le R_{KO} (E_0 = 15 kV). 131

Figure 3.47: Exemple réel de mesure du taux de refroidissement local lors des essais d'autotrempabilité. a) profil thermique complet (austénisation + refroidissement); b) gamme de température critique [550°C à 350 °C] pour l'autotrempabilité. . 134

Figure 3.48: Diagramme d'autotrempabilité (dureté et microstructure en fonction du taux de refroidissement entre 550°C et 350 °C) du mélange D1 (Atomet 29 (non alliée) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.25 $\%_m$ Graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) fritté à 1160°C pendant 15 min. Le mélange a été testé dans ses deux variantes (infiltré au Cu (D1X) et non infiltré (D1)). Le mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison. La fraction volumique de martensite affichée est estimée sans prendre en considération les porosités ou le cuivre de l'infiltration. 136

Figure 3.49: Micrographies optiques présentant la microstructure des mélanges de la Figure 3.48 en fonction du taux de refroidissement subi entre 550°C et 350 °C. 137

Figure 3.50: Diagramme d'autotrempabilité (dureté et microstructure en fonction du taux de refroidissement entre 550°C et 350 °C) du mélange D4 (Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.25 $\%_m$ Graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 1 $\%_m$

Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil fritté à 1160°C pendant 15 min. le mélange a été testé dans ses deux variantes (infiltré au Cu (D4X) et non infiltré (D4)). De plus, un mélange D5 similaire à D4, mais sans cuivre ajouté et contenant juste 0.5 $\%_m$ Fe_3P a été testé. Le mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison. La fraction volumique de martensite affichée est estimée sans prendre en considération les porosités ou le cuivre de l'infiltration. 139

Figure 3.51: Micrographies optiques présentant la microstructure des mélanges de la Figure 3.50 en fonction du taux de refroidissement subi entre 550°C et 350 °C. 140

Figure 3.52: Diagramme d'autotrempabilité (dureté et microstructure en fonction du taux de refroidissement entre 550°C et 350 °C) du mélange D6 (Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 6 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.4 $\%_m$ Graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) fritté à 1160°C pendant 15 min. Le mélange a été testé dans ses deux variantes (infiltré au Cu (D6X) et non infiltré (D6)). Le mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison. La fraction volumique de martensite affichée est estimée sans prendre en considération les porosités ou le cuivre de l'infiltration. 142

Figure 3.53: Micrographies optiques présentant la microstructure des mélanges de la Figure 3.52 en fonction du taux de refroidissement subi entre 550°C et 350 °C. 143

Figure 3.54: Dureté apparente (HRC) de différents mélanges autotrempants contenant de la MA2 ayant subi un refroidissement très long de 4 °C/min après avoir été fritté à 1160 °C pendant 15 minutes dans un four industriel. Excepté le mélange FLC-4805 qui a été fritté au laboratoire à 1120 °C pendant 30 minutes, ce mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison..... 146

Figure 3.55: Prix des mélanges autotrempants étudiés en fonction du prix des éléments d'alliage qu'ils contiennent. D'après Infomine.com [10]. 147

Figure A1: Micrographie électronique en électrons rétrodiffusés prise sur une section transversale d'une poudre MA2-G traitée thermiquement (30 minutes à 1160 °C sous N_2). La microstructure est composée d'austénite et de carbures M_7C_3 d'environ 2 µm……...……...…....167

Figure A.2: Spectre XRD obtenu sur des particules de l'alliage mère MA2-G traité thermiquement (30 minutes à 1160 °C sous N_2). On retrouve de l'austénite, des carbures M_7C_3 et probablement un peu de cémentite……...…167

Figure A.3: Micrographies électroniques en électrons secondaires montrant différentes morphologies des poudres MA2 obtenues de différentes façons. (a) Floconneuse: MA2-E-A: atomisée à l'eau, broyée par attrition puis tamisée à -38 µm (ρ_A= 1,38 g/cm^3)); (b) sphérique: MA2-G-F: atomisée au gaz puis tamisée à -20 µm (ρ_A= 3,97 g/cm^3); (c) Angulaire: MA2-E-S: atomisée à l'eau, broyée au SPEX® puis tamisée à -20 µm (ρ_A= 2,64 g/cm^3); (d) Irrégulière: MA2-G-Z : atomisée au gaz puis broyée au ZOZ (ρ_A= 2,5g/cm^3)…….....168

Figure A.4: Micrographie électronique en électrons secondaires montrant la microstructure du mélange contenant de la M2 + 10 $\%_m$ de MA2-E-A (mélange N° 7 sur le tableau A.1). Les particules de l'acier M2 contiennent des carbures W, Mo, Cr et V, le cœur des particules initiales de MA2 contiennent des carbures Cr et la région entre les deux est dépourvue de carbures…….……170

Figure A.5: Micrographie électronique en électrons secondaires montrant la microstructure du mélange contenant de la NC100.24 (poudre de fer spongieuse) + 40 $\%_m$ HB400 (particules dures Co-Mo) + 10 $\%_m$ de MA2-E-A (mélange N° 9 sur le tableau A.1)…….. ……170

Figure A.6: Diagramme d'équilibre de l'alliage mère MA2 dans le cas ou 1.5 $\%_m$ de phosphore y serait ajouté. Ce diagramme a été réalisé par modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel FactSage 6.4……..…….……..…….172

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

γ	Austénite;
α	Ferrite;
ρ_A	Densité apparente;
ρ_F	Densité après frittage;
ρ_V	Densité à cru;
$\%_m$	Pourcentage massique;
$\%_v$	Pourcentage volumique;
AES	« *Auger Electron Spectroscopy* », spectrométrie par électron Auger;
CIP	« *Cold isostatic pressing* », compression isostatique à froid;
CVD	« *Chemical Vapor Deposition* » Dépôt chimique en phase vapeur;
d_{10}	Diamètre pour lequel 10 % du volume des particules ont un diamètre inférieur;
d_{50}	Diamètre pour lequel 50 % du volume des particules ont un diamètre inférieur;
d_{90}	Diamètre pour lequel 90 % du volume des particules ont un diamètre inférieur;
EDS	« *Energy Dispersive Spectrometry* », spectrométrie des rayons X par dispersion des énergies;
$É_H$	Écoulement Hall;
Fe_3C	Cémentite;
HIP	« *Hot isostatic pressing* », compression isostatique à chaud;
HV	*« Hardness Vickers »* unité de dureté Vickers;
IF	Indice de forme : épaisseur/ longueur des particules
MA	«*Master Alloy*» Alliage mère
MEB	Microscope électronique à balayage;

M_f	« *Martensite Finish* » Température de fin de la transformation martensitique;
MP	Métallurgie des poudres;
M_s	« *Martensite Start* » Température de début de la transformation martensitique;
NRA	« *Nickel Rich Area* », région riche en nickel;
PIM	« *Powder injection moulding* », moulage par injection de poudre;
PVD	« *Physical Vapor Deposition* » Dépôt physique par phase vapeur;
R_C	Résistance à cru, aussi appelée résistance à vert”;
R_m	Résistance mécanique;
RSM	*« Regression surface method »* Régression par méthode de la surface de réponse;
tr/min	Tour par minute
TRS	*« Transverse Rupture Strength »* limite de rupture transversale ;
XPS	*« X-ray photoelectron spectroscopy »* spectroscopie de photoélectrons X;
XRD	*« X-Ray Diffraction »* Diffraction des rayons X;
ZAF	Correction reliée au numéro atomique (Z), l’absorption (A) et la fluorescence (F)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A : ANALYSE XDR DE LA POUDRE MA2-G TRAITÉE THERMIQUEMENT…167

ANNEXE B : DIFFÉRENTES MORPHOLOGIES DE LA POUDRE MA2…….…..168

ANNEXE C : RÉSULTATS DU 1ER LOT DE MÉLANGES CONTENANT DE LA MA2….....169

ANNEXE D : RÉSULTATS DU 2ÈME LOT DE MÉLANGES CONTENANT DE LA MA2…..171

ANNEXE E : MA2 AVEC PHOSPHORE PRÉALLIÉ……..……..172

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres (MP) est un procédé de mise en œuvre des pièces métalliques caractérisé par une grande versatilité qui permet la production de pièces performantes à relativement faible coût. Sa versatilité donne une marge de manœuvre pour innover et créer de nouvelles poudres et des mélanges qui permettent l'obtention de nouveaux alliages. Le fait que les mélanges de poudres soient pressés directement en forme des pièces (près des cotes finales) permet de réduire les opérations secondaires d'usinage, la consommation d'énergie et de matières premières. Lorsque les pièces d'acier contiennent des éléments d'alliage, ils peuvent former une structure de trempe et ainsi donner des constituants microstructuraux relativement durs (martensite et/ou bainite), et ce, même avec de faibles taux de refroidissement comme ceux généralement observés en industrie à la sortie des fours de frittage. Ces éléments d'alliage améliorent la trempabilité des aciers et les rendent autotrempants.

Traditionnellement, les éléments d'alliage utilisé en MP sont le molybdène (Mo), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu). En effet, ces éléments d'alliage sont résistants à l'oxydation et permettent d'améliorer significativement la trempabilité des aciers. Cependant, ces éléments d'alliage sont assez onéreux et leur prix fluctue beaucoup. C'est pourquoi l'utilisation d'autres éléments d'alliage tels que le manganèse (Mn) et le chrome (Cr) qui améliorent grandement la trempabilité et qui sont moins coûteux (≈ 10 fois) que le Ni, Mo et Cu, est d'un grand intérêt. Mais ces éléments d'alliage (Mn et Cr) présentent certaines limitations pratiques : ils sont susceptibles à l'oxydation et le manganèse dégrade grandement la compressibilité des poudres quand il se trouve en solution solide (préallié). Le chrome a récemment commencé à être utilisé en industrie dans les poudres commerciales, contrairement au manganèse, qui reste très peu utilisé en MP. L'oxydation de ces éléments d'alliage lors d'un frittage pas très bien contrôlé engendre la formation d'oxydes, ce qui réduit leur efficacité à former la microstructure désirée.

Les alliages mères fortement alliés au manganèse et au chrome ayant une haute teneur en carbone développés par Ian Baïlon-Poujol lors ses travaux de maîtrise [20] représentent un moyen

judicieux d'introduction d'éléments d'alliage susceptibles à l'oxydation (Mn et Cr) dans les mélanges en MP. La haute teneur en carbone de ces alliages mères permet la protection de ces éléments d'alliage dans le liquide lors de la fusion et de l'atomisation.

Lors de ce travail de recherche, trois alliages mères atomisés à l'eau développés par Ian Baïlon-Poujol (2010) ont été utilisés, ainsi qu'un alliage mère d'une chimie similaire qui fut atomisé au gaz. Plusieurs méthodes de séparation d'oxydes ont été étudiées dans le but d'enlever les oxydes surfaciques des poudres d'alliages mères atomisées à l'eau avant de procéder au broyage. La morphologie des particules d'alliages mères broyées a été optimisée de façon à avoir un compromis permettant de bonnes propriétés de mélanges (écoulement, résistance à cru,…). Pour se faire, la broyabilité des alliages mère au SPEX® et au Simoloyer® CM 01 (ZOZ) ainsi que l'effet de la quantité d'acide stéarique sur la morphologie ont été étudiés. L'effet de la quantité des poudres alliages mères broyés (irrégulière) sur l'écoulement, la compressibilité et la résistance à cru a aussi été étudié. Par ailleurs, l'écoulement des mélanges a été optimisé en étudiant l'effet du type de lubrifiant et en ajoutant un fluidisant aux mélanges (Cab-O-Sil®).

Ensuite, les alliages mères broyés de façon optimale ont été ajoutés à différents types de mélanges contenant des poudres de base non alliées, faiblement et fortement alliées (Atomet 29, Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo), aciers inoxydables, etc.). Des additifs comme le cuivre et le Fe_3P furent aussi ajoutés aux mélanges autotrempants afin d'améliorer leurs propriétés après frittage. Les mélanges intéressants ont été identifiés puis optimisés de façon à avoir des duretés élevées et la plus grande quantité de martensite possible. Plusieurs lots de mélanges ont été réalisés et ceux présentés dans cet ouvrage sont le fruit de plusieurs itérations réalisées. Les mélanges ont été sujets de frittage conventionnel ainsi que d'infiltration au cuivre pendant le frittage.

Le potentiel d'autotrempabilité des mélanges développés contenant des alliages mères a été évalué et comparé à celui du mélange autotrempant MPIF : FLC-4805 (référence) à l'aide des diagrammes d'autotrempabilité réalisés. Ceci nous a aussi amené à faire une étude de diffusion, pendant laquelle les distances de diffusion du manganèse et du chrome ont été estimées dans le cas d'un frittage conventionnel et lors d'une infiltration au cuivre pendant un frittage.

Ce document présente tout d'abord une revue de littérature portant sur les différents sujets pertinents à ce travail de recherche. Ensuite, dans le deuxième chapitre les procédures expérimentales utilisées pour la réalisation de ce projet sont présentées. Le troisième chapitre représente le cœur de ce mémoire, car les principaux résultats expérimentaux obtenus y sont présentés et discutés : atomisation et caractérisation des alliages mères, séparation des oxydes surfaciques des alliages mères atomisés à l'eau, optimisation de la taille et de la morphologie des alliages mères, optimisation des mélanges, diffusion des éléments d'alliage et études d'autotrempabilité. Le dernier chapitre présente une discussion générale, des conclusions et quelques travaux futurs.

Finalement, des micrographies ainsi que des tableaux résumant les résultats obtenus (dureté, microstructure) pour les différents lots de mélanges réalisés au courant des itérations d'optimisation sont présentés en annexe.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITÉRATURE

Ce chapitre présente les connaissances scientifiques relatives à ce projet de maîtrise. En premier lieu, les aspects généraux de la métallurgie des poudres seront brièvement présentés. Ensuite, les aspects en lien avec mon projet de maîtrise seront décrits plus en détail.

1.1 Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres (MP) est un procédé de mise en forme qui se distingue des autres procédés (fonderie, corroyage, etc.) car on utilise des poudres fines d'environ 100 µm pour fabriquer des pièces mécaniques. En MP on trouve plusieurs techniques de mise en forme, tels que la compaction uniaxiale utilisée tout au long de ce travail de maîtrise, la compaction isostatique à froid ou à chaud (CIP et HIP), ou encore le moulage par injection (PIM). La fabrication d'une pièce en MP consiste à faire un mélange à partir de poudres métalliques plus différents additifs et comprimer une quantité de ce mélange dans une matrice. Ensuite, le comprimé est fritté dans un four pour que des liens métallurgiques se forment entre les particules de poudres ce qui confère à la pièce des propriétés mécaniques comparables, voire meilleures, à celles des pièces faites par moulage ou par usinage. Des étapes post-frittage peuvent avoir lieu tels les traitements thermiques (trempe, revenu) ou un usinage de finition. La MP est un procédé dit « près des cotes finales » (*near net shape*) ce qui signifie que les pièces frittées nécessitent juste un léger usinage de finition. Finalement, un des atouts majeurs de la MP est le taux de productivité élevée. Principalement, la première application de la MP est l'industrie automobile, mais ces dernières années elle est de plus en plus utilisée en aéronautique, mécanique de précision, fabrication de prothèses et d'outils médicaux...

1.1.1 Production des poudres métalliques

La production de poudres métalliques se divise en trois grandes catégories : les méthodes mécaniques, chimiques et physiques. La méthode mécanique permet la production de poudre par comminution (broyage) discutée à la section 1.1.2, tandis qu'avec la méthode chimique les poudres sont produites par réduction d'oxydes ou décomposition thermique [2]. La méthode physique, autrement dit l'atomisation, est la méthode la plus utilisée en industrie telle que les poudres produites représentent 60 % en poids de la production mondiale des poudres métalliques [14]. Cela

est principalement dû aux divers avantages de cette méthode : taux de production élevé pouvant atteindre 400 kg/min, contrôle de chimie à l'état liquide où certains éléments d'alliage peuvent être ajoutés directement, ainsi qu'une large gamme de tailles de particules possible [2, 6]. Bien qu'il existe plusieurs techniques, l'atomisation à l'eau et au gaz sont les plus utilisées, tel que 95 % des poudres métalliques atomisées sont produites par atomisation à l'aide d'un fluide.

La Figure 1.1 illustre le procédé de l'atomiseur à l'eau où le métal fondu qui se trouve dans un répartiteur passe par gravité à travers une buse. Le filet de métal fondu résultant découle dans une chambre où il est brisé (pulvérisé) à l'aide d'un jet d'eau. Les gouttelettes de métal fondu créées se solidifient pendant leur parcours vers le fond de la chambre. Ensuite, la poudre est récupérée du fond de la chambre puis séchée [6].

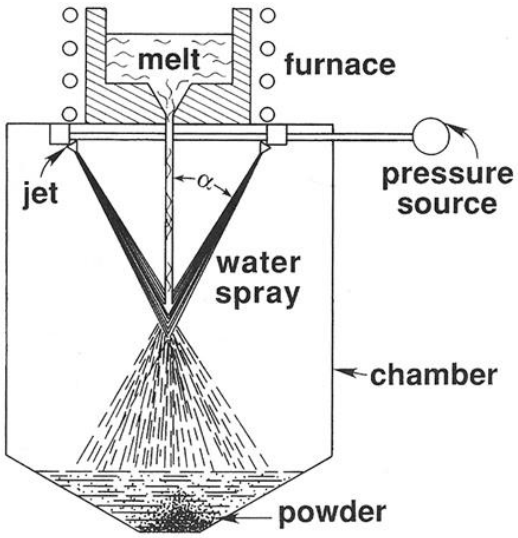


Figure 1.1: Schéma d'un atomiseur à l'eau [8].

L'un des avantages notables de l'atomisation est le contrôle de la chimie du métal à atomiser, les éléments d'alliage peuvent être introduits directement dans le liquide et former un alliage prêt à être atomisé. Le contrôle d'autres caractéristiques comme la taille et la morphologie des particules est aussi faisable en changeant les paramètres opérationnels : température du métal liquide, le diamètre du filet du métal liquide qui dépend de la taille de l'orifice de la buse, l'angle et la pression du fluide et l'atmosphère de la chambre d'atomisation [2, 6].

Lors de l'utilisation d'un jet d'eau, les particules produites sont de forme irrégulière, due au refroidissement rapide des gouttelettes formées. La capacité calorifique élevée de l'eau permet un refroidissement rapide des gouttelettes ce qui ne laisse pas le temps à la sphéroïdisation. En revanche, l'utilisation d'un gaz comme fluide d'atomisation engendre un refroidissement relativement moins élevé et permet l'obtention de poudre de forme sphérique. L'atomisation au gaz permet aussi la production de poudres très propres (c.-à-d. moins de 0.02 $\%_m$ O), car le gaz assure la protection des gouttelettes formées contre l'oxydation [2, 6].

Tandis que l'atomisation à l'eau engendre une formation de couche d'oxydes au tour des particules (c.-à-d. environ 0.3 $\%_m$ O), les oxydes peuvent même se trouver à l'intérieur des particules[6]. La couche d'oxydes en périphérie est très néfaste lors du frittage, car elle inhibe la formation des liens métallurgiques entre les particules, où l'oxyde réagit comme une barrière à la diffusion atomique [2, 6].

La plupart des poudres atomisées à l'eau sont recuites après l'atomisation où elles sont maintenues à haute température (≈ 1000°C) pendant environ une heure sous atmosphère réductrice (ex. $N_2$90/$H_2$10) pour réduire les oxydes en surface (c.-à-d. environ 0.1$\%_m$ O). Après le recuit, même si la température n'est pas assez élevée pour qu'il ait frittage, un broyage léger s'imposer afin de défaire le bloc « gâteau » de poudre formé [6, 21].

1.1.2 Broyage

Le broyage est une technique mécanique de production de poudres à partir de matériaux fragiles, cela consiste à réduire la taille d'un bloc de taille donnée en le brisant mécaniquement jusqu'à avoir une poudre. La réduction de taille peut se faire par impact, attrition, cisaillement, compression ou une combinaison entre les différentes sollicitations. La comminution est une technique de production de poudres à part entière, où carrément des blocs de matériaux fragiles peuvent être transformés en poudre de taille millimétrique en utilisant des concasseurs, ou de taille micrométrique en utilisant des broyeurs [2, 6].

Cependant, le broyage est souvent utilisé comme une technique de réduction de taille post-fabrication (atomisation, réduction d'oxydes, etc.), où il s'ajoute comme une étape dans la mise en œuvre de la poudre que ce soit pour défaire le gâteau après un apport thermique (réduction

d'oxydes, recuit) ou carrément pour réduire la taille des particules d'une poudre déjà produite. De surcroit, le broyage peut être utilisé afin de décaper les poudres atomisées à l'eau pour enlever la couche d'oxydes (sous forme de coquille) et créer des surfaces fraîches dépourvues d'oxydes. Dans le cadre de ce travail de maîtrise, le broyage a été utilisé pour enlever la couche d'oxydes et réduire la taille des particules [2, 6, 21, 22].

1.1.2.1 Mécanismes

Chaque technique de broyage (broyeurs à billes, à broche, à boulets, à jet d'air, attriteur, etc.) utilise un mode de sollicitation spécifique et engendre une rupture de nature différente ce qui mène à des poudres différentes du point de vue morphologique et dimensionnel. La Figure 1.2 illustre la nature de rupture correspondante à chaque mode de sollicitation. Avec l'attrition, la réduction de taille se fait par abrasion (frottement, friction) des particules avec le média de broyage (billes) et entre elles-mêmes, ce qui donne naissance à une poudre avec une distribution bimodale, les particules fines se créent à partir de la friction des grosses. Pour la réduction de taille par cisaillement (ex. broyeur à marteaux) les particules sont cisaillées et coupées en morceaux. Lorsqu'une particule est sollicitée en compression, la vitesse de déformation n'est pas très élevée, ce qui lui permet de se déformer plastiquement puis se briser après avoir atteint la résistance mécanique R_m. Tandis que si une particule subit un impact (la vitesse de déformation est très élevée) elle devient moins ductile, voire fragile, et pourra se briser en petits morceaux plus rapidement.

La ductilité et la ténacité du matériau à broyer définissent la morphologie de la poudre produite et l'aisance avec laquelle la réduction de taille se fait (broyabilité). Un matériau ductile a tendance à se déformer pendant le broyage. Cependant, la déformation plastique engendre la consolidation du matériau et au fur et à mesure, coup après coup, la ductilité de ce matériau diminue. Les particules ayant subi une consolidation majeure se brisent facilement à cause de leur fragilité acquise pendant le broyage et au nombre important de défauts induit par la déformation. Toutefois, des poudres faites d'un matériau très ductile auront tendance à s'aplatir rapidement sans qu'il y ait une quelconque consolidation. Coup après coup, les plaquettes créées s'amincissent [2, 6, 23]. Lors du broyage d'un matériau ductile et après un temps de broyage suffisamment long, on observe le phénomène de soudage à froid où des particules se lient mécaniquement pour former une plus grosse particule. Et quand le nombre de nouvelles particules créées équivaut à celui des

particules soudées à froid, le régime permanent est atteint. Ce comportement est très important pour la mécanosynthèse [23, 24].

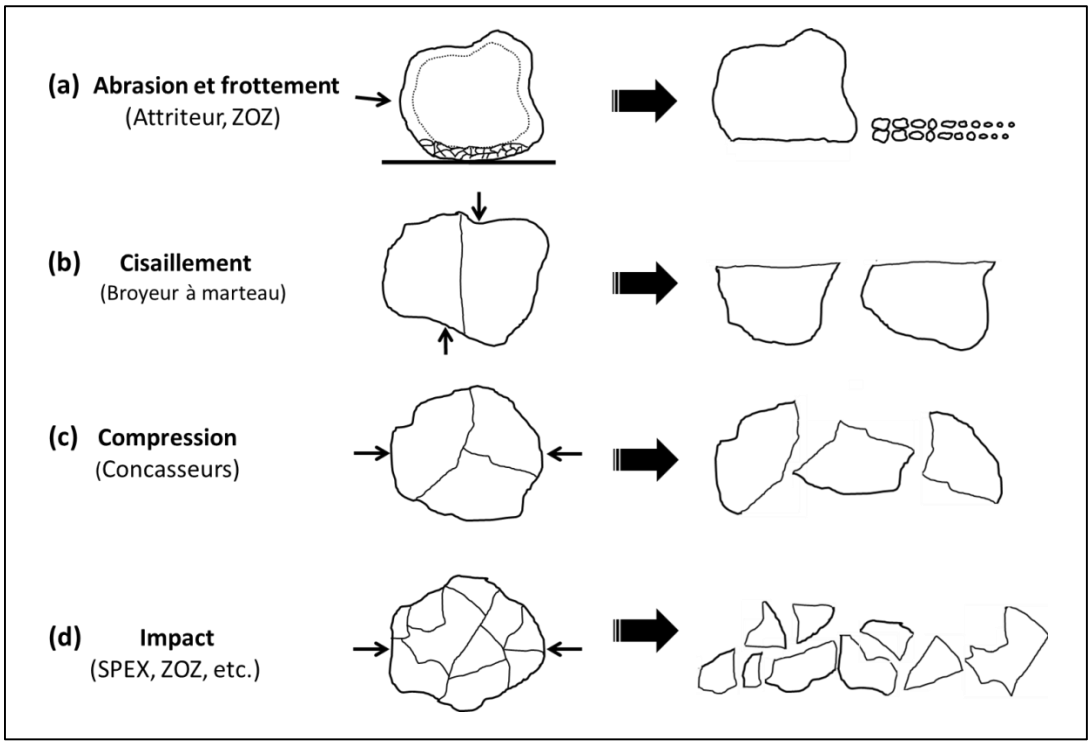


Figure 1.2: Représentation schématique de la fragmentation de particules broyées sous différents types de sollicitations. La figure est inspirée de plusieurs graphiques et lectures [1-3].

Tandis que lors du broyage d'un matériau fragile, la rupture des particules se produit lorsque les conditions mécaniques et énergétiques sont remplies. Selon la théorie de Griffith, pour qu'il y ait rupture, il faut que l'énergie apportée au cours du broyage soit supérieure à l'énergie des surfaces créées [25]. La surface spécifique de la poudre augmente exponentiellement lors de la réduction de taille, alors l'utilisation d'agents tensioactifs peut être un avantage pour diminuer l'énergie de surface du système et garder la condition énergétique remplie [3, 23]. En deuxième lieu, pour satisfaire la condition mécanique il faut qu'il y ait des concentrateurs de contraintes (défauts et entailles) dans le matériau à broyer. Ce qui ne pose pas vraiment problème vu que les poudres atomisées contiennent plein de défauts [25].

La technique de broyage est choisie dépendamment de la nature du matériau et des caractéristiques de la poudre voulue. Par exemple, si une réduction de taille maximale est voulue,

on peut constater que pour un matériau ductile, le broyage par attrition et cisaillement est surement plus efficace que celui par impact ou compression. Tandis que pour matériau fragile, le broyage par impact est le plus efficace [3, 26]. Pour des réductions de taille importantes, ou de la mécanosythèse, le broyage à haute énergie (attriteur, SPEX®, ZOZ®) est nécessaire [12, 23].

1.1.2.2 Dégradation de la diminution de taille et solution

Lors du broyage, une détérioration graduelle de l'efficacité de la réduction de taille est observée. Cela est dû en premier lieu au fait qu'en réduisant la taille des particules, le nombre de défauts diminue ainsi il devient plus difficile de réduire davantage la taille des particules. Mais, mis à part le fait que c'est plus difficile de réduire la taille de particules de plus en plus fines, l'agglomération et l'agrégation viennent détériorer l'efficacité du broyage et jouent un rôle important.

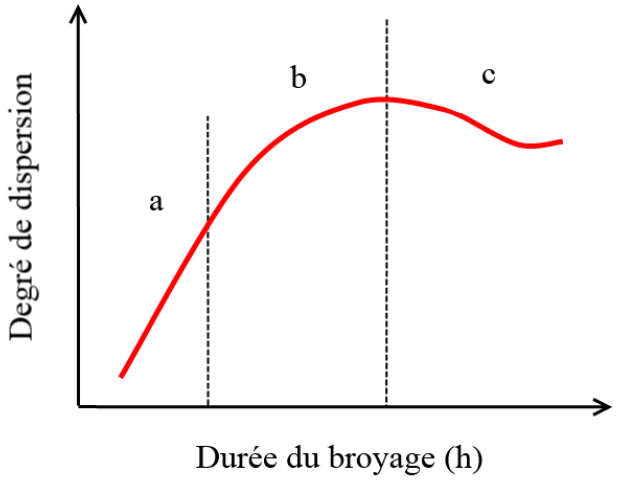


Figure 1.3: Représentation de l'état de la dispersion en fonction du temps de broyage. (a) stade de Rittinger ; (b) stade d'agglomération; (c) stade d'agrégation. D'après [12].

Lors du broyage à haute énergie, on peut distinguer trois stades, premièrement, le stade Rittinger où l'interaction interparticulaire peut être négligée et l'apport en énergie est proportionnel à la formation de nouvelles surfaces (Figure 1.3 (a)). Ensuite, le stade d'agglomération, où la quantité de nouvelles surfaces n'est pas proportionnelle à l'apport d'énergie dû à l'interaction interparticulaire. Cependant, le degré de dispersion continue à augmenter significativement (Figure

1.3 b). Les particules adhèrent les unes aux autres. Mais cette adhérence est le produit de liaisons de force faible (forces de Van der Walls, forces capillaires, enchevêtrement léger) et l'agglomération peut être défaite par une légère intervention mécanique. Et finalement, le stade d'agrégation, où le degré de dispersion chute d'un coup puis stagne complètement (Figure 1.3 (c)). Durant le stade d'agrégation, la taille des particules augmente et des liaisons de force élevée se créées (soudage à froid, enchevêtrement solide) ce qui rend la dispersion impossible [12].

Afin d'éviter l'agrégation (liaisons fortes) des particules, il faudra commencer une étape avant et empêcher l'agglomération (liaisons faibles). En théorie, il y a deux façons d'éviter l'agglomération: électrostatique (inorganique) ou stérique (organique). La stabilisation électrostatique consiste à l'application de deux couches d'ions sur les particules : des ions adsorbés à la surface et d'autres ions de signe opposé qui entourent les particules. Ainsi les particules ont une couche d'ions de même signe en surface qui crée une répulsion interarticulaire. Ceci dit, cette technique n'est pas vraiment utilisée pour le broyage des poudres destinées à la MP. Tandis que, la stabilisation stérique se fait par recouvrement des particules avec une couche d'une substance tensioactive qui crée une barrière stérique pour empêcher le rapprochement des particules fines [3, 12, 22]. L'utilisation des surfactants (acide stéarique, chlorure de sodium, graphite, octane, éthanol) lors du broyage à haute énergie est très courante. L'acide stéarique est très utilisé avec des quantités entre 1 à 3 $\%_m$ [12, 23]. En général, l'utilisation d'une quantité plus élevée de surfactant diminue la taille finale des particules de 2 à 3 ordres de grandeur. Par exemple, pour un broyage d'aluminium avec 1$\%_m$ d'acide stéarique pendant 5 heures la taille finale des particules est de 500 µm, alors qu'en ajoutant 3 $\%_m$ d'acide stéarique la taille finale des particules est de seulement 10 µm [12].

1.1.3 Introduction des éléments d'alliage en MP

Il existe plusieurs méthodes d'introduction des éléments d'alliage en métallurgie des poudres. Fondamentalement, les éléments d'alliage peuvent être introduits soit comme éléments préalliés à la poudre de base (Figure 1.4 (a)) ou sous forme d'éléments ajoutés (Figure 1.4 (c)). Cependant, d'autres méthodes ont été développées telles que les poudres partiellement alliées (par diffusion) (Figure 1.4 (b)) ou les poudres hybrides pour lesquelles une poudre riche en éléments

d'alliage est ajoutée à une poudre déjà préalliée ou partiellement alliée (Figure 1.4 (d)). Chaque méthode a des avantages, des désavantages et des limitations.

Dans cette partie, on s'attardera plus sur les différentes méthodes permettant l'introduction du manganèse principalement, et du chrome en deuxième lieu.

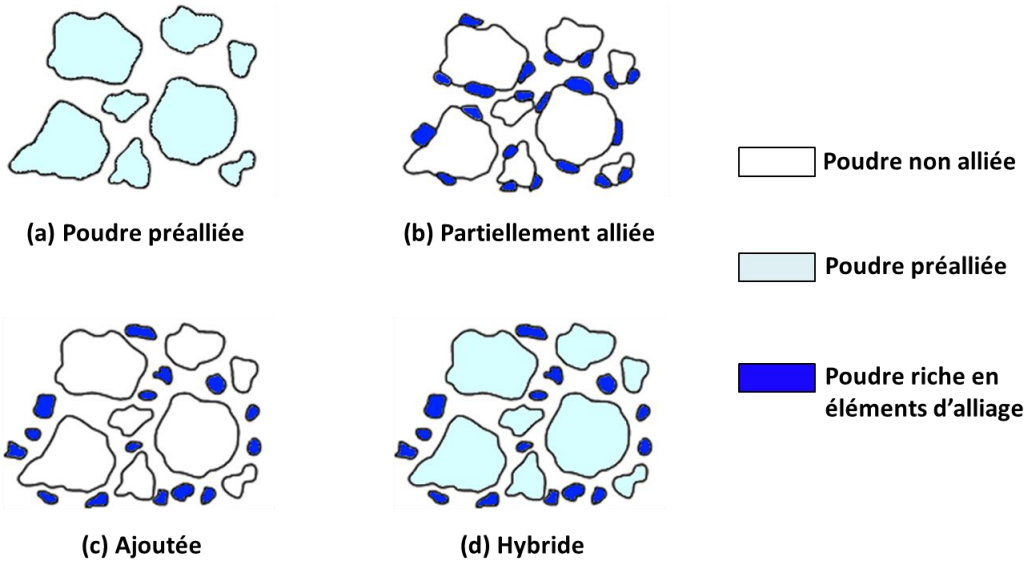


Figure 1.4: Différentes méthodes d'alliage en MP : (a) poudre préalliée; (b) poudre partiellement alliée (par diffusion); (c) poudres ajoutées; (d) poudres hybrides (préalliée ou partiellement alliée plus poudre ajoutée). D'après [6].

1.1.3.1 Préalliage

Les éléments d'alliage sont préalliés à la poudre d'acier et se trouvent en solution solide. Ils sont introduits à l'étape de production de la poudre alliée à l'état liquide. Le principal avantage de cette méthode est l'homogénéité de la répartition des éléments d'alliage à travers la poudre et donc à travers la pièce après frittage. En contrepartie, il en résulte un durcissement par solution solide ce qui a un impact considérable sur la compressibilité de la poudre. La Figure 1.5 représente la dépréciation de la compressibilité en fonction de la quantité de certains éléments d'alliage préalliés.

Le chrome, nickel et manganèse ont un effet beaucoup moins prononcé sur la compressibilité surtout quand ils sont utilisés à moins de 1%$_m$. Ce qui explique l'utilisation courante de ces éléments préalliés aux poudres d'aciers. On trouve des poudres commerciales contenant jusqu'à 1.5 %$_m$ de molybdène, jusqu'à 4%$_m$ de nickel et jusqu'à 3%$_m$ de chrome (mis à part les aciers inoxydables). Cependant, le carbone, manganèse, phosphore et le silicium préalliés détériorent grandement la compressibilité de la poudre [6, 27-29].

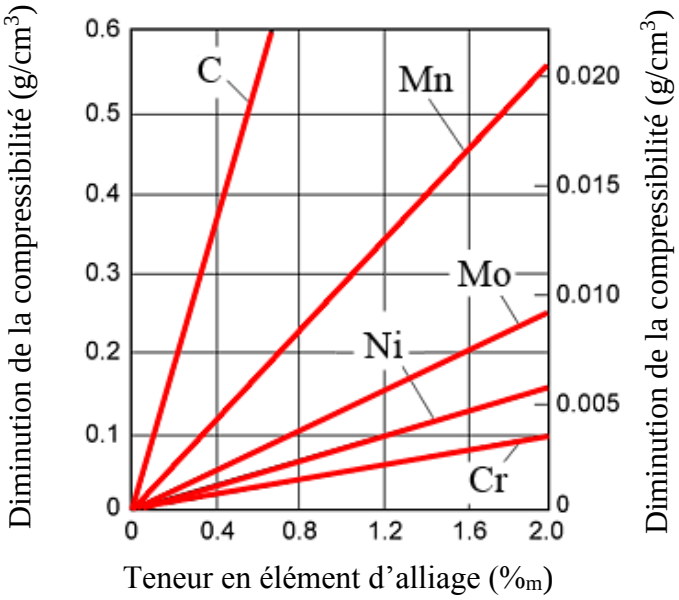


Figure 1.5: Effet de la quantité des éléments d'alliage préalliés sur la compressibilité d'une poudre d'acier [6].

Ayant un effet très néfaste sur la compressibilité, le carbone est introduit sous forme de graphite ajouté à la poudre de fer qui a une très faible teneur en carbone (moins de 0.05 %$_m$). Ainsi, le carbone diffuse du graphite vers la poudre de fer lors du frittage (de 900°C à 1050°C) pour obtenir une pièce en acier dont la teneur en carbone dépend de la quantité de graphite ajouté [6, 30].

Pour les mêmes raisons que celles du carbone, le manganèse préallié est rarement présent en forte teneur. Mais souvent présent en faibles teneurs (moins de 0.5%$_m$) car la matière première

en contient toujours un peu. En général, pour les aciers le manganèse à faibles teneurs a un effet de désulfuration permettant d'éviter la formation des sulfures de fer [31].

1.1.3.2 Poudres partiellement alliées par diffusion

Les poudres partiellement alliées par diffusion « *Diffusion alloyed powders* » sont des poudres non alliées à la base auxquelles une poudre riche en éléments d'alliage (poudre élémentaire, ferroalliage ou alliage mère) y est liée par un lien métallurgique obtenu grâce à une diffusion atomique contrôlée qui permet un alliage limité en périphérie de la poudre de base (non alliée) pour ne pas déprécier sa compressibilité [6].

1.1.3.3 Ajout de poudres élémentaires

La troisième approche consiste à introduire l'élément d'alliage directement sous forme de poudre élémentaire ajoutée au mélange. Le cuivre et le nickel sont souvent ajoutés sous leur forme élémentaire. Le cuivre ajouté engendre la formation d'une phase liquide pendant le frittage (usuellement à 1120°C) car il fond à 1084°C [32]. Dépendamment de la quantité de cuivre ajouté et de la solubilité du cuivre dans le fer à la température de frittage, la phase peut être transitoire ou permanente. Le cuivre liquide diffuse en périphérie des particules de fer ce qui améliore la réponse d'autotrempabilité de cet acier, le cuivre pénètre aussi dans les joints de grains et provoque généralement un gonflement léger qui se traduit par un changement dimensionnel notable de la pièce frittée [2, 33-35]. La diffusion du cuivre est influencée par la teneur en carbone de l'acier, une dépréciation de la diffusion est observée lorsque l'acier contient beaucoup de carbone [35, 36]. La présence de cette phase liquide accélère la diffusion atomique des éléments présents dans le système et permet un arrondissement des pores ce qui est bénéfique pour les propriétés dynamiques.

Le nickel ajouté n'a pas un effet très marqué sur l'autotrempabilité des pièces en MP et sa diffusion dans l'acier est limitée à cause de l'interdiffusion qui tend à privilégier la diffusion du fer dans le nickel plutôt que l'inverse. Par conséquent, lors de l'ajout du nickel sous forme élémentaire, on observe des régions riches en nickel (NRA) qui resteront sous forme d'austénite résiduelle après refroidissement de la pièce [37].

L'ajout du manganèse élémentaire a été sujet de plusieurs travaux de recherche réalisés par Šalak, Danninger et Castro. Il a été observé qu'une quantité assez importante de manganèse se

sublime lors du frittage et se condense sur les particules de fer. Ce phénomène participe grandement à la distribution du manganèse à travers la pièce frittée. Cependant, lorsque la pièce frittée contient beaucoup de porosités ouvertes, il y a une perte de manganèse par voix gazeuse ce qui peut polluer le four de frittage et ses éléments chauffants [4, 30, 38-40]. La sublimation du manganèse lors du frittage est due à la tension de vapeur élevée aux températures de frittage. La tension de vapeur du manganèse à 1100°C est plus élevée de quatre ordres de grandeur comparativement au chrome et de cinq par rapport au fer et le nickel [30].

Des calculs thermodynamiques réalisés par Castro et son groupe ont démontré que la pression de vapeur du manganèse est diminuée d'un ordre de grandeur si ce dernier est introduit sous forme de ferro-alliage ou alliage mère. La diminution de la tension de vapeur est notamment plus importante dans le cas de l'utilisation d'alliages mères (voir la Figure 1.6) [4].

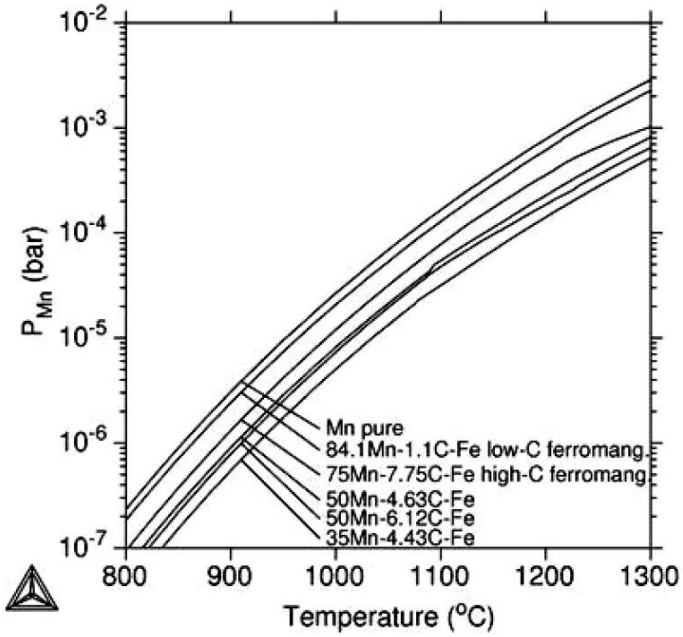


Figure 1.6: Tension de vapeur du manganèse en fonction de la température et de la forme sous laquelle il se trouve (élémentaire, ferro-alliage ou alliage mère). Les calculs ont été réalisés suivant la loi de Henry [4, 5].

1.1.3.4 Ajout de ferroalliage

Introduction des éléments d'alliage sous forme de ferro-alliages dans les pièces faites en MP représente une méthode astucieuse, car les ferroalliages sont facilement accessibles et bon marché vu leur large utilisation en fonderie. La compagnie Stackpole International est très active sur ce domaine et utilise actuellement des ferroalliages finement broyés dans leurs mélanges [41]. L'ajout des ferromanganèses à bas et à haut carbone a été exploré par Šalak, Dudrova et Andrzej [30, 39, 42-51] les résultats ont montré que la perte de manganèse par voie gazeuse est moins prononcée comparativement à l'utilisation du manganèse élémentaire. En contrepartie, le manganèse s'homogénéise un peu moins vu la diminution de l'homogénéisation par voie gazeuse.

1.1.3.5 Ajout d'alliages mères

L'ajout des éléments d'alliage par le biais des alliages mères représente une méthode innovante par le fait que plusieurs éléments d'alliage peuvent être introduits d'un seul coup dans le même alliage mère, ce qui donne plus de possibilités au génie humain contrairement aux poudres élémentaires ou les ferroalliages. Ceci permet le développement d'alliages mères présentant des chimies adéquates selon les besoins. Par exemple, un alliage mère qui favorise la formation de phase liquide lors du frittage, etc. Cependant, mis à part la simplification de la mise en œuvre de la pièce par l'ajout de plusieurs éléments dans un seul alliage mère, l'utilisation d'un alliage mère donne des limitations par rapport aux compositions chimiques des pièces [6, 30].

Dans le cas du manganèse, l'utilisation des alliages mères représente une très bonne méthode afin de diminuer la perte de manganèse actif par voies gazeuse. D'après les calculs de Castro présenté précédemment (section 1.1.3.3, page13), lors de l'utilisation d'alliage mère, le manganèse a une tension de vapeur un ordre de grandeur plus faible que lorsqu'il est introduit sous sa forme élémentaire.

Au fil des années plusieurs alliages mères au manganèse ont été développés, dans les années soixante-dix, Zapf, Hoffmann et Dalal ont développé plusieurs alliages mères au manganèse à base de fer et carbone, dont MCM (Mn, Cr et Mo), MVM (Mn, V, et Mo), et MM (Mn et Mo) avec des teneurs allant de 20 à 25$\%_m$. Ces alliages mères sont principalement constitués de carbures ce qui protège les éléments d'alliage contre l'oxydation, mais d'un autre côté ceci engendre une dureté très élevée qui cause une usure excessive des outils de la mise en forme [30, 52-54]. Dans les années 2000, avec l'avancement technologique qui permet un contrôle plus précis sur les procédés

qu'auparavant, plusieurs groupes de recherche renouvellent l'intérêt de la MP aux alliages mères au manganèse. Notamment Beiss, qui a développé des alliages mères aux manganèse et chrome, où la protection des éléments d'alliage (Mn et Cr) se fait non pas par la présence du carbone en solution solide, mais plutôt par une atomisation au kérosène, ce qui rend le procédé assez dispendieux [55, 56]. Plus récemment, l'équipe du professeur Castro, après plusieurs calculs thermodynamiques, a développé un alliage mère présentant une composition chimique (35$\%_m$ Mn, 4.4$\%_m$ C, bal.$\%_m$ Fe) qui favorise la formation d'une phase liquide lors du frittage conventionnel (1120°C). L'alliage mère développé par Castro a été atomisé au gaz [57-60].

Dernièrement, en 2010, des alliages mères aux manganèse et chrome ont été développés à l'École polytechnique de Montréal par Ian Bailon-Poujol sous la direction du professeur Gilles L'Espérance [20, 61]. Ces alliages mères à base de fer contiennent de 3 à 15 $\%_m$ de manganèse et de chrome ainsi que de 1 à 5 $\%_m$ de carbone. Ces derniers ont été utilisés dans ce travail de maîtrise pour le développement et l'optimisation de nouveaux mélanges autotrempants.

1.1.3.6 Mélanges hybrides

Les poudres hybrides représentent une combinaison de deux méthodes d'introduction d'éléments d'alliage en MP. Cela consiste à prendre une poudre déjà préalliée avec un élément X et y ajouter l'élément Y par le biais d'une poudre élémentaire, ferroalliage ou alliage mère. Cette méthode permet de mélanger une poudre préalliée (avec un élément qui n'a pas beaucoup d'impact sur la compressibilité, ex. Mo) à une autre poudre élémentaire, ferroalliage ou alliages mères qui contiennent un élément d'alliages nuisible à la compressibilité (ex. Mn). Beaucoup de travaux de recherche en MP sont basés sur des mélanges hybrides où des poudres préalliées aux molybdène, chrome ou nickel sont utilisées comme poudre de base mélangée avec une autre poudre de manganèse, de chrome ou autres (sous forme élémentaire, de ferroalliage ou d'alliage mère) [6, 30, 42, 62].

1.1.4 Préparation des mélanges

La préparation des mélanges est une étape cruciale de la MP, car c'est l'étape qui détermine la composition du matériau final (après frittage). Lors de la préparation des mélanges, une poudre de base non alliée ou faiblement alliée est mélangée avec d'autres poudres élémentaires, ferro-

alliages ou alliages mères afin d'ajuster la composition chimique du mélange, des additifs (graphite, lubrifiant, cuivre, Fe_3P, MnS, etc.) y sont aussi ajoutés pour des buts bien spécifiques. Les poudres de base communément utilisées ne contiennent presque pas de carbone (moins de 0.05 %) [6] pour ne pas nuire à la compressibilité de la poudre (voir Figure 1.5, page 12). Donc, il est courant d'ajouter du graphite pour ajuster la teneur en carbone du mélange.

Le mélangeage se fait dans un mélangeur à double cône, mélangeur en V, cylindrique, etc. [2, 8]. Il est important que cette étape soit bien faite et suffisamment longtemps pour assurer une homogénéité physique des particules, plus particulièrement lorsque le mélange contient plusieurs poudres. Un bon mélangeage donnant une bonne homogénéité dure à peu près 8 minutes [6]. L'homogénéité physique d'un mélange peut se détériorer lors de la manutention, les vibrations engendrent une ségrégation de telle façon que les particules fines descendent au fond et que les grosses se déplacent plus vers le haut du mélange.

1.1.4.1 Additifs métalliques

L'ajout des additifs aux poudres de base affecte les propriétés physiques des mélanges telles que l'écoulement de la poudre et la densité apparente ainsi que les propriétés des pièces à cru telles que la compressibilité et la résistance à cru. Si les additifs sont de taille très fine, ils auront tendance à se ségréger et à créer de la poussière pendant leur manipulation. Ce problème peut être contourné en réalisant un revêtement polymérique qui sert à coller les additifs (ex. graphite) à la poudre de base [2, 6].

Contrairement aux aciers corroyés où le phosphore est considéré comme très néfaste (fragilisation de joint de grain), il est communément utilisé en MP. Le ferrophosphore (Fe_3P) ou le cuprophosphore représentent les principales sources de phosphore pour les aciers en MP dans lesquels la teneur en phosphore peut atteindre 0.45%$_m$. Le Fe_3P permet la formation d'une phase liquide durant le frittage (commence à 1050°C) qui représente un point eutectique du diagramme Fe-P, mais avec la diffusion atomique rapide du phosphore pendant le frittage, la composition chimique locale change et la phase liquide n'aura plus lieu d'exister. La phase liquide créée est dite transitoire [6]. Cependant, la température à laquelle la phase liquide apparaît peut être aussi basse que 960°C lors de la présence du carbone (voir Figure 1.7, page18), mais avec l'ajout d'autres éléments le système devient plus complexe. La présence de phase liquide pendant le frittage permet un arrondissement des porosités, ce qui est très bénéfique pour les propriétés mécaniques.

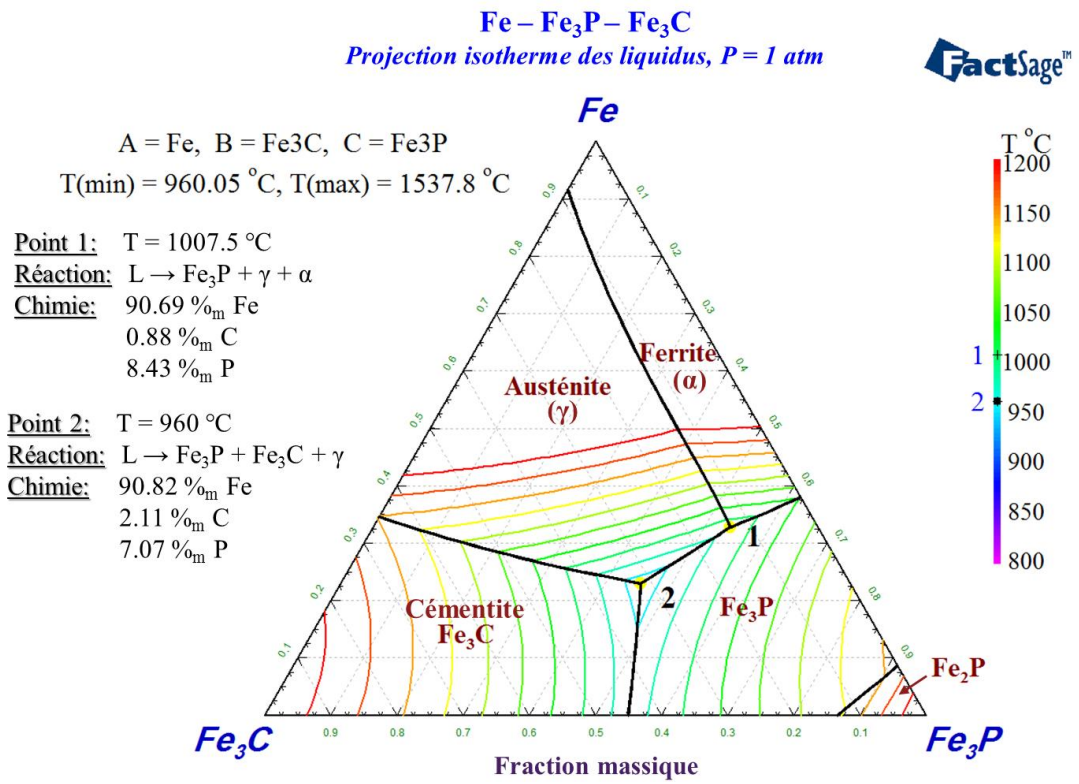


Figure 1.7: Diagramme ternaire Fe-Fe_3C-Fe_3P plus les isothermes sur les solidus d'après une modélisation thermodynamique réalisée à l'aide du logiciel FactSage 6.4.

Le cuivre est souvent ajouté comme additif dans les mélanges d'aciers en MP. Le cuivre élémentaire est ajouté sous forme de poudres fabriquées par réduction d'oxydes ou par atomisation. Généralement 1 à 4 $\%_m$ de cuivre est ajouté aux mélanges, ce qui permet une formation de phase liquide à 1085°C (voir section1.1.3.3, page 13).

Il existe aussi des additifs à base de soufre (S pur, MnS, et MoS_2) qui permettent d'améliorer l'usinabilité des pièces en MP. Typiquement ajouté à 0.35 $\%_m$, le MnS est le plus utilisé à cause de sa stabilité à haute température et son faible effet sur le changement dimensionnel [6].

1.1.4.2 Additifs organiques pour améliorer les propriétés physiques des mélanges

À part les aspects métallurgiques, il existe d'autres additifs de nature organique qui permettent d'améliorer les propriétés physiques des mélanges. Généralement, un mélange contient toujours 0.5 à 1 % poids d'un lubrifiant sous forme de poudre qui sert à lubrifier le contact entre les particules relativement dures du mélange avec les parois de l'outil de mise en forme (matrice

et poinçon) et celui des particules entre elles-mêmes. Le principal rôle du lubrifiant est de limiter les frottements surtout lors de l'étape d'éjection afin d'assurer une bonne durée de vie de l'outillage. Il existe une autre méthode de lubrification où le lubrifiant est directement pulvérisé sur les parois de la matrice « Die wall lubrication », cela assure une lubrification localisée et permet d'améliorer la densité à cru des pièces vu qu'il n'y aura pas de poudre de faible densité (lubrifiant) dans le mélange, mais aussi augmente leur résistance à cru car l'accrochage mécanique entre les particules durant le pressage n'est plus perturbé par la couche de lubrifiant [2, 6].

Finalement, un agent fluidisant comme de la poudre de silicates fumés, plus connue sous le nom Cab-O-Sil®, peut être ajouté au mélange pour améliorer l'écoulement. Cette poudre est utilisée dans le domaine pharmaceutique comme fluidisant avec des proportions de moins de 0.5 $\%_m$ [63]. Toutefois, la quantité à ajouter dépend de la taille et de la morphologie des particules constituant le mélange, en plus, en MP la proportion de la Cab-O-Sil®, dépend de son impact sur les autres propretés du mélange après compaction (densité et résistance à cru ainsi que la compressibilité). Les additifs organiques sont éliminés pendant l'étape de délubrification lors du frittage (voir section1.1.6, page 21).

1.1.5 Compaction

Une fois le mélange préparé, une compaction s'impose afin de mettre en forme la pièce voulue. Selon la dimension et la complexité du comprimé, la compaction peut être uniaxiale ou isostatique. Il existe plusieurs techniques de compaction uniaxiale (simple action, double action, poinçons multiples, etc.) mais on s'intéressera plus particulièrement à la compaction à double action qui peut être réalisée par une matrice comportant deux poinçons mobiles (inférieur et supérieur) comme illustré dans la Figure 1.8 (page 20) ou une matrice flottante qui comporte un poinçon inférieur fixe et une matrice flottante (fixée sur des ressorts) [2, 6]. Dans le cas de la matrice flottante, lors de l'application de la charge par le poinçon supérieur, les frottements avec les parois de la matrice engendrent un déplacement du corps de la matrice vers le bas (compression des ressorts). Par conséquent, malgré que le poinçon inférieur ne bouge pas, le déplacement du corps de la matrice fait en sorte que le poinçon inférieur se déplace (relativement au centre de la matrice) vers le centre de la matrice [2, 6].

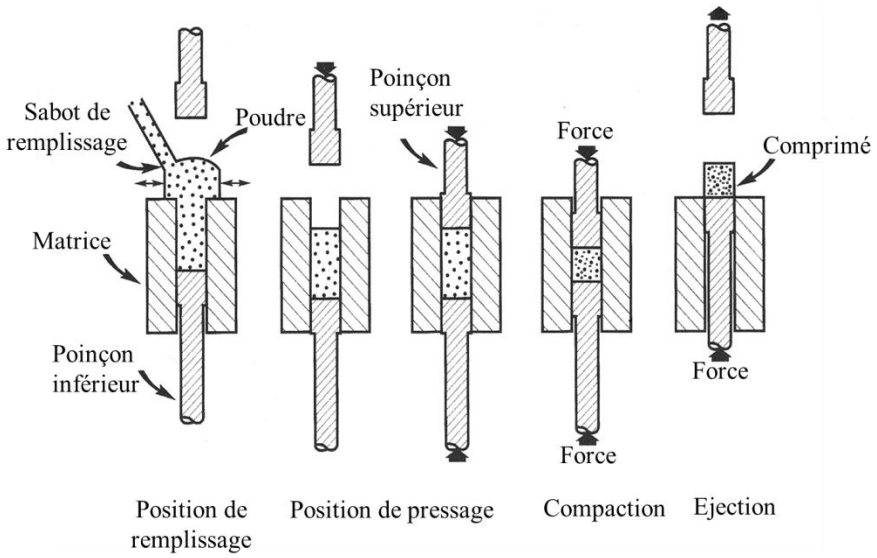


Figure 1.8: Illustration des différentes étapes d'un pressage uniaxial à double action. D'après [2].

Lors de l'application de la force par le poinçon, les poudres commencent par se réarranger, ensuite ils subissent une déformation élastique puis plastique. Au début de la déformation les particules ont des points de contact et plus la compaction se fait plus ces points deviennent des surfaces de contact. La Figure 1.9 représente les différentes étapes subies par le mélange lors de la compaction.

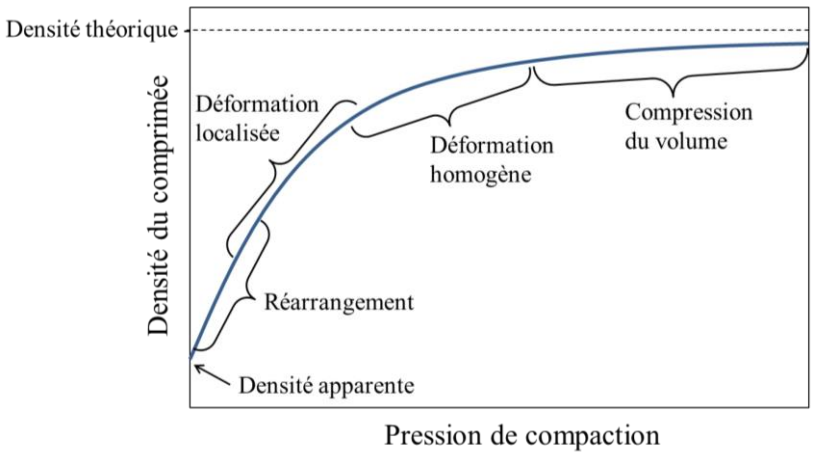


Figure 1.9: Différentes étapes subies par un mélange lors de la compaction. D'après [8].

Dépendamment de l'efficacité de la lubrification et des dimensions des pièces, un gradient de densité peut avoir lieu, ce qui a un impact important sur l'homogénéité des propriétés des pièces. Après la compaction des pièces, les particules déformées plastiquement emmagasinent une énergie élastique acquise lors de leur déformation élastique. Cette énergie emmagasinée se manifestera lors de l'étape d'éjection où elle provoquera une expansion de pièce. Ce changement dimensionnel peut engendrer des fissurations et des délaminations si le procédé n'est pas bien contrôlé.

Les mélanges réalisés pendant ce travail de maîtrise sont généralement des mélanges ayant plusieurs constituants présentant des propriétés différentes (dureté, ductilité, distribution granulométrique, etc.). Pour un même matériau, les particules fines sont plus dures à déformer que les grosses et présentent une différence drastique en termes de nombre de particules (population). Ainsi, la présence de particules fines dans un mélange diminue sa compressibilité. La compressibilité diminue aussi avec la quantité de particules dures ajoutées, et si le seuil de percolation est atteint, les particules dures forment un réseau rigide (squelette) menant à une dégradation majeure de la compressibilité. Le seuil de percolation dépend du rapport de taille entre les particules dures et ductiles [2, 64, 65]. Par conséquent, la quantité de particules dures et fines présente dans un mélange a un effet direct sur sa compressibilité, sa résistance à cru et le retour élastique lors de l'éjection.

1.1.6 Frittage

Le frittage représente une étape importante de la mise en œuvre des pièces en MP. Lors du frittage le comprimé cru constitué de poudres accrochées mécaniquement est porté à une température plus faible que sa température de fusion pendant une certaine période de temps pour le transformer en une pièce d'acier frittée présentant des propriétés mécaniques élevées. Par exemple, si un comprimé cru d'acier FC-0205 (poudre de Fer non alliée + 2 $\%_m$ Cu + 0.5 $\%_m$ graphite + 0.5 $\%_m$ de lubrifiant) a une résistance à cru d'environ 15 MPa (flexion trois points d'une barre TRS), après frittage, la résistance TRS pourrait atteindre les 1000 MPa [66].

Le frittage se fait par la création de ponts métalliques entre les particules en contact. Fondamentalement, le frittage est dû au mouvement des atomes qui a lieu à haute température et à la réduction de l'énergie de surface du système. Pour qu'un atome puisse se déplacer, il faudra

qu'il ait assez d'énergie pour se défaire des liaisons avec ses voisins. D'après la loi d'Arrhenius, le nombre d'atomes aptes à se déplacer augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température. Motivés par le besoin de réduction de l'énergie de surface du système, les atomes en mouvement se déplacent vers les concavités créées par le contact des particules pour y former des ponts métalliques et ensuite réduire le rayon de courbure.

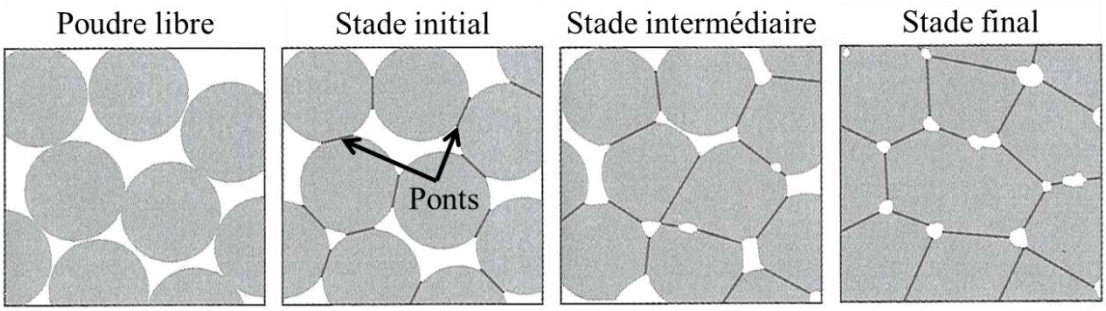


Figure 1.10: Représentation des différents stades de frittage. D'après [2].

La Figure 1.10 représente schématiquement les différents stades du frittage à l'état solide. Dans ce schéma la poudre frittée est à l'état libre (sans compaction) c'est pourquoi la surface de contact entre les particules est très faible. En premier lieu, on voit l'apparition de ponts métalliques indépendants qui grandissent au fur et à mesure qu'ils sont remplis d'atomes provenant des zones convexes voisines. Une fois la phase intermédiaire atteinte, les ponts auront tellement grandi qu'ils commencent à se croiser néanmoins les porosités restent connectées. Finalement, les ponts métalliques se confondent et les porosités se ferment pour avoir finalement une forme plutôt circulaire [2].

Il existe deux catégories de mécanismes de frittage, le premier est le transport de surface qui est dominant aux températures intermédiaires et engendre la croissance des ponts sans qu'il y ait une densification. Le transport de surface se fait par diffusion en surface, évaporation-condensation et diffusion de volume (voir section 1.5 , page 35). Le deuxième mécanisme est le transport de volume qui est plus dominant à haute température et permet une densification importante puisque les atomes proviennent principalement du volume des particules et provoque un rapprochement des particules. La densification est la conséquence du déplacent des atomes par la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume, ainsi que l'écoulement visqueux et de la

déformation plastique. L'écoulement visqueux est dominant dans le cas de matériaux amorphes (verre) ou frittage de métaux en présence d'une phase liquide [2, 14].

Dépendamment des mélanges, il peut y avoir une phase liquide permanente ou transitoire lors du frittage. La présence d'une phase liquide permet un frittage plus rapide puisqu'elle représente une source de matière pour créer rapidement les ponts métalliques et augmente le taux de diffusion. Dans ce cas, la mouillabilité est très importante et s'avère être bonne lorsque le solide est soluble dans le liquide. Toutefois, cela permet aussi le transport des atomes du solide à travers le liquide ce qui augmente considérablement la diffusion atomique et permet un meilleur frittage. Le cuivre est communément utilisé comme additifs dans les pièces d'acier pour créer une phase liquide lors du frittage [2].

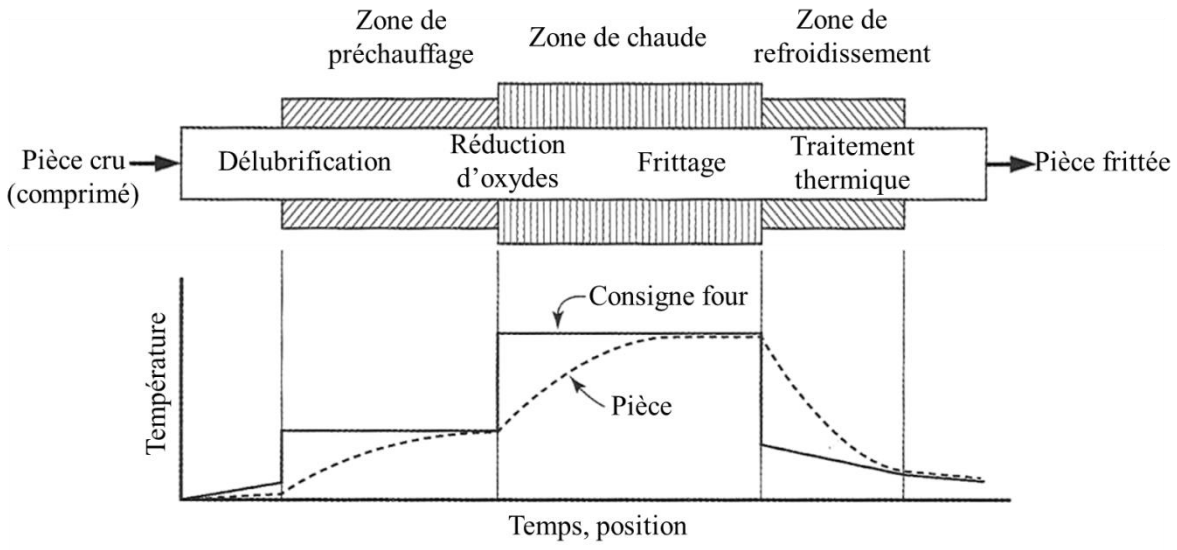


Figure 1.11: La séquence des opérations lors du frittage. Le profil inférieur de la figure représente un profil thermique de frittage typique. D'après [2, 14].

La Figure 1.11 illustre un profil thermique de frittage typique d'une pièce d'acier en MP. Généralement en industrie le frittage se fait dans un four continu où la pièce parcourt plusieurs zones. La première zone représente l'étape de préchauffage et délubrification où le lubrifiant présent dans la pièce est pyrolysé, puis le gaz résultant est évacué à travers les porosités ouvertes de la pièce. La deuxième zone est la zone de frittage où des liens métallurgiques se forment entre

les particules du comprimé. Finalement, la pièce sort vers la zone de refroidissement. On peut remarquer sur le profil thermique présenté à la Figure 1.11 que la température réelle de la pièce est un peu décalée par rapport à la température de consigne, ceci dit, il faudra un peu de temps à la pièce pour atteindre la température du four, puis lors du refroidissement, la pièce refroidit suivant sa conductivité thermique et la capacité d'extraction de chaleur du milieu de refroidissement (voir section 1.2.1, page 27) [2].

1.1.7 Infiltration au cuivre

L'infiltration représente une technique de densification très répondue en MP, ça consiste tout simplement à remplir le squelette de porosités de la pièce avec un métal fondu. Le cuivre est l'infiltrant le plus utilisé pour les aciers dû à son point de fusion plus bas que celui de l'acier, à la bonne fluidité du cuivre liquide et au faible angle de contact entre le cuivre liquide et l'acier, qui assure une bonne mouillabilité. Généralement, le cuivre est compacté pour lui donner une préforme et faciliter la manipulation. Comme schématisé à la Figure 1.12 le comprimé de cuivre est positionné sur la barre à infiltrer puis une fois la température de fusion du cuivre atteinte (1084°C) le cuivre liquide est attiré par capillarité pour infiltrer la pièce. L'étape d'infiltration est communément faite au courant du frittage des pièces. Toutefois, l'infiltration après frittage est possible seulement si les porosités sont restées connectées [2].

L'infiltration au cuivre des pièces d'acier en MP permet d'améliorer les propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance à la traction, la résilience et le comportement en fatigue, mais aussi la conductivité grâce au squelette de cuivre. Cela permet aussi d'avoir une densité élevée et homogène, ce qui est très important pour des opérations secondaires telles que l'usinage ou autre traitement de surface nécessitant le scellage des pores. Plus encore, l'infiltration au cuivre peut être localisée dans une partie de la pièce ou même servir à assembler deux pièces comprimées séparément et liées ensemble par une étape de frittage et infiltration, cette méthode est analogue au brasage [33].

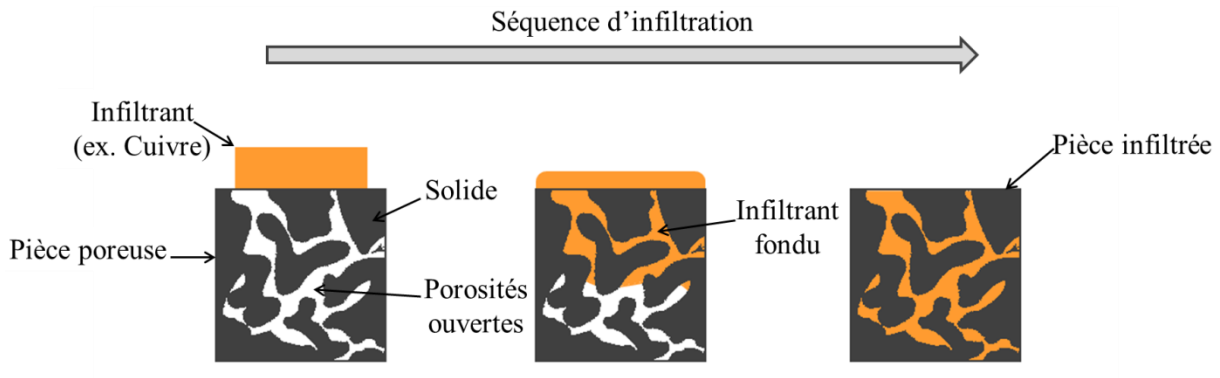


Figure 1.12: Schéma d'une séquence d'infiltration où la force de capillarité attire le métal fondu à passer à travers les porosités ouvertes d'un comprimé. D'après [2].

Le fait que le fer soit soluble dans le cuivre, permet une dissolution du fer solide et peut provoquer une érosion des particules d'acier. Afin de contourner cet inconvénient et d'optimiser le précédé, une petite quantité d'additifs y est ajoutée pour faire un mélange d'infiltration optimisé. Approximativement 5%$_m$ de fer peut être dissout dans du cuivre à 1100°C. Donc en ajoutant 5%$_m$ fer au cuivre sous forme de poudre permettra de sursaturer le Cu en fer et l'empêcher d'éroder la pièce. Le manganèse est ajouté à cause de sa susceptibilité à former des oxydes spongieux ce qui permettra de retenir suffisamment le cuivre pour que le fer puisse être mis en solution dans le cuivre avant l'infiltration de la pièce. Le cobalt peut aussi être ajouté, car il diminue le taux de dissolution du fer dans le cuivre en se ségrégeant sur l'interface Fe-Cu et permet aussi de durcir les deux métaux. On peut aussi trouver d'autres additifs tels que le zinc, le graphite, le nickel ou l'aluminium [33].

1.1.8 Opérations secondaires au frittage

En général, les pièces fabriquées en MP ne sont pas directement fonctionnelles après frittage, des étapes de finition s'imposent pour atteindre les dimensions et formes voulues et améliorer les propriétés. Malgré le fait que la MP soit connue pour être un procédé de fabrication de pièces près des cotes finales, il est souvent nécessaire d'effectuer un usinage et/ou une rectification afin d'atteindre la forme et les cotes fonctionnelles. L'usinage et la rectification permettent de diminuer la rugosité de la surface de la pièce ou d'ajouter trou, filet, gorge et autres particularités dimensionnelles difficiles à réaliser à partir d'une matrice lors du pressage. Il est

préférable d'éviter l'usinage et la rectification si possible, car ces opérations ont tendance à être onéreuses. Leur coût dépend grandement de la durée de vie de l'outillage. Par conséquent, le coût de ces opérations augmente avec l'augmentation de la dureté du matériau usiné, la présence de porosités et lorsque un fini de surface de haute qualité est voulu. La rectification est plus appropriée pour des corrections dimensionnelles minimes sur des matériaux durs [2, 6].

La présence de porosités diminue la conductivité thermique de la pièce, ce qui facilite la dégradation de l'outillage, car l'évacuation de chaleur est moindre. D'autre part, l'outil subit une contrainte cyclique puisque la trajectoire de la coupe est interrompue par les porosités. L'infiltration du comprimé par un métal de plus faible point de fusion (p. ex. cuivre) minimise la rupture par fatigue de l'outil et facilite l'évacuation de chaleur en augmentant la conductivité thermique de la pièce [2].

L'usinage engendre une très grande déformation locale de la pièce et permet de refermer certaines porosités en surface. Cependant, le grenaillage engendre une fermeture des porosités de surface et un état de précontrainte (en compression) qui permet de limiter l'initiation de fissures en surface et ainsi améliorer les propriétés de la pièce en sollicitation cyclique. La limite d'endurance d'une pièce en acier (7.1 g/cc) est améliorée de près de 45% après un grenaillage[2]. En revanche, la présence de porosités ouvertes dans les pièces de MP peut s'avérer très avantageuse. En effet, il est possible d'imprégner les pièces en MP avec un lubrifiant (p. ex. huile) qui permettra aux pièces d'avoir un comportement autolubrifiant lors de leur utilisation [6].

D'autre part, il est possible de réaliser des traitements thermiques aux pièces frittées afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Dans le cas des aciers, un traitement thermique de trempe permet d'améliorer les propriétés mécaniques grâce à la formation d'une microstructure de trempe (c.-à-d. martensite et bainite). En général, une trempe commence par un maintien à la température d'austénisation (mise en solution) puis un refroidissement rapide dans de l'eau ou de l'huile. Cependant, les pièces autotrempantes ne nécessitent pas un refroidissement très rapide (voir section 1.2, page 27). Ceci dit après une trempe, il est généralement préférable d'effectuer un autre traitement de revenu afin d'adoucir la martensite. Le revenu de la martensite permet de passer d'une martensite brute de trempe très dure et fragile à une martensite revenue moins dure et plus tenace. En plus des avantages notables du revenu sur la microstructure, il permet aussi de relaxer les contraintes résiduelles causées par le refroidissement rapide et la transformation martensitique

lors de la trempe. Finalement, le revenu des pièces trempées ou autotrempées en MP se fait entre 150 à 200 °C (300 à 400 °F) pendant une à deux heures [6].

Il existe aussi des traitements qui permettent de durcir la surface des pièces sans affecter le cœur, comme les traitements thermiques superficiels (c.-à-d. trempe superficielle) et les traitements thermochimiques superficiels (carburation, nitruration, etc.). Ou carrément effectuer des dépôts par condensation d'un composé défini (CVD, PVD, etc.) [2].

1.2 Autotrempabilité

L'autotrempabilité en MP est l'aptitude d'une pièce d'acier à donner lieu aux transformations martensitique et/ou bainitique, et ce, directement à la sortie du four de frittage sans nécessiter un refroidissement rapide, comme lors d'une trempe à l'eau ou à l'huile. En évitant une trempe à l'huile après frittage, l'autotrempabilité représente un net avantage économique et écologique pour les fabricants de pièces en MP. L'autotrempabilité dépend entre autres de la trempabilité de la poudre qui est fonction des éléments d'alliage en solution, de la conductivité thermique des pièces et des conditions de frittage et de refroidissement.

1.2.1 Effet du taux de refroidissement

Principalement, la formation de structure de trempe (c.-à-d. martensite et/ou bainite) dépend du taux de refroidissement des pièces. Le refroidissement à l'eau ou à l'huile donne des taux de refroidissement très élevés (à l'eau ≈ 2700 °C/min ou à l'huile : ≈ 1100 °C/min [550 à 350 °C][17]) qui permettent l'apparition de la martensite. Par contre, dépendamment de la nuance de l'acier et de son carbone équivalent, un refroidissement aussi rapide peut causer des problèmes de distorsion des pièces ou l'apparition de tapures et de criques (fissures) [67, 68]. Donc, un refroidissement moins sévère, mais assez élevé pour générer une structure de trempe est préférable. En industrie, il existe plusieurs techniques permettant d'augmenter le taux de refroidissement des pièces à la sortie des fours. En MP, les fours de frittage des pièces peuvent être combinés avec des systèmes de refroidissement par convection forcée au niveau de la zone froide.

Lorsqu'on parle d'un taux de refroidissement, il est important de préciser l'intervalle de température sur lequel il a été calculé et si il a été mesuré dans l'atmosphère du four ou au cœur de

la pièce [69]. L'intervalle de températures critiques sur lequel les taux de refroidissement doivent être mesurés dépend de l'allure des diagrammes TTT (transformation de l'austénite en contions isothermes, Transformation - Temps – Température) et TRC (Transformation en Refroidissement Continu) des aciers étudiés (voir la Figure 1.13). Ainsi, dans le cas des aciers autotrempants en MP, l'intervalle de température où le taux de refroidissement est critique se situe environ entre 550 et 350 °C [69-71]. En industrie, les taux de refroidissement varient de 10 ~ 45 °C/min (0.16 ~ 0.75 °C/s) dans le cas des fours conventionnels à 60 ~ 300 °C/min (1 ~ 5 °C/s) dans le cas de l'utilisation d'un système de refroidissement par convection forcée (p.ex. VariCool® de la compagnie Abbott) [20, 72, 73].

1.2.2 Effet de la composition chimique

La composition chimique des pièces d'aciers (c.-à-d. la quantité des éléments d'alliage) a un effet important sur leur trempabilité. En premier lieu, tous les éléments d'alliage aident à retarder la transformation de l'austénite pendant le refroidissement, qui se traduit par un déplacement des nez de transformation dans les diagrammes TTT et CRT vers la droite (voir la Figure 1.13). Ce qui donne la possibilité d'obtenir une structure de trempe avec des taux de refroidissement moins élevés. Toutefois, il est important de mentionner que dans le cas du refroidissement des pièces en MP, les diagrammes CRT sont plus utiles vu que le refroidissement des pièces se fait en continu.

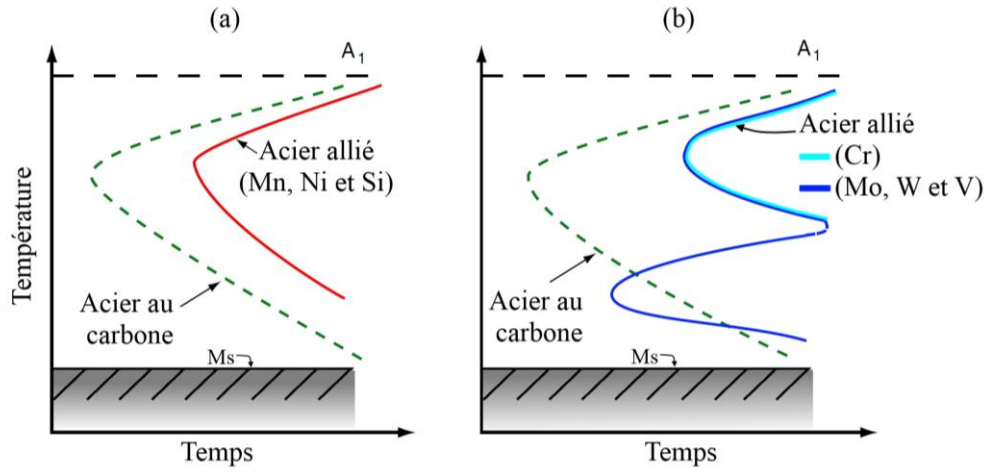


Figure 1.13: Schématisation de l'effet des éléments d'alliage sur la forme des diagrammes isotherme. (a) Aciers alliés aux éléments non carburigènes; (b) Aciers alliés aux éléments carburigènes. D'après [11].

Ceci dit, les éléments d'alliage n'ont pas le même impact sur la trempabilité. Certains éléments ont un effet plus marqué sur le déplacement du nez de la transformation dans les diagrammes TTT et CRT. L'importance de l'effet de chaque élément d'alliage peut être quantifiée en utilisant les facteurs de trempabilité. D'après Grossmann, il est possible de déterminer un diamètre critique idéal D_i, qui représente le diamètre d'un barreau qui, lorsque refroidi avec un taux de refroidissement infini, donne une microstructure constituée de 50 $\%_v$ de martensite au centre du barreau [11]. Donc, un D_i élevé correspond à un acier ayant une bonne trempabilité. Premièrement, le D_i dépend de la teneur en carbone de l'acier et de la taille de ses grains d'austénite. Deuxièmement, en fonction de leur teneur dans l'acier, chaque élément possède un facteur multiplicatif qu'il faut multiplier au D_i. La Figure 1.14 donne les facteurs multiplicatifs de certains éléments d'alliage dépendamment de leur teneur.

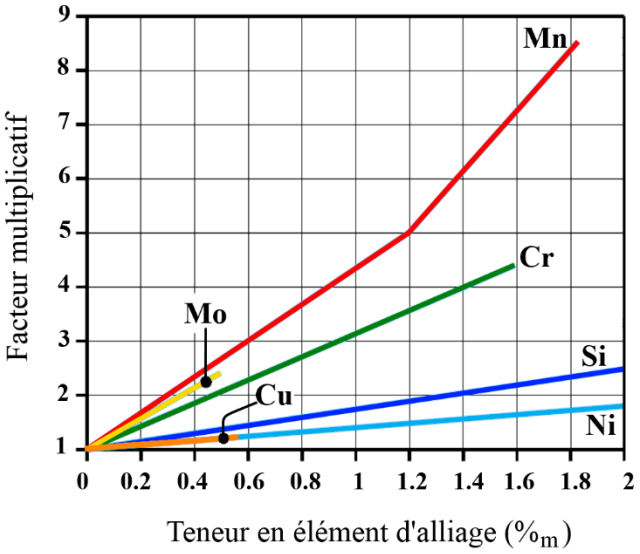


Figure 1.14: Facteurs de trempabilité: facteurs multiplicatifs en fonction de la teneur et la nature des éléments d'alliage. D'après [5, 16].

Le molybdène, le cuivre et le nickel représentent les éléments d'alliage les plus utilisés en MP, car ils améliorent la trempabilité de l'acier et forment des oxydes facilement réductibles lors du frittage. Cependant, le manganèse et le chrome présentent une amélioration de trempabilité largement plus élevée que ces derniers et sont moins coûteux. Mais, le manganèse et le chrome ne sont presque pas utilisés en MP due à leur haute affinité avec l'oxygène (voir section 1.1.3, page 10 et section 1.4, page 31).

Malgré le fait que le cuivre n'ait pas un effet marqué sur la trempabilité, il est très utilisé dans les mélanges autotrempants en MP. Le cuivre ajouté diffuse en périphérie des particules d'acier pour améliorer légèrement leur trempabilité [74], en plus il permet la formation de meilleurs ponts métallurgiques entre les particules ce qui augmente la conductivité thermique de la pièce [75].

1.2.3 Effet de la densité et de la dimension des pièces en MP

La densité à un effet direct sur l'autotrempabilité des pièces en MP. En effet, les pièces faites en MP conventionnelles contiennent des porosités ce qui diminue leur conductivité thermique et nuit à l'autotrempabilité [69, 76]. Donc, une infiltration au cuivre augmenterait considérablement la conductivité thermique des pièces puisqu'à la place des pores isolants on aura un squelette en cuivre permettant une évacuation de chaleur plus efficace [75].

La dimension des pièces autotrempantes est un paramètre à considérer, car une pièce d'une masse importante présente un taux de refroidissement interne moins élevé que celui d'une plus petite pièce pour un environnement extérieur donné. De surcroit, la forme de la pièce est un autre paramètre à prendre en considération vu qu'une pièce ayant une grande surface spécifique (rapport entre la surface et la masse de la pièce) se refroidit rapidement grâce à la grande quantité de surfaces qui lui permet un échange thermique efficace avec le milieu externe [77].

1.3 Avantage de la MP et l'autotrempabilité

La MP est un procédé de mise en forme qui se distingue des autres procédés (fonderie, corroyage, usinage, etc.) par le fait d'obtenir des pièces frittées dont les cotes sont près des dimensions finales. Ce qui limite grandement les opérations secondaires assez couteuses comme l'usinage. La MP est un procédé durable et versatile, car elle permet une consommation efficace de la matière première et offre la possibilité de réaliser des mélanges variés et non conventionnels. Les microstructures obtenues en MP se caractérisent par une très fine taille de grains ce qui améliore grandement les propriétés mécaniques. Cependant, dans la plupart des cas, les microstructures obtenues contiennent aussi des porosités qui agissent comme des concentrateurs de contrainte. Finalement un des principaux atouts de la MP est le fait que le procédé peut être

presque entièrement automatisé (presses, fours, robots) ce qui offre une productivité très élevée et adéquate pour la production de masse. De nos jours, du point de vue quantité, l'industrie automobile est la principale application de la MP. Néanmoins, la MP est de plus en plus sollicitée par d'autres domaines tels l'aéronautique, les instruments de précision, les prothèses et outils médicaux, etc.

L'autotrempabilité vient rajouter une valeur sûre à la MP en permettant de fabriquer des pièces très performantes (propriétés mécaniques élevées) grâce à leur microstructure de trempe (martensite et/ou bainite) obtenue directement à la sortie du four. De plus, ceci permet d'éviter une trempe à l'eau ou à l'huile (traitement thermique post-frittage) qui augmente le coût des pièces et cause des distorsions dimensionnelles. Du point de d'un développement durable, cela permet aussi de réduire l'énergie consommée (traitement thermique supplémentaire) et d'éviter l'utilisation d'huiles difficilement recyclables. De surcroît, les bains d'huile peuvent être très dangereux dans le milieu de travail, car lors de la trempe à l'huile, des gaz inflammables sont créés et peuvent provoquer des flammes assez dangereuses.

1.4 Protection des éléments d'alliage contre l'oxydation

En premier lieu, il faudra distinguer deux types d'oxydations; l'oxydation pendant l'atomisation des poudres utilisées et l'oxydation pendant le frittage des comprimés. En général, les poudres commerciales atomisées à l'eau ne contiennent pas beaucoup d'éléments d'alliage préalliés (voir section1.1.3.1) et subissent préalablement un traitement de recuit sous une atmosphère réductrice ou sous vide afin d'obtenir des poudres propres [2, 6]. Comme discuté dans la section 1.1.3.5, les alliages mères sont la meilleure façon d'introduire le manganèse et le chrome en MP. Cependant les poudres fortement alliées, plus spécifiquement au manganèse et au chrome, sont très susceptibles à l'oxydation lors de l'atomisation et leur atomisation à l'eau s'avère problématique. Dans ce cas, la teneur en carbone des poudres fortement alliées a un impact très bénéfique sur la protection de ces éléments d'alliage (Mn et Cr). Dernièrement, le groupe du professeur Gilles L'Espérance a développé plusieurs poudres fortement alliées atomisées à l'eau où la protection des éléments d'alliage est assurée par la haute teneur en carbone [20, 78]. Suite à ces travaux, deux brevets ont été déposés, un pour le développement de poudres d'aciers outils

développés par Philippe Beaulieu [79] et un autre pour des alliages mères contenant du manganèse et du chrome développés par Ian Baïlon-Poujol [61]. Ces alliages mères développés ont été utilisés pour ce travail de maîtrise.

En revanche, la protection des éléments d'alliage lors de l'atomisation à l'eau de ces alliages mères n'est pas parfaite et les poudres contiennent toujours une certaine quantité d'oxydes en surface. Afin d'y remédier, un broyage est effectué pour décaper les particules oxydées pour créer des surfaces fraîches et propres (voir section 1.1.2, page 6) [20, 78].

Il est important de mentionner que l'atomisation à l'eau reste un procédé largement plus économique que l'atomisation au gaz ou au kérosène qui sont souvent utilisés pour atomiser les poudres fortement alliées au manganèse et au chrome.

La propreté des poudres constituant un mélange est très importante, car la présence d'une couche d'oxyde sur la surface des particules affecte grandement la qualité du frittage. La couche d'oxyde en surface (ou autres contaminants) crée une barrière à la diffusion interparticulaire pendant le frittage. Étant donné que, l'efficacité des alliages mères repose sur la bonne diffusion atomique des éléments d'alliage lors du frittage, les poudres utilisées doivent être très propres.

En deuxième lieu, la protection des pièces contre l'oxydation pendant le frittage est assurée par l'atmosphère du four. Au courant du cycle thermique de frittage, les pièces passent par plusieurs étapes, dont la délubrification, la réduction d'oxydes, le frittage puis le refroidissement (voir section1.1.6, page 21). La réduction d'oxydes pendant le frittage permet d'éliminer la fine couche d'oxydes sur les particules afin d'assurer un bon frittage. Donc l'atmosphère du four assure la réduction des oxydes présents et évite la formation de nouveaux oxydes pendant le frittage. L'hydrogène pur est très efficace pour la réduction des oxydes, mais à cause de son coût élevé et sa haute explosivité, l'ammoniac dissocié (75% H_2 / 25% N_2) était l'atmosphère le plus utilisée. Plus récemment en industrie, les atmosphères à base d'azote mélangé avec de l'hydrogène (2 à 20 %) sont les plus utilisées. Cependant, il existe d'autres atmosphères telle que l'endogaz [2, 20, 30].

Le manganèse forme des oxydes (c.-à-d. Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7, Mn_3O_4 et MnO) qui peuvent être réduits seulement en présence du carbone. Cependant, la réduction de ses oxydes avec de l'hydrogène est réalisable quand le manganèse se trouve avec d'autres éléments avec lesquels il peut former une solution solide. Le fer est un excellent candidat pour cette application [30].

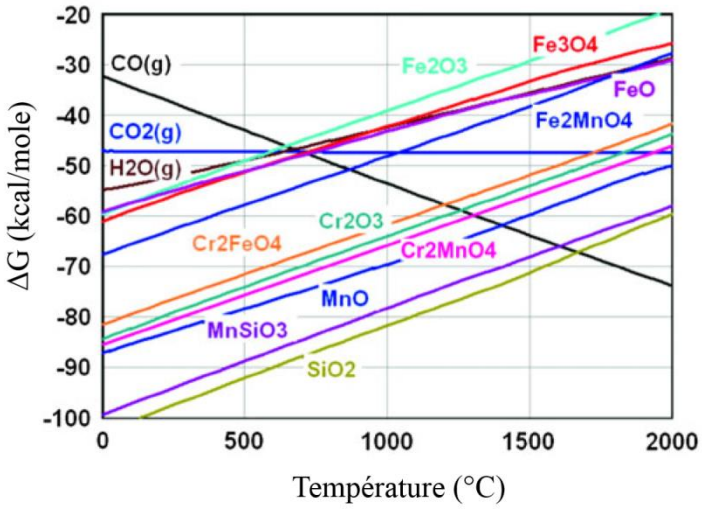


Figure 1.15: Diagramme d'Ellingham-Richardson indiquant la stabilité des oxydes de Fe, Cr, Mn, et Si. D'après [15].

D'après Hryha, la surface des poudres atomisées à l'eau et recuites contenant de 0.3 à 1.8 $\%_m$ de Mn (poudres non commerciales, atomisées chez Höganäs AB), ont une couche homogène d'oxyde de fer d'une épaisseur de 5 à 7 nm (mesuré par XPS[1]), des particules d'oxydes simples $(Fe, Mn, Cr)_x O_y$ ainsi que des oxydes complexes (spinelles) tels que $FeCr_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $MnCr_2O_4$ ou (Fe, Cr, Mn) SiO_3 [80]. Dans le cas de la poudre Astaloy CrA (poudre commerciale, produite par Höganäs AB) qui contient 1.8 $\%_m$ Cr, il a été démontré que les oxydes se transforment au cours du frittage suivant leur stabilité thermodynamique: $Fe_2O_3 \rightarrow FeO \rightarrow Fe_2MnO_4 \rightarrow Cr_2FeO_4 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow MnCr_2O_4 \rightarrow MnO$ / $MnSiO_x \rightarrow SiO_2$ (voir la Figure 1.15) [15].

La pièce fabriquée en MP passe par différentes étapes de réduction d'oxydes lors de son frittage, dans le cas d'une protection gazeuse contenant de l'hydrogène, à basse température (400 à 500 °C), il y a une réduction des oxydes de fer en surface des particules déformées ce qui permet de diminuer la quantité d'oxygène de 50 %. Plus encore, ceci permet d'avoir des surfaces non oxydées et la formation de liens métallurgique (cous). Ensuite, entre 800 et 1000 °C la pièce atteint une plage de températures dite critique qui représente un équilibre thermodynamique et cinétique désavantageux pour la réduction d'oxydes. C'est-à-dire, la diffusion des éléments d'alliage susceptible à

[1] XPS : «*X-ray photoelectron spectroscopy*» spectroscopie de photoélectrons X

l'oxydation (Mn, Cr et Si) commencent à être significative tandis que les conditions thermodynamiques nécessaires pour assurer la réduction des oxydes que peuvent former les éléments d'alliage diffusés en surface ne sont pas encore atteintes. Les oxydes FeO, Fe_2MnO_4 et Cr_2FeO_4 formés à ces températures (800 à 1000 °C) risquent d'être enfermés entre deux ponts (cous) fraîchement formés, ce qui engendre leur isolation prématurée de l'atmosphère réductrice. Il est important de mentionner que lors d'un frittage industriel typique, les pièces passent directement de la zone de délubrification (≈ 700 °C) à la zone de frittage (≈ 1120 °C), donc le taux de chauffe entre les deux plateaux (700 et 1120 °C) est très élevé si bien que la pièce ne perdure pas aux températures critiques. Ensuite, à la température de frittage (≈ 1120 °C), malgré le fait que la diffusion atomique des éléments susceptibles à l'oxydation (Mn, Cr et Si) est élevée, les conditions thermodynamiques sont plus favorables pour la réduction de certains d'oxydes. D'après Hryha, le $MnCr_2O_4$ est l'oxyde le plus stable à 1120°C [15]. De plus, Oro a observé des oxydes $MnSiO_3$ et Mn_2SiO_4 en présence du silicium [81]. Finalement, avec un frittage à haute température (1200 °C), bien contrôlé et sous atmosphère contenant du H_2, des pièces d'acier très propres contenant moins de 0.02 $\%_m$ d'oxygène peuvent être obtenues, et ce, même en présence de Mn et de Cr [15].

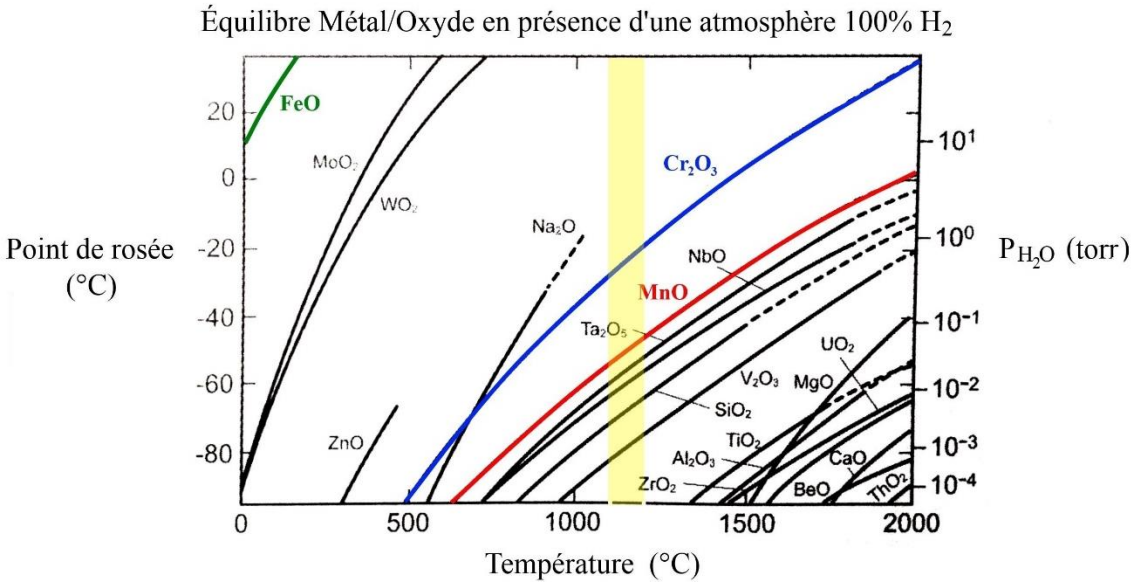


Figure 1.16: Conditions d'équilibre d'oxydation/réduction de plusieurs combinaisons Métal/Oxydes dans le cas d'utilisation d'hydrogène (100 % H_2). Ce diagramme permet d'obtenir le point de rosée nécessaire pour la réduction de chaque oxyde à une température donnée. La plage de température en jaune représente les températures de frittage conventionnelles. D'après [2].

Étant donné que, le point de rosée est une donnée thermodynamique caractérisant l'humidité dans une atmosphère, il représente une indication directe du potentiel de réduction de ce dernier. Donc, lors du frittage d'un acier contenant des éléments d'alliage donnés, le point de rosée de l'atmosphère de frittage doit être inférieur à celui nécessaire pour la réduction de l'élément le plus susceptible à l'oxydation. D'après la Figure 1.16, pour un acier contenant du manganèse et du chrome le point de rosée de l'atmosphère de frittage doit être inférieur à -50 °C pour assurer la réduction des oxydes de MnO, Cr_2O_3 et FeO. On remarquera que L'oxyde de silicium SiO_2 est difficilement réduit car il nécessite un point de rosée aussi bas que -70°C [2, 30].

Auparavant, le frittage conventionnel d'aciers contenant des éléments d'alliage tels que le manganèse et le chrome était délicat et peu réussi en industrie. Mais maintenant, avec la qualité des fours industriels et les différentes atmosphères disponibles il est plus aisé de fritter ces aciers en industrie [30]. Le mélange d'azote et d'hydrogène permet d'avoir une atmosphère ayant un point de rosée de -75 à -50 °C [2]. Toutefois, l'étanchéité du four de frittage a un impact direct sur le point de rosée. En industrie, les fours ne sont pas parfaitement étanches ce qui laisse penser qu'il est difficile d'avoir un point de rosée plus faible que ≈ -60 °C.

1.5 Diffusion atomique des éléments d'alliage

La diffusion atomique est un facteur très important en MP, car cela détermine le succès du frittage. Cependant, dans le cadre de ce projet, la diffusion des éléments d'alliage est un paramètre essentiel à la réussite du frittage en premier lieu et à la distribution des éléments d'alliage en second lieu. Plus la diffusion est élevée plus les éléments d'alliage s'homogénéisent et augmentent le potentiel d'autotrempabilité à l'ensemble de la pièce (voir la section 1.2, page 27).

La diffusion atomique augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température (suivant la loi d'Arrhenius). Dans le cas du frittage des aciers en MP, on s'intéressera à la diffusion des éléments d'alliage dans l'austénite puisque le frittage se fera à des températures allant de 1100 à 1200°C. Il existe plusieurs sources donnant des valeurs de coefficients de diffusion des éléments d'alliage d'intérêt dans l'austénite. En général, les coefficients sont déterminés expérimentalement pour des couples de diffusion sur une gamme déterminée de températures. Les éléments d'alliage

d'intérêt diffusent dans l'austénite selon un mécanisme lacunaire alors que le carbone et l'azote diffusent selon le mécanisme interstitiel.

Tableau 1.1: Coefficient et distance de diffusion atomique de quelques éléments d'alliage dans l'austénite à 1100 et 1200°C pendant 30 minutes.

Élément	$\%_m$ élément	$\%_m$ C	1100 °C		1200 °C		Source
			D (cm^2s^{-1})	x (µm)	D (cm^2s^{-1})	x (µm)	
Mn	4	0.02	1.60×10^{-11}	1.7	8.33×10^{-11}	3.9	[82]
Mn	14	0.02	2.04×10^{-11}	1.9	1.04×10^{-10}	4.3	[82]
Mn	4	0.5	2.21×10^{-10}	6.3	1.01×10^{-9}	13.5	[82]
Mn	14	0.5	2.37×10^{-10}	6.5	1.08×10^{-9}	14	[82]
Mn	--	--	1.53×10^{-11}	1.7	8.35×10^{-11}	3.9	[83]
Cr	nd	nd	2.97×10^{-10}	7.3	1.36×10^{-9}	15.7	[83]
Mo	nd	nd	2.50×10^{-11}	2.1	1.37×10^{-10}	5	[83]
Ni	nd	nd	7.09×10^{-12}	1.1	3.87×10^{-11}	2.6	[83]
C	nd	na	3.41×10^{-4}	7829	5.07×10^{-4}	9553.5	[83]
Fe	nd	nd	5.88×10^{-12}	1.0	3.74×10^{-11}	2.6	[82]

$D = D_0 e^{(-Q_A/RT)}$
$x = \sqrt{Dt}$

nd : non disponible
na : non applicable

D'après le livre édité par Brandes et Brook, la diffusion des éléments d'alliage dans l'austénite augmente avec leur proportion et avec l'augmentation du pourcentage de carbone dans l'austénite [82]. Par conséquent, dans le cas d'un acier contenant ≈ 0.5 $\%_m$ de carbone on peut envisager que les distances de diffusion du manganèse et du chrome sont de l'ordre de 15 microns pour un temps de frittage de 30 minutes (voir le Tableau 1.1). Sachant que dans le cadre de ce projet les particules de poudres d'acier utilisées ont un diamètre de l'ordre de 100 microns, il est peu probable que les éléments d'alliage puissent atteindre le cœur des particules d'aciers lors du frittage. Cependant, en MP la diffusion des éléments d'alliage est grandement améliorée grâce aux chemins de haute diffusivité «*High-Diffusivity Paths*» qui se trouve en plus grande quantité (voir la Figure 1.17) [13].

Tout d'abord, il est important de commencer avec la diffusion aux joints de grains. Les joints de grains sont caractérisés par un désordre atomique élevé contrairement à l'ordre cristallin des grains qu'ils séparent. Le désordre régnant sur les joints de grains favorise les sauts atomiques et permet une diffusion atomique accélérée [13, 82]. En MP, les particules de poudres utilisées sont

généralement polycristallines et ont une taille de grains de l'ordre de 10 µm contrairement aux aciers coulés ou corroyés pour lesquels elle est de l'ordre de 100 µm. Malgré le fait que la diffusion aux joints de grains soit dominante à basse température, on peut envisager une augmentation notable de la diffusion également à hautes températures grâce à la quantité importante de joints de grains dans les particules d'aciers utilisées.

Mis à part les joints de grains, les dislocations constituent aussi un désordre atomique local et la diffusion atomique est plus élevée à travers ou à côté des dislocations. Dans ce cas, les dislocations sont appelées tuyaux de diffusion [13]. En MP, lors de l'étape de compaction permettant la mise en forme de la pièce crue, les particules sont déformées plastiquement et écrouies ce qui augmente considérablement la densité des dislocations. Comme la diffusion aux joints de grains, la diffusion à travers les dislocations est prédominante à basse température, mais joue un rôle important vu la densité élevée de dislocations.

La diffusion en surface est aussi importante en MP vu la grande quantité de surface spécifique du système (pièces poreuses). L'énergie d'activation en surface est moins élevée que celle de la diffusion de volume ce qui favorise le transport des atomes en surface.

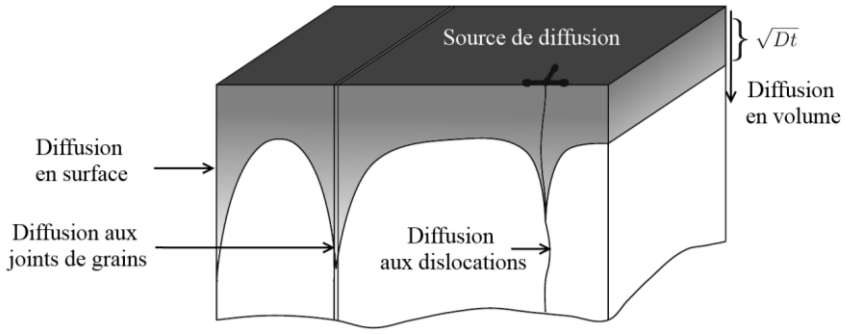


Figure 1.17: Illustration schématique des différents chemins de haute diffusivité qui viennent s'ajouter à la diffusion en volume lors du frittage des pièces d'acier en MP. D'après [13].

Dans le cas du manganèse, en plus de la diffusion en volume et les différents chemins de haute diffusivité, une diffusion par évaporation et condensation est possible. Le manganèse a une pression de vapeur très élevée et a tendance à se sublimer aux températures de frittage (voir section 1.1.3.3, page 13). Aux températures de frittage, on peut supposer que le manganèse se

sublime d'une particule d'alliage mère (fortement alliée) puis se condense sur la surface d'une autre particule voisine (non alliée) [30].

Finalement, la présence d'une phase liquide lors du frittage peut être très avantageuse et permettre une meilleure homogénéisation. Le taux de saut atomique dans une phase liquide est cent fois plus grand que celui associé à une phase solide pendant le frittage [2]. Ainsi, la diffusion atomique des éléments d'alliage est largement améliorée en présence d'une phase liquide pendant le frittage. La phase liquide pourrait provenir d'une poudre présente dans le mélange constituant la pièce (cuivre, alliages mères, Fe_3P, etc.) ou carrément d'une source externe (c.-à-d. infiltration au cuivre).

1.6 Austénite résiduelle

Il existe deux types d'éléments d'alliage, les éléments dits gammagènes (Mn, Ni, Cu, etc.) qui stabilisent l'austénite et diminuent la température du point eutectoïde, puis les éléments dits alphagènes (Cr, Mo, Si, P, W, Ti, etc.) qui stabilisent la ferrite et augmente la température de l'eutectoïde. De plus, la teneur du carbone au point eutectoïde diminue en fonction de l'ajout des éléments d'alliage. Cependant, dans le cadre de ce projet de maîtrise, on s'intéressera plus à l'effet des éléments d'alliage sur la température M_s (*Martensite Start*) et M_f (*Martensite finish*) qui définissent la proportion de l'austénite résiduelle après la transformation martensitique. Pour un acier maintenu à la température d'austénisation, puis refroidi assez rapidement pour éviter le nez de transformation perlitique et/ou bainitique (voir Figure 1.13, page 28), il y aura formation de martensite qui débutera à M_s et se terminera à M_f. En général, lors du refroidissement, les aciers atteignent la température ambiante (20°C). Donc, pour les aciers fortement alliés, la température M_s sera très basse (p. ex. 150 °C) et M_f probablement en bas de 0°C (p. ex. -100°C), ainsi à la température ambiante on aura une microstructure contenant de la martensite plus de l'austénite résiduelle.

D'après la Figure 1.18, la teneur du carbone a un effet majeur sur la température Ms des aciers. Cependant, à part l'aluminium et le cobalt, tous les éléments d'alliage (Mn, Cr, Ni, Cu et Si) diminuent la température Ms. Il existe beaucoup de formules permettant d'estimer la température Ms en fonction de la composition chimique de l'acier, les plus utilisées sont celles

d'Andrews, Nehrenberg et de Steven & Haynes. Cependant, de récentes simulations thermodynamiques entreprises par Wang ont révélé que la formule de Kung et Rayment est celle qui se rapproche le plus de la réalité. Ils ont aussi indiqué des synergies être certains éléments. L'influence du carbone est amoindrie avec l'ajout du Mo et du Mn alors qu'elle est accentuée lors de l'ajout du Si. De surcroit, l'ajout du Mn avec Si augmente un peu la température Ms contrairement à l'ajout du Mo avec le Si [84-86].

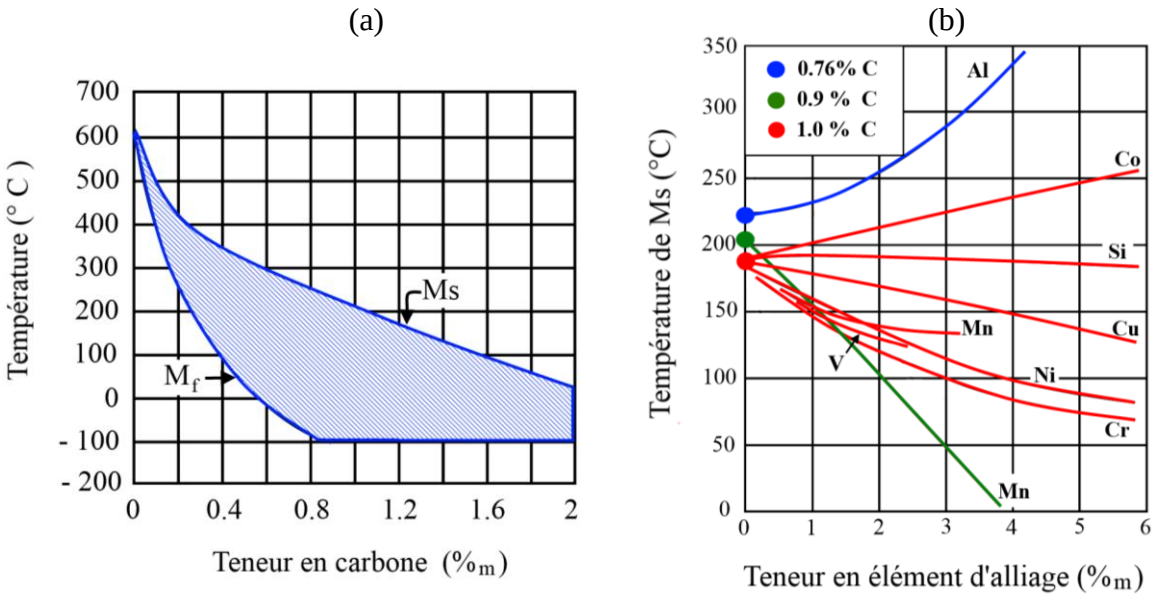


Figure 1.18: (a) Effet de la teneur en carbone d'un acier sur ses températures M_s et M_f ; (b) Effet de l'ajout des éléments d'alliage sur la température M_s d'aciers contenant 0.76, 0.9 et 1 $\%_m$ de carbone. D'après [11].

Il est important de mentionner que des trempes cryogéniques peuvent être réalisées en laboratoire ou en industrie afin de transformer l'austénite résiduelle en martensite. Généralement, les trempes cryogéniques sont réalisées en utilisant de l'azote liquide.

CHAPITRE 2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

2.1 Poudres commerciales utilisées

2.1.1 Poudres métalliques

Les mélanges réalisés tout au long de ce travail comportent des poudres métalliques commerciales auxquelles des alliages mères ont été ajoutés (voir section 1.1.3.5, page 15). Ces poudres sont largement utilisées en industrie. La plupart des poudres d'acier ont été atomisées à l'eau et sont caractérisées par une large distribution granulométrique avec des particules de forme irrégulière et de taille moyenne de ≈ 100 µm. Cependant, les poudres de cuivre (150RXH et 200RL) et la poudre d'acier NC 100.24 utilisées dans ce travail sont produites par réduction d'oxydes et comportent des particules poreuses.

Le Tableau 2.1 présente la composition chimique et la granulométrie des poudres métalliques utilisées comme poudre de base dans les mélanges réalisés au courant de ce travail de maîtrise. Tandis que le Tableau 2.2 présente les caractéristiques des poudres métalliques commerciales utilisées comme additif ou infiltrant (infiltration lors du frittage).

Tableau 2.1: Composition chimique et granulométrie des poudres métalliques commerciales utilisées comme poudre de base

Poudre	Composition chimique en % massique									Granulométrie (µm)		
	C	O	Mn	Mo	Cr	Si	Ni	P	Fe	D_{10}	D_{50}	D_{90}
Atomet 1001[1]	0.004	0.09	0.180	--	--	--	--	--	bal.	44	108	201
Atomet 29[1]	0.05	0.17	0.008	--	--	--	--	0.025	bal.	35	95	166
Atomet 4001[1]	0.004	0.10	0.150	0.5	0.05	0.01	0.07	0.010	bal.	50	121	211
85 HP[3]	<0.01	0.08	0.120	0.86	--	--	--	--	bal.	49	109	203
Ancorsteel 737 SH[3]	<0.01	0.15	0.420	1.25	--	--	1.4	--	bal.	44	98	188
NC 100.24[2]	<0.01	--	--	--	--	--	--	--	bal.	45	106	166
410L[2]	0.02	0.24	--	--	12.4	0.8	--	--	bal.	43	84	161
	C	O	Co	Mo	Cr	Si	W	V	Fe			
M2[4]	0.85	--	--	5	4.15	0.3	6.4	1.95	bal.	35	86	157
HB 400[2]	0.08	--	57.3	28.5	8.5	2.6	1.5	--	1.5	23	58	112

[1] Rio Tinto (QMP)
[2] Höganäs
[3] Hoeganaes Corporation
[4] Mitsubishi

Tableau 2.2: Composition chimique et granulométrie des poudres métalliques commerciales utilisées comme additif ou infiltrant

Poudre	Composition chimique en % massique							Granulométrie (µm)		
	Cu	Fe	Mn	Si	P	Sn	Zn	D_{10}	D_{50}	D_{90}
Fe_3P (F)	--	bal.	--	--	15.6	--	--	5	10	13
Fe3P (G)	--	bal.	--	--	15.6	--	--	8	21	40
Cu-150RXH[6]	99.9	--	--	--	--	--	--	27	59	106
Cu-200RL[6]	99.9	--	--	--	--	--	--	18	34	64
Cu-IP-196-LR[6]	94.6	2.6	1	--	--	--	--	N/A	N/A	N/A

[6] SCM Metal Product

2.1.2 Additifs non métalliques

En plus des poudres métalliques utilisées pour les mélanges, d'autres poudres ont été utilisées comme additifs afin d'améliorer les propriétés des mélanges. Le Tableau 2.3 montre les différents additifs utilisés dans ce travail de maîtrise. Le lubrifiant facilite l'extraction après la compaction des pièces et la Cab-O-Sil améliore l'écoulement des mélanges. L'acide stéarique a été utilisé comme agent tensioactif pour éviter l'agglomération des particules lors du broyage des alliages mères.

Tableau 2.3: Additifs non métalliques utilisés dans les mélanges et le broyage

Poudre	Fabricant	Utilité	Granulométrie (µm)		
			D_{10}	D_{50}	D_{90}
Graphite synthétique Timrex® F-10	Timcal	Apport de carbone	8	19	36
Graphite synthétique Timrex® KS44	Timcal	Apport de carbone	7	21	52
Acrawax C®	Lonza	Lubrifiant	--	--	--
Kenolube®	Höganäs AB	Lubrifiant	--	--	--
Stéarate de zinc	/	Lubrifiant	--	--	--
Cab-O-Sil® (silice pyrogénée)	Cabot Corp.	Agent fluidisant	--	--	--
Acide stéarique [1]	BDH Chemicals	Agent tensioactif	--	--	--

[1] : Utilisé lors du broyage

2.2 Alliages mères :

Les différents alliages mères utilisés au cours de ce travail de maîtrise ont été développés par Ian Baïlon-Poujol pendant sa maîtrise. Ces alliages mères, appelés MA «*Master Alloy*» ou MB, ont différentes compositions chimiques (voir Tableau 2.4). Principalement, la MA2 est l'alliage mère utilisé lors de ce travail. Deux sortes de MA2 ont été utilisées, une atomisée à l'eau (MA2E) par Ian Baïlon-Poujol en 2010 et une autre atomisée au gaz (MA2G) en 2012 par un de nos partenaires industriels. Cependant, quelques essais ont été réalisés en utilisant d'autres alliages mères tels que la MA1 et la MA4. Les prochaines sections décrivent l'atomisation à l'eau et au gaz de ces alliages mères.

Tableau 2.4: Compositions chimiques des alliages mères MA

Poudre	Composition chimique en % massique							Granulométrie (µm)			Dureté
	C	Mn	Cr	Si	Mo	O	Fe	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$HV_{0.1}$
MB1-E	4.50	5.39	5.40	1.98	1.27	0.21	bal.	--	--	--	950 ± 21[1]
MB2-E	1.90	1.67	1.83	1.99	0.39	--	bal.	--	--	--	--
MA1-E[2]	3.92	4.62	5.00	0.19	--	0.76	bal.	85	234	488	718 ± 58[1]
MA2-E[2]	4.20	14.71	14.67	0.32	--	1.05	bal.	70	223	558	1021 ± 53
MA2-G	4.24	14.30	14.70	0.42	--	0.04	bal.	16	61	240	874 ± 62[1]
MA3-E	2.45	13.09	14.74	0.27	--	1.19	bal.	119	320	749	555 ± 46[1]
MA4-E[2]	4.04	9.29	9.63	0.22	--	0.94	bal.	93	248	535	840 ± 74
MA5-E	4.33	8.21	8.60	--	1.78	1.28	bal.	--	--	--	--
MA6-E	5.07	8.76	8.30	--	1.82	1.32	bal.	--	--	--	--

E: Poudre atomisée à l'eau
G: Poudre atomisée au gaz
[1] Mesures de microdureté réalisées par Ian Baïlon-Poujol lors de son projet de maîtrise ($HV_{0.3}$)
[2] Poudre tamisée à -25/+325 mesh (-707/+ 44 µm)
Poudres utilisées dans ce travail de maîtrise

2.2.1 Atomisation à l'eau

Les alliages mères utilisés ont été atomisés à l'eau par Ian Baïlon-Poujol au Laboratoire de métallurgie des poudres de l'Université Laval (LAMPOUL) à Québec. Le four à induction utilisé pour l'atomisation permet de générer une vingtaine de kilos d'acier fondu auxquelles les éléments d'alliage ont été ajoutés sous forme de ferro-alliages. Ensuite, la teneur en carbone a été ajustée en ajoutant de la poudre de graphite. La température du métal fondu avant l'atomisation était de 1650°C et la pression d'eau permettant de pulvériser le filet de métal était de 4 Mpa. Après

l'atomisation, la poudre a été étuvée à 75 °C pendant 12 heures puis tamisée de façon à garder les particules dont le diamètre est compris entre 250 µm et 45 µm. Le Tableau 2.4 présente les compositions chimiques et la distribution granulométrique des alliages mères atomisés à l'eau utilisés au cours de la maîtrise.

2.2.2 Atomisation au gaz

Une poudre ayant la même composition chimique nominale que la MA2, anciennement atomisée à l'eau, a été atomisée au gaz (argon) par un de nos partenaires industriels. La poudre MA2 atomisée au gaz (MA2-G) a des particules de forme sphérique et ne contient presque pas d'oxydes (0.04 % O après atomisation). La composition chimique ainsi que la distribution granulométrique de la poudre MA2-G sont présentées dans le Tableau 2.4.

2.3 Broyage

Le broyage représente une étape très importante de la mise en œuvre des alliages mères, car il permet la réduction de taille des particules. Et puisqu'il est préférable d'utiliser de fines particules d'alliages mères (< 20 µm), des broyeurs à haute énergie ont été utilisés.

2.3.1 Broyage par attrition

La poudre MA2-E a été broyée par attrition chez un de nos partenaires industriels. Lors de l'attrition, la réduction de taille se fait par abrasion (cisaillement et frottement) des particules de poudre avec les billes de l'attriteur (voir section 1.1.2.1, page 7). Cette poudre MA2-EA a été broyée avec 2 $\%_m$ d'acide stéarique ajouté. Cependant, les autres paramètres opérationnels n'ont pas été dévoilés.

2.3.2 Broyage au SPEX®

Le broyeur-mélangeur de laboratoire SPEX® 8000 (CertiPerp, USA) a été utilisé pour des essais de réduction de taille des particules de MA2-E et MA2-G.

La fiole métallique du SPEX® 8000 est remplie de six billes de taille différente (5 à 15 mm de diamètre) et de 30 à 50 grammes de poudre, ce qui représente à peu près 40 % du volume total

de la fiole. Ensuite, la fiole est fixée sur un bras agitateur qui lui fait subir une agitation complexe combinant des mouvements dans plusieurs directions (voir Figure 2.1(c)). Ainsi, la fiole contenant la poudre à broyer vibre avec une amplitude de 50 mm et une fréquence de 20 Hz. Lors du broyage, aucune protection gazeuse n'est utilisée et la température de la fiole ne dépasse pas 100°C [12].

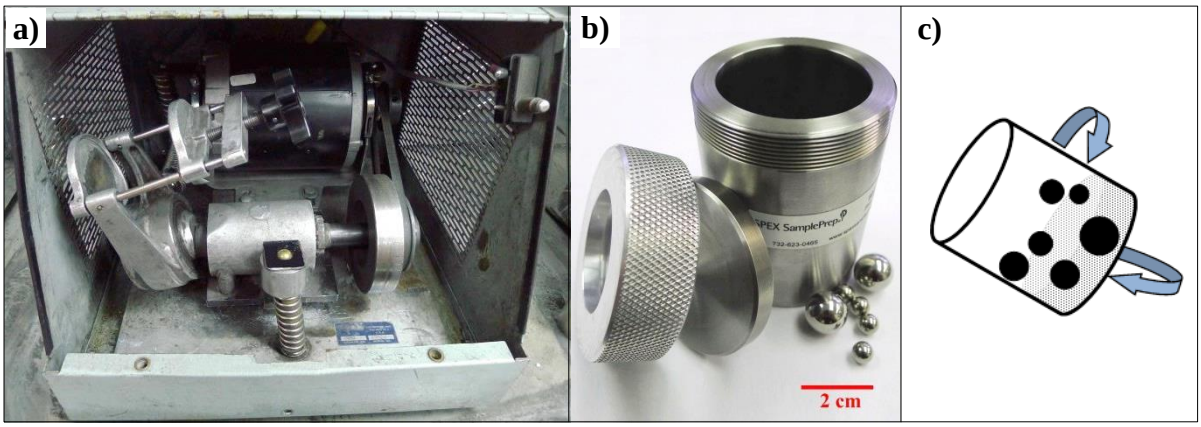


Figure 2.1: a) Broyeur à haute énergie SPEX® 8000. b) Fiole métallique et les billes utilisées; c) Schématisation du mouvement de la fiole lors du broyage.

2.3.3 Broyage au Simoloyer® CM 01 de Zoz GmbH

Le broyeur Simoloyer® CM 01 de Zoz GmbH est un broyeur à billes hautement énergétique qui ressemble à un attriteur mais contient beaucoup moins de billes. De plus, la chambre cylindrique et le rotor du Simoloyer® CM 01 sont à l'horizontale contrairement à un attriteur. Le design combiné de ce broyeur (attriteur et broyeur à boulets), lui permet d'assurer un apport énergétique important (voir section 1.1.2.1, page 7). Les mécanismes intervenant lors du broyage avec le Simoloyer® CM 01 dépendent grandement de la vitesse de rotation du broyeur. À basse vitesse (≈ 200 tr/min.) la réduction se fait plus par frottement et cisaillement (comme dans un attriteur), alors qu'à haute vitesse (≈ 1200 tr/min.) elle se fait principalement par impact (voir la Figure 2.3) [9]. Par conséquent, on peut imaginer une combinaison des deux mécanismes lors du broyage à des vitesses intermédiaires.

La chambre cylindrique ainsi que le rotor à dix pales (Figure 2.2. (c)) sont faits en acier inoxydable. La chambre à double paroi du broyeur Simoloyer® CM 01 est refroidie par un circuit

d'eau qui passe entre les deux parois. La température de la chambre est continuellement mesurée à l'aide d'un thermocouple fixé sur la paroi interne [87]. La température de la chambre a été maintenue à environ 22°C pendant le broyage. Le volume interne de la chambre est de 2 L.

Les billes utilisées sont en acier AISI 52100 (1‰$_m$ C, 1.45‰$_m$ Cr [31]) et ont un diamètre de 5 mm . Une charge de 3 kg de billes a été utilisée, ce qui représente environ 1/3 du volume de la chambre. Le ratio entre le diamètre des billes et celui des poudres à broyer est de 30/1 pour des particules de 166 µm. Pour chaque essai, une charge de 300 gr de poudre est introduite dans la chambre, ce qui donne un ratio massique de poudre/billes de 1/10.

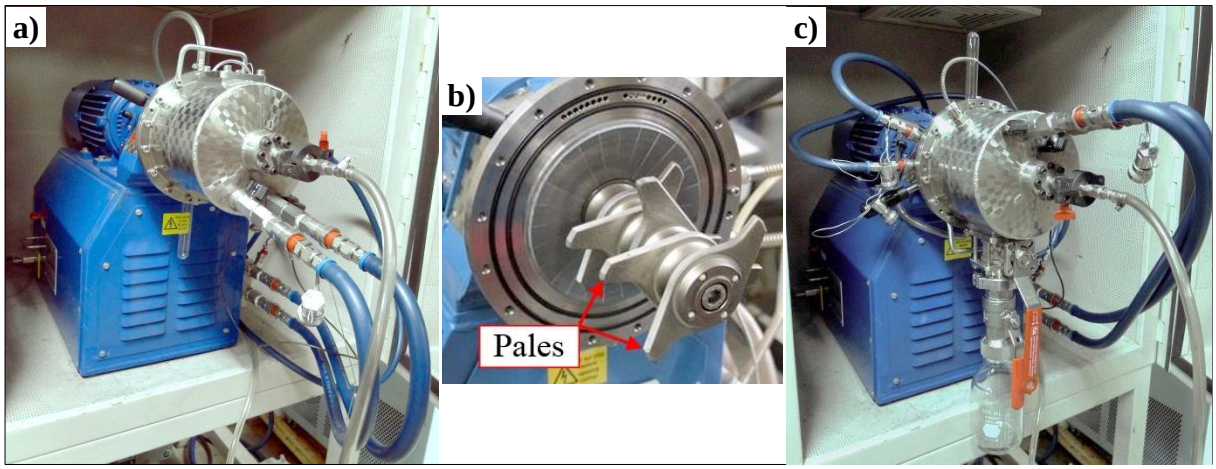


Figure 2.2 : a) Broyeur Simoloyer® CM 01 de Zoz; b) Rotor interne montrant les pales; c) Le broyeur Simoloyer® CM 01 lors de l'étape de décharge de la poudre broyée.

Le broyeur a une vitesse maximale de 1200 tr/min. mais au cours des essais effectués deux vitesses ont été utilisées, 900 et 1000 tr/min. Un débit d'argon assure la protection de la poudre pendant le broyage et lors de la décharge.

Le broyeur Simoloyer® CM 01 de Zoz, est commandé par un logiciel de contrôle Maltoz 5.1. Le couple du moteur et les températures des différentes composantes sont mesurés et affichés en permanence.

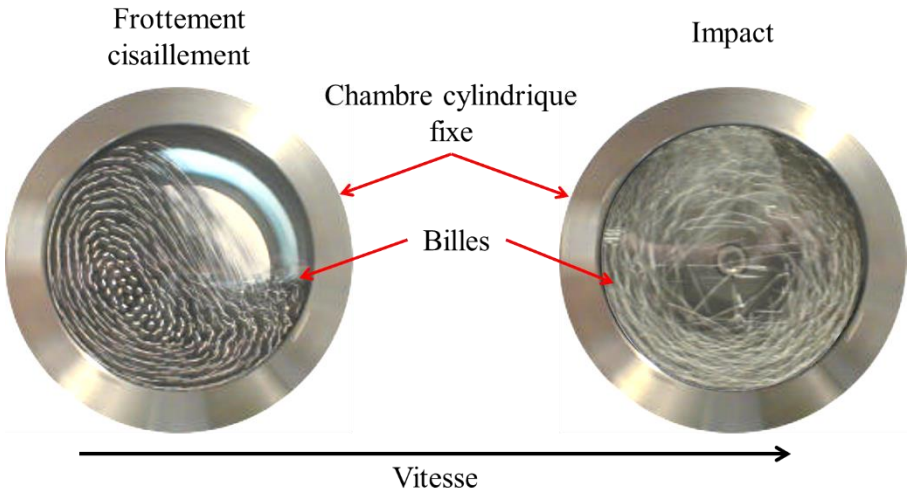


Figure 2.3: Illustration du mouvement des billes en fonction de la vitesse de rotation dans le Simoloyer® CM 01 de Zoz. Le mécanisme de broyage change aussi en fonction de la vitesse de rotation. D'après [9]

L'échantillonnage à différents moments du broyage est effectué après l'arrêt du broyeur, où la chambre est ouverte et quelques grammes sont prélevés à l'aide d'une cuillère. Puis la chambre est refermée et le broyage est relancé à nouveau. Une fois le broyage terminé, afin de décharger la poudre, une bouteille en verre est fixée au broyeur et la chambre est tournée de façon à ce que la bouteille pointe vers le bas (Figure 2.2. (d)). Ensuite, le broyeur est mis en marche suivant un programme qui constitue une succession d'étapes à différentes vitesses de 100, 250, 400, 650, 800 et 1000 tr/min respectivement pendant 2, 2, 4, 2, 2 et 1 minutes.

2.4 Préparation des mélanges

Les poudres métalliques commerciales (poudres de base présentées dans le Tableau 2.1, page 40) ont été mélangées avec des additifs (graphite, lubrifiant, etc. présentés dans le Tableau 2.3, page 41), et différentes poudres d'alliages mères expérimentales (présentées dans la Tableau 2.4, page 42). Les poudres d'alliages mères utilisées sont principalement utilisées à l'état broyé, où une poudre atomisée à l'eau peut donner plusieurs poudres broyées de différentes façons. Par exemple, le broyage de la poudre MA2-E (atomisée à l'eau) donnera la MA2-EA (broyée par attrition), la MA2-ES (broyée avec le SPEX) et la MA2-EZ (broyée au Zoz).

En général, une seule poudre métallique commerciale est utilisée comme poudre de base à laquelle du graphite, un lubrifiant, optionnellement du cuivre et de la Cab-O-sil y sont ajoutés. Ensuite, une seule poudre d'alliage mère est ajoutée au mélange. Les composants d'un mélange donné sont pesés à l'aide d'une balance de laboratoire (précision de 0.1 mg) puis ils sont mis ensemble dans une bouteille en plastique pour être mélangés avec un mélangeur Turbula T2C. Ce mélangeur a un contenant de 2L ou quatre bouteilles y sont mélangées simultanément pendant 10 à 15 minutes.

Au cours de ce travail une quantité importante de mélanges autotrempants ont été conçus et réalisés, les mélanges seront présentés et discutés au fur et à mesure au Chapitre 3.

2.5 Compaction

Les mélanges ont été comprimés sous forme de barres TRS (Figure 2.4) en exerçant un pressage uniaxial en utilisant une matrice flottante qui assure un pressage similaire au pressage uniaxial à double action (voir section 1.1.5, page 19). La quantité de mélange à mettre dans la matrice est déterminée selon sa compressibilité (typiquement 18.2 gr) afin de donner des barres TRS d'une épaisseur standard (6,35 ± 0,13 mm). Après le remplissage de la matrice, le poinçon est inséré et le tout est comprimé à l'aide d'une presse hydraulique. Deux presses hydrauliques ont été utilisées, une Enerpac d'une capacité de 100 tonnes (Figure 2.5(a)) à l'école Polytechnique et une autre presse Tinius Olsen Super L d'une capacité de 54 tonnes (Figure 2.5 (b)) chez un de nos partenaires à Montréal.

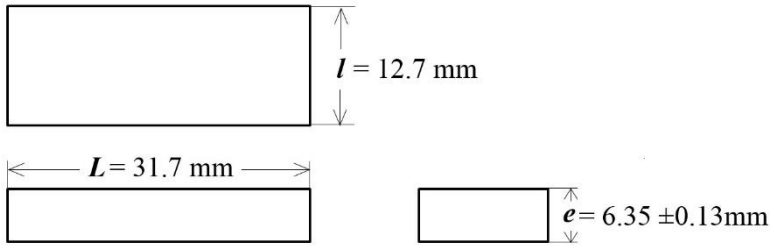


Figure 2.4: Dimensions d'un échantillon standard TRS [7]

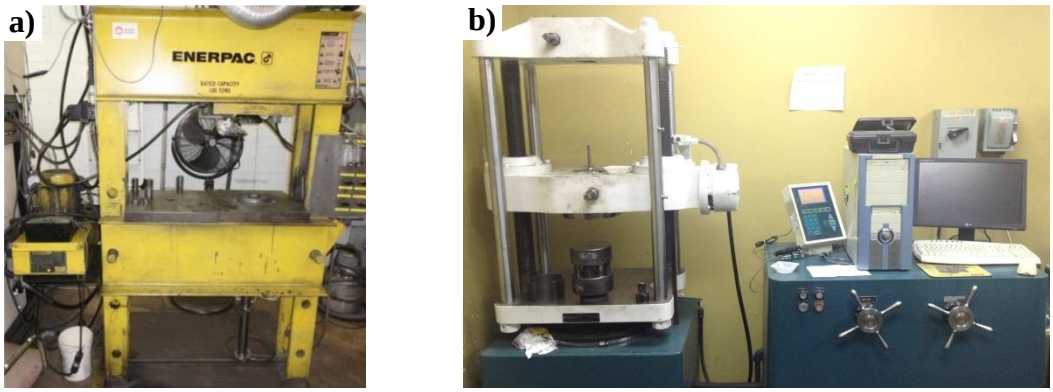


Figure 2.5: Presses hydrauliques utilisées a) Enerpac de 100 tonnes; b) Tinius Olsen Super L d'une capacité de 54 tonnes

La compressibilité d'un mélange est caractérisée en mesurant la densité des barres en fonction de la pression avec laquelle elles furent comprimées. Les pressions utilisées sont 413, 551, 689 et 827 MPa (soit 30, 40, 50 et 60 TSI).

2.6 Frittage

Certaines barres de mélanges autotrempants ont été frittées en laboratoire à l'École Polytechnique. Les frittages réalisés en laboratoire sont majoritairement des essais préliminaires qui servaient à mieux comprendre les mélanges et leur comportement. Par ailleurs, les barres de mélanges optimisés ont été frittées chez un de nos partenaires dans des fours industriels. Finalement, les essais t'autotrempabilité ont été réalisés en laboratoire à l'École Polytechnique avec des barres préalablement frittées en industrie.

2.6.1 Four de laboratoire

Le four de laboratoire utilisé est un four électrique tubulaire fabriqué par la compagnie Lindberg (Figure 2.6). Deux tubes de quartz ont été utilisés, un avec un diamètre de 3 cm et un autre avec un diamètre de 6 cm. Les débits de gaz utilisés sont respectivement 4.5 SCFH et 15 SCFH. Les frittages ont été effectués sous azote pur. La température maximale du four est de 1700°C mais la limite du tube de quartz est 1250°C.

Tout au long de ce travail, les frittages ont été réalisés à 1160 °C pour une durée d'environ 15 minutes.

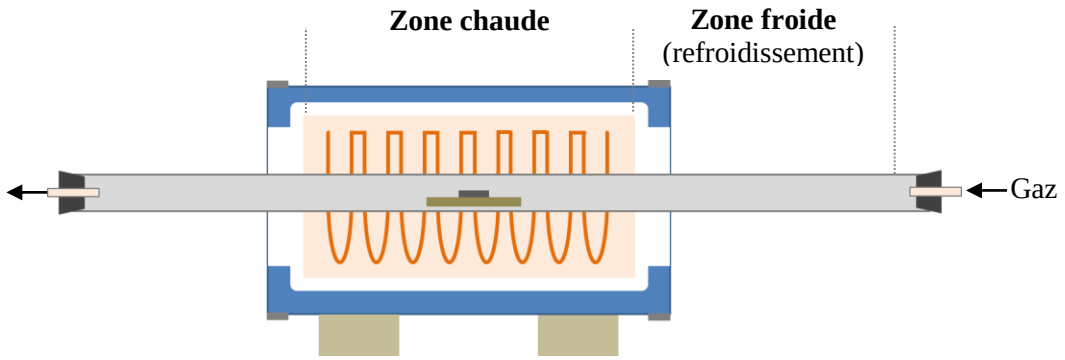


Figure 2.6: Schéma du four tubulaire Lindberg utilisé pour les essais de frittage en laboratoire.

Les mélanges les plus prometteurs ont été utilisés pour des essais d'autotrempabilité. Après que la barre TRS soit frittée et refroidie, elle est découpée en trois morceaux qui sont à leur tour percés au centre. Un thermocouple est inséré dans le cœur de chaque petit morceau pour mesurer la température locale en continu (voir la Figure 2.7 et le carré rouge à la Figure 2.8).

Ensuite, un thermocouple est inséré dans le trou du petit morceau (c.-à-d. morceau 3) et permettra de mesurer la température locale en continu. Comme montré à la Figure 2.8, le petit morceau est positionné à l'aide du câble du thermocouple dans la zone chaude du four (position 1). Après 10 minutes à 950°C (température d'austénisation), le petit morceau de barre (c.-à-d. morceau 3) est sorti vers la zone froide (position 2) en poussant le câble vers l'avant. La position où le petit morceau est sorti détermine le taux de refroidissement de la petite barre (pour un débit de gaz fixe de ≈ 4 SCFH). De ce fait, pour construire un diagramme d'autotrempabilité il faudra avoir des barres d'un même mélange frittées et refroidies à différents taux de refroidissement. Par conséquent, il faudra sortir chaque barre à une position différente et mesurer son taux de refroidissement. Le diagramme d'autotrempabilité est un graphique qui donne la dureté et la microstructure ($\%_v$ des phases, p.ex. martensite) d'un mélange fritté en fonction du taux de refroidissement avec lequel la barre frittée a été refroidie.

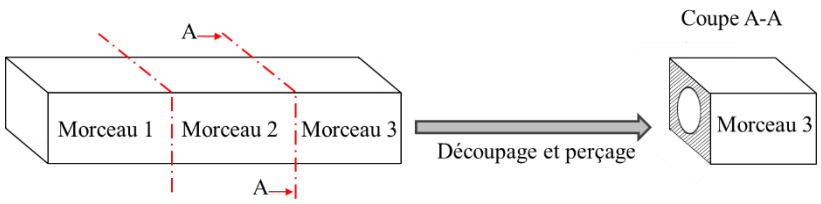


Figure 2.7: Schéma illustrant la découpe et le perçage des barres TRS pour effectuer des essais d'autotrempabilité. Un thermocouple est inséré dans le trou percé sur le morceau 3. Les morceaux 1 et 2 de la barre TRS sont aussi percés et utilisés pour effectuer d'autres essais d'autotrempabilité.

La zone de refroidissement du four est froide parce que c'est en dehors de la zone chauffée, mais c'est aussi dû à la présence du débit de gaz. Donc l'écoulement du gaz dans le tube aide à refroidir la barre. Par conséquent, en plus de la position de la barre dans la partie froide du four, le débit du gaz influence aussi de taux de refroidissement. Les autres morceaux découpés de la barre TRS subissent le même type de test, mais pour d'autres taux de refroidissement$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)$.

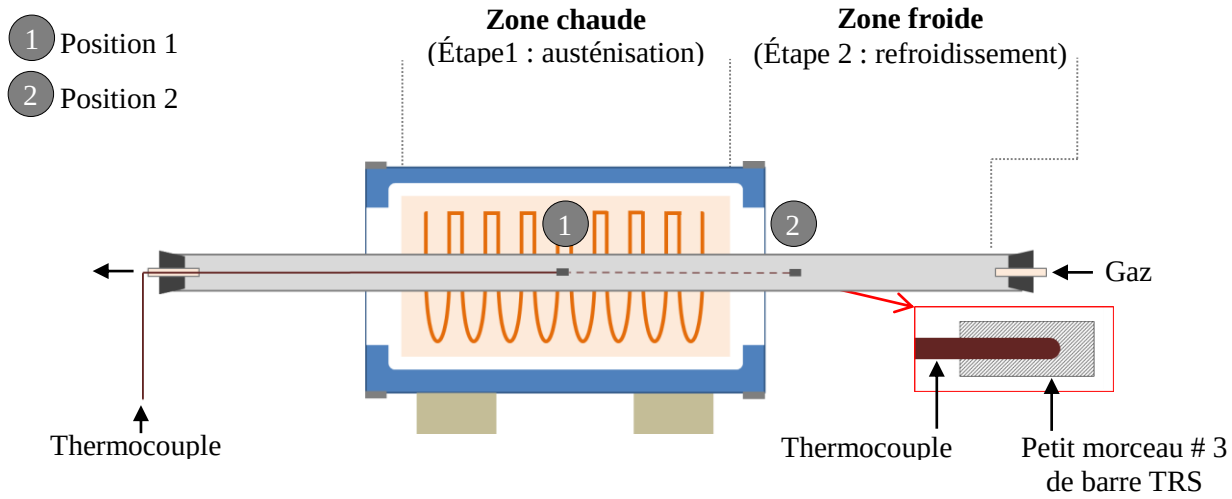


Figure 2.8: Schéma du four électrique tubulaire Lindberg et montage utilisés pour les essais d'autotrempabilité. À la position (1), le morceau #3 de la barre TRS est porté à T d'austénisation pendant 10 minutes, puis il est sorti à la position (2) ou il sera refroidi.

2.6.2 Four industriel

Le frittage en industrie a été effectué dans des fours industriels en continu à courroie. Les températures et la durée des frittages effectués en industrie sont les mêmes que celles des frittages en laboratoire (1160°C pendant environ 15 minutes). La protection gazeuse était assurée par un mélange 90 % N_2 -10 % H_2.

2.7 Mesure des propriétés des mélanges et des barres

Au courant de ce travail, les principales propriétés des mélanges et les barres ont été évaluées. Les propriétés caractérisées sont très importantes pour la mise en œuvre des mélanges en industrie. Cependant, il est important de distinguer trois types de propriétés: les propriétés des mélanges de poudres (granulométries des constituants, écoulement et densité apparente), les propriétés des barres à cru (densité et résistance à cru) et puis les propriétés des barres frittées (densité, dureté apparente, microdureté et microstructure).

2.7.1 Mesure granulométrique

La granulométrie des poudres a été mesurée en utilisant un granulomètre par diffraction laser LS200 de Beckman-Coulter. Cet appareil permet d'obtenir la distribution granulométrique des poudres en pourcentage volumique ou en fonction du nombre (population). Le pourcentage volumique est proportionnel au pourcentage massique obtenu par tamisage. La mesure se fait en utilisant le principe de la diffraction de Fraunhofer et assure une mesure fiable pour des particules dont le diamètre est compris entre 0.4 µm et 2000 µm. L'indice de réfraction de l'acier a été utilisé pour toutes les mesures. La poudre est mise en suspension dans du méthanol lors de la mesure, le méthanol assure une mesure fiable où les particules fines des alliages mères peuvent facilement rentrer en suspension contrairement à l'utilisation de l'eau.

2.7.2 Mesure de l'écoulement Hall et densité apparente

L'écoulement Hall ($É_H$) des poudres et des mélanges autotrempants a été mesuré avec un dispositif certifié et conformément à la norme ASTM B213-13 [88]. Cependant, la densité

apparente (ρ_A) a été mesurée en remplissant directement la tasse certifiée (25 cm^3) et non pas en utilisant l'entonnoir Hall ou Carney comme les normes ASTM B212-13 et ASTM B417-13 [89, 90] le nécessitent. Les deux normes n'ont pas été littéralement respectées pour que les valeurs de densité apparente soient comparables entre les mélanges qui ont un bon écoulement (c.-à-d. les normes pourrait être respectées) et ceux qui ne s'écoulent pas (c.-à-d. les normes ne peut être respectées). Toutefois, la mesure reste très fiable et comparable d'un mélange à l'autre vu qu'à chaque fois la tasse a été remplie de la même manière et par le même opérateur. Si la densité apparente mesurée conformément à la norme ASTM B212-13 [89] d'un mélange donné est de 3.17 g/cm^3, la densité apparente mesurée en versant directement la poudre dans la tasse est de 3.19 g/cm^3. Ce qui donne une surestimation de la densité apparente de seulement 0.02 g/cm^3. La densité apparente et l'écoulement Hall ont été mesurés trois fois pour chaque mélange.

2.7.3 Mesure de densité des barres

La densité des barres avant frittage (à cru) a été calculée en divisant la masse (mesurée avec une balance de laboratoire de 0.1 mg de précision) sur le volume (obtenu en mesurant les dimensions L, l et e avec un micromètre de 0.001 mm de précision).

La densité après frittage a été mesurée en utilisant la méthode d'Archimède conformément à la norme ASTM B962-13 [91]. Lors de la mesure, les porosités ont été scellées en utilisant de la vaseline.

2.7.4 Mesure de la résistance à cru

La résistance à cru (R_C) a été mesurée sur des barres TRS non frittées en utilisant un montage de flexion trois points fixé sur une presse hydraulique dotée d'une cellule de charge dont la précision est bonne à des charges de 50 à 1000 N. La mesure a été réalisée chez un de nos partenaires industriels. La R_G est calculée suivant la norme ASTM B312-09 [92].

$$R_C = \frac{3 \times P \times D}{2 \times e^2 \times l} \qquad \text{(équation 2.1)}$$

Tel que P représente la force nécessaire pour briser la barre TRS, D est la distance entre les deux appuis (25.4 ± 0.02 mm), l est la largeur de la barre (12.7 mm) et e est l'épaisseur de la barre (6.35 ± 0.13 mm).

2.7.5 Macrodureté et microdureté

La macrodureté, communément appelée dureté apparente en MP, a été mesurée sur des échantillons enrobés et polis en utilisant un duromètre Rockwell Mitutoyo ATK-600. Les mesures ont été réalisées en utilisant les deux échelles HRA et HRC où l'indentation est faite avec un cône en diamant et avec des charges respectivement de 50 et 150 kgf. Pour des raisons de comparaison, souvent les valeurs de macrodureté ont été converties de HRC à HRA (et vice versa) en utilisant la table de conversion adéquate dans la norme ASTM E140-12be1 [93].

La microdureté a été mesurée sur des échantillons enrobés, polis et légèrement attaqués afin de distinguer les différentes phases. Le microduromètre utilisé est un *Matsuzawa MMT-X7B* combiné à une platine automatisée Scan 75 x 50 de Märzhäuser Wetzlar GmbH & Co. KG et puis un contrôleur et un logiciel Clemex CMT.HT. Des charges typiques de 25 et 50 gf ont été utilisées avec un temps de maintien de 10 secondes. Cependant, pour des mesures dans de très petites régions l'indentation a été réalisée avec une charge de 5 gf.

2.8 Caractérisation microscopique

2.8.1 Microscopie optique

La caractérisation microscopique des barres frittées a été faite sur des échantillons enrobés, polis et attaqués avec du Nital (2%) ou du Vilella's [94]. Pour certains échantillons une combinaison des deux réactifs (Nital et Vilella's) a été utilisée afin de bien montrer l'austénite résiduelle. Le microscope optique utilisé est un Zeiss Axioplan EL-Einsatz combiné à un système d'acquisition Clemex ST-2000 et un logiciel Clemex Vision PE 5.0.

2.8.2 Analyse d'images

L'analyse d'images a été effectuée sur des micrographies optiques (grossissement: 100X) réalisées avec le Zeiss et analysées à l'aide du logiciel Clemex Vision PE 5.0. La Figure 2.10 présente les routines utilisées pour l'analyse d'images qui mesure le pourcentage des constituants microstructuraux (martensite, bainite, perlite, austénite, etc.). Cependant, l'analyse d'images diffère d'un échantillon à un autre dépendamment de la finesse des constituants en présence (p.ex. bainite inférieure) et la présence de cuivre. Premièrement, pour les échantillons ayant une bainite

très fine (apparence très foncée) l'analyse d'images a été réalisée à l'aide de routines (voir la Figure 2.10) permettant une mesure automatique. Mais comme le contraste résultant de l'attaque chimique n'est pas forcément le même pour tous les échantillons analysés, le seuil "*threshold*" délimitant les phases a été modifié manuellement avant chaque mesure de façon à avoir la meilleure estimation possible.

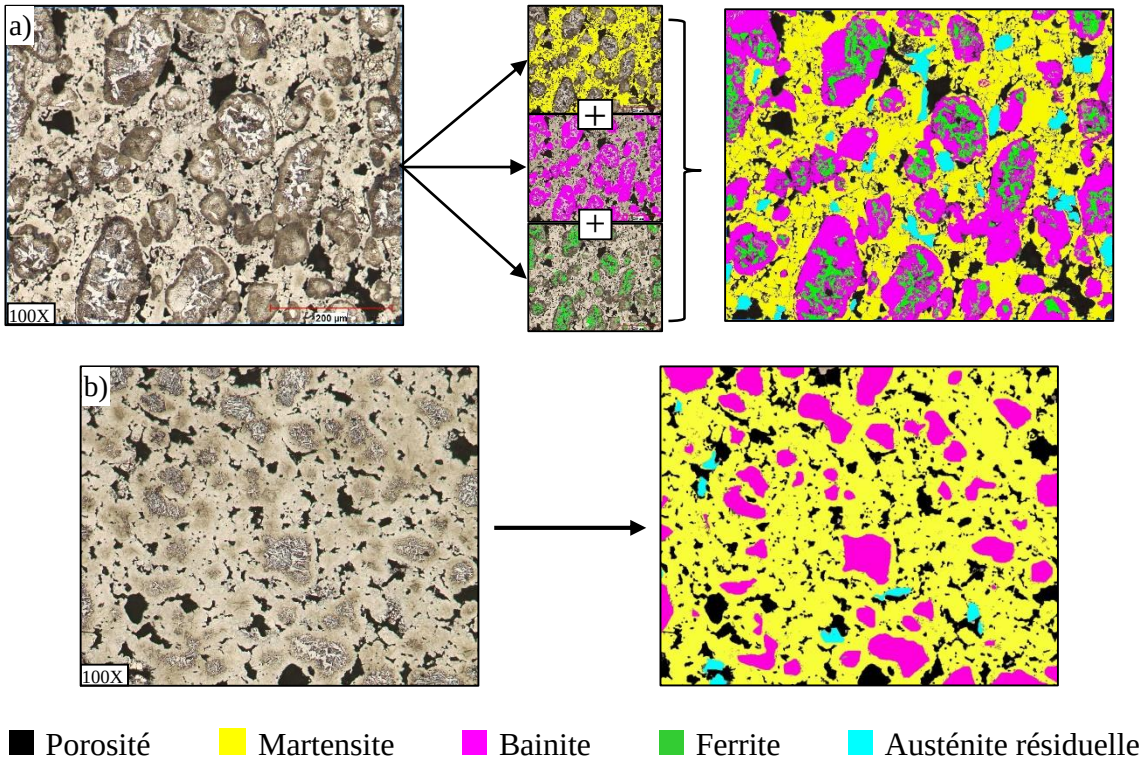


Figure 2.9: Illustration des étapes de l'analyse d'images semi-automatisée de deux microstructures typiques : a) micrographie contenant de la ferrite, bainite, martensite et austénite résiduelle; b) micrographie contenant de la martensite, bainite fine et austénite résiduelle.

Deuxièmement, pour certains échantillons contenant des constituants grossiers (p.ex. bainite supérieure) ou de la ferrite, l'analyse d'images automatisée est difficilement réalisable vu qu'il y a confusion entre le contraste de plusieurs constituants (c.-à-d. ferrite, bainite et martensite). Dans ce cas-ci, une analyse d'images semi-automatisée a été réalisée, où le seuil est établi pour discriminer un seul constituant à la fois (p.ex. martensite). Cette séquence (étapes 1 à 3 de la routine 4, voir Figure 2.10) est faite pour presque tous les constituants lors de la même routine (voir la Figure 2.9). Ensuite, l'image est corrigée en dessinant manuellement les constituants comme

l'austénite résiduelle (bleu ciel sur les Figure 2.9 (a) et (b)) ou la bainite grossière (violet sur la Figure 2.9 (b)). Il est important de préciser que toutes les surfaces des phases observées sur un champ (micrographie), ont été prises en considération. En d'autres termes, il n'y a pas eu de mise à l'écart des phases (régions) qui touchent la circonférence de l'image. De plus, les pourcentages des constituants et des porosités ont été estimés par rapport à la surface totale de la micrographie. Cependant, les pourcentages des constituants microstructuraux présentés dans ce mémoire représentent les pourcentages volumiques des phases par rapport à la surface occupée par le métal. C'est-à-dire, après l'estimation des pourcentages par analyse d'images, les porosités sont ignorées, en normalisant les pourcentages sans prendre en considération celui des porosités.

Routine 1: Analyse automatique 1

```
FIELD
001 Delineation x1
002 Color Threshold -> BPL1
003 Fill => BPL1
004 Trap BPL1 -> None 18x18
005 Fill => BPL1
006 Color Threshold -> BPL2
007 Dilate VER x2 => BPL2
008 Trap BPL2 -> None 19x19
009 Relative Measures -> RELM2
    Area Percent relative to Field (BPL1 & BPL2)
010 Clear => All
```

Routine 2: Analyse automatique 2

```
FIELD
001 Delineation x1
002 Gray Threshold (BPL1, BPL2 & BPL3)
003 Trap BPL1 -> None 30x30
004 Fill => BPL1
005 Transfer (BPL1 SEL BPL3) -> BPL1
006 Relative Measures -> RELM1
    Area Percent Relative to Field
    (BPL1, BPL2 & BPL3)
007 Clear => All
```

Routine 3: Analyse semi-automatique pour échantillons non infiltrés

```
FIELD
001 Gray Threshold (BPL1)
002 Separate HEX => BPL1
003 Pause Edit Kill BPL1
004 Pause Edit Lasso BPL1
005 Gray Threshold (BPL2)
006 Separate HEX => BPL2
007 Pause Edit Kill BPL2
008 Pause Edit Lasso BPL2
009 Pause Edit Lasso BPL3
010 Relative Measures -> RELM1
    Area Percent relative to Field
    (BPL1, BPL2 & BPL3)
011 Clear => All
```

Routine 4: Analyse semi-automatique pour échantillons infiltrés au cuivre

```
FIELD
001 Color Threshold -> BPL1
002 Trap BPL1 -> None 24x26
003 Fill => BPL1
004 Separate HEX => BPL1
005 Pause Edit Fill BPL1
006 Pause Edit Kill BPL1
007 Pause Edit Lasso BPL1
008 Color Threshold -> BPL2
009 Separate HEX => BPL2
010 Fill => BPL2
011 Relative Measures -> RELM1
  Area Percent relative to Field (BPL1 & BPL2)
012 Clear => All
```

Figure 2.10: Routine Clemex utilisée pour mesurer le pourcentage des phases des échantillons autotrempants. Routines réalisées avec le logiciel Clemex Vision PE 5.0.

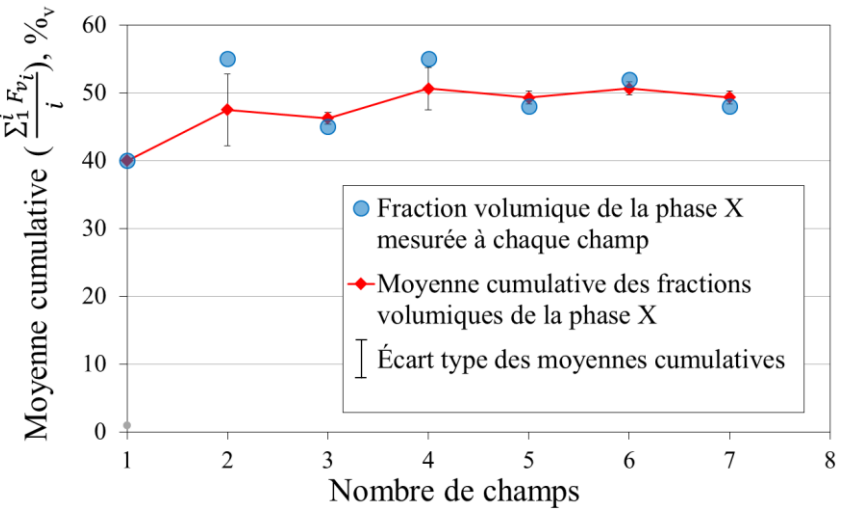


Figure 2.11: Schéma illustrant la stabilisation de la moyenne cumulative et la diminution de l'écart type en fonction du nombre de champs analysés lors d'une analyse d'images.

Finalement, pour chaque échantillon (microstructure) au moins trois champs ont été analysés. Le nombre de champs nécessaires a été déterminé expérimentalement pour chaque échantillon. Ainsi, l'analyse est arrêtée lorsqu'une stabilisation de la moyenne cumulative est observée (voir la Figure 2.11). Les valeurs présentées dans ce mémoire sont des moyennes normalisées de tous les champs analysés.

2.8.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Deux microscopes électroniques à balayage (MEB) ont été utilisés. Le JEOL 840-A équipé d'un filament de tungstène et d'un détecteur EDS Oxford 7663 (voir section 2.8.4) et généralement opéré avec une tension d'accélération de 15 kV. Le deuxième microscope est le JEOL 7600F a un canon à effet de champs qui permet d'avoir une sonde d'un plus petit diamètre avec plus de densité de courant (J) et de brillance (β). Par conséquent, la résolution est largement meilleure (à 15 kV la résolution est de 1 nm).

2.8.4 Spectrométrie des rayons X à dispersion des énergies (EDS)

La spectrométrie des rayons X permet d'analyser la composition chimique des différentes phases et constituants microstructuraux présents. Toutefois, une analyse quantitative est tout à fait possible en utilisant des standards et des corrections adéquates. Cette technique est plus fiable pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 10. Les rayons X détectés proviennent d'un volume compris dans le volume d'interaction des électrons avec la cible qui peut être estimé par le rayon Kanaya-Okayama (R_{KO}). Vu que les éléments analysés au cours de ce mémoire sont principalement des éléments de transition (Fe, Mn, Cr et Mo) qui ont une densité relativement élevée (7 à 10 g/cm^3), quand les analyses sont faites avec E_0=15 kV, le $R_{KO} \approx 1\ \mu m$.

Les profils chimiques présentés ont été réalisés par succession d'analyses ponctuelles sur une ligne droite à travers l'échantillon. Ensuite, les spectres sont traités individuellement. Ayant mesuré la distance entre les points analysés, les intensités nettes sont utilisées pour construire un graphique qui permet de donner la concentration en fonction de la distance.

Le logiciel d'acquisition des rayons X (ISIS) permet de construire directement des profils chimiques en effectuant un balayage sur une ligne prédéterminée. Mais, vu que le nombre des points analysés (minimum 64 points) et la vitesse de balayage sont élevés, le signal obtenu à chaque point est faible ce qui rend l'extraction du bruit de fond délicate et la mesure pas très précise (voir la section 3.9, page 122). De plus, le logiciel traite les spectres provenant de chaque point sans les afficher ce qui ne nous permet pas de juger si l'extraction a été bien faite ou pas.

2.8.5 Spectrométrie des électrons Auger (AES)

La surface des particules des alliages mères a été caractérisée par spectroscopie des électrons Auger (AES) en utilisant un microscope électronique Auger JEOL JAMP-30 équipé d'un canon d'ions d'argon qui permet de décaper la surface et ainsi réaliser un profil chimique en profondeur. Un standard de Si couvert d'une couche de 50 nm de SiO_2 a été décapé pour caractériser le taux de décapage ionique. Cependant, le taux de décapage utilisé n'est qu'une estimation puisqu'il dépend du matériau. Idéalement, le taux de décapage serait caractérisé sur un standard qui a une couche d'oxyde $(Mn, Cr, Si)_x\ O_y$. La tension d'accélération lors des mesures était de 10 kV.

CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tel que mentionné dans l'introduction, l'objectif de ce travail est de développer des mélanges autotrempants contenant des poudres de base conventionnelles et commerciales et des alliages mères peu coûteux alliés aux manganèse et chrome. L'utilisation de tels alliages mères s'avère très intéressante pour ce qu'il s'agit de l'augmentation des propriétés mécaniques, mais représente aussi une manœuvre délicate vu l'affinité des éléments d'alliage avec l'oxygène. En premier lieu, il faudra choisir quels alliages mères utiliser parmi ceux développés par Ian Baïlon-Poujol [20, 61], les caractériser, puis développer une mise en œuvre optimale permettant leur utilisation dans des mélanges. En deuxième lieu, des mélanges autotrempants contenant ces alliages mères seront développés, réalisés et caractérisés. Après la caractérisation approfondie de ces mélanges qui permettra une compréhension des mécanismes en lieu, les caractéristiques des mélanges seront optimisées de façon à améliorer leurs propriétés mécaniques et faciliter leur implémentation en industrie. Le développement de la mise en œuvre adéquate des mélanges autotrempants nécessite plusieurs itérations et engendre la réalisation de plusieurs séries de mélanges. Finalement, les mélanges autotrempants prometteurs feront l'objet d'une caractérisation plus avancée qui permettra d'évaluer leur potentiel d'autotrempabilité et les distances de diffusion des éléments des alliages mères présents.

3.1 Alliages mères atomisés à l'eau

Les alliages mères atomisés à l'eau utilisés ont été atomisés par Ian Baïlon-Poujol lors de son projet de maitrise. Les principaux alliages mères utilisés sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1: Composition chimique des alliages mères atomisés à l'eau utilisés

Poudre	Composition chimique en % massique							Granulométrie (µm)			Dureté
	C	Mn	Cr	Si	Mo	O	Fe	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$HV_{0.1}$
MA1-E[2]	3.92	4.62	5.00	0.19	--	0.76	bal.	85	234	488	718 ± 58[1]
MA2-E[2]	4.20	14.71	14.67	0.32	--	1.05	bal.	70	223	558	1021 ± 53
MA4-E[2]	4.04	9.29	9.63	0.22	--	0.94	bal.	93	248	535	874± 62[1]

E: Poudre atomisée à l'eau
[1] Mesures de microdureté faites par Ian Baïlon-Poujol lors de son projet de maîtrise ($HV_{0.3}$)
[2] Poudre tamisée à -25/+325 mesh (-707/+ 44 µm)

3.1.1 Effet de la quantité des éléments d'alliages et type d'atomisation sur la propreté et la dureté des alliages mères

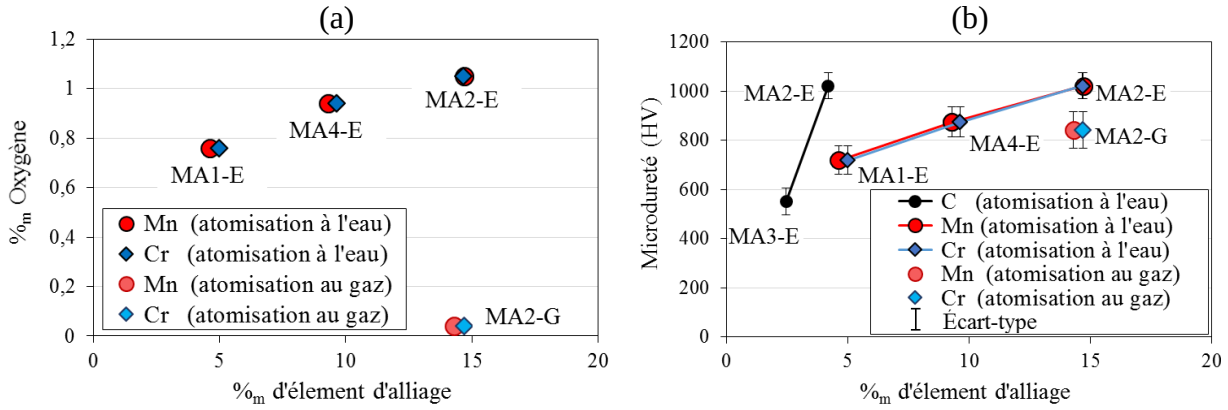


Figure 3.1: (a) Effet de la quantité des éléments d'alliage (Mn et Cr) et le type d'atomisation (eau ou gaz) sur la quantité d'oxygène dans les alliages mères ayant une teneur en carbone similaire (≈ 4 $\%_m$ C); (b) Effet de la quantité des éléments d'alliage (Mn et Cr) et le type d'atomisation (eau ou gaz) sur la microdureté alliages mères.

La haute teneur en carbone des alliages mères MA1, MA2 et MA4 (≈ 4 $\%_m$ C) permet de protéger les éléments d'alliage susceptibles à l'oxydation tels que le Mn et le Cr lors de l'atomisation à l'eau. L'efficacité de cette méthode de protection contre l'oxydation a été démontrée par les travaux de Ian Baïlon-Poujol et Philippe Beaulieu [20, 78]. Dans le cas d'une atomisation à l'eau, on remarque que pour des poudres contenant la même quantité d'éléments d'alliage, la quantité d'oxydes est inversement proportionnelle à leur teneur en carbone. De plus, pour une teneur en carbone similaire (≈ 4 $\%_m$ C), la quantité d'oxydes surfaciques est aussi proportionnelle à la quantité d'éléments d'alliage que contient l'alliage mère. La Figure 3.1 (a) montre très bien l'augmentation de la quantité d'oxydes en fonction de la quantité de Mn et Cr dans le cas de l'atomisation à l'eau. On remarquera que la poudre MA2-G atomisée au gaz est très propre (0,04 $\%_m$ O). Finalement, la dureté des alliages mères augmente avec l'augmentation de la quantité du carbone et des éléments d'alliage (Mn et Cr). Toutefois, la teneur en carbone a un effet plus important sur la dureté des alliages mères que la quantité de Mn et Cr (voir la Figure 3.1 (b)). Il est important de mentionner que pour une même chimie correspondante à l'alliage mère MA2, la poudre atomisée à l'eau (1021 ± 53 $HV_{0.1}$) est significativement plus dure que celle atomisée au

gaz (840 ±74 $HV_{0.1}$), et ce, probablement à cause de la différence du taux de refroidissement lors de l'atomisation qui engendre une finesse de microstructure différente (voir les Figure 3.5Figure 3.15, aux pages 63 et 74). En d'autres termes, plus le taux de refroidissement est élevé (atomisation à l'eau), plus la microstructure est fine et plus l'alliage mère est dur. Cette différence de microstructure sera discutée plus en détail à la section 3.2.2, page 73.

3.1.2 Couche d'oxyde surfacique

Lors de l'atomisation à l'eau des alliages mères, le jet d'eau sert principalement à pulvériser le filet du métal liquide et produire de petites gouttelettes qui se solidifient en particules de poudres. Cependant, l'eau représente une source d'oxygène en contact direct avec le métal liquide fortement allié à des éléments d'alliage sensibles à l'oxydation. Par ailleurs, l'eau génère une couche d'oxyde sur la surface des particules atomisées.

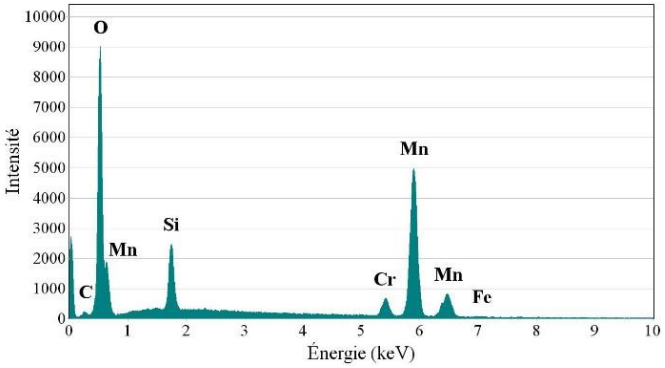


Figure 3.2: Spectre EDS typique de la couche d'oxyde à la surface de la poudre MA2-E (au MEB sur une section transversale et sous une tension d'accélération de 15 keV).

Les particules de poudre de l'alliage mère MA2-E contiennent une couche d'oxyde assez épaisse (0.5 à 4 µm). Comme illustrées sur la Figure 3.3 (b), les particules métalliques sont enveloppées par des coquilles d'oxydes. La nature de cette couche d'oxyde dépend des éléments d'alliage en présence. Dans le cas des alliages mères MA, le manganèse, le chrome et le silicium mis en solution dans du fer, sont très susceptible à l'oxydation et forme des oxydes simples (MnO, Cr_3O_2, FeO, etc.) ou complexe $(Fe, Mn, Cr)_x\ SiO_y$. De plus, d'après le spectre présenté sur la Figure 3.2 et la littérature (voir section 1.4, page 31), la présence d'oxydes tels que $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4, $MnCr_2O_4$ est fort probable.

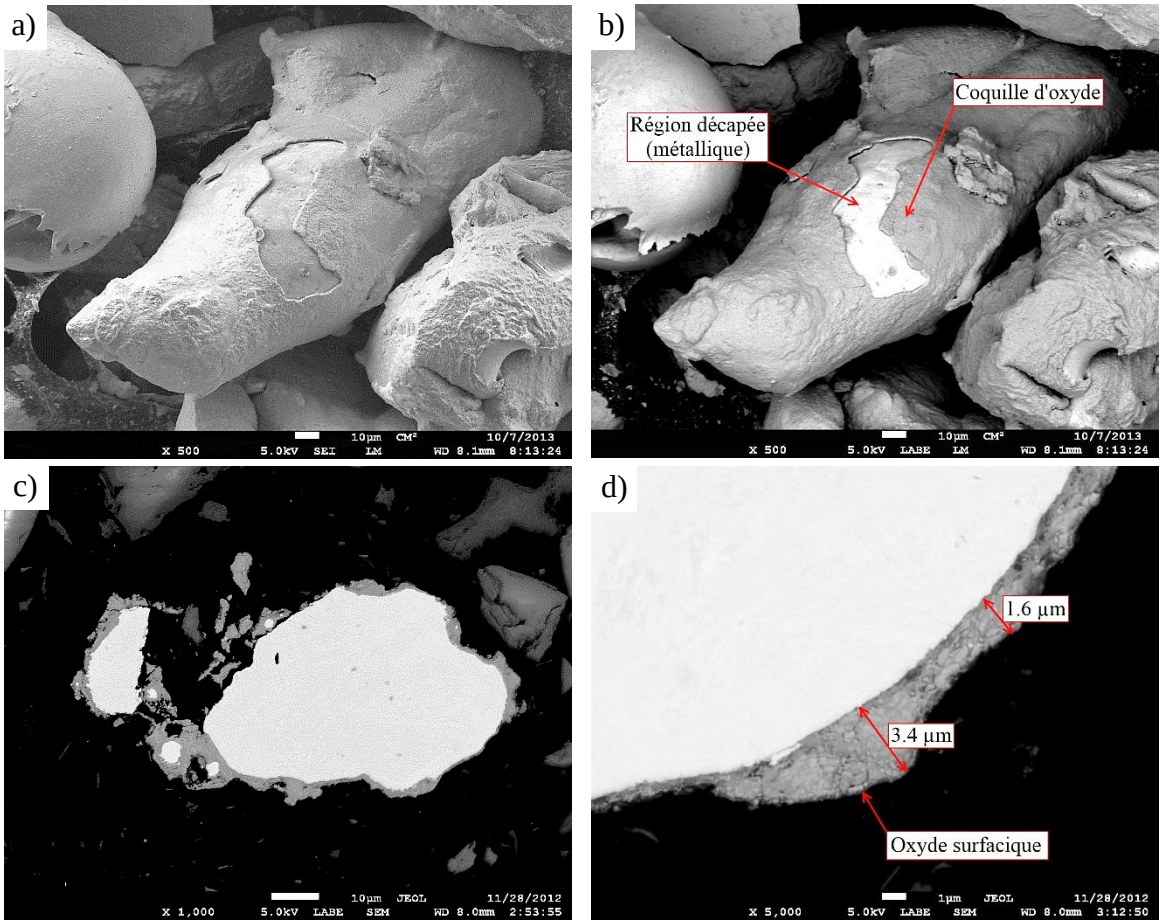


Figure 3.3: Particules d'alliage mères MA2-E (atomisé à l'eau). a) Micrographie en électrons secondaires montrant la morphologie des particules MA2-E; b) Micrographie en électrons rétrodiffusés à bas angle (LABE) montrant la coquille d'oxyde enveloppant les particules MA2-E; c) et d) Micrographies (LABE) de la section transversale des particules MA2-E montrant l'épaisseur de la couche d'oxyde (gris foncé).

Comme cela a déjà était démontré par les travaux de Philippe Beaulieu et Ian Baïlon-Poujol [20, 78], la quantité d'oxyde diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone dans la poudre. Cependant, malgré que la teneur en carbone augmente légèrement avec la quantité des éléments d'alliage des poudres MA, la quantité d'oxygène est proportionnelle à la quantité de manganèse et de chrome (voir le Tableau 3.1, page 58). Par conséquent, l'épaisseur de la couche d'oxyde est proportionnelle à la quantité des éléments d'alliage dans l'alliage mère.

3.1.3 Microstructure de l'alliage mère MA2-E

L'alliage mère MA2E a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB). La poudre MA2-E est majoritairement composée d'un composé eutectique très fin (lamelles de ≈ 100 nm) et de très peu de cémentite pro-eutectique (voir la micrographie à la Figure 3.4). Selon le diagramme d'équilibre de la MA2 (voir la Figure 3.5), on devrait avoir une microstructure composée de près de 30 $\%_v$ de carbures M_7C_3 en plus de l'austénite. Cependant, l'analyse XRD (voir la Figure 3.6, page 63) montre que la microstructure est composée exclusivement d'austénite et de cémentite alliée.

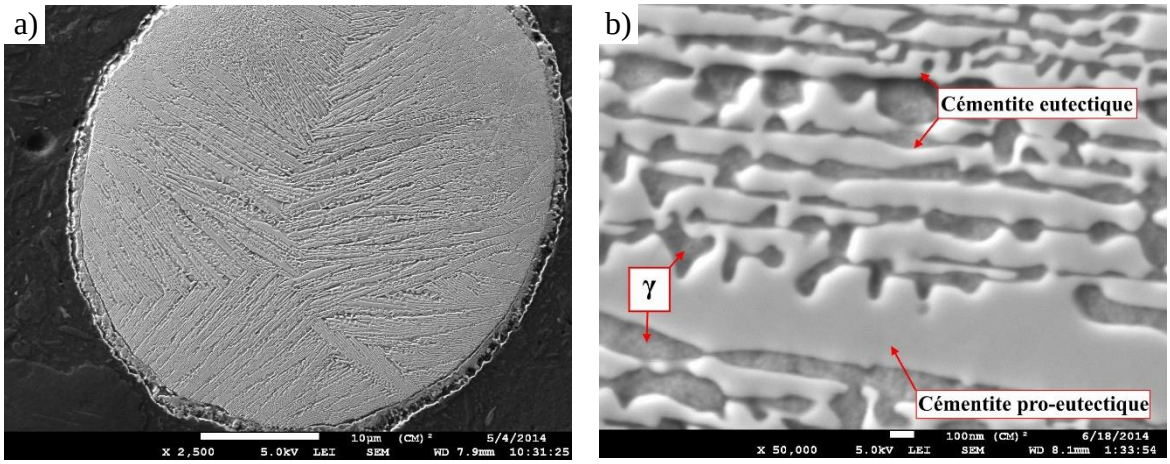


Figure 3.4: Micrographies montrant la microstructure de l'alliage mère MA2-E. (a) micrographie à faible grossissement (b) micrographie à fort grossissement montant la microstructure typique des particules MA2-E. La poudre a été attaquée avec du Vilella's.

De plus, la poudre MA2-E (atomisée à l'eau) contient très peu de cémentite pro-eutectique comparativement à la poudre MA2-G (atomisée au gaz, voir la Figure 3.15 à la page 74). Ceci peut être expliqué par la différence de taux de refroidissement lors de la solidification des gouttelettes liquides pendant l'atomisation. On peut imaginer que pour une atomisation à l'eau le taux de refroidissement est très élevé lors de la solidification, et le domaine intermédiaire entre le liquidus et le solidus peut-être rétréci et les deux lignes peuvent même se superposer. Par conséquent, en présence d'un taux de refroidissement élevé, la formation de la cémentite pro-eutectique est contournée et on aura un composé eutectique très fin comme le montre la Figure 3.4 (b). Finalement, mis à part les coquilles d'oxydes qui enveloppent les particules métalliques (voir la Figure 3.3, page 61), les particules MA2-E sont très propres au cœur et contiennent très peu

d'oxydes internes, conséquence du niveau élevée de carbone qui protège les éléments d'alliage de l'oxydation.

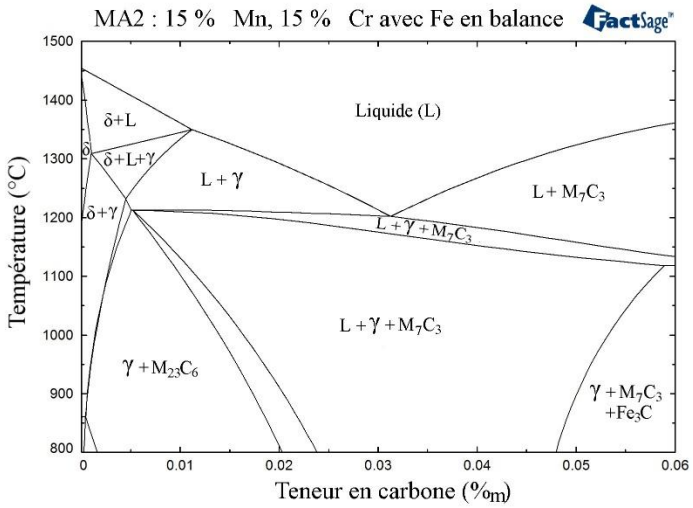


Figure 3.5: Diagramme d'équilibre de l'alliage mère MA2 réalisé par modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel FactSage 6.4. Ce diagramme est valable pour les deux alliages mère MA2-E est MA2-G vu qu'ils ont la même composition chimique nominale.

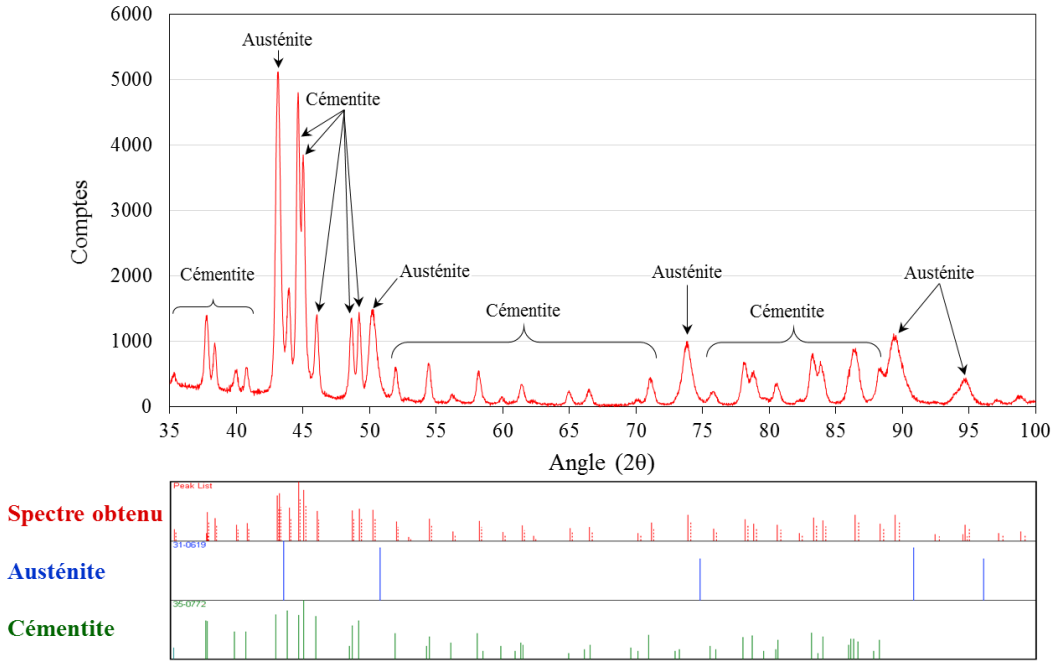


Figure 3.6: Spectre XRD obtenu sur des particules de l'alliage mère MA2-E de taille typique (≈100 µm) après une dissolution des oxydes surfaciques à l'aide d'une solution HCL/HMT afin d'analyser seulement la microstructure (voir la section 3.1.4.2, page 68). Les pics correspondants à la cémentite et l'austénite sont légèrement décalés vu qu'ils contiennent une certaine quantité d'éléments d'alliage Mn, Cr et Si.

3.1.4 Séparation d'oxydes de l'alliage mère atomisé à l'eau

3.1.4.1 Séparation d'oxydes par broyage

Les particules de l'alliage mère MA2-E, atomisé à l'eau, ont une couche d'oxyde de 1 à 4 µm en surface (voir la Figure 3.3, page 61) qui n'est pas vraiment désirée. Les coquilles d'oxydes enveloppants les particules métalliques de MA2-E représentent une barrière à la diffusion atomique interparticulaire nécessaire.

Le broyage des alliages mères est une étape importante de la mise en œuvre, mise à part la réduction de taille des particules qui sera discutée plus en détail à la section 3.3 (page 76), le broyage peut être très utile pour décaper les particules et créer des surfaces fraîches. Effectivement, dans le cas où les particules sont enveloppées par une couche d'oxydes, le broyage peut briser les coquilles d'oxyde pour décaper les surfaces des particules en plus de créer de nouvelles surfaces fraîches sans oxydes.

Cette méthode de séparation d'oxydes est très efficace pour des poudres ayant des couches d'oxydes surfaciques de 100 à 300 nm comme cela a déjà été démontré par les travaux Philippe Beaulieu et Ian Baïlon-Poujol. Cependant, dans le cas de la MA2-E, la couche d'oxyde surfacique est largement plus épaisse (0.5 à 4 µm) ce qui implique une plus grande quantité (fraction volumique) d'oxydes à décaper. Les coquilles d'oxydes détachées ont tendance à se broyer rapidement et de former de très fines particules d'oxydes qui viennent contaminer les surfaces fraîchement broyées. De plus, la partie fine (- 20 µm) de la poudre MA2-E broyée contiendrait une grande quantité de particules d'oxydes. Et puisque, les particules d'intérêt de la poudre MA2-E broyée ont une taille inférieure à 20 µm, il faudra se débarrasser des fines particules d'oxydes pendant le broyage.

Premièrement, plusieurs essais de décapage de la poudre MA2-E ont été réalisés avec le broyeur SPEX®. Ce broyeur permet de faire des essais avec une petite quantité de poudre (40 gr.). Afin de favoriser le décapage et non la réduction de taille des particules, des broyages de courte durée (5 à 10 minutes) suivis de tamisage ont été effectués. Le tamisage effectué après chaque broyage de courte durée sert à enlever les fines particules d'oxyde générées lors de la précédente étape de broyage (décapage). Après deux à trois étapes de broyage et tamisage, et en gardant à chaque fois la partie grossière après le tamisage (+20 µm) il est fort probable d'avoir une poudre

relativement propre à la fin. Finalement, après le broyage de décapage, les particules relativement propres peuvent être broyées afin de réduire leur taille. La Figure 3.7 schématise la séquence de décapage de la poudre MA2-E au SPEX®.

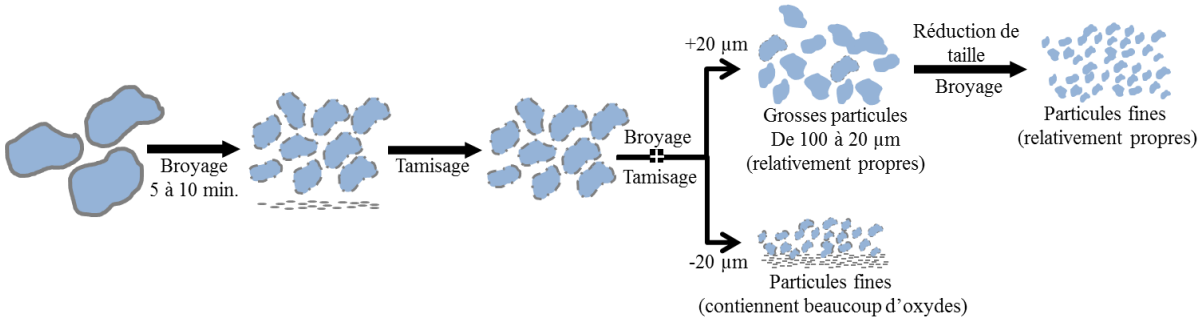


Figure 3.7: Schéma expliquant la séquence de séparation des oxydes de la poudre MA2-E par décapage en utilisant le broyage au SPEX®.

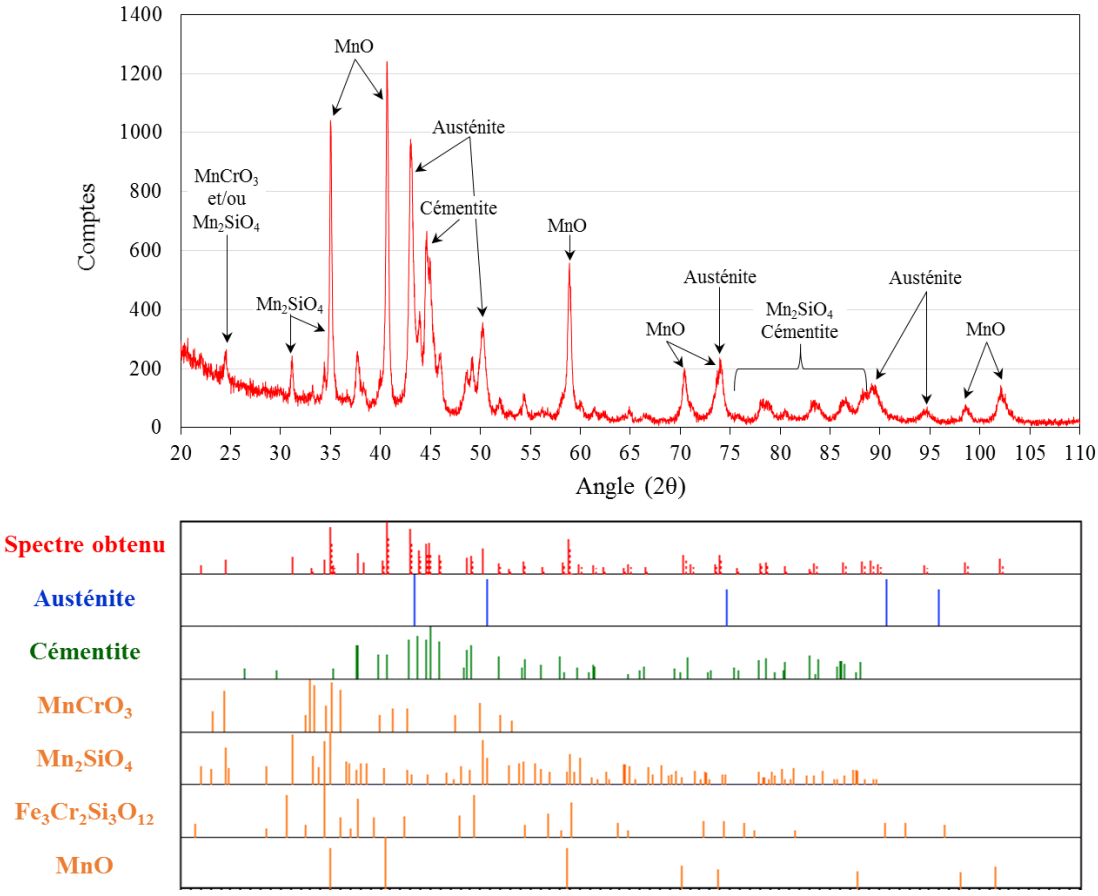


Figure 3.8: Spectre XRD obtenu sur les particules fines (< 20 µm) de MA2-E après un broyage léger et un tamisage suivant la séquence présentée à la Figure 3.7. Ces particules fines sont majoritairement composées de MnO et de Mn_2SiO_4 (oxydes) ainsi que de l'austénite et de la cémentite alliée (métal de MA2).

Les particules fines (< 20 µm) enlevées par tamisage lors de la séquence présentée à la Figure 3.7 (broyage léger plus tamisage) ont été analysées par XRD afin de confirmer qu'il s'agit bien d'oxydes. Effectivement, en plus de la cémentite et de l'austénite, les fines particules enlevées contiennent beaucoup d'oxydes de MnO et Mn_2SiO_4 et peuvent aussi contenir du $MnCrO_3$ ou du $Fe_3Cr_2SiO_{12}$.

Les résultats du décapage au SPEX® en suivant la séquence schématisée sur la Figure 3.7 montrent que le décapage de la poudre MA2-E n'est pas parfait puisqu'il reste des régions non décapées en surface. De plus, même en faisant un tamisage après chaque courte durée de broyage, les particules fines d'oxyde ne sont pas totalement enlevées, probablement parce qu'elles adhèrent à la surface des grosses particules décapées par forces électrostatiques ou grâce à un ancrage mécanique. Lors du broyage, les fines particules d'oxyde peuvent être ancrées sur la surface métallique fraîchement créée et ainsi ces surfaces sont contaminées et paraissent oxydées (voir la Figure 3.9 (b)). Par ailleurs, les particules d'oxydes peuvent être emprisonnées entre deux surfaces métalliques comme il est montré sur la Figure 3.9 (d).

Afin d'essayer d'enlever plus efficacement les fins oxydes accrochés aux grosses particules après broyage, la poudre est mise en suspension dans du méthanol. La poudre en suspension est ensuite mise dans un bain à ultrasons où les vibrations sont censées aider les fines particules d'oxyde à se détacher des grosses particules. Après environ 15 minutes dans le bain à ultrasons, les grosses particules sédimentent rapidement au fond et les fins oxydes restent en suspension plus longtemps. Cette méthode est plus compliquée que le tamisage, mais la poudre résultante contient moins de particules d'oxydes. En comparant les Figure 3.9 (a) et (b) on peut clairement voir que lorsque la séparation par sédimentation est utilisée, il y a moins de fines particules d'oxyde sur les grosses particules. Cependant, on remarquera que même avec cette méthode de séparation relativement efficace, les grosses particules MA2-E ne sont pas parfaitement décapées et que les fins oxydes contaminent rapidement les surfaces fraîches au cours du broyage. Ce qui implique que les oxydes générés au cours du broyage doivent être enlevés en continu lors du broyage afin d'éviter qu'ils aient suffisamment de temps pour contaminer les surfaces fraîchement créées.

Il est important de mentionner qu'il peut y avoir oxydation des surfaces fraîchement crées à cause de leur réaction avec l'oxygène présent dans l'atmosphère. La fiole du SPEX® contient de l'air et la température locale lors d'une interaction interparticulaire peut être élevée.

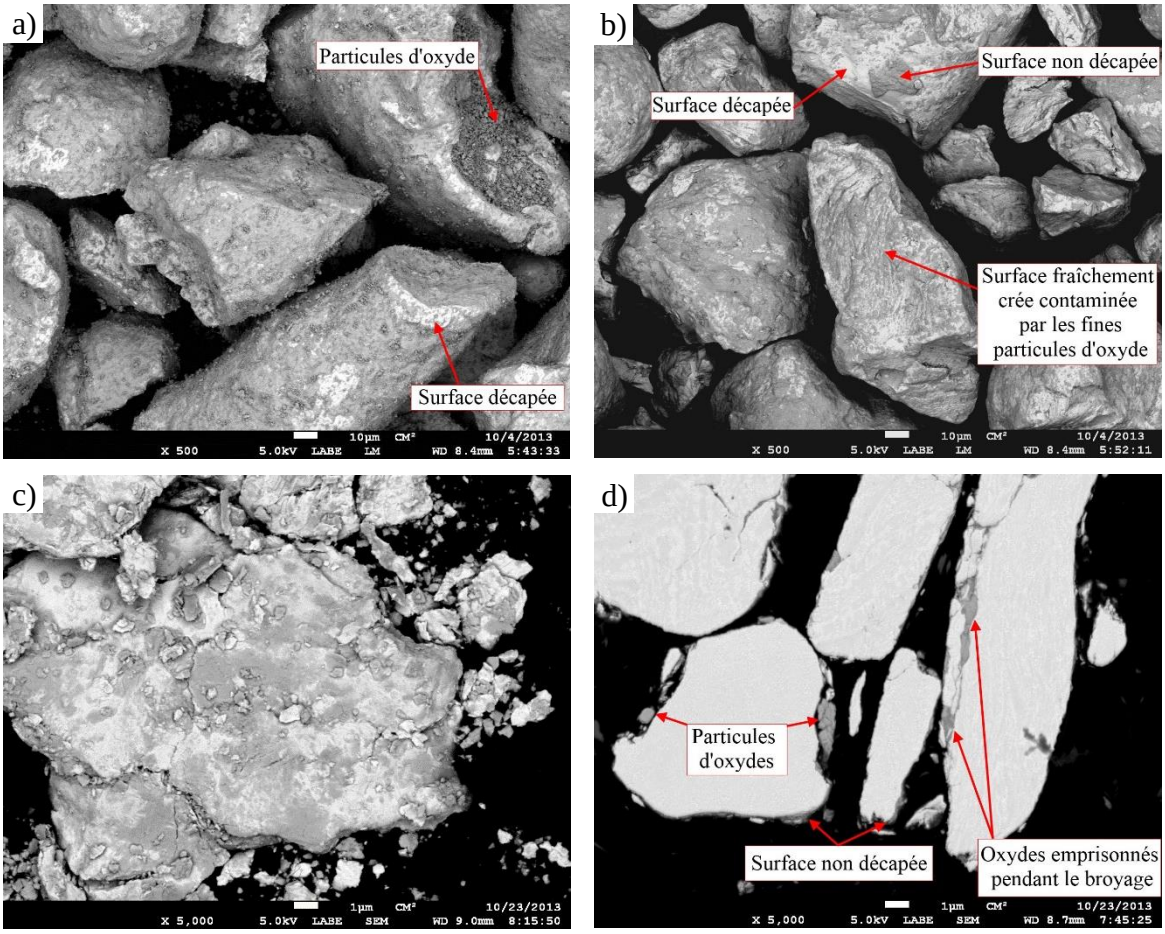


Figure 3.9: Micrographies en électrons rétrodiffusés LABE (contraste chimique), les régions foncées sont principalement des oxydes et les régions claires sont plus propres (métallique). (a) MA2-E décapée au SPEX suivant la séquence : broyage (5 min) + tamisage (+20 µm) + broyage (5 min) + tamisage (+20 µm). Le décapage n'est pas parfait et il reste beaucoup de fines particules d'oxyde; (b) MA2-E broyée au SPEX suivant la séquence : broyage (5 min) + sédimentation + broyage (5 min) + sédimentation. Le décapage n'est pas parfait, mais il reste moins de fines particules d'oxyde que dans (a); (c) MA2-E broyée au ZOZ pendant 90 minutes. Le décapage n'est pas parfait et il reste plein de fines particules oxyde en plus des fines particules métalliques déformées; (d) Section transversale de la poudre présentée sur la figure (c).

Le broyeur Simoloyer® CM 01 de ZOZ a aussi été utilisé pour faire un essai de décapage de la poudre MA2-E. Contrairement au SPEX®, le broyage au ZOZ peut être effectué sous protection gazeuse (ex. argon) ce qui évite l'oxydation des surfaces fraîchement formées lors du

broyage. Plus encore, le débit de gaz permet aussi d'évacuer une certaine quantité des particules très fines (oxydes). Cependant, les résultats montrent que le décapage au ZOZ est similaire à celui effectué au SPEX® vu qu'il reste toujours des surfaces non décapées et que les fines particules d'oxydes générées sont accrochées aux grosses particules métalliques. Par ailleurs, comparativement au décapage au SPEX®, il y a plus de particules d'oxydes emprisonnées entre deux surfaces métalliques. Les Figure 3.9 (c) et (d) présentent les particules de MA2-E broyées au ZOZ.

Il est aussi important de mentionner que la séparation magnétique n'est pas envisageable pour enlever les oxydes de la MA2-E décapée vu que globalement cet alliage mère n'est pas ferromagnétique. Cela est principalement dû au fait que l'alliage contient une grande quantité d'austénite (≈ 50 %).

Finalement, la séparation des oxydes par broyage n'est pas aussi efficace que prévu, car les particules MA2-E contiennent une couche assez épaisse d'oxydes (0.5 à 4 µm) qui engendre la génération d'une quantité importante de fines particules d'oxyde qui adhère aux grosses particules métalliques. Lors de ces essais, on a essayé d'enlever les fines particules d'oxydes par broyage et tamisage (ou sédimentation) subséquents, ce qui a donné des résultats relativement bons. Mais pour avoir un bon décapage, il est nécessaire que les fines particules d'oxydes soient enlevées en continu pendant le broyage. Ce qui peut être réalisable en industrie avec une succion des particules fines sous forme de poussière lors du broyage (p.ex. broyeur à billes).

3.1.4.2 Dissolution chimique des oxydes

Idéalement, la couche d'oxyde qui enveloppe les particules métalliques de la MA2-E doit être enlevée avant le broyage, afin d'éviter la génération des fines particules d'oxydes difficile à enlever. Donc, la dissolution des oxydes par une solution chimique peut être une vraie alternative à l'échelle laboratoire. Ainsi, une solution aqueuse contenant 5 $\%_v$ d'HCl (grade de laboratoire ≈ 35 %) et 40 gr/l d'Hexaméthylènetétramine (HMT) a été utilisée. En mettant la poudre MA2-E en suspension dans la solution HCl/HMT, l'acide (HCl) aura tendance à dissoudre les oxydes présents sur la surface des particules de MA2-E tandis que l'inhibiteur de corrosion (HMT) protègera les surfaces métalliques contre la corrosion provoquée par l'acide (HCl). Afin d'accélérer le processus de dissolution des oxydes et créer une certaine agitation, la poudre MA2-E mise en suspension

dans la solution HCl/HMT est soumise à des vibrations ultrasons. Une fois la dissolution des oxydes terminée, la poudre est rincée avec du méthanol puis étuvée à l'aide d'une plaque chauffante.

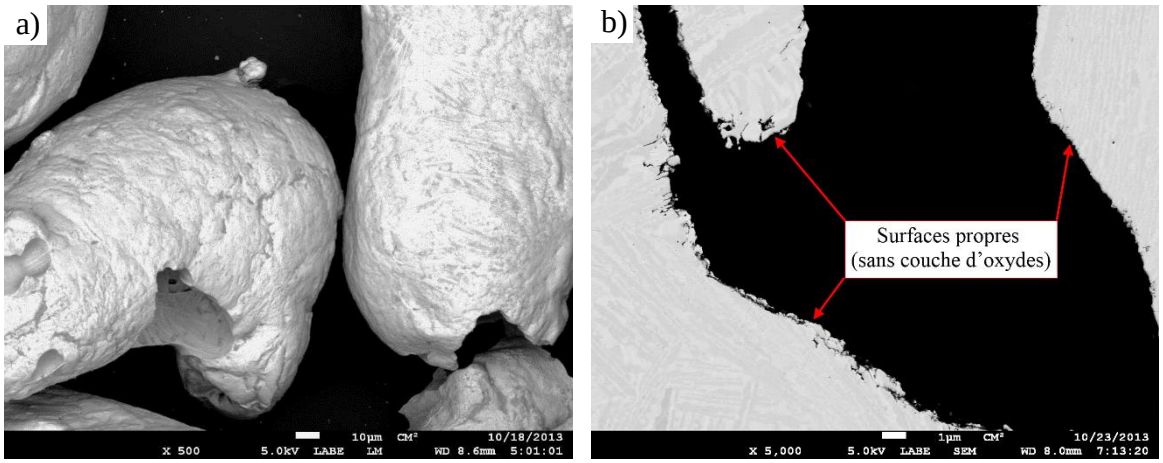


Figure 3.10: (a) micrographie en LABE des particules MA2-E après dissolution des oxydes en surface (MA2-E-HCL), la clarté de la surface des particules indique qu'il n'y a pas d'oxydes en surface; (b) micrographie en LABE de la section transversale de quelques particules MA2-E.

Afin d'avoir une dissolution optimale, il est important de laisser la poudre réagir avec la solution pendant suffisamment de temps pour que la solution puisse dissoudre la couche d'oxydes en périphérie (0.5 à 4 µm). La durée optimale est d'environ 30 minutes. De plus, durant cette période (30 min), il est nécessaire de changer la solution deux à trois fois pace que la quantité élevée d'oxydes dissouts sursature rapidement la solution et ainsi la dissolution des oxydes surfaciques (décapage) devient peu efficace (la solution devient marron). Le changement de solution se fait simplement en mettant la poudre dans un nouveau bécher contenant une solution HCl/HMT non usagée.

Après une dissolution optimale des oxydes présents en périphérie de la poudre MA2-E, on obtient la poudre MA2-E-HCL. D'après les micrographies et le profil de concentration Auger présentées respectivement aux Figure 3.10 et Figure 3.11, les oxydes en périphérie ont été dissous.

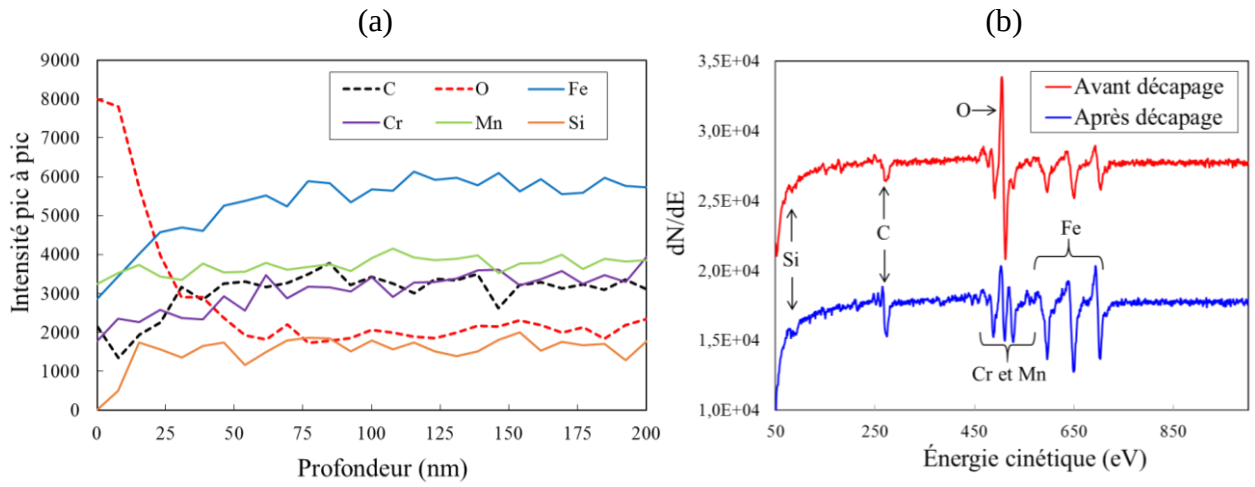


Figure 3.11: Résultats de l'analyse par SEA d'une particule de MA2 atomisée à l'eau et nettoyée avec une solution HCl/HMT (MA2-E-HCL) d'environ 100 µm. (a) profil de concentration obtenu; (b) présente les spectres Auger avant (rouge) et après décapage (bleu).

En utilisant la solution HCl/HMT la couche d'oxydes surfaciques (0.5 à 4 µm) a été enlevée avec succès et la présence de l'oxygène en surface après ce traitement s'étend sur une profondeur de seulement 50 nm. La poudre MA2-E-HCL contient seulement 0.16 $\%_m$ O comparativement à 1.05 $\%_m$ O avant dissolution au HCL/HMT. Cette méthode est de loin la plus efficace des méthodes essayées.

3.1.4.3 Réduction d'oxydes

La réduction d'oxydes est fréquemment utilisée en MP, comme méthode de fabrication en tant que telle (poudres spongieuses) ou comme une étape (recuit) de la mise en œuvre permettant de réduire les oxydes crées durant l'atomisation. La poudre MA2-E a été recuite pendant une heure à 1050 °C sous hydrogène (H_2) à pression atmosphérique. La poudre recuite sera appelée MA2-E-HT. En général, le recuit à pression atmosphérique est très efficace pour réduire les oxydes instables ou facilement réductibles (ex. FeO). Cependant, dans le cas de la MA2-E, les oxydes formés peuvent être simples (MnO, Cr_3O_2, FeO, etc.) et facilement réductibles ou complexes $(Fe, Mn, Cr)_x\ SiO_y$ et difficilement réductibles avec un recuit usuel.

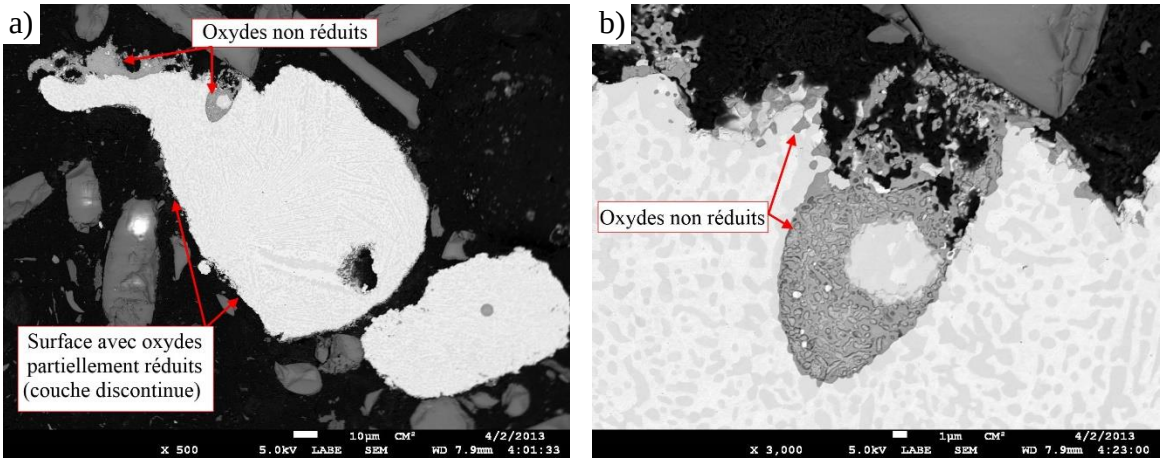


Figure 3.12: Micrographies en LABE d'une particule de la poudre MA2-E-HT (recuite). (a) faible grossissement; (b) fort grossissement sur une région de la particule présentée sur la figure (a).

Les oxydes sur la surface des particules de la poudre MA2-E-HT ont été partiellement réduits. La couche d'oxyde est rendue plus fine et discontinue tandis que les régions où on trouve de gros oxydes, comme montrés sur la Figure 3.12 (b), l'oxyde est devenu spongieux. Ceci indique qu'il y a au moins deux sortes d'oxydes, puis un a été réduit durant le recuit tandis que le deuxième n'est pas réductible avec les conditions de ce réduit. Des calculs thermodynamiques réalisés avec FactSage montre clairement que la réduction des oxydes complexe contenant du Si tel que le spinelle $MnSiO_3$ nécessite un traitement sous vide en présence du carbone (10^{-9} bar à 1050 °C).

3.2 Alliage mère atomisé au gaz

L'alliage mère MA2 a aussi été atomisé au gaz (argon) chez un de nos partenaires industriels. La poudre MA2-G (-500 µm), telle que reçue, contient majoritairement (≈ 87 %v) des particules relativement fines et de forme sphérique (< 177 µm). Cependant, la partie grossière (-500 µm / + 177 µm) contient de grosses particules sphériques entourées de satellites en périphérie ainsi que de grosses plaquettes (voir la Figure 3.13).

Généralement, une poudre contenant des particules de forme sphérique s'écoule très bien (écoulement Hall ≈ 20 s/50g) et présente une très bonne densité apparente (> 4 g/ cm^3). D'un autre côté, la présence de satellites sur les particules sphériques ainsi que des particules sous forme de

plaquettes dégradent ces propriétés. Toutefois, ces propriétés ne sont pas très importantes dans le cas de la poudre MA2-E telle qu'atomisée, car elle est destinée à être broyée avant son utilisation.

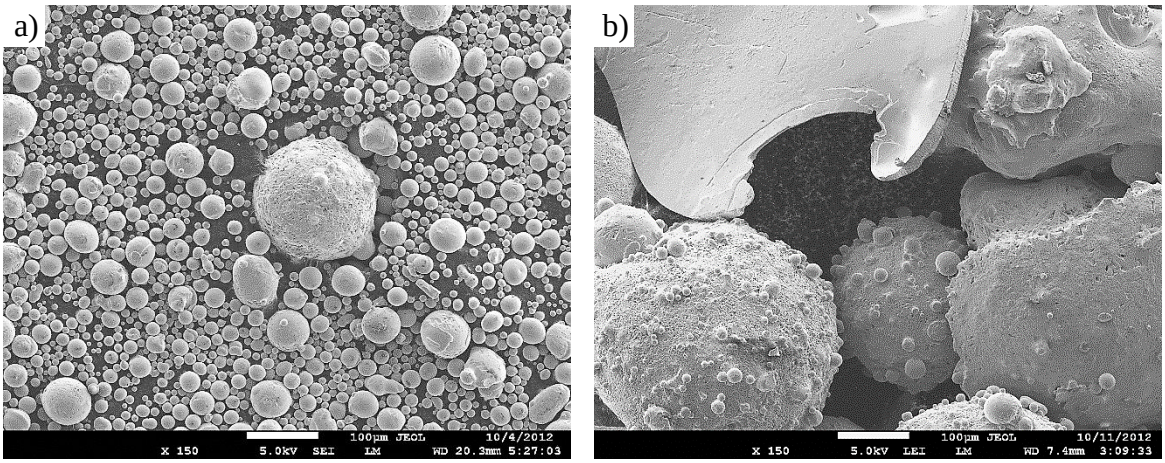


Figure 3.13: Micrographies en électrons secondaires; (a) Partie - 177 µm de la poudre MA2-G, (b) Partie + 177 µm de la poudre MA2-G.

Tableau 3.2: Compositions chimiques de l'alliage mère atomisé au gaz.

Poudre	Composition chimique en % massique							Granulométrie (µm)			Dureté
	C	Mn	Cr	Si	Mo	O	Fe	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$HV_{0.1}$
MA2-G	4.24	14.30	14.70	0.42	--	0.04	bal.	16	61	240	840 ± 74

3.2.1 Oxydes en surface

Le principal avantage de l'atomisation au gaz, est la protection de la poudre produite contre l'oxydation au courant du procédé. Lors de l'atomisation au gaz, le filet du métal liquide est pulvérisé par un jet d'azote (gaz inerte) qui permet la protection des particules fraîchement formées contre l'oxydation. Cette protection est importante dans le cas de l'atomisation d'alliages mères contenant des éléments susceptibles à l'oxydation (ex. manganèse et chrome), car elle permet l'obtention de poudres propres qui ne nécessitent aucun traitement post-atomisation tel que le recuit (réalisé dans le cas de l'atomisation à l'eau pour réduire les oxydes en surface). Contrairement, à la poudre MA2-E atomisée à l'eau (1.05 $\%_m$ O), la poudre MA2-G atomisée au gaz est très propre (0.04 $\%_m$ O).

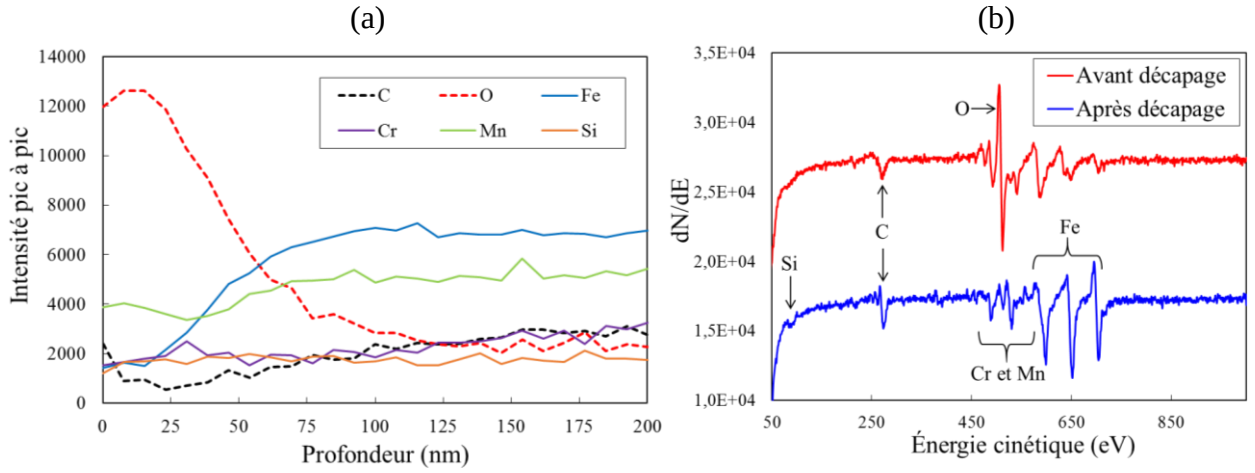


Figure 3.14: Résultats de l'analyse par SEA d'une particule sphérique typique (50 µm) de MA2-G. (a) profil de concentration obtenu; (b) présente les spectres Auger avant (rouge) et après décapage (bleu).

D'après le profil de concentration par SEA sur une particule sphérique typique de MA2-G (50 µm), la présence de l'oxygène en surface s'étend sur une profondeur d'environ 100 nm. De plus, d'autres profils de concentration par SEA réalisés sur différents types de particules MA2-G (fines (20 µm), grosses (250 µm) et plaquettes (300 µm)) indiquent que l'épaisseur de la couche d'oxyde varie de 75 à 100 nm, dans le cas des particules fines et moyennement grosses (< 150 µm), et de 100 à 200 nm dans le cas des grosses particules (plaquettes ou sphérique, d'une taille > 250 µm).

3.2.2 Microstructure de l'alliage mère MA2-G

La microstructure de la poudre MA2-G a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (XRD). La microstructure de l'alliage mère MA2-G est constituée d'un constituant eutectique et de cémentite pro-eutectique. Cependant, la MA2-G a une microstructure plus grossière que celle de la MA2-E (voir les Figure 3.15 etFigure 3.5). De plus, il semblerait que la MA2-G contienne plus de cémentite pro-eutectique que la MA2-E. Mais comme la teneur en carbone est la même pour les poudres MA2-E atomisées à l'eau et au gaz, la finesse de la microstructure et le manque de cémentite pro-eutectique de la MA2-E comparativement à la MA2-G peuvent être expliqués par la différence du taux de refroidissement lors de l'atomisation. Sachant que le taux de refroidissement lors d'une atomisation au gaz est

significativement plus faible que celui de l'atomisation à l'eau, la microstructure est forcément un peu plus grossière et la cémentite pro-eutectique a plus de temps pour se former dans le cas d'une atomisation au gaz.

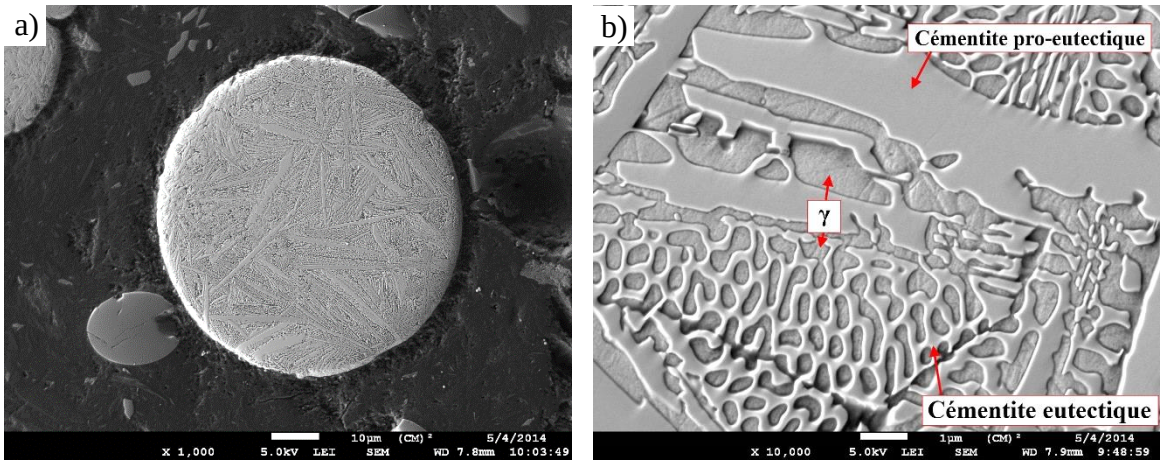


Figure 3.15: Micrographies en électrons secondaires de l'alliage mère MA2-G : (a) Microstructure de la MA2-G à faible grossissement ; (b) Microstructure de la MA2-G à fort grossissement. La poudre a été attaquée avec du Vilella's.

Par ailleurs, les résultats des analyses XRD et EDS effectuées sur la poudre MA2-G et présentées aux Figure 3.16 etFigure 3.17, indiquent la présence d'une cémentite alliée principalement au chrome avec un peu de manganèse au lieu des carbures M_7C_3 prédits par le diagramme d'équilibre de la MA2 (voir la Figure 3.5, page 63). Ceci est probablement dû au taux de refroidissement relativement très élevé caractéristique d'une atomisation comparativement à des procédés plus proches de l'équilibre comme la fonderie.

Les carbures M_7C_3 que la MA2 est censée contenir apparaissent après un traitement thermique similaire à un frittage (1160 °C pendant 30 minutes) sous azote pur dans un four de laboratoire. Une micrographie électronique et un spectre XRD pris sur cette poudre MA2-G traitée thermiquement (1160 °C pendant 30 minutes) sont présentés à l'Annexe A (page 167).

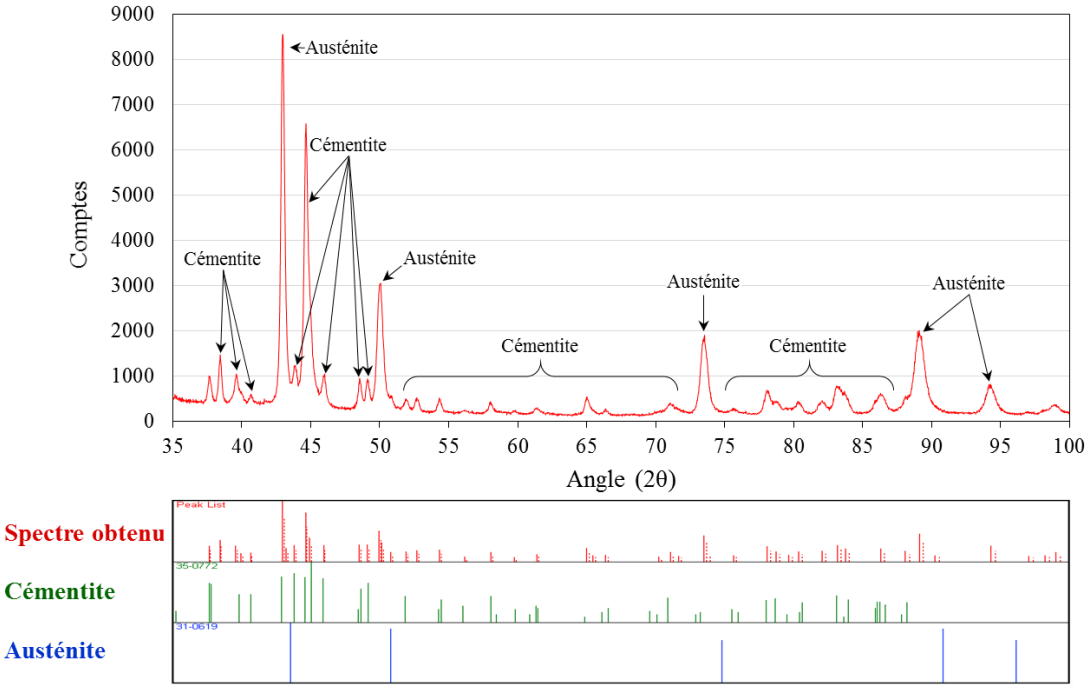


Figure 3.16: Spectre XRD obtenu sur des particules de l'alliage mère MA2-G de taille typique (100 µm). Les pics correspondants à la cémentite et l'austénite sont légèrement décalés vu qu'ils contiennent une certaine quantité d'éléments d'alliage Mn, Cr et Si (voir la Figure 3.17).

Dans le but d'avoir une idée de la distribution des éléments d'alliage à travers la microstructure, des spectres EDS ont été obtenus sur la cémentite et l'austénite de la microstructure assez grossière observée sur les grosses particules MA2-G. Ainsi, en obtenant des spectres sur des régions (phases) exceptionnellement grosses, de plus de 2 µm, et en utilisant une tension d'accélération de 15 kV, la résolution spatiale sera assez bonne ($R_{KO} \approx 0{,}8$ µm) pour que les rayons X proviennent principalement de la phase analysée. D'après les spectres rayons X obtenus sur les différentes phases de la microstructure présentée à la Figure 3.15 (b), le manganèse, et le silicium se trouvent préférentiellement dans l'austénite tandis que le chrome se trouve dans la cémentite. Toutefois, il y a quand même une certaine quantité de manganèse qui se trouve dans la cémentite ainsi qu'une quantité de chrome dans l'austénite.

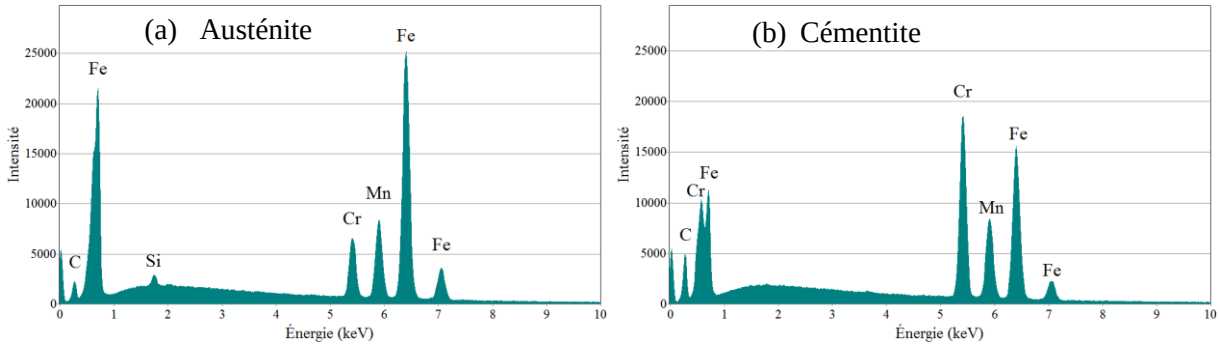


Figure 3.17: Spectre EDS obtenu au MEB pour les deux phases présentées sur la micrographie de la Figure 3.15 (a). Les spectres ont été obtenus avec une tension d'accélération de 15 kV Spectre (a) : austénite; (b) cémentite.

3.3 Réduction de la taille des alliages mères

La taille des particules d'alliage mère est un paramètre très important pour la fabrication de pièces autotrempantes en MP, car plus les particules de MA sont fines plus la distance de diffusion que doit parcourir les éléments d'alliage avant d'attendre la matrice est moindre. En général, les particules de poudres dédiées à ce type d'utilisation (alliage mère, ferroalliages, etc.) sont très fines (< 40 µm) [30]. Donc, le broyage des alliages mères est nécessaire afin de réduire la taille des particules relativement grossières (≈100 µm) pour obtenir de fines poudres (≈ 20 µm).

Lors du broyage, plus les particules sont fines plus ils auront tendance à s'agglomérer puis s'agréger. Afin de contourner ce problème, un agent tensioactif a été ajouté. Typiquement, 1 $\%_m$ d'acide stéarique (AS) est ajouté à la poudre avant de commencer le broyage (voir la section1.1.2.2, page 9). Les poudres MA2-E et MA2-G ont été broyées en utilisant les broyeurs à haute énergie SPEX®, Attriteur et ZOZ.

Finalement, la densité apparente des poudres d'alliage mère broyées est un indicateur direct de leur morphologie. Donc, à des fins de comparaison, la densité apparente est un moyen fiable, rapide et relativement précis pour évaluer la morphologie des poudres broyées.

3.3.1 Broyage par attrition

Le premier broyage de la poudre MA2-E a été réalisé par attrition chez un de nos partenaires industriels. Cependant, on ne dispose pas de beaucoup d'information sur le déroulement du broyage mis à part que 2 $\%_m$ d'acide stéarique a été ajouté à la poudre avant le broyage et que le broyage s'est déroulé sous protection gazeuse. Ensuite, après tamisage, la partie -38 µm (-400 mesh) a été expédiée à l'ÉPM. Comme on peut le voir sur la Figure 3.18, la poudre MA2-E-A (atomisée à l'eau, broyée par attrition puis tamisée à – 38 µm) semble avoir une distribution bimodale constituée majoritairement de particules très fines et floconneuses (≈ 3 µm) ainsi que de particules relativement grosses (≈ 15 µm) de forme irrégulière et floconneuse. En plus de contenir beaucoup de particules en forme de plaquette (ρ_A= 1,38 g/cm^3), la poudre MA2-E-A n'est pas très propre et contient beaucoup de d'oxydes fins en surface (2,07 $\%_m$ O). Voir le Tableau 3.4 à la page 86.

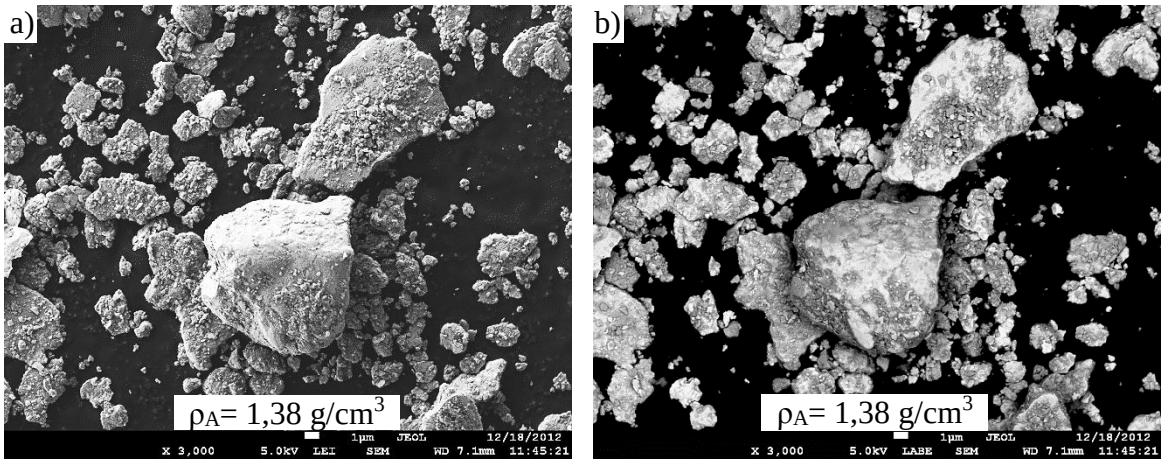


Figure 3.18: Poudre MA2-E-A, MA2 atomisée à l'eau, broyée par attrition puis tamisée à -38 µm. (a) micrographie électronique en électrons secondaires; (b) micrographie électronique en électrons rétrodiffusés, les fines particules en surface (gris foncé) sont principalement des oxydes.

3.3.2 Broyage au SPEX®

Le broyage au SPEX® est très utile pour les études en laboratoire, car il permet de faire des essais avec seulement 40 gr. de poudre. Afin de comparer le comportement en broyage de la poudre MA2 au SPEX® et au ZOZ, la MA2-G a été broyée pendant 180 min au SPEX® avec 1$\%_m$ d'acide stéarique (MA2-G-S).

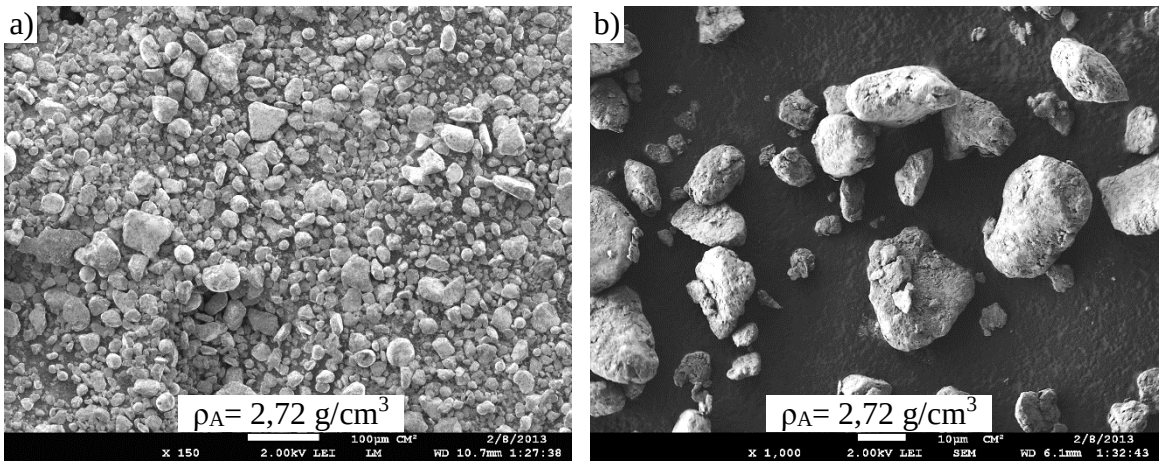


Figure 3.19: Micrographies électroniques en électrons secondaires montrant des particules de MA2-G (+ 1%$_m$ d'acide stéarique) broyées au SPEX® pendant 180 minutes (MA2-G-S).

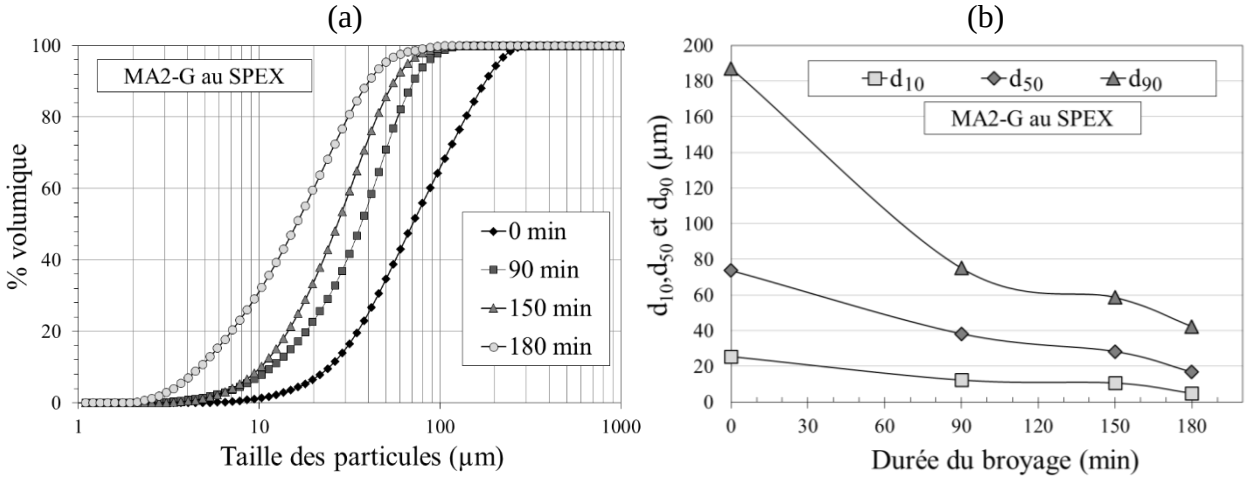


Figure 3.20: Évolution de la taille des particules de la poudre MA2-G (+ 1%$_m$ d'acide stéarique) en fonction de la durée de son broyage au SPEX®. (a) Distribution granulométrique cumulative; (b) évolution du d_{10}, d_{50} et d_{90}.

Après 180 minutes de broyage au SPEX, la poudre MA2-G-S contenant 1%$_m$ d'AS a un d_{90} d'environ 40 µm et une morphologie plutôt irrégulière. De plus, la poudre MA2-G-S contient 0.83 %$_m$ d'oxygène comparativement à 0.04 %$_m$ avant son broyage. Dans ce cas-ci la poudre s'est oxydée pendant le broyage, car au SPEX il n'y a pas de protection gazeuse.

3.3.3 Broyage au Simoloyer® CM 01 de ZOZ

Le broyeur ZOZ est largement plus énergétique que le SPEX et nous permet de broyer des lots de poudres d'environ 300 gr. Tel que pour le broyage au SPEX les premiers essais ont été faits avec de la poudre MA2-G contenant 1%$_m$ d'AS. D'après les résultats présentés à la Figure 3.21, le broyeur ZOZ est largement plus efficace que le broyeur SPEX, car un d_{90} de 40 µm est atteint en 80 minutes comparativement à 180 minutes au SPEX. Cependant, la poudre MA2-G broyée au ZOZ avec 1%$_m$ d'AS est floconneuse et contient beaucoup de plaquettes (ρ_A= 1,45 g/cm^3) contrairement à celle broyée au SPEX (ρ_A= 2,72 g/cm^3).

Contrairement à la poudre MA2-G-S qui n'est pas très propre (0.83 %$_m$ O) à cause de l'oxydation au cours du broyage (pas de protection gazeuse), la poudre MA2-G-BZ est relativement propre (0,31 %$_m$ O) grâce à la protection gazeuse assurée par un petit débit d'argon pendant le broyage.

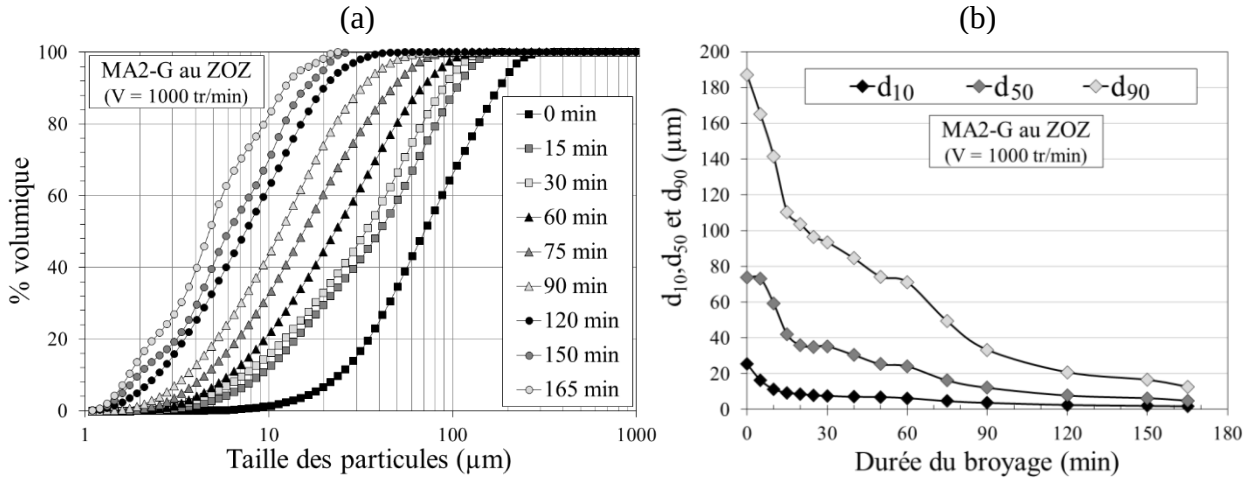


Figure 3.21: Évolution de la taille des particules de la poudre MA2-G (+ 1%m d'acide stéarique) en fonction de la durée de son broyage au ZOZ. (a) Distribution granulométrique cumulative; (b) évolution du d_{10}, d_{50} et d_{90}. Vitesse 1000 tr/min.

En conclusion, le broyeur ZOZ est largement plus efficace que le SPEX pour réduire la taille des particules de MA2-G car après seulement 165 minutes au ZOZ on obtient une poudre très fine (d_{90} = 12,8 µm) tandis qu'avec le SPEX, même après 180 min de broyage la poudre reste moyennement fine (d_{90} = 42,4 µm). Cependant, la poudre broyée au ZOZ avec 1%$_m$ d'acide

stéarique ajouté a des particules floconneuses (indice de forme[2] (IF) ≈ 1/11), contrairement aux particules obtenues dans le cas du SPEX qui sont plutôt de forme irrégulière (IF ≈ 1/2). En général, en MP les poudres floconneuses ne sont pas désirées, car elles sont difficiles à manier et dégradent les propriétés des mélanges. Par conséquent, la morphologie de la poudre MA2 broyée au ZOZ a été optimisée, et ce, en étudiant l'effet de la quantité d'acide stéarique ajouté sur la morphologie des particules broyées au ZOZ qui sera discuté dans la section suivante (3.3.4). Il est aussi important de noter que la poudre MA2-G broyée au ZOZ est plus propre (0,30 $\%_m$ O) que celle broyée au SPEX (0,83 $\%_m$ O) car le broyage au ZOZ se fait sous protection gazeuse (argon).

Tableau 3.3: Évolution de la taille des particules (d_{90}) de MA2-G broyées en fonction du broyeur utilisé

Type de broyeur	Durée de broyage					Après broyage	
	0 min	90 min	150 min	165 min	180 min	Indice de forme	$\%_m$ O
SPEX®	187,1	75,0	58,6	N/D	42,4	1/2	0,83
Simoloyer® CM 01 de ZOZ	187,1	33,4	16,6	12.8	N/D	1/11	0,30

3.3.4 Effet de la quantité de l'acide stéarique ajouté sur la morphologie des particules broyées

En général, l'acide stéarique est ajouté à la poudre à broyer afin d'éviter l'agglomération des particules fines et lubrifier l'ensemble du système ce qui facilite le broyage. Comme discuté dans la revue de littérature (voir section 1.1.2.2, page 9), la quantité d'acide stéarique a aussi un effet sur l'efficacité du broyage, plus la quantité d'AS ajoutée est élevé, plus la réduction de taille est efficace. Cependant, au courant des essais de broyage au ZOZ, il a été remarqué que la morphologie des particules broyées dépend grandement de la quantité d'AS ajoutée lors du broyage. Et puisque des particules irrégulières sont plus désirables pour les alliages mères que des particules floconneuses, plusieurs essais de broyage de la poudre MA2-G ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la quantité d'AS sur la morphologie des particules broyées. Dans le but de

[2] Indice de forme (IF): représente le rapport entre l'épaisseur et la longueur des particules de poudre.

trouver la quantité d'AS optimale pour avoir des particules irrégulières et améliorer les propriétés des mélanges telles que la résistance à cru, l'écoulement, etc. (voir les sections 3.4.2 et 3.5.3 aux pages 88 et 95).

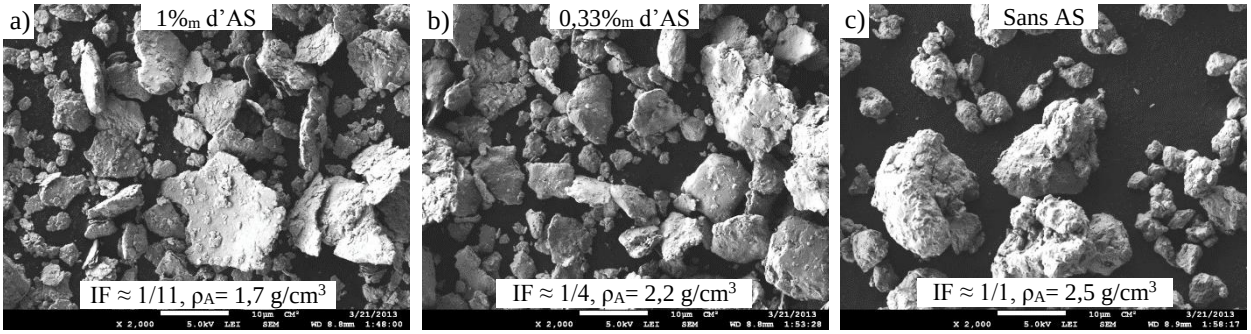


Figure 3.22: Micrographies électroniques en électrons secondaires montrant la morphologie des particules MA2-G-Z (broyée au ZOZ) pendant 180 min en fonction de la quantité d'AS ajoutée. a) MA2-G-Z avec 1%$_m$ d'AS : contient des particules en forme de plaquettes (facteur de forme (IF) ≈ 1/11 et ρ_A= 1,7 g/cm^3); b) MA2-G-Z avec 0,33%$_m$ d'AS : contient majoritairement des particules de forme irrégulières en plus de quelques plaquettes (IF ≈ 1/4 et ρ_A= 2,2 g/cm^3); c) MA2-G-Z sans ajout d'AS : contient des particules de forme irrégulière et un peu d'agglomérats (IF ≈ 1/1 et ρ_A= 2,5 g/cm^3).

D'après les résultats obtenus (voir la Figure 3.23), la morphologie des particules broyées dépend du type du broyeur (mécanismes en lieu), la vitesse de broyage et de la quantité d'acide stéarique ajoutée. Premièrement, on constate que le broyage au SPEX (broyage par impact) donne des particules très irrégulières (ρ_A= 2,72 g/cm^3), et ce, même avec 1%$_m$ d'AS ajouté. Ce qui indique que l'effet de la quantité d'AS ajoutée n'a pas le même impact pour tous les types de broyeur. Deuxièmement, la vitesse semble aussi avoir un effet sur la morphologie des particules broyées vu qu'en augmentant la vitesse de 900 à 1000 tr/min la densité apparente diminue de 1,7 à 1,45 g/cm^3. En d'autres termes, en augmentant la vitesse, les particules broyées sont plus plates (floconneuse).

Troisièmement, la quantité d'acide stéarique ajoutée affecte drastiquement la morphologie des particules de la MA2-G broyée au ZOZ. L'ajout de 1%$_m$ d'AS nous donne une poudre très lubrifiée "huileuse" facile à broyer, car l'agglomération est largement limitée et que le fait que ça soit lubrifié, le couple du moteur n'est pas très élevée (≈ 2 N/m) d'où une consommation

énergétique plus faible. Lors du broyage au ZOZ, en ayant une poudre trop lubrifiée à l'AS (c.-à-d. 1%$_m$) et des billes relativement petites ($d_{billes\ ZOZ}$ = 5 mm), les particules qui sont censées se briser par impact peuvent glisser sur la surface des billes et ainsi leur taille est diminuée par friction et frottement au lieu que ça soit pas impact.

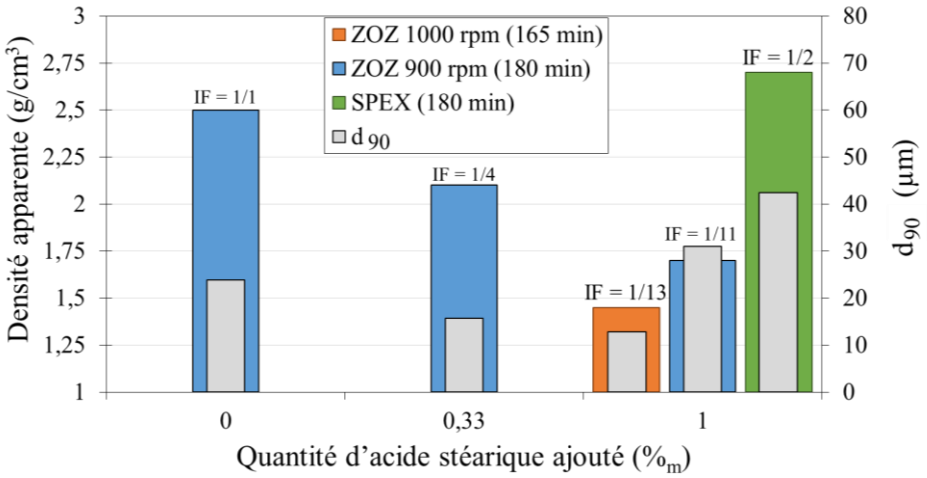


Figure 3.23: Densité apparente, taille des particules (d_{90}) et indice de forme (IF) des poudres MA2-G broyées en fonction du broyeur utilisé, la vitesse d'opération et quantité d'acide stéarique ajoutée. Plus les particules sont floconneuses, plus la densité apparente est faible.

Il est important de rappeler que lors de la diminution de taille par impact les particules résultantes ont une forme irrégulière et une distribution granulométrique étroite (ils ont presque tous la même taille) tandis que les particules qui se brisent par friction sont plus floconneuses et ont une distribution de taille bimodale (des particules très fines et les autres sont grosses). De plus, les particules de MA2-G contiennent une quantité relativement élevée d'austénite, ce qui leur permet de se déformer et s'aplatir lors du glissement de la position de sollicitation par impact à celle par friction. D'un autre côté, le broyage de la poudre MA2-G sans surfactant (AS) permet d'obtenir une poudre irrégulière contenant beaucoup d'agrégats (soudage à froid et enchevêtrement solide). Le broyage sans AS n'est pas très efficace, car à un moment donné du broyage la formation d'agrégats et la réduction de taille s'égalent et se neutralise, ainsi un régime permanent est atteint et les grosses particules (agrégats) doivent être enlevés à l'aide d'un tamisage (ex. -20 µm). De surcroît, le couple du moteur lors du broyage de la poudre MA2-G sans AS est très élevée (4 à 5 N/m) ce qui implique une plus grande consommation d'énergie.

L'effet du type de broyage, la vitesse et la quantité d'AS ajoutée est probablement similaire pour d'autres poudres MA ayant des microstructures et des duretés similaires à celle de poudre MA2-G.

La morphologie des particules des alliages mères ajoutées aux mélanges est un paramètre très important, car la forme des particules ajoutées affecte significativement les propriétés des mélanges telles que l'écoulement, la densité à cru et la résistance à cru. L'effet de la morphologie des particules des alliages mères sur les différentes propriétés des mélanges sera traité plus en détail aux sections 3.4.2 et 3.5.3 respectivement aux pages 88 et 95. Cependant, puisque les poudres d'alliages mères contenant des particules fines et irrégulières ne dégradent pas les propriétés des mélanges auxquels ils sont ajoutés, il est important de développer une séquence permettant le broyage optimal des poudres MA2-G et MA2-E-HCL. Pour cela, plusieurs essais ont été réalisés où différentes quantités d'AS (ex. 0,05, 0,1, 0,2 et 0,25 $\%_m$) ont été ajoutées à différents moments du broyage (ex. 0 min, 90 min). Finalement, la séquence retenue est un ajout incrémental d'AS qui permet de garder le système juste assez lubrifié pour que le couple ne dépasse pas 3 N/m ce qui permet aussi d'éviter l'agglomération puis l'agrégation des particules pendant le broyage. Cela consiste à ajouter 0,1 $\%_m$ d'AS au début du broyage, puis ajouter 0,07$\%_m$ d'AS après 90 minutes de broyage. Cependant, le deuxième ajout à 90 min est nécessaire que pour la poudre MA2-G vu que le broyage de la poudre MA2-E-HCL se termine à 90 min. Il est important de préciser que la poudre MA2-E-HCL se broie plus rapidement que la MA2-G, car selon la Figure 3.24, pour obtenir une poudre avec un d_{90} de 24 µm, il faudra broyer la poudre MA2-E-HCL pendant 90 minutes au ZOZ comparativement à 120 minutes pour la poudre MA2-G. La poudre MA2-E-HCL est plus broyable que la MA2-G parce qu'elle a une microstructure plus fine et une dureté plus élevée. La dureté de la MA2-E-HCL est de 1021 $HV_{0.1}$ comparativement à 840 $HV_{0.1}$ pour la MA2-G (voir la section, page 61 et la section 3.2.2, page 73).

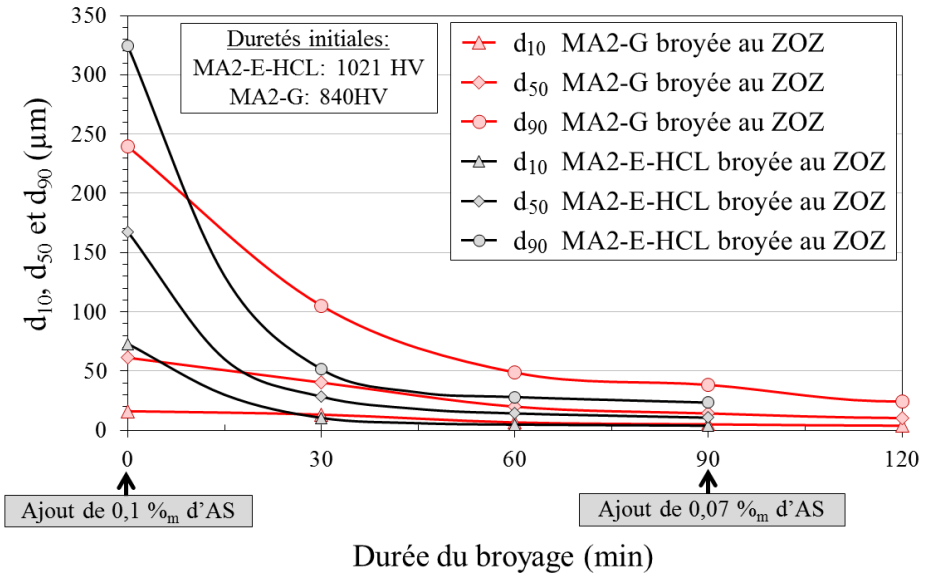


Figure 3.24: Évolution de la taille des particules des poudres MA2-G et MA2-E-HCL (nettoyée avec HCL/HMT) lors du broyage.

Finalement, on a réussi à broyer de façon optimale deux poudres MA2 propres, une atomisée à l'eau et une au gaz. La poudre MA2-E-HCL-Z est atomisée à l'eau, nettoyée avec du HCL/HMT puis broyée pendant 90 minutes au ZOZ avec seulement 0,1 $\%_m$ d'AS ajouté au début. Cette poudre a des particules de forme irrégulière et angulaire (ρ_A= 2,45 g/cm^3) et contient 0.55 $\%_m$ d'oxygène. Tandis que la poudre MA2-G-Z est atomisée au gaz et broyée pendant 120 minutes au ZOZ avec 0,1 $\%_m$ d'AS au début et 0,07 $\%_m$ à 90 minutes. Ses particules ont une forme irrégulière (ρ_A= 2,5 g/cm^3) et elle contient 0,33 $\%_m$ d'oxygène. Ces deux poudres viennent s'ajouter à la poudre broyée chez un de nos partenaires industriels par attrition (MA2-E-A) pour être utilisées dans différent mélanges au cours de ce travail de maîtrise.

En guise de résumé, le Tableau 3.4 représente une récapitulation de la mise en œuvre et des différentes caractéristiques des trois poudres MA2-E-A, MA2-E-HCL-Z et MA2-G-Z qui seront principalement utilisées dans ce travail de mémoire pour réaliser des mélanges autotrempants.

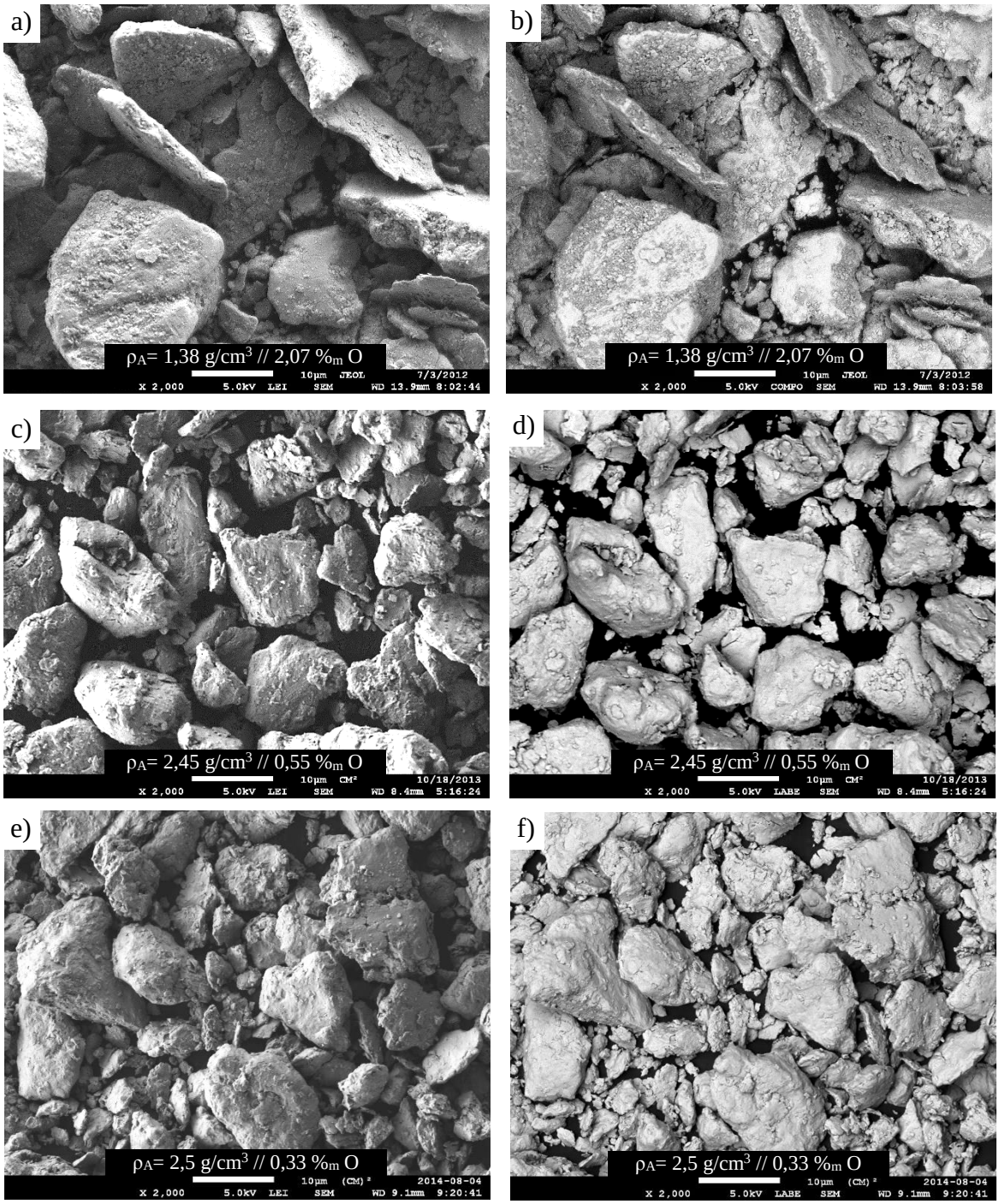


Figure 3.25: Micrographies électroniques au MEB en électrons secondaires (à gauche) et en électrons rétrodiffusés (à droite). (a) et (b) : particules MA2-E-A (eau / attrition) de forme floconneuse et moins propres (2,07 $\%_m$ O); (c) et (d) particules MA2-E-HCL-Z (eau / HCL/HMT / ZOZ) de forme irrégulière et propres (0,55 $\%_m$ O); (e) et (f) particules MA2-G-Z (gaz / ZOZ) de forme irrégulière et très propres (0,33 $\%_m$ O).

Tableau 3.4: Tableau récapitulatif des propriétés des trois poudres MA2 utilisées dans les mélanges autotrempants

Poudre (dureté initiale) ($\%_m$ O initial)	**Procédé**	**Durée du broyage**	**Quantité d'AS ajoutée**	**Rendement du broyage**	**Morphologie**	ρ_A **(g/cm^3)**	**$\%_m$ O**	**Dureté ($HV_{0.01}$)**	**Granulométrie**		
									d_{10}	**D_{50}**	**D_{90}**
MA2-E-A (1021 HV) (1.05 $\%_m$ O)	Atomisée à l'eau[1] Broyée par attrition[2] Tamisée à -38 µm[2]	N/D	2 $\%_m$	N/D	floconneuse	1.38	2.07	1119 ± 70	3.1	9.9	24.9
MA2-E-HCL-Z (1021 HV) (1.05 $\%_m$ O)	Atomisée à l'eau[1] Nettoyée avec du HCL/HMT[3] Broyée au ZOZ (sans tamisage)[3]	90 min	0.10 $\%_m$	100 %	Angulaire et irrégulière	2.45	0.55	1092 ± 65	3.9	10.6	23.4
MA2-G-Z (840 HV) (0.04 $\%_m$ O)	Atomisée au gaz[2] Broyée au ZOZ (sans tamisage)[3]	120 min	0.17 $\%_m$	100 %	Irrégulière	2.50	0.33	1050 ± 129	3.9	10.4	24.5

N/D : non déterminé.
[1] : Réalisée à l'Université Laval.
[2] : Réalisés chez un de nos partenaires industriels.
[3] : Réalisés à l'École Polytechnique de Montréal.

3.4 Optimisation des propriétés des mélanges contenant des alliages mères

Les alliages mères étudiés tout au long de ce travail sont destinés à être utilisés comme additifs dans des mélanges contenant des poudres non ou peu alliées. En général, les mélanges contiennent une poudre de fer (poudre de base non ou peu alliée), du graphite (source de carbone), du lubrifiant (facilite l'extraction après la compaction) ainsi que des additifs tels que du cuivre ou du Fe_3P pour créer une phase liquide lors du frittage ou des MnS ou MoS_2 pour faciliter l'usinage des pièces après le frittage. Ainsi, les mélanges contiennent plusieurs poudres différentes (chimie, taille et morphologie, etc.). L'ajout des différents additifs à la poudre de base (fer non ou peu allié) cause dans certains cas un changement majeur de propriétés (écoulement, densité apparente) surtout quand les poudres ajoutées sont très fines (< 40 µm).

Dans notre cas, vu que les poudres d'alliages mères MA2-E-A, MA2-E-HCL-Z et MA2-G-Z à utiliser dans les mélanges ont des particules très fines (< 25 µm), l'écoulement des mélanges risque d'être grandement affecté. Par conséquent, tous les facteurs qui risquent d'affecter l'écoulement des mélanges ont été étudiés (lubrifiant, graphite, MA, Cab-O-Sil) afin de pouvoir optimiser les mélanges de façon à ce qu'ils s'écoulent bien.

3.4.1 Effet du type de lubrifiant et de graphite sur l'écoulement des mélanges

De manière générale, l'ajout de lubrifiant dans un mélange dégrade son écoulement. Cependant, cela dépend aussi de sa nature, de sa quantité et du temps de mélangeage. Afin d'étudier l'effet de l'ajout des lubrifiants sur l'écoulement, différents types de lubrifiants commerciaux ont été ajoutés à de l'Atomet 1001. Les résultats présentés à la Figure 3.26 indiquent que l'ajout de 0,3 ou 0,5 $\%_m$ d'Acrawax ou de Kenolube dégrade l'écoulement de l'Atomet 1001. Tandis que l'ajout de stéarate de zinc améliore légèrement son écoulement. L'acrawax est le lubrifiant qui dégrade le plus l'écoulement. En effet, l'Acrawax et le Kenolube sont des lubrifiants à base de cire, ce qui fait en sorte que les particules collent entre elles-mêmes ce qui dégrade l'écoulement. Le temps de mélangeage est plus critique dans le cas où un lubrifiant à base de cire est utilisé, tel que plus on mélange plus l'écoulement se détériore. Au début, les premiers mélanges (1er lot) contenaient de

l'Acrawax, puis il a été substitué par le Kenolube dans les deuxième et troisième mélanges (2ème et 3ème lots). Il est important de préciser que le choix de l'utilisation du Kenolube au lieu des stéarates de zinc, qui présente les meilleurs résultats, est régi par la disponibilité et les préférences de notre partenaire industriel.

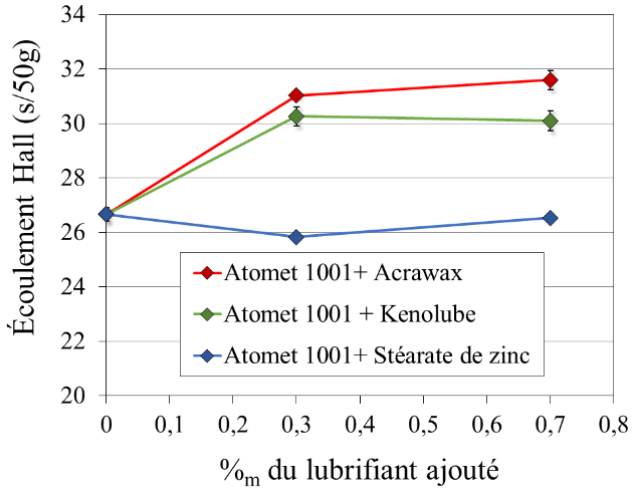


Figure 3.26: Effet des différents types de lubrifiant (Acrawax, Kenolube et Stéarate de Zinc) sur l'écoulement de la poudre de fer Atomet 1001. Les poudres ont été mélangées pendant 10 minutes.

L'ajout du graphite dégrade grandement l'écoulement d'un mélange, ce qui peut s'expliquer par la finesse et la morphologie de ses particules. Cependant, du point de vue écoulement, il semblerait qu'il n'y ait pas de différence significative entre l'utilisation du graphite F-10 et le KS44, car les deux contiennent des particules fines et floconneuses. Mais le KS44 (d_{90} = 52 µm) a été préféré au F-10 (d_{90} = 36 µm) pour le 2ème et 3ème lot de mélanges parce qu'il est légèrement plus grossier que ce dernier.

3.4.2 Effet de la quantité et la morphologie des particules MA2 sur l'écoulement et la densité apparente des mélanges

L'ajout des fines particules de MA2 (< 25 µm) implique la création de plus de surface de contact et plus de friction interparticulaire dans le mélange. Ainsi, le mouvement des particules est moins évident et l'écoulement est dégradé. La Figure 3.27 (a) illustre la dégradation de l'écoulement d'un mélange usuel causée par l'ajout de la MA2-G-Z. L'ajout de 10 $\%_m$ de MA2

dégrade l'écoulement du mélange de 30,9 à 33,4 s/50g, mais au-delà de 10%$_m$ de MA2, le mélange ne s'écoule pas. Afin de contourner ce problème d'écoulement, les particules fines de MA2 pourraient être liées aux grosses particules du mélange en utilisant un liant polymérique qui assurera le collage des particules MA2 autour des grosses particules du mélange (tels des satellites). Ainsi, les points de contact et la friction interparticulaire sont réduits ce qui rehausse considérablement l'écoulement. De plus, la fixation des particules fines (incluant le graphite) avec un liant aide grandement à réduire la perte de ces poudres sous forme de poussière lors de la mise en œuvre et la manutention des mélanges [2, 21, 95]. D'un autre côté, ces fines particules de MA2 s'insèrent dans les vides vacants qui se trouvent entre les grosses particules de la poudre de base (ex. Atomet 4001) ce qui améliore significativement la densité apparente augmente. La Figure 3.27 (b) illustre l'augmentation de la densité apparente d'un mélange en fonction de la quantité de MA2-G-Z ajoutée.

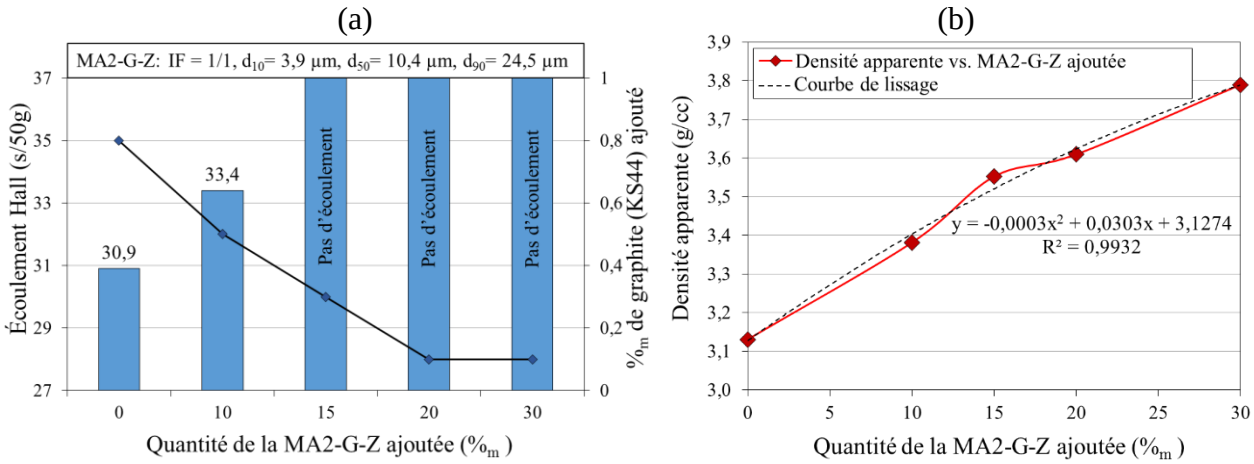
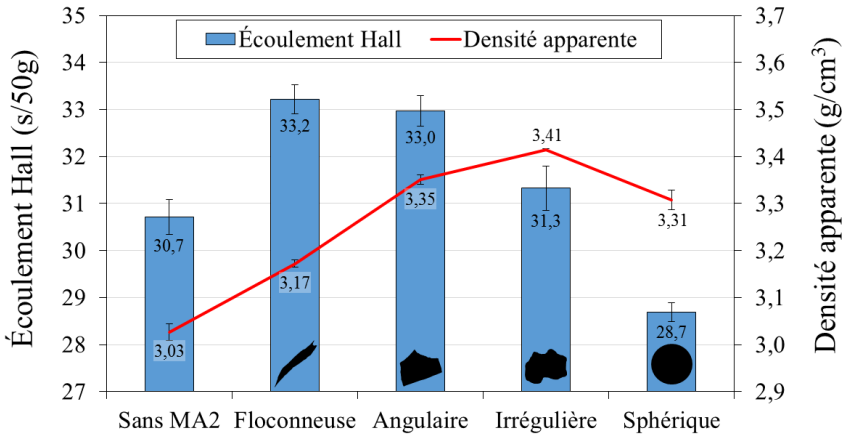


Figure 3.27: Effet de la quantité de MA2-G-Z ajoutée sur l'écoulement (a) et la densité apparente (b) d'un mélange Atomet 4001 + X %$_m$ MA2-G-Z + 2 %$_m$ Cu (200RL) + Y%m graphite (KS44) + 0,5 %$_m$ Kenolube.

Il est important de préciser que la quantité de graphite ajoutée dans un mélange dépend de la quantité de MA2-G-Z ajoutée, car le carbone total du mélange doit rester le même pour les tous mélanges pour qu'ils soient comparables après le frittage (c.-à-d. ≈ 0,7 %$_m$ C). De plus, l'ajout de particules autres que MA2, mais de taille similaire (ex. Fe_3P) aura probablement le même effet sur l'écoulement et la densité apparente.



	Sans MA2	Floconneuse	Angulaire	Irrégulière	Sphérique
d_{10} (µm)	N/A	3,1	4	3,9	9,7
d_{50} (µm)	N/A	9,9	12,8	10,4	16,2
d_{90} (µm)	N/A	24,9	25,5	24,5	22,7

Morphologie des particules MA2 ajoutées (10%$_m$ de MA2)

Figure 3.28: Effet de la morphologie des particules MA2 ajoutées sur l'écoulement et la densité apparente d'un mélange Atomet 4001 + 10 %$_m$ MA2 + 0,4 %m graphite (KS44) + 0,5 %$_m$ Kenolube.

Mis à part la quantité de la MA2 ajoutée, la morphologie des particules est très importante et affecte grandement les propriétés des mélanges, telles que l'écoulement, la densité apparente et la résistance à cru qui sera traitée plus tard dans la section 3.5.3 (page 95). On peut imaginer que des particules rondes s'écoulent mieux que des particules de forme irrégulière, angulaire ou floconneuse. Mais la différence entre l'écoulement des particules irrégulières et angulaires n'est pas si évidente que ça. D'ailleurs, des mélanges contenant des poudres MA2 de morphologie différente (floconneuse, angulaire, sphérique et irrégulière) ont été réalisés afin élucider l'effet de chaque morphologie sur l'écoulement et la densité apparente. Les micrographies des poudres utilisées sont présentées à l'Annexe B (page 168). La Figure 3.28 montre que l'ajout de MA2 de forme sphérique améliore l'écoulement du mélange, et ce, même si les particules sont très fines (< 25 µm). Les particules MA2 de forme irrégulière dégradent légèrement l'écoulement du mélange auquel elles sont ajoutées (mélange sans MA2). Par ailleurs, les particules MA2 de forme angulaire dégradent significativement l'écoulement du mélange, mais elles lui confèrent une bonne densité apparente contrairement à la MA2 de forme floconneuse qui dégrade l'écoulement sans améliorer significativement la densité apparente. Finalement, malgré que l'ajout des particules MA2 de forme sphérique améliore grandement l'écoulement et la densité apparente du mélange,

les particules de forme irrégulière seront préférées car elles présentent de meilleurs résultats du point de vue résistance à cru (voir la section 3.5.3, page 95) et densité apparente. En plus, elles ne dégradent presque pas l'écoulement du mélange.

En conclusion, l'ajout de particules fines de MA2 dans un mélange est limité à environ 10 $\%_m$ sinon l'écoulement peut être grandement dégradé. De manière générale, la densité apparente des mélanges est améliorée avec l'ajout des particules fines de MA2 ($\geq$ 3,17 g/cm^3). Cependant, certaines morphologies de particules fines de MA2 améliorent plus significativement la densité apparente que d'autres, notamment, les particules irrégulières et angulaires (respectivement 3,41 g/cm^3 et 3,35 g/cm^3). De surcroît, la morphologie des particules de MA2 ajoutées (10 $\%_m$) aux mélanges a un impact considérable sur l'écoulement : les particules floconneuses détériorent grandement l'écoulement (33,2 s/50g) et les particules sphériques (28,7 s/50g) améliorent l'écoulement. Finalement, l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 de forme sphérique ou irrégulière semble être optimal du point de vue écoulement et densité apparente des mélanges.

3.4.3 Effet de l'ajout de la CAB-O-SIL® sur l'écoulement des mélanges

Pour pallier le problème d'écoulement causé par l'ajout de plusieurs poudres assez fines (MA, Fe_3P, graphite et cuivre), l'ajout d'agent fluidisant comme la Cab-O-Sil® peut être une très bonne solution. La Cab-O-Sil® est le nom commercial d'une poudre de silice pyrogénée conçue pour améliorer l'écoulement en diminuant les frottements interparticulaires. En général, en MP, elle est utilisée avec de faibles proportions massiques (c.-à-d. < 0,01 $\%_m$), car l'ajout excessif de cet additif détériore d'autres propriétés telle que la résistance à cru. La Figure 3.29 montre l'effet de la quantité de Cab-O-Sil® ajoutée sur l'écoulement d'un mélange FC-0205 (Atomet 29) qui ne s'écoulait pas (même sans ajout de MA2). Les résultats indiquent qu'il faut au moins ajouter 0,05 $\%_m$ de Cab-O-Sil® pour que ce mélange puisse s'écouler. Cependant, l'ajout de 0,1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® est préférable, car cela permet une amélioration significative de l'écoulement.

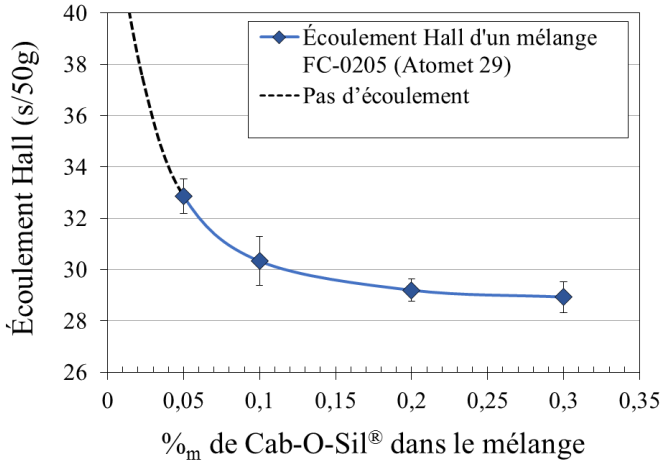


Figure 3.29: Effet de la quantité de Cab-O-Sil ajoutée à un mélange FC-0205 sur son écoulement (FC-0205 : Atomet 29 + 2%$_m$ Cu 150 RXH + 0,5 %$_m$ graphite F-10 + 0,5 %$_m$ Acrawax + X %$_m$ Cab-O-Sil®).

En conclusion, pour des mélanges qui ne s'écoulent pas bien tels que FC-0205 (Atomet 29), l'ajout d'au moins 0,05 %$_m$ de Cab-O-Sil® est nécessaire. De plus, la Cab-O-Sil® pourrait être ajoutée à des mélanges contenant 15 %$_m$ de MA2 (c.-à-d. sans écoulement) et améliorer leur écoulement. Certes, l'ajout de 0,1 %$_m$ de Cab-O-Sil® est une solution très efficace qui permet de contourner le problème de l'écoulement des mélanges contenant des particules très fines, mais cela dépend de l'impact de cette quantité ajoutée sur la résistance à cru des barres réalisées à partir de ces mélanges. C'est pourquoi l'effet de la quantité de Cab-O-Sil® ajoutée sur la résistance à cru sera traité à la section 3.5.3 (page 95).

3.5 Compaction des mélanges

3.5.1 Compressibilité des mélanges

La compaction est une étape très importante de la mise en œuvre en MP, car c'est l'étape où le mélange de poudre libre est compacté dans une matrice afin d'obtenir une pièce près des cotes finales. En général, en MP conventionnelle, une densité à vert élevée (environ 90 % de la densité théorique) engendre l'obtention de pièces frittées de densités similaires, ce qui se traduit par des pièces avec de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la densité des pièces "vertes" dépend

grandement de la pression de compaction et de l'aptitude du mélange à se déformer plastiquement (compressibilité). Évidemment, l'aptitude à la déformation plastique des particules individuelles qui composent un mélange dépend de leur chimie et leur taille. Ainsi, plus les particules sont dures et/ou petites, moins le mélange est compressible.

3.5.2 Effet de la quantité des alliages mères ajoutés sur la compressibilité des mélanges

Les poudres d'alliages mères utilisés dans les mélanges autotrempants dégradent significativement la compressibilité, car non seulement les particules d'alliages mères sont très dures (≈ 1100 HV), mais elles sont aussi très fines (≤ 25 µm). Donc, leur quantité est limitée par leur impact sur la compressibilité. Afin de mieux comprendre l'effet de la quantité des alliages mères sur la compressibilité des mélanges autotrempants, des mélanges contenant 0, 10, 15, 20 et 30 $\%_m$ de MA2-G-Z (particules de forme irrégulière) ont été réalisés puis pressés à différentes pressions 413, 551, 689 et 827 MPa (soit 30, 40, 50 et 60 TSI).

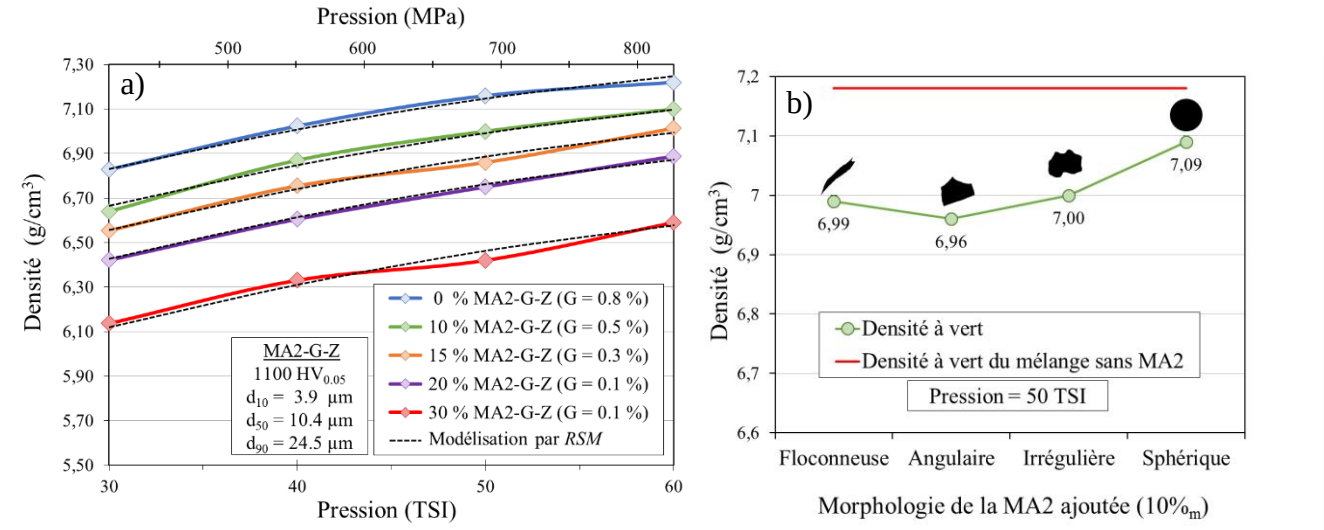


Figure 3.30: (a) Courbes de compressibilité de différents mélanges contenant 0, 10, 15, 20 et 30 $\%_m$ de MA2-G-Z, la quantité de graphite ajouté change en conséquence (0.8, 0.5, 0.3, 0.1 et 0.1 $\%_m$). Mélange : Atomet 4001 + Q $\%_m$ MA2-G-Z + G $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0,5 $\%_m$ Kenolube. Les courbes en pointillé (noir) ont été tracées à partir de l'équation obtenue par méthode de la surface de réponse (RSM) associée à la méthode de la régression multiple. (b) Effet de la morphologie des particules d'alliage mère MA2 sur la densité à vert du mélange : Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2 + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0,5 $\%_m$ Kenolube.

Tableau 3.5: Équations de régression multiple modélisant la compressibilité d'un mélange Atomet 4001 + Q $\%_m$ MA2-G-Z + G $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0,5 $\%_m$ Kenolube en fonction de la quantité de MA2-G-Z ($\%_m$) et la pression (TSI). L'Analyse statistique a été réalisée à l'aide du logiciel Statistica.

Type de modélisation	Équation	R^2
Régression multiple linéaire	$\rho = -0{,}023021 \times Q + 0{,}014603 \times P + 6{,}446425$	0,9744
Régression multiple par méthode de la surface de réponse (*RSM*)	$\rho = -0{,}000358 \times Q^2 - 0{,}000192 \times P^2 - 0{,}014291 \times Q + 0{,}031207 \times P + 0{,}000045 \times Q \times P + 6{,}067157$	0,9957

*ρ : densité (g/cm^3), Q : quantité de MA2 ($\%_m$) et P : pression en TSI

Les courbes de compressibilité présentées à la Figure 3.30 (a) montrent parfaitement la dépréciation de la compressibilité du mélange Atomet 4001 + Q $\%_m$ MA2-G-Z + G $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0,5 $\%_m$ Kenolube en fonction de la quantité de MA2-G-Z ajoutée. Ainsi, on remarque que jusqu'à 15 $\%_m$ de MA2-G-Z le mélange a toujours une compressibilité acceptable (ρ = 6.88 g/cm^3 à 50 TSI), ce qui n'est pas le cas de l'ajout de 30 $\%_m$ de cette alliage mère (ρ = 6.42 g/cm^3 à 50 TSI). Les courbes de compressibilité ont pu être modélisées par régression multiple à l'aide du logiciel Statistica. Ceci, nous permet d'avoir une équation complète et prédire la densité (ρ) en fonction de la pression de compaction et la quantité de MA2-G-Z ajoutée au mélange. En premier lieu, la régression multiple linéaire donne une prédiction largement acceptable avec un R^2 de 0,9744. Cependant, les courbes de compressibilité ne sont pas tout à fait linéaires et une modélisation quadratique est nécessaire. De plus, il se pourrait qu'il y ait un effet associatif être les facteurs Q et P (c.-à-d. synergie). Alors, la méthode de la surface de réponse (RSM) a été utilisée pour obtenir une équation permettant d'avoir une prédiction très fiable (R^2 = 0,9957). De surcroît, l'analyse statistique a révélé que l'effet associatif des deux facteurs Q et P n'est pas significatif. Le Tableau 3.5 présente les deux équations obtenues.

Il est important de mentionner que la quantité du graphite ajouté (0.8, 0.5, 0.3, 0.1 et 0.1 $\%_m$) aux mélanges varie en fonction de la quantité de la MA2-G-Z ajoutée (0, 10, 15, 20 et 30 $\%_m$) afin d'avoir une teneur en carbone total similaire pour tous les mélanges. Donc, les courbes de compressibilité modélisées tiennent en compte l'effet de la quantité de graphite ajouté.

Ensuite, la Figure 3.30 (b) illustre l'effet de la morphologie des particules d'alliage mère MA2 ajouté (floconneuse, angulaire, irrégulière ou sphérique – voir Annexe B, page 168) sur la densité à vert d'un mélange d'Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2 + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0,5 $\%_m$ Kenolube. On constate que les particules sphériques représentent ce qu'il y a de mieux pour une dépréciation

minimale de compressibilité. Cependant, la densité du mélange contenant de la MA2 de forme irrégulière est légèrement meilleure que celle des mélanges contenant un alliage mère MA2 de forme angulaire ou floconneuse. Il est important de préciser que la variation des densités que présentent les mélanges contenant la poudre MA2 irrégulière, angulaire ou floconneuse n'est pas majeure (0,04 g/cm^3) mais significative, car l'écart type est en général inférieur à 0,01 g/cm^3.

En conclusion, la densité des mélanges est grandement affectée (± 0,37 g/cm^3 à 50 TSI) par la quantité des particules de MA2 ajoutée et légèrement affectée (± 0,065 g/cm^3 à 50 TSI) par la morphologie de ces derniers. Un modèle très précis a été trouvé pour prédire la densité du mélange Atomet 4001 + Q $\%_m$ MA2-G-Z + G $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0,5 $\%_m$ Kenolube en fonction de la quantité de MA2-G-Z et la pression de compression. Malgré le fait que la compressibilité a été étudiée seulement pour un type de mélange et une morphologie de MA2 (irrégulière), mais l'équation peut probablement être ajustée à d'autres mélanges contenant d'autres types d'alliages mères similaires (dureté et taille). On peut imaginer, un ajustement à l'aide des densités à vert de quelques mélanges seulement, par exemple des mélanges sans et avec 30 $\%_m$ MA, comprimés à 30 et 60 TSI. Ceci réduira considérablement le nombre de mélanges à réaliser et de barre à comprimer.

3.5.3 Optimisation de la résistance à cru des mélanges autotrempants contenant des alliages mère

La résistance à cru, communément appelée "résistance à vert", est un paramètre très important en MP, car après compaction, la pièce doit être suffisamment résistante ($R_C \geq 10$ MPa) pour ne pas s'effriter lors de sa manipulation (p.ex. manutention par un robot). La résistance à cru dépend grandement de la densité à vert, qui elle, à son tour dépend de la compressibilité du mélange. L'augmentation de la densité à vert correspond à une plus grande déformation plastique ce qui conduit à plus d'ancrages mécaniques entre les particules du mélange. Par conséquent, la résistance à cru se voit augmenter, car avec plus d'accrochage mécanique, le comprimé devient de plus en plus difficile à briser.

Dans ce travail de maîtrise, une pression de 50 TSI a été favorisée, car elle permet d'obtenir des densités autour de 7 g/cm^3 pour la plupart des mélanges contenant 10 $\%_m$ de MA2. Ce qui représente une pression et densité à vert typique en MP conventionnelle.

L'effet de la quantité et de la morphologie des particules de MA2 ajoutées sur la résistance à cru (R_c) des mélanges autotrempants a été rigoureusement étudié, afin de pouvoir déterminer quelle est la morphologie de MA2 à privilégier et jusqu'à quelle quantité peut-on ajouter cet alliage mère. Pour ceci, plusieurs mélanges ont été réalisés, pressés puis leur résistance à cru a été mesurée. La Figure 3.31 (a) illustre l'effet de la morphologie de la MA2 ajoutée à un mélange d'Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2 + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube sur la résistance à cru.

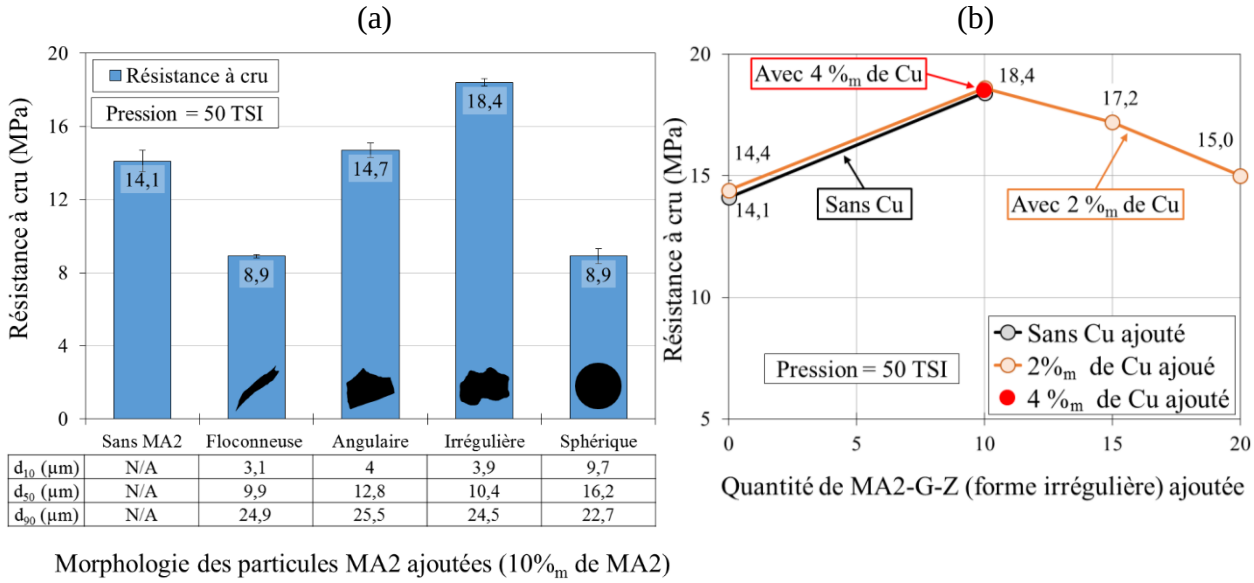


Figure 3.31: (a) Résistance à cru d'un mélange (Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2 + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube) en fonction de la morphologie des particules de MA2 ajoutées; (b) Résistance à cru d'un mélange (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube) en fonction de la quantité de MA2-G-Z (0, 10, 15 et 20 $\%_m$) et du Cu (0, 2 et 4 $\%_m$).

On constate que l'ajout des particules MA2 de forme floconneuse ou sphérique dégrade grandement la résistance à cru (8.9 MPa), contrairement aux particules MA2 de forme angulaire ou irrégulière (respectivement 14.7 et 18.4 MPa). L'amélioration de la résistance à cru avec l'ajout des particules MA2 de forme angulaire ou irrégulière pourrait être expliquée par le fait que ces

particules (surtout les particules irrégulières) ont beaucoup de courbures en surface, donc plus de surface et plus de crêtes où l'encrage mécanique pourrait se faire lors de la compaction (déformation plastique).

Ensuite, sur la Figure 3.31 (b), on peut constater que la R_c est maximale lorsque les mélanges contiennent 10 $\%_m$ de MA2-G-Z (irrégulière). Puis, au-delà de 10 $\%_m$, l'augmentation de la quantité de MA2-G-Z ajoutée diminue la R_c. Néanmoins, la R_c reste acceptable même pour un mélange contenant 20 $\%_m$ de MA2-G-Z (15 MPa). Sur la même figure, on peut aussi constater que l'ajout du cuivre 200RL (jusqu'à 4 $\%_m$) n'affecte pas significativement la R_c des mélanges autotrempants, car l'ajout de 0, 2 ou 4 $\%_m$ de Cu (200RL) dans un mélange contentant 10 $\%_m$ de MA2-G-Z donne une R_c de respectivement 18.4, 18.6 ou 18.5 MPa (voir le point rouge à la Figure 3.31(b)).

La résistance à cru des mélanges en MP est significativement influencée par la quantité de graphite ajouté. Ainsi l'ajout de 0.4 et 0.8 $\%_m$ de graphite (KS44) à un mélange d'Atomet 4001 + 0.5 $\%_m$ Kenolube diminue la Rc de 16.4 MPa (sans graphite) à respectivement 14.4 et 11.5 MPa. En effet, la dégradation de la Rc avec l'ajout du graphite est assez compréhensible vu que les particules de graphite sont fines et floconneuses (KS44 : d_{10} = 7 µm, d_{50} = 21 µm, d_{90} = 52 µm).

À l'instar du cuivre et du graphite, les mélanges autotrempants peuvent contenir d'autres additifs, comme le Fe_3P ou de la Cab-O-Sil, qui peuvent aussi affecter la R_c des comprimés. En premier lieu, les poudres de Fe_3P communément utilisées en MP sont fines (< 40 µm) et ont une morphologie très angulaire, ce qui peut affecter la R_c des mélanges. Effectivement, l'ajout du Fe_3P dégrade légèrement la R_c, car pour des mélanges similaires (Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube) contenant 0.5 et 1 $\%_m$ de Fe_3P (G) la R_c diminue respectivement à 11 et 10.6 MPa comparativement à 11.9 MPa pour un mélange sans Fe_3P (G). Ceci dit, l'effet du Fe_3P n'est pas vraiment significatif, vu que la différence est inférieure aux écarts types (0.8, 0.4 et 0.5 MPa).

En deuxième lieu, comme évoqué à la section 3.4.3 (page 91), la Cab-O-Sil® est ajoutée aux mélanges afin d'améliorer leur écoulement, car cette poudre de silicates fumés recouvre la surface des particules des mélanges auxquels elle est ajoutée pour réduire la friction interparticulaire. Cependant, l'ajout d'une quantité excessive de Cab-O-Sil® dégrade

significativement la résistance à cru des mélanges, car elle forme une couche superficielle sur les particules des mélanges et ainsi l'accrochage mécanique devient faible. En général, la quantité de Cab-O-Sil® ajoutée dans les mélanges en MP est limitée à 0.02 $\%_m$, mais comme cette quantité s'est avérée insuffisante pour améliorer l'écoulement de certains mélanges autotrempants, une quantité 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® ajoutée doit être envisagée. Par conséquent, la R_c d'un mélange d'Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube contenant 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® a été mesurée et comparée à celle d'un mélange similaire contenant seulement 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil®. Il a été trouvé que la dégradation de la R_c associée à l'ajout de 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® n'est pas majeure et complètement acceptable (10.6 MPa pour un mélange contenant 0.1 $\%_m$ Cab-O-Sil® comparativement à 11 MPa pour un mélange avec 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil®). De surcroît, la dégradation de la R_c due à l'ajout de 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil® est minime, voire inexistante, car l'ajout de 0.02 $\%_m$ de Cab-O-Sil® dans un mélange d'Atomet 29 + 10 $\%_m$ MA2-G-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube a même amélioré la R_c de 14.8 à 15.8 MPa.

En conclusion, contrairement à ce qu'on pourrait croire, l'ajout de la MA2, et les alliages mères en général, avec une quantité, une taille et une morphologie précises (environ 10 $\%_m$ de fines MA de forme irrégulière), peut améliorer la résistance à cru d'un mélange. Bien évidemment, en parlant d'amélioration, on prend en référence des mélanges courant en MP qui contiennent 0.5 ~ 0.8 $\%_m$ de graphite et 2 $\%_m$ de cuivre, et non pas de la poudre de base seule. De plus, il a été trouvé que l'ajout de 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® ou de 1$\%_m$ de Fe_3P dégrade légèrement la R_c, sans que la différence soit statistiquement significative. Et que l'ajout de la poudre de cuivre (200RL) jusqu'à 4 $\%_m$ n'a aucun effet sur la R_c. Par ailleurs, la R_c pourrait aussi être améliorée en ajoutant un additif (liant polymérique) permettant de coller les particules fines à la surface des grosses particules (voir la section 3.4.2 à la page 88) [95].

3.6 Frittage de mélanges autotrempants contenant un alliage mère avec du Mn et Cr (MA2)

Le frittage représente une des plus importantes étapes de la mise en œuvre en MP en général, surtout en présence d'éléments d'alliage susceptibles à l'oxydation comme ceux contenus dans les différents alliages mères MA. Les différentes étapes du frittage en MP en général, ainsi que le frittage des pièces d'aciers contenant du manganèse et du chrome plus spécifiquement, ont été discutées dans la revue de littérature aux sections 1.1.6 et 1.4 (respectivement aux pages 21 et 31). Il est important de rappeler que l'utilisation des alliages mères comme moyen d'introduction du Mn et du Cr dans les pièces autotrempantes permet de contourner la dépréciation de la compressibilité que peut provoquer l'ajout du Mn et du Cr lorsqu'ils sont en solution solide dans la poudre de base, ainsi qu'une réduction de la perte du Mn sous forme gazeuse lors du frittage. De plus, les alliages mères MA ont une teneur en carbone élevée (≈ 4 $\%_m$ C), ce qui permet une protection optimale des éléments d'alliage lors de l'atomisation et du frittage (voir section 1.1.3.5, page 15).

3.6.1 Frittage conventionnel

Les barres des mélanges autotrempants frittées à 1160°C dans les fours industriels sous atmosphère réductrice (10 % H_2 / 90 % N_2) sont relativement propres et ne contiennent que très peu d'oxydes. Effectivement, en présence du graphite dans les mélanges (carbone) et de l'hydrogène dans l'atmosphère, la réduction d'oxydes à la température de frittage est efficace. Car des mélanges contenant 10 $\%_m$ de MA2 d'une propreté différente (0.33 et 2.07 $\%_m$ O) aboutissent à des barres d'une propreté comparable (respectivement 0.05 et 0.07 $\%_m$ O). Cependant, la perte en carbone après frittage est significativement différente pour les deux mélanges. En effet, les mélanges contenant la MA2-E-A (2.07 $\%_m$ O) perdent plus de carbone lors du frittage (0.15 $\%_m$ C) afin d'assurer une bonne réduction d'oxydes originels (sur la surface de la MA2 non propre). Contrairement aux mélanges qui contiennent de la MA2-G-Z (0.33 $\%_m$ O) qui n'ont perdu que très peu de carbone lors du frittage (0.04 $\%_m$ C), car les barres n'ont pas eu besoin d'une réduction majeure puisque les particules de cet alliage mère étaient déjà propres lors de leur introduction dans les mélanges. Mais, c'est tout de même surprenant que la réduction des oxydes dans ces conditions soit aussi efficace surtout en présence du silicium. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'en plus

des oxydes Mn-Cr-Si-O, la majorité des oxydes surfaciques de la MA2 atomisée à l'eau (MA2-E) sont des MnO qui peuvent facilement être réduits aux températures de frittage en présence du carbone (graphite). Ainsi, les oxydes observés après frittage sont généralement des oxydes complexes Mn-Cr-Si-O. Finalement, il est important de mentionner qu'à la température de frittage, il y a aussi une réduction des oxydes fraîchement formés lors du chauffage des pièces.

3.6.2 Infiltration au cuivre

Dans le cas du frittage accompagné d'une infiltration au cuivre dans des fours industriels et sous atmosphère réductrice (10 % H_2 / 90 % N_2), les barres infiltrées contiennent beaucoup d'oxydes comparativement à celles obtenues par frittage conventionnel, 0.2 $\%_m$ comparativement à 0.07 $\%_m$ O dans le cas des mélanges contenant 10$\%_m$ de MA2-E-A (2.07 $\%_m$ O). Dans ce cas-ci, il semblerait qu'il n'y ait pas eu de réduction d'oxydes pendant le frittage vu que les 0.2 $\%_m$ d'oxygène contenus dans la barre frittée correspondent parfaitement aux 2.07 $\%_m$ de O contenus dans les 10$\%_m$ de MA2-E-A ajoutée. La Figure 3.32 (a) montre les oxydes originels présents après frittage autour des particules initiales de MA2-E-A. Aussi, les barres contenant 10 $\%_m$ de MA2-G-Z (0.33 $\%_m$ O) contiennent près de 0.1 $\%_m$ d'oxygène après frittage. Cependant, ces barres contiennent des oxydes regroupés sous forme de sphères "boules" d'environ 5 µm qui se trouvent principalement dans les régions riches en cuivre (voir la Figure 3.32 (b)). Il est important de mentionner que des résultats très similaires ont été obtenus pour des barres frittées sous azote pur dans un four tubulaire de laboratoire.

La réduction des oxydes pendant le frittage est vraisemblablement moins efficace, voire inexistante, dans le cas de l'infiltration au cuivre. Ceci est probablement dû à l'isolation prématurée des oxydes originels et ceux formés pendant le chauffage. Lorsque le cuivre, positionné au-dessus des pièces, fond et remplit les porosités (c.-à-d. à 1085 °C), la température n'est pas assez élevée pour assurer une bonne réduction d'oxydes. Ensuite, les oxydes en présence sont isolés de l'atmosphère réductrice à base d'hydrogène, ce qui diminue grandement leur chance d'être réduits à la température de frittage. Les oxydes observés après frittage sont principalement des oxydes Mn-Cr-Si-O.

Il est important de mentionner que le cuivre utilisé comme source de métal pour l'infiltration contient un peu de Mn et de Si (≈ 2 $\%_m$) destinés à s'oxyder en dehors de la pièce avant d'atteindre la température de frittage, et ce, dans le but de former des oxydes spongieux en

dehors de la pièce et retenir le cuivre liquide suffisamment longtemps pour que le Fe (ajouté au cuivre de l'infiltration) diffuse et sursature le cuivre de l'infiltration. Ce qui permet d'éviter l'érosion excessive des pièces (voir section 1.1.7, page 24).

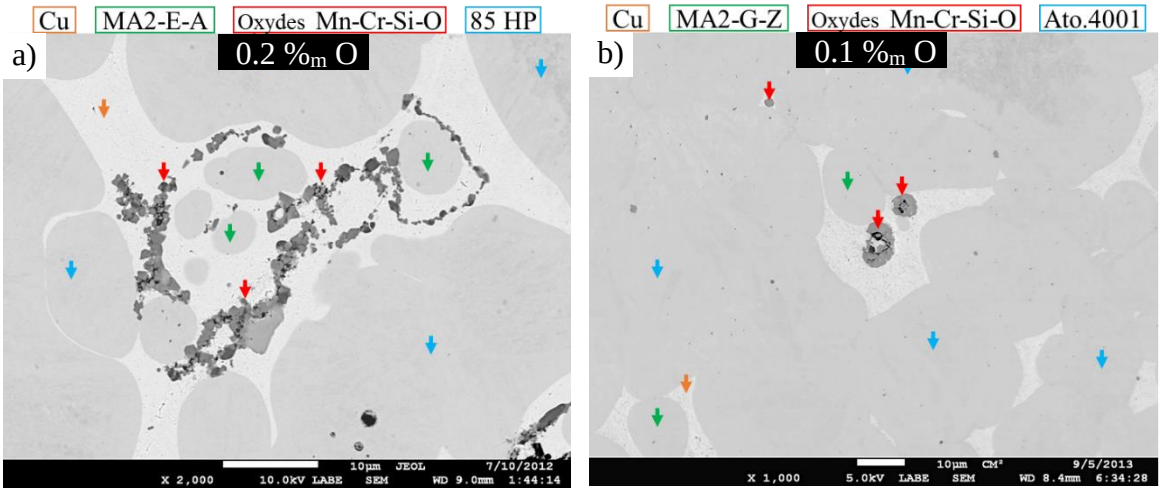


Figure 3.32: Micrographies électroniques en électrons rétrodiffusés (LABE). (a) métallographie d'une barre infiltrée au cuivre contenant 10 $\%_m$ de MA2-E-A (2.07 $\%_m$ O) : les oxydes originels de cet alliage mère sont toujours présents (décoration). (b) métallographie d'une barre infiltrée au cuivre contenant 10 $\%_m$ de MA2-G-Z (0.33 $\%_m$ O) : les oxydes sous forme de sphère d'environ 5 µm ont été formés pendant le frittage.

En conclusion, que ça soit dans les fours industriels ou dans un four de laboratoire, le frittage conventionnel des pièces autotrempantes contenant un alliage mère au Mn et Cr a été réalisé avec succès. Car des pièces relativement propres ont été obtenues (0.05 $\%_m$ O). De plus, l'infiltration au cuivre a été réalisée avec succès, et ce, malgré la quantité relativement élevée des oxydes (0.1 $\%_m$ O). En effet, on peut imaginer que les oxydes regroupés de forme de sphères entourés de cuivre (voir la Figure 3.32 (b)) sont relativement moins néfastes pour les propriétés mécaniques (surtout dynamiques).

3.7 Effet de la quantité de carbone total sur la quantité d'austénite résiduelle

En général, en MP conventionnelle, le carbone est ajouté sous forme de graphite aux poudres de fer, car des poudres d'acier seraient difficiles à compresser. Ensuite, le carbone diffuse très rapidement lors du frittage et s'homogénéise avant que la pièce n'atteigne 1100°C. La quantité de carbone total (combiné) après frittage est généralement plus basse que celle ajoutée, car il y a souvent des pertes d'environ 0.1 $\%_m$ C, soit lors de la manutention des mélanges (sous forme de poussière) ou lors du frittage où ce carbone est utilisé pour réduire les oxydes des mélanges. Le carbone est un élément qui augmente significativement la dureté ainsi que la trempabilité des aciers, il est souvent maintenu à environ 0.6 à 0.8 $\%_m$ dans les aciers au carbone (0.8 $\%_m$ de C dans le mélange MPIF FC-0208). Cependant, l'ajout excessif de carbone diminue les températures M_s et M_f et favorise l'apparition de l'austénite résiduelle ainsi qu'un réseau de cémentite pro-eutectoïde dans les barres frittées. La quantité optimale du carbone dépend grandement de la quantité des autres éléments d'alliage présents en solution solide dans l'acier, car, au même titre que le carbone, les éléments d'alliage qui se trouvent dans les poudres MA (Mn et Cr) diminuent les températures M_s et M_f des aciers.

Les mélanges autotrempants doivent donc avoir une teneur en carbone optimale, c'est-à-dire, juste assez de carbone pour maximiser la quantité de martensite et sa dureté, tout en gardant la quantité d'austénite résiduelle au minimum. Ce compromis est plus difficile à trouver dans le cas des mélanges autotrempants contenant des alliages mères, puisqu'il peut y avoir un gradient chimique significatif dans une même pièce. Dans les deux extrêmes, on peut imaginer une région contenant beaucoup d'éléments d'alliage Mn et Cr (initialement une particule MA2) et d'un autre côté, le cœur d'une particule de poudre de base non ou peu alliée. Certainement, ces deux régions présentent deux chimies différentes et idéalement leur teneur optimale en carbone est différente (p.ex. 0.5 $\%_m$ C dans la région fortement alliée et 0.8 $\%_m$ C dans la région non alliée). Cependant, après le frittage le carbone est uniformément distribué à travers la pièce (sauf en présence de carbures).

Pour un mélange autotrempant typique, trop de carbone total, engendre la présence d'austénite résiduelle (faible dureté) dans les régions fortement alliées (près des particules MA2) et de la bainite inférieur ou de la perlite très fine (moyennement dures) dans les régions non alliées

(cœur des particules de fer). Tandis que, peu de carbone engendre la présence de martensite (très dure) dans les régions fortement alliées et de la ferrite (très faible dureté) dans les régions non alliées.

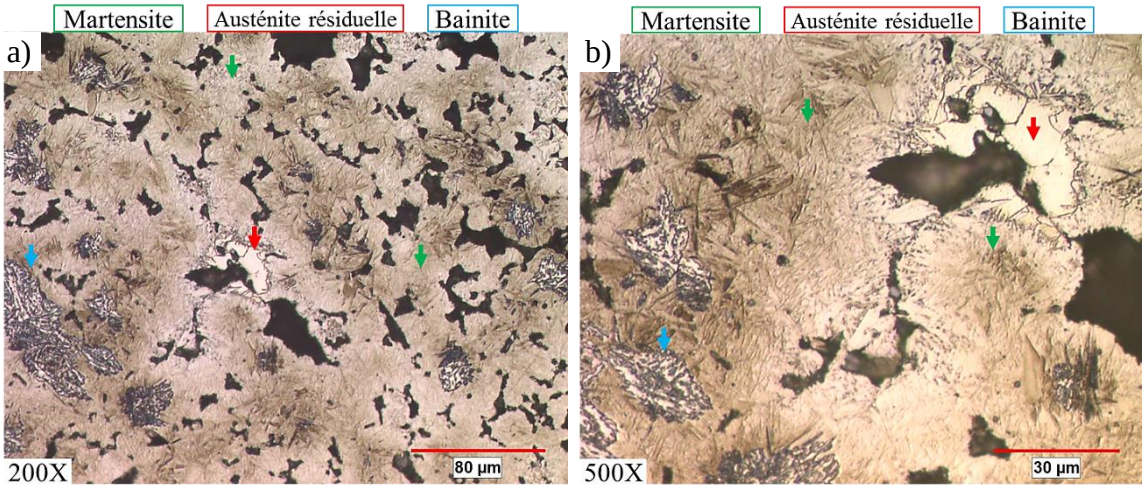


Figure 3.33: Micrographies optiques du mélange : Atomet 4001 (0.5‰$_m$ Mo) + 6 ‰$_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 ‰$_m$ Cu (200RL) + 0.4 ‰$_m$ graphite (KS44) + 0.5 ‰$_m$ Kenolube fritté à 1160°C pendant 15 minutes (TR = 20 ~ 25 °C/min). On peut distinguer la région austénitique dans la particule initiale de MA2-E-HCL-Z. Cet acier a été attaqué avec du Vilella's plus du Nital (2%).

Afin d'ajouter la quantité idéale de graphite aux mélanges autotrempants, des mélanges contenant différentes quantités de carbone total ont été réalisés (Atomet 4001 (0.5‰$_m$ Mo) + 10 ‰$_m$ MA2-G-Z + 2 ‰$_m$ Cu (200RL) + X ‰$_m$ graphite (KS44) + 0.5 ‰$_m$ Kenolube). Étant donné que l'ajout de 10 ‰$_m$ de MA2-G-Z (4.2 ‰$_m$ C) engendre une quantité de 0.4 ‰$_m$ de carbone dans les mélanges, l'ajout de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 ‰$_m$ de graphite (KS44) est nécessaire pour obtenir des mélanges ayant une teneur en carbone variant de 0.4 à 0.9 ‰$_m$. Ensuite, ces mélanges ont été pressés à des densités d'environ 7 g/cm^3 (pression 50 TSI) puis frittés à 1160°C pendant 18 minutes. Puis, les barres ont été refroidies avec un taux de refroidissement similaire d'environ 20 °C/min. Sur la Figure 3.34 on peut clairement voir l'effet de la teneur en carbone de ces mélanges sur leur dureté. Il est important de rappeler que la dureté de ces mélanges est un indicateur direct de leur quantité de martensite et d'austénite résiduelle. Car, une microstructure contenant beaucoup de martensite et peu d'austénite implique une dureté élevée, tandis que beaucoup d'austénite implique une dureté moyenne. D'un autre côté, peu de carbone (≤ 0.4 ‰$_m$) dans l'acier engendre la formation d'une martensite moins dure que celle observée dans le cas d'un acier contenant ≈ 0.6 ‰$_m$ C.

D'après les résultats, une teneur en carbone de 0.5 à 0.6 $\%_m$ serait optimale pour les mélanges autotrempants contenant de la MA2. Cependant, la quantité optimale de carbone ajouté dépend aussi de la chimie de la poudre de base utilisée, parce que les poudres de base non alliées ou faiblement alliées n'ont pas les mêmes températures M_s et M_f initiales. En effet, le 0.5 $\%_m$ de molybdène contenu dans la poudre Atomet 4001 peut aussi favoriser la formation de l'austénite comparativement à une poudre de base non alliée. Toutefois, l'effet du Mo sur la Ms est moins marqué que celui du C ou du Mn et Cr [11].

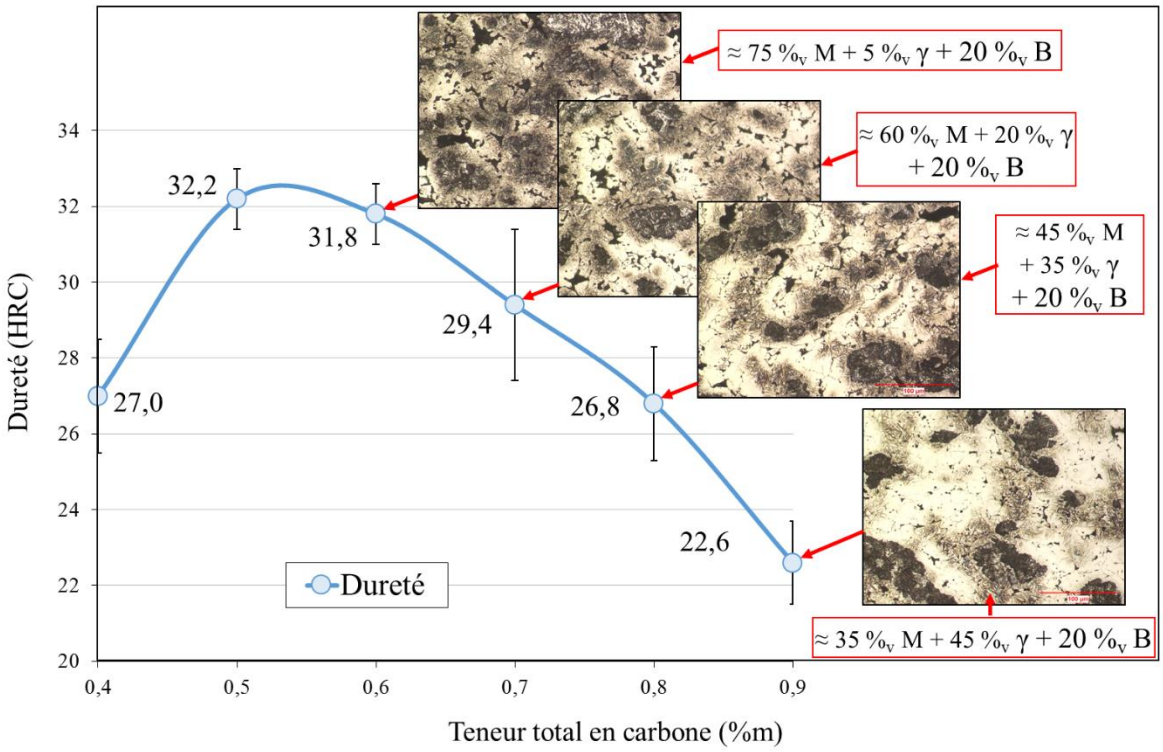


Figure 3.34: Effet de la teneur en carbone d'un mélange : Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-G-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + X $\%_m$ graphite (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube sur sa dureté apparente. La dureté apparente de ces mélanges est un indicateur direct de la quantité de martensite (M), d'austénite (γ) et de bainite (B).

Ceci dit, même un mélange ayant une teneur optimale en carbone peut contenir des régions austénitiques, car cela dépend de l'efficacité de la diffusion des éléments d'alliage lors du frittage et de l'état de l'homogénéisation. Donc, avec une température et une durée de frittage élevées, la distance de diffusion des éléments d'alliage (Mn et Cr) est plus importante, et une meilleure homogénéisation est atteinte (voir section 3.9, page 122). Par conséquent, il y aura moins de régions

fortement alliées après le frittage. Ainsi, moins de chance d'avoir de l'austénite résiduelle. Par ailleurs, le taux de refroidissement peut aussi avoir un effet sur la quantité d'austénite résiduelle, un taux de refroidissement élevé engendre la formation de plus d'austénite résiduelle qu'un faible taux de refroidissement [96, 97]. D'ailleurs, il serait intéressant de réaliser une trempe à l'eau (taux de refroidissement très élevé) pour un mélange contenant de la MA2 et comparer la quantité de l'austénite résiduelle. Finalement, d'autres solutions pour minimiser la quantité d'austénite résiduelle peuvent être envisagées, tel que l'utilisation des alliages mères MA moins alliés que la MA2 (≈ 15 $‰_m$ Mn, ≈15 $‰_m$ Cr et ≈ 4.2 $‰_m$ C). L'utilisation d'alliages mères telles que la MA1 (≈ 5 $‰_m$ Mn, ≈ 5 $‰_m$ Cr et ≈ 4 $‰_m$ C) ou la MA4 (≈ 9 $‰_m$ Mn, ≈ 9 $‰_m$ Cr et ≈ 4 $‰_m$ C) donnerait forcément des régions moins alliées même dans les particules initiales d'alliage mère (voir section 3.8.4, page114).

3.8 Microstructure et dureté apparentes des mélanges autotrempants optimisés

Au cours de ce travail de maîtrise, une quantité considérable de mélanges ont été réalisés. Les résultats présentés dans cette section sont le fruit de plusieurs itérations d'optimisation, au niveau de l'écoulement, propreté (% O), microstructure, dureté apparente et résistance à cru des mélanges autotrempants contenant des alliages mères. Aussi, la MA2 a été essayée avec plusieurs types de poudres, où elle a été ajoutée à des poudres de fer non alliées (Atomet 29 et NC.100 24), faiblement alliées (85 HP - 0.85 $‰_m$ Mo et Atomet 4001 - 0.5 $‰_m$ Mo), acier inoxydable (410L), acier rapide (M2) ainsi qu'à des particules dures (HB 400 - alliage de cobalt). Seulement les mélanges intéressants sont présentés afin d'éviter d'afficher trop de résultats, ce qui pourrait grandement nuire à la clarté et la compréhension des textes. Le Tableau 3.6 présente les résultats (dureté apparente, microstructure et densité) des mélanges les plus intéressants qui seront discutés tout au long de cette section. Étant donné que, l'optimisation des propriétés des mélanges a été discutée dans les sections précédentes, cette section traitera principalement de la dureté et des microstructures des mélanges autotrempants. Par ailleurs, des tableaux présentant les résultats de la majorité des mélanges contenant des alliages mères MA élaborés au courant de ce projet de maîtrise sont présentés aux Annexes C et D respectivement aux pages 169 et 171.

Tableau 3.6: Tableau récapitulatif regroupant les propriétés (densité, dureté apparente, et microstructure) les mélanges autotrempants optimisés discutés dans cette section.

#	Poudre de base (%m)			MA (%m)			Additifs (%m)				Densité apparente (g/cm³)	Écoulement Hall (s/ 50g)	Densité en cru (g/cm³)	Frittage à 1160°C (barres D)			Infiltration au cuivre pendant un frittage à 1160°C (barres D-X)		
	Atomet 29	Atomet 4001 [-80 µm]	Atomet 4001	MA2LZ7	ZOZ.W.A MA1	ZOZ.W.A MA4	Graphite KS44	Cu (200RL)	Fe_3P	Cab-O-Sil				Densité après frittage(g/cm³)	%v des constituents microstructuraux[2] (Ferrite, Perlite, Bainite, Martensite, Austenite)	Dureté apparente HRA [HRC] (45, 55, 65, 75)	Densité après frittage(g/cm³)	%v des constituents microstructuraux[2] (Ferrite, Perlite, Bainite, Martensite)	Dureté apparente HRA [HRC] (45, 55, 65, 75)
FC-0205	Bal.						0.5	2			n.d.	X[1]	7.17	7.13	42 31 27	48.0 HRA [n/a HRC]	7.94	34 49 17	58.0 HRA [14.0 HRC]
D1	Bal.			10			0.25	2	0.5	0.02	3.23	X[1]	6.88	6.88	7 10 33 46 4	67.2 HRA [24.9 HRC]	7.81	1 39 60	70.1 HRA [38.9 HRC]
D0			Bal.				0.8	2			3.13	30.9	7.16	7.16	98 2	57.1 HRA [14.3 HRC]	7.84	94 6	65.7 HRA [30.6 HRC]
D2			Bal.	10			0.25	2		0.02	3.24	31.8	7.01	6.97	22 74 4	67.2 HRA [33.4 HRC]	7.75	16 84	73.1 HRA [44.7 HRC]
D3			Bal.	10			0.25	2	0.5	0.02	3.30	X[1]	7.00	6.92	24 74 3	68.5 HRA [36.1 HRC]	7.75	14 86	74.1 HRA [46.7 HRC]
D4			Bal.	10			0.25	2	1	0.02	3.32	X[1]	7.00	6.90	15 84 1	69.3 HRA [37.5 HRC]	7.74	14 86	75.6 HRA [49.5 HRC]
D5			Bal.	10			0.25		0.5	0.02	3.31	X[1]	6.99	6.97	22 76 2	68.6 HRA [36.2 HRC]	7.77	18 82	75.4 HRA [49.0 HRC]
D6			Bal.	6			0.4	2	0.5	0.02	3.23	30.1	7.07	7.02	31 67 2	68.7 HRA [36.3 HRC]	7.79	19 81	75.3 HRA [49.0 HRC]
D7		Bal.		10			0.25	2	0.5	0.02	3.33	X[1]	6.94	6.88	9 89 2	70.3 HRA [39.4 HRC]	7.80	5 95	76.6 HRA [51.4 HRC]
D8			Bal.		15		0.15	2	0.5	0.02	3.26	X[1]	6.88	6.88	38 62	66.7 HRA [32.6 HRC]	7.78	23 77	74.3 HRA [47.0 HRC]
D9			Bal.			10	0.25	2	0.5	0.02	3.25	X[1]	6.99	6.93	35 64 1	66.2 HRA [31.6 HRC]	7.75	20 80	74.4 HRA [47.2 HRC]

n.d. : donnée non disponible.

[1] Ce mélange ne s'écoule pas et nécessite l'ajout de jusqu'à 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® pour avoir un écoulement plus qu'acceptable (p.ex. le mélange D3 avec 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® a un écoulement Hall de 29.4 s/50g).

[2] Le pourcentage des phases affiché est mesuré sans prendre en considération les porosités ou le cuivre dans le cas de l'infiltration au Cu.

Les microstructures des mélanges autotrempants présentées dans cette section proviennent des barres frittées chez un de nos partenaires industriels. Ainsi, des frittages à 1160°C ont été réalisés pendant environ 15 minutes.

Le taux de refroidissement entre 550 et 350 °C à la sortie des fours de notre partenaire industriel est de 20 ~ 25 °C/min [0.33 ~ 0.42 °C/s]. Il est important de préciser que ce taux de refroidissement a été déterminé en comparent la dureté des mélanges à sortie des fours avec celles obtenues sur les courbes d'autotrempabilité des mélanges correspondants, ces courbes d'autotrempabilité donnent la dureté et la microstructure en fonction du taux de refroidissement local (voir la section 3.10, page 134).

3.8.1 Mélanges D1 et D1X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à un mélange FC-0205 (poudre de base non alliée)

Après plusieurs itérations d'optimisation, 10 $\%_m$ de l'alliage mère MA2-E-HCL-Z a été ajouté à un mélange FC-0205 [Atomet 29 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube] + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.1 $\%_m$ Cab-O-Sil. La MA2-G-HCL-Z a été choisie car c'est une poudre atomisée à l'eau (peu coûteuse), nettoyée à l'HCL (propre : 0.16 $\%_m$ O) puis broyée au ZOZ de manière à avoir des particules fines (d_{90} = 23.4 µm) et de forme irrégulière. Les composants de ce mélange ont été choisis de façon à optimiser les propriétés des mélanges (écoulement, compressibilité et résistance à cru). La plupart de ces choix ont été discutés plus en détail dans les sections précédentes. Du point de vue métallurgique, la quantité de graphite ajoutée a été réduite à 0.3 $\%_m$ afin d'avoir le moins d'austénite résiduelle possible (correspond à ≈ 0.55 $\%_m$ C total). Le phosphore apporté par l'ajout du Fe_3P diffuse lors du frittage et permet de durcir la matrice davantage.

Les Figure 3.35 (a) et (b) présentent respectivement la microstructure du mélange MPIF FC-0205 [Atomet 29 + 2 $\%_m$ Cu (150RXH) + 0.5 $\%_m$ G (F-10) + 0.5 $\%_m$ Acrawax] fritté respectivement à 1160°C pendant environ 15 minutes et du même mélange infiltré au cuivre suivant le même profil thermique (FC-0205X). Ensuite, les Figure 3.35 (b) et (c) présentent la microstructure du même mélange FC-0205 lorsque 10 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z y est ajoutée. Le FC-0205 utilisé avec la MA2 présente quelques différences comparativement à celui sans MA2 : le

graphite est réduit à 0.3 $\%_m$ G (KS44) et 0.5 $\%_m$ de Fe_3P (G) a été ajouté. On remarque que l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 dans un mélange FC-0205 change radicalement la microstructure de cet acier. Dans le cas d'une homogénéisation totale lors du frittage, l'ajout de 10 $\%_m$ d'alliage mère MA2 (≈ 15 $\%_m$ Mn, ≈15 $\%_m$ Cr et ≈ 4.2 $\%_m$ C) devrait procurer ≈ 1.5 $\%_m$ de Mn et ≈1.5 $\%_m$ de Cr dans l'ensemble de la pièce frittée.

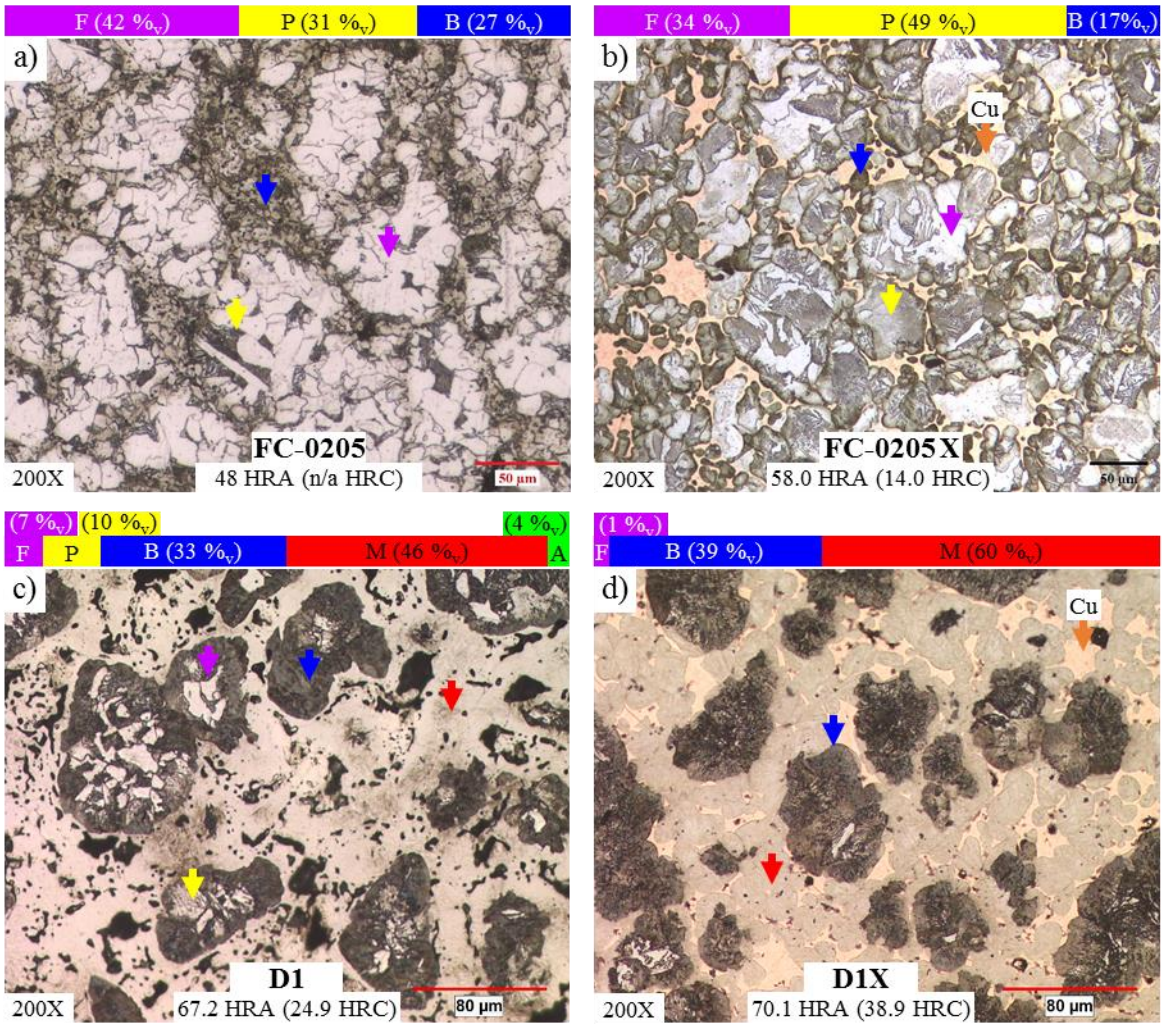


Figure 3.35: Micrographies optiques: (a) microstructure d'un mélange FC-0205. (b) microstructure d'un mélange FC-0205 infiltré au Cu (c) microstructure du mélange D1 (FC-0205 +10$\%_m$ de MA2-E-Z-HCL-Z). (d) microstructure du mélange D1X (FC-0205 +10 $\%_m$ de MA2-E-Z-HCL-Z infiltré au Cu). Tous ces mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de F (ferrite), P (perlite), B (bainite), M (martensite) et A (austénite), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu.

Dans le cas du frittage à 1160 °C pendant 15 minutes et avec un taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C], on passe d'une microstructure formée de 27 $\%_v$ de bainite, 31 $\%_v$ de perlite et de 42 $\%_v$ de ferrite pour le mélange FC-0205 à une microstructure contenant 46 $\%_v$ de martensite, 33 $\%_v$ de bainite, 10 $\%_v$ de perlite, 7 $\%_v$ de ferrite et 4 $\%_v$ d'austénite résiduelle pour le mélange D1 (FC-0205+ 10 $\%_m$ MA2). Par conséquent, la dureté passe de 48 HRA (n/a HRC) à 62.7 HRA (24.9 HRC). Tandis que dans le cas d'une infiltration au cuivre suivant le même profil thermique, on passe d'une microstructure constituée de 17 $\%_v$ de bainite, 49 $\%_v$ de perlite et 34 $\%_v$ de ferrite pour le mélange FC-0205 infiltré au cuivre (sans prendre en considération le Cu[3]) à une microstructure formée de 60 $\%_v$ de martensite, 39 $\%_v$ de bainite et 1 $\%_v$ de ferrite (sans prendre en considération le Cu[3]) lorsque la MA2 est ajoutée. Ainsi, la dureté augmente de 58 HRA (14 HRC) à 70.1 HRA (38.9 HRC).

3.8.2 Mélanges hybrides D4 et D4X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée au Mo (0.5 $\%_m$ Mo)

Les mélanges hybrides en MP, sont des mélanges qui contiennent une poudre préalliée (généralement faiblement alliée), plus une source d'éléments d'alliage tel que les alliages mères ou les poudres élémentaires ou ferro-alliages. Dans ce cas-ci, la poudre MA2 a été ajoutée à une poudre préalliée au Mo. Les mélanges hybrides ont été essayés avec de la 85HP (0.85 $\%_m$ Mo) et de l'Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo). Cependant, l'Atomet 4001 a été préférée à la 85HP, vu que l'impact de 0.5 $\%_m$ Mo quelle contient sur l'autotrempabilité est suffisant pour cette application (voir section 3.10.2, page 138). De plus, l'ajout d'une poudre préalliée vient augmenter les coûts des mélanges, c'est pourquoi il est préférable d'utiliser une poudre légèrement préalliée qui est moins coûteuse comme l'Atomet 4001.

En premier lieu, 10 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z ainsi que 1 $\%_m$ Fe_3P (G) ont été ajoutés à un mélange D0 (d'Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02

---

[3] Les proportions des phases ont été normalisées en ignorant la proportion du cuivre de l'infiltration pour pouvoir comparer ces proportions avec les mélanges non infiltrés. Car dans le cas des mélanges non infiltrés, la proportion des porosités n'est pas prise en considération dans les résultats présentés.

%$_m$ Cab-O-Sil) pour améliorer son autotrempabilité. Comme pour le mélange discuté à la section 3.8.1, les composants de ce mélange D4 ont été choisis judicieusement afin d'avoir le meilleur compromis possible des propriétés (écoulement, résistance à cru, dureté apparente, etc.).

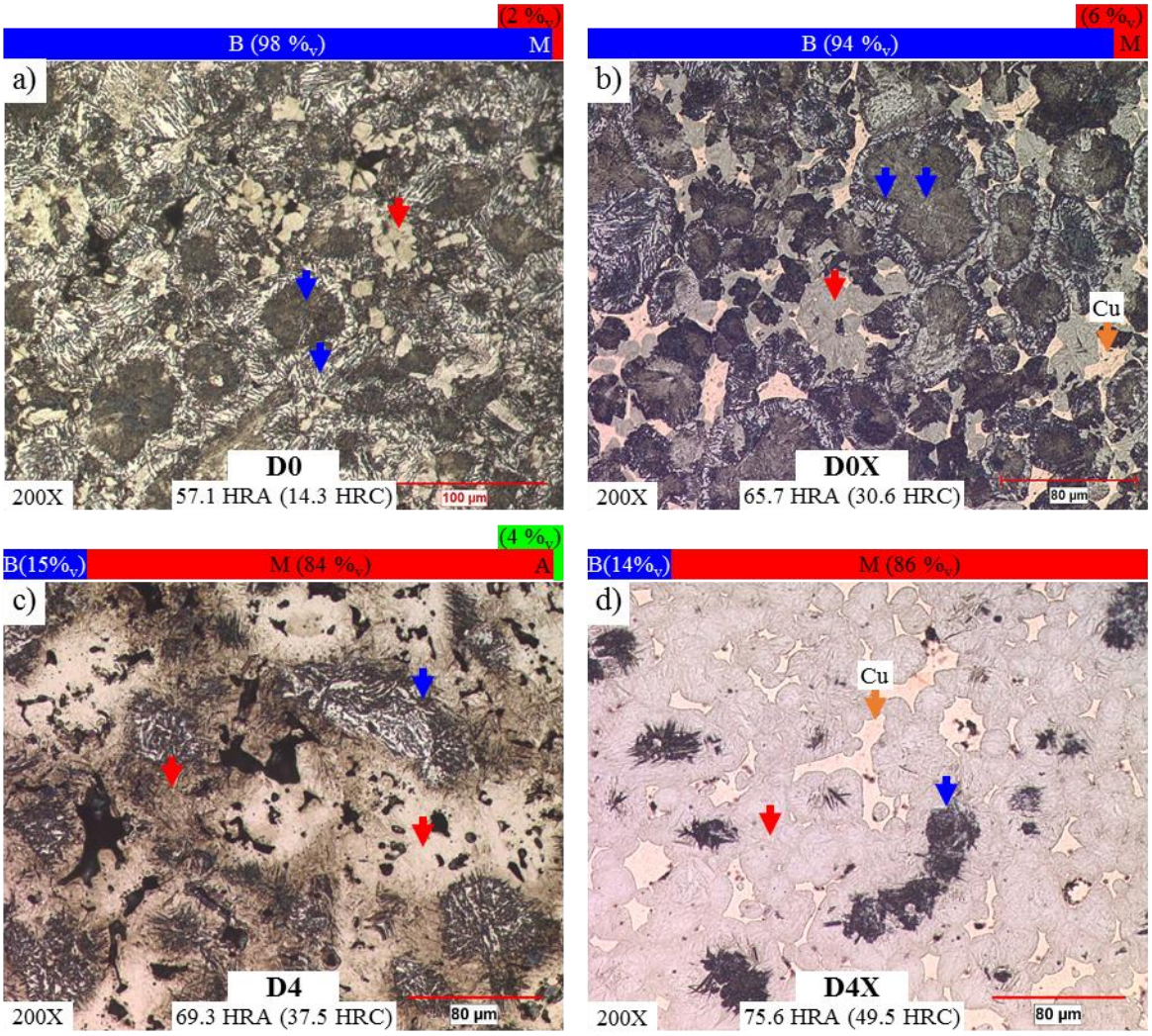


Figure 3.36: Micrographies optiques: (a) microstructure du mélange D0 (Atomet 4001 + 2 %$_m$ Cu (200RL) + 0.8 %$_m$ G (KS44) + 0.5 %$_m$ Kenolube). (b) microstructure du même mélange que pour (a) mais infiltré au Cu (D0X). (c) microstructure du mélange hybride D4 (Atomet 4001 + 2 %$_m$ Cu (200RL) + 0.25 %$_m$ G (KS44) + 0.5 %$_m$ Kenolube + 1 %$_m$ Fe_3P (G) + 0.02 %$_m$ Cab-O-Sil + 10%$_m$ MA2-E-HCL-Z). (d) microstructure du même mélange que dans (c) mais infiltré au Cu (D4X). Tous ces mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de B (bainite), M (martensite) et A (austénite rés.), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu.

Sur les micrographies présentées à la Figure 3.36, on peut observer le changement de la microstructure qu'engendre l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z et de 1 $\%_m$ de Fe_3P (G) ainsi que la diminution de la quantité de graphite à 0.25 $\%_m$ à un mélange d'Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.8 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube. Rappelons que la quantité de graphite a été diminuée pour garder le $\%_m$ C total à ≈ 0.6 et ainsi minimiser la quantité de l'austénite résiduelle. Dans le cas d'un frittage à 1160°C pendant 15 minutes et avec un taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C], on remarque un changement considérable de microstructure, ou on passe d'une microstructure bainitique avec seulement 2 $\%_v$ de martensite pour le mélange D0 à une microstructure formée de 84 $\%_v$ de martensite, 15 $\%_v$ de bainite et 1 $\%_v$ d'austénite pour le mélange D4. Par conséquent, la dureté passe respectivement de 57.1 HRA (14.3 HRC) à 69.3 HRA (37.5 HRC). Par ailleurs, les barres infiltrées au cuivre à 1160°C suivant le même profil thermique que celui des barres non infiltrées, présentent des duretés largement plus intéressantes. En effet, on passe d'une microstructure majoritairement bainitique avec environ 6 $\%_v$ de martensite pour le mélange D0-X à une microstructure formée de 86 $\%_v$ de martensite et de 14 $\%_v$ de bainite (sans prendre en considération le Cu) pour le mélange D4-X. Ainsi, la dureté augmente respectivement de 65.7 HRA (30.6 HRC) à 75.6 HRA (49.5 HRC).

On remarque sur la Figure 3.36 (d) que même avec l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 et une infiltration au cuivre (c.-à-d. diffusion élevée) les grosses particules d'Atomet 4001 (≥ 100 µm) contiennent toujours un peu de bainite au cœur, ce qui indique que les éléments d'alliage Mn et Cr n'ont pas suffisamment diffusés lors du frittage pour atteindre le cœur de ces grosses particules d'Atomet 4001 pour permettre la formation de la martensite (voir section 3.9, page122). Effectivement, pour un mélange D7X similaire à celui présenté sur la Figure 3.36 (d) (D4X) mais avec une poudre d'Atomet 4001 tamisée à - 80 µm, dans le cas où la barre est infiltrée au cuivre, on peut obtenir une microstructure qui contient presque 95 $\%_v$ de martensite (sans prendre en considération le Cu de l'infiltration) avec une dureté de 76.6 HRA (51.4 HRC).

3.8.3 Mélanges hybrides D6 et D6X : 6 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée au Mo (0.5 $\%_m$ Mo)

L'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 (≈ 15 $\%_m$ Mn, ≈ 15 $\%_m$ Cr et ≈ 4.2 $\%_m$ C) aux mélanges autotrempants a été déterminé de façon à avoir à peu près 1.5 $\%_m$ de chaque élément d'alliage Mn et Cr dans l'acier après frittage, et ce, en supposant que l'homogénéisation est parfaite. Cependant, pour des frittages à des températures conventionnelles (1100 à 1200 °C) et d'une durée raisonnable (≤ 30 min) l'homogénéisation n'est jamais atteinte. La majorité des poudres de base commerciales susceptibles d'être utilisées avec des alliages mères MA pour des applications d'autotrempabilité ont un d_{50} ≈ 110 µm. Donc, pour des frittages envisageables en industrie, les éléments d'alliage n'atteindront pas le cœur des grosses particules (> 100 µm) des poudres de base. Puisque la diffusion est limitée, il y aura des régions non alliées au cœur des grosses particules de la poudre de base et des régions excessivement alliées dans les particules MA2 initiales et les régions adjacentes. Les régions très alliées représentent une perte en éléments d'alliage, car seulement ≈ 1 $\%_m$ Cr, ≈ 1 $\%_m$ Mn, ≈ 0.5 $\%_m$ Mo et ≈ 0.5 $\%_m$ Cu suffisent pour avoir de la martensite avec un taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Ces valeurs ont été obtenues lors de l'étude de diffusion présentée à la section 3.9.1 (page 122). De plus, la haute teneur en éléments d'alliage favorise la formation l'austénite résiduelle dans ces régions excessivement alliées. Par conséquent, il a été supposé que l'utilisation de moins de MA2 serait envisageable pour avoir des pièces de microstructures et de duretés similaires. Afin de vérifier cette hypothèse, un mélange (D6) a été réalisé avec seulement 6 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z ajoutée à de l'Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil. Sur les Figure 3.37 (a) et (b) on peut voir que les microstructures et les duretés de ce mélange (6 $\%_m$ MA2) sont similaires à celles obtenues avec l'ajout de 10 $\%_m$ (voir les Figure 3.36 (c) et (d), page110).

Il est important de mentionner que le mélange D6 contenant 6 $\%_m$ de MA2 (Figure 3.37) ne contient que 0.5 $\%_m$ de Fe_3P et non pas 1 $\%_m$ comme celui avec 10 $\%_m$ de MA2 auquel on le compare (mélange D4 à la Figure 3.36). En comparant ce mélange (6 $\%_m$ de MA2) à un mélange similaire contenant 10 $\%_m$ MA2 et 0.5 $\%_m$ Fe_3P, pour des barres frittées à 1160°C suivant le même profil thermique, les duretés sont respectivement 68.7 HRA (36.3 HRC) et 68.5 HRA (36.1 HRC). Plus encore, lorsque les barres sont infiltrées au Cu à 1160°C, la dureté pour le mélange contenant

6 $\%_m$ de MA2 est de 75.3 HRA (49.0 HRC) comparativement à 74.1 HRA (46.7 HRC) pour le même mélange contenant 10 $\%_m$ de MA2.

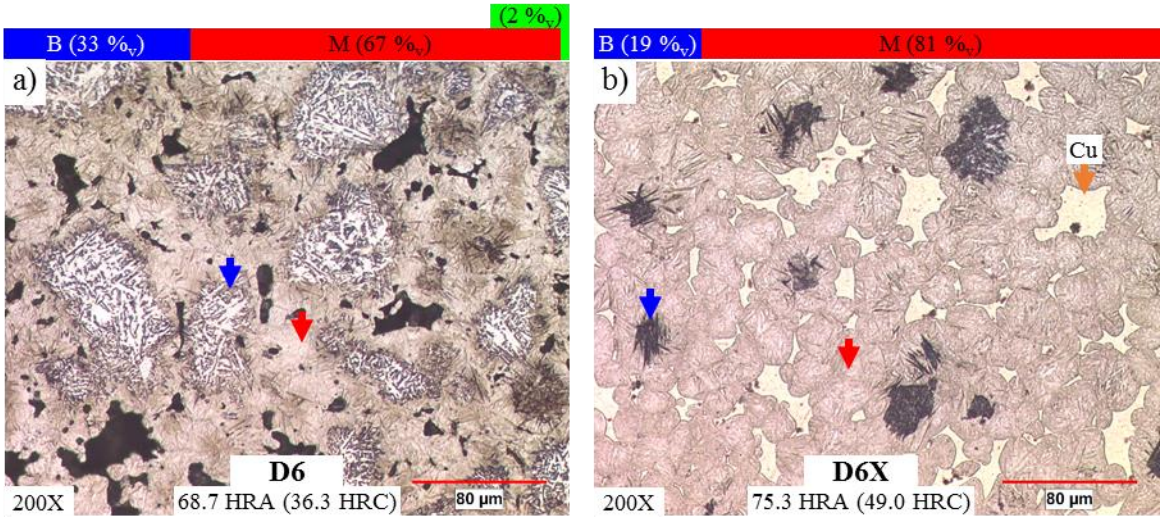


Figure 3.37: Micrographies optiques: (a) microstructure du mélange hybride D6 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil + 6 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z), attaqué avec du Vilella's et du Nital (2 %). (b) microstructure du même mélange que pour (a) mais infiltré au Cu (D6X), attaqué au Nital (2 %). Les deux mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de B (bainite), M (martensite) et A (austénite résiduelle), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu.

Ce mélange D6 (et D6X) contenant seulement 6 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z est très intéressant vu que les duretés sont pareilles, voir meilleure, que celles du même mélange D4 (et D4X) contenant 10 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z. De plus sa dureté pourrait être augmentée davantage en ajoutant plus de Fe_3P (1 $\%_m$). Par ailleurs, l'ajout de moins de MA2 signifie moins de particules fines susceptibles de dégrader l'écoulement et la compressibilité des mélanges. En effet, lorsque seulement 0.02 $\%_m$ de Cab-O-Sil® est ajoutée, l'écoulement du mélange D6 est de 30.1 s/50g alors que le même mélange contenant 10 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z ne s'écoule pas et nécessite l'ajout de 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® pour s'écouler à 29.4 s/50g. Aussi, après un pressage à 689 MPa (50 TSI) la densité en cru du mélange D6 est de 7.07 g/cm^3 comparativement à 7.00 g/cm^3 dans le cas de l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2-E-HCL-Z. Plus important encore, cela implique une diminution des coûts des pièces autotrempantes contenant de la MA2.

3.8.4 Mélanges hybrides D8, D9, D8X et D9X : mélanges hybrides contenant de la MA1 ou de la MA4 ajoutée à une poudre faiblement alliée au Mo (0.5 $\%_m$ Mo)

Une autre possibilité serait d'utiliser 10 $\%_m$ (ou plus) d'alliages mères moins alliés tels que la poudre MA1 (≈ 5 $\%_m$ Mn, ≈ 5 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) ou la MA4 (≈ 9 $\%_m$ Mn, ≈ 9 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C). Ceci permettrait aussi d'éviter que les régions où se trouvent les particules initiales de MA soient trop alliées après frittage, et ainsi réduire la possibilité d'avoir de l'austénite résiduelle localement. Cette option a été brièvement étudiée avec des mélanges d'Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.15 ou 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) contenant 15 $\%_m$ de MA1-E-Z (mélanges D8 et D8X) ou 10 $\%_m$ de MA4-E-Z (mélanges D9 et D9X). Il est important de préciser que les alliages mères MA1-E-Z (d_{10} = 4.5 µm, d_{50}= 14.6 µm, d_{90} = 30.2 µm) et MA4-E-Z (d_{10} = 4.9 µm, d_{50}= 14.5 µm, d_{90}= 29.5 µm) utilisés sont des poudres atomisées à l'eau et broyées au ZOZ par Ian Baïlon-Poujol durant ses travaux de maîtrise et contiennent respectivement 0.84 $\%_m$ et 0.96 $\%_m$ d'oxygène après broyage. Ceci dit, ce n'était pas nécessaire de générer des poudres d'alliages mères MA1 et MA4 nettoyées avec la solution HCL-HMT, car ce n'est que des essais préliminaires pour savoir si cette option est envisageable, ou pas.

Sur les Figure 3.38 (a) et (b), on peut constater que l'ajout de 15 $\%_m$ de MA1-E-Z (≈ 5 $\%_m$ Mn, ≈ 5 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) permet d'avoir des microstructures avec 70 à 80 $\%_v$ de martensite, et des duretés de 66.7 HRA (32.6 HRC) dans le cas de la barre non infiltrée et 74.3 HRA (47.0 HRC) dans le cas de l'infiltration au Cu. De plus, sur les Figure 3.38 (c) et (d), on constate qu'on a des résultats similaires avec un mélange contenant 10 $\%_m$ de MA4-E-Z (≈ 9 $\%_m$ Mn, ≈ 9 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) car ça permet aussi d'avoir des microstructures avec 70 à 80 $\%_v$ de martensite, et des duretés de 66.2 HRA (31.6 HRC) dans le cas de la barre non infiltrée et 74.4 HRA (47.2 HRC). Ceci indique que l'utilisation des alliages mères moins alliés est parfaitement envisageable et nous permettra d'avoir des résultats similaires à ceux obtenus avec l'alliage mère MA2.

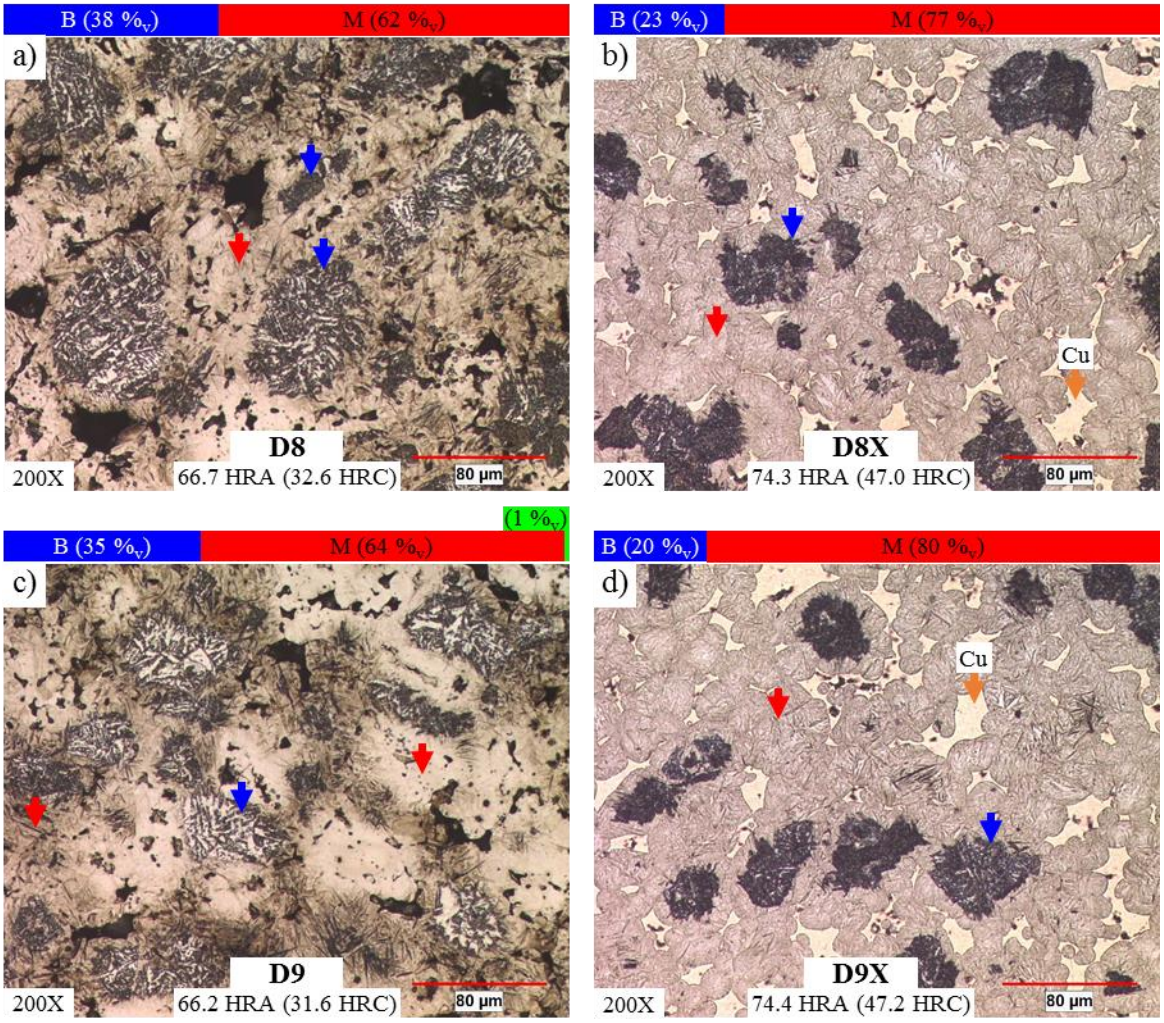


Figure 3.38: Micrographies optiques: (a) microstructure du mélange hybride D8 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.15 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil + 15 $\%_m$ MA1-E-Z). (b) microstructure du même mélange que pour (a) mais infiltré au Cu (D8X). (c) microstructure du mélange hybride D9 (Atomet 4001 + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil + 10 $\%_m$ MA4-E-Z). (d) microstructure du même mélange que pour (c) mais infiltré au Cu (D9X). Tous ces mélanges ont été frittés à 1160 °C pendant environ 15 minutes avec un même taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350°C]. Microstructures composées de B (bainite), M (martensite) et A (austénite résiduelle), et ce, sans prendre en considération les porosités et le Cu.

En conclusion, l'ajout de 6 $\%_m$ de MA2 à un mélange hybride d'Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo préallié) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.4 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil, représente le mélange (D6) le plus intéressant, car avec seulement 6 $\%_m$ de particules fines de MA2, les propriétés des mélanges (écoulement, compressibilité, etc.) sont moins affectées et les duretés apparentes après frittage sont plus élevées. Après frittage à 1160 °C pendant 15 minutes et avec un taux de refroidissement d'environ 20 ~ 25 °C/min, ce mélange a une dureté de 68.7 HRA (36.3 HRC) Plus encore, lorsque les barres sont infiltrées au Cu suivant le même profil thermique, la dureté est de 75.3 HRA (49.0 HRC). Par ailleurs, l'ajout de 10 $\%_m$ de MA4 ou 15 $\%_m$ de MA1 est aussi une bonne option. D'ailleurs, l'ajout de jusqu'à 15 $\%_m$ de particules fines d'alliages mères reste non préjudiciable du point de vue propriétés des mélanges (écoulement, compressibilité, résistance à cru, etc.). On peut imaginer que cela permettra d'avoir une meilleure distribution des alliages mères et éviter les régions qui restent fortement alliées après frittage (susceptibles de contenir de l'austénite). En ayant une plus grande quantité de particules moins alliées (moins que la MA2), on peut recouvrir une plus grande partie de la périphérie des particules de la poudre de base, et après frittage, les particules initiales d'alliages mères devraient contenir moins d'éléments d'alliage que dans le cas de l'utilisation de la MA2, vu qu'elles en contenaient déjà moins avant le frittage. De surcroît, les alliages mères moins alliés et ayant une teneur en carbone d'environ 4 $\%_m$, comme la MA1 (≈ 5 $\%_m$ Mn, ≈ 5 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) ou la MA4 (≈ 9 $\%_m$ Mn, ≈ 9 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C), contiennent moins d'oxydes, car le ratio : éléments d'alliage sur teneur en carbone de ces poudres, est plus faible comparativement à celui de la MA2. Effectivement, 4 $\%_m$ de carbone est plus efficace à protéger ≈ 5 $\%_m$ Mn, ≈ 5 $\%_m$ Cr (MA1), que ≈ 15 $\%_m$ Mn, ≈ 15 $\%_m$ Cr (MA2). Respectivement, ces poudres atomisées l'eau contiennent 0.21 et 1.05 $\%_m$ d'oxygène (voir la section 3.1.1, page 59).

3.8.5 Homogénéité de la microstructure

La microstructure des mélanges autotrempants contenant des alliages mères MA est principalement composée de régions martensitiques et de régions bainitiques et/ou perlitiques au centre des particules de la poudre de base. Malgré le fait que ce type de microstructure soit composée de plusieurs phases différentes (martensite, bainite etc.), la distribution de ces phases est globalement homogène à travers toute la pièce. Cependant, il est important de mentionner que cette

homogénéité microstructurale est perturbée lors de l'utilisation des alliages mères de forme sphérique ce qui peut créer une différence de propriétés mécaniques à travers la pièce et engendrer des contraintes résiduelles et des distorsions géométriques. En effet, comme le montre la Figure 3.39, le mélange contenant de la MA2 fine et sphérique (partie -20 µm de la poudre MA2-G / non broyée) présente une hétérogénéité microstructurale significative. Ceci pourrait être expliqué par la ségrégation, relativement facile, des particules de MA2-G (-20µm) très rondes lors de la manutention. En revanche, avec des particules MA2 irrégulières ou angulaires, la distribution des phases est très homogène. Ce qui a été confirmé lors de l'analyse d'images des microstructures des mélanges autotrempants, car la variation du pourcentage des phases de champs d'analyse à un autre est minime (< 5 $\%_v$). Ainsi, dans la plupart des cas, seulement 3 à 4 champs ont été nécessaires pour atteindre des pourcentages statistiquement fiables (voir section 2.8.2, page 53).

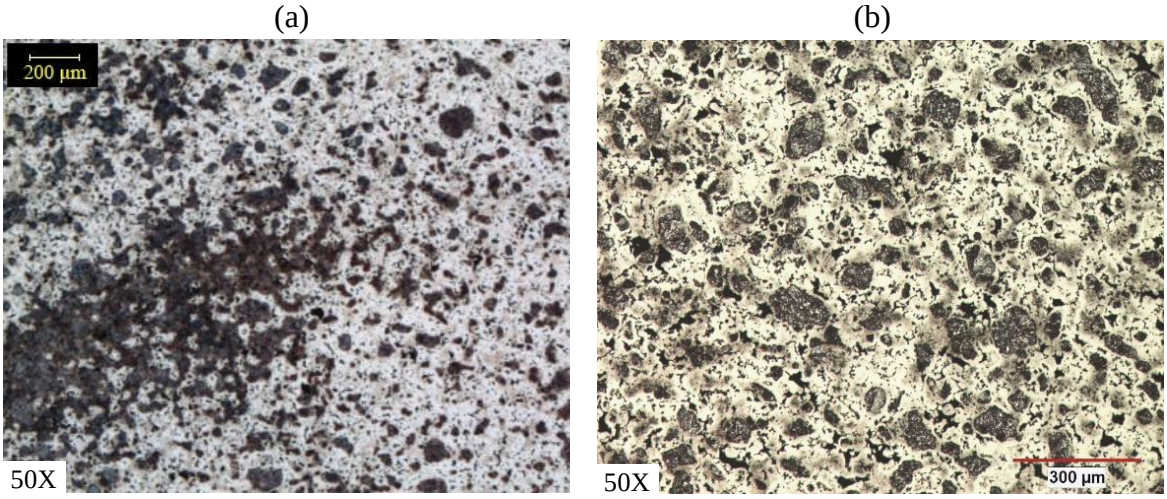


Figure 3.39: Micrographies optiques. (a) microstructure très hétérogène d'un mélange contenant de la MA2 fine et sphérique : probablement due à la ségrégation des particules sphériques de MA2; (b) microstructure homogène d'un mélange contenant de la MA2 fine et de forme irrégulière

Finalement, la ségrégation causant l'hétérogénéité de la microstructure lors de l'utilisation des particules fines et sphériques pourrait être contournée en utilisant un liant polymérique permettant la fixation des particules fine et rondes de MA2 sur la surface des particules de la poudre de base et ainsi éviter leur ségrégation. Toutefois, dans notre cas, ceci n'est pas vraiment nécessaire vu qu'il n y'a pas de ségrégation significative lors de l'utilisation des particules MA2 broyées de forme irrégulière et/ou angulaire.

3.8.6 Formation de carbures de chrome dans les particules MA2

La MA2 est ajoutée aux mélanges afin augmenter leur autotrempabilité en apportant des éléments d'alliage très trempants tels que le manganèse et le chrome. Ainsi, la réussite de cette méthode repose sur la bonne diffusion de ces éléments d'alliage à partir des particules de MA2 vers la poudre de base. Donc, dans ce cas-ci, la formation de carbures de chrome dans les particules de MA2 n'est pas souhaitable puisque le Cr forme des carbures au lieu de diffuser et allier les régions voisines pour augmenter leur autotrempabilité. La formation des carbures de Cr (taille des carbures : 1 ~ 2 µm) dans les particules initiales de MA2 broyée a été observée exceptionnellement lorsque les particules MA2 ne sont pas propres et contiennent beaucoup d'oxydes en surface. Ainsi, le transport des atomes de Cr et de Mn lors du frittage est perturbé par la présence de la barrière d'oxydes qui entoure les particules MA2, le Cr reste en plus grande proportion dans la MA2 et forme forcément des carbures. Cependant, même avec des particules de MA2 très propres, sans oxydes en surface, il peut y avoir des carbures de Cr dans les grosses particules de MA2. Effectivement, les carbures de Cr ont été principalement observés dans les grosses particules de MA2 (> 20 µm), car les atomes de Cr qui se trouvent au cœur de ces particules a plus de distance à parcourir avant de sortir de la MA2, donc moins de chance d'atteindre la poudre de base et ainsi au cœur des grosses particules il reste toujours assez de Cr pour former des carbures (la fraction volumique des carbures par rapport aux particules MA2 initiales est de 5 ~ 20 $\%_v$). D'ailleurs c'est pour cela que les fines particules d'alliages mères sont préférées aux grosses. Finalement, la quantité totale de carbone dans les mélanges autotrempants n'a pas d'influence significative sur la formation des carbures de Cr. Parce que, la quantité de carbone nécessaire à la formation des carbures $M_{23}C_6$ est minime (0.4 $\%_m$ suffit amplement) et peut être assurée juste par l'apport de carbone que procure l'ajout de la MA2 (10 $\%_m$ MA2 qui contient 4.2 $\%_m$ de C).

Il est important de mentionner que les carbures de Cr n'ont pas été observés dans les barres infiltrées au cuivre, et ce, même dans les grosses particules de MA2 ayant des oxydes en surface. Ceci est dû au fait que la diffusion du Cr est plus importante lors de la présence de la phase liquide (cuivre de l'infiltration) et ainsi on a moins de régions frottement alliées au Cr susceptibles de contenir des carbures. D'après les analyses EDS effectuées lors de l'étude de la diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr (voir la section 3.9.1, page 122), il n y'a pas formation de carbures dans des régions contenant jusqu'à 2.8 $\%_m$ Cr, 2.6 $\%_m$ Mn et 0.6 $\%_m$ C. Ceci dit, la chimie de cette

région ne représente pas la composition chimique seuil évitant la formation de carbures, qui peut être bien supérieure.

3.8.7 Effet de l'ajout du cuivre et du Fe_3P et de l'infiltration au cuivre sur la microstructure et la dureté des mélanges autotrempants

Le cuivre élémentaire (200RL) a été ajouté à presque tous les mélanges autotrempants contenant des alliages mères, mais il s'avère que le 2 $\%_m$ de cuivre n'a pas d'effet significatif sur la microstructure et la dureté des mélanges. En effet, pour un même mélange la dureté augmente de 36.1 à 36.2 HRC avec l'ajout de 2 $\%_m$ de Cu (200RL). Initialement, le Cu a été ajouté afin de favoriser l'apparition d'une phase liquide lors le frittage permettant l'amélioration de la qualité des liens métallurgiques (cous) et l'arrondissement des porosités. Par ailleurs, le Cu liquide formé permet d'augmenter localement la diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr (voir la section 3.9, page 122). De surcroit, le cuivre a aussi avoir un effet sur l'autotrempabilité des mélanges vu que son facteur de trempabilité est comparable à celui du nickel (lorsque ≤ 0.5 $\%_m$) [5, 20], voir la section 3.10.43.10.4, page 144.

Les pièces infiltrées au cuivre ont une dureté largement supérieure à celle des barres sans infiltration. Dans le cas d'une infiltration au Cu, on constate une augmentation de dureté apparente d'environ 13 HRC pour tous les mélanges confondus. Cette augmentation est la conséquence directe de l'augmentation de la fraction volumique de la martensite d'environ 10 $\%_v$ pour la plus part des mélanges. De plus, la dureté de la martensite des barres infiltrées au cuivre est plus élevée que celle des barres sans infiltration (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$) comparativement à $\geq$ 67 HRC (907 $HV_{0.01}$)). Dans ce cas-ci, l'augmentation de la quantité de martensite et l'augmentation de dureté sont associées à l'amélioration de la diffusion des éléments d'alliage (voir la section 3.9.2, page 128), l'augmentation de la densité après frittage, l'augmentation de la conductivité thermique et l'amélioration de l'autotrempabilité (voir la section 3.10, page 134).

Le Fe_3P a aussi été ajouté aux mélanges autotrempants contenant des alliages mères car il a un effet significatif sur la dureté apparente. Ainsi, 0.5 ou 1 $\%_m$ de Fe_3P ont été ajoutés aux mélanges, ce qui permet d'avoir une quantité totale de phosphore (P) de respectivement 0.08 ou 0.16 $\%_m$ dans les mélanges. Pour un mélange hybride d'Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo préallié) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil, l'ajout de 1 $\%_m$ de Fe_3P augmente la dureté apparente de 33.4 à 37.5 HRC pour une pièce frittée à 1160 °C pendant 15 minutes et de 44.7 à 49.5 HRC pour une pièce infiltrée au cuivre lors du même frittage. Mis à part les vertus que procure la phase liquide transitoire formée par le Fe_3P lors du frittage (voir la section 1.1.4.1, page 17), telles que l'amélioration locale de la diffusion et de la qualité des liens métallurgiques, le P en solution solide permet d'augmenter la dureté des phases en présence [11]. Finalement, il est important de mentionner que le P semble être bien distribué et qu'aucun réseau riche en P n'a été observé.

3.8.8 Résultats additionnels : ajout de la MA2 à des mélanges d'autres poudres fortement alliées

Les alliages mères MA ont été conçus pour introduire les éléments d'alliage Mn et Cr dans les mélanges contenant des poudres d'acier peu ou non alliées. Lors du frittage, ces éléments d'alliage diffusent dans la matrice d'acier et ainsi améliorent son autotrempabilité. Cependant, les alliages mères MA pourraient être utilisés pour d'autres applications que l'autotrempabilité. Pour cela, quelques mélanges ont été réalisés afin d'investiguer l'effet de l'ajout des alliages mères sur la microstructure de mélanges contenant des poudres fortement alliées telles que l'acier rapide M2, les particules dures HB 400 ou l'acier inoxydable martensitique 410L (pour la chimie, voir le Tableau 2.1, page 40). Dans cette section on abordera brièvement ces mélanges afin de donner une idée des microstructures obtenues. Il est important de savoir que ces mélanges ne contiennent pas de graphite ajouté, car il a été supposé que le carbone (0.4 $\%_m$) apporté par l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2-E-A serait suffisant.

Premièrement, en ajoutant 10 $\%_m$ de MA2 à un acier inoxydable martensitique 410L on aura une transformation de la microstructure de 100 $\%_v$ martensitique à une combinaison de 40 $\%_v$ de martensite et environ 60 $\%_v$ d'austénite. Ce qui entraîne une diminution de dureté de 65

HRA (29 HRC) à 60 HRA (19 HRC). On notera que ces mélanges ne contiennent pas de graphite ajouté. Ce qui explique la faible dureté de l'acier inoxydable martensitique 410L (29 HRC). Cependant, l'ajout de la MA2 procure au mélange une teneur totale en carbone d'environ 0.4 $\%_m$. Aussi, en plus du Cr qui est distribué d'une façon homogène à travers la pièce, les régions proches des particules MA2 initiales contiennent du Mn ce qui favorise la formation de l'austénite. De surcroît, ce mélange contient beaucoup d'oxydes après frittage (3 $\%_m$ Mn-Si-O), ce qui peut être expliqué par l'absence de graphite ajouté qui est nécessaire à une réduction efficace lors du frittage conventionnel (voir la section 3.6.1, page 99). De plus, la poudre 410L contient 0.8 $\%_m$ de Si qui représente un élément susceptible à l'oxydation et qui forme des oxydes difficilement réductibles SiO_2 ou encore $MnSiO_3$ en présence du Mn.

Deuxièmement, 10 $\%_m$ de MA2 a été ajoutée à de la M2, qui est un acier rapide très utilisé en MP. La MA2 a été ajoutée pour que le chrome forme des carbures dans les particules initiales de MA2, et que le manganèse diffuse dans la matrice de la M2 afin d'améliorer l'autotrempabilité de cette matrice, généralement ferritique. Cependant, après un frittage à 1160°C pendant 15 minutes, cela n'a pas vraiment fonctionné et l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2-E-A fait diminuer la dureté apparente de 68 HRA (35 HRC) à 55 HRA (7 HRC). Malgré que les carbures de chrome ont été observés dans les particules initiales de MA2, des régions dépourvues de carbures ont été observées entre les particules de MA2 et M2. Ces régions, probablement austénitiques, sont alliées au Mo, Cr, W et Mn et représentent environ 15 $\%_v$ de l'acier. Ce mélange aussi contient beaucoup d'oxydes (1 $\%_m$ Mn-Si-O) en absence de graphite ajouté.

Finalement, avec le mélange contenant 10 $\%_m$ de MA2-E-A + 40 $\%_m$ HB400 (particules dures) + 50 $\%_m$ NC100.24 (poudre de fer spongieuse), on a essayé d'avoir une matrice en acier autotrempant (initialement les particules NC100.24) en plus des particules dures de la HB400. Cela a partiellement fonctionné, car on a réussi à avoir de la martensite ($\approx$ 30 $\%_v$) dans les régions initialement ferritiques et la dureté apparente a augmentée de 34 HRA (n/a HRC) à 50 HRA (n/a HRC). Mais, comme pour tous les mélanges précédents, ce mélange contient beaucoup d'oxydes (2 $\%_m$ Mn-Si-O) en absence du graphite et en présence de $\approx$ 2.6 $\%_m$ de Si dans la poudre HB400.

En conclusion, à première vue, ces mélanges ne sont pas très intéressants puisque la dureté apparente diminue avec l'ajout de la MA2, mais ils pourraient être optimisés et révisés afin d'améliorer les résultats obtenus. En commençant par ajouter du graphite (0.1 à 0.5 $\%_m$) afin

d'avoir une réduction efficace lors du frittage. En fait, le principal atout de l'ajout de la MA2 dans ce cas-ci n'est pas d'avoir des duretés supérieures, mais plutôt des pièces avec des duretés similaires ou microstructures d'intérêt mais à plus faible coût, car si jamais on pouvait avoir un mélange contenant 20 $\%_m$ de MA2 + M2 ayant les mêmes propriétés que celles d'un mélange avec 100 $\%_m$ M2, le coût des pièces sera significativement réduit puisque la M2 est une poudre relativement coûteuse qui contient beaucoup d'éléments d'alliage (≈ 6.12 $US/kg pour la M2 comparativement à ≈ 0.90 $US/kg pour la MA2 en août 2014).

3.9 Diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr des particules MA2 vers la poudre de base

La diffusion des éléments d'alliage des particules de MA2 vers les particules d'acier non ou peu allié a été estimée en effectuant des cartographies élémentaires ainsi que des profils chimiques. La diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr après frittage conventionnel diffère de celle après une infiltration au cuivre, ces deux cas seront traités séparément dans les sections suivantes.

3.9.1 Diffusion des éléments d'alliage dans le cas d'un frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes

Dans le cas du frittage conventionnel du mélange D4 (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo)+ 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil), la diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr à partir des particules de MA2 n'est pas complète comme on peut le voir à la Figure 3.40. Sur la cartographie élémentaire présentée à la même figure on remarquera que les éléments d'alliage Mn, Cr ainsi que Cu se trouvent principalement en périphérie des particules d'acier faiblement allié (4001 : 0.5$\%_m$ Mo). Aussi, du point de vue microstructural, les régions au cœur des particules de la poudre de base qui n'ont pas été atteintes par les éléments d'alliage (Mn, Cr) sont bainitiques contrairement aux régions qui se trouvent en périphérie qui sont martensitiques.

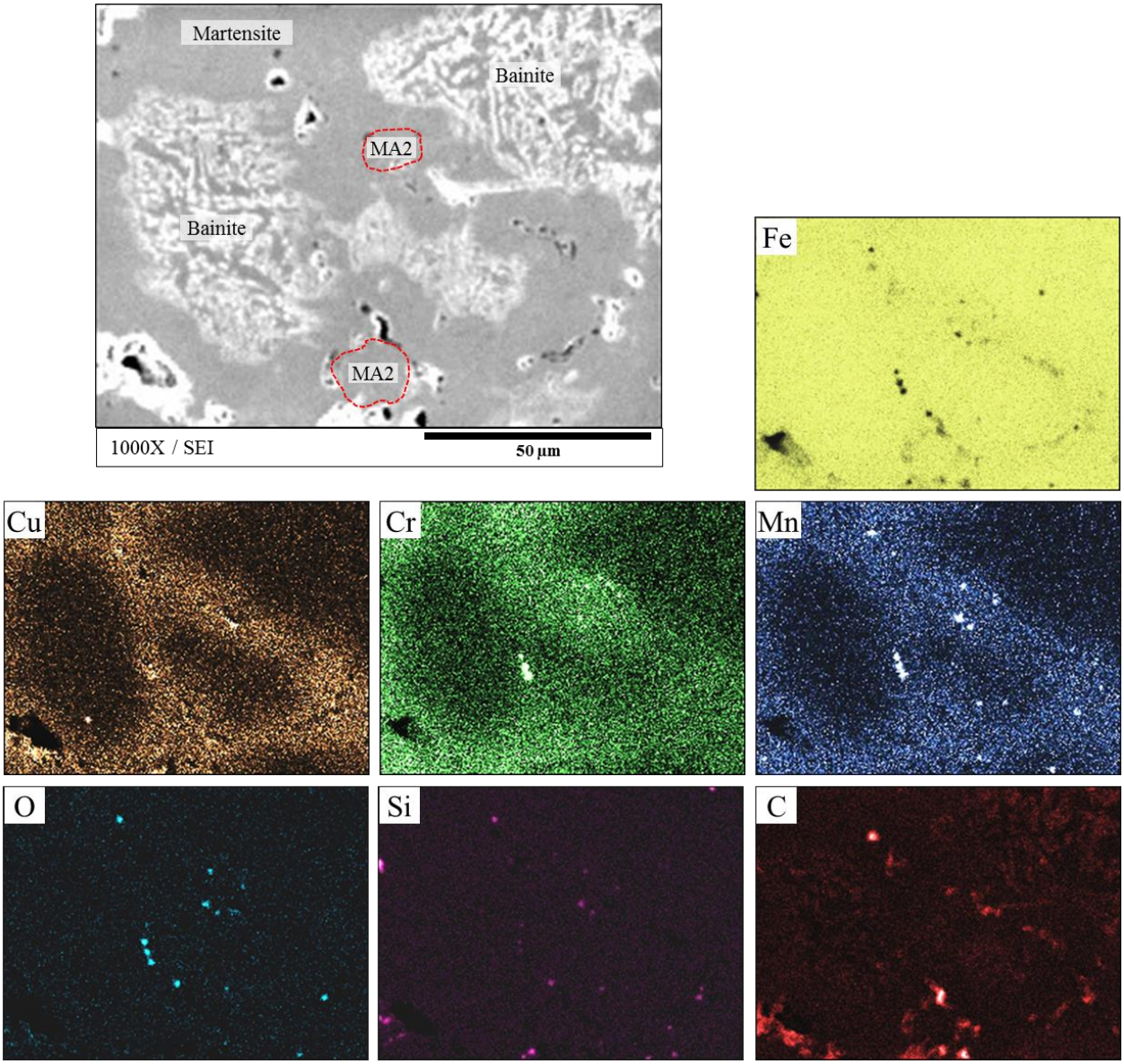


Figure 3.40: Cartographie élémentaire illustrant la diffusion atomique après un frittage conventionnel à 1160 °C pendant 15 minutes du mélange D4 (Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). La diffusion des éléments d'alliage à l'intérieur des particules de poudre 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) est incomplète. La tension d'accélération est de 15 kV et les raies utilisées pour la cartographie sont : Cu Lα, Cr Kα, Mn Kα, O Kα, Fe Kα et C Kα.

Afin d'estimer rigoureusement la distance de diffusion des éléments d'alliage à partir des particules d'alliage mère MA2 plusieurs profils chimiques ont été réalisés. Les deux profils chimiques (avant et après frittage) présentés sur la micrographie de la Figure 3.41 illustrent le transport des éléments d'alliage après frittage. Le profil chimique réalisé sur un comprimé cru (avant frittage) montre la différence chimique significative entre la MA2 (≈ 15 $\%_m$ Mn, ≈15 $\%_m$ Cr et ≈ 4.2 $\%_m$ C) et la poudre de base (≈ 0.5 $\%_m$ Mo, ≈ 0 $\%_m$ C). Après frittage, on remarque que la différence entre les deux régions est moins prononcée et que les éléments d'alliage Mn et Cr se sont déplacés de la MA2 vers la poudre de base sur une distance allant de 20 à 27 µm. La distance de diffusion mesurée expérimentalement (20 ~ 27 µm) représente la distance entre l'interface MA2/poudre de base et la région limite ou on ne détecte presque plus de Mn et/ou de Cr. Cette distance est plus élevée que celles calculés en utilisant les coefficients de diffusion pour les mêmes conditions de frittage, soit 7.4 µm pour le Mn [82] et 8.3 µm pour le Cr [83] (voir la section 1.5, page 35). Dans notre cas, un coefficient effectif de diffusion regroupant tous les mécanismes de diffusion présents (voir section 1.5 à la page 35) pourrait être calculé à partir des résultats obtenus (distance de diffusion, durée et température du frittage). De surcroît, on remarque que le molybdène qui se trouvait dans la poudre de base (Atomet 4001 : 0.5 $\%_m$) a diffusé vers les particules MA2, et comme les particules MA2 sont fines (≤ 20 µm), une homogénéisation du Mo est observée.

Cependant, le profil chimique réalisé à partir d'analyses EDS sur 255 points successifs en mode automatique "*Line Scan*" (voir Figure 3.41), ne permet pas d'avoir une idée précise de la composition chimique, car on ne peut pas traiter les spectres rayons X séparément et c'est fait automatiquement par le logiciel. Par conséquent, des analyses EDS ponctuelles (13 points) ont été obtenues tout au long de la ligne sur laquelle le profil chimique précédent a été réalisé. En traitant chaque spectre séparément et en utilisant le rapport des intensités nettes $I_{Cr\ K\alpha\ analysé}/ I_{Cr\ K\alpha\ standard\ (Cr\ pur)}$ et $I_{Mn\ K\alpha\ analysé} / I_{Mn\ K\alpha\ standard\ (Mn\ pur)}$ ainsi que leur correction ZAF[4] correspondante, on a pu avoir une estimation de la composition chimique à chaque point. Par ailleurs, la quantité de cuivre a été estimée (semi-quantification) en faisant un ratio d'intensité $I_{Cu\ K\alpha}/ I_{total}$. Le volume d'interaction à 15 kV pour des chimies similaires à celles mesurées dans les mélanges après frittage

[4] Correction reliée au numéro atomique (Z), l'absorption atomique (A) et à la fluorescence (F)

(0 ~ 3 $\%_m$ de Mn et de Cr en plus de 0.6 $\%_m$ C, 0.5 $\%_m$ Mo et ≈ 2 $\%_m$ Cu) vari très peu et le R_{KO} est d'environ 1 µm.

La Figure 3.42 (b) illustre la composition chimique locale des régions présentées sur la Figure 3.42 (a) sous forme d'étoiles. On remarque que la composition chimique de la particule initiale de MA2 a diminuée de ≈ 15 $\%_m$ Mn et ≈15 $\%_m$ Cr à ≈ 2.5 $\%_m$ Mn, ≈ 2.7 $\%_m$ Cr, ceci est la conséquence directe du transport des atomes de Mn et Cr de la particule MA2 vers les particules de la poudre de base voisines (Atomet 4001).

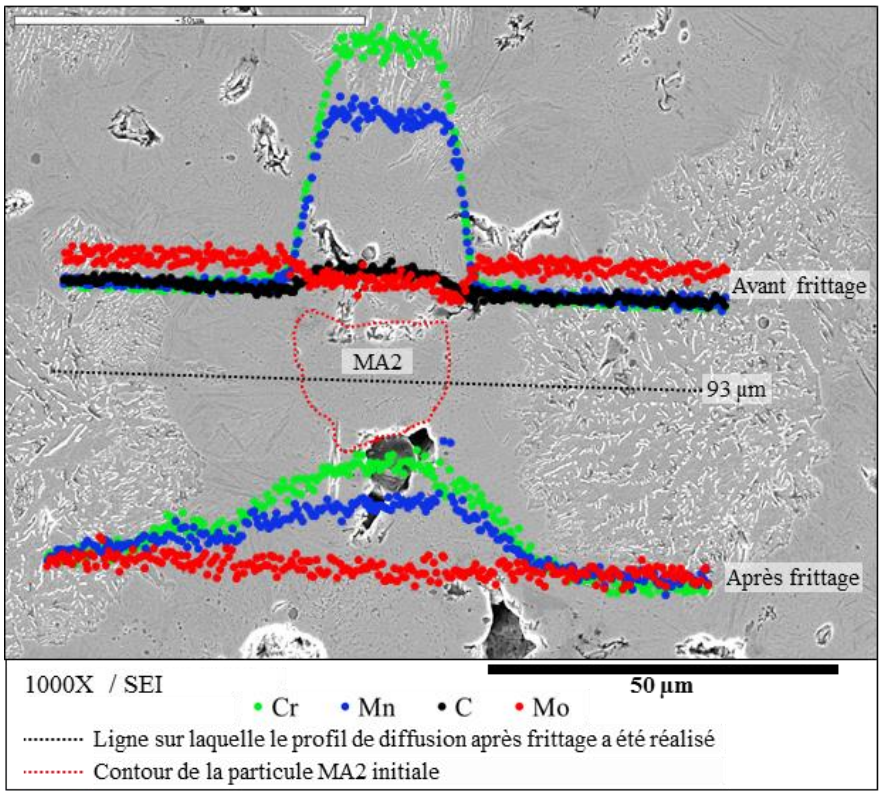


Figure 3.41: Profil chimique avant et après frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes du mélange D4 (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). Le profil chimique avant frittage a été obtenu sur un échantillon cru dans une région similaire à celle où le profil après frittage a été réalisé. Tandis que le profil après frittage a été obtenu suivant la ligne en pointillé noir (93 µm). Les deux profils illustrent la diffusion des éléments d'alliage à partir de la MA2 vers les particules de fer (At. 4001). Les profils chimiques ont été réalisés par EDS sur 255 points successifs en utilisant les raies : Cr Kα, Mn Kα, Mo Kα et C Kα (E_0 = 15 kV).

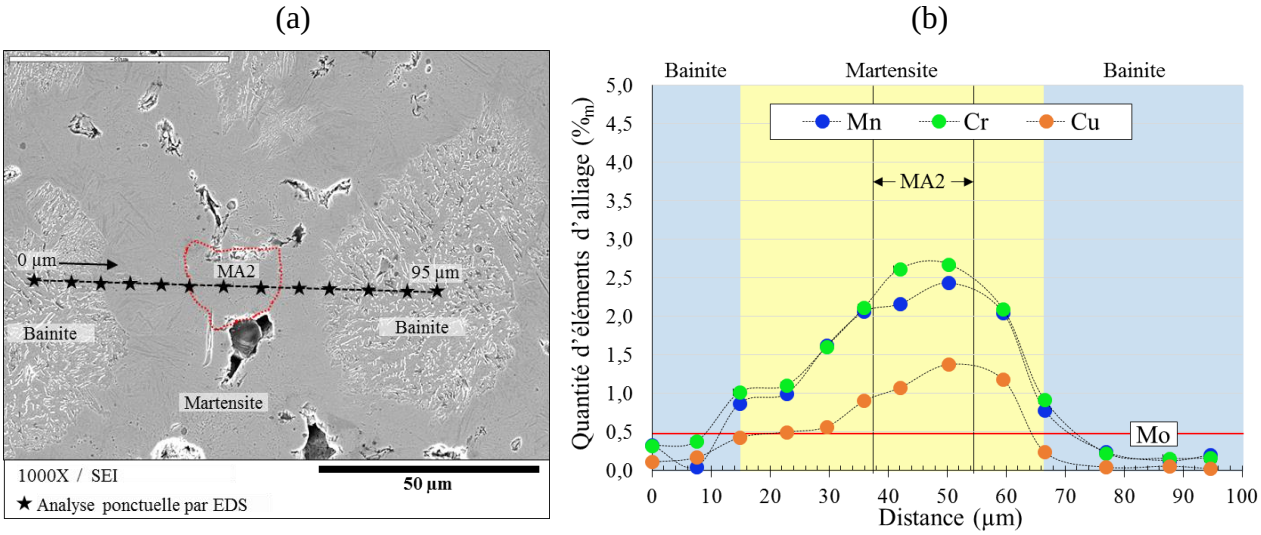


Figure 3.42: a) Micrographie électronique en électrons secondaires du mélange D4 (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) après frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes. b) profil chimique réalisé par succession de 13 analyses ponctuelles dont les spectres ont été traités séparément (extraction du bruit de fond) et puis la composition chimique à chaque point a été estimée en utilisant des standards Mn et Cr et la correction ZAF. Les valeurs de la quantité de cuivre présentées sont une estimation obtenue par le ratio d'intensité décrit dans le texte et la ligne représentant ≈ 0.5 $\%_m$ Mo contenu dans le mélange est fictive. Sur le graphique la délimitation des différentes phases (bainite et martensite) est aussi indiquée. Les courbes en pointillé représentent des courbes de lissage et le diamètre des ronds représentant les coordonnés des spectres ponctuels est égale à de 2 fois le R_{KO} (E_0 = 15 kV).

De plus, la Figure 3.42 (b) permet d'avoir une idée de la composition chimique nécessaire pour obtenir de la martensite. En effet, la quantité d'éléments d'alliage minimale est de ≈ 0.5 $\%_m$ Mo, ≈ 1 $\%_m$ Mn, ≈ 1 $\%_m$ Cr et ≈ 0.5 $\%_m$ Cu pour obtenir de la martensite après un taux refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350 °C]. Rappelons que le Mo se trouvait déjà dans la poudre de base (Atomet 4001 : 0.5 $\%_m$ Mo), que le Mn et Cr proviennent de la diffusion des éléments d'alliage à partir de la MA2, et que le Cu provient de la diffusion des 2 $\%_m$ de cuivre élémentaire ajouté au mélange.

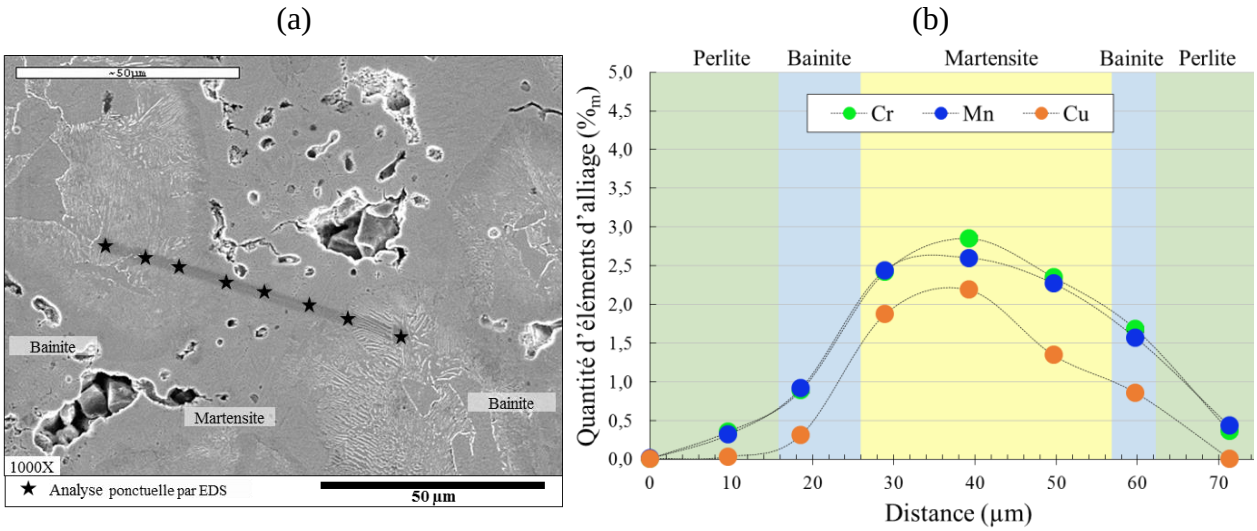


Figure 3.43: a) Micrographie électronique en électrons secondaires du mélange D1 (Atomet 29 (non allié) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) après frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes. b) profil chimique réalisé par succession de 8 analyses ponctuelles dont les spectres ont été traités séparément (extraction du bruit de fond) et puis la composition chimique à chaque point a été estimée en utilisant des standards Mn et Cr et la correction ZAF. Pour le cuivre les valeurs présentées sont une estimation obtenue par le ratio d'intensité décrit dans le texte. Sur le graphique la délimitation des différentes phases (perlite, bainite et martensite) est aussi indiquée. Les courbes en pointillé représentent des courbes de lissage et le diamètre des ronds représentant les coordonnés des spectres ponctuels est égale à de 2 fois le R_{KO} (E_0 = 15 kV).

La Figure 3.43 (b) présente la composition chimique des régions représentées par des étoiles sur la micrographie du mélange ayant une poudre de base non alliée présentée à la Figure 3.43 (a).La quantité des éléments d'alliage Mn et Cr nécessaire pour obtenir de la martensite dépend de la poudre de base utilisée, car dans le cas où la poudre de base est non alliée (p. ex. Atomet 29), la quantité nécessaire des éléments d'alliage pour la formation de la martensite après un taux refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350 °C] est de ≈ 2 $\%_m$ Mn, ≈ 2 $\%_m$ Cr ainsi que ≈ 1 $\%_m$ Cu. Ce qui représente le double de la quantité nécessaire à la formation de martensite dans le cas de la présence de 0.5 $\%_m$ Mo. De plus, les régions ayant une chimie similaire à celle de la

martensite en cas de présence de 0.5 $\%_m$ Mo (c.-à-d. ≈ 1 $\%_m$ Mn, ≈ 1 $\%_m$ Cr et ≈ 0.5 $\%_m$ Cu) sont bainitiques en l'absence de Mo.

Il est important de noter que lors du frittage conventionnel d'un mélange contenant du cuivre élémentaire (≈ 2 $\%_m$) et/ou des particules de Fe_3P (≈ 1 $\%_m$), il y a formation d'une phase liquide transitoire qui permet tout de même d'améliorer la diffusion des éléments d'alliage. Donc ces résultats ne représentent pas un frittage en phase liquide où la diffusion atomique serait probablement moins bonne. Aussi, dans ce cas-ci, la phase liquide est transitoire et ne représente au moins 3 $\%_v$, ce qui n'est pas comparable à une infiltration au Cu où le cuivre représente environ 13 $\%_v$ avec une présence permanente pendant le frittage. De plus, le cuivre et le phosphore diffusent dans les particules de métal et peuvent aussi être considérés comme éléments d'alliage.

En conclusion, dans le cas d'un frittage à 1160 °C pendant 15 minutes et en présence d'une phase liquide transitoire (2 $\%_m$ de Cu et 1$\%_m$ de Fe_3P) la diffusion des éléments d'alliage Mn, Cr et Cu n'est pas complète et des distances diffusion de ≈ 27 µm sont atteintes. De plus, l'utilisation d'une poudre faiblement alliée au Mo comme l'Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) est très avantageuse, car elle permet d'avoir de la martensite dans les régions ayant ≈ 1 $\%_m$ Mn, ≈ 1 $\%_m$ Cr et ≈ 0.5 $\%_m$ Cu, alors qu'en l'absence de Mo (utilisation de poudre non alliée) une chimie de ≈ 2 $\%_m$ Mn, ≈ 2 $\%_m$ Cr et ≈ 1 $\%_m$ Cu est nécessaire pour avoir de la martensite et de ≈ 0.75 $\%_m$ Mn, ≈ 0.75 $\%_m$ Cr et ≈ 0.25 $\%_m$ Cu pour avoir de la bainite (voir le tableau récapitulatif Tableau 3.7, page 133).

3.9.2 Diffusion des éléments d'alliage dans le cas d'une infiltration au cuivre à 1160°C et frittage pendant 15 minutes

Dans le cas de l'infiltration au cuivre, la diffusion des éléments d'alliage semble être presque complète, comme on peut le constater sur la cartographie élémentaire présentée à la Figure 3.44, le Mn et Cr sont distribués d'une façon assez homogène à travers l'échantillon comparativement à ce qui a été observé dans le cas du frittage conventionnel (voir la Figure 3.40). Cependant, il reste de petites régions bainitiques au cœur des grosses particules (≥ 100 µm) qui contiennent moins d'éléments d'alliage. De plus, on remarque des régions oxydées qui contiennent exclusivement du Mn, Cr, Si et O. Le cuivre de l'infiltration diffuse aussi dans les particules du mélange (c.-à-d. Atomet 4001) comme on peut le constater sur la Figure 3.44.

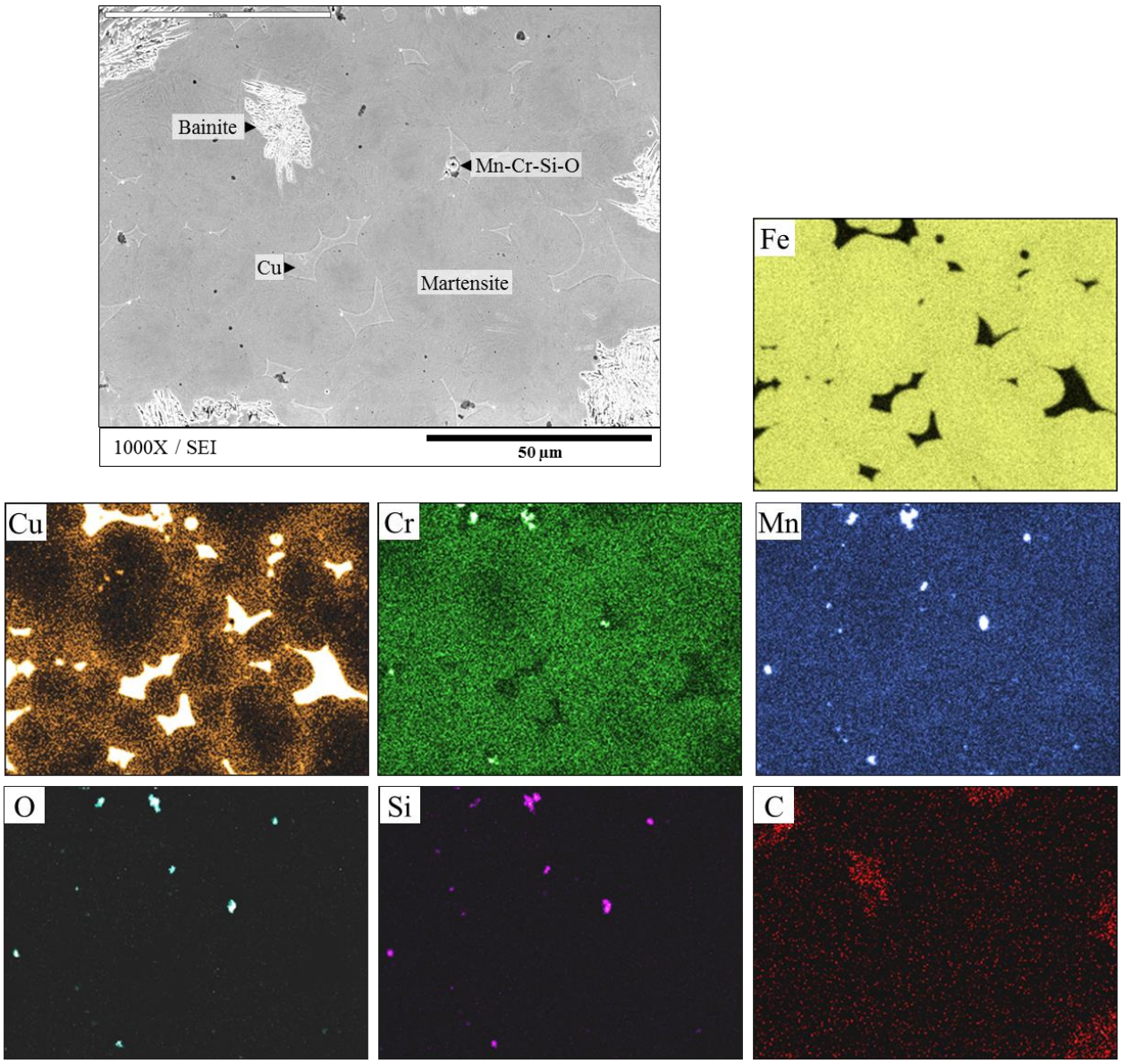


Figure 3.44: Cartographie élémentaire illustrant la diffusion atomique après l'infiltration au cuivre à 1160°C pendant un frittage de 15 minutes du mélange D4X (Atomet 4001 + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). La diffusion des éléments d'alliage à l'intérieur des particules de poudre 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) est presque complète (homogénéité presque atteinte). La tension d'accélération est de 15 kV et les raies utilisées pour la cartographie sont : Cu Lα, Cr Kα, Mn Kα, O Kα, Fe Kα et C Kα.

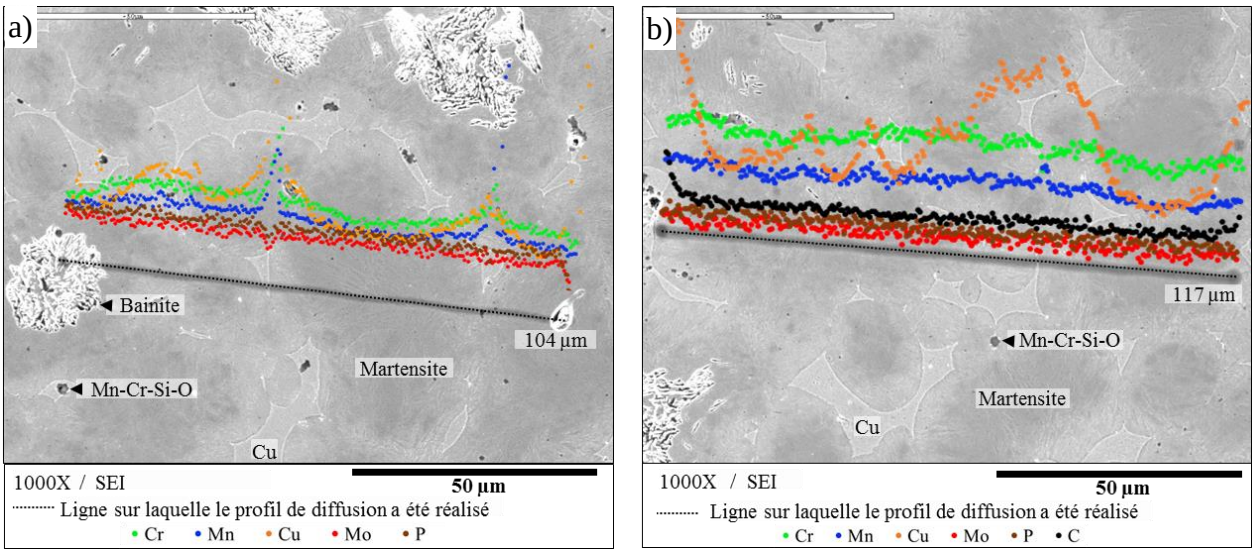


Figure 3.45: Profils chimiques après infiltration au cuivre à 1160°C pendant un frittage de 15 minutes du mélange D4X (Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 1 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil). (a) et (b) représentent deux régions différentes du même échantillon. Les profils chimiques ont été obtenus suivant les lignes en pointillé noir (104 et 117 µm). Les profils illustrent la diffusion des éléments d'alliage et l'état de l'homogénéité à travers plusieurs particules. Ces profils chimiques ont été réalisés par EDS sur 255 points successifs en utilisant les raies : Cr Kα, Mn Kα, Mo Kα et C Kα (E_0 = 15 kV).

En général, les profils chimiques présentés à la Figure 3.45 montrent que les éléments d'alliage Mn et Cr semblent être uniformément distribués à travers l'échantillon. Néanmoins, sur la Figure 3.45 (a) on remarque des pics d'intensité du Mn et Cr qui sont dus aux petits oxydes (Mn-Cr-Si-O) qui se trouvent sur la ligne du profil. De plus, il y a une baisse d'intensité du Mn et Cr dans la région bainitique. Aussi, le phosphore et le molybdène semblent être uniformément distribués.

La distance de diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr dans le cas de l'infiltration au cuivre n'a pas été déterminée de façon précise, car les particules initiales de MA2 n'ont pas pu être localisées après l'infiltration au Cu, et ce, même en effectuant des analyses EDS ponctuelles. Effectivement, on ne retrouve pas de petites particules contenant plus de Mn et de Cr qui pourrait être associées aux particules MA2. Ceci est une preuve que les éléments d'alliage ont bien diffusés

à travers l'échantillon. Lors du frittage et l'infiltration au Cu, le Mn et Cr diffusent principalement dans la phase liquide (Cu) qui constitue un chemin vers les autres particules voisines. Malgré que la diffusion atomique soit meilleure dans le cas de l'infiltration au cuivre, on retrouve toujours des régions bainitique (≈ 14 $\%_v$) au cœur de certaines particules d'Atomet 4001. Ce qui peut être expliqué par un manque "local" de MA2 (source de Mn et Cr) autour de ces grosses particules. De plus, il y a une perte d'éléments d'alliage sous forme d'oxydes Mn-Cr-Si-O.

(a) (b)

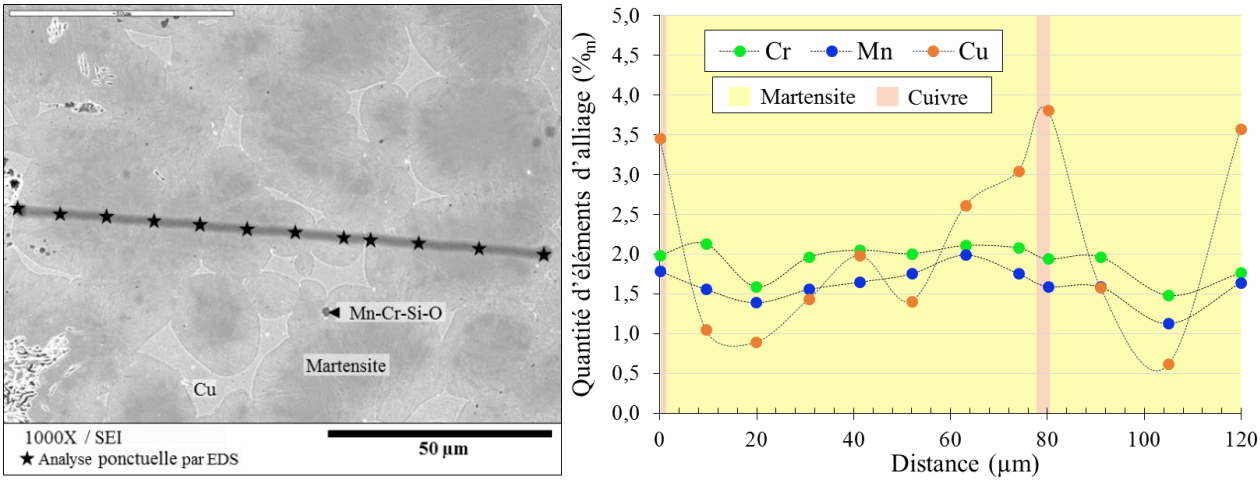


Figure 3.46: a) Micrographie électronique en électrons secondaires du mélange D4X (Atomet 29 (non allié) + 10 %m MA2-E-HCL-Z + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.25 $\%_m$ G (KS44) + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.5 $\%_m$ Fe_3P (G) + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) après une infiltration au cuivre à 1160°C pendant un frittage de 15 minutes. b) profil chimique réalisé par succession de 12 analyses ponctuelles dont les spectres ont été traités séparément (extraction du bruit de fond) et puis la composition chimique à chaque point a été estimée en utilisant des standards Mn et Cr et la correction ZAF. Pour le cuivre les valeurs présentées sont une estimation obtenue par le ratio d'intensité décrit dans le texte. Sur le graphique la délimitation des différentes phases (martensite et cuivre) est aussi indiquée. Les courbes en pointillé représentent des courbes de lissage et le diamètre des ronds représentant les coordonnés des spectres ponctuels est égale à de 2 fois le R_{KO} (E_0 = 15 kV).

Sur la Figure 3.46 (b) on peut voir un profil chimique réalisé à partir de 12 analyses EDS ponctuelles réalisées sur la même région (ligne) analysée et présentée à la Figure 3.45 (b). Les analyses ponctuelles nous ont permis de faire une quantification en utilisant les standards Mn et Cr

et les corrections ZAF correspondantes. Ainsi, on remarque que la composition chimique sur la ligne du profil varie de 1.5 à 2.1 $\%_m$ de Cr et de 1.1 à 2.0 $\%_m$ de Mn. De plus, toutes ces régions sont martensitiques même avec une chimie de 1.5 $\%_m$ de Cr, 1.1 $\%_m$ de Mn et de 0.5 $\%_m$ de Cu (en plus du 0.5 $\%_m$ Mo). La chimie limite pour la formation de la martensite dans le mélange D4X infiltré au Cu (1.5 $\%_m$ de Cr, 1.1 $\%_m$ de Mn et de 0.5 $\%_m$ de Cu + 0.5 $\%_m$ Mo) est tout à fait comparable à celle observée dans le cas du mélange D4 sans infiltration (1 $\%_m$ de Cr, 1 $\%_m$ de Mn et de 0.5 $\%_m$ de Cu + 0.5 $\%_m$ Mo). Par ailleurs, le cuivre de l'infiltration diffuse aussi dans les particules d'acier et se trouve en plus grande quantité en périphérie (≈ 3.5 $\%_m$ Cu) car ces régions ont été en contact direct avec le cuivre liquide pendant le frittage.

3.9.3 Conclusion sur la diffusion

En conclusion, la diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr est plus importante dans le cas de l'infiltration au cuivre à 1160 °C pendant un frittage de15 minutes comparativement au frittage conventionnel suivant le même profil thermique. La distance de diffusion dans le cas de l'infiltration au Cu est estimée à ≈ 80 µm. Il est important de mentionner que cette distance de diffusion est une valeur déduite et non pas mesurée, et ce, parce que la distribution de Mn et Cr est presque homogène et qu'on ne peut reconnaître les particules initiales de MA2 (pas de référence pour la distance). Donc, il a été supposé que la distance de diffusion correspond au rayon des particules moyennement grosses (d ≈ 160 µm) de la poudre de base. Ainsi, la bainite observée au cœur des grosses particules représente les régions non atteintes par les éléments d'alliage et les quelques particules de la poudre de base d'une taille moyenne ayant un cœur bainitique se trouvent sûrement dans des régions, où localement il n'y avait pas assez de MA2 (c.-à-d. Mn et Cr) de disponible. Les particules d'acier infiltrées ont une chimie locale qui varie de 1.5 à 2.1 $\%_m$ de Cr et de 1.1 à 2.0 $\%_m$ de Mn, ce qui correspond aux 1.5 $\%_m$ de Cr et 1.5 $\%_m$ de Mn que devrait contenir l'acier dans le cas d'une homogénéisation totale après l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 (≈ 15 $\%_m$ Mn, ≈15 $\%_m$ Cr et ≈ 4.2 $\%_m$ C). Le cuivre est omniprésent en périphérie des particules d'acier et diffuse vers (≈ 80 µm) leur cœur. Ainsi, il se trouve en plus grande quantité en périphérie (4 $\%_m$ Cu) qu'au cœur (> 0.6 $\%_m$ Cu) des particules d'acier.

Rappelons que dans le cas du frittage conventionnel à 1160°C pendant 15 minutes, la distance de diffusion des éléments d'alliage est de 27 µm, et ce, en présence d'une phase liquide

transitoire due à la présence de 2 $\%_m$ de Cu et de 1$\%_m$ Fe_3P dans le mélange étudié. Aussi, une quantité de ≈ 1 $\%_m$ Mn, ≈ 1 $\%_m$ Cr et ≈ 0.5 $\%_m$ Cu est nécessaire pour l'obtention de la martensite dans le cas de l'utilisation de l'Atomet 4001 comme poudre de base (0.5 $\%_m$ Mo). Tandis que le double de cette quantité d'éléments d'alliage est nécessaire en cas de l'utilisation d'une poudre de base non alliée (p.ex. Atomet 29).

Il est important de rappeler que la formation de martensite est reliée à la chimie et au taux de refroidissement local. Mis à part l'effet du Cu en solution solide sur l'autotrempabilité, le squelette de Cu de l'infiltration permet d'atteindre des taux de refroidissement locaux plus élevés que dans le cas du frittage conventionnel, donc, une quantité d'éléments d'alliage moins élevée pourrait être suffisante pour la formation de la martensite. Il serait intéressant de quantifier l'amélioration de la conductivité thermique des barres due à l'infiltration au Cu. L'étude de l'autotrempabilité dans la section suivante ne permet pas d'avoir une idée sur cette amélioration, car les taux de refroidissement sont mesurés localement au cœur des barres.

Tableau 3.7: Tableau récapitulatif des distances de diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr ainsi que leur quantité nécessaire pour former de la martensite ou de la bainite dans le cas de l'utilisation d'une poudre de base non alliée (Atomet 29) ou une poudre faiblement alliée (Atomet 4001 : 0.5 $\%_m$ Mo préallié), et ce, pour un taux de refroidissement de 20 ~ 25 °C/min [550 à 350 °C].

Conditions	Poudre de base utilisée	Distance de diffusion	Chimie nécessaire	
			Martensite	Bainite
Frittage conventionnel à 1160 °C pendant 15 min	Atomet 29 (non alliée)	20 ~ 27 µm	≈ 2.0 $\%_m$ Mn ≈ 2.0 $\%_m$ Cr ≈ 1.0 $\%_m$ Cu*	≈ 0.75 $\%_m$ Mn ≈ 0.75 $\%_m$ Cr ≈ 0.25 $\%_m$ Cu*
	Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo préallié)	20 ~ 27 µm	≈ 1.0 $\%_m$ Mn ≈ 1.0 $\%_m$ Cr ≈ 0.5 $\%_m$ Cu* + 0.5 $\%_m$ Mo	≈ 0 $\%_m$ Mn ≈ 0 $\%_m$ Cr ≈ 0 $\%_m$ Cu* ≈ 0.5 $\%_m$ Mo
Infiltration au Cu pendant un frittage à 1160 °C pendant 15 min	Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo préallié)	≈ 80 µm	≈ 1.1 $\%_m$ Mn ≈ 1.5 $\%_m$ Cr ≈ 0.5 $\%_m$ Cu* ≈ 0.5 $\%_m$ Mo	n.d.

n.d. : donnée non disponible.
* la quantité de Cu nécessaire est une estimation (semi-quantification) en utilisant le ratio d'intensité sans l'utilisation de standard

3.10 Autotrempabilité des mélanges autotrempants contenant un alliage mère MA2

Les mélanges autotrempants contenant de la MA2 ont été sujet de tests d'autotrempabilité afin d'estimer leur capacité à former une microstructure de trempe en fonction du taux de refroidissement. Les mélanges ont été comparés à un mélange MPIF autotrempant FLC-4805 qui contient une poudre de base alliée Ancorsteel 737SH (1.25 $\%_m$ Mo, 1.4 $\%_m$ Ni et 0.4 $\%_m$ Mn) + 0.6 $\%_m$ graphite (KS44) + 1 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ Kenolube. Trois types de mélanges ont été testés; D1 (poudre non alliée avec 10 $\%_m$ de MA2), D4 (poudre faiblement alliée (0.5 $\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2) et D6 (poudre faiblement alliée (0.5 $\%_m$ Mo) + 6 $\%_m$ MA2), et ce, pour les barres ayant subi un frittage conventionnel et celles infiltrées au cuivre. Les barres utilisées pour les tests d'autotrempabilité ont été frittées dans des fours industriels à 1160 °C pendant 15 minutes sous une atmosphère 10 $\%_v$ H_2 / 90 $\%_m$ N_2. Sauf pour le mélange FLC-4805 qui a été fritté au laboratoire à 1120 °C pendant 30 minutes et sous une atmosphère d'azote pur.

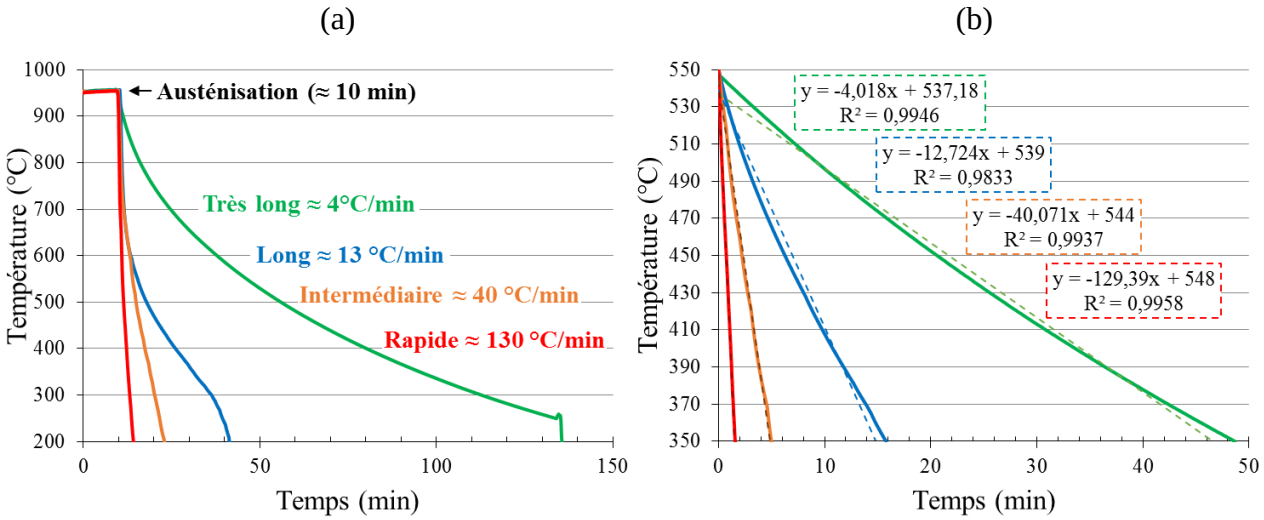


Figure 3.47: Exemple réel de mesure du taux de refroidissement local lors des essais d'autotrempabilité. a) profil thermique complet (austénisation + refroidissement); b) gamme de température critique [550°C à 350 °C] pour l'autotrempabilité.

Pour chaque mélange, quatre petits morceaux ont été portés à la température d'austénisation (≈ 950 °C) et maintenus pendant 10 minutes avant d'être refroidis à différents taux de refroidissement : très faible ≈ 5 °C/min, faible ≈ 15 °C/min, intermédiaire ≈ 40 °C/min et élevé ≈

120 °C/min. Le taux de refroidissement a été mesuré pendant chaque test en utilisant un thermocouple inséré au cœur du morceau de barre testé (voir la section 2.6.1, page 48). La Figure 3.47 présente des mesures (réelles) du taux de refroidissement entre 550°C et 350°C pour les quatre refroidissements (très faible, faible, moyen et élevée). Ensuite, la dureté des échantillons correspondants à chaque taux de refroidissement a été mesurée et leur microstructure a été caractérisée.

Il est important de rappeler que les taux de refroidissement à la sortie des fours industriels sont de 10 à 45 °C/min [550 à 350 °C] et peuvent aller jusqu'à 300 °C/min [550 à 350 °C] dans le cas de l'utilisation d'un système de refroidissement à convection forcée [18, 19, 73]. Ces taux de refroidissement sont considérés comme "lents" comparativement à ceux des trempe à l'eau ou l'huile (respectivement ≈ 2700 °C/min et ≈ 1100 °C/min [550 à 350 °C] [17]). Finalement, en comparant les duretés apparentes des barres frittées directement à la sortie des fours industriels (c.-à-d. telles que reçues) et les duretés affichées dans les diagrammes d'autotrempabilité, on a déduit que le taux de refroidissement à la sortie des fours industriels utilisés est de 20 à 25 °C/min.

3.10.1 Autotrempabilité des mélanges D1 et D1X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à un mélange FC-0205 (poudre de base non alliée)

D'après le diagramme d'autotrempabilité présenté à la Figure 3.48, dans le cas d'un frittage conventionnel, le mélange D1 (Atomet 29 + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.25 $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) est moins autotrempant que le mélange de référence FLC-4805. Cependant, on notera que la densité après frittage du mélange D1 est de 6.88 g/cm^3 comparativement à 7.22 g/cm^3 pour le mélange de référence FLC-4805. Donc, si les densités après frittage étaient similaires, on peut imaginer des duretés et une autotrempabilité similaires. Parce que la conductivité thermique et la dureté apparente augmente avec l'augmentation de la densité [76]. D'ailleurs, Éric Duchesne, lors de ses travaux de maîtrise avait modélisé l'effet de la densité sur la dureté apparente d'un mélange 100 $\%_v$ martensitique et pour une différence de 0.34 g/cm^3 (différence entre ρ_{D1} et $\rho_{FLC\text{-}4805}$) l'augmentation de dureté apparente calculée à partir de l'équation obtenue est de 8.5 HRC [98].

Par ailleurs, si le mélange D1 est infiltré au cuivre (D1X : courbe de lissage orange), on remarque une amélioration significative de l'autotrempabilité surtout pour des taux de refroidissement faible (≤ 20 °C/min). En effectuant une infiltration au cuivre on passe d'une dureté apparente de 19.3 HRC à 40.4 HRC dans le cas d'un refroidissement long ≈ 13 °C/min. On remarque aussi que les mélanges contenant de la MA2 présentés à la Figure 3.48 atteignent rapidement un plateau de dureté contrairement au mélange FLC-4805. Ceci rend ces mélanges insensibles à la variation du taux de refroidissement au-delà d'un taux critique relativement faible. Ce taux de refroidissement critique est de ≈ 13 °C/min dans le cas du mélange infiltré au cuivre et de ≈ 50 °C/min dans le cas du frittage conventionnel. Ceci dit, pour des taux de refroidissement de ≈ 100 °C/min la quantité de martensite formée dans les mélanges D1 et D1X reste d'environ 70 $\%_v$, ce qui indique que le potentiel maximal d'autotrempabilité n'a pas encore était atteint. D'ailleurs, une trempe à l'eau de ces échantillons nous donnera une idée de ce potentiel maximal ($\%_v$ de martensite et dureté atteignables).

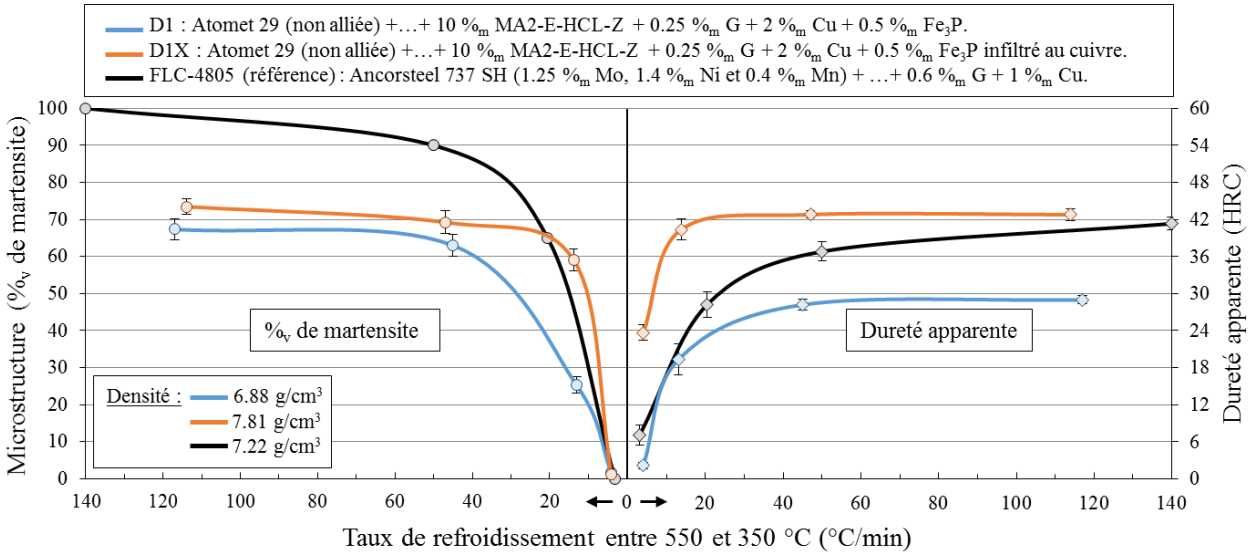


Figure 3.48: Diagramme d'autotrempabilité (dureté et microstructure en fonction du taux de refroidissement entre 550°C et 350 °C) du mélange D1 (Atomet 29 (non alliée) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.25 $\%_m$ Graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) fritté à 1160°C pendant 15 min. Le mélange a été testé dans ses deux variantes (infiltré au Cu (D1X) et non infiltré (D1)). Le mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison. La fraction volumique de martensite affichée est estimée sans prendre en considération les porosités ou le cuivre de l'infiltration.

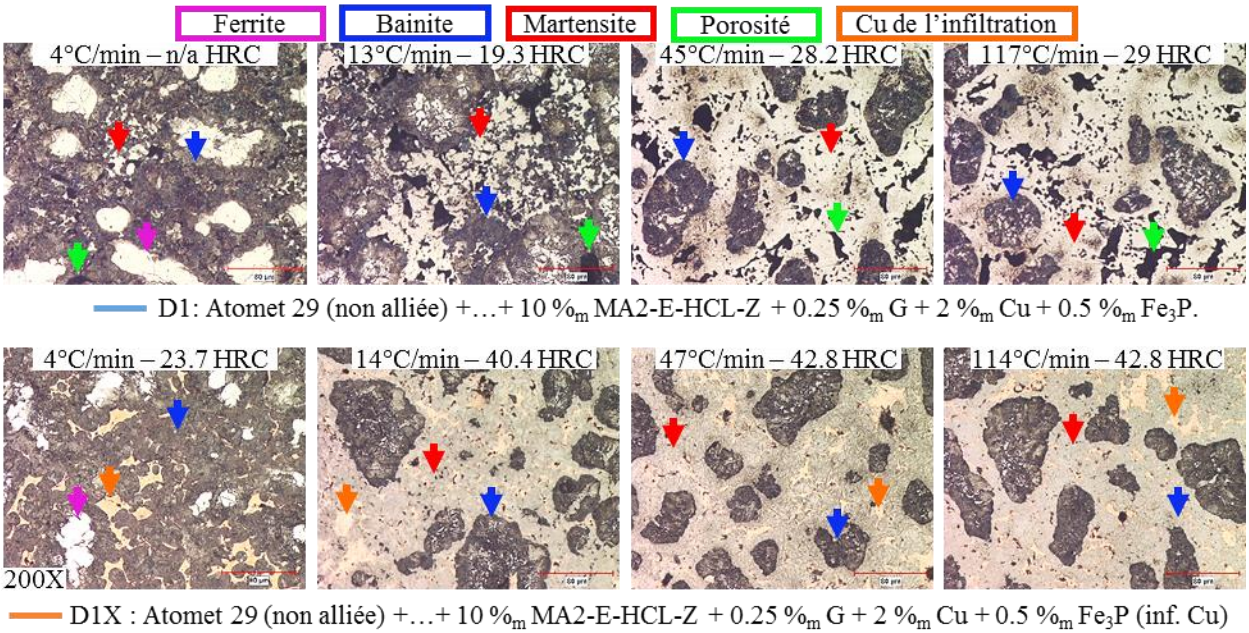


Figure 3.49: Micrographies optiques présentant la microstructure des mélanges de la Figure 3.48 en fonction du taux de refroidissement subi entre 550°C et 350 °C.

La microstructure change en fonction du taux de refroidissement et a une relation directe avec la dureté apparente du mélange. Sur la Figure 3.49, on remarque que la quantité de martensite augmente considérablement avec l'augmentation du taux de refroidissement. La quantité de martensite est le facteur prédominant pour l'augmentation de la dureté, mais cela dépend aussi de la densité après frittage, de la dureté de la martensite présente et de la finesse de la bainite. Effectivement, sur la Figure 3.48 on remarque que la dureté apparente du FLC-4805 contenant 100 $\%_v$ de martensite (≈ 42 HRC) est similaire à celle du mélange autotrempant D1 infiltré au Cu (D1X) qui contient seulement ≈ 73 $\%_v$ de martensite. Ceci est expliqué par la dureté de la martensite elle-même, car la microdureté de la martensite du FLC-4805 est de 52.7 ± 0.4 HRC (556 $HV_{0.1}$) alors que celle observée dans ces mélanges autotrempants contenant de la MA2 est de 63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$). De plus, dans le cas du mélange infiltré au Cu une martensite d'une dureté supérieure à 67 HRC (907 $HV_{0.05}$) a été observée.

En conclusion, l'autotrempabilité du mélange D1 qui contient 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée avec une poudre de base non alliée semble être moins importante que celle du mélange de référence

FLC-4805. Cependant, les mélanges comparés n'ont pas la même densité après frittage (ρ_{D1}= 6.88 g/cm^3 et $\rho_{FLC-4805}$= 7.22 g/cm^3) et on peut imaginer des duretés comparables dans le cas où les densités seraient similaires. De surcroît, le mélange D1X (infiltré au Cu) présente une meilleure autotrempabilité que le mélange FLC-4805, et ce, surtout à faible taux de refroidissement (≤ 20 °C/min). Par exemple, pour un taux de refroidissement très faible (≈ 4 °C/min) la dureté du mélange D1X est de 23.7 ± 1.2 HRC comparativement à 7.1 ± 1.6 HRC pour le FLC-4805. La quantité maximale de martensite obtenue avec les mélanges D1 et D1X est d'environ 70 $\%_v$ comparativement à 100 $\%_v$ pour le FLC-4805. Cependant, la martensite et la bainite observées dans les mélanges autotrempants contenant de la MA2 sont largement plus dures que celles observées dans le mélange FLC-4805. Alors, dépendamment du potentiel maximal d'autotrempabilité, on peut imaginer avoir plus de martensite dans les mélanges D1 et D1X pour des taux de refroidissement plus élevés (> 150 °C/min [550 à 350 °C]).

3.10.2 Autotrempabilité des mélanges hybrides D4 et D4X : 10 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée (0.5 $\%_m$ Mo)

D'après le diagramme d'autotrempabilité présenté à la Figure 3.50, le mélange D4 (Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.25 $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 1 $\%_m$ Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) fritté à 1160°C pendant 15 min a une autotrempabilité significativement meilleure que celle du mélange de référence FLC-4805 pour des taux de refroidissement plus faibles que 45 °C/min [550 à 350 °C]. Dans le cas du frittage conventionnel (courbe verte à la Figure 3.50), on remarque que pour des taux de refroidissement inférieurs à 45 °C/min le mélange D4 contient largement plus de martensite (≈ 60 $\%_v$ comparativement à ≈ 0 $\%_v$ à 4 °C/min) et a une dureté plus élevée que celle du mélange de référence (35.2 HRC (68.1 HRA) comparativement à 7.1 HRC[5] (53.3 HRA) à 4 °C/min). Cependant, pour des taux de refroidissement supérieurs à 45 °C/min, les duretés du mélange D4 sont très similaires à celles du FLC-4805 (≈ 40 HRC), et ce, avec seulement ≈ 90 $\%_v$ de martensite dans le mélange

[5] Les valeurs de duretés apparentes en HRC qui sont inférieurs à 20 sont affichées juste pour des fins de comparaisons, car selon le standard ASTM E140-07 l'échelle de dureté HRC est de 20 à 67 HRC.

D4 comparativement à 100 $\%_v$ pour le mélange FLC-4805. Dans le cas de l'infiltration au cuivre, le mélange D4X présente une autotrempabilité remarquablement supérieure à celle des autres mélanges. En effet, même avec un taux de refroidissement très faible (4 °C/min) on observe une dureté de 45 HRC. Ce qui est encore plus intéressant, c'est que le mélange D4X est presque insensible à la variation du taux de refroidissement, car pour un taux de refroidissement élevé (≈ 130 °C/min) on observe une dureté de 50.1 HRC comparativement à 45 HRC pour celle observée après un refroidissement très long (4 °C/min). En effet, les courbes représentant les mélanges D4 et D4X ont la même allure et atteignent rapidement un plateau de dureté (voir les courbes de lissage vertes et orange sur la Figure 3.50) ce qui engendre une robustesse remarquable. Par ailleurs, ceci représente aussi une réelle opportunité pour utiliser moins d'éléments d'alliage Mn et Cr (moins de MA2 ou des MA moins alliées) ou de mettre une plus grande quantité de pièces sur les courroies des fours. Ces avantages seront discutés plus en détail à la section 3.10.4, page 144.

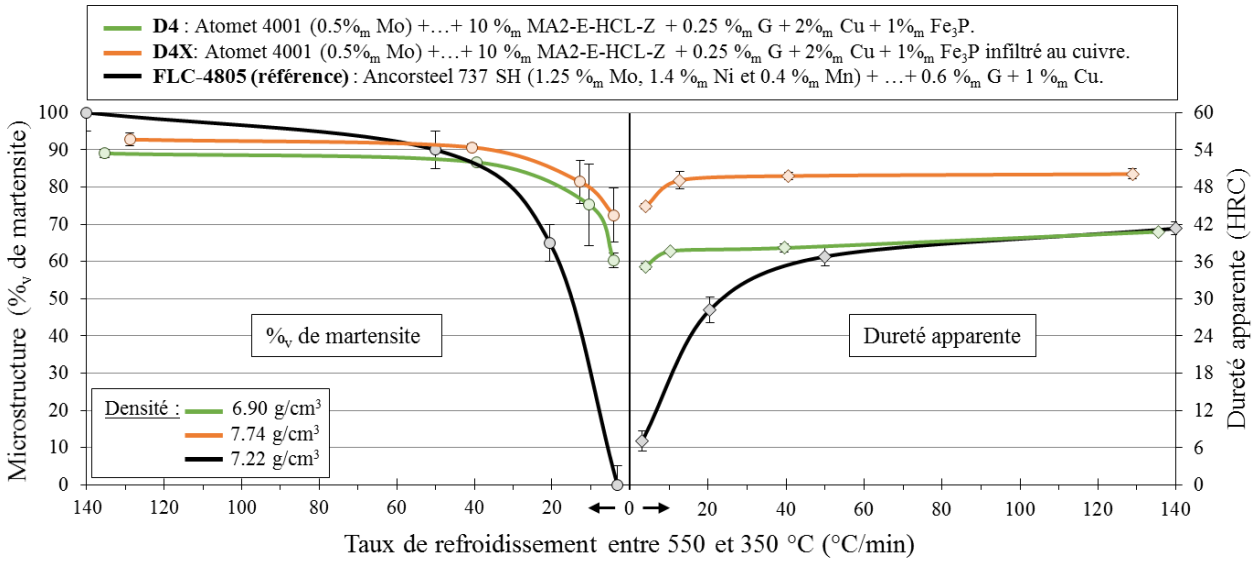


Figure 3.50: Diagramme d'autotrempabilité (dureté et microstructure en fonction du taux de refroidissement entre 550°C et 350 °C) du mélange D4 (Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 10 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.25 $\%_m$ Graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 1 $\%_m$ Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil fritté à 1160°C pendant 15 min. le mélange a été testé dans ses deux variantes (infiltré au Cu (D4X) et non infiltré (D4)). De plus, un mélange D5 similaire à D4, mais sans cuivre ajouté et contenant juste 0.5 $\%_m$ Fe_3P a été testé. Le mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison. La fraction volumique de martensite affichée est estimée sans prendre en considération les porosités ou le cuivre de l'infiltration.

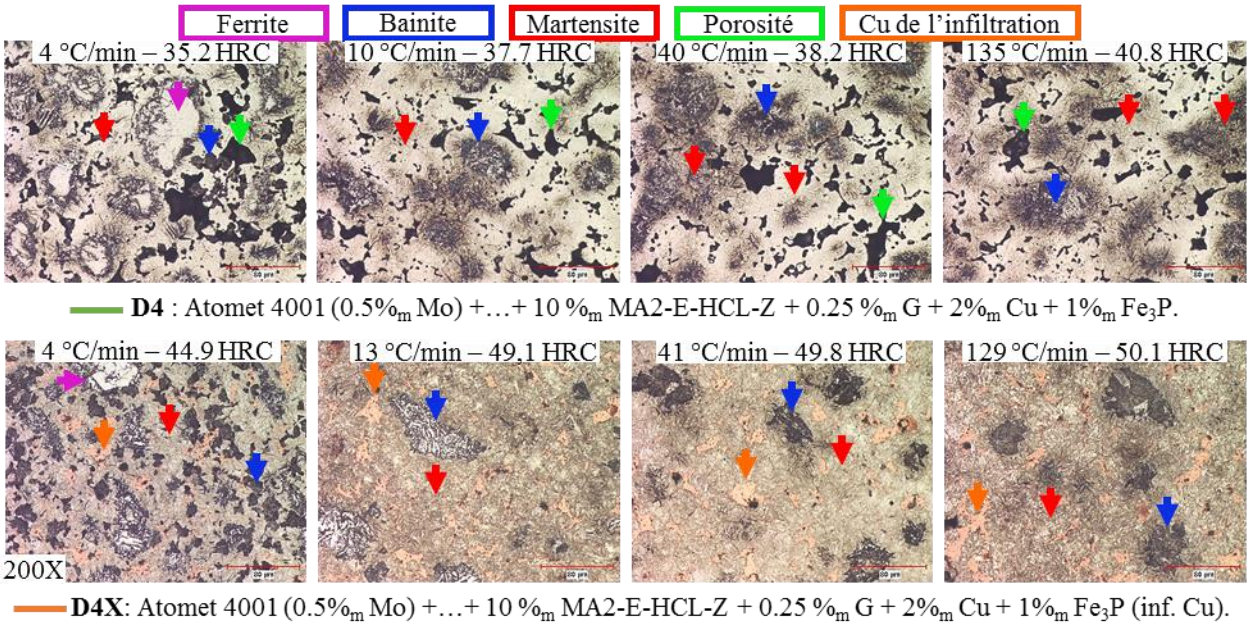


Figure 3.51: Micrographies optiques présentant la microstructure des mélanges de la Figure 3.50 en fonction du taux de refroidissement subi entre 550°C et 350 °C.

Sur la Figure 3.51, on observe le changement de la microstructure en fonction du taux de refroidissement. Si on part des faibles taux de refroidissement vers les plus élevés (de gauche à droite), on remarque que la microstructure à gauche (4 °C/min) est un mélange de bainite avec un peu de martensite et un peu ferrite, tandis qu'à droite (≈ 125 °C/min) la microstructure est majoritairement composée de martensite (≈ 90 $\%_v$) avec un peu de bainite inférieure au cœur des grosses particules de poudre de base (Atomet 4001). La finesse de la bainite observée au cœur des grosses particules augmente (de bainite supérieure à bainite inférieure) avec l'augmentation du taux de refroidissement. Il est important de mentionner que la bainite inférieure est significativement plus dure (47 ± 1.1 HRC (472 $HV_{0.05}$)) que la bainite supérieure (29.8 ± 1.1 HRC (300.3 $HV_{0.05}$)).

En conclusion, dans le cas du frittage conventionnel, l'autotrempabilité du mélange D4 est significativement meilleure que celle du FLC-4805 pour des taux de refroidissement inférieurs à 45 °C/min [550 à 350 °C]. On observe des duretés de 35.2 HRC pour le mélange D4 comparativement à 7.1 HRC pour le FLC-4805 pour un taux de refroidissement d'environ 4 °C/min. Dans le cas de l'infiltration au Cu, l'autotrempabilité du mélange D4X est largement

meilleure que celle du mélange de référence FLC-4805, et ce, pour des taux de refroidissement faibles et moyens (≤ 60 °C/min). Avec un taux de refroidissement de 4 °C/min le mélange D4X contient 72 $\%_v$ de martensite comparativement à 0 $\%_v$ pour le FLC-4805, et a une dureté largement supérieure à celle du mélange de référence (45 HRC (73.2 HRA) comparativement à 7.1 HRC[6] (53.3 HRA)).

Par ailleurs, ces mélanges autotrempants contiennent aussi 1 $\%_m$ de Fe_3P et 2 $\%_m$ de Cu et l'effet de ces deux additifs sur l'autotrempabilité n'a pas été étudié. On peut imaginer que le cuivre et le Fe_3P améliore localement la qualité du frittage et la diffusion atomique grâce à la phase liquide qu'ils forment durant le frittage. De plus, le cuivre en solution solide améliore l'autotrempabilité (effet comparable à celui du Ni quand ≤ 0.5 $\%_m$ [5, 11, 20]) et le phosphore est un durcisseur très efficace [11]. Il serait très intéressant d'étudier l'effet de ces deux additifs séparément en faisant d'autres essais d'autotrempabilité.

3.10.3 Autotrempabilité des mélanges hybrides D6 et D6X : 6 $\%_m$ de MA2 ajoutée à une poudre faiblement alliée (0.5 $\%_m$ Mo)

L'ajout de 6 $\%_m$ MA2 a été discuté à la section 3.8.3 (page112) et s'était avéré être un mélange très prometteur vu que sa dureté est similaire à celle du mélange contenant 10 $\%_m$ de MA2. Ainsi, l'autotrempabilité du mélange D6 (Atomet 4001 (0.5$\%_m$ Mo) + 6 $\%_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.4 $\%_m$ graphite (KS44) + 2 $\%_m$ Cu (200RL) + 0.5 $\%_m$ Fe_3P + 0.5 $\%_m$ Kenolube + 0.02 $\%_m$ Cab-O-Sil) fritté à 1160°C pendant 15 minutes et le même mélange D6X infiltré au cuivre a été évaluée. Le diagramme d'autotrempabilité présenté à la Figure 3.52 montre que le mélange D6 a une meilleure autotrempabilité que le mélange de référence FLC-4805 lorsqu'ils sont refroidis lentement (< 50 °C/min). Par exemple, pour un taux de refroidissement de 4 °C/min, la dureté apparente du mélange D6 est de 29 ± 2.9 HRC comparativement à 7.1 ± 1.6 HRC du FLC-4805. Cependant au-delà du taux de refroidissement critique de 50 °C/min la dureté est similaire (≈ 38 HRC). On rappelle encore une fois que la densité après frittage des deux mélanges est

[6] Les valeurs de duretés apparentes en HRC qui sont inférieurs à 20 sont affichées juste pour des fins de comparaisons, car selon le standard ASTM E140-07 l'échelle de dureté HRC est de 20 à 67 HRC.

significativement différente (ρ_{D6}= 7,02 g/cm^3 et $\rho_{FLC\text{-}4805}$= 7.22 g/cm^3), et que pour des densités similaires, le mélange D6 devrait présenter des duretés plus élevées que celles observées pour le FLC-4805. Comme discuté auparavant dans la section3.10.1 (page135), cette augmentation de dureté est associée à l'amélioration de la conductivité thermique de la pièce [76] et à l'effet directe de la densité sur la dureté apparente. Cet effet a été modélisé par Éric Duchesne lors de sa maîtrise, pour une différence de densité de 0.2 g/cm^3 (entre ρ_{D6} et $\rho_{FLC\text{-}4805}$) on peut s'attendre à une augmentation de dureté d'environ 5 HRC [98].

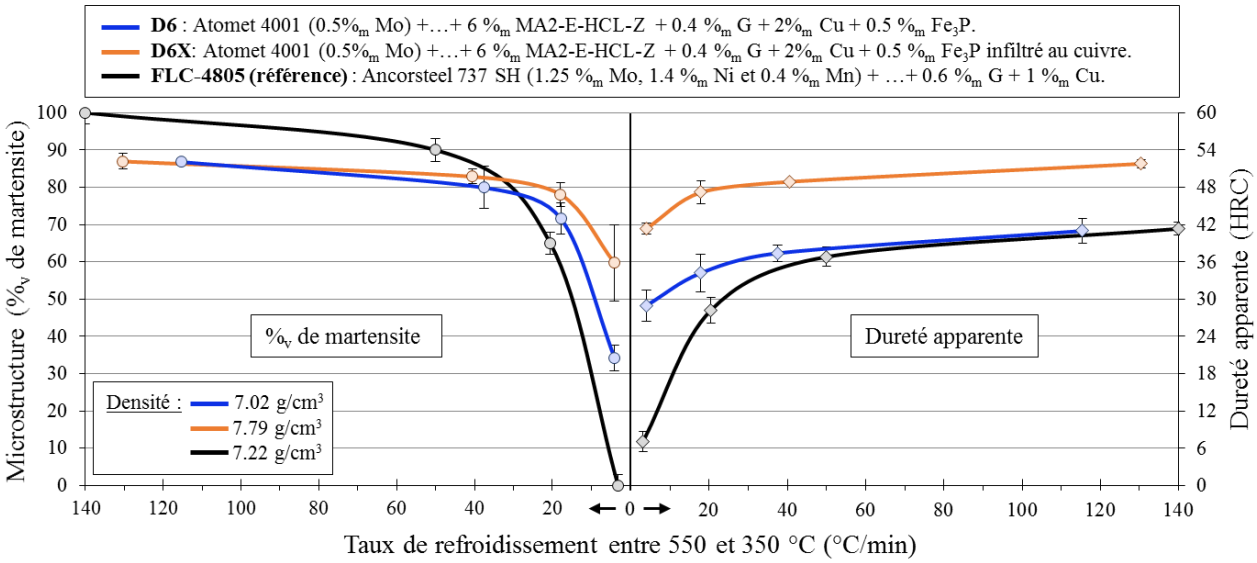


Figure 3.52: Diagramme d'autotrempabilité (dureté et microstructure en fonction du taux de refroidissement entre 550°C et 350 °C) du mélange D6 (Atomet 4001 (0.5%$_m$ Mo) + 6 %$_m$ MA2-E-HCL-Z + 0.4 %$_m$ Graphite (KS44) + 2 %$_m$ Cu (200RL) + 0.5 %$_m$ Fe_3P + 0.5 %$_m$ Kenolube + 0.02 %$_m$ Cab-O-Sil) fritté à 1160°C pendant 15 min. Le mélange a été testé dans ses deux variantes (infiltré au Cu (D6X) et non infiltré (D6)). Le mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison. La fraction volumique de martensite affichée est estimée sans prendre en considération les porosités ou le cuivre de l'infiltration.

Par ailleurs, le mélange D6X (D6 infiltré au Cu) présente une meilleure autotrempabilité que celle des mélanges D6 et FLC-4805 pour des taux de refroidissement faibles (≤ 30 °C/min). En effet, avec un taux de refroidissement de 4 °C/min la dureté apparente du mélange D6X est de

41.4 ± 0.9 HRC comparativement à 29 ± 2.5 pour le mélange D6 et 7.1 ± 1.6 HRC pour le mélange FLC-4805. La quantité de martensite est de respectivement 60 $\%_v$, 34 $\%_v$ et 0 $\%_v$). Pour des taux de refroidissement élevés, on remarque que la quantité de martensite ($\%_v$) ne dicte pas la valeur dureté apparente des mélanges, car on peut constater qu'avec seulement 87 $\%_v$ de martensite, le mélange D6 présente une dureté apparente (≈ 41 HRC) similaire à celle du FLC-4805 qui est à 100 $\%_v$ martensitique. Plus encore, le mélange infiltré au cuivre D6X contient la même quantité de martensite que le D6 (88 $\%_v$) mais présente une dureté de 51.8 ± 0.9 HRC. Ceci est dû à la microdureté de la martensite, de la bainite qui l'accompagne et la densité après frittage. Finalement, On remarque aussi que les courbes de lissage de dureté des mélanges D6 et D6X n'atteignent pas de plateau, contrairement aux mélanges précédents (D1, D1X, D4 et D4X) qui contiennent 10 $\%_m$ de MA2. Ceci dit, pour des taux de refroidissement supérieurs à 40 °C/min, la variation de dureté et microstructure n'est pas majeure (≈ 5 HRC de différence pour les duretés associées à 40 et 120 °C/min).

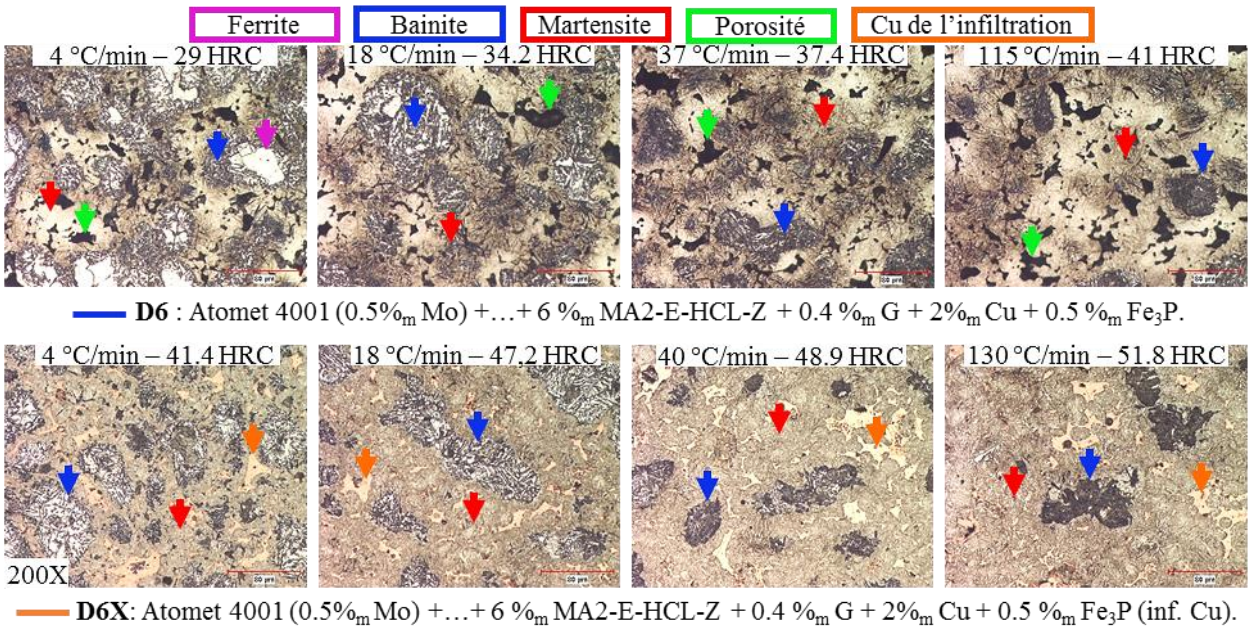


Figure 3.53: Micrographies optiques présentant la microstructure des mélanges de la Figure 3.52 en fonction du taux de refroidissement subi entre 550°C et 350 °C.

Sur la Figure 3.53, on peut voir le changement de la microstructure des mélanges D6 et D6X en fonction du taux de refroidissement. À gauche (refroidissement très lent) on remarque un peu de ferrite (183 ± 6.2 $HV_{0.01}$) au cœur des grosses particules d'Atomet 4001 et de la bainite supérieure (30.5 ± 0.4 (306 $HV_{0.05}$)) en plus de la martensite, tandis qu'à droite (refroidissement rapide) on retrouve juste un peu (≤ 15 $\%_v$) de bainite inférieure (45.8 ± 4.9 (460 $HV_{0.05}$)) et beaucoup de martensite. La dureté de la martensite observée dans le mélange infiltré au cuivre (D6X) (67.0 ± 0.2 (907 $HV_{0.05}$)) est plus élevée que celle observée dans le mélange D6 (62.6± 4.1 (773 $HV_{0.05}$)).

En conclusion, les mélanges D6 et D6X qui contiennent seulement 6 $\%_m$ de MA2 sont très intéressants, car ils ont une meilleure autotrempabilité que celle du mélange autotrempant de référence FLC-4805. De plus, l'ajout de seulement 6 $\%_m$ de MA2 permet de réduire l'effet néfaste que peuvent avoir les particules fines de l'alliage mère sur l'écoulement et la compressibilité (voir la section 3.8.3, page 112).

3.10.4 Conclusion sur l'autotrempabilité

L'autotrempabilité d'un mélange est dite élevée lorsque ce mélange contient beaucoup de martensite et/ou de bainite pour taux de refroidissement donné. La dureté apparente du mélange est ainsi plus élevée. En général, en MP les mélanges autotrempants nécessitent un taux de refroidissement minimal de 30 à 45 °C/min (0.5 à 0.75 °C/s) [550 à 350 °C] alors que les fours industriels conventionnels (refroidissement non accéléré) offrent des taux de refroidissement de 10 à 45 °C/min [550 à 350 °C] [73]. D'ailleurs c'est pour cela que les fours destinés à fritter des pièces autotrempantes sont parfois équipés d'un accélérateur de refroidissement comme le VARICOOL de la compagnie ABBOTT (60 ~ 300 °C/min [550 à 350 °C])[19].

Le mélange D1 (10 $\%_m$ de MA2 + Atomet 29 (non alliée)) a une autotrempabilité similaire à celle du mélange de référence FLC-4805 pour des taux de refroidissement faibles (≈ 20 $\%_v$ de martensite pour D1 comparativement à 30 $\%_v$ pour le FLC-4805 à 10 °C/min [550 à 350 °C]). Pour une même densité après frittage, les duretés apparente de ces deux mélanges devrait être similaires, et ce, pour des taux de refroidissement allant de 4 à 120 °C/min [550 à 350 °C]. Par conséquent, le

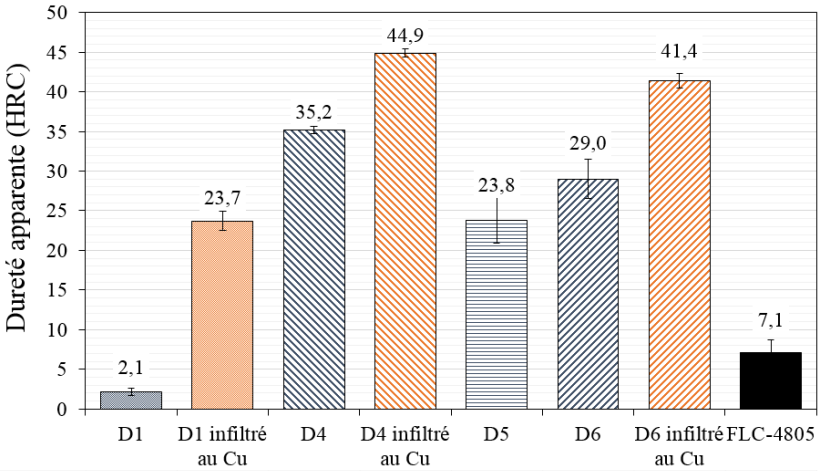
mélange D1 est très intéressant vu qu'il permet d'avoir des duretés similaires à celles du FLC-4805 tout en étant largement moins coûteux, 0.23 $US/kg comparativement à 1.02 $US/kg en août 2014 (respectivement 0.16 et 0.77 $US/kg en 2009). Par ailleurs, le mélange D1X infiltré au cuivre a une meilleure autotrempabilité que celle du FLC-4805 pour des taux de refroidissement inférieurs à 20 °C/min [550 à 350 °C] et montre des duretés plus élevées sur toute la gamme de taux de refroidissement étudiée (de 4 à 120 °C/min [550 à 350 °C]). Cependant, le coût additionnel associé à l'infiltration au cuivre est de 0.78 $US/kg en août 2014 (0.36 $US/kg en août 2009).

La dureté apparente des mélanges autotrempants contenant de la MA2 est plus élevée que celle du FLC-4805, et ce, même en contant juste 70 $\%_v$ de martensite comparativement à 100 $\%_v$ pour le FLC-4805. Ce qui peut être expliqué par la différence de microdureté de la martensite (52.7 ± 0.4 HRC (556 $HV_{0.1}$) du FLC-4805 comparativement à celle des mélanges D1 et D1X (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$)). Ceci indique qu'on pourrait avoir de meilleures duretés en formant 100 $\%_v$ de martensite dans ces mélanges (D1 et D1X) en utilisant un VariCool (p.ex. 200 °C/min).

D'un autre côté, les mélanges hybrides contenant de la MA2 sont les plus très intéressants, car ils ont une très bonne autotrempabilité pour des taux de refroidissement plus faible que ≈ 45 °C/min comparativement à celle du mélange de référence FLC-4805 (à 20 °C/min : ≈ 80 $\%_v$ et 75 $\%_v$ de martensite pour des ajouts respectifs de 10 $\%_m$ et 6 $\%_m$ de MA2 comparativement à 60 $\%_v$ pour le FLC-4805). Dans le cas du frittage conventionnel, les duretés apparentes des mélanges D4 et D6 sont meilleures pour des taux de refroidissement ≤ 60 °C/min (≈ 34 ~ 38 HRC comparativement à 28 HRC à 20 °C/min) et similaires (≈ 40 HRC) pour des taux de refroidissement élevés (60 ~ 120 °C/min). De plus, ces mélanges D4 et D6 sont largement moins coûteux que le FLC-4805 (0.50 $US/kg pour le D4 et 0.47 $US/kg pour le D6 comparativement à 1.02 $US/kg pour le FLC-4805 en août 2014 (respectivement 0.38, 0.34 et 0.77 $US/kg en août 2009). Par ailleurs, pour les mélanges infiltrés au Cu D4X et D6X, la dureté apparente est largement meilleure que celle du FLC-4805 et des mélanges D4 et D6, et ce, pour des taux de refroidissement allant de 4 à 120 °C/min [550 à 350 °C]. Cependant, le coût additionnel associé à l'infiltration au cuivre doit être pris en considération (0.78 $US/kg en août 2014 (0.36 $US/kg en août 2009)).

On remarque aussi que l'utilisation d'une poudre de base faiblement alliée comme l'Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) est très intéressante, car cela permet d'augmenter considérablement

l'autotrempabilité des mélanges. Pour un taux de refroidissement de à 20 ~ 25 °C/min [550 à 350 °C], la dureté du mélange D4 qui contient de l'Atomet 4001 est de ≈ 38 HRC comparativement à ≈ 26 HRC pour le mélange D1 qui contient de l'Atomet 29 (non alliée). Cependant, l'amélioration de l'autotrempabilité est principalement due à l'ajout de l'alliage mère MA2 et non pas au 0.5 $\%_m$ Mo contenue dans la poudre de base Atomet 4001. En réalité c'est plus une synergie entre l'ajout de la MA2 (Mn et Cr) et la présence d'un peu de Mo. Car le mélange FLC-4805 contient une poudre de base Ancorsteel 737SH (1.25 $\%_m$ Mo, 1.4 $\%_m$ Ni et 0.4 $\%_m$ Mn) qui contient largement plus de Mo que l'Atomet 4001 (0.5 $\%_m$ Mo) présente une dureté de ≈ 32 HRC à 20 ~ 25 °C/min [550 à 350 °C].



Poudre de base	At. 29	At. 29	At. 4001	At. 4001	At. 4001	At. 4001	At. 4001	737 SH
MA2 ($\%_m$)	10	10	10	10	10	6	6	0
Fe_3P ($\%_m$)	0.5	0.5	1	1	0.5	0.5	0.5	0
Cu ($\%_m$)	2	2	2	2	0	2	2	1

Figure 3.54: Dureté apparente (HRC) de différents mélanges autotrempants contenant de la MA2 ayant subi un refroidissement très long de 4 °C/min après avoir été fritté à 1160 °C pendant 15 minutes dans un four industriel. Excepté le mélange FLC-4805 qui a été fritté au laboratoire à 1120 °C pendant 30 minutes, ce mélange MPIF FLC-4805 est affiché pour des fins de comparaison.

On aussi remarqué que la dureté apparente n'est pas directement prédite par la quantité de martensite présente, car cela dépend de la microdureté de cette martensite et de la nature (c.-à-d. dureté) des autres composés microstructuraux présents (bainite supérieure, bainite inférieure, ferrite et Cu dans le cas de l'infiltration au Cu). En effet la dureté de la martensite observée dans les mélanges autotrempants contenant de la MA2 (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$)) est largement

plus élevée que celle observée dans le mélange FLC-4805 (52.7 ± 0.4 HRC (556 $HV_{0.1}$)). De plus, il semblerait que la martensite est plus dure (des fois > 67.0 ± 0.2 (907 $HV_{0.05}$)) dans le cas de l'infiltration au Cu, ce qui est probablement dû à formation de précipités nanométriques dans cette martensite. La dureté apparente dépend aussi de la quantité de ferrite (183 ± 6.2 $HV_{0.01}$), de bainite supérieure (30.5 ± 0.4 (306 $HV_{0.05}$)), de bainite inférieure (45.8 ± 4.9 (460 $HV_{0.05}$)) et d'austénite résiduelle (33 ± 6.5 (311 $HV_{0.01}$)) constituant la microstructure.

La dureté élevée des mélanges autotrempants contenant de la MA2 est aussi due à la présence du Fe_3P et du Cu qui améliore la qualité du frittage et la diffusion des éléments d'alliage. De plus, le Cu en solution solide a un effet non négligeable sur l'autotrempabilité (effet comparable à celui du Ni [5, 11]) et le P permet de durcir les phases en présence [11]. Il serait très intéressant de dissocier l'effet de la MA2, du Fe_3P et du Cu en faisant d'autres essais d'autotrempabilité.

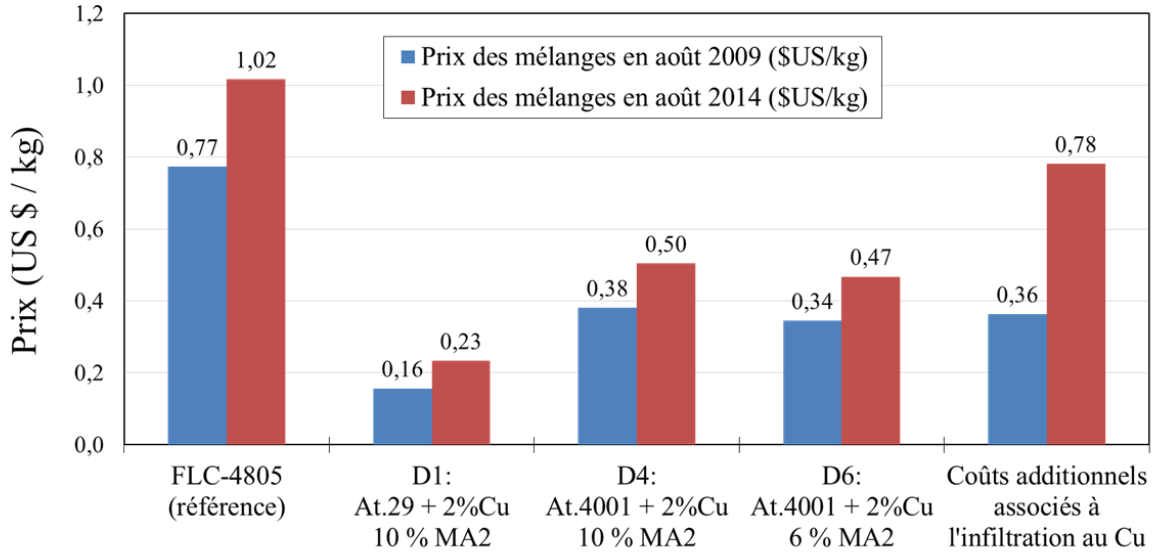


Figure 3.55: Prix des mélanges autotrempants étudiés en fonction du prix des éléments d'alliage qu'ils contiennent. D'après Infomine.com [10].

Pour un même mélange (p.ex. D4 et D4X), les courbes d'autotrempabilité des barres infiltrées au Cu et sans infiltration ont une allure très similaire. Aussi, surtout pour un ajout de 10 $\%_m$ MA2, elles atteignent rapidement un plateau de dureté correspondant à 80 ~ 90 $\%_v$ de martensite très dure (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$)). Ce qui indique, que des duretés plus élevées

pourraient être obtenues aves des taux de refroidissement plus élevés que ceux étudiés (p.ex. 200 °C/min en utilisant un VariCool). D'ailleurs, il serait intéressant d'estimer le potentiel maximal d'autotrempabilité de ces mélanges qui correspondrait à l'obtention de 100 $\%_v$ de martensite.

Finalement, d'après les résultats obtenus dans cette section, il y a une réelle opportunité à utiliser les mélanges autotrempants contenant des alliages mères MA2 (ou autres moins alliés) , car cela permet une diminution des coûts considérable due à l'utilisation des éléments d'alliages peu couteux comme le Mn et Cr (D1 : 0.23 $US/kg; D4 : 0.50 $US/kg et D6 : 0.47 $US/kg comparativement à 1.02 $US/kg pour le FLC-4805 en août 2014). Plus encore, l'allure des courbes d'autotrempabilité ainsi que les duretés atteintes pour seulement 75 à 90 $\%_v$ à des taux de refroidissement relativement faibles (4 ~ 25 °C/min) indique une réelle versatilité de ce procédé. En effet, on pourrait avoir des pièces très autotrempantes et très dures directement à la sortie des fours industriels, et ce, sans avoir recours à un système de refroidissement par convection forcée (c.-à-d. diminution des coûts). D'un autre côté, en refroidissant légèrement plus rapidement (avec un VariCool), on pourrait mettre plus de pièces sur les courroies des fours, ou utiliser carrément moins d'éléments d'alliage dans les mélanges (moins d'alliage mère MA2 ou alliages mères moins alliés), ce qui engendrerai aussi une diminution des coûts.

DISCUSSION GÉNERALE CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTUTRS

1) L'atomisation à l'eau des alliages mères MA (≈ 4 $\%_m$ C) permet d'avoir des poudres n'ayant pas beaucoup d'oxydes internes, mais qui contiennent inévitablement une couche d'oxydes (MnO, Mn_2SiO_4, $MnCrO_3$,...) en surface d'une épaisseur de 0.5 à 4 µm tandis que l'atomisation au gaz de l'alliage mère MA2 permet d'avoir une poudre très propre (0.04 $\%_m$ O) et d'une dureté inférieure à celle atomisée à l'eau (841 ± 74 $HV_{0.1}$ comparativement à 1021 ± 53 $HV_{0.1}$). La différence de dureté est due à la finesse de la microstructure obtenue par atomisation à l'eau (≈ 100 nm) et au gaz (≈ 1 µm). Dans le cas de l'atomisation à l'eau, la dureté des alliages mères augmente avec la quantité des éléments d'alliage et la teneur en carbone. De plus, la quantité d'oxydes en surface des particules des poudres MA diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone. Les alliages mères MA atomisés à l'eau ont des particules de forme irrégulière tandis que la poudre MA2 atomisée au gaz a des particules de frome sphérique.

2) La séparation des oxydes des particules métalliques de MA2 par succession de broyage léger (5 à 10 min au SPEX®) et tamisage à 20 µm en laboratoire permet d'enlever une bonne partie des oxydes en surface, mais les fines particules d'oxydes fraîchement enlevées ont tendance à s'ancrer aux particules métalliques sous l'effet des impacts pendant le broyage. En industrie, ce procédé de séparation d'oxydes pourrait être optimisé et les fines particules enlevées en continu pendant le broyage. Par ailleurs, avant le broyage de réduction de taille, les oxydes surfaciques des particules de MA (MnO, Mn_2SiO_4, $MnCrO_3$,...) peuvent être enlevés d'une façon efficace en trempant les particules dans une solution HCl/ Hexaméthylènetétramine dans un bain à ultrason.

Le broyage de la MA2 au SPEX® est significativement moins efficace qu'au Simoloyer® CM 01 (ZOZ). De plus, la poudre MA2 atomisée à l'eau se broie plus rapidement que celle atomisée au gaz étant donné leur différence de dureté.

L'ajout de l'acide stéarique (AS) lors du broyage au Simoloyer® CM 01 (ZOZ) des particules dures comme la MA2 permet d'éviter l'agglomération des fines particules, mais il

faut faire attention à la quantité ajoutée, car elle affecte grandement la morphologie des particules broyées. L'ajout de 1 $\%_m$ d'AS engendre des particules floconneuses alors qu'une quantité de 0.1 à 0.17 $\%_m$ est suffisante pour éviter l'agglomération des fines particules et permet d'avoir des particules de forme irrégulière et/ou angulaire. De plus, l'augmentation de la vitesse de broyage semblerait aussi favoriser les particules floconneuses. Finalement, la poudre MA2 atomisée à l'eau et nettoyée à l'HCL/HMT ainsi que la poudre MA2 atomisée au gaz ont pu être broyées d'une façon optimale au Simoloyer® CM 01 afin d'avoir de fines particules de forme irrégulière et/ou angulaire ($d_{10} \approx 4$ µm, $d_{50} \approx 10$ µm et $d_{90} \approx 25$ µm).

3) L'ajout des fines particules de MA2 (< 25 µm) dégrade l'écoulement et augmente la densité apparente des mélanges. Pour que les mélanges contenant de la MA2 puissent s'écouler, la quantité de MA2 doit être inférieure à 15 $\%_m$. De plus, la morphologie des particules MA2 (10 $\%_m$) a un effet sur l'écoulement où les particules sphériques permettent d'améliorer l'écoulement des mélanges, les particules irrégulières et angulaires le dégradent légèrement et les particules floconneuses le dégradent grandement.

L'ajout de 0.02 à 0.1 $\%_m$ de Cab-O-Sil® (silicates fumés) permet d'améliorer l'écoulement des mélanges qui ont de la difficulté à s'écouler, et ce, sans avoir un effet préjudiciable sur la résistance à cru des barres contenant de la MA2. De surcroît, le type de lubrifiant a un effet sur l'écoulement des mélanges, les stéarates de zinc représente ce qu'il y a de mieux pour l'écoulement. Tandis que le Kenolube et l'Acrawax dégradent significativement l'écoulement.

4) La compressibilité des mélanges contenant de la MA2 (dureté de ≈ 1100 HV et taille de < 25 µm) est significativement dégradée par la quantité de la MA2 ajoutée, mais reste parfaitement acceptable pour des ajouts de moins de 15 $\%_m$ MA2 (6.86 g/cm^3 lorsque pressé à 689 MPa (50 TSI)). À partir des courbes de compressibilité des mélanges contenant de la MA2-G-Z (gaz-irrégulière-ZOZ), une équation donnant la densité à cru des barres en fonction de la quantité de MA2 et la pression de compaction a été déduite ($R^2 = 0.9957$). Cependant, cette équation a été réalisée à partir de mélange contenant une quantité différente de graphite allant de 0.1 $\%_m$ pour le mélange avec 30 $\%_m$ de MA2 à 0.8 $\%_m$ pour le mélange sans MA2. Ainsi

l'effet de la quantité de la MA2 et celui du graphite n'a pas pu être dissocié, mais du point de vue pratique, la quantité de graphite doit changer en fonction de la quantité de MA2 ajoutée afin de garder une teneur en carbone totale d'environ 0.6 $\%_m$ en présence de MA2 et de 0.8 $\%_m$ en l'absence d'alliage mère. Finalement, la morphologie des particules de MA2 ajoutées (10 $\%_m$) a un effet minime sur la compressibilité comparativement à l'effet de la quantité de MA2. Les particules sphériques engendrent une meilleure compressibilité (7.09 g/cm^3) que les particules irrégulières, floconneuses et angulaires (respectivement 7.00, 6.99 et 6.96 g/cm^3).

5) La résistance à cru (R_c) des mélanges est grandement affectée par la quantité des alliages mères et leur morphologie. Elle augmente avec l'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 aux mélanges puis elle diminue en augmentant la quantité de MA2 (de 10 à 30 $\%_m$). L'augmentation de la R_c pour les mélanges contenant 10 $\%_m$ de MA2 pourrait être expliqué par le fait qu'il y ait assez de petites particules irrégulières de MA2 (< 25 µm) qui se trouvent dans les vides laissés entre les grosses particules de la poudre de base (≈ 50 ~ 200 µm) pour permettre un accrochage mécanique plus efficace (plus de surface de contact) entre les grosses particules. Ainsi, la dégradation de la R_c après l'ajout d'une quantité supérieure à 10 ~ 15 $\%_m$ de MA2 s'expliquerait par l'atteinte d'une quantité assez élevée de MA2 pour que les particules forment des amas de particules fines et dures qui ne peuvent se déformer et s'accrocher entre elles. De plus, cela engendre la formation d'un réseau continu de particules fines et dures (MA2) qui dégrade la compressibilité des mélanges [2].

Mis à part la quantité, la morphologie des particules MA2 a un effet majeur sur la R_c des mélanges. Les particules de MA2 irrégulières et angulaires représentent ce qu'il a de mieux pour la R_c (respectivement 18.4 et 14.7 MPa) tandis que les particules sphériques et floconneuses sont très néfastes pour la résistance à cru des mélanges (8.9 MPa pour les deux). Par ailleurs, la quantité de graphite ajouté dégrade significativement la R_c des mélanges. Ainsi l'ajout de 0.4 et 0.8 $\%_m$ de graphite (KS44) à un mélange d'Atomet 4001 + 0.5 $\%_m$ Kenolube diminue la R_c de 16.4 MPa (sans graphite) à respectivement 14.4 et 11.5 MPa. Cette dégradation de la R_c est due à la finesse (< 50 µm), à la morphologie floconneuse des particules de graphite et à la faible densité théorique du graphite qui engendre une quantité très élevée de particules de graphite en termes de population, ce qui empêche un contact direct entre les

particules métalliques. D'un autre côté, la quantité de cuivre ajouté aux mélanges (jusqu'à 4 $\%_m$) n'a pas d'effet sur la résistance à cru des mélanges contenant 10 $\%_m$ de MA2.

6) L'utilisation de particules de MA2 sphériques peut engendrer l'apparition d'hétérogénéités dans la microstructure des mélanges après frittage à cause de la ségrégation relativement facile des particules sphériques. Et l'utilisation de telles microstructures en industrie n'est pas envisageable, car cela provoquerait un gradient de propriétés mécaniques en plus des distorsions dimensionnelles.

7) Peu importe la propreté de la MA2 broyée utilisée (MA2-G-Z : 0.33 et MA2-E-A : 2.07 $\%_m$ O), après un frittage conventionnel à 1160 °C sous atmosphère réductrice (10 % H_2 / 90 % N_2) et en présence de graphite (≈ 0.25 $\%_m$) les barres ont une propreté similaire (respectivement 0.05 et 0.07 $\%_m$ O). Ainsi, il semblerait que la réduction des oxydes a été très efficace pendant le frittage, car la perte en carbone est de respectivement 0.04 et 0.15 $\%_m$. C'est tout de même surprenant que dans le cas de l'utilisation d'une poudre MA2 peu propre (MA2-E-A: 2.07 $\%_m$ O), la réduction des oxydes dans ces conditions de frittage soit aussi efficace surtout en présence de Si. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la majorité des oxydes surfaciques de la MA2 atomisée à l'eau sont des MnO qui peuvent facilement être réduits aux températures de frittage en présence du carbone. Les autres oxydes plus complexes (Mn_2SiO_4, $MnCrO_3$ et $Fe_3Cr_2SiO_{12}$) présents en surface des particules MA2-E sont plus difficiles à réduire lors du frittage.

Les oxydes observés après frittage sont généralement des oxydes complexes Mn-Cr-Si-O. Dans le cas de l'infiltration au cuivre pendant un frittage suivant le même profil thermique qu'un frittage conventionnel, il semblerait que la réduction n'est pas aussi efficace puisque les barres contenant les MA2 d'une propreté différente (0.33 et 2.07 $\%_m$ O) ont une propreté différente (respectivement 0.1 et 0.2 $\%_m$ O). En effet, lors de l'utilisation de la MA2 moins propre, les oxydes originels qui étaient en surface des particules MA2-E-A baignent dans l'infiltrant (Cu) et restent en périphérie. Tandis que l'utilisation de la MA2-G-Z (propre) engendre l'apparition d'oxydes de forme sphérique ("boules" de ≈ 5 µm) qui se trouvent dans l'infiltrant (Cu). La réduction dans le cas de l'infiltration au cuivre est moins efficace

probablement parce que le cuivre fond à 1085 °C, pénètre dans la barre et isole les oxydes des espèces réductrices (graphite et le H de l'atmosphère) avant d'atteindre la température de frittage (1160 °C) où les conditions thermodynamiques sont favorables à la réduction.

8) La teneur en carbone totale optimale pour les mélanges autotrempants contenant de la MA2 (de 0.5 à 0.6 $\%_m$) a été déterminée de façon à avoir assez de carbone pour obtenir une martensite dure d'une part, et pas assez pour qu'il y ait une grande quantité d'austénite résiduelle dans les régions qui restent assez alliées après frittage (particules MA2 initiales). Cette teneur en carbone optimale permet de maximiser la dureté apparente. Par ailleurs, un excès de carbone (> 0.8 $\%_m$) engendrerait l'apparition de cémentite pro-eutectoïde et l'apparition de carbures de chrome dans les particules MA2.

De surcroît, même avec une teneur en carbone totale optimale, les grosses particules MA2 (> 20 µm) et/ou celles qui contiennent des oxydes surfaciques (barrière de diffusion) sont susceptibles de contenir des carbures de Cr parce que la diffusion des éléments d'alliage Mn et Cr est réduite et le cœur des particules contiendrait suffisamment de Cr après frittage pour qu'il y ait formation de carbures (avec 2.9 $\%_m$ Cr, 2.6 $\%_m$ Mn et 0.6 $\%_m$ C au cœur des particules aucun carbure n'a été observé). Pour les applications d'autotrempabilité, ces carbures ne sont pas désirés, car le Cr est ajouté pour diffuser dans la poudre de base et favoriser la formation de martensite. Par contre, la présence de carbures pourrait être une bonne option pour utiliser la poudre MA2 pour d'autres applications où la formation de carbures serait désirée. D'ailleurs, cette piste a été brièvement investigué où de la MA2 a été ajoutée à de la M2 (acier rapide) afin de favoriser des régions de MA2 contenant des carbures de Cr et que le Mn diffuse dans la matrice de la M2 pour favoriser la formation de la martensite. La dureté n'était pas à la hauteur de nos attentes, car des régions austénitiques dépourvues de carbure ont été observées en périphérie des particules MA2. Les régions austénitiques en question contenaient beaucoup de Mn (gammagène), ce qui indique qu'une telle application serait envisageable en utilisant un alliage mère contenant plus de Cr que de Mn ou exclusivement du Cr.

9) L'ajout de la MA2 aux mélanges autotrempants a été accompagné par l'ajout de quelques additifs comme le lubrifiant et le fluidisant (Kenolube® et Cab-O-Sil®) afin d'éviter le

délaminage des barres lors de l'extraction après le pressage et d'améliorer l'écoulement des mélanges. Tandis que d'autres additifs tels que le Fe_3P et le cuivre ont été ajoutés pour des raisons métallurgiques. En effet, l'ajout de jusqu'à 1 $\%_m$ de Fe_3P (0.16 $\%_m$ de P dans le mélange) a permis d'augmenter significativement la dureté apparente des mélanges (augmentation de ≈ 4.5 HRC), et ce, grâce à la diffusion du phosphore dans le mélange ce qui a permis de durcir les constituants microstructuraux. De plus, la phase liquide transitoire qui se forme lors du frittage représente une condition favorable pour augmenter localement la diffusion atomique. Il est aussi important de mentionner que pour un ajout de 1 $\%_m$ de Fe_3P, le phosphore semble être uniformément distribué. Le cuivre permet aussi de créer une phase liquide transitoire à la température de frittage (1160 °C) et il diffuse dans la poudre d'acier, car pour un ajout de 2 $\%_m$ de cuivre dans le mélange, on ne voit que rarement une phase de cuivre "pur" dans la microstructure après frittage. D'autre part, la présence d'une phase liquide durant le frittage (Cu et Fe_3P) permet une meilleure qualité de liens métallurgiques entre les particules "cous" ce qui augmente le contact interparticulaire qui pourrait augmenter la diffusion atomique et la conductivité thermique. Bien sûr cela permet aussi d'arrondir les porosités ce qui est favorable aux propriétés dynamiques (moins de concentrations de contraintes dans les porosités).

En général, l'ajout des alliages mères aux mélanges contenant des poudres d'acier non allié ou faiblement préallié a permis d'augmenter considérablement la dureté apparente des mélanges (augmentation ≈ 24 HRC) en favorisant la formation de martensite plutôt que de la bainite, perlite ou ferrite, (pour un frittage à 1160 °C pendant 15 minutes dans des fours industriels à un taux de refroidissement d'environ 25 °C/min [550~550 °C]).

L'utilisation des alliages mères avec une poudre préalliée (mélanges hybrides) contenant seulement 0.5 $\%_m$ de molybdène (Atomet 4001) représente la meilleure façon d'obtenir des mélanges de dureté très élevée (sans infiltration au Cu ≈ 37 HRC, infiltrées au Cu ≈ 49 HRC) et contenant beaucoup de martensite (≈ 70 à 90 $\%_v$ de martensite). Toutefois, les mélanges contenant une poudre de base non alliée (Atomet 29) présentent quand même des duretés intéressantes et sont moins couteux que les mélanges hybrides. Leur dureté est élevée (non infiltré ≈ 24.9 HRC, infiltré au Cu ≈ 39 HRC) et ils contiennent de 45 à 60 $\%_v$ de martensite. L'effet du 0.5 $\%_m$ Mo présent dans le cas des mélanges hybrides a beaucoup d'impact sur la formation de martensite ce qui a été confirmé lors de l'étude de diffusion des éléments d'alliage.

En effet l'ajout de 0.5 $\%_m$ Mo permet d'obtenir de la martensite dans des régions ayant une chimie de seulement ≈ 1 $\%_m$ Mn, ≈ 1 $\%_m$ Cr, 0.5 $\%_m$ Mo et ≈ 0.5 $\%_m$ Cu[7], alors qu'en l'absence de Mo (utilisation de poudre non alliée) une chimie de ≈ 2 $\%_m$ Mn, ≈ 2 $\%_m$ Cr et ≈ 1.5 $\%_m$ Cu[6] est nécessaire pour avoir de la martensite et de ≈ 0.75 $\%_m$ Mn, ≈ 0.75 $\%_m$ Cr et ≈ 0.25 $\%_m$ Cu pour avoir de la bainite.

10) L'ajout de 10 $\%_m$ de MA2 dans les mélanges hybrides permet d'obtenir des duretés très intéressantes, mais la quantité de la MA2 ou sa teneur en éléments d'alliage peut être réduite, car l'ajout de 10 $\%_m$ a été défini pour obtenir une chimie de ≈ 1.5 $\%_m$ Mn et ≈ 1.5 $\%_m$ Cr après une homogénéisation totale. Cependant, l'homogénéisation totale ne peut être atteinte lors de frittages typiques (température et durée). Ainsi, on a un excès inutile d'éléments d'alliage dans les particules MA2 et les régions adjacentes parce que les éléments d'alliage n'atteignent pas le cœur des grosses particules de poudre de base. En effet, après un frittage conventionnel, les particules MA2 et les régions adjacentes ont une teneur en éléments d'alliage largement plus élevée (≈ 2.4 $\%_m$ Mn, ≈ 2.7 $\%_m$ Cr, ≈ 0.5 $\%_m$ Mo et ≈ 1.4 $\%_m$ Cu[6]) que celle nécessaire pour la formation de martensite (≈ 1 $\%_m$ Mn, ≈ 1 $\%_m$ Cr, ≈ 0.5 $\%_m$ Mo et ≈ 0.5 $\%_m$ Cu[6]). Ceci a été confirmé par l'obtention de duretés et de microstructures similaires à celles des mélanges contenant 10 $\%_m$ de MA2, et ce, en utilisant seulement 6 $\%_m$ de MA2 (≈ 15 $\%_m$ Mn, ≈ 15 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C), 15 $\%_m$ de MA1 (≈ 5 $\%_m$ Mn, ≈ 5 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C) ou 10 $\%_m$ de MA4 (≈ 9 $\%_m$ Mn, ≈ 9 $\%_m$ Cr et ≈ 4 $\%_m$ C).

11) La dureté des barres infiltrées au cuivre est largement plus élevée que celle des barres ayant subi un frittage conventionnel (augmentation ≈ 13 HRC). Ceci peut s'expliquer de différentes façons. Premièrement la densité des barres infiltrées au cuivre est plus élevée que celles non infiltrées (de 7.8 ~ 7.9 comparativement à 6.9 ~ 7.0 g/cm^3) ce qui augmente la dureté apparente. De plus, il est supposé que l'infiltration permet d'obtenir des taux de refroidissement locaux plus élevés, car l'évacuation de chaleur est améliorée grâce au squelette de Cu qui relie

---

[7] La valeur du $\%_m$ de Cu représente une vague estimation (ratio d'intensité) contrairement aux $\%_m$ de Cr et Mn.

les particules contrairement aux porosités qui jouent le rôle d'un isolant dans le cas du frittage conventionnel. Ceci pourrait être confirmé en mesurant le taux de refroidissement local (dans le cœur de la pièce) d'une barre infiltrée au Cu et une barre non infiltrée refroidit dans un environnement permettant un taux de refroidissement extérieur connu. Finalement, la raison prédominante est que le cuivre de l'infiltration représente une phase liquide qui améliore la diffusion des éléments d'alliage de la MA2 (Mn et Cr) ce qui leur permet d'allier des régions plus éloignées (par rapport à la MA2) et ainsi favoriser la formation de la martensite dans ces régions.

La diffusion du Mn et Cr est considérablement améliorée par l'infiltration au cuivre, car la distance de diffusion de ces éléments est estimée à ≈ 27 µm pour un frittage conventionnel (1160 °C pendant 15 minutes) et à ≈ 80 µm dans le cas d'une infiltration au Cu. Il est important de mentionner que la distance de diffusion dans le cas de l'infiltration au cuivre est une valeur déduite et non pas mesurée, et ce, parce que la distribution de Mn et Cr est presque homogène et qu'on ne peut reconnaître les particules initiales de MA2 (pas de référence pour la distance). J'ai donc supposé que la distance de diffusion correspond au rayon des particules moyennement grosses (d ≈ 160 µm) de la poudre de base. Ainsi, la bainite observée au cœur des grosses particules représente les régions non atteintes par les éléments d'alliage. De plus, les quelques particules de la poudre de base d'une taille moyenne ayant un cœur bainitique se trouvent sûrement dans des régions, où localement il n'y avait pas assez de MA2 (c.-à-d. Mn et Cr) de disponible.

12) Les éléments d'alliage apportés par les alliages mères MA ne sont pas totalement utilisés, car il y a une perte de Mn et Cr (surtout Mn) que ce soit en formant des oxydes Mn-Si-Cr-O ou sous forme gazeuse. On remarque que la quantité de Mn mesurée dans différentes régions est souvent moins élevée que celle du Cr, et ce, parce que le Mn est plus susceptible à l'oxydation et a une tension de vapeur plus élevée que le Cr.

13) Le mélange D1 contenant de la MA2 et une poudre de base non alliée (Atomet 29) a une autotrempabilité similaire à celle du mélange de référence FLC-4805 pour des taux de refroidissement faibles (≤ 10 °C/min [550 à 350 °C]). Pour une même densité après frittage, les

duretés apparente de ces deux mélanges devrait être similaires, et ce, pour des taux de refroidissement allant de 4 à 120 °C/min [550 à 350 °C]. Par conséquent, le mélange D1 est très intéressant vu qu'il permet d'avoir des duretés similaires à celles du FLC-4805 tout en étant largement moins coûteux, 0.23 $US/kg comparativement à 1.02 $US/kg en août 2014 (respectivement 0.16 et 0.77 $US/kg en 2009). Par ailleurs, le mélange D1X infiltré au cuivre a une meilleure autotrempabilité que celle du FLC-4805 pour des taux de refroidissement inférieurs à 20 °C/min [550 à 350 °C] mais a des duretés plus élevées sur toute la gamme de taux de refroidissement étudiée (de 4 à 120 °C/min [550 à 350 °C]). Cependant, le coût additionnel associé à l'infiltration au cuivre est à prendre en considération (0.78 $US/kg en août 2014 et 0.36 $US/kg en août 2009).

D'un autre côté, les mélanges hybrides contenant de la MA2 sont les plus très intéressants, car ils ont une très bonne autotrempabilité pour des taux de refroidissement plus faible que ≈ 45 °C/min comparativement à celle du mélange de référence FLC-4805 (à 20 °C/min : ≈ 80 $\%_v$ et 75 $\%_v$ de martensite pour des ajouts respectifs de 10 $\%_m$ et 6 $\%_m$ de MA2 comparativement à 60 $\%_v$ pour le FLC-4805). Dans le cas du frittage conventionnel, les duretés apparentes des mélanges D4 et D6 sont meilleures pour des taux de refroidissement ≤ 60 °C/min (≈ 34 ~ 38 HRC comparativement à 28 HRC à 20 °C/min [550 à 350 °C]) et similaires (≈ 40 HRC) pour des taux de refroidissement élevés (60 ~ 120 °C/min). De plus, ces mélanges D4 et D6 sont largement moins coûteux que le FLC-4805 (0.50 $US/kg pour le D4 et 0.47 $US/kg pour le mélange D6 comparativement à 1.02 $US/kg pour le FLC-4805 en août 2014 (respectivement 0.38, 0.34 et 0.77 $US/kg en août 2009). Par ailleurs, pour les mélanges infiltrés au Cu D4X et D6X, la dureté apparente est largement meilleure que celle du FLC-4805 et des mélanges D4 et D6, et ce, pour des taux de refroidissement allant de 4 à 120 °C/min [550 à 350 °C]. Cependant, le coût additionnel associé à l'infiltration au cuivre est à prendre en considération (0.78 $US/kg en août 2014 (0.36 $US/kg en août 2009)).

On a aussi remarqué que la dureté apparente n'est pas directement prédite par la quantité de martensite présente, car cela dépend de la microdureté de cette martensite et de la nature (c.-à-d. dureté) des autres composés microstructuraux présents (bainite supérieure, bainite inférieure, ferrite et Cu dans le cas de l'infiltration au Cu). En effet la dureté de la martensite

observée dans les mélanges autotrempants contenant de la MA2 (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$)) est largement plus élevée que celle observée dans le mélange FLC-4805 (52.7 ± 0.4 HRC (556 $HV_{0.1}$)). De plus, il semblerait que la martensite est plus dure (des fois > 67.0 ± 0.2 (907 $HV_{0.05}$)) dans le cas de l'infiltration au Cu, ce qui est probablement dû à formation de précipités nanométriques dans cette martensite. La dureté apparente dépend aussi de la quantité de ferrite (183 ± 6.2 $HV_{0.01}$), de bainite supérieure (30.5 ± 0.4 (306 $HV_{0.05}$)), de bainite inférieure (45.8 ± 4.9 (460 $HV_{0.05}$)) et d'austénite résiduelle (33 ± 6.5 (311 $HV_{0.01}$)) constituant la microstructure.

La dureté élevée des mélanges autotrempants contenant de la MA2 est aussi due à la présence du Fe_3P et du Cu qui améliore la qualité du frittage et la diffusion des éléments d'alliage. De plus, le Cu en solution solide a un effet non négligeable sur l'autotrempabilité (effet comparable à celui du Ni [5, 11]) et le P permet de durcir les phases en présence [11]. D'ailleurs, il serait très intéressant de dissocier l'effet de la MA2, du Fe_3P et du Cu en effectuant d'autres essais d'autotrempabilité.

Pour un même mélange (p.ex. D4 et D4X), les courbes d'autotrempabilité des barres infiltrées au Cu et sans infiltration ont une allure très similaire. Aussi, pour un ajout de 10 $\%_m$ MA2, elles atteignent rapidement un plateau de dureté correspondant à 80 ~ 90 $\%_v$ de martensite très dure (63 ~ 67 HRC (784 ~ 907 $HV_{0.05}$)). Ce qui indique, que des duretés plus élevées pourraient être obtenues avec des taux de refroidissement plus élevés que ceux étudiés (p.ex. 200 °C/min en utilisant un VariCool).

14) Finalement, il y a une réelle opportunité à utiliser les mélanges autotrempants contenant des alliages mères MA2 (ou autres moins alliés), car cela permet une diminution des coûts considérables due à l'utilisation des éléments d'alliages peu couteux comme le Mn et Cr (D1: 0.23 $US/kg; D4: 0.50 $US/kg et D6: 0.47 $US/kg comparativement à 1.02 $US/kg pour le FLC-4805 en août 2014). Plus encore, l'allure des courbes d'autotrempabilité ainsi que les duretés atteintes pour seulement 75 à 90 $\%_v$ à des taux de refroidissement relativement faibles (4 ~ 25 °C/min) indique une réelle versatilité de ce procédé. En effet, on pourrait avoir des pièces très autotrempantes très dures directement à la sortie des fours industriels, et ce, sans

avoir recours à un système de refroidissement par convection forcée (c.-à-d. diminution des coûts). D'un autre côté, en refroidissant légèrement plus rapidement (avec un VariCool), on pourrait mettre plus de pièces sur les courroies des fours, ou utiliser carrément moins d'éléments d'alliages dans les mélanges (moins d'alliage mère MA2 ou alliages mères moins alliés), ce qui engendrerait aussi une diminution des coûts.

- **Autres considérations et travaux futurs**

Les alliages mères pourraient aussi être utilisés avec des poudres de base de petite taille (< 80 µm) ce qui permettrait d'avoir des mélanges 100 $\%_v$ martensitique même avec des taux de refroidissement usuels (de 20 à 40 °C/min [550~550 °C]).

La martensite observée dans les mélanges autotrempants infiltrés au cuivre est très dure ≈ 67 HRC (907 $HV_{0.01}$) mais dans certaines régions elle est extrêmement élevée et peut même atteindre 1000 $HV_{0.01}$. Il serait intéressant de faire une lame mince de cette martensite et l'observer au MET afin de comprendre pourquoi cette martensite est si dure. Elle pourrait éventuellement contenir des précipités nanométriques de cuivre qui augmentent sa dureté [99, 100].

Il serait aussi très intéressant d'atomiser un alliage mère MA2 contenant ≈ 1.5 $\%_m$ de phosphore préallié, cela servirait à éviter l'ajout du Fe_3P. Des calculs thermodynamiques préliminaires (voir Annexe E, page 172) ont montré que la formation d'une phase liquide dans les particules MA serait possible à des températures aussi basses que 810 °C (quand C ≈ 2 $\%_m$) et 1090 °C (quand C ≈ 0.6 $\%_m$). La formation prématurée de cette phase liquide servirait à améliorer la diffusion atomique pendant le frittage.

Il serait aussi intéressant d'atomiser des alliages mères à haute teneur en carbone (de 4 à 5 $\%_m$ C) avec plus de Mn que de Cr et plus de Cr que de Mn ainsi qu'exclusivement du Mn et exclusivement du Cr. Par exemple, un alliage mère contenant exclusivement du Cr pourrait être ajouté à des mélanges d'acier outil très coûteux afin de former localement des carbures Cr. Comme le Cr est un élément largement moins coûteux que les éléments utilisés dans les aciers outils (W, V, Ti,…), ce serait une façon de réduire le coût du mélange.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Gao and E. Forssberg, "Prediction of product size distributions for a stirred ball mill," *Powder Technology*, vol. 84, pp. 101-106, 1995.

[2] R. M. German, *Powder Metallurgy and Particulate Matrials Processing*: Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2005.

[3] M. Rhodes, *Introduction to Particle Technology*, 2ed.: John Wiley & Sons, 2008.

[4] F. Castro and W. Garcia, "Low alloy high strength PM steels for sinterhardening," in *2009 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2009, June 28, 2009 - July 1, 2009*, Las Vegas, NV, United states, 2009, pp. 565-578.

[5] ASTM standard, "Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel," ASTM International, ASTM A-255, 2010.

[6] ASM Handbook, Volume 7: *Powder Metal Technologies and Applications*. ASM International, 1998.

[7] ASTM standard, "Practices for Production and Preparation of Powder Metallurgy (PM) Test Specimens," ASTM International, ASTM B-925, 2008.

[8] R. M. German, *Powder metallurgy science*, 2nd edition. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1984.

[9] H. Zoz, "Simoloyer®: Major characteristics and features," Zoz GmbH, D- 57482 Wenden, Germany.

[10] Infomine.com, (2014, 6 août 2014). *Commodity Charts, Quotes and Prices, Base and Precious Metals - InvestmentMine*. Mining Intelligence & Technology, Available: http://www.infomine.com/investment/metal-prices/

[11] G. E. Totten, *Steel heat treatment : metallurgy and technologies*. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2007.

[12] P. Baláž, "High-Energy Milling," in *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 103-132.

[13] H. Mehrer. (2007). *Diffusion in solids fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*.Available: http://public.eblib.com/EBLPublic/PublicView.do?ptiID=371680

[14] D. Bouvard, *Métallurgie des poudres*. Paris: Hermès sciences, 2002.

[15] E. Hryha and L. Nyborg, "Oxide Transformation in Cr-Mn-Prealloyed Sintered Steels: Thermodynamic and Kinetic Aspects," *Metallurgical and Materials Transactions A*, pp. 1-12, 2013/09/06 2013.

[16] G. MURRY, "Transformations dans les aciers," *Techniques de l'ingénieur Traitements thermiques des métaux : généralités*, vol. TIB500DUO, 2014.

[17] ASM Handbook, Volume 4: *Heat treating*. ASM International, 1991.

[18] Z. Zurecki, L. Mercando, B. Lindsley, and T. Jesberger, "Evaluation of accelerated, forced-convection cooling methods for sinter-hardening of low-alloy steels," in *2013 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2013, June 24, 2013 - June 27, 2013*, Chicago, IL, United states, 2013, pp. 548-561.

[19] M. Schmidt, P. Thorne, U. Engstrom, J. Gabler, T. J. Jesberger, and S. Feldbauer, "Effect of sintering time and cooling rate on sinter hardenable materials," in *2004 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, 13-17 June 2004*, Princeton, NJ, USA, 2004, pp. 10-160.

[20] I. Baïlon-Poujol, "Développement de nouveaux alliages mères pour applications autotrenpantes en métallurgie des poudres," M.Sc.A., École Polytechnique de Montréal, Québec,Canada, 2011.

[21] G. L'Espérence, "MET6108: Procédés de la métallurgie des poudres," Notes de cours (École Plolytechnique de Montréal), 2012.

[22] I. Bailon-Poujol, J.-P. Bailon, and G. L'Espérance, "Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications," *Powder Technology*, vol. 210, pp. 267-272, 2011.

[23] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*. New York, NY, USA: CRC Press, 2004.

[24] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.

[25] J.-P. Baïlon and J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3rd ed. Presses internationales Polytechnique, 2000.

[26] S. Heinrich. (2012). *Particle technology [Présentation PDF]*. Available: http://www.spe.tu-harburg.de/teaching/particle-technology-forimp.html?eID=dam_frontend_push&docID=1526

[27] Höganäs. (2013). *Product Data Handbook*. Available: http://www.hoganas.com

[28] Hoeganaes.(2013).*Products*.Available: http://www.gkn.com/hoeganaes/Pages/default.aspx

[29] Rio Tinto, QMP (2013). *Products and applications*. Available: http://qmp-powders.com/en/home.ch2

[30] A. Šalak and M. Selecká, *Manganese in Powder Metallurgy Steels*. Cambridge International Science Publishing Ltd., 2012.

[31] ASM Handbook, Volume 1: *Properties and Selection Irons,Steels, and High Performance Alloys*. ASM International, 1990.

[32] ASM Handbook, Volume 3, *Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1992.

[33] I. Le May and L. McDonald Schetky, *Copper in iron and steel*. John Wiley & Sons, 1982.

[34] H. G. Rutz, A. H. Graham and A. B. Davala, "Sinter-hardening P/M steels," presented at the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Chicago, IL USA, 1997.

[35] R. M. German, *Liquid phase sintering*. Plenum Press, New York, 1985.

[36] T. F. Murphy and M. C. Baran, "An investigation into the effect of copper and graphite additions to sinter-hardening steels," in *2004 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, 13-17 June 2004*, Princeton, NJ, USA, 2004, pp. 10-266.

[37] F. Castro and S. Sainz, "Influence of Ni on hardenability of PM steels," in *2010 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2010, June 27, 2010 - June 30, 2010*, Hollywood, FL, United states, 2010, pp. 520-534.

[38] H. Danninger, R. Pöttschacher, S. Bradac, A. alak, and J. Seyrkammer, "Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders," *Powder Metallurgy*, vol. 48, pp. 23-32, 2005.

[39] V. Sinka, M. Selecka, and A. alak, "The influence of iron powder grade and manganese carrier on the homogeneity modulus of sintered Mn steels," *Materials Science Forum*, vol. 416-418, pp. 455-460, 2003.

[40] A. Šalak, "Sublimation and condensation of manganese vapours," *Praktische Metallographie*, vol. 22, pp. 26-33, 1985.

[41] R. Shivanath, P. Jones, and T. D. Thien, "Hi-density sintered alloy," Canadian pattern CA 2182389, 1995 [on line]. Available : http://patents1.ic.gc.ca/intro-f.html.

[42] A. Šalak, M. Selecka, L. Parilak, and A. Cajka, "Effect of manganese donor on properties of Fe-Cr-Mn-Mo-C steels," in *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2004), 17-21 Oct. 2004*, Shrewsbury, UK, 2004, p. 6 pp.

[43] A. Šalak and M. Selecka, "Effect of manganese content and manganese carrier on properties of sintered and sinter hardened hybrid Fe-3Cr-0.5Mo-xMn-0.24C steel," *Powder Metallurgy*, vol. 51, pp. 327-39, 2008.

[44] A. Šalak, "Manganese sublimation and carbon ferromanganese liquid phase formation during sintering of premixed manganese steels," *The International journal of powder metallurgy & powder technology*, vol. 16, pp. 369-372, 374-379, 1980.

[45] M. Sulowski, A. Cias, M. Stoytchev, and T. Andreev, "The effect of chemical composition of sintering atmosphere on the structure and mechanical properties of PM manganese steels with chromium and molybdenum additions," in *2006 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition, PM 2006, September 24, 2006 - September 28, 2006*, Busan, Korea, Republic of, 2007, pp. 753-756.

[46] M. Sulowski, A. Cias, H. Frydrych, J. Frydrych, I. Olszewska, R. Golen, *et al.*, "How processing variables influence the properties of manganese P/M steels with chromium and molybdenum additions?," in *2006 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2006, June 18, 2006 - June 21, 2006*, San Diego, CA, United states, 2006, pp. 10114-10124.

[47] E. Hryha and E. Dudrova, "The sintering behaviour of Fe-Mn-C powder system, correlation between thermodynamics and sintering process, Mn distribution, and microstructure," in *2006 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition, PM 2006, September 24, 2006 - September 28, 2006*, Busan, Korea, Republic of, 2007, pp. 761-764.

[48] E. Dudrova, M. Kabatova, S. C. Mitchell, R. Bidulsky, and A. S. Wronski, "Microstructure evolution in Fe-Mn-C during step sintering," *Powder Metallurgy,* vol. 53, pp. 244-250, 2010.

[49] E. Dudrova, M. Kabatova, R. Bidulsky, and A. S. Wronski, "Industrial processing, microstructures and mechanical properties of Fe-(2-4)Mn(-0.85Mo)-(0.3-0.7)C sintered steels," *Powder Metallurgy,* vol. 47, pp. 181-90, 2004.

[50] A. Cias, M. Sulowski, H. Frydrych, and J. Frydrych, "The effect of processing variables on the porosity of P/M Mn steels," in *2005 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2005, June 19, 2005 - June 23, 2005*, Montreal, QC, Canada, 2005, pp. 31-45.

[51] N. Sechel and R. L. Orban, "Ferro-manganese using as master alloy in the manganese structural sintered steels elaboration," in *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2004), 17-21 Oct. 2004*, Shrewsbury, UK, 2004, p. 6 pp.

[52] G. Zapf, G. Hoffmann, and K. Dalal, "Effect of additional alloying elements on the properties of sintered manganese steels," *Powder Metallurgy,* vol. 18, pp. 214-236, 1975.

[53] G. Zapf, G. Hoffmann, and K. Dalal, "Properties of industrially manufactured manganese sintered steels," *Archiv fur das Eisenhuettenwesen,* vol. 46, pp. 287-94, 1975.

[54] G. Zapf, G. Hoffmann, and K. Dalal, "Use of a Master Alloy in the Production of Sintered, High Strength, Heat Treatable Manganese Steels, mit einer vorlegierung hergestellte hochfeste und verguetbare manganlegierte sinterstaehle," *Archiv fuer das Eisenhuettenwesen,* vol. 46, pp. 347-352, 1975.

[55] P. Beiss, "Alloy cost optimization of high strength Mn-Cr-Mo steels with kerosene-atomized master alloy," in *2006 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2006, June 18, 2006 - June 21, 2006*, San Diego, CA, United states, 2006, pp. 712-720.

[56] P. Beiss, "New Cr-Mn-alloyed sinered steel for high-perfomrmance applications," in *2005 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2005, June 19, 2005 - June 23, 2005*, Montreal, QC, Canada, 2005, pp. 22-30.

[57] T. Gómez-Acebo, M. Sarasola, and F. Castro, "Systematic search of low melting point alloys in the Fe–Cr–Mn–Mo–C system," *Calphad,* vol. 27, pp. 325-334, 2003.

[58] F. Castro, S. Sainz, A. Veiga, and P. Ortiz, "The master alloy concept and its consequences," in *2012 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2012, June 10, 2012 - June 13, 2012*, Nashville, TN, United states, 2012, pp. 760-771.

[59] W. Garcia, S. Sainz, and F. Castro, "Tensile and fatigue properties of PM steels with additions of an atomised Fe-Mn-C master alloy," in *2008 World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2008, June 8, 2008 - June 12, 2008*, Washington, DC, United states, 2008, pp. 10231-10239.

[60] S. Sainz, V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner, and F. Castro, "Sinterability, hardenabilility and mechanical properties of Mn-containing PM steels through the use of a specially designed Fe-Mn-C master alloy," in *2006 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2006, June 18, 2006 - June 21, 2006*, San Diego, CA, United states, 2006, pp. 795-7108.

[61] D. Christopherson, I. Bailon-Poujol, and G. L'esperance, "A master alloy for producing sinter hardened steel parts and process for the production of sinter hardened parts," American pattern US20130039796 A (Canadian pattern CA2789780A1), 2011. Available: http://www.google.com/patents/US20130039796?cl=en.

[62] A. Šalak and M. Selecká, "Effect of manganese content and manganese carrier on properties of sintered and sinter hardened hybrid Fe–3Cr–05Mo–xMn–024C steel steel," *Powder Metallurgy,* vol. 51, pp. 327-339, 2008.

[63] B. H. Kaye, *Powder mixing*. London: Chapman & Hall, 1997.

[64] D. Bouvard, "Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure," *Powder Technology,* vol. 111, pp. 231-239, 2000.

[65] H. R. Hafizpour and A. Simchi, "Investigation on compressibility of Al-SiC composite powders," *Powder Metallurgy,* vol. 51, pp. 217-223, 2008.

[66] MPIF, "Materials Standards for PM Structural Parts " in *MPIF Standard 35* vol. 35, ed. Princeton, New Jersy, U.S.A: Metal Powder Industries Federation, 2007, p. 80.

[67] Totten, George E. *Steel Heat Treatment: Metallurgy and technology,* 2nd edition. CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006.

[68] Office de la langue française Québec, *Le grand dictionnaire terminologique* , available : http://gdt.oqlf.gouv.qc.ca/index.aspx.

[69] E. Duchesne, G. L'Esperance, and A. De Rege, "Sinter-hardening and hardenability," *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey),* vol. 36, pp. 49-60, 2000.

[70] G. L'Espérance, E. Duchesne, and A. De Rege, "Effects of materials and process parameters on the microstructure and properties of sinter hardening alloys," *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials,* vol. 3, p. 11, 1996.

[71] G. L'Espérance, S. Harton, A. De Rege, and S. Nigarura, "Evaluation of the hardenability, microstructure and properties of various sinter hardening alloys," *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials,* vol. 2, p. 8, 1995.

[72] M.Schmidt, P.Thorne, U. Engstrom, J.Gabler, T. J. Jesberger, S.Feldbauer, "Effect of Sintering Time and Cooling Rate on Sinter Hardenable Materials," *Advances in Powder Metallurgy & Advanced Materials,* vol. 10, p. 11, 2004.

[73] Fabricant de pièces en MP, "Discussion privée avec un partenaire industriel," 2013.

[74] M.C. Baran, A.H. Graham, A.B. Davala, R.J. Causton, and C. Schade, "A superior sinter-hardenable material," presented at the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Vancouver, BC, Canada, 1999.

[75] G. L'Espérance, "Discussion privée,", 2013.

[76] S. Saritas, R. Doherty, and A. Lawley, "Effect of Porosity on the Hardenability of P/M Steels," *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials,* vol. 10, p. 18, 2001.

[77] U. Engstrom and R. Frykholm, "Chrome is good in high strength PM applications," *Metal Powder Report,* vol. 62, pp. 18-21, 2007.

[78] P. Beaulieu, "Développement de nouvelles poudres d'acier à outils pour des applications de résistance à l'usure à haute température," Ph.D, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, 2012.

[79] D. B. Christopherson, L. J. Farthing, T. Schoenwetter, G. L'Esperance, and P. Beaulieu, "Powder metal compositions for wear and temperature resistance applications and method of producing same," American pattern US20130315772 A1, 2013.

[80] E. Hryha, C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger, and E. Dudrova, "Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese," *Applied Surface Science,* vol. 256, pp. 3946-3961, 2010.

[81] R. Oro, M. Campos, E. Hryha, J. M. Torralba, and L. Nyborg, "Surface phenomena during the early stages of sintering in steels modified with Fe–Mn–Si–C master alloys," *Materials Characterization,* vol. 86, pp. 80-91, 2013.

[82] E. A. Brandes, G. B. Brook, C. J. Smithells, *Smithells metals reference book*. Butterworth-Heinemann, 1998.

[83] J. D. Verhoeven. (2007). *Steel metallurgy for the non-metallurgist*. Available: http://site.ebrary.com/id/10320335

[84] G. E. Totten, L. Xie and K. Funatani, *Handbook of mechanical alloy design*. CRC Press, 2003.

[85] J. Wang, P. J. van der Wolk, and S. van der Zwaag, "Determination of martensite start temperature in engineering steels. Part I. Empirical relations describing the effect of steel chemistry," *Materials Transactions, JIM,* vol. 41, pp. 761-768, 2000.

[86] W. Steven and A. G. Haynes, "Temperature of formation of martensite and bainite in low-alloy steels. Some effects of chemical composition," *Iron and Steel Institute -- Journal,* vol. 186, pp. 345-352, 1957.

[87] B. Karthik, G. Sai Gautam, N. R. Karthikeyan, and B. S. Murty, "Analysis of Mechanical Milling in Simoloyer: An Energy Modeling Approach," *Metallurgical and Materials Transactions A,* vol. 43, pp. 1323-1327, 2012/04/01 2012.

[88] ASTM standard, "Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel," ASTM International, ASTM B-213, 2013

[89] ASTM standard, "Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel," ASTM International, ASTM B-212, 2013.

[90] ASTM standard, "Test Method for Apparent Density of Non-Free-Flowing Metal Powders Using the Carney Funnel," ASTM International, ASTM B-417, 2013.

[91] ASTM standard, "Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle," ASTM International, ASTM B-962, 2013.

[92] ASTM standard, "Test Method for Green Strength of Specimens Compacted from Metal Powders," ASTM International, ASTM B-312, 2009.

[93] ASTM standard, "Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness," ASTM International, ASTM E-140 - 12be1, 2012.

[94] ASM Handbook, Volume 9 : *Metallography And Microstructures*. ASM International, 1985.

[95] S. H. Luk, K. S. Narasimhan, P. J. Winterton, T. Pfingstler and S. Russell, "Higher green strength enhancements to increase process robustness," in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2001, May 13, 2001 - May 17, 2001*, New Orleans, LA, United states, 2001, pp. 358-380.

[96] Y. J. Lan, D. Z. Li, and Y. Y. Li, "Modeling austenite decomposition into ferrite at different cooling rate in low-carbon steel with cellular automaton method," *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 1721-1729, 4/5/ 2004.

[97] V. Biss and R. L. Cryderman, "Martensite and retained austenite in hot-rolled, low-carbon bainitic steels," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 2, pp. 2267-2276, 1971/08/01 1971.

[98] É. Duchesne, "Caractérisation de l'autotrempabilité des pièces fabriquées par métallurgie des poudres et études de l'éffet des variables du matériau et du procédé," M. Sc. A., École Polytechnique de Montréal, Qc, Canada., 2000. pp. 1–258

[99] E. Ilia, "The effect of copper precipitation on mechanical properties at operating temperature of the materials used to manufacture powder forged connecting rods," presented at the PM2014 World Congress, Orlando, FL, 2014.

[100] F. Bernier, M. Gauthier, P. Plamondon, and G. L'Esperance, "Copper strengthening of PM steel parts," in *2011 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2011, May 18, 2011 - May 21, 2011*, San Francisco, CA, United states, 2011, pp. 9142-9153.

ANNEXE A

ANALYSE XDR DE LA POUDRE MA2-G TRAITÉE THERMIQUEMENT

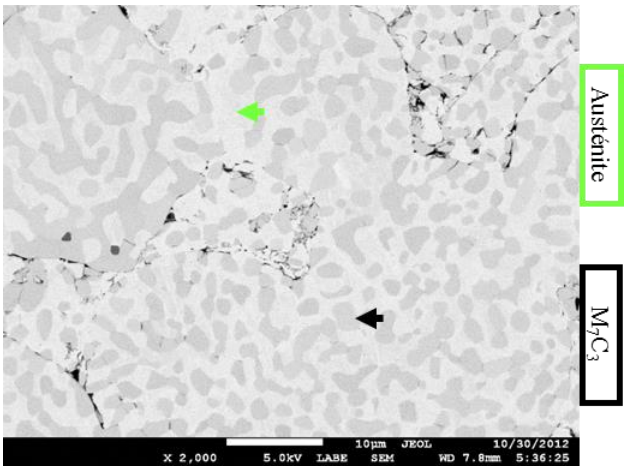


Figure A.1.1: Micrographie électronique en électrons rétrodiffusés prise sur une section transversale de la poudre MA2-G traitée thermiquement (30 minutes à 1160 °C sous N_2). La microstructure est composée d'austénite et de carbures M_7C_3 d'environ 2 µm.

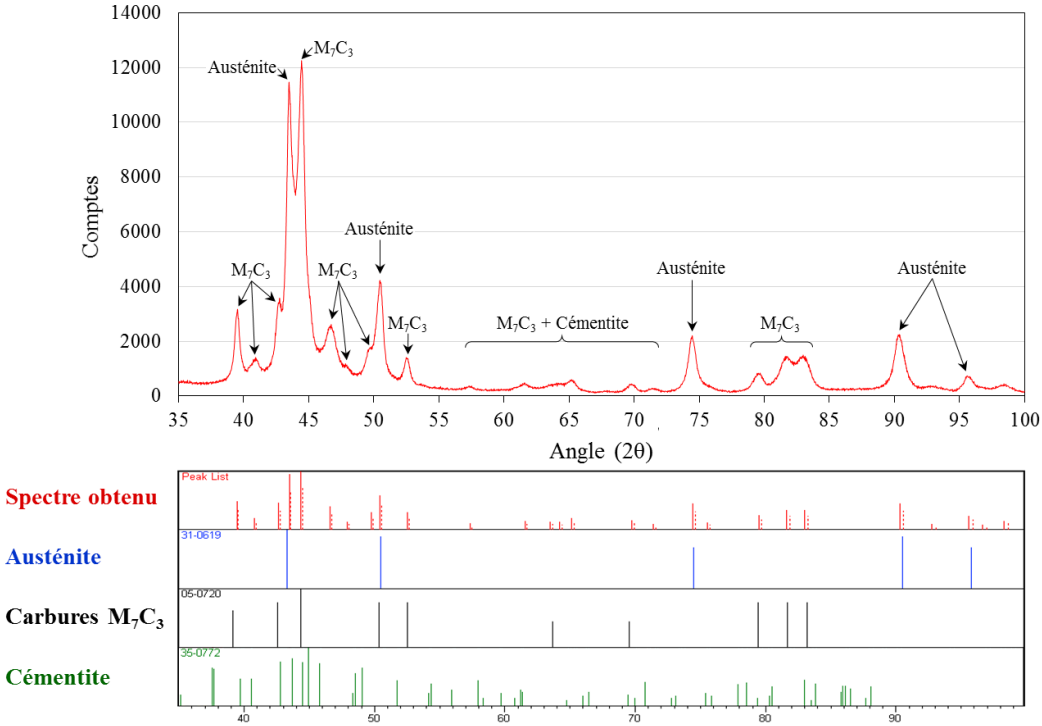


Figure A.1.2: Spectre XRD obtenu sur des particules de l'alliage mère MA2-G traité thermiquement (30 minutes à 1160 °C sous N_2). On retrouve de l'austénite, des carbures M_7C_3 et probablement un peu de cémentite.

ANNEXE B

DIFFÉRENTES MORPHOLOGIES DE LA POUDRE MA2

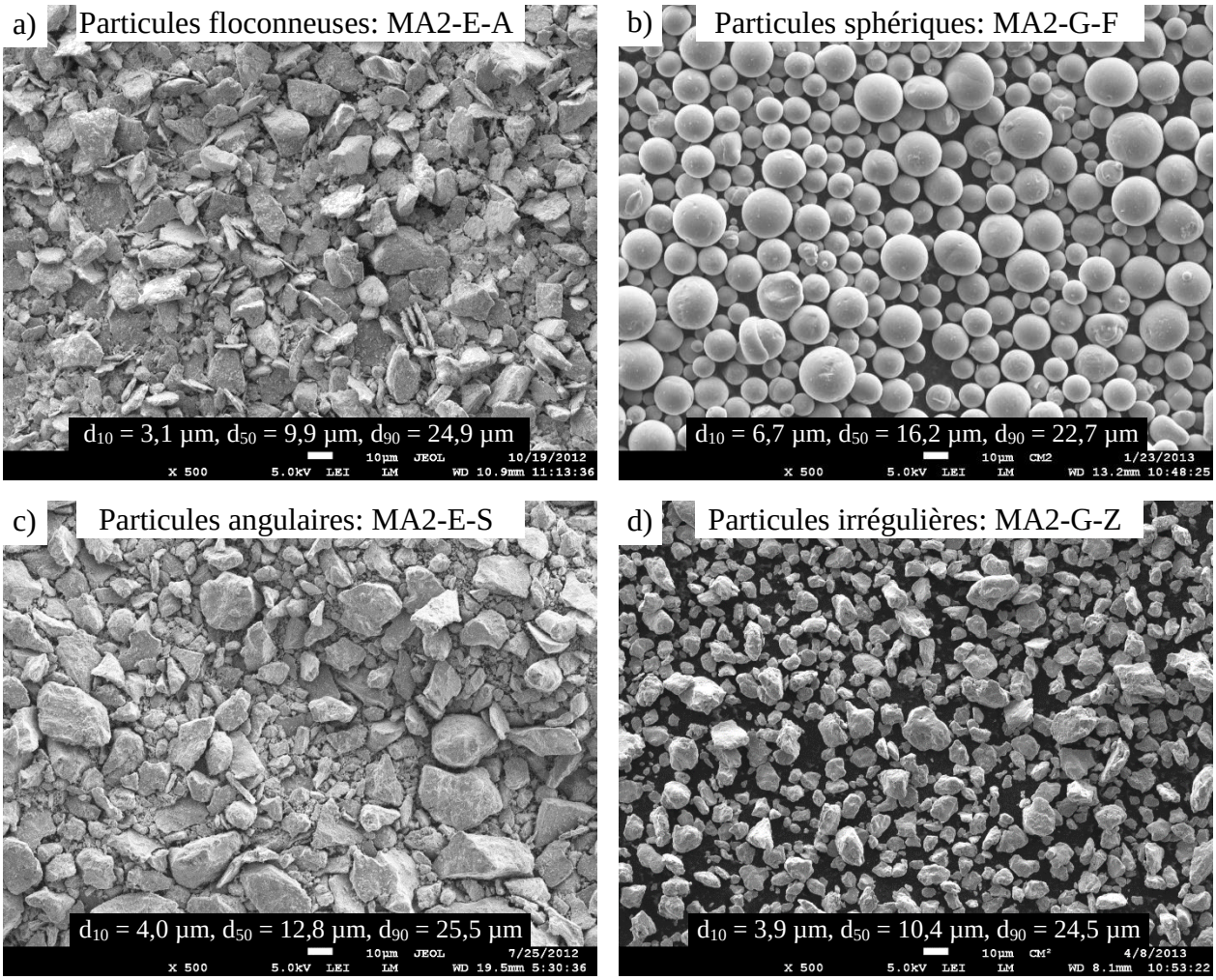


Figure A.2: Micrographies électroniques en électrons secondaires montrant différentes morphologies des poudres MA2 obtenues de différentes façons. (a) Floconneuse : MA2-E-A: atomisée à l'eau, broyée par attrition puis tamisée à -38 µm (ρ_A= 1,38 g/cm^3)); (b) sphérique : MA2-G-F : atomisée au gaz puis tamisée à -20 µm (ρ_A= 3,97 g/cm^3); (c) Angulaire : MA2-E-S : atomisée à l'eau, broyée au SPEX® puis tamisée à -20 µm (ρ_A= 2,64 g/cm^3); (d) Irrégulière : MA2-G-Z : atomisée au gaz puis broyée au ZOZ (ρ_A= 2,5 g/cm^3).

ANNEXE C

RÉSULTATS DU 1ER LOT DE MÉLANGES CONTENANT DE LA MA2

Tableau A.1: Tableau présentant les résultats (microstructure, dureté apparente, densité, etc.) du 1er lot de mélanges contenant de la MA2

N°	Mix	Hall flow ($^{s}/_{50g}$)	Pressure (Tsi)	Green density (g/cc)	Density A.S (g/cc)	%C	%Cr	%Mn	Microstructure (Phase percentages)	Hardness HRA (HRB-HRC)
1	FC-0205 (At29) + 0.5% Acrawax	52.3 (no flow)	52.1	7.17	7.13	0.55	--	0.01	27 % B+ 31 % P + 42 % F	48 (77 - ND)
2	FC-0205 (At29) + 10 % MA2-E-A+ 0.5% Acrawax	95.8 (no flow)	52.1	6.95	6.99	0.96	1.5	1.5	31 % M+ 36 % B + 16% P + 17 % F + < 0.1 % Cr-C + Mn-Si-O (0.1 %)	59 (96 -17)
3	FC-0205 (At29) + 10 % MA2-E-A + 0.01 % Cab-o-sil + 0.5 % Acrawax	87.5 (no flow)	52.1	6.92	7.02	0.96	1.5	1.5	33 % M + 27 % B + 19 % P + 21 % F + < 0.1 % Cr-C + Mn-Si-O (0.1 %)	60 (98 - 19)
4	Atomet 29 + 0.5 % Graphite + 10 % MA2-E-A + 0.25% Fe_3P + 0.5% Acrawax	76.6 (no flow)	52.1	6.93	7.01	0.96	1.5	1.5	33 % M + 29 % B + 19 % P + 19 % F + < 0.1% Cr-C + Mn-Si-O (0.1 %)	58 (95 - 14)
5	FC-0205 (At29) + 10 % MA2-E-A + 0.25 % Fe_3P + 0.5 % Acrawax	78.1 (no flow)	52.1	6.95	7.00	0.96	1.5	1.5	34 % M + 25 % B + 23 % P + 18 % F + < 0.1% Cr-C + Mn-Si-O (0.1 %)	59 (96 - 17)
6	M2 + 0.5 % Acrawax	50.5	52.1	6.66	6.73	0.83	4.1	--	13 % (W, Mo, V) C + 88 % M2 matrix	68 (109 - 35)
7	M2 +10 % MA2-E-A + 0.5% Acrawax	49.3	52.1	6.61	6.75	1.17	5.2	1.5	12 % (W, Mo, V) C + 1 % Cr-C + 73 % M2 matrix + 14 % areas without carbides + 1 % MnS and Mn-Si-O	55 (90 - 7)
8	NC100.24 (Sponge iron) + 40 % HB400 + 0.5 % Acrawax	41.6	52.1	6.90	6.88	0.04	3.2	--	45 % F + 38 % (Mo-Co) + 16 % interfacial reaction products + 1 % Si-O	34 (48 - ND)
9	NC100.24 (Sponge iron) + 40 % HB 400 + 10 % MA2-E-A + 0.5% Acrawax	44.8	52.1	6.72	6.69	0.46	4.7	1.5	28 % M + 12 % B + 17 % F + 32 % (Mo-Co) + 2 % Mn-Si-O	50 (81 - ND)
10	410L + 0.5 % Acrawax	49	52.1	6.73	6.76	0.02	12.5	0.1	97 % M + 3 % Si-O	65 (105 - 29)
11	410L + 10 % MA2-E-A + 0.5 % Acrawax	51.2	52.1	6.61	6.79	0.44	12.7	1.6	40 % M + 57 % Alloyed austenite + 3 % Mn-Si-O	60 (98 - 19)
12	85HP + 0.5 % Acrawax	39 (30.96)	52.1	7.31	7.31	0.01	--	0.1	100 % F	26 (28 - ND)
13	85HP + 6.6 % MA2-E-A + 0.5% Acrawax	35.1	52.1	7.17	7.23	0.29	1	1.1	55 % M + 40 % B + 4 % F + 1 % Mn-Cr-O	48 (77 - ND)
14	85HP + 10 % MA2-E-A + 0.5% Acrawax	36.4 (33.07)	52.1	7.10	7.12	0.43	1.5	1.6	59 % M + 40 % B + 1 % Mn-Cr-O	57 (93 - 12)
15	FC-0205 (At29) + 0.5 % Acrawax (Copper infiltrated)	52.3 (no flow)	42.8	7.03	7.94	0.55	--	0.01	15 % B + 44 % P + 31 % F + 10 % Cu inf.	58 (95 - 14)
16	FC-0205 (At29) + 10 % MA2-E-A + 0.5% Acrawax (Copper infiltrated)	95.8 (no flow)	42.8	6.82	7.84	0.96	1.5	1.5	44 % M + 30 % B + 12 % P + 1 % Mn-Cr-O + 12 %Cu inf.	67 (108 - 33)
17	85HP + 0.5 % Acrawax (Copper infiltrated)	39 (30.96)	42.8	7.12	8.00	0.01	--	0.1	34 % Cu alloyed phase + 58 % F + 8 % Cu inf.	50 (81 - ND)
18	85HP + 6.6 % MA2-E-A + 0.5% Acrawax (Copper infiltrated)	35.1	42.8	7.01	7.83	0.29	1.5	1.6	78 % M + 13 % B + 1 % Mn-Cr-O + 7 %Cu inf.	68 (109 - 35)

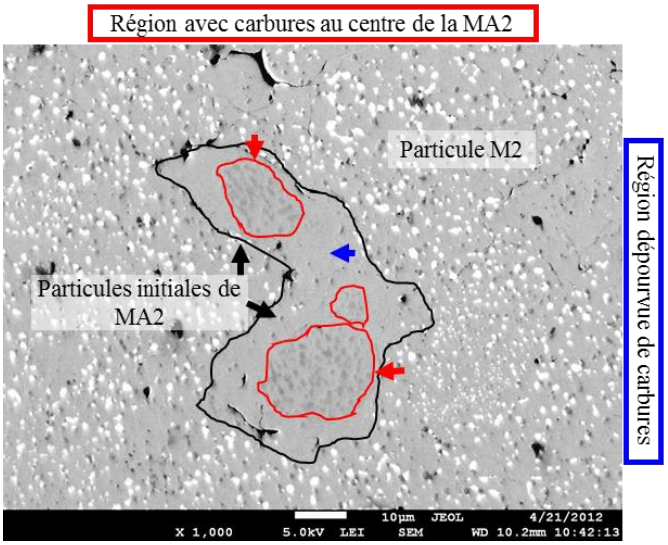


Figure A.3.1: Micrographie électronique en électrons secondaires montrant la microstructure du mélange contenant de la M2 + 10 $\%_m$ de MA2-E-A (mélange N° 7 sur le tableau A.1). Les particules de l'acier M2 contiennent des carbures W, Mo, Cr et V, le cœur des particules initiales de MA2 contiennent des carbures Cr et la région entre les deux est dépourvue de carbures.

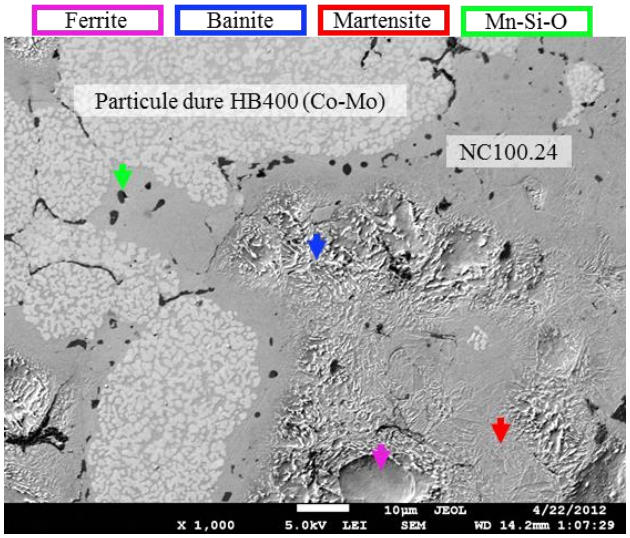


Figure A.3.2: Micrographie électronique en électrons secondaires montrant la microstructure du mélange contenant de la NC100.24 (poudre de fer spongieuse) + 40 $\%_m$ HB400 (particules dures Co-Mo) + 10 $\%_m$ de MA2-E-A (mélange N° 9 sur le tableau A.1).

ANNEXE D

RÉSULTATS DU 2ÈME LOT DE MÉLANGES CONTENANT DE LA MA2

Tableau A.2: Tableau présentant les résultats (microstructure, dureté apparente, densité, etc.) du 2ème lot de mélanges contenant de la MA2.

										Sintered at 1160°C					Copper infiltrated at 1160°C	
B#	Base powder (wt. %)			MA (wt. %)			Additive (wt.%)			After sintering			Phase percentage (microstructure)	Apparent hardness HRA [HRC]	Phase percentage (microstructure)	Apparent hardness HRA [HRC]
	Ato.29	85HP	4001	MA2-G-Z	MA2-E-A	MA2-G-Z [-10µm]	Graphite KS44	Cu (200RL)	Fe_3P	Density (g/cc)	%C	%O	Ferrite / Perlite / Coarse bainite / Fine bainite / Martensite / Residual austenite	Apparent hardness HRA [HRC] (45–60–75)	Copper rich area / Perlite / Coarse bainite / Fine bainite / Martensite / Residual austenite	Apparent hardness HRA [HRC] (45–60–75)
B6	Bal.			10			0.5	2		6.93			5 10 36 31 19	58.4 HRA **[16.7 HRC]**	7 4 38 35 17	69.7 HRA **[38.3 HRC]**
B10			Bal.				0.8	2		7.16			58 37 5	57.1 HRA **[14.3 HRC]**	5 37 56 2	65.7 HRA **[30.6 HRC]**
B11			Bal.		10		0.5	2		6.99	0.77	0.07	26 49 25	64.8 HRA **[29 HRC]**	6 20 56 19	70.8 HRA **[40.4 HRC]**
B13			Bal.	10			0.5			6.96		0.06	29 41 30	64.3 HRA **[28.1 HRC]**		66.5 HRA **[32.2 HRC]**
B14			Bal.	10			0.5	2		6.97	0.88	0.05	17 44 39	61.4 HRA **[22.6 HRC]**	5 16 53 26	66.2 HRA **[31.7 HRC]**
B16			Bal.	10			0.5	4		7.00			10 47 43	58.6 HRA **[17.1 HRC]**	7 12 55 27	66.4 HRA **[32.1 HRC]**
B17			Bal.	10			0.5		0.4	6.93			16 58 26	66.5 HRA **[32.2 HRC]**	6 14 60 20	71.2 HRA **[41.1 HRC]**
B18			Bal.	10			0.5	2	0.4	6.95			15 38 47	59.3 HRA **[18.4 HRC]**	6 14 57 23	70.7 HRA **[40.1 HRC]**
B23			Bal.			10	0.5	2		6.94			16 43 41	59 HRA **[17.9 HRC]**	6 11 45 37	62 HRA **[23.6 HRC]**

All bars were pressed at 50TSI and have a density of ≈ 7 g/cc.

ANNEXE E

MA2 AVEC PHOSPHORE PRÉALLIÉ

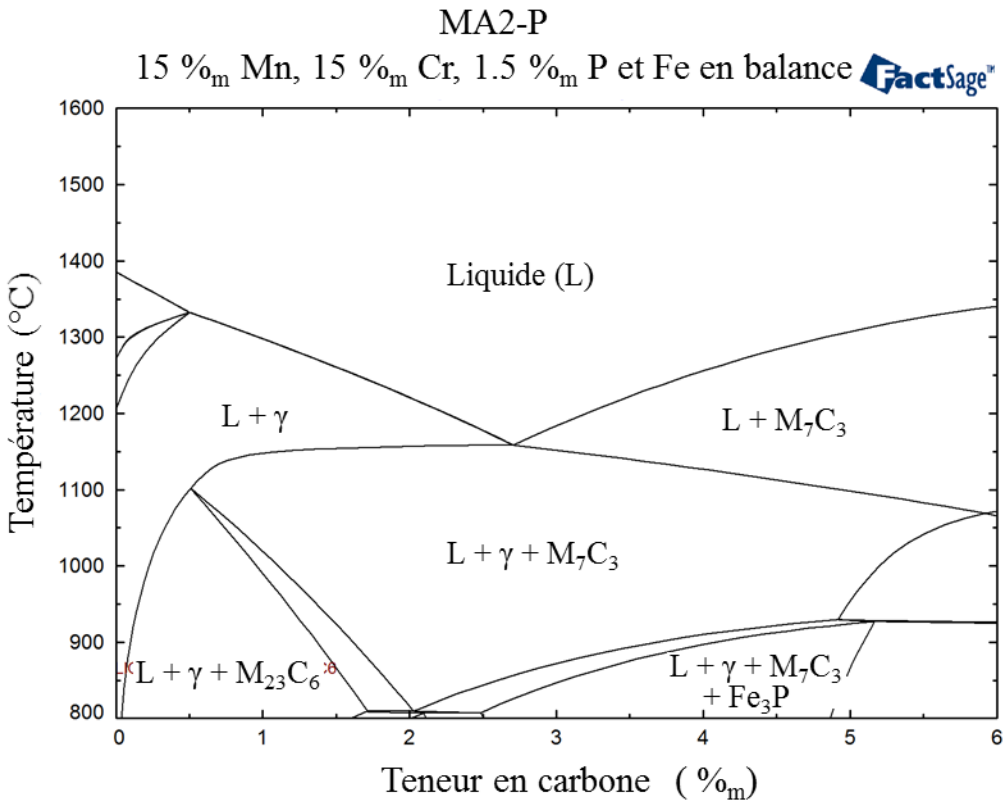


Figure A.5.: Diagramme d'équilibre de l'alliage mère MA2 dans le cas ou 1.5 $\%_m$ de phosphore y serait ajouté. Ce diagramme a été réalisé par modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel FactSage 6.4.