UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX ALLIAGES MÈRES POUR APPLICATIONS AUTOTREMPANTES EN MÉTALLURGIE DES POUDRES

IAN BAÏLON-POUJOL
DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES ET GÉNIE INDUSTRIEL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
AVRIL 2011

© Ian Baïlon-Poujol, 2011.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX ALLIAGES MÈRES POUR APPLICATIONS AUTOTREMPANTES EN MÉTALLURGIE DES POUDRES

présenté par : BAÏLON-POUJOL, Ian
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TURENNE, Sylvain, B.Ing., M.Sc.A., Ph.D., président.
M. L'ESPÉRANCE, Gilles, B.Sc., M.Sc., Ph.D., membre et directeur de recherche.
M. SCHULZ, Robert, B.Ing., Ph.D., MBA, membre.

«Engagez-vous, rengagez-vous qu'ils disaient !»
Un légionnaire romain

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier du fond du coeur mon directeur de recherche, Gilles L'Espérance, qui est une des raisons importantes de ma longévité académique. Gilles, tu m'as pris sous ton aile lorsque j'étais étudiant au baccalauréat, peu sûr de moi, mais déjà assoiffé de nouvelles connaissances. Tu m'as impliqué dans de nombreux projets qui ont fait de moi la personne que je suis aujourd'hui. Tu m'as fait entièrement confiance dès le début. Tu as toujours été disponible pour discuter avec moi de sujets scientifiques ou personnels. Et pour tout ça, je te suis infiniment reconnaissant. Ton énergie et ton dynamisme sont des sources d'inspiration et de motivation !

J'aimerais chaudement saluer tous les membres de la «gang» du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux, le $(CM)^2$, qui m'ont autant aidé dans certains aspects de mes travaux de recherche qu'à décrocher du sérieux des études. À Philippe Plamondon, Philippe Beaulieu, Jean-Philippe Masse, Mathieu Boisvert, Fabrice Bernier, Pascal Murray, Jean Claudinon, Annie Bourdon, Martin Miller, Olivier Sioui-Latulippe et tout les autres qui furent de passage au $(CM)^2$, merci d'avoir été là. J'espère avoir l'occasion de vous côtoyer à nouveau dans le futur.

J'aimerais aussi souligner la contribution spéciale de trois intervenants du $(CM)^2$ qui m'ont profondément marqué durant mes années à l'École Polytechnique. Merci Élise Campeau pour tout ce que tu as fait pour moi. Chaque fois que j'avais un problème ou une angoisse, il suffisait de venir te voir pour que tout se règle comme par magie. Tu es une magicienne ! Merci Éric Duchesne d'avoir été la première personne à m'endurer au labo. Merci aussi de m'avoir tout montré alors que je ne connaissais rien. Et finalement, j'aimerais remercier Patrick Boilard pour avoir été un vrai mentor pour moi. Tu as toujours été un modèle, au labo et dans la vie et je te remercie pour tout ce que tu m'as appris consciemment et inconsciemment.

Je tiens à remercier tout le groupe de recherche du professeur Carl Blais, à l'Université Laval. Un gros merci à Carl Blais, Nicolas Giguère, Bernard Tougas et Milad Mardan pour leur précieuse aide lors de l'atomisation des poudres d'alliage mère étudiées dans ce mémoire et durant les frittages de type semi-industriel de certains de mes échantillons. Merci aussi pour tout les bons moments passés lors de mes multiples visites à Québec et durant les conférences.

Je salue également Robert Schulz et Sylvio Savoie, à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec, ainsi que Jacques Huot, à l'Université du Québec à Trois-Rivière, qui m'ont donné accès à

des équipements de qualité dans le cadre de mes expériences de broyage. J'ai bien hâte de commencer à travailler avec vous (Robert et Sylvio) très prochainement !

Je voudrais remercier Josée Laviolette et Carole Massicote, mes chères techniciennes, qui m'ont aidé d'innombrables fois durant toute la durée de mes études.

Je tiens aussi à remercier Gilles L'Espérance, le programme des Réseaux de Centres d'Excellence Auto21 et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour avoir assuré le financement de ce projet.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille et mes amis pour me supporter quotidiennement dans toutes mes aventures académiques et non-académiques. Je voudrais remercier mes parents, Véronique et Jean-Paul, pour leur support indéfectible et particulièrement mon père qui a souvent été une oreille attentive et avertie lorsque je rencontrais des embûches dans mes travaux de recherche.

Enfin, je veux te remercier Josianne de partager ta vie avec moi. Tu me permet d'avancer dans les moments les plus difficiles et je suis chanceux de t'avoir à mes côtés !

RÉSUMÉ

En métallurgie des poudres (MP) de l'acier, l'autotrempabilité permet de générer des microstructures contenant de la martensite directement lors du refroidissement des pièces suite au frittage. Le phénomène d'autotrempabilité permet d'éliminer l'utilisation d'un traitement thermique d'austénitisation et de trempe (à l'eau ou à l'huile). Ce faisant, le procédé est simplifié, moins coûteux et le risque de distorsion des pièces lors de la trempe est éliminé. De plus, l'élimination des bains d'huile de trempe offre des avantages du point de vue de l'environnement et de la sécurité. La réponse autotrempante est principalement contrôlée par le taux de refroidissement suite au frittage et par la composition chimique des pièces fabriquées. De nos jours, des systèmes de refroidissement par convection forcée permettent d'obtenir des taux de refroidissement élevés (e.g. taux de refroidissement > 2 °C/s). Pour ce qui est de la composition chimique, les éléments d'alliage généralement utilisés en MP sont le molybdène, le nickel et le cuivre. Malgré leur apport important à la trempabilité des aciers, le chrome et le manganèse ne sont généralement pas utilisés en MP, principalement en raison de leur propension à s'oxyder facilement.

L'objectif principal de ce projet est de permettre l'utilisation du manganèse et du chrome à titre d'éléments d'alliage afin d'améliorer l'autotrempabilité des pièces de MP. Pour ce faire, ces éléments d'alliage seront ajoutés sous forme d'alliage mère à des mélanges de poudres d'acier compressibles. Les alliages mères développés ont la particularité d'avoir des teneurs en carbone relativement élevées (2 à 4 %C) permettant la protection des éléments d'alliage qu'ils contiennent contre l'oxydation durant toutes les étapes du procédé : de la production des poudres par atomisation à l'eau, en passant par le broyage et jusqu'au frittage des pièces contenant ces alliages mères.

Cinq alliages mères différents ont été conçus et produits par atomisation à l'eau. La caractérisation microscopique de ces alliages mères a permis de mettre en évidence le fait que les éléments d'alliage se retrouvent principalement en solution solide dans les différentes phases constituant la microstructure. La présence d'une couche oxydée à la surface des particules atomisées, d'une épaisseur de 200 à 300 nanomètres, est détectée et caractérisée par microscopie électronique à balayage et par spectrométrie des électrons Auger. Les poudres d'alliage mère atomisées ont une granulométrie trop grossière pour être utilisées directement dans des mélanges autotrempants. Une étape de broyage est donc nécessaire afin d'obtenir une granulométrie adéquate. Le broyage permet aussi de fragmenter la couche d'oxyde afin de générer des particules d'alliage mère exemptes d'oxyde surfacique.

L'étude de la cinétique de broyage des alliages mères a mené à la détermination de temps critiques de broyage permettant d'obtenir des granulométries fines ($d_{90} \sim 30$ µm), avant l'apparition des phénomènes d'agglomération et d'aggrégation. La cinétique de broyage des alliages mères a aussi pu être mise en relation avec la quantité de phase austénitique dans la microstructure. Enfin, l'utilisation d'un agent de contrôle (acide stérique) lors du broyage a permis de générer des granulométries de poudres broyées d'une remarquable finesse ($d_{90} \sim 16$ µm).

La préparation, la compaction et le frittage de mélanges contenant des poudres d'acier non-allié et des poudres d'alliages mères broyées finement ont permis de produire des pièces de MP autotrempantes. Ces pièces présentent des valeurs de duretés apparentes qui se comparent favorablement à celles obtenues pour des poudres autotrempantes pré-alliées produites dans les mêmes conditions de frittage et de refroidissement. De plus, la compressibilité des mélanges développés est généralement supérieure à celle observée pour des poudres pré-alliées. Enfin, le fait que la composition chimique des matériaux autotrempants produits est principalement basée sur le chrome et le manganèse, le coût de ces matériaux est significativement plus bas que celui de poudres autotrempantes pré-alliées au nickel et au molybdène.

La répartition hétérogène des éléments d'alliage à travers la microstructure des pièces frittées est mise en évidence par spectroscopie des rayons X en dispersion des énergies (EDS) et en dispersion des longueurs d'onde (WDS). Une cartographie élémentaire, des profils de concentrations ainsi que des analyses ponctuelles et quantitatives sont présentés afin de bien illustrer cette caractéristique propre au procédé développé durant ce projet de maîtrise. L'hétérogénéité de la composition chimique à travers la pièce frittée engendre l'apparition d'une microstructure multi-phasée lors du refroidissement. La nature des constituants qui apparaissent lors du refroidissement est liée à la composition chimique locale et au taux de refroidissement imposé à la pièce.

ABSTRACT

Sinter-hardening in steel powder metallurgy (PM) allows to obtain microstructures containing martensite during the cooling at the end of the sintering cycle. Sinter-hardened PM parts do not need an additional hardening heat treatment and do not suffer from distortion problems during the quench, thus lowering the overall cost of the process. Furthermore, sinter-hardening reduces health and safety hazards associated with high temperature oil baths. The sinter-hardening response is mostly controlled by the cooling rate and the chemical composition of the materials. In recent years, accelerated cooling of the PM parts was made possible by the commercialisation of advanced convective cooling systems (e.g. cooling rates > 2 °C/s). On the other hand, considerable efforts were made to design cost-effective PM materials containing significant amounts of manganese and chromium and having a good response to sinter-hardening.

The main objective of this project is to produce sinter-hardened PM parts containing significant amounts of manganese and chromium. These alloying elements are pre-alloyed in specially designed master alloys containing relatively high carbon contents (2 à 4 %C) which ensure the protection from oxidation of the oxygen-sensitive alloying elements during all processing steps: starting from water atomisation of the alloys to the sintering of the PM parts containing these master alloys.

Five different master alloys were designed and produced by water atomisation. The microscopic characterization of these alloys showed that the alloying elements are in solid solution in the various microstructural constituents. Oxides are detected at the surface of the atomised particles. The thickness of the surface oxides is approximately 200 to 300 nanometres and was determined by scanning electron microscopy and Auger electron spectroscopy. The particle size distribution of the atomized master alloys is too coarse to be directly used in the sinter-hardening powder mixes. An additional grinding step is necessary to obtain an appropriate particle size distribution and to break the surface oxides.

The study of the grinding kinetics of the atomised master alloys led to the determination of critical grinding times for which the particle size is minimal ($d_{90} \sim 30$ µm). For longer grinding times, agglomeration and aggregation phenomena are observed. It was possible to relate the grinding kinetic of the master alloy to the amount of austenite in the microstructure. In addition, the use of a process control agent (stearic acid) allowed the production of remarkably fine master alloy particles ($d_{90} \sim 16$ µm).

The compaction and sintering of powder mixes containing base steel powders and various amounts of fine master alloys allowed to produce sinter-hardened PM parts. The apparent hardness of the new materials can be favourably compared with common pre-alloyed sinter-hardening reference materials. The compressibility of the powder mixes developed is superior to that of pre-alloyed powders and the cost of the new materials is significantly lower than that of pre-alloyed powders containing nickel and molybdenum.

The microstructure of the PM parts containing master alloys is heterogeneous due to the incomplete atomic diffusion of the alloying elements throughout the part during sintering. Elemental mapping, chemical composition profiles and local quantitative analysis, by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS) were made to characterize the spatial distribution of the alloying elements. The heterogeneous chemical composition of the PM parts leads to microstructures containing different phases after accelerated cooling.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT viii

TABLE DES MATIÈRES x

LISTE DES TABLEAUX xiv

LISTE DES FIGURES xvi

LISTE DES ANNEXES xxii

LISTE DES SIGLES, SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS xxiii

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE 4

2.1 Métallurgie des poudres 4

2.1.1 Production de poudres métalliques 4

2.1.2 Préparation des mélanges 6

2.1.3 Compaction 6

2.1.4 Compaction de mélanges de poudres dissimilaires 9

2.1.5 Frittage 10

2.1.6 Opérations secondaires 12

2.1.7 Avantages et désavantages de la MP 15

2.2 Broyage 16

2.2.1 Mécanismes du broyage 16

2.2.2 Aggrégation et agglomération 18

2.2.3 Modélisation du broyage 18

2.3 Autotrempabilité 20

2.3.1 Effet de la composition chimique 20

2.3.2 Tendances dans l'utilisation des éléments d'alliage en MP 22

2.3.3 Effet du cuivre ajouté . . . 23
2.3.4 Effet de la densité et de la taille des pièces . . . 24
2.3.5 Effet de la vitesse de refroidissement . . . 24
2.4 Méthodes d'alliage . . . 25
2.4.1 Pré-alliage . . . 26
2.4.2 Ajout de poudres élémentaires . . . 27
2.4.3 L'ajout de ferro-alliages . . . 29
2.4.4 L'ajout d'alliages mères . . . 30
2.5 La diffusion atomique des éléments d'alliage . . . 32
2.6 Le contrôle de l'oxydation . . . 36

CHAPITRE 3 DÉMARCHE ET ORGANISATION DE LA RECHERCHE . . . 40
3.1 Contexte général du projet . . . 40
3.2 Conception et production des alliages mères . . . 40
3.3 Broyage des alliages mères . . . 41
3.4 Utilisation des alliages mères dans des mélanges autotrempants . . . 42
3.5 Dépôt d'une demande de brevet pour le procédé étudié . . . 43

CHAPITRE 4 ASPECTS MÉTHODOLOGIQUES . . . 44
4.1 Atomisation . . . 44
4.1.1 Matières premières . . . 44
4.1.2 Équipements d'atomisation . . . 44
4.2 Broyage . . . 46
4.3 Mélanges . . . 48
4.3.1 Poudres utilisées . . . 48
4.4 Compaction . . . 48
4.4.1 Évaluation de la compressibilité des mélanges . . . 48
4.4.2 Compaction des échantillons . . . 50
4.5 Frittage . . . 51
4.5.1 Four de laboratoire . . . 51
4.5.2 Four semi-indutriel . . . 52
4.5.3 Comparaison des profils thermiques (laboratoire vs semi-indutriel) . . . 54
4.6 Granulométrie . . . 55
4.7 Caractérisation microscopique . . . 56
4.7.1 Spectrométrie des électrons Auger . . . 56
4.7.2 Analyses WDS quantitatives . . . 57
4.8 Dureté . . . 58

CHAPITRE 5 PREMIER ARTICLE : Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications 59
Abstract 59
Keywords 59
5.1 Introduction 59
5.2 Materials and methods 60
5.3 Theory 61
5.4 Results and discussion 63
5.4.1 Master alloys microstructures 63
5.4.2 Agglomeration/aggregation 63
5.4.3 Grinding kinetics 65
5.4.4 Stearic acid as a process control agent 70
5.5 Conclusions 72
5.6 Acknowledgments 73
5.7 References 74

CHAPITRE 6 DEUXIÈME ARTICLE : Novel lean materials for sinter-hardening applications 77
Abstract 77
Keywords 77
List of abbreviations and symbols 77
6.1 Introduction 78
6.2 Experimental procedures 80
6.3 Results and discussion 82
6.3.1 Surface characterisation 82
6.3.2 Compaction behaviour 82
6.3.3 Sinter-hardening response 84
6.4 Conclusions 88
6.5 Acknowledgements 89
6.6 References 89

CHAPITRE 7 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES 92
7.1 Caractérisation des alliages mères atomisés 92
7.1.1 Couche surfacique oxydée 92
7.1.2 Élimination de la couche oxydée par broyage 94
7.1.3 Microstructures 99
7.1.4 Microdureté 105

7.2 Évaluation des paramètres dominants lors du frittage . . . 106
7.2.1 Plan d'expériences . . . 106
7.2.2 Résultats . . . 109
7.2.3 Analyse de la variance . . . 109
7.2.4 Optimisation . . . 112
7.2.5 Vérification . . . 113
7.3 Microscopie électronique analytique . . . 113
7.3.1 Cartographie élémentaire par analyse EDS . . . 113
7.3.2 Profils de concentration . . . 115
7.3.3 Composition chimique à la limite de trempabilité . . . 118

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE . . . 120
8.1 Atomisation . . . 120
8.2 Broyage . . . 121
8.3 Frittage et réponse autotrempante des pièces produites . . . 123

CHAPITRE 9 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS . . . 127
9.1 Conclusions . . . 127
9.2 Recommandations . . . 128

RÉFÉRENCES . . . 130

ANNEXE A : APPLICATION PROVISOIRE (Brevet) . . . 140

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Coefficients et distances de diffusion pour la diffusion atomique volumique de certains éléments d'alliage d'intérêt dans l'austénite (γ), à 1200 °C, pendant 30 minutes . . . 33
Tableau 4.1 Compositions chimiques des matières premières utilisées lors des atomisations . . . 44
Tableau 4.2 Compositions chimiques des alliages mères atomisés . . . 46
Tableau 4.3 Compositions chimiques des poudres utilisées dans les mélanges . . . 48
Tableau 4.4 Caractéristiques granulométriques des poudres utilisées dans les mélanges 49
Tableau 4.5 Propriétés des mélanges mesurées à l'aide du PTC . . . 49
Tableau 4.6 Propriétés reliées à la compaction mesurées à l'aide du PTC . . . 50
Tableau 4.7 Gammes énergétiques considérées lors des analyse par SEA . . . 57
Tableau 5.1 Critical grinding times (τ_c) and corresponding d_{90} for each master alloy 65
Tableau 5.2 Grinding parameters for the different master alloys . . . 69
Tableau 5.3 Powder size characteristics (μm) of M1 and M1 + 1 % SA for different grinding times . . . 72
Tableau 6.1 Chemical compositions of the new materials investigated. . . . 80
Tableau 6.2 Bulk (BD) and tapped (TD) densities and angle of repose (β) of the new and the reference materials. . . . 83
Tableau 6.3 Sintered carbon content and apparent hardness at the core of the specimens for the sinter-hardened (SH) and water quenched (WQ) samples. The price of the alloying elements per 10 kg of materials ($/10kg) is also presented. . . . 85
Tableau 7.1 Compositions chimiques des alliages mères atomisés. . . . 92
Tableau 7.2 Microduretés et teneur en carbone des alliages mères atomisés . . . 105
Tableau 7.3 Facteurs étudiés et leurs modalités . . . 107
Tableau 7.4 Plan d'expériences L_9 . . . 107
Tableau 7.5 Compositions des mélanges utilisés (en % poids) . . . 108
Tableau 7.6 Compositions chimiques moyennes calculées des pièces issues des différents mélanges . . . 108
Tableau 7.7 Résultats des expériences . . . 110
Tableau 7.8 Analyse WDS quantitatives (avec standards) le long du profil de concentration EDS . . . 118

Tableau 7.9 Compositions chimiques déterminées par analyses WDS quantitatives à la limite de trempabilité pour un échantillon constitué de 85% de Atomet 1001HP et 15% de MB1-Z, fritté pendant 30 minutes à 1230 °C sous argon et refroidi à environ 80 °C/min entre 550 °C et 350 °C. . 119
Table A.1 Powders used in Examples 1, 2, 3, and 4 152
Table A.2 Particle size distribution characteristics 152
Table A.3 Chemical composition of sintered parts 153

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Illustration du procédé d'atomisation à l'eau. [1] 5
Figure 2.2 Illustration de la compaction uniaxiale double action. [1] 7
Figure 2.3 Évolution de la densité du comprimé en fonction de la pression de compaction appliquée. [1] 8
Figure 2.4 Courbe rationnelle de compression, représentant la contrainte réelle en fonction de la déformation. L'énergie élastique E_2 est plus grande que l'énergie élastique E_1, cette dernière correspondant à une déformation plastique moins sévère. 9
Figure 2.5 Courbes de compressibilité (densité relative en fonction de la pression de compaction) pour des mélanges composés de particules ductiles d'aluminium et de particules dures de carbure de silicium. La figure (a) représente les courbes de compressibilité pour différentes fractions volumiques de poudre de carbure de silicium ayant une taille moyenne de 1 µm alors que la figure (b) représente les courbes de compressibilité en fonction de la taille relative des particules (taille des particules de carbure de silicium / taille des particules d'aluminium) pour une fraction volumique fixe de 30% de SiC. [2] 11
Figure 2.6 Frittage d'un comprimé, composé de particules sphériques de cuivre, observé par microtomographie. Chaque cliché correspond à un instant donné durant le traitement thermique de frittage : a) 800 °C / 0 minutes, b) 800 °C / 20 minutes, c) 1050 °C / 0 minutes et d) 1050 °C / 60 minutes. [3] 12
Figure 2.7 Illustration d'un four de frittage typique utilisé en MP. [1] 13
Figure 2.8 Relations entre taille des pièces (cm), leur densité (%, densité relative) et leur performances (% des propriétés pour une pièce équivalente mise en forme par corroyage) pour différents procédés de MP. HIP : Pressage isostatique à chaud. CIP : Pressage isostatique à froid. P/S : Pressé et fritté. reP : Re-pressage. F : Forgé. [1] 16
Figure 2.9 Représentations schématiques des fragments issus d'un évènement de rupture pour différents modes de sollicitation lors du broyage (a, b et c). Allure des distributions granulométriques en fonction du mode de sollicitation (d). [4, 5] 17

Figure 2.10 Superposition de trois courbes de refroidissement sur un diagramme CCT pour un acier 1080. (a) correspond à un taux de refroidissement rapide, (b) à un taux de refroidissement intermédiaire et (c) à un taux de refroidissement lent. [6] 21
Figure 2.11 Facteurs de trempabilité : facteurs multiplicatifs en fonction de la teneur et de la nature des éléments d'alliage. [7] 22
Figure 2.12 Différentes méthodes d'alliage en MP : (a) le pré-alliage (*pre-alloying*), (b) le pré-alliage incomplet par diffusion atomique partielle (*partial alloying* ou *diffusion bonding*) et (c) le mélange de poudres de nature différente (*admixing*). [8] 26
Figure 2.13 Dépréciation de la compressibilité d'une poudre de fer en fonction de la quantité d'éléments d'alliage pré-alliés. [1] 27
Figure 2.14 Tension de vapeur du manganèse en fonction de la température. Le manganèse se retrouvent sous différentes formes (élémentaire, ferro-alliage ou alliage mère). [9] 29
Figure 2.15 Isotherme (1120 °C) du diagramme d'équilibre calculé pour le système Fe-Mn-C à 1120°C. [9] 31
Figure 2.16 Représentation schématique de microstructures résultantes du phénomène de DIGM dans un cas massif (en haut) et dans le cas d'une couche mince (en bas). Le joint de grain original correspond à la surface plane perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les zones riches en soluté sont représentées par les zones ombrées. [10] 35
Figure 2.17 Variation de la teneur en oxygène en fonction de la teneur en carbone dans un bain liquide d'acier. [11] 37
Figure 3.1 Organigramme montrant la suite logique des étapes du présent projet de maîtrise. 41
Figure 3.2 Représentation schématique de la diffusion atomique des éléments d'alliage contenus dans les particules d'alliage mère (représentés par la couleur bleue) vers l'intérieur des particules d'acier. 42
Figure 4.1 Atomiseur utilisé pour produire les poudres d'alliage mère. Sur cette photo, le métal liquide est coulé dans le panier répartiteur. Le système de distribution d'argon n'est pas représenté sur cette photo. [12] 45
Figure 4.2 Broyeur à billes Zoz Simoloyer CM01-2L (chambre transparente). [13] . 47
Figure 4.3 Vues en section de la chambre de broyage de 2 l. [14] 47
Figure 4.4 Caractéristiques géométriques d'un échantillon Charpy pour un essai de résilience (Charpy ou Izod). [15] 50

Figure 4.5 Four tubulaire de laboratoire (Lindberg). 51
Figure 4.6 Représentation schématique du four tubulaire de laboratoire. L'ellipse en pointillé indique une coupe de la carosserie du four permettant de voir l'intérieur du four dans le schéma. 52
Figure 4.7 Profils thermiques lors du refroidissement dans l'intervalle critique de température (550 °C à 350 °C) pour les trois configurations du four de laboratoire et pour deux modes du four semi-industriel. 53
Figure 4.8 Four de frittage de type industriel (Abbott Furnace). 53
Figure 4.9 Profils thermiques lors du refroidissement de 1000 °C jusqu'à la température ambiante pour les trois configurations du four de laboratoire et pour deux modes du four semi-industriel. 55
Figure 4.10 Granulomètre par diffraction laser (Beckman-Coulter LS200). 56
Figure 5.1 The evolution of d_{10}, d_{50} and d_{90} with grinding time for M1. 63
Figure 5.2 The cumulative undersize distributions for M1. 64
Figure 5.3 Agglomerates observed in M1 ground for 150 minutes. 65
Figure 5.4 The experimental cumulative undersize distributions for M1 before agglomeration. 66
Figure 5.5 The variation of the normalized cumulative oversize with particle size and corresponding linear regressions for M1. 67
Figure 5.6 The variation of $\nu ln(\mu Kt)$ with $ln(t)$ and corresponding linear regression for M1. 68
Figure 5.7 The variation of $n\nu$ with grinding time t. 68
Figure 5.8 The experimental and calculated cumulative particle size distributions for master alloy M1 (t < 90min). 69
Figure 5.9 The experimental and calculated cumulative particle size distributions for master alloy M2 (t < 75min). 70
Figure 5.10 The experimental and calculated cumulative particle size distributions for master alloy M3 (t < 60min). 71
Figure 5.11 The evolution of d_{90} for M1 with and without the addition of 1 %w stearic acid. 71
Figure 5.12 SEM micrograph of M1 + 1 %w stearic acid ground for 270 minutes. . 73
Figure 6.1 Oxygen and iron composition profiles at the surface of a powder particle determined by AES. 82
Figure 6.2 Compressibility curves of test and reference materials obtained with a PTC. 84

Figure 6.3 Sinter-hardened microstructures of (a) material C, (b) material D, (c) FLC-4406 reference material and (d) FLC-4806 reference material (200x, etched with nital-picral). 86
Figure 6.4 (a) General aspect of the microstructure of material A in the sinter-hardened condition (etched with nital-picral, 200x) and (b) SEM observation of bainite and fine pearlite areas in the microstructure of sinter-hardened material A. 87
Figure 6.5 Relationship between the apparent hardness after sinter-hardening under accelerated cooling (30 Hz) and the amount of alloying elements of the different materials. 88
Figure 7.1 Particules d'alliage mère atomisées (M1) observées au MEB. La couche d'oxydes surfacique montre une épaisseur variable (entre 100 nm et 1 µm). 93
Figure 7.2 Spectre EDS de la couche oxydée à la surface d'une particule de M1. . 94
Figure 7.3 Résultats de l'analyse par SEA d'une première particule d'alliage mère M1 telle qu'atomisée (particule 1). (a) est une micrographie électronique de la première particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu. 95
Figure 7.4 Résultats de l'analyse par SEA d'une deuxième particule d'alliage mère M1 telle qu'atomisée (particule 2). (a) est une micrographie électronique de la deuxième particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu. 96
Figure 7.5 Résultats de l'analyse par SEA d'une particule d'alliage mère MB1 avant broyage (telle qu'atomisée). (a) est une micrographie électronique de la particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu. 97
Figure 7.6 Résultats de l'analyse par SEA d'une particule d'alliage mère atomisée MB1 après 60 minutes de broyage (particule au centre de la photo). (a) est une micrographie électronique de la particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu. 98

Figure 7.7 Microstructures de l'alliage mère MB1 observées au MEB, (a) en électrons secondaires (LEI) et (b) en électrons rétrodiffusés (LABE). Les figures (c) et (d) montrent la microstructure de l'alliage mère MB1 telle qu'observée au MET. 100
Figure 7.8 Clichés de diffraction obtenus à un axe de zone dans le cas (a) de la cémentite et (b) de l'austénite. 101
Figure 7.9 Spectres EDS obtenus au MET pour les trois phases composant la microstructure de MB1 : (a) cémentite, (b) austénite et (c) phase non-identifiée riche en molybdène. 102
Figure 7.10 Microstructures des alliages mères (a) M1, (b) M2 et (a) M3. M1 est composé d'austénite pro-eutectique et de constituant eutectique, M3 d'aiguilles de cémentite pro-eutectique et de constituant eutectique et M2 est composé presque entièrement de constituant eutectique. 103
Figure 7.11 Microstructure des alliages mères (a) M3 et (b) M3LC suite à l'atomisation. (c) présente une analyse EDS typique d'un oxyde sphérique (au MEB sous une tension d'accélération de 15 keV). 104
Figure 7.12 Microdureté des alliages mères en fonction de (a) la teneur en carbone (indépendamment de la quantité d'éléments d'alliage) et (b) la quantité d'élément d'alliage (%Mn + %Cr, indépendamment de la teneur en carbone). 106
Figure 7.13 Évolution de la fonction de transfert η (pour la variable DA_c) en fonction de la variation des facteurs 111
Figure 7.14 Microstructure à coeur (20 %MB1, 1 %Cu, 1200 °C, 120 °C/min). La martensite apparaît claire alors que les zones composées de perlite et bainite sont noircies suite à l'attaque chimique au nital/picral. 114
Figure 7.15 Cartographie élémentaire illustrant la diffusion atomique incomplète des éléments d'alliage à l'intérieur des particules de poudre d'acier non-allié. Dans le sens des aiguilles d'une montre à partir du coin supérieur gauche : signal d'électrons secondaire (e_s), signal d'électrons rétrodiffusés (e_r), intensité de la raie K_α du manganèse (5.89 keV) et intensité de la raie K_α du chrome (5.41 keV). L'échantillon est brut de polissage. La ligne pointillée rouge représente approximativement la taille de la particule de poudre d'acier initiale. 115

Figure 7.16 Photo MEB de la zone analysée (légèrement attaquée avec un mélange de nital et picral) permettant de localiser le profil de concentration EDS (flèche) et les trois analyses ponctuelles quantitatives faites par WDS (étoiles). 116
Figure 7.17 Profils EDS pour les éléments selectionnés. Pour le Fe, Mn, Cr et Si, il s'agit du signal associé aux raies K_α alors que le signal du Mo correspond à la raie L. Le profil du signal d'électrons secondaires au cours du profil est aussi présenté. Les profils ci-dessus correspondent au trajet indiqué sur la figure 7.16, débutant dans une zone perlite/bainite et se terminant dans une zone martensitique. L'interface entre ces zones est indiquée en rouge. 117
Figure 7.18 Profils de concentration des éléments d'alliage interpolés à partir des résultats des trois analyses quantitatives WDS. 118
Figure 8.1 Variation microstructurale en fonction de la trempabilité locale (en vert) et de la trempabilité seuil (en bleu). La trempabilité locale est liée à la composition chimique locale et la trempabilité seuil est dépendante du taux de refroidissement imposé à la pièce. La micrographie ici utilisée correspond à une pièce constituée de 79% de poudre d'acier non-allié (Atomet 1001HP), de 20 % d'alliage mère MB1 et de 1 % de poudre de cuivre élémentaire. Ce comprimé est fritté sous argon, à 1200 °C, pendant 30 minutes. Le taux de refroidissement imposé à la pièce frittée est d'environ 120 °C/min. 124
Fig. A.1 163
Fig. A.2 164
Fig. A.3 164
Fig. A.4 165
Fig. A.5 165
Fig. A.6 166

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A : Application provisoire (Brevet) 140

LISTE DES SIGLES, SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

α	Ferrite
β	Angle de repos (PTC)
γ	Austénite
Fe_3C	Cémentite
ρ	Densité
ρ_a	Densité en vrac (PTC)
ρ_{int}	Densité à l'intérieur de la matrice (PTC)
ρ_t	Densité tassée (PTC)
ρ_v	Densité à vert (à cru)
τ_c	Temps critique de broyage
AES	*Auger electron spectroscopy*
AH	*Apparent hardness*
AM	Alliage mère
$B(z,x)$	Fonction de broyage
BD	*Bulk density* (PTC)
CCT	*Continuous cooling transformation* (diagramme)
CIP	*Cold isostatic pressing* (Compaction isostatique à froid)
d_{10}	Diamètre pour lequel 10 %vol des particules ont un diamètre inférieur
d_{50}	Diamètre pour lequel 50 %vol des particules ont un diamètre inférieur
d_{90}	Diamètre pour lequel 90 %vol des particules ont un diamètre inférieur
D	Coefficient de diffusion atomique
D_0	Préfacteur (coefficient de diffusion atomique)
D_i	Diamètre critique idéal
DA_c	Dureté apparent à coeur
DIGM	*Diffusion induced grain boundary migration*
e_a	*Green expansion in the axial direction* (PTC)
e_r	*Green expansion in the radial direction* (PTC)
E_i	Énergie élastique emmagasinée
E_u	Énergie d'éjection (PTC)
EDS	*Electron dispersive spectrometry*
F	*Forged* (Forgé)
$F(x,t)$	Granulométrie cumulative
HIP	*Hot isostatic pressing* (Compaction isostatique à chaud)

HR	Ratio d'Hausner
IREQ	Institut de Recherche d'Hydro-Québec
IRH	Institut de Recherche sur l'Hydrogène
MA	*Master alloy*
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MP	Métallurgie des poudres
P/M	*Powder metallurgy*
P/S	*Press and sinter* (Pressé et fritté)
P_e	Pression d'éjection (PTC)
PCA	*Process control agent*
PCT	*Patent cooperation treaty*
PTC	*Powder testing center*
PM	*Powder metallurgy*
Q_a	Énergie d'activation (coefficient de diffusion atomique)
R	Constante universelle des gaz parfaits (8.314 J mol^{-1} K^{-1})
$R(x,t)$	Granulométrie cumulative inverse
reP	*Re-Pressed* (Repressé)
$S(x)$	Fonction de sélection
SA	*Stearic Acid*
SEA	Spectrométrie des électrons auger
SEM	*Scanning electron microscopy*
t	Temps de broyage
TD	*Tapped density* (PTC)
TTT	Température-Temps-Transformation (diagramme)
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
x	Distance de diffusion atomique
x	Taille de particule

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres (MP) d'acier permet la mise en forme de pièces métalliques performantes à faible coût. Lorsque les pièces d'acier produites contiennent des éléments d'alliage, il est possible de générer des structures de trempe (martensite et/ou bainite) lors du refroidissement qui suit le traitement thermique de frittage. On parle alors d'autotrempabilité. Plusieurs facteurs affectent le caractère autotrempant des pièces de MP : le taux de refroidissement suite au frittage, la densité de la pièce, la nature des poudres utilisées dans les mélanges et la composition chimique des poudres. Ce mémoire de maîtrise met l'accent sur les deux derniers facteurs. Ainsi, le développement de nouvelles compositions chimiques de poudres et l'étude des méthodes d'introduction des éléments d'alliage dans les pièces produites par MP constituent le coeur de cette maîtrise.

La trempabiblité des aciers est intimement liée à leur composition chimique. Traditionnellement, les éléments d'alliage utilisés en MP pour améliorer l'autotrempabilité des pièces sont le molybdène, le nickel et le cuivre. Ces éléments présentent quelques avantages : ils sont résistants à l'oxydation et permettent d'augmenter l'autotrempabilité des pièces produites par MP. Cependant, ces éléments sont relativement onéreux. Afin d'améliorer la compétitivité de la MP, l'utilisation d'éléments d'alliage moins dispendieux et permettant l'atteinte de bonnes propriétés autotrempantes est souhaitée. Le chrome et le manganèse sont deux éléments permettant d'améliorer considérablement la trempabilité des aciers. Depuis quelques années, des poudres pré-alliées au chrome sont produites avec succès. Pour ce qui est du manganèse, son utilisation en MP est peu répandue principalement à cause de son effet négatif sur la compressibilité lorsqu'il est pré-allié. Dans tout les cas, le chrome et le manganèse ont tendance à s'oxyder lorsque les paramètres opérationnels du procédé ne sont pas strictement contrôlés. Une fois oxydés, ces éléments d'alliage sont très difficiles à réduire. Lorsqu'ils sont piégés dans des oxydes, ils ne participent pas à l'amélioration de l'autotrempabilité de la pièce d'acier.

L'utilisation d'alliages mères représente une avenue intéressante afin d'introduire le manganèse dans les pièces de MP d'acier. En atomisant un bain d'acier liquide riche en carbone, il est possible de minimiser la teneur en oxygène de la poudre produite. La poudre ainsi atomisée contient du carbone ainsi que les éléments d'alliage susceptibles à l'oxydation, en l'occurence le chrome et le manganèse. Cette poudre constitue l'alliage mère. La présence de carbone permet de protéger les éléments d'alliage. Cet alliage mère est ensuite broyé et

mélangé à différentes poudres d'acier non-alliée ou faiblement pré-alliée. La compressibilité de ces mélanges est relativement bonne puisqu'ils sont principalement composés de poudres d'acier faiblement ou non-allié, généralement plus compressibles que des poudres autotrempantes pré-alliées. Lors du frittage, les éléments d'alliage et le carbone contenus dans l'alliage mère diffusent à l'intérieur de la matrice de fer et s'homogénéisent à travers la pièce afin de former un alliage d'acier trempant principalement allié au chrome et au manganèse. Le refroidissement accéléré d'un tel acier allié, suite à l'opération de frittage, engendre l'apparition de microstructures de trempe (martensite).

Cinq alliages mères à base de fer et contenant principalement du carbone, du manganèse et du chrome ont été produits par atomisation à l'eau. Les compositions chimiques de ces alliages mères sont variées et peuvent aussi inclure de petites quantités de molybdène et de silicium. Suite à l'atomisation, les poudres d'alliage mère ont été broyées à l'aide d'un broyeur à billes de laboratoire. L'étude de la cinétique de broyage de ces alliages mères a mené à la rédaction d'un article scientifique intitulé «*Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications*» (chapitre 5). Cet article a été accepté pour publication dans la revue scientifique *Powder Technology*. En utilisant le modèle du broyage en circuit fermé, il a été possible de caractériser la cinétique de broyage des nouveaux alliages mères. La variation des paramètres de cette cinétique de broyage est reliée aux microstructures et aux propriétés des alliages mères. De plus, les temps de broyage optimaux afin d'obtenir des poudres fines ont été déterminés. Le broyage est une étape critique dans le procédé de production de pièces autotrempantes par addition d'alliage mère puisque la finesse des poudres a un impact marqué sur l'homogénéisation des éléments d'alliage dans la pièce frittée. L'ajout d'un additif anti-agglomérant (acide stérique) lors du broyage permet d'éliminer les phénomènes d'agglomération et d'aggrégation. Les poudres d'alliages mères broyées avec cet additif présentent des granulométries plus fines mais nécessitant des temps de broyage plus longs.

Les poudres d'alliage mère broyées sont ensuite mélangées à des poudres non-allié ou faiblement pré-alliée. La compaction et le frittage de ces mélanges permet de générer des pièces de MP autotrempantes. L'étude des paramètres opérationnels reliés à la mise en forme et au frittage de ces mélanges est présentée dans un deuxième article scientifique intitulé «*Novel lean materials for sinter-hardening applications*» et qui a été soumis pour publication à la revue *Powder Metallurgy* (chapitre 6). Le comportement lors de la compaction des mélanges autotrempants est évalué à l'aide d'un appareil de compaction instrumenté («*powder testing center*»). Les aspects microstructuraux et les duretés apparentes obtenus suite au frittage et au refroidissement rapide dans des conditions semi-industriels sont présentés et comparés à

des alliages de référence. La réponse autotrempante des matériaux étudiés est corrélée avec la quantité et la nature des éléments d'alliage présents dans les pièces. Finalement, la comparaison des nouveaux mélanges autotrempants developpés et des alliages de référence est aussi fait en terme économiques (coûts des éléments d'alliage).

Hormis les résultats contenus dans les deux articles scientifique, certains résultats supplémentaires sont présentés au chapitre 7. Ces résultats complémentent la compréhension du procédé dans son ensemble. Dans ce chapitre, la caractérisation microstructurale des alliages mères atomisés est présentée. De plus, une analyse statistique selon la méthode de design robuste de Taguchi permet de quantifier l'influence relative de quatre paramètres opérationnels, pouvant être contrôlés lors du frittage, sur les propriétés des pièces frittées. Enfin, la répartition des éléments d'alliage dans les pièces frittées est caractérisée par microscopie électronique analytique.

Finalement, le texte d'une application internationale de type PCT (*Patent Cooperation Treaty*) concernant la production et l'utilisation des alliages mères en MP, est présenté en annexe (Annexe A). Cette application, qui mènera éventuellement au dépôt d'un brevet, constitue une partie importante de ce projet de maîtrise.

CHAPITRE 2

REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Sans être exhaustif, ce chapitre présente plusieurs aspects importants de la MP d'acier [16, 1, 8]. Les sujets plus pertinents à ce projet de maîtrise sont ensuite décrits de manière plus approfondie. Ainsi la science de la comminution (broyage), l'autotrempabilité, les méthodes d'introduction des éléments d'alliage dans les pièces de MP, la diffusion atomique des différents éléments d'alliage et certains aspects du contrôle de l'oxydation en MP de l'acier seront exposées de façon plus détaillée.

2.1 Métallurgie des poudres

La MP est un procédé de mise en forme de pièces métalliques par lequel des mélanges de poudres métalliques et de différents additifs sont pressés, afin de mettre la pièce en forme, puis frittés pour en augmenter la résistance. La MP est un procédé de mise en forme qui permet l'obtention de pièces aux dimensions près des cotes (*near net shape process*). Le procédé de production de pièces métalliques par MP peut se diviser en cinq grandes étapes : la production de poudres métalliques, la préparation des mélanges de poudres, la mise en forme, le frittage et l'application d'opérations secondaires. Chacune de ses étapes implique des phénomènes physiques particuliers qu'il est nécessaire de bien cerner et de comprendre. Le contrôle des multiples paramètres opérationnels à chacune de ses étapes permet de moduler les propriétés finales des pièces produites.

2.1.1 Production de poudres métalliques

Il existe trois grandes catégories de méthodes de production des poudres métalliques : les méthodes mécaniques, physiques ou chimiques [16]. Par exemple, les avenues mécaniques et chimiques permettent la production de poudres par broyage et par réduction d'oxyde respectivement. Les différents aspects concernant le broyage seront expliqués plus en détail à la section 2.2 et au chapitre 5. L'avenue physique, aussi appelée atomisation, permet la production de poudres par la pulvérisation d'un métal liquide. Il s'agit d'une méthode versatile qui permet un bon contrôle des propriétés des poudres produites. Il existe plusieurs techniques d'atomisation : atomisation à l'eau, au gaz, par centrifugation, par gaz soluble ou par vibrations ultrasoniques. 95% de la production mondiale de poudres métalliques atomisées est produite par atomisation à l'aide de fluide (eau ou gaz) [8]. Un filet d'acier liquide est

introduit par gravité dans la chambre d'atomisation. Dès son entrée, ce filet est pulvérisé en une multitude de gouttelettes sous l'action d'un fluide injecté sous pression. La solidification de ces goutellettes se fait en cours de vol. La figure 2.1 illustre le procédé de l'atomisation à l'eau.

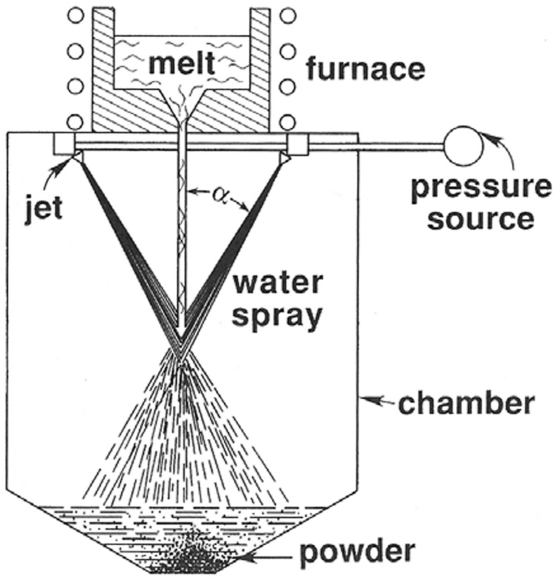


Figure 2.1 Illustration du procédé d'atomisation à l'eau. [1]

La variation des paramètres opérationnels lors de l'atomisation (température du métal liquide, type de fluide, pression et angle d'attaque du fluide, diamètre du filet de métal liquide, atmosphère de la chambre d'atomisation,...) permet l'obtention de poudres ayant des propriétés variées. Par exemple, il est possible de contrôler la taille et la morphologie des particules produites par atomisation. Un des avantages de l'atomisation par rapport aux autres méthodes de production de poudres est le contrôle que l'on peut exercer sur la composition chimique du bain d'acier liquide avant l'atomisation. En effet, il est possible d'atomiser facilement des poudres d'acier pré-alliées (voir la section 2.4 pour plus de détails sur le pré-alliage).

L'atomisation à l'eau engendre généralement une oxydation superficielle des particules de poudre. Il est aussi possible de retrouver une certaine quantité d'oxydes à l'intérieur des particules. Les oxydes à la surface des particules de poudres atomisées inhibent l'établissement des liens métallurgiques entre les particules lors du frittage en agissant à titre de barrière de diffusion. De manière générale, les poudres atomisées à l'eau sont recuites à haute température ($\sim$ 1000 °C) et sous atmosphère réductrice afin de réduire la plupart des oxydes formés lors de l'atomisation. La haute température durant ce recuit permet l'activation des réactions de réduction.

2.1.2 Préparation des mélanges

La deuxième étape de la MP consiste à générer des mélanges de poudres. En effet, les poudres d'acier atomisées sont généralement mélangées avec différents additifs. Les poudres d'acier communément utilisées présentent une faible teneur en carbone afin de maximiser la compressibilité des mélanges, le carbone ayant un effet néfaste sur la compressibilité des poudres d'acier (voir la figure 2.13 à la page 27). Il est d'usage d'ajuster la teneur en carbone du mélange avec l'ajout de poudre de graphite. De plus, l'ajout de poudres élémentaires (e.g. cuivre et nickel), de ferro-alliages (e.g. ferro-chrome, ferro-manganèse et ferro-molybdène) ou d'alliages mères permet d'ajuster la composition chimique du mélange si la poudre de base n'est pas ou peu pré-alliée. Ces sujets sont traités en détail à la section 2.4. Finalement, l'ajout de lubrifiants polymériques au mélange de poudres permet de faciliter l'étape de la compaction.

Plusieurs types de mélangeurs sont disponibles afin de préparer les mélanges de poudres (mélangeur double cône, mélangeur en V, cylindre ou cube rotatif,...) [1]. Dans le cas d'un mélange contenant plusieurs poudres de nature différente, l'étape du mélange est importante puisqu'elle a un impact sur l'homogénéité physique et chimique du comprimé. La ségrégation dans les mélanges est un problème courant dans l'industrie. Elle consiste en la séparation des constituants d'un mélange de poudres. On l'observe généralement suite aux étapes de manutention. Les vibrations générées lors de la manutention engendrent une réorganisation des particules de poudre dans le mélange, auparavant homogénéisé par l'action d'un mélangeur. La densité et la taille des particules de poudre ont un effet sur le phénomène de ségrégation. Pratiquement, on observe que les particules fines ont tendance à se retrouver au bas du mélange. Il est possible d'utiliser des liants polymériques permettant de fixer les additifs aux particules de poudre d'acier afin de limiter les effets négatifs de cette ségrégation.

2.1.3 Compaction

La compaction permet de mettre en forme un comprimé à partir d'un mélange de poudres. Il existe différentes techniques de compaction. La compaction uniaxiale représente le mode le plus simple et est schématisé à la figure 2.2.

Le mélange de poudres est inséré dans une matrice de compaction ayant la géométrie de la pièce désirée et est comprimé sous l'action de pistons ayant un mouvement uniaxial. La complexité des pièces produites varie en fonction de l'appareillage (simple action, double action, matrice flottante, pistons multiples,...). En premier lieu, la poudre insérée dans la matrice est à l'état libre. Elle présente une densité apparente inférieure à la densité théorique

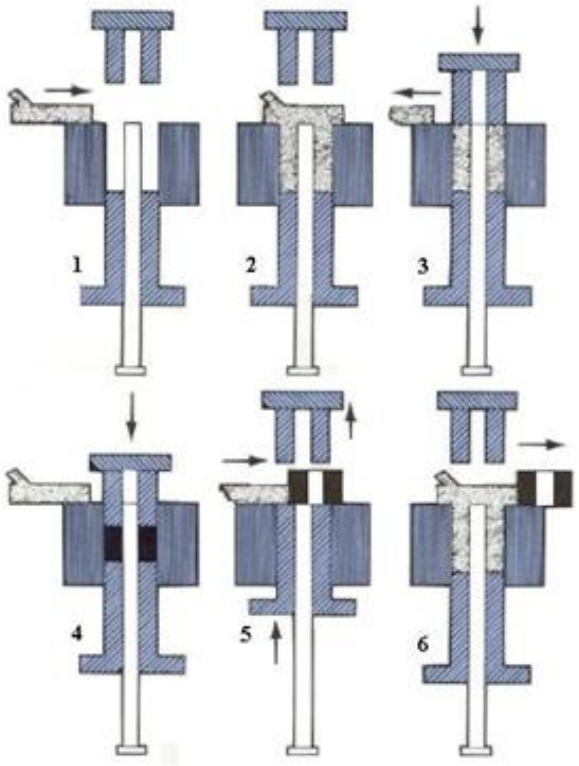


Figure 2.2 Illustration de la compaction uniaxiale double action. [1]

du métal constituant les particules de poudres puisqu'il existe de nombreux espaces vides entre les particules. Lors de l'application de la force sur le piston, les particules de poudres se réarrangent pour ensuite subir une déformation élastique puis plastique. Ces déformations élastiques et plastiques débutent aux points de contact des particules et se propagent à l'ensemble du volume des particules pour des pressions plus élevées. Ces phénomènes permettent à la poudre de mieux occuper l'espace et la densité du comprimé pressée augmente. La figure 2.3 représente schématiquement l'augmentation de la densité du comprimé en fonction de la pression de compaction appliquée. Les phénomènes responsables de cette densification sont aussi indiqués sur cette figure.

L'application d'une pression de compaction non-isostatique et la présence de friction entre les particules de poudre et les parois de la matrice donnent lieu à l'apparition de gradients de densité à l'intérieur du comprimé. Ces gradients ont un impact important sur l'homogénéité des propriétés de la pièce. Il est possible de faciliter la compaction des poudres métalliques en utilisant des lubrifiants dans les mélanges de poudres ou en appliquant des lubrifiants sur les parois internes de la matrice. Cela permet de réduire en partie les effets négatifs de la friction.

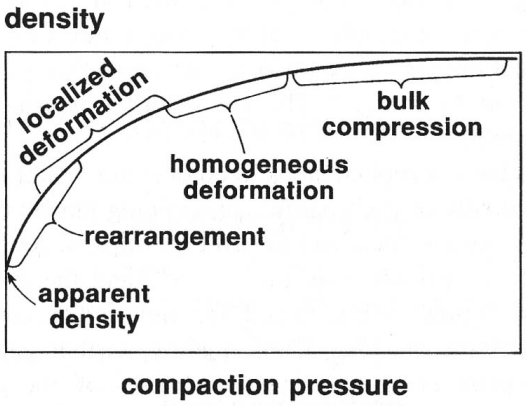


Figure 2.3 Évolution de la densité du comprimé en fonction de la pression de compaction appliquée. [1]

De plus, la friction entre le comprimé et les parois de la matrice peuvent aller à l'encontre de l'éjection du comprimé. Les lubrifiants utilisés dans les mélanges de poudres permettent de réduire considérablement la friction entre les particules de poudre du comprimé et les parois de la matrice facilitant l'éjection du comprimé.

Lors de l'éjection du comprimé, l'énergie élastique emmagasinée dans les particules de poudre est restituée menant au phénomène de retour élastique. Le retour élastique se traduit par une expansion du comprimé. Par conséquent, les dimensions du comprimé éjecté sont légèrement plus grandes que les dimensions de la matrice. Le retour élastique est fonction de l'énergie élastique emmagasinée. En observant la courbe rationnelle de compression à la figure 2.4, on remarque le caractère monotone croissant de la contrainte réelle en fonction de la déformation. L'énergie élastique emmagasinée augmente avec la déformation plastique. Ainsi, l'énergie élastique emmagasinée dans un métal ductile est plus grande lorsque la déformation plastique est sévère.

On peut appliquer ce concept à la déformation plastique locale des particules de poudres dans un comprimé lors de l'étape de compaction. La déformation plastique est initiée aux zones de contact entre les particules. La déformation plastique s'étend dans le volume de la particule avec l'augmentation de la pression de compaction appliquée. Parallèlement, l'énergie élastique emmagasinée dans la particule augmente aussi. Plus la pression de compaction est grande, plus l'étendue de la déformation plastique est vaste et plus l'énergie élastique emmagasinée est élevée. Se faisant, le retour élastique augmente avec la pression de compaction appliquée. Bien que presque inévitables, des retours élastiques trop élevés peuvent mener à la fissuration ou au délaminage du comprimé.

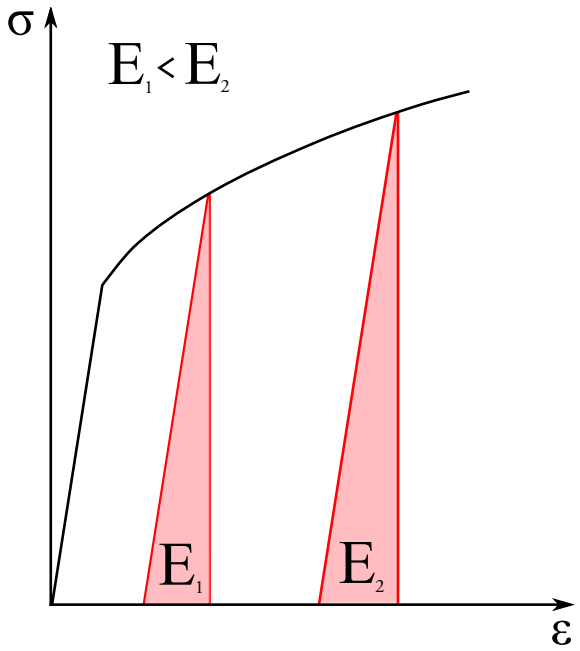


Figure 2.4 Courbe rationnelle de compression, représentant la contrainte réelle en fonction de la déformation. L'énergie élastique E_2 est plus grande que l'énergie élastique E_1, cette dernière correspondant à une déformation plastique moins sévère.

La pièce ainsi compactée présente une résistance mécanique limitée, causée par la présence de forces faibles et par l'ancrage mécanique des particules de poudres de morphologie irrégulière [1]. Cette faible résistance (résistance à «cru») permet la manutention de la pièce mais ne permet pas son utilisation pour des applications exigeant des propriétés mécaniques moindrement élevées. C'est lors de l'étape du frittage que la résistance du comprimé augmente avec l'apparition de liens métallurgiques entre les particules.

2.1.4 Compaction de mélanges de poudres dissimilaires

Dans le cadre de cette maîtrise, des mélanges de poudres dissimilaires ont été étudiés. Conceptuellement, ces mélanges sont composés de particules molles et ductiles (poudre d'acier plus ou moins pré-alliées) et de particules relativement plus dures et fragiles (alliage mère). De plus, les particules ductiles sont relativement grosses par rapport aux particules dures (ratio de taille d'environ 10 pour 1). Le comportement de ce type de mélange lors de l'étape de compaction présente certaines caractéristiques particulières.

La présence de particules fines augmente la quantité de contact particule-particule dans le comprimé. La friction inter-particulaire, s'opposant à la charge de compaction appliquée, est donc plus grande. La charge effective dans l'ensemble du comprimé est donc réduite ce

qui diminue la densification par déformation plastique. Hafizpour et al. [17, 2] ont analysé l'effet de l'ajout de particules de carbures de silicium sur la compressibilité de mélanges composés de poudres d'aluminium et de carbures de silicium (voir la figure 2.5). À l'aide de travaux expérimentaux et de modélisation, ils ont montré que l'ajout de particules de carbure de silicium dures dégrade la compressibilité des mélanges et que cet effet est d'autant plus marqué que la taille relative des particules dures est petite par rapport à la taille des particules de poudre ductile. La grande quantité de petites particules dures peut emmagasiner une grande quantité d'énergie élastique ce qui réduit l'énergie effective permettant de déformer plastiquement les particules ductiles et ainsi limite la densification du comprimé. Il s'agit du phénomène de partitionnement de la charge (*load partitioning effect*). De plus, il est difficile pour la phase molle et ductile de se déformer et de remplir les espaces présents entre les petites particules dures. Finalement, lorsqu'une quantité critique de particules dures est ajouté au mélange, on observe, l'établissement d'un réseau de particules dures (*percolating network*) formant un squelette rigide reliant les surfaces supérieure et inférieure du comprimé et supportant la charge uniaxiale appliquée [18]. Se faisant, la densification du comprimé par déformation plastique de la phase ductile est inhibée. La quantité critique de particules dures menant à un squelette rigide dépend de la taille relative des particules dures et des particules ductiles. Plus les particules dures sont fines par rapport aux particules ductiles, plus la quantité critique de particules dures menant à l'apparition d'un squelette rigide est faible.

La présence de petites particules dures a aussi un effet notable sur le retour élastique des comprimés et leur résistance à vert. Comme mentionné précédemment, les petites particules dures emmagasinent une énergie élastique considérable lors de la compaction, menant à une diminution de la densification du comprimé. Lors de l'éjection, cette énergie est restituée et se traduit par un retour élastique élevé pouvant mener à l'apparition de fissures dans le comprimé. De plus, la présence d'un chapelet de petites particules dures inhibent le contact direct entre les particules de poudres ductiles. Ceci engendre la diminution de la résistance à vert des comprimés formés de mélanges dissimilaires.

2.1.5 Frittage

Le frittage consiste à maintenir le comprimé à haute température pendant un certain temps afin de permettre l'établissement de liens métallurgiques entre les particules de poudre formant le comprimé. La force motrice permettant l'établissement de ces liens est la réduction de l'énergie globale du système principalement due aux surfaces libres de chacune des particules de poudre. La sollicitation thermique lors du frittage permet l'activation de

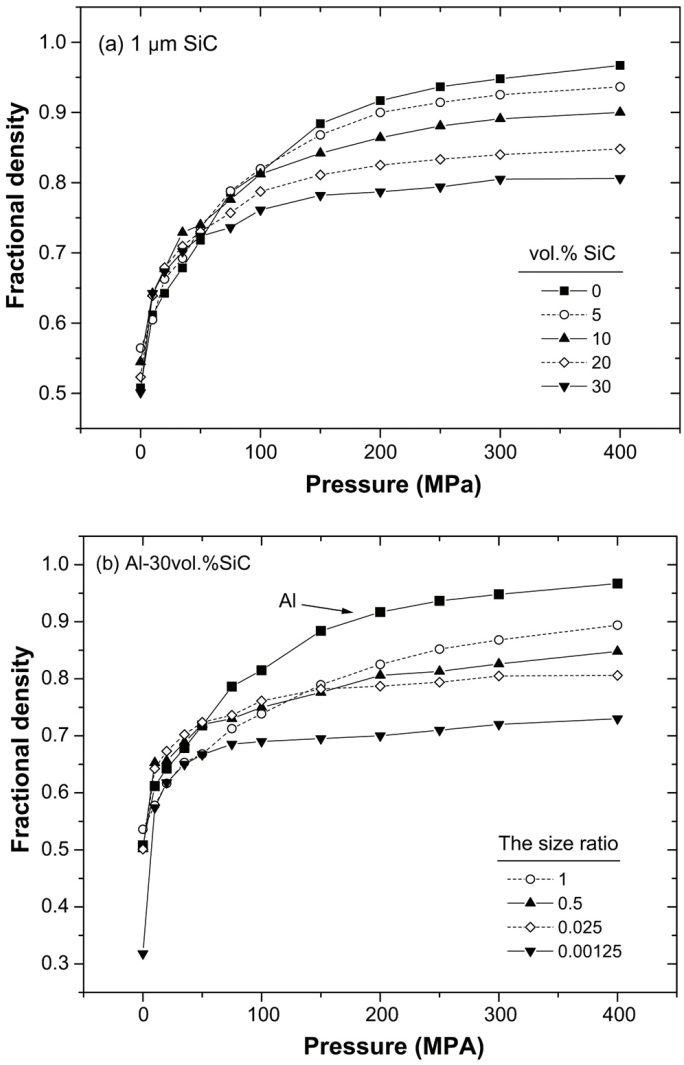


Figure 2.5 Courbes de compressibilité (densité relative en fonction de la pression de compaction) pour des mélanges composés de particules ductiles d'aluminium et de particules dures de carbure de silicium. La figure (a) représente les courbes de compressibilité pour différentes fractions volumiques de poudre de carbure de silicium ayant une taille moyenne de 1 µm alors que la figure (b) représente les courbes de compressibilité en fonction de la taille relative des particules (taille des particules de carbure de silicium / taille des particules d'aluminium) pour une fraction volumique fixe de 30% de SiC. [2]

différents mécanismes de diffusion atomique (volumique, surfacique, aux joints de grains et évaporation/condensation). Le mouvement des atomes permet une réorganisation qui tend à réduire l'énergie du système. L'apparition de liens métallurgiques entre les particules en contact permet de réduire l'énergie associée à la présence de surfaces libres. L'établissement de ces liens se traduit par l'augmentation des propriétés mécaniques du comprimé et parfois par une densification de la pièce. Cette densification engendre une réduction de la fraction

volumique des porosités dans la pièce. La figure 2.6 illustre bien les phénomènes que l'on peut observer durant le frittage, soit : l'établissement de liens métallurgiques, la diminution de la quantité de surfaces présentes dans le système et la diminution de la fraction volumique des porosités.

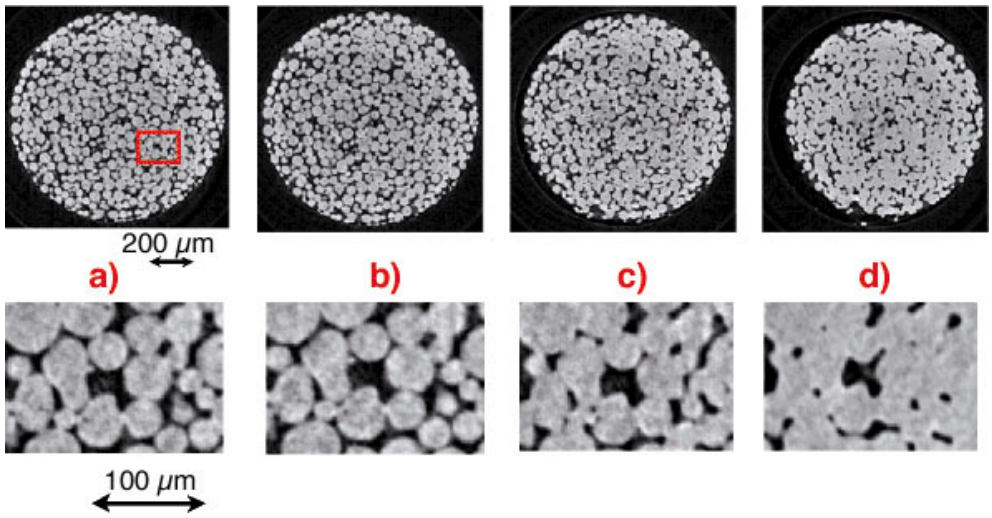


Figure 2.6 Frittage d'un comprimé, composé de particules sphériques de cuivre, observé par microtomographie. Chaque cliché correspond à un instant donné durant le traitement thermique de frittage : a) 800 °C / 0 minutes, b) 800 °C / 20 minutes, c) 1050 °C / 0 minutes et d) 1050 °C / 60 minutes. [3]

La figure 2.7 illustre un four de frittage typiquement utilisé en MP. Les pièces entrent en continu dans le four à l'aide d'une courroie. La première zone est la zone de préchauffe et délubrification qui a pour but d'élever suffisamment la température pour pyroliser le lubrifiant polymérique contenu dans les pièces. Les gaz provenant de la dégradation du lubrifiant quittent les pièces à travers le réseau de porosités ouvertes. La deuxième zone du four est la zone de frittage, dite zone chaude, durant laquelle on assiste à l'établissement des liens métallurgiques dans les comprimés. Finalement, la troisième et dernière zone est la zone de refroidissement, généralement appelée zone froide. L'effet de masse thermique des pièces frittées a pour conséquence que la température ressentie par les pièces frittées est légèrement décalée temporellement par rapport à la température réelle du four.

2.1.6 Opérations secondaires

Plusieurs types d'opérations secondaires peuvent être appliquées aux pièces frittées afin d'améliorer leurs propriétés ou bien de les doter de propriétés particulières. Malgré le fait que la MP est un procédé de fabrication de pièces près des cotes, il est souvent nécessaire

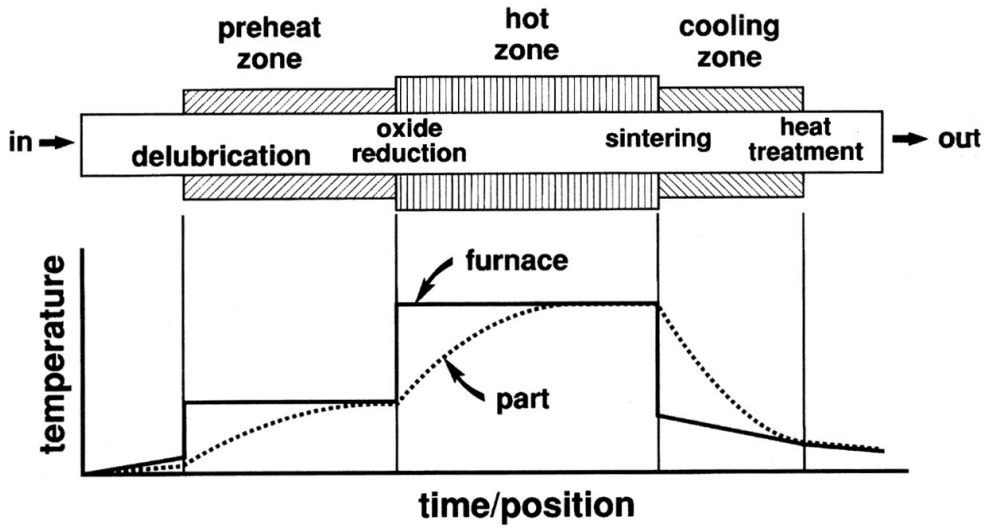


Figure 2.7 Illustration d'un four de frittage typique utilisé en MP. [1]

d'effectuer quelques opérations d'usinage afin de conférer à la pièce sa forme finale. Notons toutefois que la quantité de ces opérations est généralement nettement inférieure à celle requise pour des pièces semblables produites par d'autres procédés de mise en forme.

Il est aussi possible d'appliquer des traitements thermiques aux pièces frittées afin d'améliorer leurs propriétés. En MP de l'acier, un traitement thermique d'austénitisation et de trempe permet d'améliorer les propriétés mécaniques grâce à l'apparition de microstructures de trempe (i.e. martensite et bainite). Cependant, des trempes (e.g. à l'eau ou à l'huile) peuvent engendrer des distorsions dans la pièce ce qui va à l'encontre de l'un des principaux avantages de la MP : la création de pièces aux dimensions près des cotes. Afin de rémédier à de telles distorsions, l'application d'opérations d'usinage est nécessaire. Le procédé d'autotrempabilité permet de générer des pièces trempées tout en limitant les effets de la distorsion et en permettant de conserver l'intégrité géométrique des pièces frittées. L'autotrempabilité tire profit de la descente en température inévitable suite au traitement thermique de frittage pour tremper les pièces (voir la section 2.3 sur l'autotrempabilité pour plus de détails).

Lorsque les pièces traitées thermiquement présentent des consituants microstructuraux de trempe (i.e. martensite et/ou bainite), il est généralement souhaitable d'effectuer un revenu sur ces pièces. Ce revenu permet d'adoucir la martensite qui est un consituant plutôt dur et fragile. On obtient alors de la martensite revenue, moins dure mais plus tenace que la martensite brute de trempe. De plus, le revenu permet de relaxer les contraintes emmagasinées dans la pièce lors de la trempe. En industrie, les revenus sur les pièces de MP d'acier trempées ou auto-trempées se font généralement entre 175 °C et 225 °C (350-450 °F), à l'air et durant

une heure [19]. Il est possible d'effectuer le revenu de ces pièces à des températures différentes selon les propriétés mécaniques souhaitées pour la pièce.

Les pièces de MP peuvent subir de multiples traitements de surface ayant pour but de conférer à la surface des propriétés différentes de celles à coeur. Ces traitements peuvent être de nature mécanique, chimique ou thermique. Il s'agit essentiellement des mêmes traitements que l'on peut appliquer aux pièces métalliques produites par d'autres procédés de mise en oeuvre. La principale particularité des pièces produites par MP pouvant avoir un effet non-négligeable dans le cas de traitements de surface est la présence de porosités. Il est nécessaire de faire la distinction entre les concepts de porosité ouverte et fermée. La porosité représente un réseau de porosités inter-connectées débouchant en surface. Le concept de porosité fermée se rapproche plus de celui que l'on rencontre dans les pièces produites par fonderie : il s'agit de porosités non-débouchantes. Les pièces de MP possèdent généralement ces deux types de porosités. Plus la pièce est dense, plus le réseau de porosités ouvertes tend à se refermer. Certaines études ont démontré que la fermeture de la porosité ouverte se fait aux alentours de densités de l'ordre de 7.4-7.5 pour des pièces d'acier ($\rho_{thorique} \sim 7.8$ g/cm^3) frittées conventionnellement (1120°C pendant une trentaine de minutes) [20]. Par conséquent, des traitements de plaquage sur des pièces peu denses peuvent entraîner le plaquage des surfaces internes des pièces de MP (i.e. porosité ouverte), ce qui peut avoir un effet sur les propriétés des pièces.

Il est possible de tirer avantage de la présence de porosités ouvertes dans les pièces de MP. En effet, il est possible d'imprégner les pièces avec un lubrifiant (e.g. huile) afin d'obtenir des pièces auto-lubrifiantes lors de leur vie utile. Un autre exemple est l'infiltration de substances polymériques qui permet de boucher la porosité ouverte et de réduire la suceptibilité à l'oxydation interne des pièces de MP. De plus, l'infiltration de substances polymériques permet d'améliorer l'usinabilité et la ténacité des pièces de MP [8].

Des opérations d'infiltration (e.g. au cuivre) permettent de «remplir» les porosités présentent dans la pièce après frittage afin de limiter l'effet de concentration de contraintes associé à ces porosités. Le résultat est souvent une pièce ayant une microstructures fortement hétérogène. Ceci peut-être un avantage ou un désavantage selon l'application souhaitée. Tout comme l'infiltration de substances polymériques, l'infiltration au cuivre permet d'améliorer l'usinabilité des pièces de MP [8].

Des traitements de carburation ou de nitruration peuvent aussi être appliqués. Encore une fois, la présence de porosité ouverte peut avoir un impact sur la pénétration de ces traitements

de nature chimico-thermiques. Enfin, des traitements thermiques surfaciques permettent de changer la microstructure de la surface des pièces (e.g. four à induction, torche,...).

Le brunissage permet d'éliminer les ébavures restantes sur les pièces et conférer un beau fini de surface aux pièces. De plus, le brunissage peut engendrer la fermeture des pores à la surface de la pièce.

L'action des billes projetées sur les pièces lors du grenaillage d'écrouissage engendre la fermeture des pores surfaciques et un état de pré-contrainte à la surface de ces pièces permettant entre autre de limiter l'initiation de fissures en surface et ainsi d'augmenter la durée des vie des pièces sollicitées en fatigue.

2.1.7 Avantages et désavantages de la MP

La MP se distingue des autres procédés de mise en forme (e.g. fonderie, forgeage, usinage, corroyage,...). Une des principales particularités de la MP est le fait d'obtenir, suite à l'étape de compaction, des pièces dont les cotes sont près des dimensions finales de la pièce souhaitée ce qui permet de limiter les opérations secondaires coûteuses telle l'usinage. De plus, la MP permet une utilisation efficace des matières premières ce qui en fait un procédé durable. La possibilité de préparer des mélanges variés offre une versatilité indéniable à la MP. En effet, il est facile de générer des alliages non conventionnels simplement en mélangeant différentes poudres de base. Les microstructures obtenues par MP sont fondamentalement différentes de celles obtenues par d'autres types de procédé de mise en forme. Bien entendu, la présence de porosités dans les pièces de MP représente un désavantage puisque ces défauts agissent à titre de concentrateurs de contrainte dans les pièces. Cependant, les microstructures que l'on peut obtenir par MP sont généralement plus fines que celles obtenues par fonderie ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces produites (durcissement par affinement de la taille de grain). La figure 2.8 montre les propriétés obtenues par différents procédés de MP et les compare avec les performances obtenues par des procédés de mise en forme par travail mécanique (*wrought*). La densité des pièces de MP a un effet marqué sur les performances de pièces de MP.

Enfin, il est aussi possible d'automatiser le procédé de production de pièces par MP (presses et fours) ce qui en fait un procédé hautement productif et approprié à la production de masse. Il n'est donc pas étonnant de constater que, quantitativement, les pièces de MP d'acier sont principalement destinées à l'industrie automobile. Cependant, les particularités inhérentes à la MP ouvrent les portes sur une multitudes d'autres types d'applications : pièces aéronautiques, prothèses, outils médicaux, instruments de précision,...

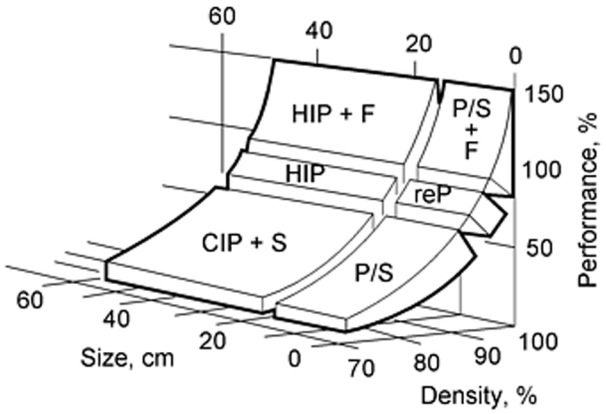


Figure 2.8 Relations entre taille des pièces (cm), leur densité (%, densité relative) et leur performances (% des propriétés pour une pièce équivalente mise en forme par corroyage) pour différents procédés de MP. HIP : Pressage isostatique à chaud. CIP : Pressage isostatique à froid. P/S : Pressé et fritté. reP : Re-pressage. F : Forgé. [1]

2.2 Broyage

La science de la comminution correspond à l'étude de la fragmentation des matériaux solides. Le broyage de poudre constitue une partie importante de ce mémoire. En effet, un des articles présentés traite de l'étude de la cinétique de broyage des alliages mères atomisés afin d'établir les paramètres opérationnels optimaux pour obtenir une poudre présentant la ganulométrie souhaitée (chapitre 5).

2.2.1 Mécanismes du broyage

Différents facteurs influencent la broyabilité des poudres. Principalement, le mode de sollicitation et la nature de la poudre broyée ont un impact marqué sur la broyabilité. Il existe différents modes de sollicitation permettant la rupture d'un solide durant le broyage : impact, compression, cisaillement, attrition,... [21, 22, 23] Chaque mode de sollicitation engendre une rupture de nature différente et mène à la création de particules broyées présentant des caractéristiques différentes. Par exemple, le broyage par attrition peut mener à une poudre présentant une distribution bi-modale puisque chaque sollicitation du media de broyage érode les particules broyées et mène à la création de particules fines sans pour autant détruire les grosses particules [4]. La figure 2.9 illustre différents types de sollicitation lors du broyage et l'allures des granulométries résultantes. Les différents types de broyeur (broyeur à billes, broyeur à barreaux, attriteur, broyage par projection,...) mènent à différents modes de sollicitation qui peuvent être une combinaison de différents mécanismes de rupture [24]. Trois de ces mécanismes sont présentés à la figure 2.9.

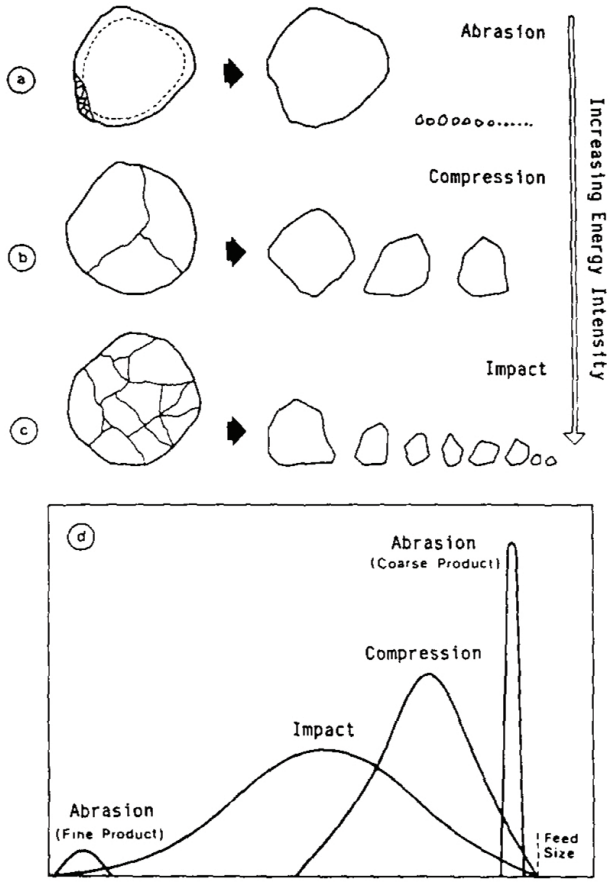


Figure 2.9 Représentations schématiques des fragments issus d'un évènement de rupture pour différents modes de sollicitation lors du broyage (a, b et c). Allure des distributions granulométriques en fonction du mode de sollicitation (d). [4, 5]

Les caractéristiques du matériau, principalement la ductilité et la ténacité, ont un effet important sur le type de particules obtenues. Un matériau ductile aura tendance à se déformer lorsque soumis à l'action du média de broyage. Cette déformation engendre une consolidation du matériau ce qui a un effet sur la réponse aux sollitations futures. Au fur et à mesure que la consolidation se produit, la ductilité du matériau diminue et éventuellement la résistance mécanique du matériau est atteinte : on observe alors la rupture de la particule déformée. Dans le cas des matériaux ductiles et après un temps de broyage suffisamment long, on observe le phénomène de soudage à froid qui permet à deux particules de se lier mécaniquement et de former une particule de taille supérieure. Lorsque le taux de réduction de la taille de particules par rupture équivaut au taux de création de grosses particule par soudage à froid, on atteint un régime permanent. La taille moyenne des particules demeurent alors constante. Ce comportement est à la base de la mécanosynthèse [25, 26]. En effet, l'alternance d'évè-

nements de rupture et de soudage engendre un brassage mécanique des différentes espèces broyées.

Dans le cas de matériaux fragiles, la rupture des particules sous les impacts répétés des médias de broyage se fait dans le cas où les conditions mécaniques et énergétiques de la rupture sont remplies (théorie de la rupture de Griffith). Ainsi, la rupture se produit si l'énergie apportée à la particule broyée par le média de broyage est suffisante pour combler l'énergie nécessaire à la création de nouvelles surfaces. En effet, l'apparition de petites particules et la disparition des grosses particules entraînent une augmentation de la surface spécifique du système. À ce niveau, il est possible d'utiliser certains environnement de broyage (atmosphère ou fluide) et d'ajouter certains agents de surface afin de diminuer l'énergie de surface des particules et ainsi faire varier les critères de la condition énergétique avantageusement pour l'objectif souhaité [27]. De plus, il faut que mécaniquement la rupture soit possible. La présence d'entailles et de défauts dans les particules mènent au phénomène de concentration de contraintes qui facilite la rupture des particules.

Les microstructures complexes de certaines poudres ont un effet sur leur broyabilité. En effet, le comportement en broyage de particules dont la microstructure est composée d'un mélange de phase ductile et fragile peut être difficile à expliquer. Conceptuellement, on peut considérer que cette situation correspond au broyage d'un matériau composite.

2.2.2 Aggrégation et agglomération

Dans certains cas, il est possible d'observer le phénomène d'aggrégation ou d'agglomeration pour des longs temps de broyage [28, 29, 30, 31]. En effet, des intéractions chimiques et physiques entre les particules broyées peuvent mener à l'apparition d'aggrégats ou d'agglomérats. La distinction entre l'aggrégation et l'agglomération concernent l'ordre de grandeur des forces impliquées dans la liaison entre les particules. L'aggrégation concernent les liaisons de forces faibles (forces de Van der Walls, forces capillaires, enchevêtrement léger,...) alors que l'agglomération concernent des forces de plus grandes intensité (soudage à froid, enchevêtrement solide,...) [28]. Il est possible de limiter ces phénomènes par l'ajout d'un agent anti-agglomérant (*process control agent, PCA*) [27, 32, 33, 34, 35, 36].

2.2.3 Modélisation du broyage

Afin de modéliser la fragmentation des particules de poudre lors du broyage, Bass a établi une équation intégro-différentielle (équation 2.1) impliquant le taux de disparition des grosses particules suite à des évènements de rupture ainsi que le taux d'apparition des particules fines issues de la fragmentation des grosses particules [37]. Cette équation, aussi appelée équation

du broyage en circuit fermé (*bacth grinding equation*), exprime l'évolution de la distribution granulométrique cumulative inverse $R(x,t)$ en fonction du temps de broyage t.

$$\frac{\partial^2 R(x,t)}{\partial x \partial t} = -S(x)\,\frac{R(x,t)}{\partial x} + \int_x^{x_m} \frac{\partial R(z,t)}{\partial z}\,S(z)\,\frac{\partial B(z,x)}{\partial x}\,dz \tag{2.1}$$

où S(x) est la fonction de sélection et $B(x,z)$ est la fonction de broyage. $S(x)$ représente la probabilité de rupture d'une particule suite à un impact dans le broyeur. La fonction de sélection dépend de la taille et de la nature de la particule x. En relation avec la théorie de la rupture de Griffith pour les matériaux fragiles [38], les petites particules ont une plus faible probabilité de contenir un défaut interne ou superficielle critique et par conséquent ont une probabilité de rupture moindre que les grosses particules pour une même sollicitation. $B(x,z)$ représente la distribution granulométrique des fragments issus de la rupture d'une grosse particule. Le mode de sollicitation a un effet marqué sur cette fonction. En effet, une fragmentation par impact n'engendrera pas la même distribution granulométrique qu'une fragmentation par attrition. Enfin, la nature du matériau broyé a un impact non négligeable sur les fonctions $S(x)$ et $B(x,z)$.

La résolution de l'équation 2.1 n'est pas triviale. Différents auteurs se sont attelés à résoudre analytiquement l'équation du broyage en circuit fermé en utilisant différentes approximations [39, 40]. Les approximations concernent principalement la forme des fonctions de sélection et de broyage. Ces fonctions prennent des formes simples (fonctions linéaires, fonctions puissances,...) afin de permettre une résolution analytique. Dans le cadre de cette maîtrise, la solution avancée par Nakajima (équation 2.2) a été utilisée pour modéliser le broyage des alliages mères [40]. Le détail de cette modélisation est présenté à la section 5.3 (chapitre 5).

$$R(x,t) \approx R(x,0)\,exp\left[-(\mu K x^n t)^\nu\right] \text{ pour } m \neq n \tag{2.2}$$

Nous avons adopté la solution de Nakajima puisqu'il s'agit d'une solution analytique simple de l'équation intégro-différentielle. Il est donc possible de comparer directement cette solution analytique avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. De plus, plusieurs groupes de recherche ont utilisé la solution de Nakajima afin d'étudier et de quantifier la cinétique de broyage de matériaux au comportement plutôt fragile, tels nos alliages mères [29, 41, 42, 43].

Il est important de mentionner que d'autres chercheurs ont opté pour une résolution numérique de l'équation du broyage en circuit fermé [32, 44, 45, 46, 47]. La méthode des différences finies est appliquée à l'équation intégro-différentielle. De préférence, la discrétisation spatiale (x) se fait suivant une échelle logarithmique et la discrétisation temporelle (t) est linéraire.

La résolution numérique du problème est relativement simple et rapide (calcul matriciel de systèmes bi-dimensionnels). Un des avantages de la résolution numérique est qu'il est possible de modéliser le broyage de poudres dont la distribution initiale est bi-modale ou irrégulière ce qui semble être moins évident dans le cas d'une résolution analytique. Des approximations concernant la forme des fonctions de sélection et de broyage doivent malgré tout être posées.

2.3 Autotrempabilité

Selon le grand dictionnaire terminologique de l'office québecois de la langue francaise [48], la trempabilité est l'aptitude d'un produit ferreux à donner lieu aux transformations martensitique et/ou bainitique. L'autotrempabilité consiste à refroidir suffisamment vite une pièce suite au traitement de frittage afin d'obtenir des constituants microstructuraux relativement durs (bainite et martensite) sans faire appel à un traitement thermique d'austénitisation et de trempe supplémentaire. L'autotrempabilité est influencée par divers facteurs tels la composition chimique de l'alliage, la densité des pièces de MP et la vitesse de refroidissement des pièces.

2.3.1 Effet de la composition chimique

La composition chimique de la pièce a un effet marqué sur la trempabilité. En effet, les éléments d'alliage n'ont pas tous le même impact sur la trempabilité. L'effet de chaque élément d'alliage sur la trempabilité peut être quantifié en utilisant le concept des facteurs de trempabilité de Grossmann [49]. Ce concept est repris dans la norme ASTM A255 [7]. Selon l'idée de Grossmann, il est possible de définir un diamètre critique idéal, D_i. Ce diamètre critique idéal représente le diamètre d'un barreau qui, lorsque trempé pour un taux de refroidissement infini, montre à coeur une microstructure constituée d'une fraction volumique de martensite égale à 50 %. Un diamètre équivalent élevé traduit une bonne trempabilité. La figure 2.10 illustre ce concept dans le cas d'un acier 1080. Dans le cas d'un diamètre faible, le taux de refroidissement effectif au centre du barreau est élevé ce qui mène à une grande proportion de martensite couplée à peu de perlite et de bainite. L'inverse peut être observé dans le cas d'un grand diamètre. Le diamètre critique idéal est celui du barreau comprenant à coeur une fraction volumique de martensite égale à 50 %

Chaque élément d'alliage possède un facteur multiplicatif qui dépend de sa teneur dans l'alliage et qu'il faut multiplier à un diamètre critique de base dépendant de la teneur en carbone de l'alliage ainsi que de la taille des grains austénitiques précédant la trempe. Les facteurs multiplicatifs individuels issus de la norme ASTM A255 sont illustrés à la figure 2.11.

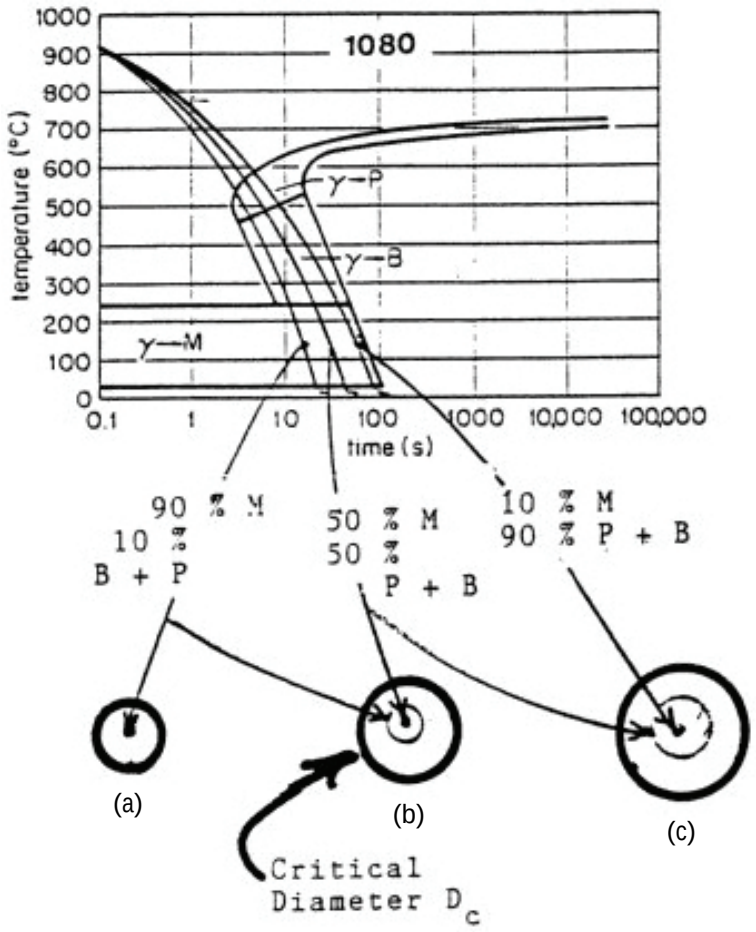


Figure 2.10 Superposition de trois courbes de refroidissement sur un diagramme CCT pour un acier 1080. (a) correspond à un taux de refroidissement rapide, (b) à un taux de refroidissement intermédiaire et (c) à un taux de refroidissement lent. [6]

Il est donc possible de calculer les diamètres critiques idéaux pour plusieurs alliages différents afin de comparer leur réponse à la trempe d'un point de vue théorique.

Il est important de mentionner que la norme ASTM A255 se base sur les résultats expérimentaux de facteurs de trempabilité obtenus par Grossmann. Cependant, plusieurs autres chercheurs ont effectué des travaux expérimentaux afin de quantifier l'effet des différents éléments d'alliage sur la trempabilité des aciers [50, 51, 52, 53, 54, 55]. Il arrive parfois que certains résultats ne soient pas en accord avec ceux trouvés par Grossmann. Des études expérimentales ont permis de démontrer que les données avancées par Grossmann [49] et Just [54] semblent être fiables et représentent bien la réalité [56].

Certains auteurs avancent que des effets synergiques existent entre certains éléments d'alliage. Ces effets synergiques peuvent engendrer des facteurs multiplicatifs plus élevés que ceux pré-

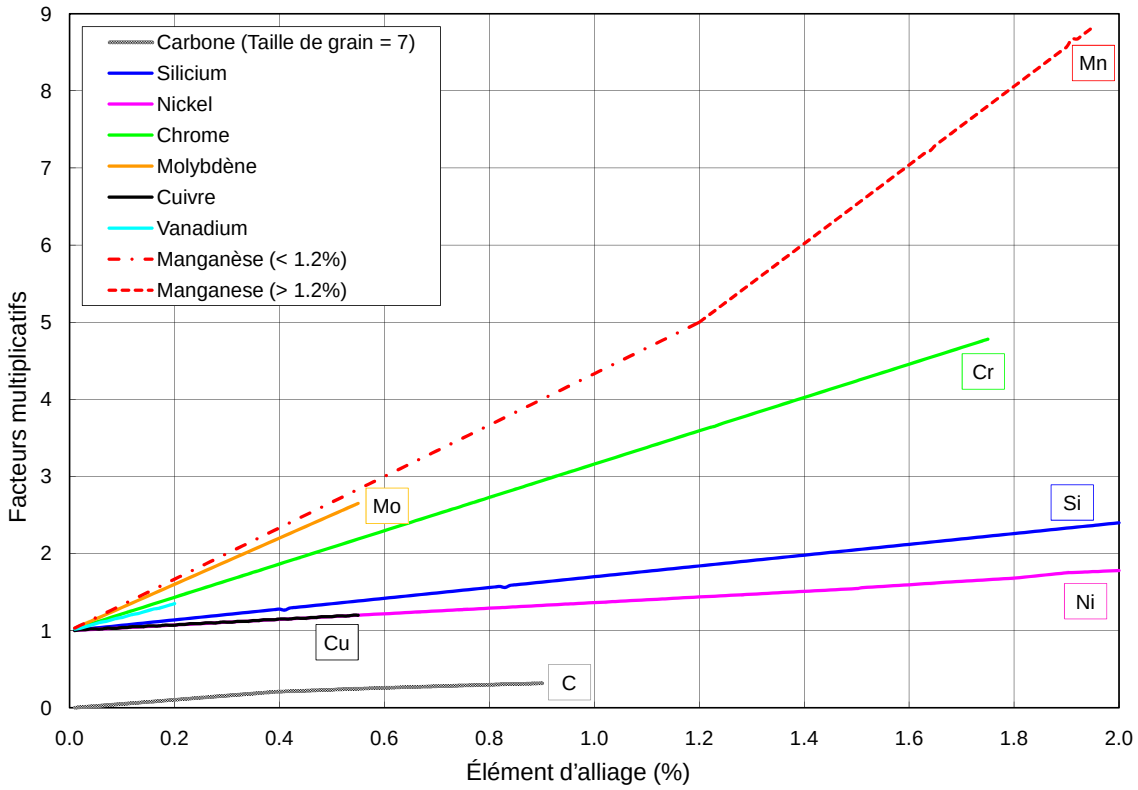


Figure 2.11 Facteurs de trempabilité : facteurs multiplicatifs en fonction de la teneur et de la nature des éléments d'alliage. [7]

vus par la simpe addition des effets individuels. Cependant, l'hypothèse d'effets synergiques ne fait pas l'unanimité. Un seul cas précis de synergie semble être relevé adéquatement dans la littérature. L'effet du molybdène semble être bonifié lorsque que l'acier possède une teneur en nickel supérieure à 0.75% [55].

2.3.2 Tendances dans l'utilisation des éléments d'alliage en MP

Les éléments d'alliage traditionnellement utilisés en MP sont le molybdène, le cuivre et le nickel. Ces éléments améliorent significativement la trempabilité des aciers et leurs oxydes sont facilement réductibles ce qui les rend attrayants pour le procédé de MP. Par contre, leur coût est élevé et instable, surtout depuis quelques années [57]. À moyen et long terme, le prix de ces éléments ne devrait pas diminuer compte tenu de leur rareté et de leur demande toujours croissante. Par conséquent, l'utilisation d'éléments d'alliage améliorant la trempabilité et moins onéreux est souhaitée. Le manganèse, le chrome et le silicum sont des éléments d'alliage communément utilisés pour la production de pièces d'acier par fonderie, mais sont nettement moins utilisés en MP de part leur suceptibilité à l'oxydation. La production de poudres pré-

alliées au chrome (jusqu'à 3 %) et au molybdène par certains producteurs de poudres semble se diriger vers une acceptation industrielle à grande échelle [58, 59]. Le chrome ne semble pas avoir un effet marqué sur la compressibilité des poudres [1]. Il est donc possible de le préallier. Par contre, le silicium et le manganèse ont des effets plutôt négatifs sur la compressibilité des poudres d'acier lorsque pré-allié. Leur introduction dans les pièces de MP doit donc se faire d'une manière différente (voir section 2.4).

Le manganèse est l'élément d'alliage qui montre la meilleure amélioration de trempabilité pour les aciers (figure 2.11) et est donc l'élément clé dans le développement de nouveaux alliages autotrempants en MP. De plus, la tendance est à l'élimination du nickel dans les pièces de MP depuis l'entrée en vigueur de normes européennes qui restreignent l'utilisation de certains composés chimiques dangereux et cancérigènes [60, 61], laissant ainsi la place à de nouveaux éléments d'alliage dans la composition chimique des pièces de MP.

2.3.3 Effet du cuivre ajouté

La présence de cuivre élémentaire dans la pièce permet généralement d'améliorer la trempabilité des aciers. Comme les autres éléments d'alliage, le cuivre est un élément qui, lorsqu'allié, améliore la trempabilité d'un acier dans une certaine mesure. Le facteur multiplicatif du cuivre allié est faible mais non-négligeable (voir la figure 2.11). Cependant, lors du frittage, le cuivre ne diffuse pas entièrement dans la matrice d'acier. En effet, le carbone en solution solide inhibe la diffusion du cuivre à l'intérieur de la matrice austénitique de la poudre d'acier [62]. Différents mécanismes peuvent être avancés pour expliquer l'augmentation de la trempabilité par le cuivre. Premièrement, bien qu'il ne s'homogénéise par entièrement, le cuivre diffuse partiellement et permet l'établissement d'une zone riche en cuivre en périphérie des particules d'acier (de l'ordre de 4 % Cu) [62]. Ces zones riches en cuivre présentent un potentiel de trempabilité plus élevé (teneur élevée en cuivre allié), mais pourrait aussi présenter un coefficient de diffusion thermique élevé, ce qui encore une fois bonifie l'autotrempabilité. Dans un deuxième temps, le cuivre est généralement en phase liquide durant le frittage. Il permet la création de meilleurs ponts métallurgiques entre les particules de poudres. La conductivité thermique de la pièce est meilleure dans ces conditions. Le cuivre augmente donc le taux de refroidissement réel subi par la pièce et améliore ainsi la réponse à l'autotrempabilité [63].

En pratique, les mélanges de poudres autotrempantes contiennent entre 1 et 2% de cuivre ajouté. L'ajout de 1% de cuivre bonifie grandement l'autotrempabilité. L'ajout de 1% de cuivre supplémentaire (portant le total de cuivre ajouté à 2%) permet une bonification supplémentaire de la réponse autotrempante du mélange. Cette bonification est cependant moins marquée que celle causée par le premier 1% de cuivre ajouté [19, 64, 65].

Dans le cas de traitement de frittage où le cuivre est infiltré dans la pièce de MP, le cuivre a un double effet sur l'autotrempabilité. En remplissant les porosités de cuivre, la fraction volumique de porosité diminue ce qui améliore l'évacuation de la chaleur de la pièce (voir la section 2.3.4). De plus, le réseau de cuivre (prenant la place du réseau de porosité) permet une meilleure évacuation de la chaleur grâce à la grande conductivité thermique du cuivre. Inévitablement, une petite quantité de cuivre entre en solution solide dans la matrice austénitique de la poudre d'acier.

2.3.4 Effet de la densité et de la taille des pièces

D'autres facteurs influencent l'autotrempabilité des pièces de MP. Les pores, inévitablement présents en MP conventionnelle, agissent à titre d'isolant dans les pièces et altèrent le transfert de chaleur de l'intérieur de la pièce vers l'environnement externe [66]. Par conséquent, les pièces ayant des densités élevées montrent de meilleures réponses au traitement d'autotrempabilité [67]. Il est important de mentionner que dans le cas de trempe à l'eau ou l'huile, la présence de porosité peut améliorer la trempabilité surfacique des pièces de MP. Le liquide de trempe peut s'infiltrer sur une certaine distance dans la pièce à travers le réseau de porosités ouvertes. La surface de contact du liquide de trempe avec la pièce est donc plus élevée que pour un matériau entièrement dense, et le taux de refroidissement effectif à la surface de la pièce est donc plus élevé [66].

La taille des pièces, et plus spécifiquement la surface spécifique des pièces, est un paramètre important dans la réponse autotrempante des pièces de MP. En effet, il y a moins de chaleur à extraire d'une petite pièce que d'une grosse pièce (effet de masse thermique). De plus, la surface spécifique des pièces (rapport entre la surface de la pièce et sa masse) joue aussi un rôle important pour l'autotrempabilité. Une plus grande surface spécifique engendre un échange de chaleur plus efficace entre la pièce métallique et l'environnement refroidissant, permettant l'atteinte de taux de refroidissement effectifs plus élevés [68, 69].

2.3.5 Effet de la vitesse de refroidissement

L'apparition de structures de trempe (martensite) dépend grandement du taux de refroidissement imposé à la pièce. L'utilisation d'eau ou d'huile comme fluide de trempe offre des taux de refroidissement élevés. D'un point de vue pratique, les trempes à l'eau et à l'huile sont à éviter puisqu'elles peuvent mener à des problèmes de distorsion des pièces. Un refroidissement moins sévère mais suffisant pour générer des structures de trempe dans les pièces est préférable. Il existe plusieurs technologies permettant d'augmenter le taux de refroidissement des pièces à leur sortie du four de frittage. L'utilisation d'un système de refroidissement

par convection forcée au niveau de la zone froide du four est de plus en plus répendue en industrie.

Afin de bien définir un taux de refroidissement, il faut préciser l'intervalle de température pour lequel le taux de refroidissement est considéré et s'il s'agit du taux de refroidissement mesuré dans l'atmosphère du four ou à l'intérieur des pièces frittées [67]. Dans le cas de pièces autotrempantes, les intervalles de température dépendent de l'allure des diagrammes Température-Temps-Transformation (TTT) et «*Continuous Cooling Transformation diagram*» (CCT) des alliages d'acier étudiés, donc de leurs compositions chimiques. Dans le cas de poudres d'acier autotrempantes, l'intervalle de température critique permettant l'apparition de constituant de trempe se situe environ de 550 °C à 350 °C [67, 70, 71]. En industrie, les taux de refroidissement rencontrés varient généralement de 0.5 °C/s dans le cas d'une zone froide conventionnelle à plus de 5 °C/s dans le cas d'un four équipé d'un système de refroidissement par convection forcée [72]. La puissance de ce système est ajustable afin d'obtenir des taux de refroidissement intermédiaires. Finalement, la nature du gaz peut aussi avoir un effet sur le taux de refroidissement réel dans les pièces frittées [73]. En effet, la capacité thermique du gaz de frittage peut varier en fonction de sa composition ce qui affecte l'efficacité de l'échange de chaleur entre la pièce et l'atmosphère. Serafini et al. ont observés expérimentalement qu'il est possible d'augmenter significativement la vitesse de refroidissement des pièces autotrempantes lorsque la teneur en hydrogène de l'atmosphère de frittage est augmentée [74].

2.4 Méthodes d'alliage

Il existe plusieurs méthodes permettant d'introduire des éléments d'alliage dans une pièce de MP pour améliorer sa réponse à l'autotrempabilité. Fondamentalement, il existe deux voies : le pré-alliage et le mélange de plusieurs poudres (voir figure 2.12). Chacune des approches présente des avantages et des désavantages qui ont des conséquences sur l'une ou l'autre des étapes du procédé. L'accent est porté principalement sur les méthodes permettant d'allier le manganèse, sachant que le chrome, le molybdène, le nickel et le cuivre sont des éléments d'alliage déjà utilisés couramment en MP. En effet, comme mentionné précédemment, le manganèse est un élément d'alliage peu onéreux et qui améliore beaucoup la trempabilité des aciers. En contrepartie, sa propension à l'oxydation est grande ce qui rend son utilisation délicate.

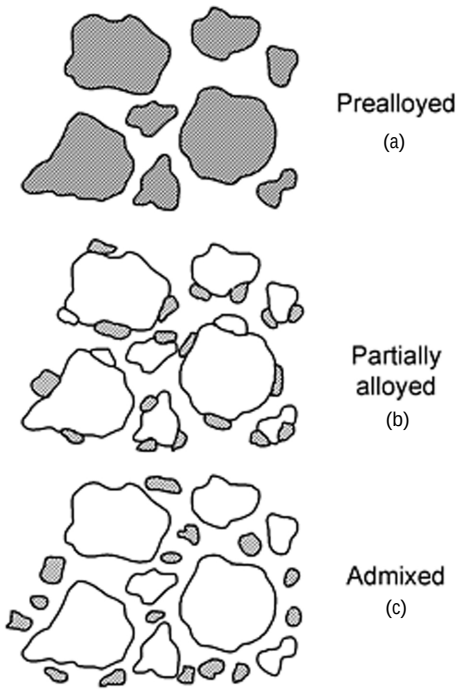


Figure 2.12 Différentes méthodes d'alliage en MP : (a) le pré-alliage (*pre-alloying*), (b) le pré-alliage incomplet par diffusion atomique partielle (*partial alloying* ou *diffusion bonding*) et (c) le mélange de poudres de nature différente (*admixing*). [8]

2.4.1 Pré-alliage

La première approche consiste à pré-allier les éléments d'alliage nécessaires à la poudre d'acier (par atomisation ou mécanosynthèse). Ces éléments d'alliage se retrouvent donc en solution solide dans la matrice de fer des particules de poudre. Il en résulte un durcissement par solution solide qui diminuent la ductilité de l'alliage. La présence d'éléments d'alliage pré-alliés a un impact sur la compressibilité de la poudre comme on peut l'observer sur la figure 2.13.

Les éléments d'alliage ont un impact différent sur la compressibilité. L'impact du molybdène et du chrome sur la compressibilité des poudres d'acier est relativement faible par rapport à celui du manganèse et du carbone. C'est pour cette raison qu'on retrouve généralement le molybdène sous forme pré-allié dans les poudres utilisé communément en MP.

Le durcissement par solution solide provoqué par le carbone est grand. Afin de maximiser leur compressibilité, les poudres d'acier présentent généralement une teneur en carbone très faible. Une poudre fine de graphite est alors mélangée à la poudre d'acier avant de fabriquer les comprimés. Durant le frittage, le carbone du graphite diffuse dans les particules de fer et génère ainsi une pièce d'acier présentant une teneur en carbone adéquate.

Pour les mêmes raisons, on cherche généralement à garder la teneur en manganèse pré-allié à des teneurs faibles afin de ne pas trop nuire à la compressibilité de la poudre [75, 76]. Quant à eux, le chrome et le molybdène peuvent être pré-alliés à la poudre d'acier. En effet, on retrouve dans l'industrie des poudres pré-alliées contenant jusqu'à 3 %m de chrome et jusqu'à 1.5 %m de molybdène.

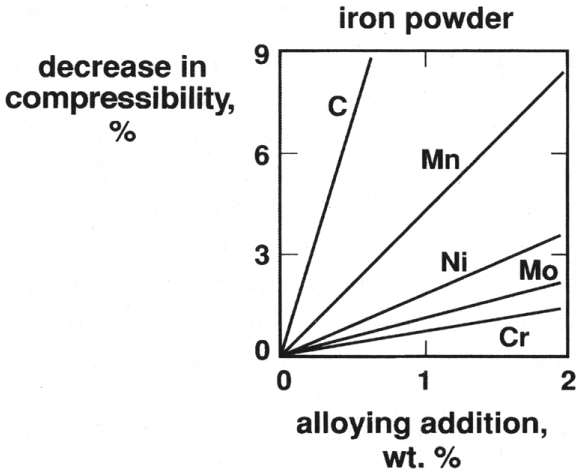


Figure 2.13 Dépréciation de la compressibilité d'une poudre de fer en fonction de la quantité d'éléments d'alliage pré-alliés. [1]

Malgré un impact plus ou moins marqué sur la compressibilité, les éléments d'alliage pré-alliés présentent l'avantage d'être répartis de façon homogène à travers les particules de poudre et donc à travers la pièce, ce qui n'est pas nécessairement le cas pour les éléments d'alliage ajoutés en tant qu'additifs (poudres élémentaires, ferro-alliages ou alliages mères).

2.4.2 Ajout de poudres élémentaires

Le cuivre et le nickel sont deux éléments communément ajoutés sous forme élémentaire aux mélanges de poudres utilisés en MP. La température de fusion du cuivre (1085°C [77]) étant inférieure aux températures de frittage généralement utilisées en MP de l'acier (1120°C), on observe l'apparition d'une phase liquide dans la pièce [78]. Les impacts de cette phase liquide sont multiples : diffusion atomique accélérée dans la phase liquide, pénétration de cuivre liquide aux joints de grains et propagation du liquide en périphérie des particules. La diffusion du cuivre dans la matrice d'acier demeure limitée mais permet malgré tout d'allier légèrement les particules d'acier. La principale contribution du cuivre liquide lors du frittage est l'arrondissement de la forme des pores ce qui a un effet important sur les propriétés mécaniques des pièces résultantes. De plus, le cuivre a un impact marqué sur la réponse autotrempante d'une pièce frittée (voir section 2.3).

Dans le cas du nickel, dont la température de fusion est supérieure aux températures conventionnelles de frittage, sa diffusion dans la matrice de fer permet d'augmenter la trempabilité de la pièce frittée. Cependant, l'ajout de poudre de nickel n'a pas un effet si marqué sur la trempabilité des pièces de MP [79]. En effet, l'inter-diffusion dans le système Fe-Ni tend à privilégier la diffusion du fer dans le nickel et non l'inverse. Le nickel diffuse principalement à la surface des particules et aux joints de grains de fer. La diffusion du nickel dans la matrice d'acier demeure limitée. Ce comportement mène à la présence de régions riches en nickel qui lors d'un refroidissement accéléré vont demeurer sous forme d'austénite résiduelle. Le nickel ainsi ajouté ne contribue donc pas en totalité à l'amélioration de l'autotrempabilité des pièces.

L'ajout d'autres éléments d'alliage sous forme élémentaire a été exploré dans le passé. Danninger et al. [80] ont mené une étude concernant l'ajout de manganèse, de chrome et de molybdène élémentaire dans des pièces d'acier faites par MP. Lors du frittage, le manganèse se répartit dans la pièce principalement par voie gazeuse (sublimation et re-précipitation). Il peut y avoir des pertes de manganèse par voie gazeuse diminuant la quantité d'éléments d'alliage actifs dans la pièce et pouvant éventuellement polluer le four de frittage et ses éléments chauffants. On retrouve généralement ce comportement dans les pièces à faibles densités, contenant de la porosité ouverte permettant l'échappement des gaz [81].

Dudrova et al. ont mené des recherches concernant l'addition de manganèse électrolytique à des poudres d'acier non-allié [82]. Ils ont généré avec succès des pièces de métallurgie des poudres Fe-Mn-C contenant jusqu'à 3 %m manganèse. Ils ont noté une dépréciation significative de la teneur en manganèse à la surface des échantillons produits traduisant la perte de manganèse par voie gaseuze. L'impact de ce phénomène est plus prononcé à la surface des comprimés. Pour rémédier à ceci, ils préconisent l'utilisation d'un dégazeur (*getter*) contenant du ferro-manganèse afin de générer un microclimat dans le four de frittage qui pourrait limiter la perte en manganèse. Le frittage des pièces préalablement enfermées dans des contenants hermétiques et compatibles avec un cycle de frittage permettrait d'atteindre ces mêmes objectifs mais complexifierait grandement le procédé de production des pièces.

Le groupe de recherche du professeur Castro [9] ont mis en évidence par calcul thermodynamique, que la tension de vapeur du manganèse aux températures de frittage conventionnelles est élevée (figure 2.14) ce qui mène à la sublimation de cet élément d'alliage. En alliant le manganèse (ferro-alliage ou alliages mères), il est possible de réduire d'un ordre de grandeur la tension de vapeur du manganèse et ainsi diminuer les pertes par voie gazeuse. En contrepartie, la redistribution efficace du manganèse dans la pièce, suite à la sublimation, la diffusion gazeuse et la re-précipitation, est du même coup diminuée.

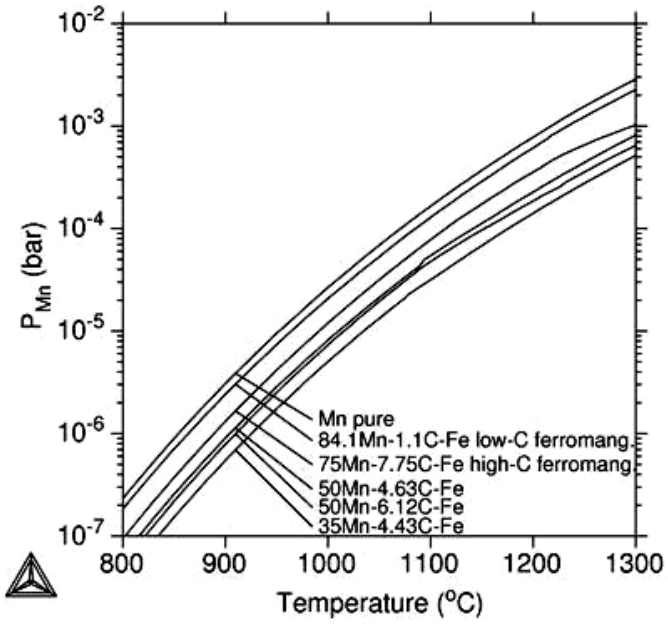


Figure 2.14 Tension de vapeur du manganèse en fonction de la température. Le manganèse se retrouvent sous différentes formes (élémentaire, ferro-alliage ou alliage mère). [9]

2.4.3 L'ajout de ferro-alliages

L'ajout d'éléments d'alliage sous forme de ferro-alliages dans les pièces de MP est bien connu et est actuellement utilisé en industrie. En effet, la compagnie ontarienne Stackpole Limited (maintenant denommée Gates Corporation) utilise couramment des ferro-alliages finement broyés dans leurs mélanges de poudres [83, 84]. L'utilisation de ferro-alliage présente certains avantages sur l'ajout de poudres élémentaires. La pression de vapeur du manganèse sous forme de ferro-alliage est moindre que celle sous forme élémentaire, ce qui limite les pertes par voie gazeuse [9]. De plus, les ferro-alliages sont facilement accessibles puisqu'ils sont largement utilisés en fonderie.

Plusieurs groupes de recherche et de compagnies de MP ont developpé des technologies permettant l'utilisation de ferro-alliages dans le procédé conventionnel de MP. L'utilisation de ferro-alliages dans la production de pièces chez Stackpole Limited représente une application connaissant un fort succès [83, 84]. L'utilisation de ferro-silicum, combiné au ferro-manganèse, a été proposé par Thümmler et al [85]. La compagnie américaine de MP, Hoeganaes Corporation, mentionne l'utilisation de ferro-managanèse, de ferro-chrome, de ferro-vanadium et de ferro-niobium afin de générer des pièces alliées [86, 87]. Cette même compagnie a aussi tenté d'utiliser des additifs de carbure de silicium (SiC) permettant ainsi d'améliorer la résistance mécanique et la ductilité des pièces produites avec ces alliages [88]. Finalement, les travaux

menés par les professeurs Eva Dudrová et Andrzej Ciaś concernent différentes études du système Fe-Mn-C [82, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. Le manganèse est principalement introduit dans les pièces par l'ajout de ferro-alliages (à haut carbone ou à bas carbone). La comparaison des ajouts de manganèse sous forme élémentaire ou de ferro-alliage permet de mettre en évidence certains faits. Le manganèse élémentaire semble mieux s'homogénéiser dans la pièce (homogénéisation par voie gazeuse). Cependant, l'utilisation de ferro-alliage permet de limiter les pertes de manganèse par voie gazeuse.

2.4.4 L'ajout d'alliages mères

Castro a demontré que le manganèse sous forme d'alliage mère présente une pression de vapeur pouvant être jusqu'à un ordre de grandeur inférieure à celle du manganèse élémentaire et considérablement plus faible que celle du manganèse sous forme de ferro-alliage [9]. Par conséquent, l'utilisation d'alliage mère présente un avantage certain en comparaison avec les ferro-alliage et les poudres élémentaires.

Durant les années soixante-dix, des chercheurs allemands associés à la compagnie Sintermetallwerk Krebsöge GmbH, ont developpé les premiers alliages mères destinés à la MP de l'acier [96, 97, 98]. Il ont developpé des alliages mères à base de fer et de carbone contenant de grandes quantitées de chrome, de manganèse et de molybdène (MCM) ainsi que de manganèse, de molybdène et de vanadium (MVM) typiquement, entre 20 et 25 %m de chaque élément d'alliage [97]. La teneur en carbone typique de ces alliages mères varie de 5 à 7 %m et les microstructures obtenues sont principalement consitutées de carbures de chrome, de molybdène et de fer de types : (V,Mo)C, $(V,Mo)_2C$, $(Cr,Mn,Fe,Mo)_7C_3$, $(Fe,Mn,Mo)_3C$ et $(Fe,Mo,Cr,Mn)_6C$. En utilisant des valeurs approximatives des duretés de chacun de ces carbures [99], il est possible d'évaluer la dureté de ces alliages mères autour de 1200-1300 HV. Le frittage d'un mélange contenant de la poudre d'acier et des alliages mères semble permettre l'apparition de microstructures de trempe lors du refroidissement. La protection des éléments d'alliage (Cr et Mn) contre l'oxydation est rendu possible par le fait que l'on retrouve ces éléments d'alliage sous forme de carbures [96]. L'usure prématurée des outils de mise en forme causée par la très grande dureté de ces alliages est la principale raison pour laquelle cette innovation n'a pas connu le succès industriel souhaité [100, 101].

Le développement des alliages mères a repris de la vigueur depuis le début des années 2000. Le professeur Beiss, en partenariat avec la compagnie IPS Steel Powder AB, a récemment développé un alliage mère Fe-Mn-Cr ayant un faible taux de carbone et atomisé au kérosène [100, 102, 103]. L'atomisation au kérosène permet de limiter l'oxydation de l'alliage mère. De plus, l'atomisation au kérosène engendre un enrichissement en carbone en surface des

particules d'alliage mère (1 à 4 µm de pénétration). L'alliage ainsi atomisé présente une faible dureté à coeur (370 HV) et des éléments d'alliage non-oxydés prêts à diffuser dans la matrice d'acier. La présence possible d'une phase liquide lors du frittage aux températures conventionnelles permet d'améliorer l'homogénéisation des éléments d'alliage dans la pièce. Par contre, l'utilisation du kérosène lors de l'atomisation rend le procédé onéreux.

L'équipe du professeur Castro a developpé un alliage mère Fe-Mn-C ayant la particularité de générer une phase liquide lors du frittage de pièces contenant leur additif [79, 81, 9, 101, 104, 105, 106]. L'isotherme présentée à la figure 2.15 montre l'existence d'une telle phase liquide aux températures typiques de frittage.

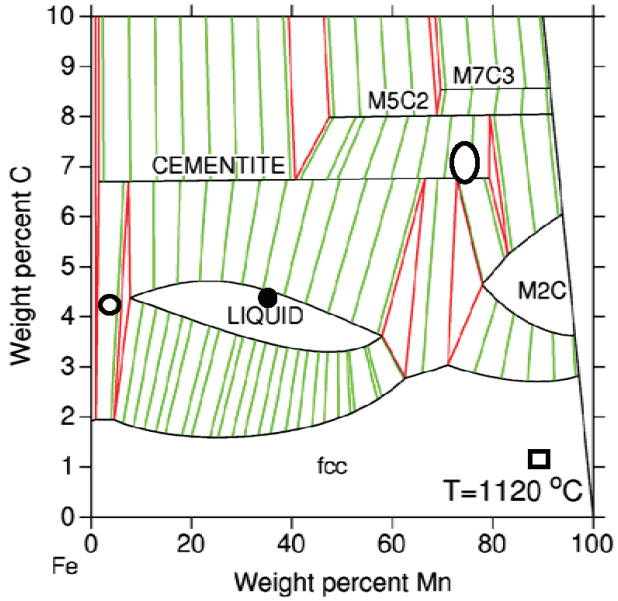


Figure 2.15 Isotherme (1120 °C) du diagramme d'équilibre calculé pour le système Fe-Mn-C à 1120°C. [9]

À travers de multiples expériences, Castro montre que le manganèse contenu dans l'alliage mère se propage dans la pièce frittée par voie gazeuse, liquide et solide. Une première redistribution se fait par voie gazeuse lors de la montée en température de la pièce. À haute température, l'apparition d'une phase liquide permet une bonne homogénéisation de l'alliage mère à travers le réseau de pores de la pièce. Finalement, la diffusion du manganèse en volume et aux joints de grains dans la matrice d'acier permet une pénétration partielle de l'élément d'alliage au coeur des particules. La vitesse de diffusion du manganèse dans l'austénite n'étant pas très élevée, le manganèse se concentrera plutôt en surface des particules d'acier.

Depuis l'entrée en vigueur en 2004 de normes en matières de santé et d'environnement [60, 61], des efforts considérables ont été déployés afin de limiter l'utilisation de poudre fine nickel en MP. Avec ses travaux, Castro met en évidence expérimentalement qu'il est possible de remplacer une partie des éléments d'alliage communément utilisés par du manganèse. Il est possible, avec un alliage Fe-1.1Mn-0.8Ni, d'obtenir des propriétés statiques similaires à celles obtenues pour un alliage Fe-4Ni [106], permettant une diminution considérable de la teneur en nickel dans la pièce.

D'autres groupes de recherche ont tenté de tirer profit des capacités autotrempantes du silicium. Comme mentionné précédemment (voir la section 2.4.3), des pièces contenant des ajouts de poudres de carbure de silicium ont mené au dépôt d'un brevet [88]. Le professeur Sandström, en collaboration avec compagnie suédoise de MP Höganäs AB, a developpé un alliage mère ferreux contenant du manganèse ainsi que du silicium [29, 107, 108, 109]. Il a remarqué que le point de rosée du four de frittage n'a pas d'influence marqué sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues ce qui laisse croire que le manganèse et le silicium ne sont pas oxydés durant le frittage et ce pour différentes atmosphères offrant des potentiels réducteurs variables [109].

Finalement, plusieurs autres chercheurs et compagnies de MP ont developpé des alliages mères pour le même genre d'applications citées précédemment [110, 111, 112, 113].

2.5 La diffusion atomique des éléments d'alliage

La diffusion atomique des éléments d'alliage dans l'ensemble de la pièce de MP est un facteur essentiel au succès du procédé étudié dans ce mémoire. Cette partie de la revue de la littérature portera principalement sur la diffusion des éléments d'alliage d'intérêt, dans l'austénite et pour des températures de l'ordre de 1100-1200 °C.

Tout d'abord, il est important de mentionner qu'il existe un très grand nombre de sources donnant des valeurs de coefficients de diffusion de certains éléments dans l'austénite. Les coefficients de diffusion répertoriés sont généralement déduits expérimentalement pour des couples de diffusion à l'aide de pièces massives. L'expression du coefficient de diffusion est valide pour une plage déterminée de températures. Dans le système métallurgique qui nous intéresse, on peut considérer que les éléments d'alliage diffusent selon un mécanisme lacunaire alors que le carbone diffuse selon un mécanisme interstitiel. Le tableau 2.1 présentent quelques valeurs des coefficients et des distances de diffusion dans le cas de la diffusion volumique de différents éléments chimiques d'intérêt dans l'austénite.

Tableau 2.1 Coefficients et distances de diffusion pour la diffusion atomique volumique de certains éléments d'alliage d'intérêt dans l'austénite (γ), à 1200 °C, pendant 30 minutes

Élément	D_0 (cm^2/s)	Q_A (kJ/mol)	$D^\dagger$ (cm^2/s)	$x^\ddagger$ (µm)	Source
Mn	1.1	-285	8.35×10^{-11}	3.9	[114, 115]
Mn	0.02	-185	5.50×10^{-9}	31.5	[116, 117]
Mn	0.16	-262	8.39×10^{-11}	3.9	[79, 118, 119]
Mn	0.57	-277	8.50×10^{-11}	3.9	[117, 120]
Mn	0.54	-274	1.04×10^{-10}	4.3	[117]
Mn	12000	-398	9.23×10^{-11}	4.1	[117, 121]
Cr	1.7	-257	1.36×10^{-9}	15.6	[114, 115]
Cr	0.055	-192	8.54×10^{-9}	39.2	[116, 117]
Mo	1.8	-285	1.37×10^{-10}	5.0	[114, 115]
Mo	0.41	-214	1.06×10^{-8}	43.6	[116, 117]
Mo	0.068	-247	1.18×10^{-10}	4.6	[117]
Ni	0.5	-285	3.80×10^{-11}	2.6	[114, 115]
Ni	0.44	-283	3.92×10^{-11}	2.7	[117]
Fe	0.18	-270	4.79×10^{-11}	2.9	[117]
C	0.12	-67	5.07×10^{-4}	9553	[114, 115]

† $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_A}{RT}\right)$

‡ $x = \sqrt{Dt}$

On remarque dans ce tableau que les distances de diffusion des éléments d'alliage pour des temps de frittage typiques (e.g. 30 minutes) sont de l'ordre du micromètre, ou de la dizaine de micromètres dans le cas du chrome. Sachant que notre procédé intègre des particules de poudre d'acier dont le diamètre est aux alentours de la centaine de micromètres, il est difficilement envisageable que les éléments d'alliage provenant des particules d'alliage mère s'homogénéisent complètement dans les particules d'acier dans ces conditions. Cependant, différents travaux de recherche montrent une certaine homogénéisation des éléments d'alliage dans la matrice de fer, bien supérieure aux distances de diffusion présentées au tableau 2.1 (voir sections 2.4.3 et 2.4.4 concernant les ferro-alliages et les alliages mères). On peut donc penser que d'autres mécanismes de diffusion sont actifs dans le contexte de la MP d'acier et permettent aux éléments d'alliage de s'homogénéiser plus efficacement que dans les cas traditionnels d'où sont issus les coefficients de diffusion tabulés.

Premièrement, il est important de mentionner le mécanisme de diffusion aux joints de grains [16]. Les joints de grains sont les zones limitrophes des grains consitutant le matériau dans lesquels règne un ordre cristallin. Les joints de grains sont caractérisés par un désordre atomique élevé en comparaison avec l'ordre cristallin que l'on retrouve dans le volume des grains.

La probabilité de sauts atomiques dans ces zones est donc plus élevée et permet une diffusion atomique accélérée. Les particules de poudre d'acier utilisées en MP sont généralement polycristallines. La taille de grain de ces particules est de l'ordre de 10 à 30 micromètres et est généralement plus faible que celle que l'on retrouve dans les pièces d'acier mises en forme par coulée et/ou travail mécanique (i.e. 50 à 150 micromètres). La diffusion aux joints de grains revêt donc une plus grande importance en MP et permettrait d'expliquer en partie la différence observée entre les valeurs théoriques de distances de diffusion et les observations expérimentales. Il est important de mentionner que la diffusion atomique aux joints de grains est dominante à basse température alors que le mécanisme de diffusion volumique domine à haute température. La plus grande quantité de joints de grains que l'on observe en MP pourrait expliquer la plus grande influence de ce phénomène à plus haute température.

Lors de l'étape de la compaction permettant la mise en forme des comprimés en MP, les particules de poudre d'acier sont fortement écrouies en surface. La densité de dislocations augmente significativement lors de la déformation plastique des particules de poudre. Lors du frittage, l'énergie associée à cette déformation plastique correspond à une force motrice qui tend à la réduction d'énergie du système. La mobilité des espèces diffusantes en est augmentée.

Comme mentionné précédemment (sections 2.4.3 et 2.4.4), le manganèse a tendance à se sublimer lorsque que porté à haute température. Ainsi, une certaine redistribution du manganèse se fait par évaporation et condensation. Plusieurs auteurs ont rapporté ce phénomène dans le cas du frittage de pièces d'acier contenant du manganèse ajouté sous différentes formes [9, 95, 122, 80]. Ce mécanisme de diffusion atomique est important dans notre cas, compte tenu de la grande surface spécifique associée aux systèmes rencontrés en MP. Pour la même raison, le mécanisme de diffusion surfacique peut aussi être considéré comme important en MP. De plus, la forte propension à la sublimation du manganèse nous incite à ne pas négliger la contribution du phénomène d'évaporation-condensation dans le cas du frittage de pièces d'acier contenant du manganèse.

Généralement, la présence de phase liquide lors du frittage permet également une meilleure redistribution des éléments d'alliage, ceux-ci présentant des vitesses de diffusion atomique plus grandes dans un liquide que dans un solide. La présence de phase liquide a été observée dans le cas du frittage de pièces d'acier contenant certains alliages mères [9] et permet de justifier en partie la qualité de l'homogénéisation chimique observée.

Un dernier phénomène pourrait être responsable de l'écart observé entre les coefficients de diffusion cités dans la littérature et les observations expérimentales de la diffusion du man-

ganèse dans les pièces d'acier faites par MP : la migration des joints de grains induite par la diffusion. En anglais, ce phénomène est appelé «*diffusion induced grain boundary migration*» (DIGM). Dans un article de synthèse, King [10] décrit le phénomène comme suit :

> «The phenomenon (DIGM) can be described succinctly as the lateral motion of a grain boundary occuring in association with the diffusion of a solute along it. The migration of the boundary, however, adds a significant complication since the atoms in a boundary do not migrate with it but merely pass through it as they take up positions aligned with the crystal structure of one or other of the crystals : the solute in the boundary is therefore deposited in the volume through which the boundary migrates. The volume between the new and old locations of the boundary thus inherits the successive stages of compositions once possessed by the boundary itself.»

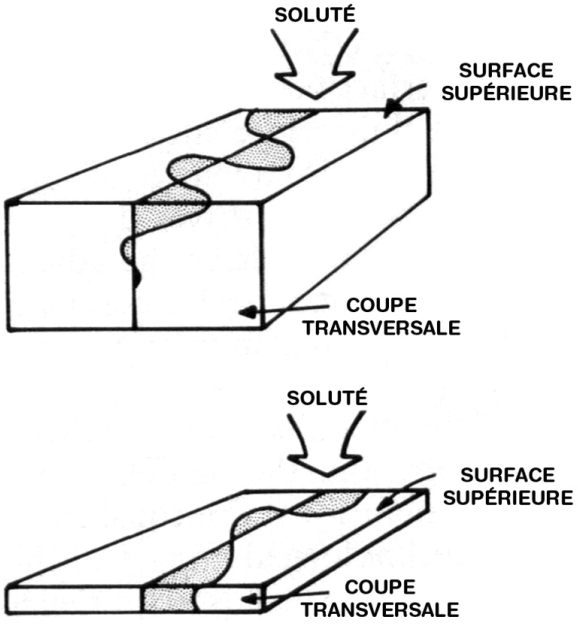


Figure 2.16 Représentation schématique de microstructures résultantes du phénomène de DIGM dans un cas massif (en haut) et dans le cas d'une couche mince (en bas). Le joint de grain original correspond à la surface plane perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les zones riches en soluté sont représentées par les zones ombrées. [10]

La DIGM est un phénomène à caractère surfacique [10]. En effet, l'apport de soluté se fait par la surface externe de l'«échantillon». La figure 2.16 illustre la DIGM et son caractère surfacique. Dans le cas de notre système, les «échantillons» correspondent aux particules de poudre d'acier contenues dans la pièce de MP. Par conséquent, et en invoquant les mêmes

raisons que pour le phénomène d'évaporation/condensation, la DIGM est un phénomène tout indiqué à la MP compte tenu de la grande surface spécifique du système étudié.

Ce phénomène a été observé expérimentalement dans plusieurs systèmes métallurgiques [10, 123]. Les mécanismes fondamentaux permettant l'explication de ce phénomène ne font cependant pas l'unanimité, mais plusieurs théories sont avancées. Il est important de mentionner que, tout comme le phénomène de diffusion aux joints de grains, la DIGM se manifeste à basses températures, où la diffusion lacunaire n'est pas dominante.

L'observation expérimentale de la DIGM, en MP, lors du frittage de pièces d'acier contenant du ferro-manganèse ou des alliages mères riches en manganèse est rapportée par certains auteurs [9, 119]. Selon ces auteurs, ce phénomène permettrait d'expliquer en partie les distances de diffusion réelles du manganèse qui diffèrent de celles calculées théoriquement.

2.6 Le contrôle de l'oxydation

Un des points critiques avec l'utilisation d'éléments d'alliage relativement peu onéreux est le contrôle de l'oxydation durant toutes les étapes du procédé de production de pièces de MP. La première étape est la production de ces poudres porteuses d'éléments d'alliage (e.g. alliages mères) et est certainement une des étapes les plus critiques. Par la suite, les hautes températures auxquelles sont portées les pièces de MP durant le frittage, peuvent offrir des conditions thermodynamiques menant à l'oxydation des éléments d'alliage. Le contrôle des paramètres opérationnels lors du frittage est également important.

L'approche du professeur Beiss consiste à utiliser du kérosène comme fluide d'atomisation [100]. Le kérosène étant un mélange d'hydrocarbures composé de chaînes carbonés (C_nH_{2n+2}), il n'a aucun potentiel oxydant. En prenant soin d'utiliser une chambre d'atomisation purgée avec un gaz inerte, il est possible d'atomiser des porteurs d'éléments d'alliage ne présentant pas de signe tangible d'oxydation. En pratique, la surface des particules de ces porteurs d'éléments d'alliage atomisés au kérosène s'enrichit en carbone et forme une couche superficielle composée de carbure.

De son côté, le professeur Castro utilise l'atomisation au gaz afin de générer un alliage mère riche en manganèse, de type Fe-35Mn-4.43C [9]. Le gaz utilisé durant l'atomisation de ce type de porteur n'est pas clairement mentionné dans la littérature. Cependant, Castro utilise cet alliage mère tel qu'atomisé dans des mélanges de poudres ce qui porte à croire que le gaz d'atomisation est de nature inerte ou réductrice. Il n'est pas clairement mentionné si un traitement thermique de réduction est appliqué à cet alliage mère avant son introduction dans les pièces de MP.

Il est important de mentionner que l'atomisation à l'eau demeure le procédé d'atomisation le plus économique. Avoir recours à l'atomisation au kérosène ou l'atomisation au gaz augmente significativement le coût de production des porteurs d'éléments d'alliage ainsi produits. En rappelant le contexte général du développement des alliages mères, l'utilisation d'éléments d'alliage peu onéreux et susceptibles à l'oxydation (Mn, Cr, Si,...) a pour but de réduire les coûts de production des pièces de MP. L'utilisation de méthodes d'atomisation spécialisées et peu économiques afin de protéger les éléments d'alliage contre l'oxydation vient amoindrir l'avantage économique inhérent à l'utilisation de ces éléments d'alliage moins coûteux.

En plus de la possibilité d'oxydation lors de l'atomisation, l'oxygène inhérent à l'alliage mère est aussi un facteur à considérer. La préparation adéquate du bain liquide avant l'atomisation peut être contrôlée afin de réduire la teneur en oxygène. Un concept de base en fonderie peut être utilisé afin de réduire la teneur en oxygène du bain d'alliage liquide. La teneur en oxygène d'un bain liquide d'acier décroit avec l'augmentation de la teneur en carbone (figure 2.17) [11]. Ainsi, un alliage ferreux contenant une grande teneur en carbone devrait présenter une faible teneur en oxygène en volume, l'état d'oxydation de la surface étant principalement influencé par la méthode d'atomisation.

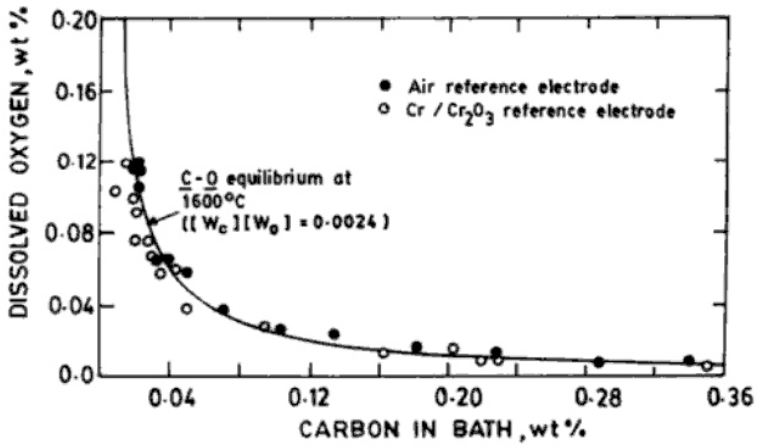


Figure 2.17 Variation de la teneur en oxygène en fonction de la teneur en carbone dans un bain liquide d'acier. [11]

Il est important de rappeler que, selon les prédictions thermodynamiques, les oxydes que forment le manganèse, le chrome et le silicium sont des oxydes excessivement difficiles à réduire. Par conséquent, il est souhaité de conserver ces éléments d'alliage sous une forme non-oxydée tout au long des étapes du procédé de la MP, et tout particulièrement lors du frittage. En effet, la réduction de ces oxydes nécessite des atmosphères très réductrices (points de rosée faibles). De plus, comme dans toute réaction chimique régie par des lois thermodynamiques,

il est aussi nécessaire de considérer certains apects cinétiques. Par exemple, il est possible que la réaction de réduction des oxydes n'ait pas lieu malgré des conditions thermodynamiques remplies. Le contrôle de la teneur en oxygène du bain d'alliage liquide à atomiser ainsi que du potentiel d'oxydation lors de l'atomisation sont donc deux facteurs primordiaux afin de tirer pleinement profit des éléments d'alliage sujet à l'oxydation.

Ayant pris soin de limiter l'oxydation lors de la préparation des porteurs d'éléments d'alliage, il est nécessaire de protéger ces éléments d'alliage lors des étapes subséquentes de la production de pièces par MP.

Si nécessaire, le broyage des poudres ne doit pas activer l'oxydation surfacique des éléments d'alliage. Lors du broyage, il y a création de surfaces «fraîches» non-oxydées. Ces surfaces peuvent réagir avec l'environnement interne du broyeur ou lors de la mise à l'air libre (retrait du broyeur). Selon la réactivité des éléments contenus dans la poudre broyée, il peut y avoir une réaction d'oxydation ou bien une simple adsorption d'oxygène à la surface des particules. Šalak a démontré que le broyage de manganèse électrolytique engendre une augmentation de la teneur en oxygène de la poudre [122]. Cependant, aucun MnO n'est détecté dans ces poudres broyées, le MnO étant l'oxyde le plus stable et le plus difficile à réduire dans le système Fe-Mn-O. Les particules broyées montrent des signes superficiels d'oxydation caractérisés par des oxydes de fer et des oxydes mixtes (fer et manganèse). Ces oxydes peuvent être réduits relativement facilement lors d'un frittage conventionnel.

Lors du frittage, il est nécessaire de contrôler le potentiel d'oxydation de l'atmosphère de frittage puisqu'à ces températures les éléments d'alliages sont plus actifs. Par conséquent, une atmosphère de frittage présentant un caractère plutôt réducteur est nécessaire afin de conserver les éléments d'alliage sous leur forme libre ou de réduire les oxydes formés lors des étapes précédentes. Les atmosphères basées sur des mélanges d'hydrogène et d'azote présentent les points de rosée les plus faibles et les potentiels réducteurs les plus intéressants [1]. En contrepartie, elles comptent parmis les atmosphères de frittage les plus coûteuses. L'utilisation de pièges (*getter*) permet aussi d'éliminer les dernières traces d'éléments oxydants dans un four de frittage.

Expérimentalement, Danninger a étudié l'état d'oxydation de pièces produites à base de poudres pré-alliées au chrome (jusqu'à 1.25%) et au manganèse (jusqu'à 1.2%). Il montre qu'il y a réduction des oxydes de chrome et de manganèse au dessus de 1000 °C dans le cas d'atmosphères de frittage basées sur un mélange hydrogène/azote et d'argon de haute pureté [124]. Le caractère préallié du chrome et du manganèse leur font jouir d'une certaine protection contre l'oxydation liée surtout aux conditions cinétiques de la réaction. En effet,

en prenant pour acquis que la poudre est relativement propre (teneur en oxygène faible), les éléments d'alliage étant enfouis dans les particules ne sont pas en contact direct avec l'atmosphère de frittage.

Selon le professeur Sandström, le point de rosée n'aurait pas d'influence marquée sur l'oxydation du silicium et du manganèse lorsque ceux-ci sont introduits à titre d'alliage mère dans des pièces de MP frittées sous atmosphère réductrice (point de rosée pouvant aller jusqu'à -5°C) [109]. Ce résultat contraste fortement avec le même genre d'expériences mais faisant appel à des ajouts de silicium et de manganèse élémentaires. Enfin, Šalak conclut que le frittage de comprimés contenant du ferro-manganèse est réalisable en pratique, sans trace significative d'oxydation, pour des points de rosée (-30 °C) supérieurs à celui prédit thermodynamiquement (-100 °C) pour la réduction de l'oxyde manganèse MnO [122]. Ces résultats suggèrent que les oxydes, présents dans les poudres utilisées pour la fabrication de pièces, sont facilement réductibles et diffèrent de l'oxyde de manganèse MnO. Ils seraient de type MnO_2 ou de nature mixte $(Fe, Mn)_xO_y$ et sont plus facilement réductibles.

Les résultats de Danninger, de Sandstrom et de Šalak tendent à démontrer que l'utilisation du manganèse en MP est tout à fait réaliste du point de vue du contrôle de l'oxydation. Il apparait donc possible de fritter avec succès des échantillons contenant du manganèse sous différentes formes dans des conditions industrielles.

CHAPITRE 3

DÉMARCHE ET ORGANISATION DE LA RECHERCHE

Ce chapitre a pour but de décrire le projet dans son ensemble, de détailler chacune des étapes du projet et d'identifier à quoi se rapportent les différents «livrables» produits lors de ce projet de maîtrise. L'organigramme, présenté à la figure 3.1, illustre l'organisation du projet dans son ensemble. Les boites représentent les étapes du procédé (atomisation, broyage, mélange,...) alors que les ellipses représentent des objets concrets (matières premières, poudres, pièces,...). Les livrables sont indiqués en couleur. Le premier article scientifique, concernant le broyage des poudres d'alliage mère, arbore la couleur verte et le deuxième article scientifique, concernant l'utilisation des alliages mères dans des mélanges de poudres autotrempants, est en rouge. Les différentes étapes du procédé étroitement reliées au contenu de l'application internationale PCT sont identifiées à l'aide d'étoiles jaunes et bleues.

3.1 Contexte général du projet

Le présent projet de maîtrise couvre le procédé de la MP dans son ensemble, de la production de poudres jusqu'aux pièces finales. En effet, toutes les étapes du procédé sont abordées de proche ou de loin. La conception et la fabrication par atomisation des alliages mères puis l'obtention de granulométries fines par broyage constituent les premières étapes du projet. Par la suite, différentes poudres et alliages mères sont mélangés, compactés et frittés. Dans certains cas, un traitement secondaire de revenu est appliqué. Bien que toutes les étapes du procédé aient été abordées, j'ai porté une attention particulière sur deux d'entre elles : le broyage des poudres atomisées et l'influence de certains paramètres opérationnels lors du frittage des comprimés. Il ne faut pas oublier que toutes les étapes du procédé sont en étroite relation. Par exemple, la quantité d'alliage mère ajouté au mélange a des effets autant sur l'étape de compaction que sur le frittage des comprimés.

3.2 Conception et production des alliages mères

La première étape du projet est la conception et l'atomisation des alliages mères. La détermination des compositions chimiques des alliages mères nécessite d'estimer comment ces compositions chimiques vont influencer les étapes subséquentes du procédé. En effet, les compositions chimiques ainsi que le procédé de production des alliages mères (atomisation à l'eau) engendrent des particules de poudres ayant des microstructures très particulières. Ces

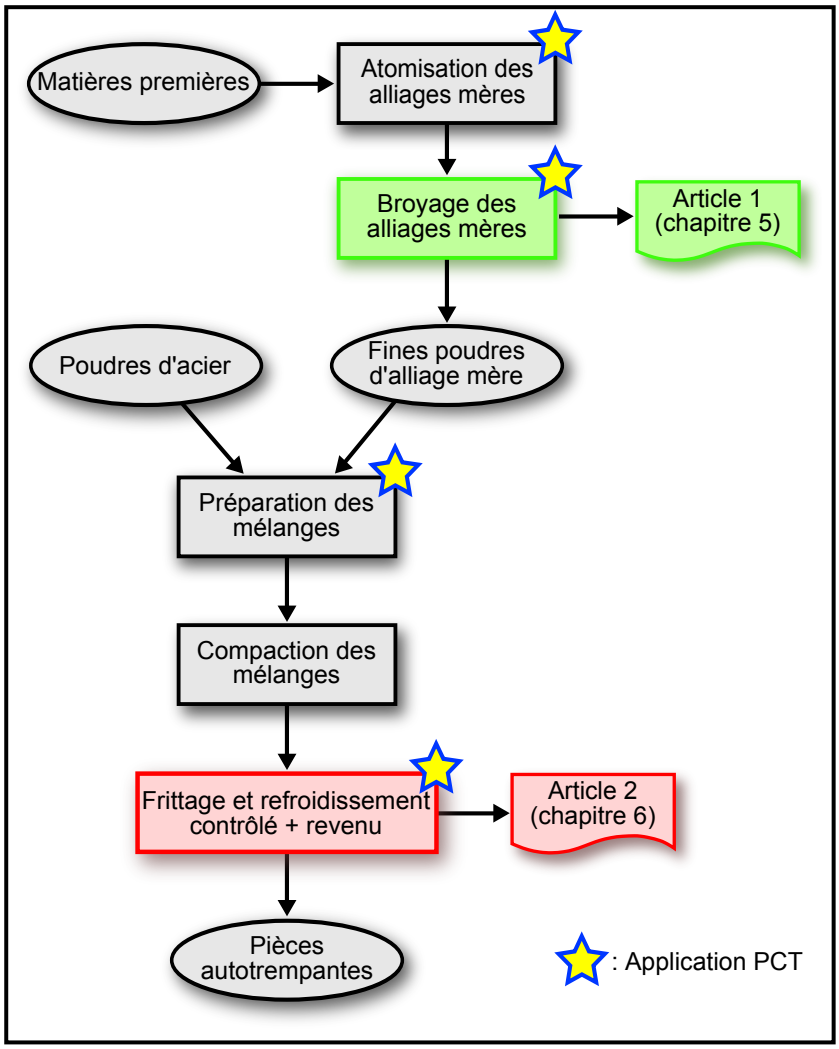


Figure 3.1 Organigramme montrant la suite logique des étapes du présent projet de maîtrise.

microstructures ont un impact direct sur le comportement des poudres lors du broyage. De plus, la composition chimique des alliages mères a aussi une influence sur la quantité d'alliage mère qui sera incluse dans les mélanges autotrempants ainsi que sur l'homogénéité microstructurale de la pièce frittée. La compréhension détaillée des microstructures est importante puisqu'elle permet d'expliquer en partie le mécanisme de protection des éléments d'alliage et le comportement des alliages mères dans les étapes subséquentes du procédé (e.g. le broyage). La caractérisation microstructurale des alliages mères est abordée à la section 7.1.

3.3 Broyage des alliages mères

Le broyage des poudres d'alliage mère est une étape importante puisque l'utilisation de poudres fines dans les mélanges autotrempants permet de maximiser l'homogénéité chimique

(et donc microstructurale) de la pièce. L'étude de la cinétique de broyage de différents alliages mères nous permet d'optimiser certains paramètres opérationnels du broyage afin d'obtenir la granulométrie la plus fine possible. Les résultats de cette étude sont présentés dans un premier article scientifique (chapitre 5). Cet article met en relation la cinétique de broyage et la microstructure de la poudre. L'article met aussi en évidence l'apparition d'agglomérats/aggrégats après un temps de broyage critique. L'utilisation d'acide stérique à titre d'agent de contrôle («*process control agent*») permet d'éviter l'apparition d'agglomérats/aggrégats pour de long temps de broyage et de générer des poudres très fines. Finalement, l'étape de broyage permet de fragmenter la couche oxydée que l'on retrouve à la surface des particules atomisées à l'eau. Lorsque présente, cette couche agit à titre de barrière de diffusion lors du frittage des pièces et inhibe ou retarde l'établissement de ponts métallurgiques entre les particules de poudres. Ce faisant, l'efficacité de la diffusion atomique des espèces contenus dans les particules d'alliage mère vers les particules de poudre d'acier est réduite. Le broyage a donc des effets bénéfiques sur la qualité du frittage des pièces de MP constitués de mélanges de poudres autotrempants.

3.4 Utilisation des alliages mères dans des mélanges autotrempants

Les poudres d'alliage mère finement broyées sont utilisées dans des mélanges constitués principalement de poudres d'acier non-allié ou faiblement pré-allié. La compaction de ces mélanges permet d'obtenir des pièces de MP qui seront ensuite frittées. Le frittage des comprimés produits à partir de ces mélanges active les différents mécanismes de diffusion atomique des éléments d'alliage contenus dans les particules d'alliage mère. L'homogénéisation des éléments d'alliage dans les particules de poudre d'acier se fait graduellement de la périphérie vers le centre des particules. La figure 3.2 schématise cette évolution.

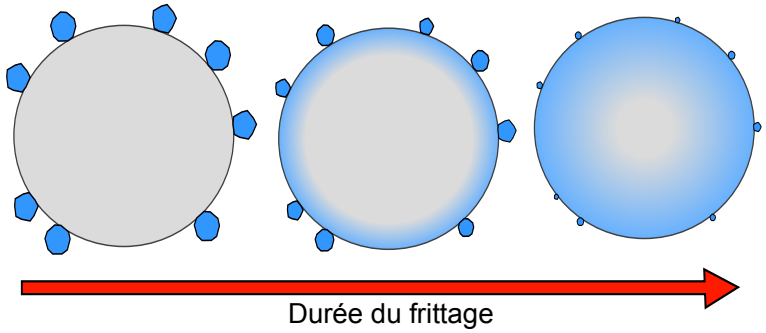


Figure 3.2 Représentation schématique de la diffusion atomique des éléments d'alliage contenus dans les particules d'alliage mère (représentés par la couleur bleue) vers l'intérieur des particules d'acier.

Les microstructures de ces pièces frittées ne sont généralement pas parfaitement homogènes. Elles sont composées d'un mélange de perlite, de bainite et de martensite et sont le résultat de la distribution hétérogène des éléments d'alliage dans la pièces. En effet, les constituants microstructuraux apparaissant lors du refrodissement dépendent de la composition chimique locale. L'hétérogénéité microstructurale et chimique de la pièce est causée par deux facteurs : la distribution des particules d'alliage mère dans le mélange de poudre ainsi que l'homogénéisation incomplète (par diffusion atomique à l'état solide) des éléments d'alliages.

Certaines expériences impliquant des mélanges contenant l'alliage mère MB1 servent de base au deuxième article scientifique inclu dans ce mémoire (chapitre 6). L'accent est surtout porté sur la composition chimique des pièces produites, sur l'influence de certains paramètres opérationnels lors du frittage (e.g. taux de refroidissement) et sur les microstructures et les propriétés obtenues. L'article met aussi en évidence l'importance d'obtenir un bon compromis entre la compressibilité des mélanges, la qualité de la réponse autotrempante et le prix des pièces produites (associé à la nature et à la quantité des éléments d'alliage utilisés). Les aspects microstructuraux et les propriétés des nouveaux matériaux produits sont comparés à certains matériaux autotrempants de référence composés de poudres pré-alliées et dont les propriétés sont bien connues dans l'industrie de la MP [125].

Des résultats supplémentaires, ne faisant pas l'objet d'un article scientifique, sont aussi présentés au chapitre 7. La caractérisation microstructurale des alliages mères tels qu'atomisés y est présentée. De plus, l'étude statistique (méthode de design robuste de Taguchi) de certains paramètres opérationnels pouvant être contrôlés lors du frittage nous permet entre autres de mettre en évidence la contribution relative de ces différents paramètres sur certaines propriétés des pièces frittées. Finalement, l'observation microscopique de pièces contenant des alliages mères permet d'illustrer la répartition des éléments d'alliage à travers les pièces frittées.

3.5 Dépôt d'une demande de brevet pour le procédé étudié

Les résultats obtenus dans le cadre de cette maîtrise ont aussi servi de base à la rédaction d'un brevet afin de protéger la propriété intellectuelle associée aux alliages mères et au procédé développés. Une application provisoire en vue de l'obtention d'un brevet («*provisional application patent*») a été déposé le 15 février 2010. Le 15 février 2011, une application internationale de type PCT a aussi été déposée. La plus récente version du texte de l'invention se trouve en annexe (Annexe A). Le contenu de l'invention porte principalement sur deux aspects particuliers du procédé : la production des alliages mères par atomisation à l'eau et l'utilisation de ces alliages mères dans la production de pièces autotrempantes.

CHAPITRE 4

ASPECTS MÉTHODOLOGIQUES

4.1 Atomisation

Les alliages mères étudiés dans ce mémoire ont été atomisés au Laboratoire de métallurgie des poudres de l'Université Laval (LAMPOUL) à Québec.

4.1.1 Matières premières

Les matières premières utilisées dans l'élaboration des alliages mères sont présentées au tableau 4.1.

Tableau 4.1 Compositions chimiques des matières premières utilisées lors des atomisations

Matière première	%C	%S	%Mn	%Cr	%Mo	%Si	%P	%Fe	Provenance
Acier FeABS	-	-	~ 0.5	-	-	-	-	bal.	ABS[1]
Fonte en gueuse	4.400	0.013	0.008	-	-	0.18	-	bal.	QIT[2]
Ferro-manganèse	0.450	0.005	81.20	-	-	0.02	0.190	bal.	AW[3]
Ferro-chrome	0.047	0.003	-	72.45	-	0.46	0.015	bal.	AW
Ferro-molybdène	-	-	-	-	60.40	-	-	bal.	AW
Ferro-silicium	-	-	-	-	-	76.1	-	bal.	AW
Graphite	bal.	0.03^{max}	-	-	-	-	-	-	SG[4]

[1] ABS Industrial Resources Ltd.
[2] QIT - Fer et Titane inc. (maintenant Rio Tinto, Fer et Titane)
[3] Asbury Wilkinson Graphite & Foundry Supply Co.
[4] Superior Graphite Co. (grade : 9.5 mm - 212 µm)

4.1.2 Équipements d'atomisation

Une représentation schématique de l'atomiseur peut être observée dans la revue de la littérature (figure 2.1, page 5). Le four à induction permet de générer une vingtaine de kilos d'acier liquide dans lequel les éléments d'alliage sont introduits sous forme de ferro-alliage. La teneur en carbone est ajustée en ajoutant de la poudre de graphite, du même grade que celle utilisée en fonderie. Les courants de Foucault générés par le four à induction engendre un brassage du bain liquide de l'alliage mère. Un couvercle spécial relié à un système d'injection d'argon est installé au dessus du bain liquide afin de limiter le contact du bain liquide avec l'air pendant la préparation de l'alliage. Juste avant l'atomisation, le laitier est retiré manuellement à l'aide d'un barreau d'acier. La température du métal liquide est alors

d'environ 1650 °C. Le liquide est coulé dans un panier répartiteur pré-chauffé, ayant la forme d'un creuset et dans le fond duquel on retrouve un trou circulaire de 7 mm de diamètre permettant l'écoulement d'un filet constant de métal liquide dans la chambre d'atomisation. Le creuset mesure environ 20 cm de hauteur et possède un diamètre de 15 cm. Lors de la coulée dans le panier répartiteur, un système de distribution d'argon projette une douche de gaz sur le métal liquide afin de le protéger de l'oxydation par l'air ambiant. La chambre d'atomisation est préalablement purgée à l'argon puis un débit continu sert à maintenir l'atmosphère durant toute l'atomisation. La figure 4.1 montre l'étape durant laquelle le liquide est coulé dans le panier répartiteur. La pression de l'eau permettant de pulvériser le filet de métal liquide est d'environ 4 MPa (pression maximale atteignable de 10 MPa). La distance de solidification dans la chambre d'atomisation est d'environ 1 m. La durée d'une atomisation typique est de 3 minutes, du moment où le métal liquide est versé dans le panier répartiteur jusqu'à ce que le métal liquide soit enitèrement atomisé. La préparation du bain de métal liquide, incluant l'ajout des ferro-alliages et du carbone sous forme graphitique, peut durer une dizaine de minutes.



Figure 4.1 Atomiseur utilisé pour produire les poudres d'alliage mère. Sur cette photo, le métal liquide est coulé dans le panier répartiteur. Le système de distribution d'argon n'est pas représenté sur cette photo. [12]

Suite à l'atomisation, la poudre d'alliage mère est séparée de l'eau d'atomisation par sédimentation. La poudre recueillie est ensuite séchée dans une étuve à 75°C pendant 12 heures. Finalement, la poudre est tamisée afin d'éliminer les grosses (> 250 µm) et les petites (< 45 µm). L'élimination des grosses particules permet d'éliminer des agglomérats de particules et de laitier alors que l'élimination des petites particules permet de supprimer les particules

fortement oxydées. Ayant une surface spécifique élevée, les petites particules possèdent une plus grande fraction volumique d'oxydes surfaciques que les particules plus grossières.
La composition chimique des alliages mères atomisée est donnée au tableau 4.2.

Tableau 4.2 Compositions chimiques des alliages mères atomisés

Alliage mère	%C	%O	%Mn	%Cr	%Mo	%Si	%Fe
MB1	4.5	0.21	5.39	5.40	1.27	1.98	bal.
M1	3.9	0.76	4.60	5.00	-	0.19	bal.
M2	4.0	0.94	9.30	9.60	-	0.22	bal.
M3	4.2	1.05	14.70	14.70	-	0.32	bal.
M3LC	2.5	1.19	13.10	14.70	-	0.27	bal.

4.2 Broyage

Le broyage des poudres d'alliage mère a été réalisé en grande partie à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ). Certaines expériences de broyage ont été faites à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH), situé sur le campus de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR).

Le broyeur utilisé est un broyeur à billes Zoz Simoloyer CM01 équipé d'une chambre de broyage de 2 l (CM01-2L) faite en acier et munie d'un système de refroidissement à l'eau (figures 4.2 et 4.3). Les corps broyants sont des billes de 5 mm de diamètre composées d'acier allié AISI E 52100 (100Cr6). Une charge de 3 kg de ces billes a été utilisée lors des expériences de broyage. Cette charge occupe 0.62 l de la chambre de broyage, soit environ 1/3 du volume total. Le rotor, équipé de pales et situé au centre de la chambre de broyage, est constitué d'acier inoxyable et permet d'accélérer les corps broyants jusqu'à des vitesses d'environ 7 m/s, dans le cas d'une vitesse de rotation du rotor de 1200 tours par minute (vitesse maximale) [14]. Le broyeur à billes CM01 est considéré comme un broyeur de haute énergie.

Les paramètres opérationnels du broyeur lors des expériences sont : une vitesse de rotation constante du rotor de 1000 tours par minute, une charge de billes de 3 kg et une charge de poudre de 300 g à 350 g correspondant à un ratio massique billes/poudre d'environ 10/1. La charge totale (billes et poudre) occupe un volume équivalent à la charge des billes seules, puisque les particules de poudres s'introduisent dans les interstices entre les billes. Il est possible d'avoir un certain contrôle sur l'atmosphère de la chambre de broyage. Nous avons utilisé une atmosphère circulante d'argon durant les expériences. Dans certains cas, nous avons ajouté à la poudre étudiée de l'acide stérique (Palmac 630) à titre d'additif anti-agglomérant (PCA).

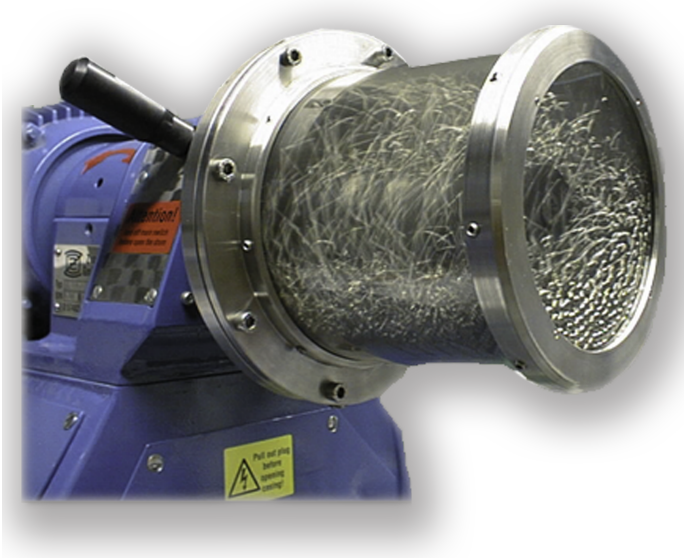


Figure 4.2 Broyeur à billes Zoz Simoloyer CM01-2L (chambre transparente). [13]

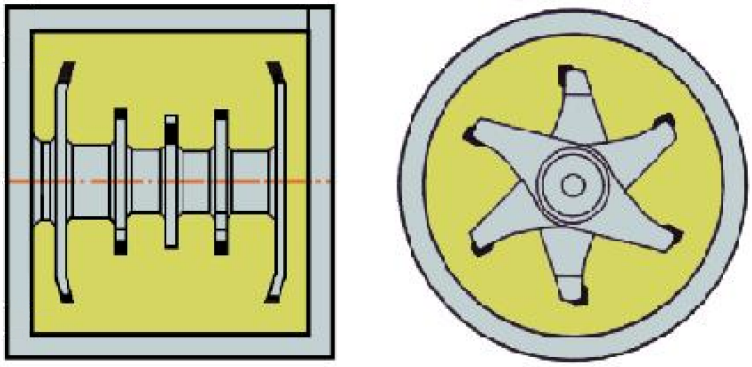


Figure 4.3 Vues en section de la chambre de broyage de 2 l. [14]

La démarche d'échantillonnage durant les essais est la suivante. En premier lieu, le broyeur est chargé avec les billes, la poudre d'alliage mère et éventuellement l'additif anti-agglomérant. La chambre est fermée hermétiquement et le broyeur est activé. Lors d'un échantillonnage, le broyeur est arrêté, la chambre est ouverte et une petite quantité de poudre ($\sim$ 5 g) est prélevée à l'aide d'une cuillière. Considérant que le broyeur engendre un mélange de la charge, on peut considérer que l'échantillonage de poudre est représentatif de l'ensemble du lot de poudre broyée. La chambre est ensuite refermée et le broyage se poursuit jusqu'au prochain échantillonage.

4.3 Mélanges

4.3.1 Poudres utilisées

Différentes poudres et alliages mères ont été utilisés lors de la préparation des mélanges autotrempants. Les tableaux 4.3 et 4.4 présentent les caractéristiques chimiques et granulométriques des poudres utilisées. Les mélanges autotrempants conçus et étudiés tout au long de ce mémoire sont présentés dans les chapitres appropriés. Par exemple, les mélanges contenant l'alliage mère MB1 sont principalement décrits au chapitre 6. En plus des poudres et alliages mères indiqués dans les tableaux 4.3 et 4.4, les mélanges peuvent aussi contenir de la poudre de graphite et de la poudre de cuivre. Un mélangeur Turbula T2C, actionné pendant 30 minutes, permet d'homogénéiser les mélanges de poudres.

Tableau 4.3 Compositions chimiques des poudres utilisées dans les mélanges

Poudre	%C	%O	%Mn	%Cr	%Mo	%Ni	%Si	%Fe
Atomet 1001 HP[1]	0.004	0.05	0.038	-	-	-	-	bal.
Astaloy CrL[2]	0.004	0.11	0.08	1.43	0.22	-	-	bal.
Astaloy CrM[2]	0.004	0.15	0.08	2.89	0.53	-	-	bal.
Ancorsteel 85HP[3]	0.004	0.04	0.13	0.04	0.86	0.05	0.002	bal.
Ancorsteel 737SH[3]	0.002	0.14	0.40	0.04	1.24	1.4	0.003	bal.
MB1-Z[4]	4.8	0.64	5.5	4.8	1.1	-	0.5	bal.
M1-Z	3.9	-	4.6	5.2	-	-	0.2	bal.
M2-Z	4.1	-	8.8	8.9	-	-	0.3	bal.
M3-Z	4.1	-	13.9	14.3	-	-	0.3	bal.
M3LC-Z	2.5	-	12.5	14.1	-	-	0.3	bal.

[1] Rio Tinto Metal Powders
[2] North American Höganäs
[3] Hoeganaes Corporation
[4] Le suffixe Z indique que la poudre est à l'état broyé (broyeur Zoz)

4.4 Compaction

4.4.1 Évaluation de la compressibilité des mélanges

L'évaluation des propriétés de mise en forme des mélanges a été réalisée à l'aide d'un PTC (*Powder Testing Center*), grâce à la collaboration de l'un de nos partenaires industriels. Un PTC est une presse de petite taille, instrumentée et automatisée, mise au point par Slawomir Gasiorek, dans le but d'évaluer rapidement et comparativement les propriétés de compaction de mélanges de poudre [126]. L'instrumentation de l'appareil permet de recueuillir un très grand nombre de paramètres relatifs à la compaction d'un mélange. Il est donc possible

Tableau 4.4 Caractéristiques granulométriques des poudres utilisées dans les mélanges

Poudre	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)
Atomet 1001 HP	49	116	214
Astaloy CrL	50	104	186
Astaloy CrM	52	103	175
Ancorsteel 85HP	49	109	203
Ancorsteel 737SH	44	98	188
MB1-Z[1]	4	14	30
M1-Z	4	14	30
M2-Z	5	14	29
M3-Z	5	15	30
M3LC-Z	4	13	31

[1] Le suffixe Z indique que la poudre est à l'état broyé (broyeur Zoz)

d'évaluer rapidement les propriétés d'un mélange et les propriétés reliées à la capacité de mettre en forme par compaction ce mélange. Le modèle utilisé est un PTC-03DT fabriqué par la compagnie KZK Powder Tech Crop. La cavité de la matrice du PTC est de forme cylindrique avec un diamètre (ϕ) de 9.525 mm. La hauteur (h) de l'échantillon comprimé peut varier en fonction de la pression appliquée ainsi que de la quantité et des propriétés du mélange étudié. Le PTC de notre partenaire industriel est équipé d'une matrice de carbure. Les propriétés d'intérêt sont décrites dans les tableaux 4.5 et 4.6. De plus, il est possible d'obtenir les courbes de compressibilité des mélanges étudiés.

Tableau 4.5 Propriétés des mélanges mesurées à l'aide du PTC

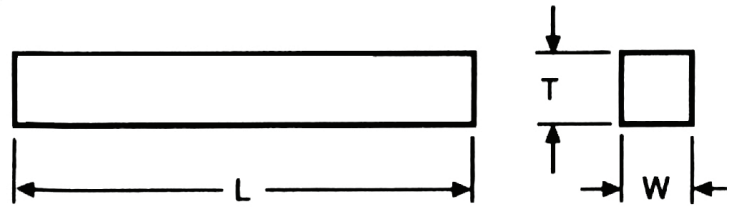
Propriété	Symbole	Unité	Description
Densité en vrac	ρ_a	g/cm^3	Densité de la poudre lâche
Densité tassée	ρ_t	g/cm^3	Densité de la poudre lâche suivi d'un nombre prescrit de coups
Angle de repos	β	$^\circ$	Angle que fait le côté d'une pyramide de poudre avec l'horizontale
Ratio d'Hausner	HR	-	Rapport entre ρ_a et ρ_t

Tableau 4.6 Propriétés reliées à la compaction mesurées à l'aide du PTC

Propriété	Symbole	Unité	Description
Pression maximale	P_{max}	MPa	Pression maximale atteinte durant la compaction
Densité intérieure	ρ_{int}	g/cm^3	Densité du comprimé à l'intérieur de la matrice lorsque la pression atteint P_{max}
Densité à vert	ρ_v	g/cm^3	Densité du comprimé à l'extérieur de la matrice suite à une compaction jusqu'à P_{max}
Expansion radiale	e_r	-	Rapport entre le diamètre (ϕ) du cylindre à l'extérieur et à l'intérieur de la matrice
Expansion axiale	e_a	-	Rapport entre la hauteur (h) du cylindre à l'extérieur et à l'intérieur de la matrice
Pression d'éjection	P_e	MPa	Pression d'éjection moyenne
Énergie d'éjection	E_u	MJ/m^3	Énergie d'éjection par unité de volume

4.4.2 Compaction des échantillons

Une presse hydraulique nous permet de mettre en forme des échantillons, dit à cru. Des échantillons de type Charpy ont été produits en utilisant la matrice appropriée. Les caractéristiques géométriques de ce type d'échantillon sont présentées à la figure 4.4. Les échantillons ont été comprimés, à pressions variables, afin d'obtenir une densité à cru proche de 7.0 g/cm^3.



Dimensions		
	in.	mm
L—Overall length	2.95	75.0
W—Width	0.394 ± 0.005	10.00 ± 0.13
T—Thickness	0.394 ± 0.005	10.00 ± 0.13

Figure 4.4 Caractéristiques géométriques d'un échantillon Charpy pour un essai de résilience (Charpy ou Izod). [15]

4.5 Frittage

Afin d'évaluer la réponse à l'autotrempabilité des mélanges developpés, plusieurs expériences de frittage ont été menées. Les frittages ont été réalisés en deux temps. Dans un premier temps, des échantillons ont été frittés dans un four tubulaire de laboratoire. Ensuite, des essais de frittage à plus grande échelle ont été faits à l'aide d'un four de frittage semi-industriel.

4.5.1 Four de laboratoire

Le four tubulaire de laboratoire utilisé est illustré sur la photo et le schéma suivant (figures 4.5 et 4.6). Ce four est fabriqué par la compagnie Lindberg. Le tube de 3.5 cm de diamètre est constitué de quartz. La température maximale du four est de 1700 °C mais le tube de quartz limite la température maximale opérationnelle des expériences à environ 1250 °C. Un tube de super-alliage, de diamètre supérieur au tube de quartz, entoure la portion du tube de quartz se situant dans le four. Le tube de super-alliage sert de masse thermique et permet d'uniformiser la température effective dans le tube de quartz. Les températures de frittage utilisées s'étendent de 1120 °C à 1240 °C. L'atmosphère circulante dans le tube lors des expériences de frittage est de l'argon (pur à 99.998 %), à un débit de 3 ACFH.

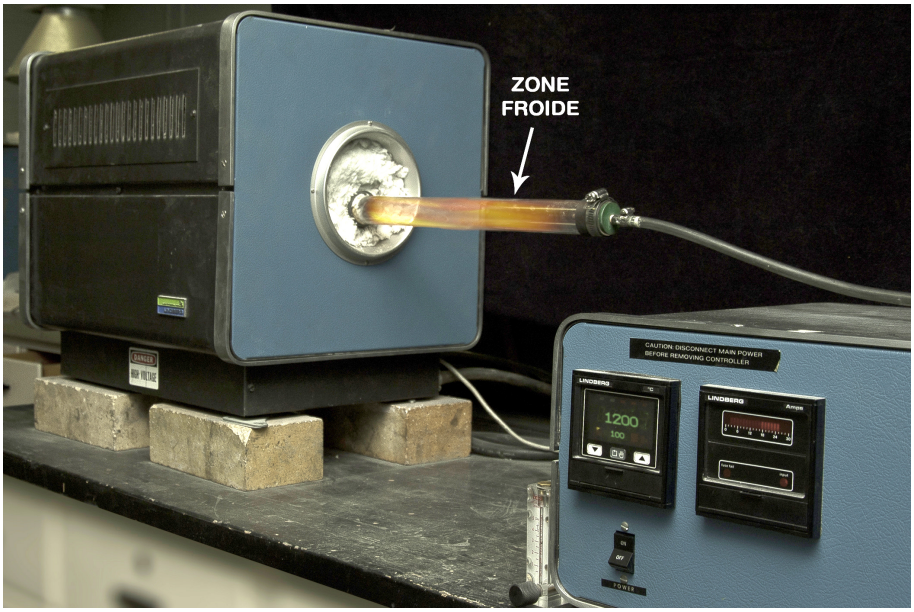


Figure 4.5 Four tubulaire de laboratoire (Lindberg).

Suite au frittage, l'échantillon est poussé de la zone chaude (i.e. partie du tube de quartz à l'intérieur du four) à la zone froide (i.e. partie du tube de quartz à l'extérieur du four). Lors de

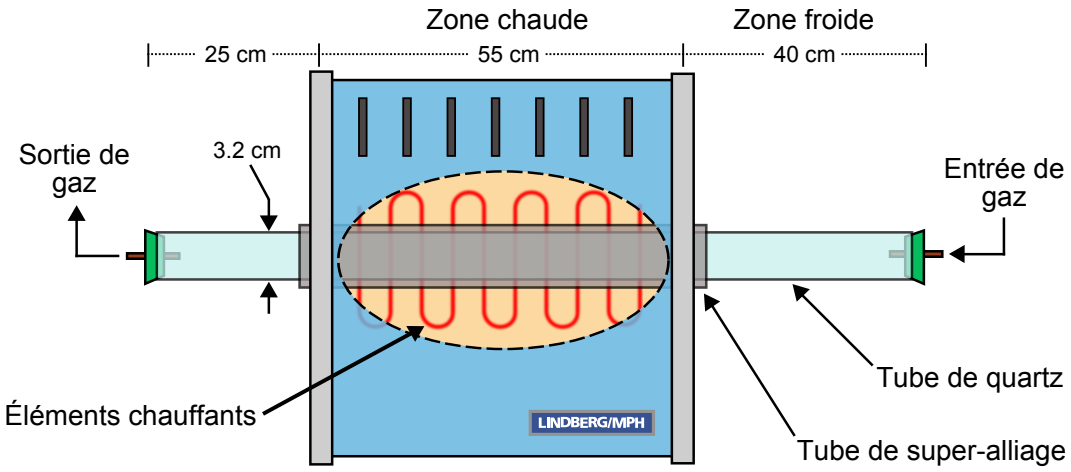


Figure 4.6 Représentation schématique du four tubulaire de laboratoire. L'ellipse en pointillé indique une coupe de la carosserie du four permettant de voir l'intérieur du four dans le schéma.

l'évaluation de la réponse autotrempante des mélanges, les taux de refroidissement des pièces frittées doivent être connus et caractérisés précisément. Pour ce faire, un thermocouple de type K a été inséré au coeur d'un échantillon de référence préalablement percé, la pointe du thermocouple se situant au centre géométrique de la pièce. Le profil de température peut alors être numérisé et visualisé sur un ordinateur. Différents taux de refroidissement sont obtenus en modifiant les caractéristiques de la zone froide du four. Les trois configurations suivantes sont adoptés :

- Configuration 1 : Tube de quartz nu (115 °C/min)
- Configuration 2 : Tube recouvert de laine isolante (83 °C/min)
- Configuration 3 : Tube entouré d'un ruban chauffant et recouvert de laine isolante (39 °C/min)

La figure 4.7 montre les différents profils thermiques obtenus lors du refroidissement d'un échantillon de référence dans le four tubulaire Lindberg dans l'intervalle critique de température, de 550 °C à 350 °C (se référer à la section 2.3.5, page 24).

Le revenu de certains des échantillons s'est fait à une température de 180 °C (355 °F), sous argon, durant 1 heure.

4.5.2 Four semi-indutriel

L'utilisation d'un four semi-industriel à courroie, nous a permis de comparer les résultats obtenus en laboratoire avec des conditions de frittage se rapprochant de celle rencontrées

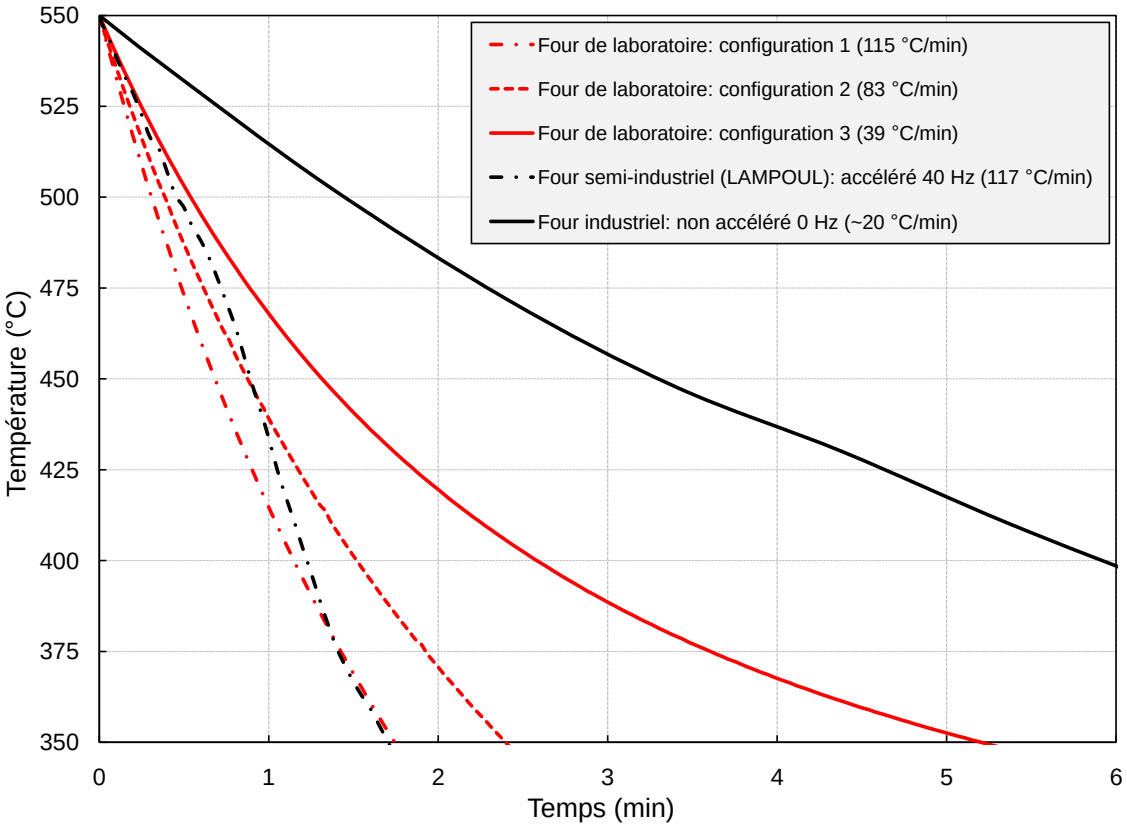


Figure 4.7 Profils thermiques lors du refroidissement dans l'intervalle critique de température (550 °C à 350 °C) pour les trois configurations du four de laboratoire et pour deux modes du four semi-industriel.

en industrie (figure 4.8). Ce four est situé au Laboratoire de Métallurgie des Poudres de l'Université Laval.

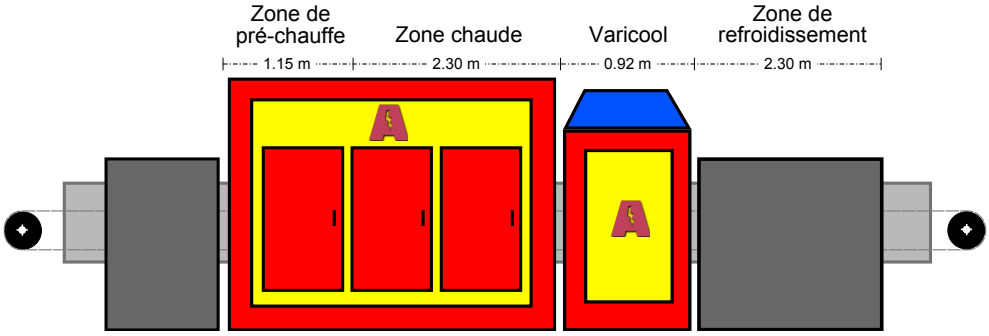


Figure 4.8 Four de frittage de type industriel (Abbott Furnace).

Le four à courroie provient de la compagnie Abbott Furnace Co. et est équipé d'un système de refroidissement par convection forcée nommé VariCool^{TM}. Les vitesses de refroidissement

sont contrôlées par la fréquence d'opération du VariCool^{TM} (i.e. 0 à 60 Hz) [72]. La largeur de la courroie est de 15 cm. L'atmosphère de frittage utilisée est composée de 90 % d'azote et de 10 % d'hydrogène. Les échantillons frittés résident 30 minutes dans la zone chaude du four (1200 °C) ce qui correspond à une vitesse d'avance de la courroie de 8.1 cm/min. Les conditions de frittage sont énumérées ci-après :

- Température de frittage : 1200 °C
- Temps de résidence dans la zone chaude : 30 minutes
- Vitesse de la courroie : 8.1 cm/min
- Atmosphère : 90 N_2 / 10 H_2
- Fréquence du VariCool^{TM} : 15 Hz ou 30 Hz

Les taux de refroidissement spécifiques aux deux fréquences d'opération du VariCool^{TM} utilisées (15 et 30 Hz) n'ont pas été mesurés dans le cadre de cette maîtrise. Cependant, l'utilisation d'un VariCool^{TM} à puissance maximale (60 Hz) permet d'atteindre des taux de refroidissement de l'ordre de 5 °C/s (300 °C/min) [72, 69]. À l'opposé, lorsque le VariCool^{TM} est éteint, les taux de refroidissement peuvent être de l'ordre de 0.4-0.5 °C/s ($\sim$ 20-30 °C/min). Un profil thermique lors du refroidissement dans le four semi-industriel de LAMPOUL pour une fréquence d'opération du VariCool^{TM} de 40 Hz est disponible. Ce profil thermique dans la gamme critique est surimprimé aux profils thermiques obtenus dans le four de laboratoire (figure 4.7). À première vue, les taux de refroidissement que l'on obtient avec le four tubulaire de laboratoire s'inscrivent dans la gamme de taux de refroidissement pouvant être obtenus dans un four industriel équipé d'un VariCool^{TM} dont la fréquence d'opération est entre 0 et 40 Hz.

4.5.3 Comparaison des profils thermiques (laboratoire vs semi-indutriel)

Afin de comparer de manière critique les résultats obtenus dans le four de laboratoire et dans le four à courroie, il est intéressant de considérer les profils thermiques sur une plus grande gamme de température. La figure 4.9 présente, en surimpression, les 3 profils thermiques obtenus avec le four de laboratoire et ceux obtenus avec le four à courroie pour une fréquence d'opération du VariCool^{TM} de 40 Hz. Les profils thermiques ont été alignés afin qu'ils débutent tous à $\sim$ 1000 °C. On remarque que l'allure du profil thermique entre 1000 °C et la température ambiante diffère grandement d'un four à l'autre. Qualitativement, on peut dire que le refroidissement global dans le four de laboratoire se fait plus rapidement que dans le four à courroie.

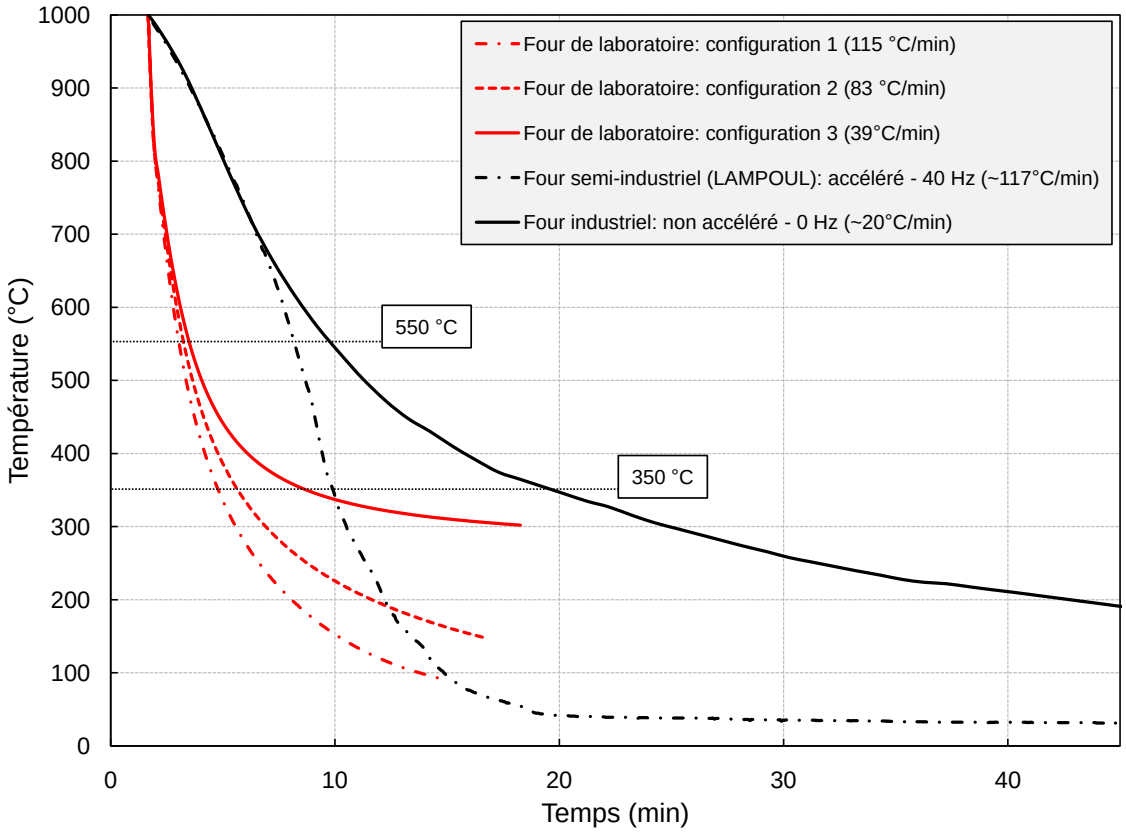


Figure 4.9 Profils thermiques lors du refroidissement de 1000 °C jusqu'à la température ambiante pour les trois configurations du four de laboratoire et pour deux modes du four semi-industriel.

Dans le cadre de l'étude de la réponse autotrempante en MP, on considère généralement seulement l'intervalle critique de température. Dans notre cas, nous avons considéré l'intervalle 550 °C à 350 °C (voir la section 2.3.5). Dans cet intervalle, les profils thermiques des deux fours sont relativement similaires ce qui permet de comparer les résultats obtenus en laboratoire avec ceux obtenus dans le four à courroie.

4.6 Granulométrie

Les analyses granulométriques des échantillons de poudres ont été réalisées avec un granulomètre par diffraction laser (modèle LS200) conçu par la compagnie Beckman-Coulter (figure 4.10. Cet appareil permet d'obtenir la distribution granulométrique ainsi que les principales caractéristiques granulométriques d'une poudre, pour des particules ayant un diamètre compris entre 0.4 et 2000 µm. Le principe de détection des particules est basé sur le phénomène de la diffraction de Fraunhofer. La poudre doit être mise en suspension dans un liquide afin

de remplir la cellule de diffraction. Le liquide utilisé peut être de différente nature. Dans la majorité des cas, nous avons utilisé de l'eau ou du méthanol. Nous avons remarqué que le méthanol est préférable à l'eau dans le cas d'analyses granulométriques de poudres fines (i.e. $d_{50} < 40$ µm).

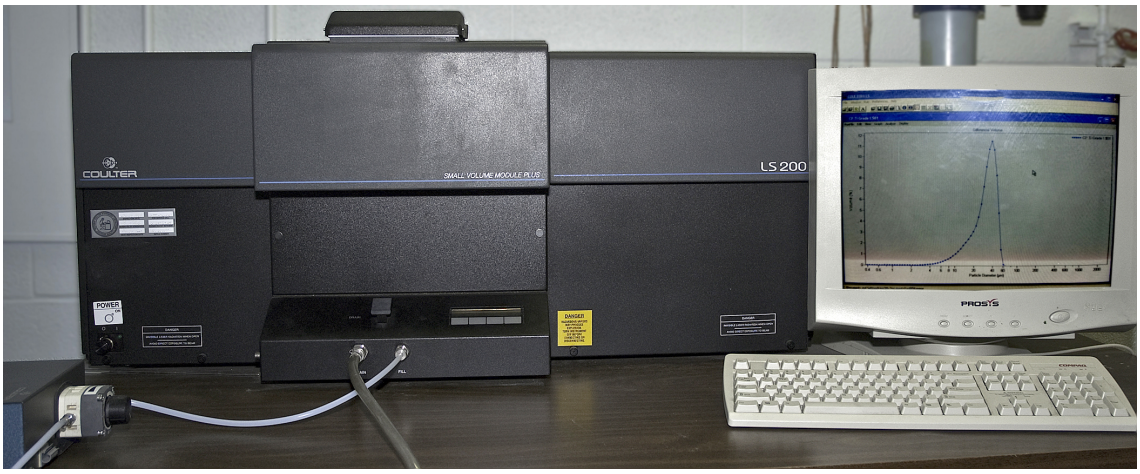


Figure 4.10 Granulomètre par diffraction laser (Beckman-Coulter LS200).

4.7 Caractérisation microscopique

Les microstructures présentées à travers ce mémoire proviennent d'échantillons polis ou attaqué. Le réactif d'attaque généralement utilisé est un mélange de nital (2 %) et de picral (4 %). Plusieurs équipements de caractérisation microscopique ont été utilisés afin d'observer les microstructures des poudres et des échantillons frittés. Le microscope optique utilisé est un Nikon Optiphot-100 équipé d'un système d'acquisition et de traitement d'images fourni par la compagnie Clemex. Deux microscopes électroniques à balayage (JEOL 840-A et JEOL 7600F) ont été utilisés pour faire l'imagerie électronique. De plus, le microscope élecronique JEOL 840-A est équipé d'un système analytique : spectroscopies en sélection d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS). Un microscope électronique en transmission (JEOL JEM-2100F) a aussi été utilisé pour certains aspects de la caractérisation microstructurale.

4.7.1 Spectrométrie des électrons Auger

Les surfaces des particules atomisées et broyées ont été analysé par spectrométrie des électrons Auger (SEA) à l'aide d'un microscope JEOL JAMP-30 équipé d'un spectromètre d'électrons Auger ainsi que d'un canon d'ion d'argon permettant de décaper la surface des échantillons analysé. Les analyses par SEA permettent d'obtenir des profils de concentration

en fonction de la profondeur d'analyse (à partir de la surface). Un standard de SiO_2 a été utilisé afin de quantifier la profondeur (en nanomètre) décapée par les ions d'argon lors d'un évènement de décapage (entre deux analyses de SEA). Cette profondeur est approximative puisqu'elle dépend de la nature du matériau analysé et de la nature du standard utilisé. Dans notre cas, le standard (SiO_2) et les alliages mères analysés recouverts d'une couche d'oxyde de type $(Fe,Mn,Cr,Si)_xO_y$ peuvent être apparentés. N'en demeure pas moins que la profondeur quantifiée doit être considérée comme approximative. L'axe des ordonnées des profils de concentration est exprimé en intensité brute, représentant pour un élément la distance pic à pic du spectre différentiel (dN/dE). Le tableau 4.7 indique la gamme d'énergie considérée pour chaque élément analysé ainsi que les énergies tabulées associées aux pics considérés.

Tableau 4.7 Gammes énergétiques considérées lors des analyse par SEA

Élément	Début (eV)	Fin (eV)	Pic considéré (eV)	Niveau d'intensité du pic considéré
Si	68	100	92	Élevé
Mo	166	230	186/221[1]	Élevé
C	250	280	272	Élevé
O	490	520	510	Élevé
Mn	530	550	542	Moyen
Cr	555	575	571	Moyen
Fe	690	715	703	Élevé

[1] La gamme énergétique associée au molybdène englobe les deux pics principaux de l'élément.

4.7.2 Analyses WDS quantitatives

Dans certains cas, des analyses WDS ont été faites à certains endroits dans la microstructures. Ces analyses sont quantitatives et ont été réalisées à l'aide de standards (éléments purs de manganèse, chrome, fer, molybdène et silicium). Les paramètres opérationnels du microscope électronique à balayage lors de ces analyses sont :

- Tension : 20 keV
- Courant : 10 nA
- Distance de travail : 39 mm

Le courant du faisceau électronique a été minutieusement contrôlé avant chaque mesure WDS afin de conserver une valeur de courant constante entre les mesures sur les standards et sur la zone à caractériser. L'utilisation d'une cage de Faraday a permis de mesurer de façon précise ce courant.

4.8 Dureté

Les valeurs de duretés apparentes des pièces frittées ont été obtenues avec un duromètre de type Mitutoyo ATK600. Un système de microdureté Clemex nous a permis d'évaluer la microdureté des phases et des constituants de nos échantillons de poudres et de nos pièces frittées. Invariablement, la durée d'application de la force est de 15 secondes lors de tout les tests de microdureté. Quant à elle, la force appliquée peut varier en fonction du type de matériaux/phases analysée. En général, on donnera la force appliquée en kgf lorsque des résultats de duretés seront présentés. Par exemple, une mesure de 500 Vickers sous une force de 0.3 kgf sera présentée comme suit : 500 $HV_{0.3}$.

CHAPITRE 5

PREMIER ARTICLE : Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications

Auteurs : Ian Bailon-Poujol, Jean-Paul Bailon et Gilles L'Espérance

Le premier article a été soumis à la publication *Powder Technology*, le 6 octobre 2010 (Numéro du référence : POWTEC-D-10-00665). Suite aux différents commentaires des examinateurs, deux versions corrigées de l'article ont été soumis le 19 janvier 2011 et le 25 févier 2011. L'article a été accepté pour publication le 26 mars 2011.

N.B. : Les références utilisées tout au long de cet article sont indiquées sous la forme <5.x> afin de bien les distinguer des autres références du mémoire.

Abstract

The grinding kinetics of three newly developed master alloys for steel powder metallurgy applications were investigated using a laboratory ball-mill. Non-first order grinding kinetic is observed for the three master alloys as the breakage rate increases with grinding time due to the work hardening of the ductile phase in the microstructure. Agglomeration of fine particles is observed after a critical time at which d_{90} reaches its lowest value ($\sim$ 30 μm). Critical times are related to the hardness and the microstructure of the different master alloys. Agglomeration of fine particles can be overcome with the use of a process control agent. In this study, the addition of stearic acid to master alloy powders prior to grinding successfully eliminates agglomeration for long grinding times ($d_{90} \sim$ 16 μm after grinding for 270 minutes).

Keywords

Master alloy, ball-milling, grinding kinetics, non-first-order kinetics, agglomeration, stearic acid

5.1 Introduction

Powder metallurgy (P/M) is a near-net shape process allowing the production of cost competitive high performance steel parts. Steel powders are compacted in a die to shape a

«green» part which is then sintered in a high temperature furnace to generate solid bonds between metal particles. Sinter-hardening, which consists of rapidly cooling the parts directly from the sintering temperature, allows the elimination of additional hardening heat treatments <5.1>. In order to insure sufficient hardening, it is important to tailor the chemistry of the alloy constituting the steel part.

The use of Cr and Mn as primary alloying elements in steel P/M contributes to enhance the competitiveness of the process. They are lower cost than Ni and Mo and yield excellent hardenibility to P/M steel parts <5.2>. Unfortunately, the high affinity of these elements for oxygen and their negative effect on compressibility limit their use in conventional P/M processes <5.1, 5.3>. Cr has been succesfully pre-alloyed to steel powders but pre-alloyed Mn levels are generally kept below 0.5 %Mn <5.4>. Admixing Mn seems to be more appropriate to the P/M process and can be achieved via elemental <5.5, 5.6>, ferro-alloys <5.6-5.10> or master alloys <5.11-5.15> additions. During the sintering of the P/M parts, the alloying elements contained in the admixed particles diffuse into the steel particles creating an alloyed steel part which can be hardened during the cooling stage at the end of sintering (sinter-hardening).

The development of a new approach to use large amounts of Cr and Mn in P/M steel parts requires the production of fine master alloys. Following their production by a proprietary technique, master alloys are finely ground in a ball-mill, the fineness of the master alloy powder being an important parameter to generate the appropriate hardened microstructure in the P/M steel part.

In this paper, the study of grinding kinetics is used to determine the optimal grinding time to obtain a fine master alloy powder. An analytical solution of the batch grinding equation is used to describe the grinding kinetics of three newly developed master alloys <5.16>. This analytical solution has already been succesfully applied to metallic, intermetallic and ceramic systems <5.17-5.20>. As in previous studies, particle agglomeration is observed after some milling time <5.19, 5.21>. It is of common knowledge that the use of a process control agent (PCA) may prevent agglomeration <5.22-5.25>. In the present case, the effect of stearic acid on the agglomeration phenomenon during grinding is also investigated.

5.2 Materials and methods

Three master alloys were produced by a proprietary technique (M1, M2 and M3). They were then ground using a laboratory ball-mill (Zoz Simoloyer CM01-2L). 3 kg of steel balls (ϕ = 4.76 mm, 60 HRC), as the grinding media, occupied 0.62 L of the 2 L vial. A ball/powder

ratio of $\sim$ 10/1 (weight), a rotational speed of 1000 RPM and a constant flow of argon were used. These operational parameters were maintained constant for all the grinding experiments. Small quantities of master alloy powders were sampled at different grinding times during experiments.

In order to investigate the effect of stearic acid on the agglomeration phenomenon, 1 %w of granules of stearic acid (Palmac 630, Acidchem) were mixed with the master alloy powder to be ground.

A Beckman-Coulter LS200 particle size analyzer was used to determine the particle size distributions of powder samples. The d_{10}, d_{50} and d_{90} of each particle size distribution were calculated by the software associated with the apparatus and based on an arithmetic method. The microstructure and the particle morphologies were observed using a JEOL 7600F scanning electron microscope. The microhardness of master alloy particles was measured with a Clemex microhardness tester.

5.3 Theory

The comminution of particles can be described by the batch grinding equation <5.16, 5.26>. It describes the evolution of the cumulative oversize distribution $R(x,t)$ with particle size x and grinding time t (equation 5.1).

$$\frac{\partial^2 R(x,t)}{\partial x \partial t} = -S(x)\,\frac{R(x,t)}{\partial x} + \int_x^{x_m} \frac{\partial R(z,t)}{\partial z}\,S(z)\,\frac{\partial B(z,x)}{\partial x}\,dz \tag{5.1}$$

where $S(x)$ is the selection function, $B(z,x)$ is the breakage function and x_m is the size of the largest particle in the system. The selection function corresponds to the probability that a particle breaks upon impact with grinding media (ball-ball or ball-wall impact). The breakage function gives the size distribution of fragments resulting from the breakage of a single particle of size x. The cumulative oversize and the cumulative undersize distributions are linked as follows :

$$R(x,t) = 1 - F(x,t) \tag{5.2}$$

The integro-differential equation 5.1 can be solved numerically <5.27-5.29> or analytically using certain assumptions <5.16, 5.26>. In order to solve this equation, Nakajima and Tanaka stated particular forms of the selection and breakage functions :

$$S(x) = Kx^n \tag{5.3}$$

$$B(z,x) = \left(\frac{z}{x}\right)^m \tag{5.4}$$

where K, n and m are constant parameters, independant of time <5.16>. It describes a first-order breakage kinetics. The solution proposed by Nakajima can be expressed as follows :

$$R(x,t) = R(x,0)\, exp\left[-Kx^n t\right] \text{ for } m = n \tag{5.5}$$

$$R(x,t) \approx R(x,0)\, exp\left[-(\mu K x^n t)^\nu\right] \text{ for } m \neq n \tag{5.6}$$

In order to back-calculate the grinding parameters from the experimental particle size distributions, it is necessary to linearize the solution proposed by Nakajima. The following mathematical manipulations lead to the linearized form of the solution.

$$\frac{R(x,t)}{R(x,0)} = exp\left[-(\mu K t)^\nu x^{n\nu}\right] \tag{5.7}$$

$$-ln\left(\frac{R(x,t)}{R(x,0)}\right) = (\mu K t)^\nu x^{n\nu} \tag{5.8}$$

The linearized solution is expressed as follows :

$$ln\left[-ln\left(\frac{R(x,t)}{R(x,0)}\right)\right] = \nu ln(\mu K t) + n\nu ln(x) \tag{5.9}$$

In addition, it is possible to express the intercept $\nu ln(\mu K t)$ as :

$$\nu ln(\mu K t) = \nu ln(\mu K) + \nu ln(t) \tag{5.10}$$

The experimental particle size distributions, $R(x,t)$ for t between 0 and 75 minutes, are handled using a spreadsheet to plot graphics and apply linear regressions according to the linearized solution (equation 5.9). The intercepts found from these regressions ($\nu ln(\mu K t)$) are then plotted against time ($ln(t)$) and a second linear regression is applied according to equation 5.10. The grinding parameters n, m, ν, μ and K are back-calculated from the linear regressions of the experimental data according to equations 5.9 and 5.10 and with the use of a graphical relation between n, m, ν and μ which can be found in a paper by Nakajima et al. <5.16>.

5.4 Results and discussion

5.4.1 Master alloys microstructures

The three master alloys studied have a similar type of microstructure. According to scanning electron microscopy observations, the microstructure is an intricate mixture of brittle cementite (Fe_3C) and ductile austenite (γ). However, slight variations in the microstructure are noticeable. The volume fraction of the brittle phase increases from master alloy M1 to M3 and the hardness of the master alloys increases accordingly.

5.4.2 Agglomeration/aggregation

Figure 5.1 shows the experimental and modeled evolutions of d_{10}, d_{50} and d_{90} with grinding time for M1 while figure 5.2 represents the intermediate cumulative undersize distributions during the batch grinding of M1 for 150 minutes.

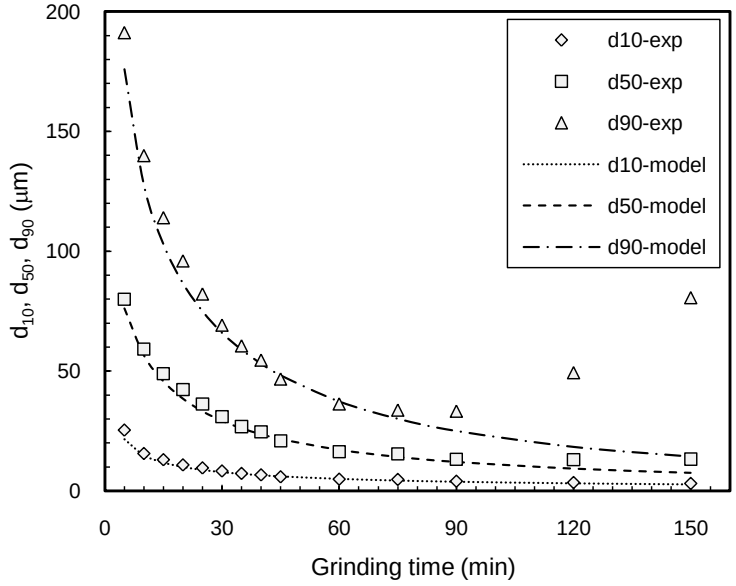


Figure 5.1 The evolution of d_{10}, d_{50} and d_{90} with grinding time for M1.

The particle size decreases with grinding time until 75 minutes. Afterwards, the appearance of coarse particles is discernable. In fact, after 75 minutes, the comminution of particles still occurs as can be seen by looking at the lower part of the $F(x,t)$ distributions which continue to shift towards finer particles. On the other hand, the upper part of the distributions seems to coarsen after 75 minutes. The evolution of experimental d_{90} in figure 5.1 also highlights coarsening after 75 minutes of grinding. The d_{90} of a particle size distribution is sensitive to the

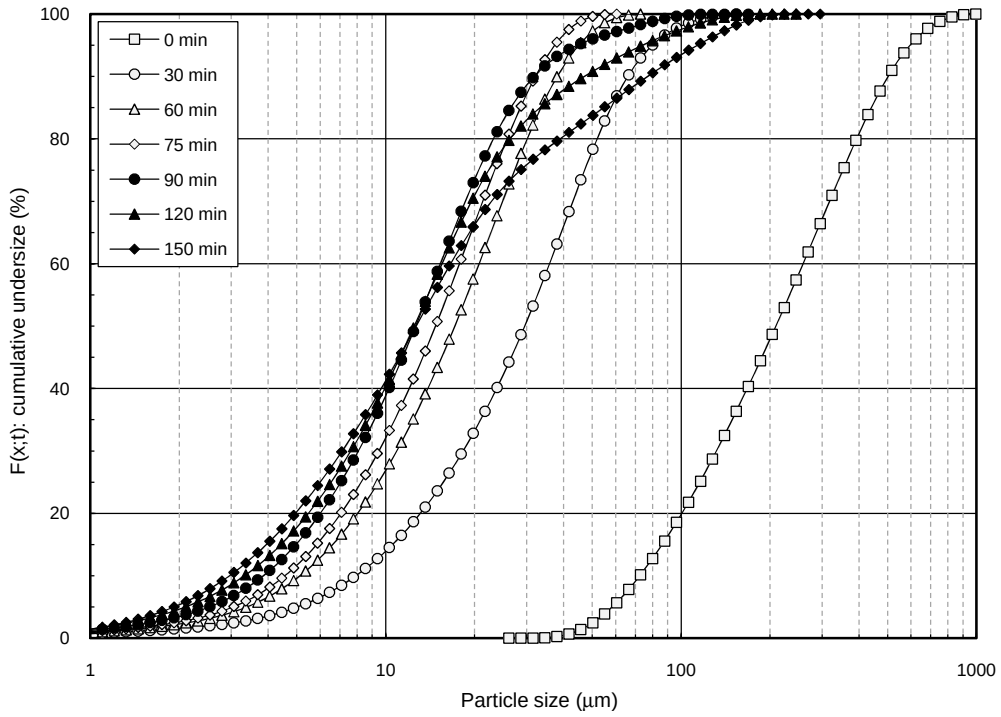


Figure 5.2 The cumulative undersize distributions for M1.

coarse side of the distribution so that it can be used as a tracking marker for agglomeration. Coarse particles are in fact agglomerates or aggregates of fine particles. Figure 5.3 shows an agglomerate/aggregate in M1 master alloy powder after 150 minutes of grinding.

Theres is a difference to be made between agglomerates and aggregates. Agglomeration concerns the irreversible adhesion of particles. Cold welding is generally the responsible mechanism leading to agglomeration. An aggregate, however, is a group of particles linked together by weak forces. Electrostatic attraction as particle size decreases, interlocking of irregular shaped particles or capillarity forces caused by ambiant humidity are possible mechanisms responsible for the appearance of aggregates <5.21, 5.30>. In the present case, no discrimination is made between agglomerates and aggregates as both of them have negative effects on the particular P/M process studied.

Hence, in order to be suitable for our P/M process, the optimal grinding time for M1 corresponds to the grinding time at which d_{90} is the smallest. This value is reached at the critical time (τ_c) where agglomeration becomes discernable. For M1 the optimal time is between 75 and 90 minutes. The optimal grinding times for M2 and M3 were determined with the same criteria. Table 5.1 summarizes these observations.

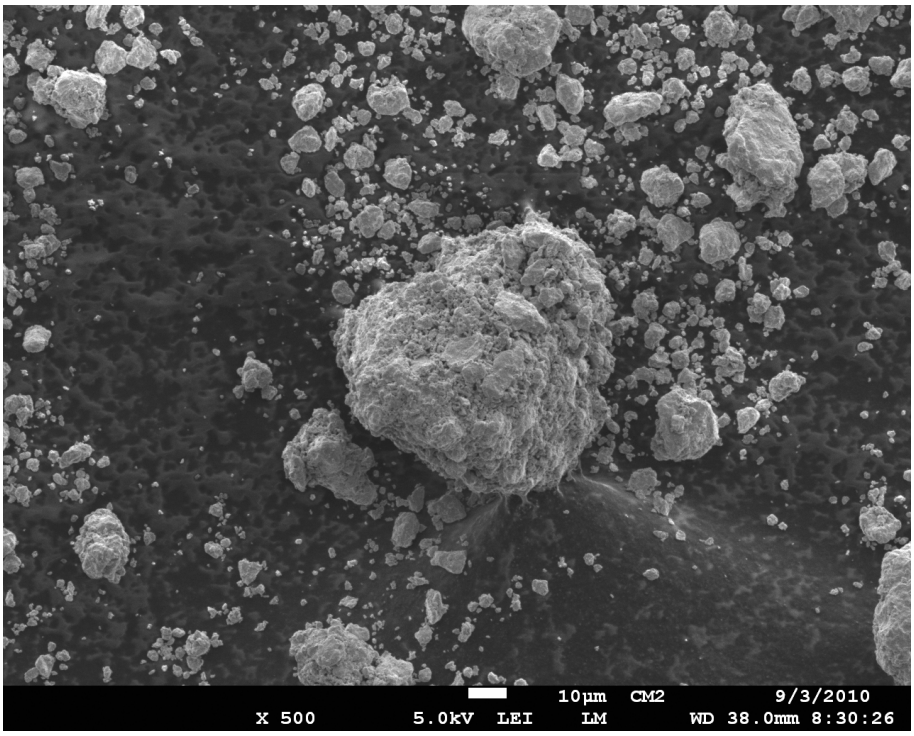


Figure 5.3 Agglomerates observed in M1 ground for 150 minutes.

Tableau 5.1 Critical grinding times (τ_c) and corresponding d_{90} for each master alloy

MA	τ_c (min)	d_{90} (µm)
M1	∼90 min	33.3
M2	∼75 min	32.0
M3	∼60 min	31.4

Table 1 shows that τ_c is shorter as the volume fraction of the brittle phase in the microstructure of the master alloys increases. Cementite is readily breakable upon impact due to its relative brittleness. Austenite, on the other hand, may accumulate a certain amount of work hardening before fracturing, which slows down the breakage process and engenders longer τ_c. It is important to notice that the same level of fineness ($d_{90} \sim 30$ µm) is reached by the three master alloys for the different critical times.

5.4.3 Grinding kinetics

For the sake of space, the detailled modelling of only one master alloy powder (M1) is presented here. For the two other master alloys, only the modeled particle size distributions and the grinding parameters will be presented.

The agglomeration phenomenon is not taken into account in the batch grinding equation (equation 5.1). Therefore, in order to apply the Nakajima solution to our data, particle size distributions for which agglomeration is apparent needs to be removed. In the case of M1, agglomeration becomes important when the grinding time exceeds 75 minutes (figures 5.1 and 5.2). Hence, the particle size distributions effectively used to back-calculate the grinding parameters include those between 0 and 75 minutes as illustrated in figure 5.4. The particle size distributions corresponding to 90 to 150 minutes of grinding time are excluded from the calculation as they are affected by agglomeration.

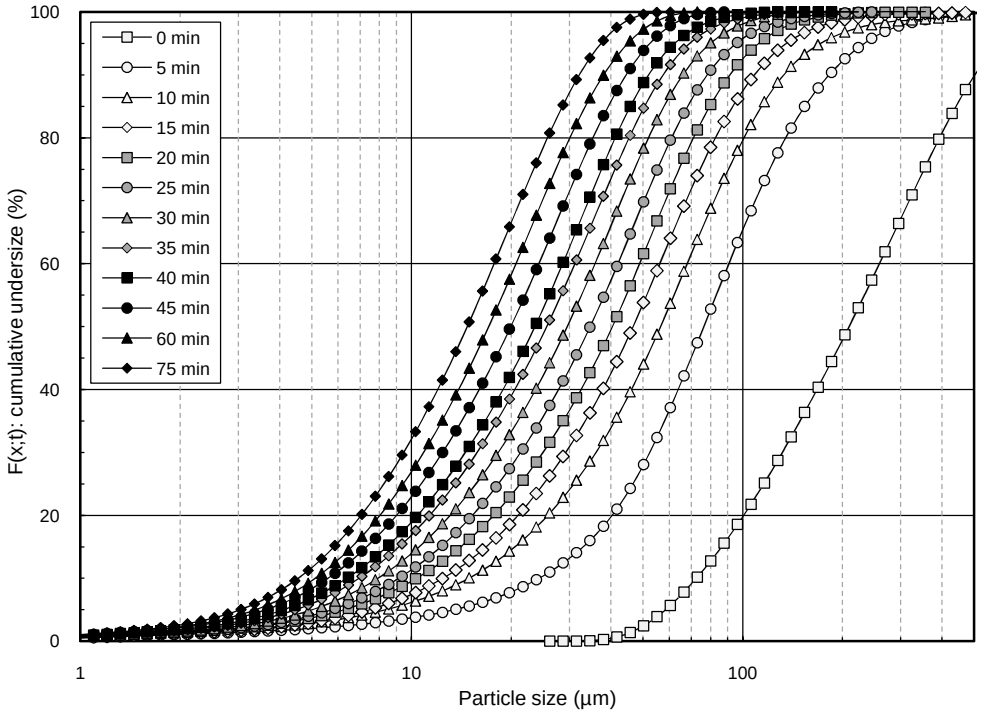


Figure 5.4 The experimental cumulative undersize distributions for M1 before agglomeration.

The linearisation of cumulative oversize distributions ($R(x,t)$) is presented in figure 5.5. The linear regression for each intermediate grinding time yields $n\nu$ (slope) and $\nu ln(\mu Kt)$ (intercept). In previous studies, constant slopes were observed <5.17, 5.19, 5.20>. In the present case, the slope of linearized distributions seems to evolve with grinding time. It starts at $\sim$ 1.3 for 5 minutes of grinding and ends at $\sim$ 1.6 for 75 minutes. In order to compute grinding parameters, an average value of $n\nu$ is used ($n\nu_a = 1.44$). Figure 5.6 shows the linear relationship between intercepts found with the first regressions ($\nu ln(\mu Kt)$) and $ln(t)$. The slope and intercept of this second linear regression yields ν and $\nu ln(\mu K)$ (figure

5.6). In accordance with Nakajima's solution, it is then possible to calculate all the grinding parameters for M1.

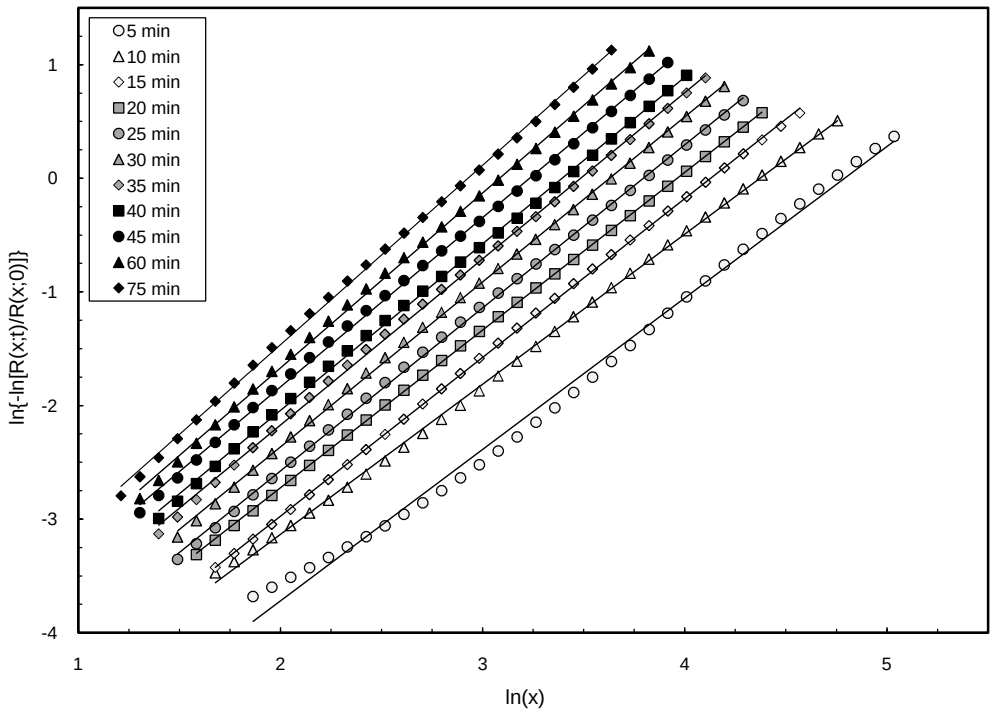


Figure 5.5 The variation of the normalized cumulative oversize with particle size and corresponding linear regressions for M1.

The slope $n\nu$ evolves with grinding time t and seems to follow a linear trend as seen in figure 5.7. It is also true for M2 and M3. The variation of $n\nu$ with time denotes non-first-order effects which are not considered by the assumptions of Nakajima's solution (equations 5.3 and 5.4). $n\nu$ increases with grinding time. Hence, the probability that a particle breaks upon impact increases (e.g. the selection function $S(x)$ varies with grinding time). This kind of evolution has already been observed by other researchers <5.31, 5.32>.

Different explanations to this behaviour can be mentionned. First, as the number of fine particles increases during grinding, coarse particles are preferentially hit by grinding media, thereby increasing their probability of breakage. Second, impacts will not necessarily cause fragmentation of the particles. However, we suggest that these impacts will generate work hardening in the ductile phase (austenite) of the master alloy's microstructure. With grinding time, work hardening is increasing so that the ductile phase gradually reaches its breaking point. Hence, the breaking probability of the particle increases with grinding time which could, in part, explain the evolution of $n\nu$.

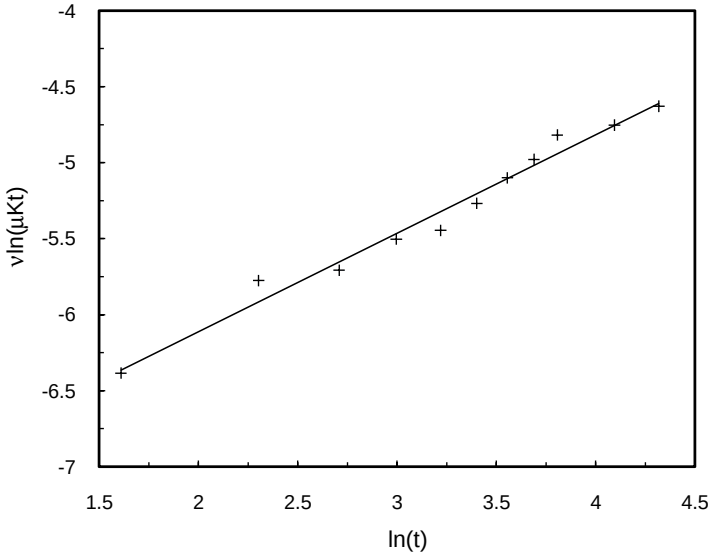


Figure 5.6 The variation of $\nu ln(\mu Kt)$ with $ln(t)$ and corresponding linear regression for M1.

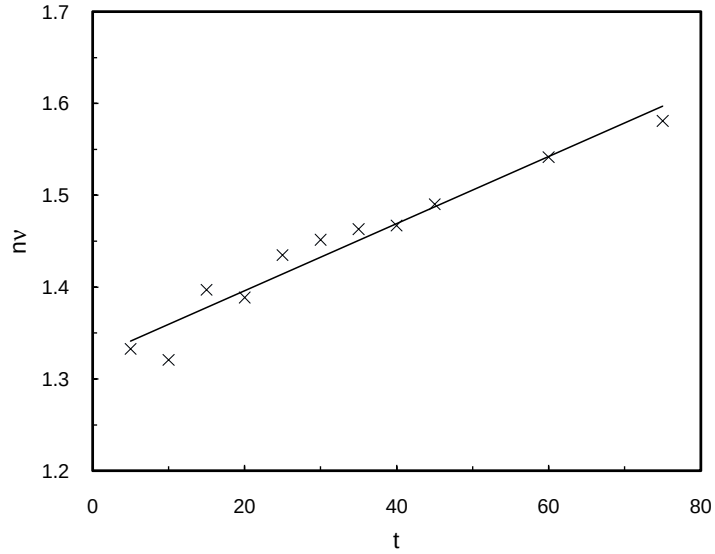


Figure 5.7 The variation of $n\nu$ with grinding time t.

In order to fit correctly the data and as a first approximation, we replace $n\nu$ by $\alpha t + \beta$ in equation 5.6 to take into account the acceleration of the breakage rate with grinding time. $\alpha t + \beta$ is obtained by linear regression for the three master alloy powders. Strictly speaking, the parameter K should also vary with time but will be kept constant as it was calculated using an average value of $n\nu$. The modified analytical solution is expressed in equation 5.11.

$$R(x,t) \approx R(x,0)\, exp\left[-(\mu K t)^{\nu} x^{(\alpha t+\beta)}\right] \tag{5.11}$$

Figures 5.8, 5.9 and 5.10 show the experimental and modeled particle size distributions and table 5.2 lists the grinding parameters computed for the three master alloys using the modified solution (equation 5.11). The fit between experimental distributions and the fitted model is good in the domain of validity of the model (i.e. for grinding times between 0 and τ_c). Calculated errors between $(d_{50})_{exp}$ and $(d_{50})_{mod}$ were found to be less than 10 % for the three master alloys.

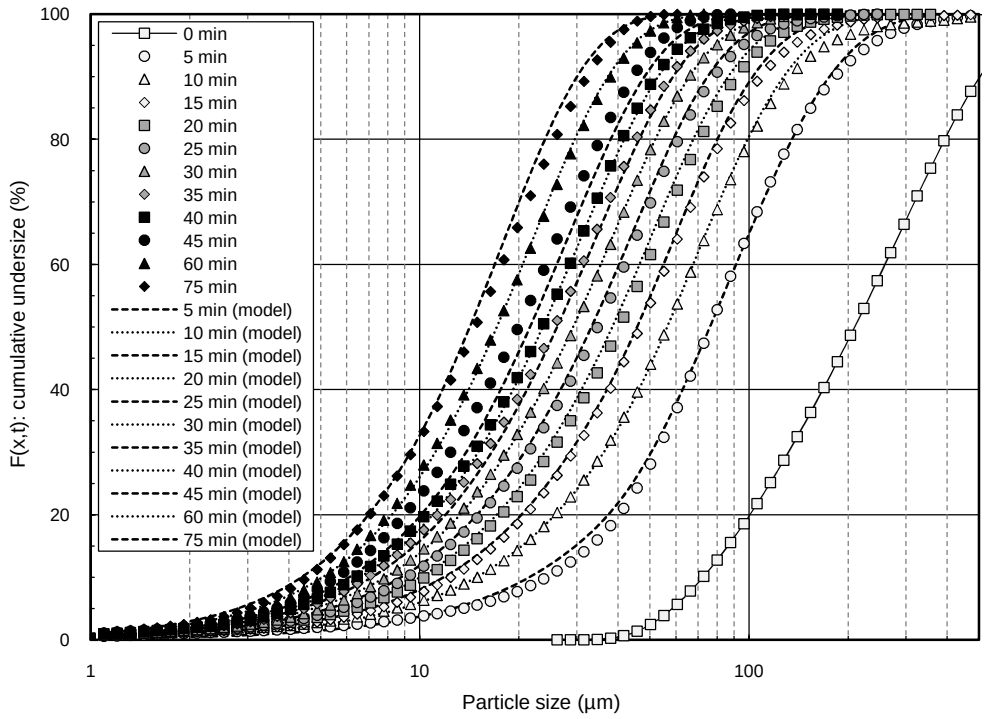


Figure 5.8 The experimental and calculated cumulative particle size distributions for master alloy M1 (t < 90min).

Tableau 5.2 Grinding parameters for the different master alloys

MA	$n\nu$	$n\nu_a$	n_a	ν_a	m_a	K_a	μ_a	$\alpha t+\beta$
M1	1.3-1.6	1.44	2.23	0.65	1.20	4.71×10^{-6}	2.30	$0.0037t+1.32$
M2	1.4-1.7	1.53	1.69	0.90	1.44	6.32×10^{-5}	1.23	$0.0049t+1.39$
M3	1.2-1.5	1.32	1.96	0.67	1.11	1.78×10^{-5}	2.14	$0.0082t+1.12$

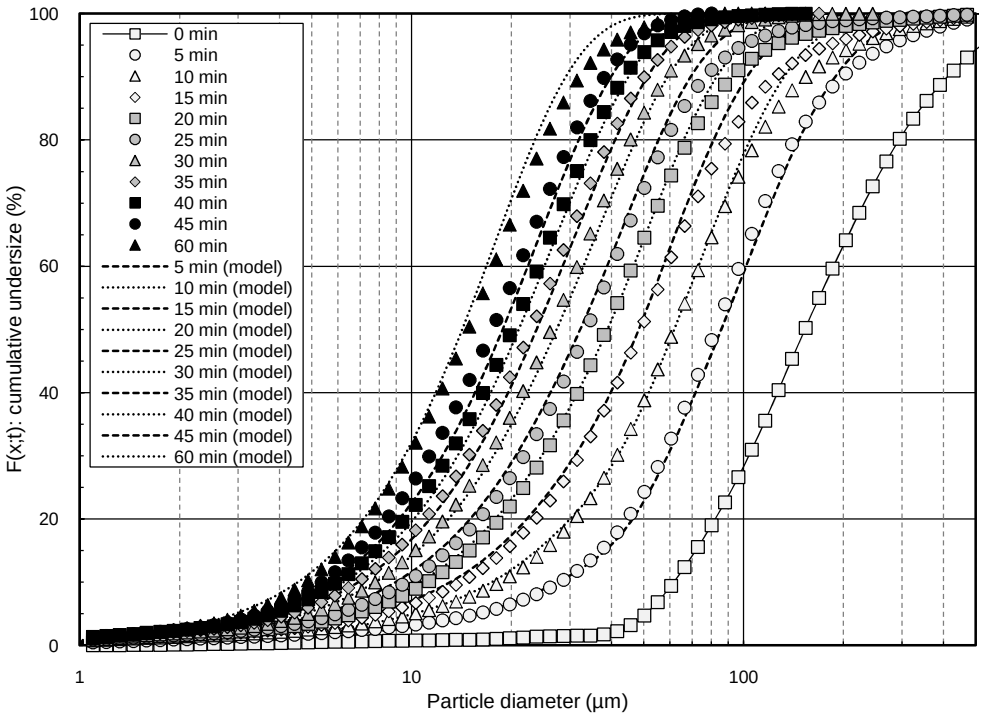


Figure 5.9 The experimental and calculated cumulative particle size distributions for master alloy M2 (t < 75min).

Generally, the value of parameters n, m and K are similar for the three master alloys. The only noticeable exception is the low K value for M1 that could be explained by the larger volume fraction of austenite in the microstructure of M1. The ductility of austenite slows down the comminution process for M1 in comparison with the other, more harder master alloys. Besides, α increases with the hardness of the master alloys. It confirms the acceleration of the grinding kinetics for harder and more brittle master alloys. On the other hand, the fracture of master alloy particles is delayed in the case of softer materials for which the ductile phase can accumulate more energy by work hardening during grinding.

5.4.4 Stearic acid as a process control agent

In order to reduce agglomeration during grinding, the effect of stearic acid was investigated. Figure 5.11 shows the evolution of d_{90} with grinding time for M1 and M1 + 1 %w stearic acid (M1 + 1 %w SA).

During the first 90 minutes of grinding, M1 exhibits a faster grinding kinetic. M1 + 1 %w SA ground for 90 minutes is coarser than M1 for the same grinding time. As noticed before, the agglomeration occurs for grinding times longer than 90 minutes for M1. However, d_{90}

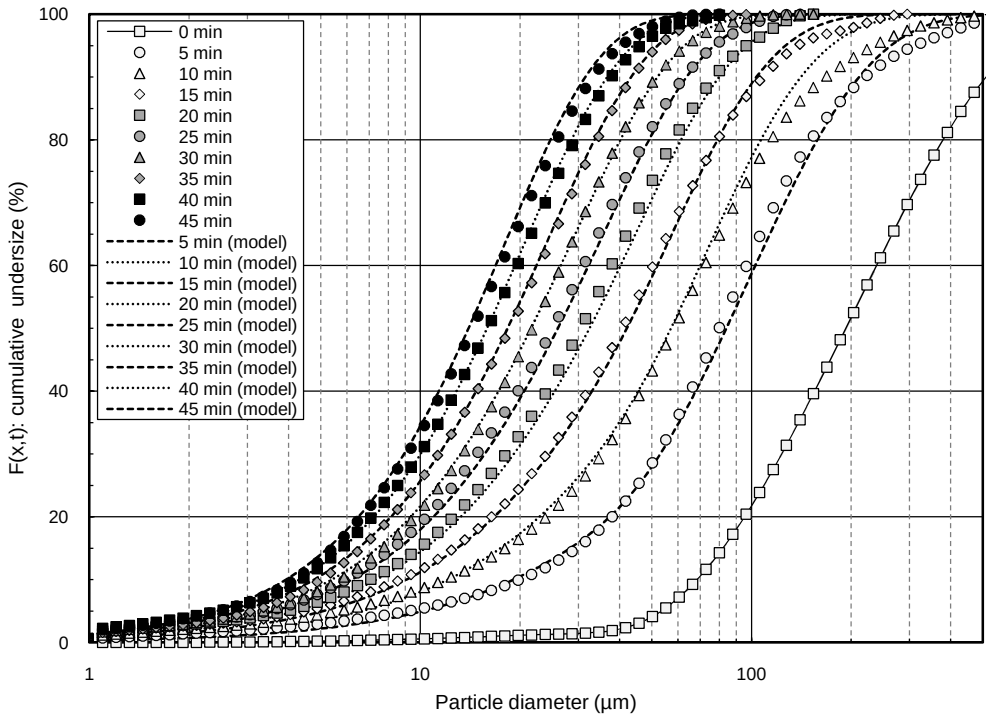


Figure 5.10 The experimental and calculated cumulative particle size distributions for master alloy M3 (t < 60min).

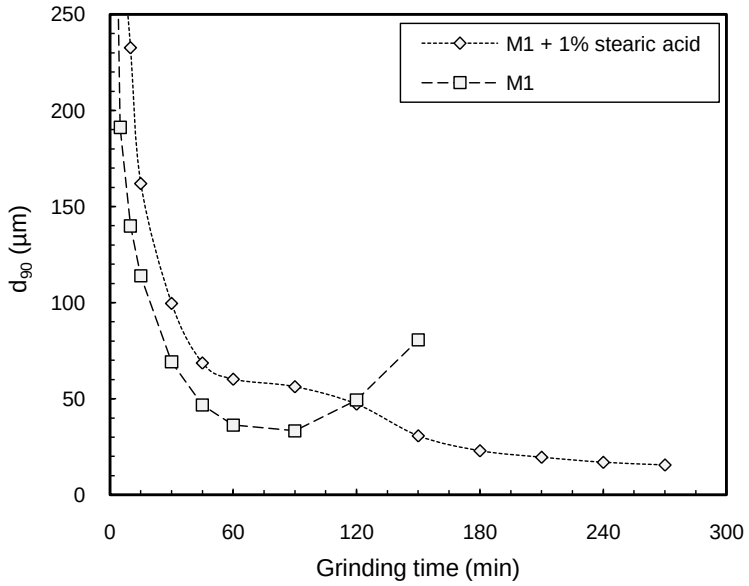


Figure 5.11 The evolution of d_{90} for M1 with and without the addition of 1 %w stearic acid.

of M1 + 1 %w SA exhibits a monotonic decreasing trend with grinding time which can be

associated to the absence of agglomeration. Stearic acid molecules stick to the new metal surfaces created during the fragmentation process and form a coating around the master alloy particles. The stearic acid coating impedes the metal-metal contacts and prevents the mechanisms of agglomeration/aggregation to appear <5.22-5.25>. The hydrophobic properties of stearic acid may also reduce the impact of capillarity forces caused by ambiant humidity on the aggregation phenomenon.

Tableau 5.3 Powder size characteristics (μm) of M1 and M1 + 1 % SA for different grinding times

Grinding time	M1			M1 + 1 % SA		
(min)	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{10}	d_{50}	d_{90}
90	4.0	13.2	33.3	8.6	28.6	60.2
150	-	-	-	4.0	13.5	30.7
270	-	-	-	1.7	6.4	15.6

Table 5.3 gives the particle size distribution characteristics for M1 and M1 + 1 %w SA for different grinding times. It can be seen that for 90 minutes of grinding, powder characteristics of M1 are lower than that of M1 + 1 %w SA. M1 + 1 %w SA needs to be ground for 150 minutes to reach the same level of fineness than M1 at 90 minutes. M1 + 1 %w SA ground for 270 minutes exhibits very fine powder characteristics and is the finest master alloy powder obtained in this study ($d_{90} \sim 16$ μm).

SEM observations of ground master alloy powders show the agglomerated (M1) and non-agglomerated (M1 + 1 %w SA) master alloy powders (figures 5.3 and 5.12). The size of M1 + 1 %w SA particles ground for 270 minutes is much finer than the particles of M1 ground for critical time 90 minutes.

5.5 Conclusions

In the present study, grinding of newly developed master alloys to produce fine particles was found possible. A nearly constant level of fineness ($d_{90} \sim 30$ μm) is obtained for the three master alloys. However, critical times (τ_c), after which agglomeration of fine particles takes place, was different for each master alloy. τ_c defined the optimal grinding time to produce the finest master alloy powder without the use of process control agent. Harder master alloys reach critical times faster (60 minutes for M3). The presence of a ductile phase in the microstructure is believed to impede the grinding kinetics and to increase τ_c for softer master alloys (90 minutes for M1).

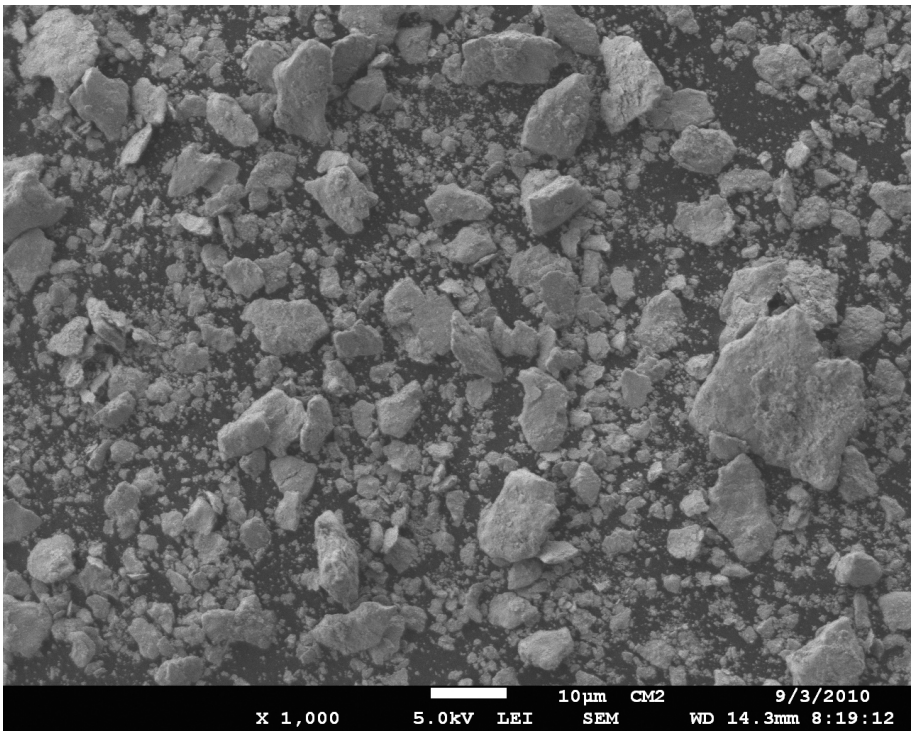


Figure 5.12 SEM micrograph of M1 + 1 %w stearic acid ground for 270 minutes.

For each master alloy, the exponent $n\nu$ was found to increase with time which denotes a non-first-order breakage kinetic. The physical explanation proposed to justify this evolution of $n\nu$ is, in part, the gradual work hardening of the austenite phase under the repeated impacts in the ball-mill. As a first approximation, the solution of the batch grinding equation proposed by Nakajima was modified to take into account the linear variation of the slope $n\nu$ with time t. The fit between experimental and modeled particle size distributions using the modified Nakajima's solution is particularly good.

The use of stearic acid as a process control agent during grinding prevented the apparition of agglomerates/aggregates for longer milling times and contributes to the production of finer master alloy particles ($d_{90} \sim 16$ µm).

5.6 Acknowledgments

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) is gratefully acknowledged. This reasearch project is part of the AUTO21 program, a Canadian Network of Centres of Excellence (project number C402-CPM led by professor Carl Blais from Université Laval). The authors wish to thank Robert Schulz and Sylvio Savoie

at Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ) for granting access to their laboratory ball-mills.

5.7 References

<5.1> B. James, Considerations in the development of ferrous P/M alloys for sinter-hardening applications, Industrial Heating 66 (1999) 63-68.

<5.2> ASTM A255-02 : Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel, 2002

<5.3> R. M. German, Powder metallurgy science, 2^{nd} edition, 1994.

<5.4> M. Johansson, Expanding opportunities with chromium, metal Powder Report 54 (1999) 22-24.

<5.5> H. Danninger, R. Pottschacher, S. Bradac, A. Salak, J. Seyrkammer, Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders, Powder Metallurgy 51 (2008) 327-339.

<5.6> A. Salak, 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 51 (2008) 327–339.

<5.7> R. Shivanath, P. Jones, D. T. D. Thieu, Hi-density sintered alloy, 1997.

<5.8> M. Youseffi, S. Mitchell, A. Wronski, A. Cias, Sintering, microstructure, and mechanical properties of PM manganese-molybdenum steels, Powder Metallurgy 43 (2000) 353–358.

<5.9> M. Sulowski, P. Dudek, The effect of cooling rate on the structure, porosity and mechanical properties of sinter-hardened Fe-3Mn-0,8C PM steels, Archives of Metallurgy and Materials 53 (2008) 827–837.

<5.10> E. Dudrova, M. Kabatova, R. Bidulsky, A. Wronski, Industrial processing, microstructures and mechanical properties of Fe-(2-4)Mn(-0.85 Mo)-(0.3-0.7)C sintered steels, Powder Metallurgy 47 (2004) 180–189.

<5.11> Z. Zhang, K. Frisk, A. Salwen, R. Sandstrom, Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si-C sintered steels, Powder Metallurgy 47 (2004) 239–246.

<5.12> P. Beiss, New Cr-Mn alloyed sintered steel for high performance applications, in : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials 2005, volume 7, MPIF, 2005, pp. 22–30.

<5.13> F. Castro, S. Sainz, V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner, Sinterability, Hardenabilility and Mechanical Properties of Mn-Containing PM Steels through the Use of a Specially Designed Fe-Mn-C Master Alloy, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials 1 (2006) 7-95–7–108.

<5.14> S. Banerjee, G. Schlieper, F. Thummler, G. Zapf, New Results in the Master Alloy Concept for High-Strength Sintered Steels, Modern Developments in Powder Metallurgy, 13 (1980) 143–157.

<5.15> S. Banerjee, V. Gemenetzis, F. Thummler, Liquid phase formation during sintering of low-alloy steels with carbide-base master alloy additions, Powder Metall Int 12 (1980) 126–129.

<5.16> Y. Nakajima, T. Tanaka, Solution of batch grinding equation, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 12 (1973) 23–25.

<5.17> K. Shinohara, B. Golman, T. Uchiyama, M. Otani, Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill, Powder Technology 103 (1999) 292–296.

<5.18> W. Choi, H. Chung, B. Yoon, S. Kim, Applications of grinding kinetics analysis to fine grinding characteristics of some inorganic materials using a composite grinding media by planetary ball mill, Powder Technology 115 (2001) 209–214.

<5.19> Z. Zhang, R. Sandstrom, K. Frisk, A. Salwen, Characterization of intermetallic Fe-Mn-Si powders produced by casting and mechanical ball milling, Powder Technology 137 (2003) 139–147.

<5.20> G. Matijasic, S. Kurajica, Grinding kinetics of amorphous powder obtained by sol-gel process, Powder Technology 197 (2010) 165–169.

<5.21> L. Opoczky, Fine grinding and agglomeration of silicates, Powder Technology 17 (1977) 1–7.

<5.22> Q. Zeng, Y. Xiao, S. Dong, X. Liu, B. Qiu, Z. Zhang, R. Wang, Influence of milling conditions on magnetic properties of Nd(Fe,Mo)12Nx compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 192 (1999) 321–324.

<5.23> W. J. Tseng, D.-M. Liu, C.-K. Hsu, Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics, Ceramics International 25 (1999) 191–195.

<5.24> L. Shaw, J. Villegas, H. Luo, M. Zawrah, D. Miracle, Effects of process control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys, Metallurgical and Materials Transactions A 34A (2003) 159–170.

<5.25> S. Kleiner, F. Bertocco, F. Khalid, O. Beffort, Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al-TiO2 system, Materials Chemistry and Physics 89 (2005) 362–366.

<5.26> K. Reid, A solution to the batch grinding equation, Chemical Engineering Science 20 (1965) 953–963.

<5.27> L. G. Austin, R. Klimpel, P. Luckie, Process engineering of size reduction : ball milling, Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum 360 Engineers, Inc., 1984.

<5.28> P. Das, Use of cumulative size distribution to back-calculate the breakage parameters in batch grinding, Computers & Chemical Engineering 25 (2001) 1235–1239.

<5.29> P. Kumar, B. Sahoo, S. De, D. Kar, S. Chakraborty, B. Meikap, Iron ore grindability improvement by microwave pre-treatment, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16 (2010) 805–812.

<5.30> S. Fadda, A. Cincotti, A. Concas, M. Pisu, G. Cao, Modelling breakage and reagglomeration during fine dry grinding in ball milling devices, Powder Technology 194 (2009) 207–216.

<5.31> D. Fuerstenau, A.-Z. Abouzeid, Effect of fine particles on the kinetics and energetics of grinding coarse particles, International Journal of Mineral Processing 31 (1991) 151 – 162.

<5.32> K. Yildirim, H. Cho, L. G. Austin, The modeling of dry grinding of quartz in tumbling media mills, Powder Technology 105 (1999) 210–221.

CHAPITRE 6

DEUXIÈME ARTICLE : Novel lean materials for sinter-hardening applications

Auteurs : Ian Bailon-Poujol et Gilles L'Espérance

Le deuxième article présenté dans ce chapitre est sous sa forme finale. Il sera soumis à la publication *Powder Metallurgy* durant le mois d'avril 2011.

N.B. : Les références utilisées tout au long du deuxième article sont indiquées sous la forme <6.x> afin de bien les distinguer des autres références du mémoire.

Abstract

In recent years, considerable efforts were made to produce lean and cost-effective PM materials whilst maintaining the level of performance for sinter-hardening applications. Novel lean materials, based on manganese and chromium, for sinter-hardening applications are introduced in this article. Compressibility and elastic green expansion (springback) are measured using a powder testing center (PTC) and compared to different reference materials. The sinter-hardening response is also characterised. The new materials exhibit different microstructures which can be controlled by the cooling rate and the material composition to obtain the desired mechanical properties. The novel lean materials are cost-effective, exhibit good compressibility and achieve excellent sinter-hardened apparent hardness.

Keywords

Lean materials, sinter-hardening, compressibility, springback, dual microstructure, manganese, chromium.

List of abbreviations and symbols

- β : Angle of repose (°)
- AES : Auger electron spectroscopy
- AH : Apparent hardness
- BD : Bulk density (g cm^{-3})
- DIGM : Diffusion induced grain boundary migration

- e_r : Green expansion in the radial direction
- PM : Powder metallurgy
- PTC : Powder testing center
- SEM : Scanning electron microscopy
- TD : Tapped density (g cm^{-3})

6.1 Introduction

In powder metallurgy (PM), sinter-hardening offers the possibility of producing high performance steel parts without the need for an additional hardening heat treatment, consisting of austenitising and quenching generally in oil. Sinter-hardening is therefore less expensive and more environmentally friendly than oil quench heat treatments. Sinter-hardened parts do not suffer from distortion problems and do not require cleaning <6.1>. Furthermore, sinter-hardening reduces health and safety hazards associated with high temperature oil baths. For these reasons, sinter-hardening is a very attractive process.

The response to sinter-hardening is influenced by various parameters. Two of the most important parameters, which have to be controlled in order to produce an appropriate sinter-hardened microstructure, are the chemical composition of the PM part and the effective cooling rate at the end of the sintering cycle.

Molybdenum, nickel and copper have been for a long time the three main hardening alloying elements used in PM. Their ease of processing and the good hardenability they impart to PM steel parts are remarkable. However, the high and often fluctuating price of these alloying elements reduces the cost effectiveness of the PM process <6.2>. In addition, pre-alloyed nickel has a significant hindrance on the compressibility of steel powders <6.3, 6.4>. Moreover, it has been shown that admixed elemental nickel in PM parts generally leads to nickel rich areas in the sintered microstructure due to the slow diffusion of nickel in austenite and a preferential atomic flow of iron from austenite to nickel rich areas <6.5>. Finally, the application of more restrictive recycling and health regulations increase the pressure to reduce the amount nickel used in metal parts in the future <6.6>.

Alloying elements commonly used in wrought steel metallurgy, such as manganese and chromium, have a large hardening effect on steel <6.7> and their price is approximately ten times lower than that of molybdenum <6.8>. Unfortunately, their use in PM has been limited for a long time due to their relatively high affinity for oxygen <6.9>. In addition, the manganese content in pre-alloyed powders is generally kept below 0.5 % due to the adverse effect of manganese on the compressibility <6.9>. In the last decade, there have been considerable

efforts to use chromium as a pre-alloyed element in commercial steel powders <6.10>. Although it reached a certain level of industrial acceptance, it is expected that the operational parameters needed to avoid the oxidation of chromium have to be more tightly controlled.

Many studies report the use of manganese as an alloying element in PM parts and different alloying methods have already been investigated, such as pre-alloying <6.11-6.13>, admixing of elemental manganese powders <6.13-6.17>, ferro-alloy powders <6.13, 6.14, 6.17-6.24> or master alloy powders <6.25-6.28>. The most commonly used alloying elements carriers are probably ferro-alloys, successfully used by some part producers <6.19, 6.20>. It has been shown that the surface of finely ground ferro-manganese particles is covered by a reducible manganese oxide, Mn_2O, which allows successful processing in standard purity sintering atmosphere <6.29>. In the 80's, complex carbide hardening ferro-alloys (MCM and MVM) were introduced in the market <6.18, 6.25> but excessive wear of the compacting tools held back the general acceptance of these ferro-alloys. More recently, various options such as inert gas atomisation <6.23-6.27>, kerosene atomisation <6.28-6.30> and casting, followed by grinding <6.27>, have been investigated to produce additives carrying oxygen-sensitive alloying elements.

When manganese is introduced by admixing, sufficient homogenisation during sintering is required to obtain adequate hardened microstructures. The redistribution of manganese atoms during sintering occurs through different mechanisms. First, for temperatures above 700 °C, the high vapour pressure of manganese allows the redistribution of atoms by evaporation and precipitation through the interconnected porosity of the part <6.29>. Grain boundary and volume diffusion then lead to the penetration of manganese from the surface to the core of the base steel particles. Diffusion induced grain boundary migration (DIGM) has also been suggested recently as an additional redistribution mechanism for manganese in PM parts <6.24, 6.31, 6.32>.

The high vapour pressure of manganese has both beneficial and detrimental effects during sintering. It has been suggested that gaseous manganese escaping from the part causes a self-cleaning effect of the sintering atmosphere in the vicinity of the sintered parts <6.29>. According to some recent experimental observations, PM parts containing manganese could be sintered in atmospheres of standard purity without any noticeable signs of oxidation <6.12>. On the other hand, manganese escaping from the part during sintering is no longer in solid solution in the austenite prior to cooling, hence not contributing to the hardening of the part <6.29>. Fortunately, the effective vapour pressure of manganese can be greatly diminished by combining manganese with other elements such as in ferro-alloys or master alloys <6.22>.

Despite numerous approaches suggested in the past, the introduction of relatively large amounts of manganese in PM parts has encountered various obstacles and has not yet reached a general commercial success. The present study introduces new lean PM materials developed and produced using a proprietary production technique. The chemical composition of the new sintered materials are within the following range : 0.5-0.6 %C, 0.3-1.0 %Mn, 0.3-1.6 %Cr, 0-0.9 %Mo and 1 %Cu. These new materials exhibit a good combination of cost-effectiveness, compressibility and sinter-hardened properties.

6.2 Experimental procedures

The new materials were produced using a proprietary production technique. Composition profiles at the surface of the powder particles were determined by Auger electron spectroscopy (AES) with a JEOL JAMP-30 scanning Auger microscope operated at 10 keV and equipped with an in-situ argon sputtering system. The approximate sputtering depth of the investigated material was evaluated using a SiO_2 standard. Four test materials were prepared with a Turbula T2C laboratory mixer for 30 minutes. All the mixes contained additions of 1 % of elemental copper powder and 0.7 % of a common polymeric lubricant (Kenolub). The chemical composition of the test materials investigated in this study are presented in table 6.1. For comparison purposes, three reference grades based on the MPIF designations <6.33> were also prepared in the same conditions : FC-0106 (0.5-0.6%C, 1%Cu), FLC-4406 (0.5-0.6%C, 0.75-0.95%Mo, 0.05-0.3%Mn, 1%Cu), and FLC-4806 (0.5-0.6%C, 1.2-1.6%Ni, 1.1-1.4%Mo, 0.3.-0.5%Mn, 1%Cu). The mixes made with the reference grades also contain 1 % of elemental copper powder, 0.6% of graphite powder and 0.7 % of polymeric lubricant.

Tableau 6.1 Chemical compositions of the new materials investigated.

Material	%C	%Mn	%Cr	%Mo	%Cu	%Fe
Material A	0.5-0.6	0.59	0.48	0.11	1.00	bal.
Material B	0.5-0.6	0.73	0.60	0.14	1.00	bal.
Material C	0.5-0.6	0.40	0.28	0.86	1.00	bal.
Material D	0.5-0.6	0.35	1.58	0.26	1.00	bal.

A PTC-03DT Powder Testing Center (PTC), from KZK Powder Tech Corp, was used to evaluate the behaviour of the mixes during compaction. The PTC is a fully instrumented uni-axial compacting apparatus (single-action pressing). The cylindrical carbide die has a diameter of 9.525 mm. A mass of powder of approximately 2.95 g was used for each sample. Bulk (BD) and tapped (TD) densities as well as the angle of repose (β) were experimentally determined for each material prior to testing in the PTC. During compaction from 0 to 830

MPa (0 to 60 tsi), the continuous in-die density of the sample was recorded. After reaching the maximal pressure (i.e. 830 MPa), the sample was ejected and the out-of-die density was measured. The green expansion in the radial direction of the ejected samples (e_r) was also calculated for each material. e_r is the ratio between the radial dimension of the ejected compact and the die diameter. e_r can be used to evaluate the springback of the test materials in comparison with that of the reference grades. The compressibility curve was obtained by applying a calibration factor to the continuous in-die density measurement. The calibration factor was determined by pressing transverse rupture test specimens at fixed pressures (500, 600 and 700 MPa) for selected materials and comparing these densities with the corresponding in-die densities measured by the PTC. The values obtained by the PTC allow to compare the compressibility and the springback behaviour of the new materials with those of well known and documented reference materials (FC-0106 and FLC-4806).

Izod impact test specimens were uni-axially pressed at about 7.0 g cm^{-3} and sintered at 1200 °C in a $90N_2/10H_2$ atmosphere in a continuous mesh-belt furnace (from Abbott Furnace Co.). The length of the high temperature zone is approximately 2.3 m and the mesh-belt width is 15 cm. The belt speed was set to 8.1 cm min^{-1} insuring that the parts remained at the sintering temperature for about 30 minutes. Following the high temperature zone, a convective cooling system (VariCool^{TM}) was activated to accelerate the cooling of the samples and to generate sinter-hardening conditions. The frequency of the convective cooling system was set to 30 Hz, half of the maximal capabilities of the apparatus (60 Hz).

A tempering heat treatment was applied to some sinter-hardened materials. The tempering heat heatment was conducted at 180 °C (355 °F) for 60 minutes in a laboratory tubular furnace under argon.

In addition, some samples were quenched in water to determine the maximal hardness achievable for the different materials investigated. Thus, previously sintered specimens were austenitised under argon in a laboratory tubular furnace at 850 °C for 30 minutes and then quenched into water.

The apparent hardness in the sinter-hardened and water quenched condition was measured in the core of the specimens. The apparent hardness measurements were made with a Mitutoyo ATK600 hardness tester using Rockwell B and C scales. Microstructural observations were obtained at the same location using a Nikon Optishot-100 optical microscope.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Surface characterisation

The proprietary technique used to produce the new materials limits the oxidation of manganese and chromium during all processing steps. Figure 6.1 shows the AES composition profile from the surface of the powder particles prior to mixing with lubricant and copper. The presence of a very thin oxygen-enriched region (15 to 20 nm) at the surface of the particles is the result of some oxygen pickup at fresh surfaces. Nevertheless, the formation of bonding necks between the particles of the compact during the sintering experiments (under a reducing atmosphere) is not inhibited by the presence of this very thin and reducible oxygen-enriched region.

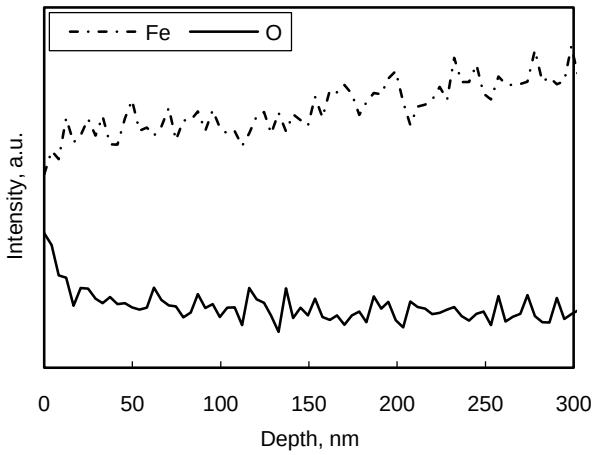


Figure 6.1 Oxygen and iron composition profiles at the surface of a powder particle determined by AES.

6.3.2 Compaction behaviour

The compaction behaviour of the new materials was determined using a PTC and compared to two reference materials, FC-0106 and FLC-4806. The former is a highly compressible material and the latter is a typical pre-alloyed sinter-hardenable PM steel. The bulk (BD) and tapped (TD) densities as well as the angle of repose (β) of the different materials are presented in table 6.2. The values of BD and TD for the test materials investigated in this study are similar to those of the two reference grades and fall in the usual range for the press-and-sinter PM process. The values of β for the new materials appear to be similar or slightly lower than that of the reference grades. A low value of β generally implies good flow

characteristics of the powder mixture. Hence, the new materials have flow properties equal or better than that of the reference materials.

Tableau 6.2 Bulk (BD) and tapped (TD) densities and angle of repose (β) of the new and the reference materials.

Material	BD, g cm^{-3}	TD, g cm^{-3}	β, °
FC-0106	3.3	3.9	57
FLC-4406	3.4	4.0	49
FLC-4806	3.4	4.0	56
Material A	3.5	4.2	50
Material B	3.6	4.3	56
Material C	3.5	4.1	51
Material D	3.4	4.0	50

The compressibility curves of the new materials are presented in figure 6.2 and compared to the two reference materials. Materials A and C have a better compressibility than the FLC-4806 reference sinter-hardenable grade. The compressibility curves of these two new materials are located between the highly compressible FC-0106 material and the alloyed FLC-4806 material. Materials A and C can be easily compacted to densities close to 6.8 g cm^{-3} with moderate compacting pressures of approximately 480 MPa (∼35 tsi). For that same pressure, the green density of the FLC-4806 specimen is 6.65 g cm^{-3}. The compressibility of material B is lower than that of materials A and C, but remains better than the FLC-4806 reference for compacting pressures under 550 MPa (40 tsi). Finally, the compressibility curves of material D and FLC-4806 are very similar.

The e_r values at 830 MPa for the two reference materials FC-0106 and FLC-4806 are near 1.018. Similar values are observed for materials B and D, e_r being in the range of 1.018-1.021 which indicates an elastic springback comparable or slightly higher than for reference materials. The radial expansion values presented here correspond to a springback of approximately 1.8 % which is very high. It should be noted that these springback values are due to the uncommonly high compacting pressure used (i.e. 830 MPa, the maximum compaction pressure attained with the PTC). Considering that the radial expansion at 830 MPa is quite similar for the test and the reference materials, it can be assumed that springback values of the test materials for more typical compaction pressures (e.g. 480 MPa) would be in the usual range (∼0.75 %) <6.34>.

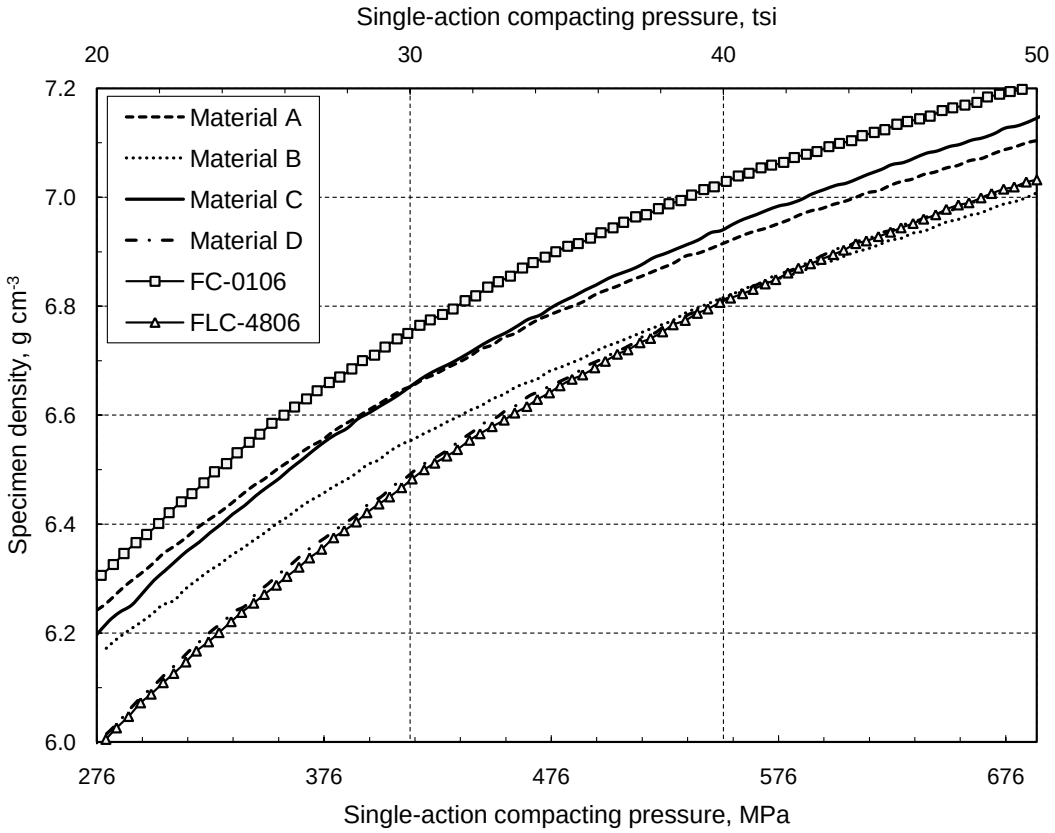


Figure 6.2 Compressibility curves of test and reference materials obtained with a PTC.

6.3.3 Sinter-hardening response

Following the sintering trials, the apparent hardness at the core of the specimens was measured (table 6.3). Also presented in table 6.3 is the cost of the alloying elements constituting the materials investigated. This cost was calculated using the price of the alloying elements <6.8> and the chemical composition of the materials (table 6.1). Based on the market prices at the beginning of 2011, molybdenum (38.00 US$/kg), nickel (28.00 US$/kg) and copper (10.00 US$/kg) are the highest priced alloying elements. On the other hand, manganese (3.15 US$/kg) and chromium (2.70 US$/kg) belong to the more cost-effective alloying elements category.

The two reference sinter-hardened materials (FLC-4406 and FLC-4806) exhibit a good response to sinter-hardening under accelerated cooling (30 Hz). The apparent hardness is in the range of 36-39 HRC which complies with the MPIF standards <6.33> for these specific grades of materials. The sinter-hardened apparent hardness of the new materials encompasses a wide range of values (26-45 HRC) which is the consequence of the production process of

Tableau 6.3 Sintered carbon content and apparent hardness at the core of the specimens for the sinter-hardened (SH) and water quenched (WQ) samples. The price of the alloying elements per 10 kg of materials ($/10kg) is also presented.

Fan speed	30 Hz		-	-
Material	$\%C_{sint}$	SH, HRC	WQ, HRC	$/10kg
FLC-4406	0.52	36	41	4.30
FLC-4806	0.50	39	38	9.60
Material A	0.53	26	47	1.74
Material B	0.53	32	48	1.93
Material C	0.61	42	45	4.48
Material D	0.66	45	47	2.54

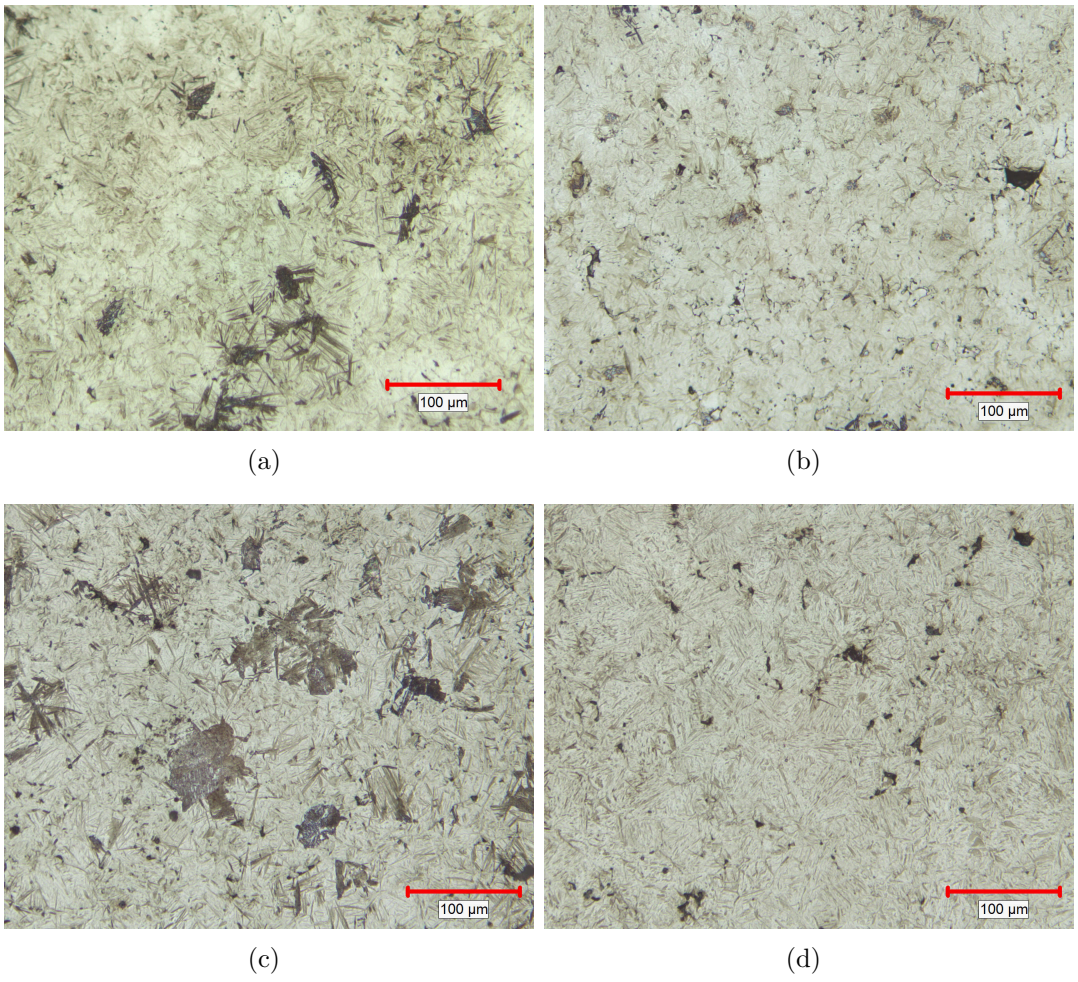
the materials (patent pending). The new materials can be divided into two different groups : materials A and B on one side and materials C and D on the other side.

The apparent hardness of materials C and D in the sinter-hardened condition (42-45 HRC) is significantly larger than that of the sinter-hardened reference materials FLC-4406 and FLC-4806 (36-39 HRC). It can also be appreciated that the sinter-hardening response of the new material is excellent as the sinter-hardened hardness values (42-45 HRC) are close to the hardness of the water-quenched specimens (45-47 HRC). In addition, the cost of these two novel materials is lower than that of the reference pre-alloyed materials, particularly in the case of material D (2.54 $/10kg). Also, as stated before, material C is more compressible than FLC-4806 (figure 6.2). Thus, when considering the combination of compressibility, sinter-hardening response and cost, materials C and D are excellent candidates for new cost-effective sinter-hardened PM steel grades.

The sinter-hardened microstructure of materials C and D are presented in figures 6.3(a) and 6.3(b). They are mainly constituted of martensite with a small amount of bainite at the core of the specimens. The nearly fully-hardened microstructures observed are consistent with the high apparent hardness of these samples. The microstructure of the FLC-4406 and FLC-4806 materials sinter-hardened in the same conditions are shown in figures 6.3(c) and 6.3(d). Again, the microstructure is mainly constituted of martensite, with some bainite in the case of FLC-4406.

A tempering heat treatment was applied to the sinter-hardened materials C and D yielding tempered apparent hardness values of 40 HRC and 43 HRC respectively. The tempering heat treatment generates tempered martensite, increasing the toughness of the new materials whilst maintaining high hardness values. In the case of the FLC-4406 and FLC-4806 reference

materials, the tempered apparent hardness values are 33 HRC and 36 HRC respectively which are considerably lower than that of the new materials C and D.



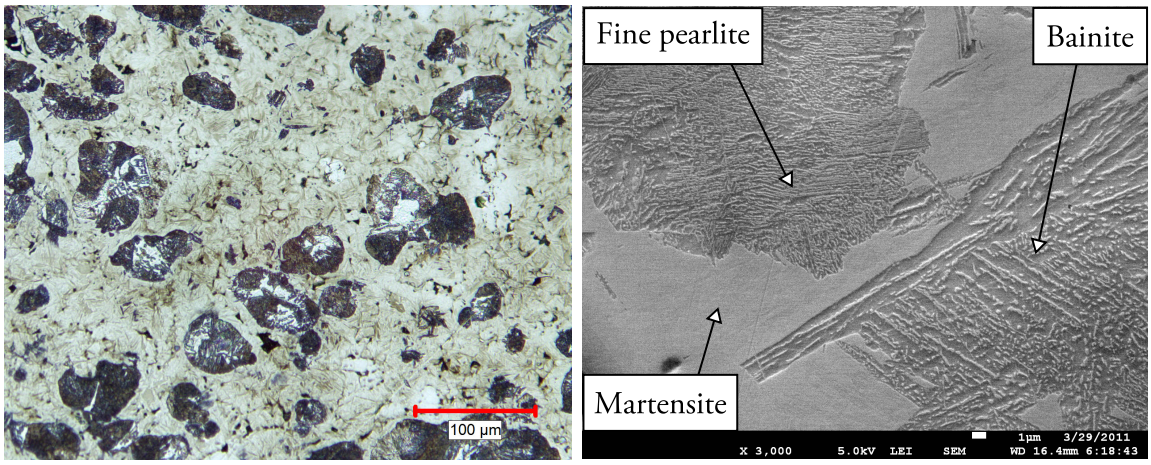
(a) (b)

(c) (d)

Figure 6.3 Sinter-hardened microstructures of (a) material C, (b) material D, (c) FLC-4406 reference material and (d) FLC-4806 reference material (200x, etched with nital-picral).

The second category of new materials investigated in the present study includes materials A and B. Figure 6.4 shows the general aspect of the microstructure of material A in the sinter-hardened condition and a closer view of the bainite/fine pearlite areas. The duplex microstructure observed is typical of materials A and B. These materials are low cost lean alloys containing mainly manganese and chromium as the primary alloying elements. The sintered microstructure of these materials also contains a large amount of martensite. Martensite, the hardest and strongest microsconstituent, can be found mainly in the vicinity of the inter-particle necks where a maximal strength is required. The remaining of the microstructure comprises an intricate mixture of bainite and fine pearlite and small amounts of ferrite can

also be observed in the microstructures of the new materials. These areas contribute to the toughness of the material.



(a) (b)

Figure 6.4 (a) General aspect of the microstructure of material A in the sinter-hardened condition (etched with nital-picral, 200x) and (b) SEM observation of bainite and fine pearlite areas in the microstructure of sinter-hardened material A.

Additionally, the relative amount of martensite and bainite in materials A and B, can be controlled by controlling the cooling rate of the parts to tailor the desired mechanical properties. In summary, the new materials A and B exhibit excellent compressibility and allow the production of cost-effective PM parts with a controllable range of properties at very low cost. The combination of high strength and good toughness is expected for this type of new material.

Finally, it is interesting to present the apparent hardness of the various materials after sinter-hardening under accelerated cooling as a function of the amount of alloying elements of the different materials (figure 6.5). In this figure, the lean alloys are located on the left side of the figure and materials with a good response to sinter-hardening are in the upper part of the figure. Materials C and D, containing significantly less alloying elements than material FLC-4806, still exhibit a superior sinter-hardening response. Materials A and B also contains a relatively small amount of alloying elements. They are lower in cost than materials C and D but their hardness after accelerated cooling at 30 Hz is in the range of 26 to 32 HRC. Knowing that the maximal hardness potential of these material is remarkably high (47-48 HRC), it would be of interest to carry out experiments using higher cooling rates (i.e. frequency of the forced convective cooling system larger than 30 Hz).

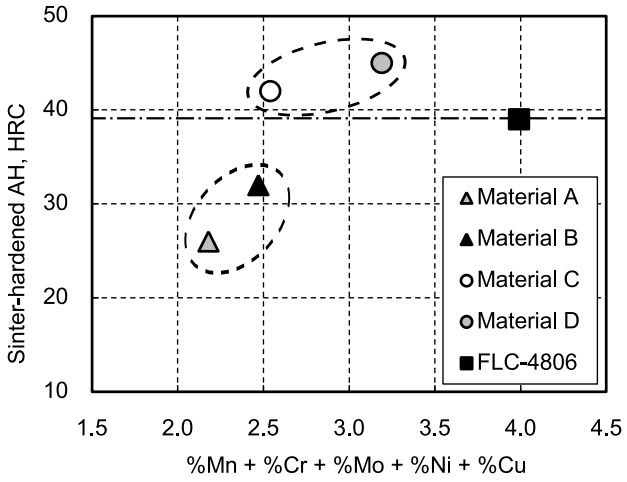


Figure 6.5 Relationship between the apparent hardness after sinter-hardening under accelerated cooling (30 Hz) and the amount of alloying elements of the different materials.

6.4 Conclusions

New lean sinter-hardenable materials were introduced and compared to commercially available sinter-hardenable reference grades (FLC-4406 and FLC-4806). Based on the experimental results presented in this paper, the following conclusions can be drawn :

- The bulk and tapped densities of the new materials are similar to those of the reference grades and are within the usual range of values for the press-and-sinter PM process.
- The range of angles of repose obtained for the new materials suggest good flow characteristics of the powder mixtures.
- The compaction behaviour of the new materials compares favourably with a commercially available pre-alloyed sinter-hardening reference grade (FLC-4806). More specifically, the new materials can be pressed to a green density of 6.80 g cm^{-3} at compacting pressures close to 480 MPa (∼35 tsi). Elastic springback values were found similar or slightly higher than those of the reference materials.
- Sinter-hardening experiments in a mesh-belt furnace equipped with a rapid cooling convective system showed that the new materials C and D exhibit a better sinter-hardening response than the FLC-4406 and FLC-4806 reference materials. Nearly fully-hardened microstructures and high apparent hardness (42-45 HRC) were obtained for these new materials. High apparent hardness values are also achieved (40-42 HRC) after tempering.
- The microstructure of materials A and B was mainly constituted of martensite with some areas containing an intricate mixture of bainite and fine pearlite. The possibility to

obtain a range of duplex microstructures containing different amounts of martensite and of bainite/fine pearlite offers a good combination of hardness, strength and toughness.
- The price of the alloying elements making up the new materials is 2 to 4 times lower than that of typical sinter-hardening grades such as FLC-4806.
- Of all the lean materials investigated, material C offers an excellent combination of cost-effectiveness, compressibility and sinter-hardening characteristics. Material D exhibits the highest sinter-hardened apparent hardness and has a compressibility similar to that of FLC-4806 but is significantly more cost-effective.

6.5 Acknowledgements

This work has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the AUTO21 Network of Centres of Excellence. The authors would like to thank Robert Schulz and Sylvio Savoie at the Institut de Recherche d'Hydro-Québec and professor Carl Blais for use of laboratory equipment.

6.6 References

<6.1> W. B. James : Ind. Heat., 1999, 66, (9), 63-68.

<6.2> J. Capus : Met. Powder Rep., 2009, 64, (9), 12-14.

<6.3> Y. Trudel, M. Gagne and F. Racicot : 'Proceedings of the 1991 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials', 1991, 5, 45-48.

<6.4> R. M. German : 'Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing', 2005, Metal Powder Industries Federation.

<6.5> S. Sainz, W. García, A. Karuppannagounder and F. Castro : Powder Metallurgy Progress, 2007, 7, (3), 121-127.

<6.6> Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council (REACH).

<6.7> ASTM Standard A255-07, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, 01-05.

<6.8> InfoMine website, http ://www.infomine.com/commodities/ (accessed in February 2011).

<6.9> 'ASM Metal Handbook : Powder Metal Technologies and Applications', Vol. 7, 1998, ASM International.

<6.10> M. Johansson : Met. Powder Rep., 1999, 54, (3), 22-24.

<6.11> A. Šalak, M. Selecká and L'. Parilák : J. Mater. Process. Technol., 2003, 143-144, 18-22.

<6.12> H. Danninger and C. Gierl : Science of Sintering, 2008, 40, 33-46.

<6.13> E. Hryha, E. Dudrová and L. Nyborg : Metall. Mater. Trans. A, 2010, 41, (11), 2880-2897.

<6.14> E. Dudrová, M. Kabátová, L'. Parilák and E. Košč : Metalurgija (Yugoslavia), 2001, 40, (4), 187-194.

<6.15> M. Campos, D. Sanchez and J.M. Torralba : J. Mater. Process. Technol., 2003, 143-144, 464-469.

<6.16> H. Danninger, R. Pöttschacher, S. Bradac, A. Šalak and J. Seyrkammer : Powder Metall., 2005, 48, (1), 23-32.

<6.17> A. Šalak and M. Selecká : Powder Metall., 2008, 51, (4), 327-339.

<6.18> United Kingdom Patent, GB 1'504'547, 1978.

<6.19> R. Shivanath, P. K. Jones and R. Lawcock : 'Proceedings of the 1996 World P/M Congress, June 16-21, Washington, DC', 1996, 4, (13), 427-437.

<6.20> United States Patent, 6'143'240, 2000.

<6.21> E. Dudrová , M. Kabátová , R. Bidulský and A. S. Wronski : Powder Metall., 2004, 47, (2), 181-190.

<6.22> S. Sainz, V. Martinez, M. Dougan, F. Baumgaertner and F. Castro : 'Proceedings of the 2006 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, June 18-21, San Diego, CA, USA', 2006, 7, 95-108.

<6.23> F. Castro, M. Sarasola, S. Sainz and T. Gómez-Acebo : Mater. Sci. Forum (Progress in Powder Metallurgy), 2007, 534-536, 705-708.

<6.24> F. Castro and W. García. : 'Proceedings of the 2009 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, June 28-July 1, Las Vegas, NV, USA', 2009, 5, 65-78.

<6.25> S. Banerjee, G. Schlieper, F. Thummler and G. Zapf : Modern Developments in Powder Metallurgy, 1980, 13, 143-157.

<6.26> United States Patent, 4'913'739, 1990.

<6.27> Z. Zhang, K. Frisk, A. Salwén and R. Sandström : Powder Metall., 2004, 47, (3), 239-246.

<6.28> P. Beiss : 'Proceedings of the 2005 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, June 19-23, Montréal, Québec, Canada', 2005, 7, 22-30.

<6.29> A. Šalak, M. Selecká and R. Bureš : Powder Metallurgy Progress, 2001, 1, (1), 41-58.

<6.30> Met. Powder Rep., 2004, 59, (10), 26-27.

<6.31> F. Castro and S. Sainz : 'Proceedings of the 2010 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, June 27-30, Fort Lauderdale, FL, USA', 2010, 5, 20-34.

<6.32> E. Dudrová, M. Kabátová, S. C. Mitchell, R. Bidulský and A. S. Wronski : Powder Metall., 2010, 53, (3), 244-250.

<6.33> 'MPIF Standard 35 : Materials Standards for PM Structural Parts', 2007, Metal Powder Industries Federation.

<6.34> R. Asthana, A. Kumar and N. B. Dahotre, 'Materials processing and manufacturing science', 2006, Butterworth-Heinemann

CHAPITRE 7

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

En plus des résultats expérimentaux présentés dans les deux précédents chapitres, des expériences additionnelles ont été réalisées au cours de cette maîtrise. Ce chapitre présente certains résultats complémentaires pertinents permettant de bonifier la compréhension d'aspects particuliers du procédé étudié.

7.1 Caractérisation des alliages mères atomisés

Les conditions de refroidissement extrêmes lors de l'atomisation à l'eau ainsi que la singularité des compositions chimiques des alliages mères developpés engendrent la formation de microstructures particulières dans les particules atomisées d'alliage mère. La tableau 7.1 rappelle les compositions chimiques des poudres d'alliage mère suite à l'atomisation.

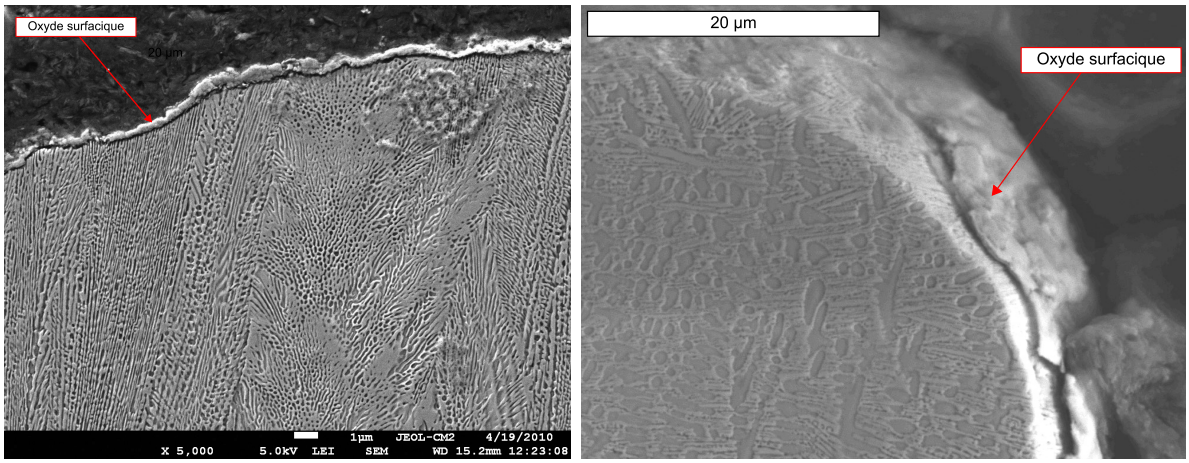
Tableau 7.1 Compositions chimiques des alliages mères atomisés.

Alliage mère	%C	%O	%Mn	%Cr	%Mo	%Si	%Fe
MB1	4.5	0.21	5.39	5.40	1.27	1.98	bal.
M1	3.9	0.76	4.60	5.00	-	0.19	bal.
M2	4.0	0.94	9.30	9.60	-	0.22	bal.
M3	4.2	1.05	14.70	14.70	-	0.32	bal.
M3LC	2.5	1.19	13.10	14.70	-	0.27	bal.

7.1.1 Couche surfacique oxydée

Lors de l'atomisation des poudres d'alliage mère, le métal liquide entre en contact avec l'eau projetée sous pression. Les jets d'eau servent à pulvériser le filet de métal afin d'obtenir des goutellettes de métal liquide qui, en refroidissant, formeront les particules de poudre. De plus, l'eau engendre un refroidissement rapide et inévitablement génère un certain niveau d'oxydation à la surface des particules. Les photos MEB (figure 7.1) montrent bien la présence de cette couche oxydée dans le cas de l'alliage mère M1. L'oxyde surfacique couvrant les particules semble avoir une épaisseur variable, entre 100 nm et 1 µm.

Des analyses EDS permettent de mettre en évidence qualitativement les éléments qui forment cette couche oxydée (figure 7.2). On voit bien qu'elle contient une concentration élevée en silicium et en manganèse, ainsi qu'un peu de chrome. Ces trois éléments, en ordre, sont



(a) (b)

Figure 7.1 Particules d'alliage mère atomisées (M1) observées au MEB. La couche d'oxydes surfacique montre une épaisseur variable (entre 100 nm et 1 µm).

les éléments les plus sensibles à l'oxydation que l'on retrouve dans l'alliage mère. Ils sont préférentiellement oxydés lorsque la goutellette de métal liquide entre en contact avec l'eau d'atomisation.

L'obtention de profils de composition surfaciques par spectrométrie des électrons Auger (SEA) permet de caractériser la surface d'une particule d'alliage mère M1 (figures 7.3 et 7.4, aux pages 95 et 96). Les conditions d'analyses sont données à la section 4.7 (Aspects méthodologiques). On remarque la présence massive d'oxygène à la surface des particules sur une distance d'environ 300 nm indiquant la présence d'une zone oxydée principalement composée d'éléments d'alliage sensibles à l'oxydation (chrome et manganèse). En contrepartie, la surface est pauvre en carbone et en fer. Après une certaine profondeur, les profils de concentration se stabilisent indiquant la fin de la zone surfacique oxydée dont l'épaisseur peut être approximée à ∼300 nm ce qui concorde avec l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche oxydée observée précédemment au MEB.

Il est contre-indiqué d'utiliser des particules d'alliage mère telles qu'atomisées dans des mélanges de poudres autotrempants. En effet, l'efficacité de la diffusion atomique des éléments d'alliage est réduite dans cette situation, la couche d'oxyde agissant à titre de barrière de diffusion. De plus, si les oxydes surfaciques ne sont pas entièrement réduits lors du frittage, l'établissement des ponts métallurgiques entre les particules d'alliage mère et les particules de poudre d'acier est compromis. Ce faisant, la diffusion atomique des éléments d'alliage d'une particule à l'autre est grandement réduite et l'homogénéisation des éléments d'alliage dans la

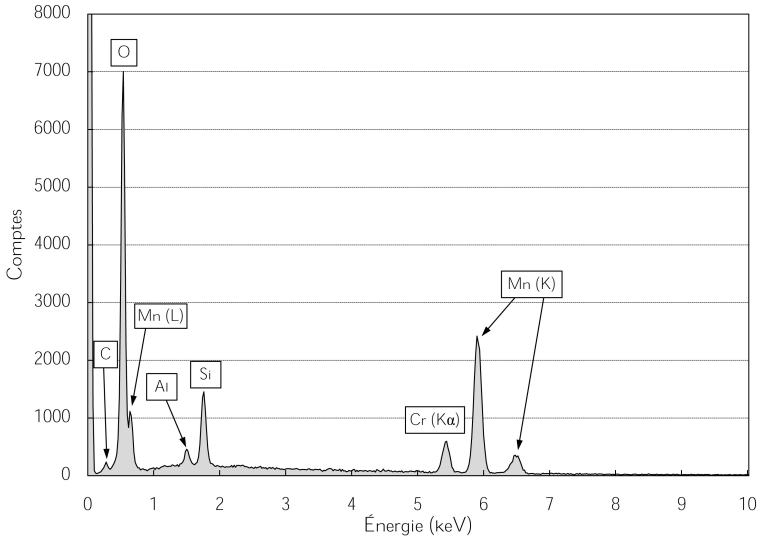


Figure 7.2 Spectre EDS de la couche oxydée à la surface d'une particule de M1.

pièce de MP ne sera pas efficace. Il est donc impératif d'éliminer les oxydes surfaciques avant d'utiliser les alliages mères dans les mélanges autotrempants.

7.1.2 Élimination de la couche oxydée par broyage

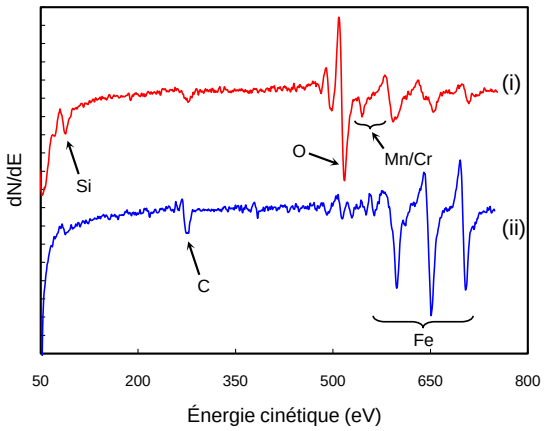
Plusieurs traitements permettent potentiellement d'éliminer la couche d'oxydes que l'on retrouve à la surface des particules d'alliage mère atomisées. En industrie, les poudres d'acier atomisées à l'eau sont généralement recuites environ une heure aux alentours de 1000 °C, éventuellement sous atmosphère réductrice, afin d'éliminer la couche d'oxyde par réaction thermochimique entre l'oxygène et le carbone contenu dans la poudre (ou en fonction du potentiel réducteur de l'atmosphère). Ce type de traitement pourrait être appliqué à nos poudres d'alliage mère. Cependant, le maintien de la poudre à haute température aurait une influence non-négligeable sur la morphologie de la microstructure ce qui pourrait affecter la cinétique de broyage. Ce traitement n'a pas été exploré durant ce projet de maîtrise.

Le décapage mécanique ou chimique pourrait aussi être une option afin d'éliminer la couche d'oxyde surfacique. Des essais de décapage mécanique non concluants ont été réalisés. Une certaine fraction d'oxyde semble se décoller de la surface des particules mais la valeur ajoutée de cette étape n'est pas suffisante pour envisager d'approfondir cette option. Quant à elle, l'option des traitements de décapage chimique n'a pas été explorée.

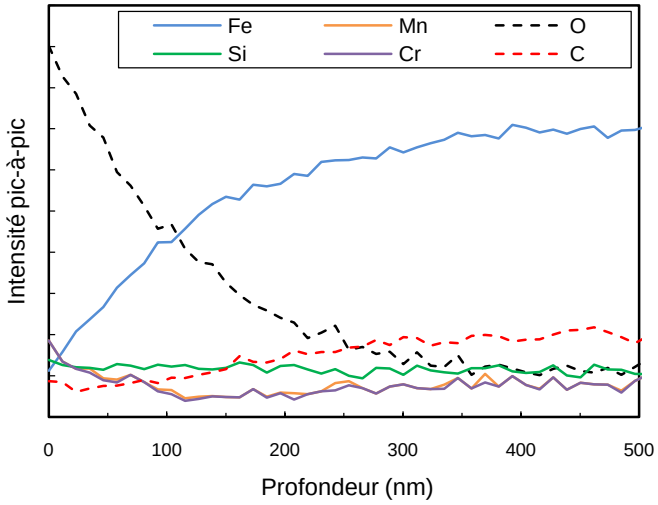
Durant ce projet de maîtrise, l'élimination de la couche d'oxyde à la surface des particules d'alliage mère atomisée a été réalisée lors de l'étape du broyage. En plus d'être oxydées en



(a)



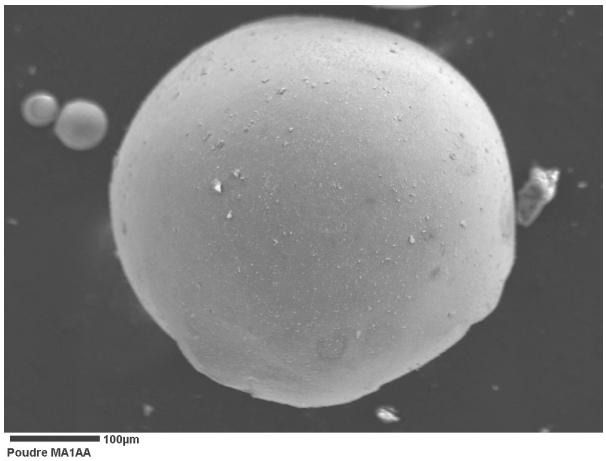
(b)



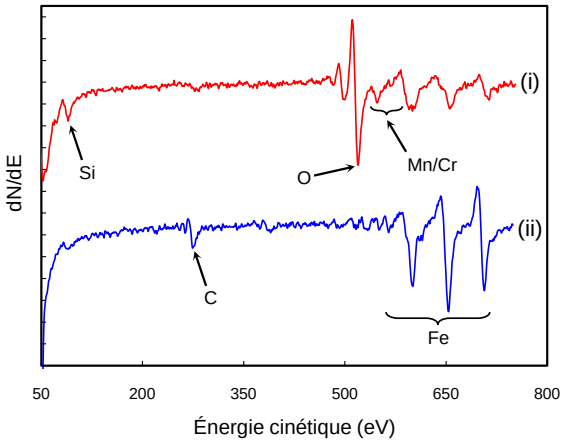
(c)

Figure 7.3 Résultats de l'analyse par SEA d'une première particule d'alliage mère M1 telle qu'atomisée (particule 1). (a) est une micrographie électronique de la première particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu.

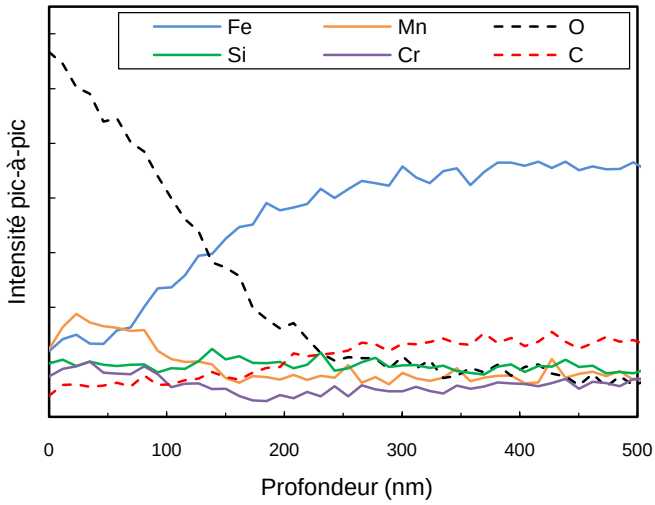
surface, les particules de poudres atomisées présentent une distribution granulométrique trop grossière pour être utilisée directement dans les mélanges de poudres autotrempantes. Une étape de broyage est impérative afin d'obtenir une granulométrie fine, en adéquation avec le concept du procédé ici étudié. Ainsi, les impacts violents lors du broyage à haute énergie, nécessaires afin de réduire la taille des particules d'alliage mère, peuvent aussi être utilisés à profit pour fragmenter et «décoller» les oxydes surfaciques. De plus, la fragmentation des particules lors du broyage donne naissance à des surfaces fraîches et non-oxydées. Des profils



(a)



(b)

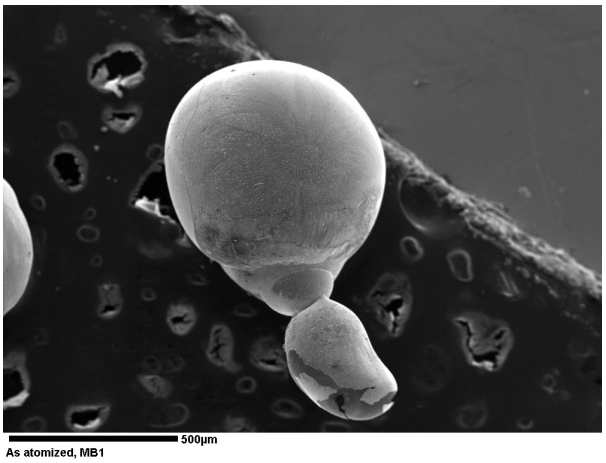


(c)

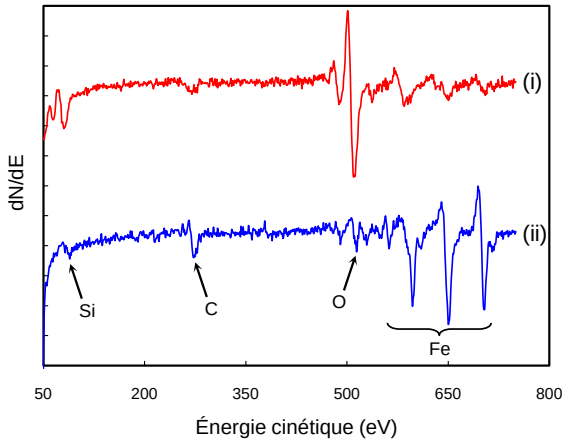
Figure 7.4 Résultats de l'analyse par SEA d'une deuxième particule d'alliage mère M1 telle qu'atomisée (particule 2). (a) est une micrographie électronique de la deuxième particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu.

de concentration par SEA avant et après broyage permettent de mettre en évidence l'effet du traitement de broyage sur l'état de surface des particules de l'alliage mère MB1 (figures 7.5 et 7.6, pages 97 et 98). Ces analyses par SEA ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment.

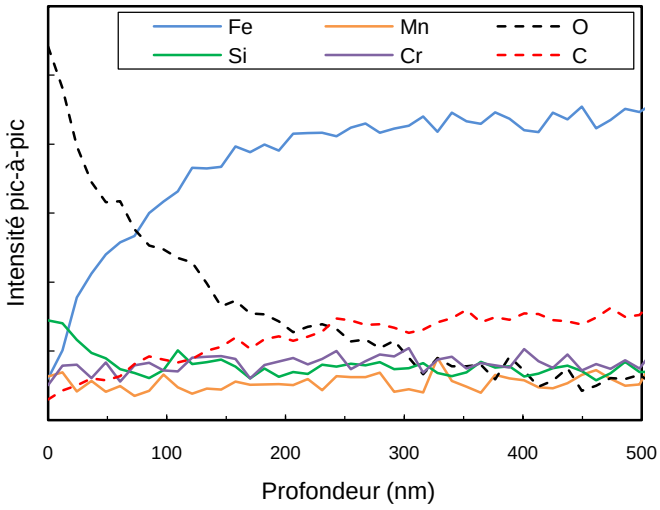
On remarque clairement la présence d'oxygène en surface, sur une profondeur d'environ 300 nm, dans le cas d'une particule d'alliage mère MB1 telle qu'atomisée (figure 7.5). Le profil



(a)



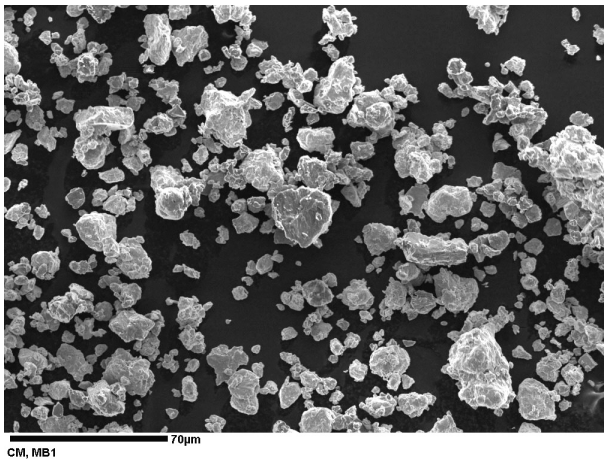
(b)



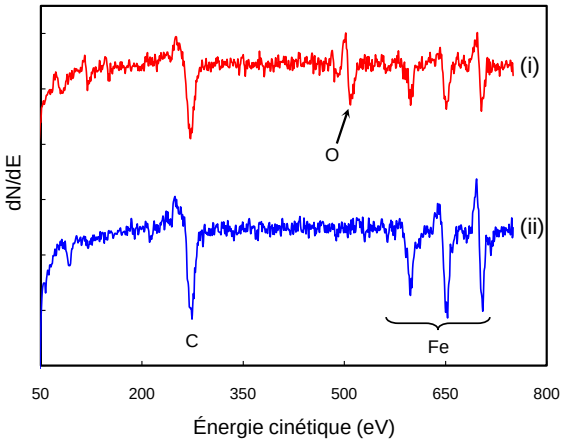
(c)

Figure 7.5 Résultats de l'analyse par SEA d'une particule d'alliage mère MB1 avant broyage (telle qu'atomisée). (a) est une micrographie électronique de la particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu.

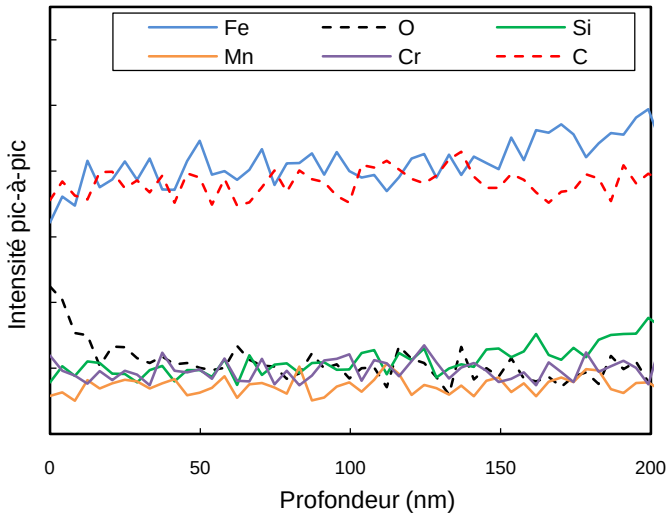
associé au silicium semble aussi indiquer une plus forte concentration de cet élément en surface, sur environ 100 nm. À compter de 300 nm, les signaux d'électrons Auger associés à tous les éléments semblent se stabiliser suggérant l'atteinte de l'intérieur de la particule métallique. L'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche oxydée est évaluée à une centaine de nm. Bien que les alliages mères MB1 et M1 n'ont pas précisement la même composition chimique, cette observation est en accord avec l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche



(a)



(b)



(c)

Figure 7.6 Résultats de l'analyse par SEA d'une particule d'alliage mère atomisée MB1 après 60 minutes de broyage (particule au centre de la photo). (a) est une micrographie électronique de la particule analysée, (b) présente les spectres Auger au début (i) et à la fin (ii) du profil de concentration et (c) est le profil de concentration obtenu.

d'oxyde surfacique dans le cas d'une particule d'alliage mère M1 observée en coupe par MEB (figure 7.1(a)) dont la surface a été caractérisée par SEA (figures 7.3 et 7.4).

Dans le cas d'une particule d'alliage mère broyée (figure 7.6), les profils de concentration de pratiquement tous les éléments en présence sont relativement stables sur toute la gamme de profondeur analysée. Le profil associé à l'oxygène semble indiquer une légère augmentation de la concentration d'oxygène en surface de la particule broyée, sur environ 15 nm. Comme

mentionné précédemment, la grande majorité des surfaces des particules broyées sont des surfaces fraîches. Une certaine quantité d'oxygène peut être adsorbée lors de la création de ces nouvelles surfaces expliquant l'augmentation de la concentration d'oxygène en surface des particules broyées.

7.1.3 Microstructures

Alliage mère MB1

L'alliage mère MB1 a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). La composition chimique de cet alliage mère est indiqué au tableau 7.1 (page 92). La figure 7.7 montre quelques clichés représentatifs de la microstructure de cet alliage mère. On remarque la présence de trois phases : de l'austénite, de la cémentite et une petite quantité d'une troisième phase non-identifiée (phase claire sur la figure 7.7(b) en électrons rétrodiffusés). La clarté de cette phase traduit un numéro atomique moyen (Z) plus élevé que dans le cas des deux autres phases en présence.

L'indexation de clichés de diffraction (MET) a permis de confirmer la nature cristallographique de l'austénite et de la cémentite (voir la figure 7.8). La cristallographie de la phase austénitique est de type cubique à faces centrées ($a = b = c = 3.6$ Å) alors que celle de la cémentite est orthorhombique ($a = 5.1$ Å, $b = 6.8$ Ået $c = 4.5$ Å). Par contre, malgré de nombreux efforts, la troisième phase n'a malheureusement pas pu être identifiée à partir des caractéristiques cristallographiques des bases de données. Des analyses de diffraction des rayons X (XRD) n'ont également pas permis d'identifier la phase inconnue puisque la fraction volumique de cette phase est trop faible pour engendrer un signal adéquat.

Des analyses EDS au MET ont été faites afin d'identifier qualitativement la nature chimique des trois phases (figure 7.9). Les éléments d'alliages constituant l'alliage mère MB1 (Mn, Cr, Mo et Si) sont irrégulièrement répartis à travers les trois phases de la microstructure. L'austénite semble contenir la majorité du silicium. Le chrome est plus concentré dans la cémentite que dans les autres phases ce qui peut être expliqué par la nature carburigène du chrome [127]. Quant à elle, la phase non-identifiée contient la totalité du molybdène. Sachant que le molybdène est un élément fortement carburigène [127], on peut suggérer que cette phase est en fait un carbure mixte de nature inconnue. La concentration élevée de molybdène dans la phase non-identifiée peut expliquer l'apparence claire de cette phase dans les clichés en électrons rétrodiffusés (figure 7.7(b)) en raison du numéro atomique du molybdène ($Z_{Mo} = 42$) qui est nettement plus élevé que le numéro atomique moyen de l'alliage MB1 ($Z_{MB1} \sim 25$). Finalement, on remarque que la teneur en manganèse est approximativement constante dans

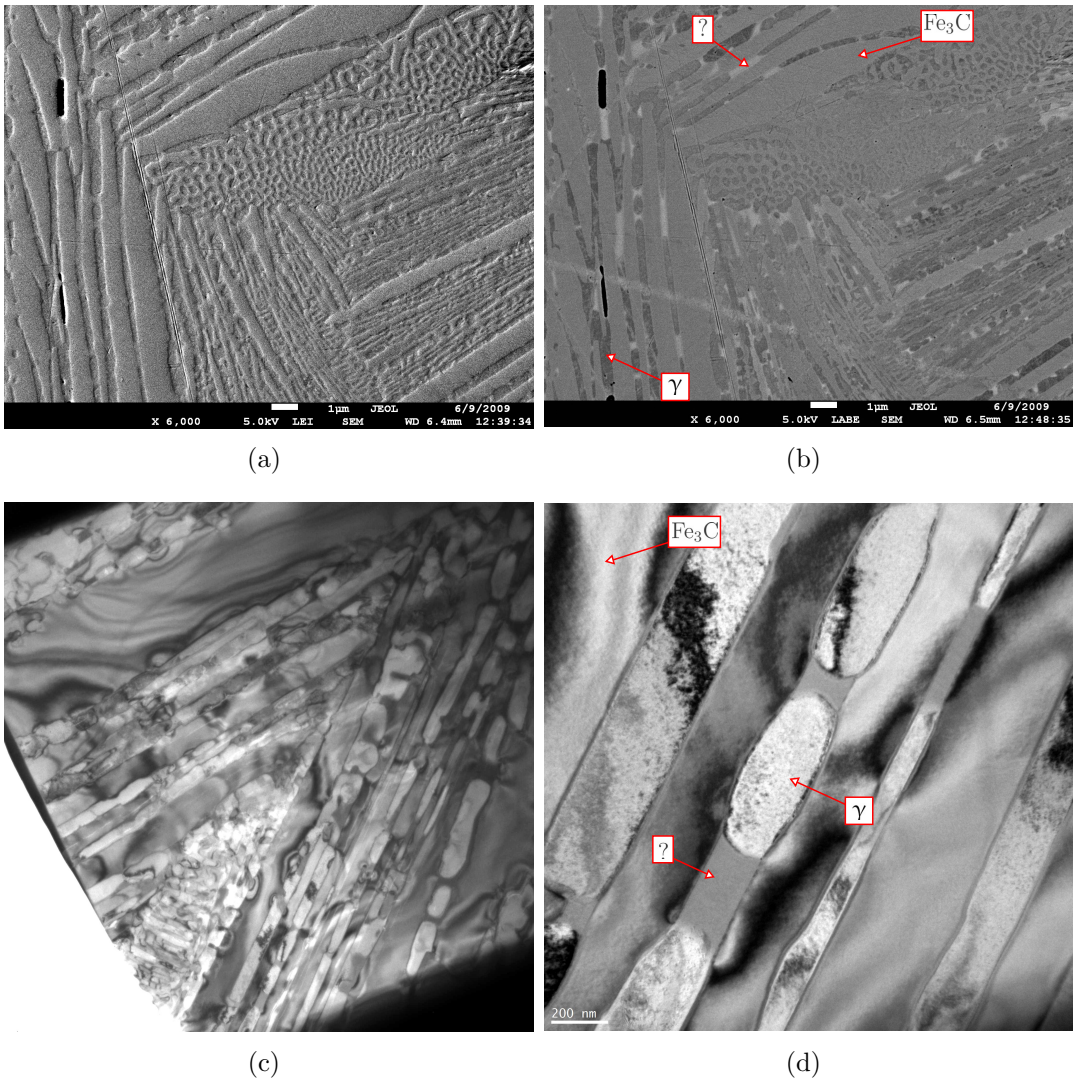
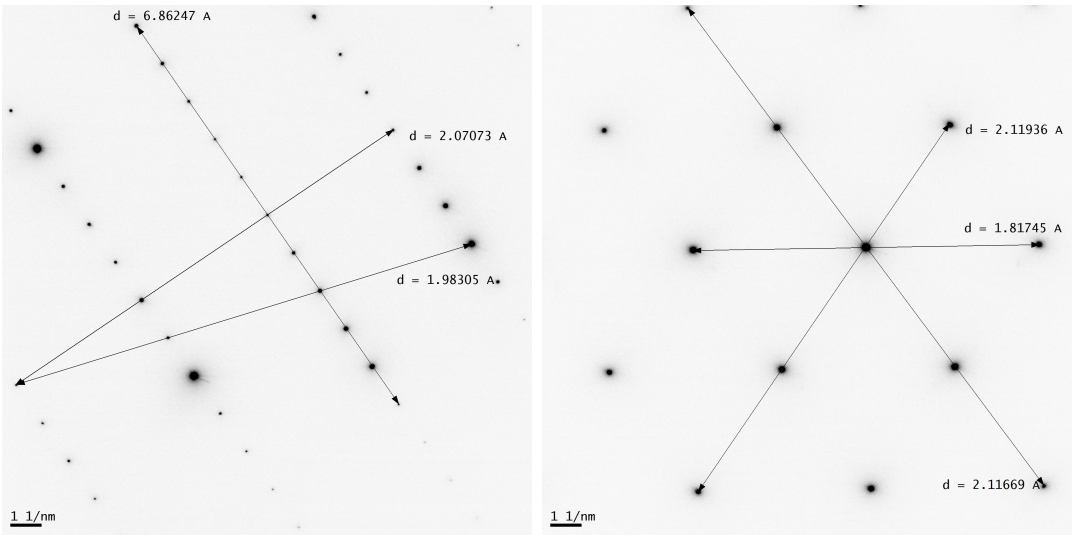


Figure 7.7 Microstructures de l'alliage mère MB1 observées au MEB, (a) en électrons secondaires (LEI) et (b) en électrons rétrodiffusés (LABE). Les figures (c) et (d) montrent la microstructure de l'alliage mère MB1 telle qu'observée au MET.

toutes les phases de la microstructure ; la cémentite et la phase non-identifiée montre une concentration légèrement plus élevée que la phase austénitique.

Mise à part la présence d'une très petite quantité de phase non-identifiée, l'alliage mère MB1 est principalement constitué d'austénite et de cémentite, sous forme pro-eutectique ou bien sous forme d'eutectique (figure 7.7). On peut apparenter cette microstructure à celle d'une fonte blanche de type Fe-Si-C dont la composition est proche de l'eutectique ($C_E = 4.3$). La présence d'une teneur non-négligeable en silicium, en manganèse et en chrome peut avoir un effet sur la composition exacte de l'eutectique de l'alliage mère MB1. Ainsi, l'alliage MB1



(a) (b)

Figure 7.8 Clichés de diffraction obtenus à un axe de zone dans le cas (a) de la cémentite et (b) de l'austénite.

contenant 4.5 %C peut être considéré comme un alliage hyper-eutectique. Cela est en accord avec les observations microscopiques (figures 7.7(a) et 7.7(b)) où l'on peut observer la présence d'aiguilles de cémentite pro-eutectique et de constituant eutectique, sans oublier un petite quantité d'une phase non-identifiée riche en molybdène, probablement de type carbure.

Alliages mères M1, M2 et M3

Les compositions chimiques des alliages mères de la série M1, M2 et M3 présentent certaines différences avec l'alliage mère MB1 (voir le tableau 7.1 indiquant les compositions chimiques). Il n'y a pas de molybdène dans la nouvelle série d'alliage mère. De plus, les teneurs en silicium sont d'un ordre de grandeur plus faible que dans le cas de la MB1.

La composition chimique de M1 est basée sur celle de MB1 puisque les teneurs en chrome et en manganèse sont semblables (∼5 %). Par contre, une différence importante entre ces deux alliages est la teneur en carbone de M1 (3.9 %C) qui est inférieure à celle de MB1 (4.5 %C). Les alliages mères M2 et M3 présentent approximativement la même teneur en carbone que M1, mais on peut observer une gradation par rapport à la quantité d'éléments d'alliage pour la série M1, M2 et M3. De manière générale, les teneurs en carbone des alliages mères étudiés en font des alliages quasi-eutectiques. Les microstructures de M1, M2 et M3 sont majoritairement constituées de constituants eutectiques. L'absence de molybdène explique le fait que les microstructures de ces trois alliages mères ne montrent pas de signe d'un

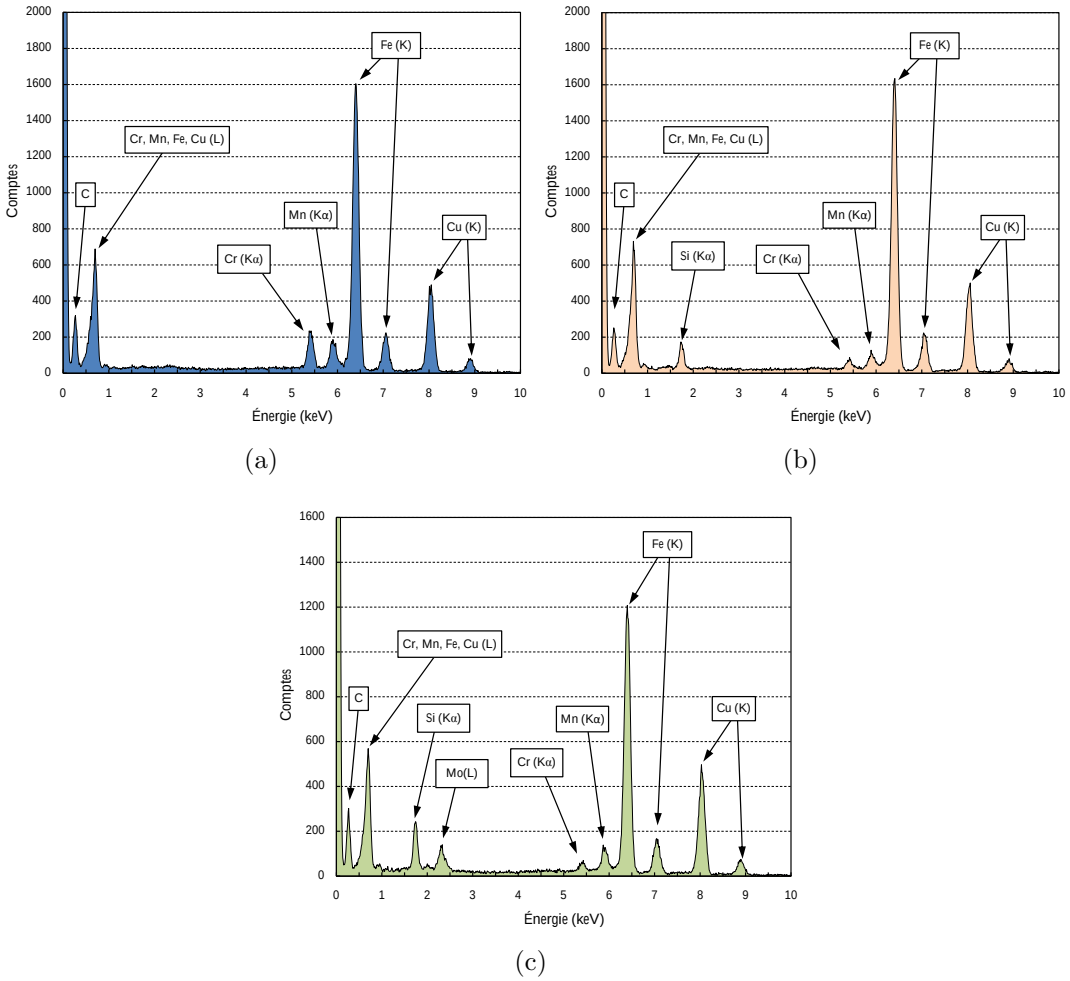
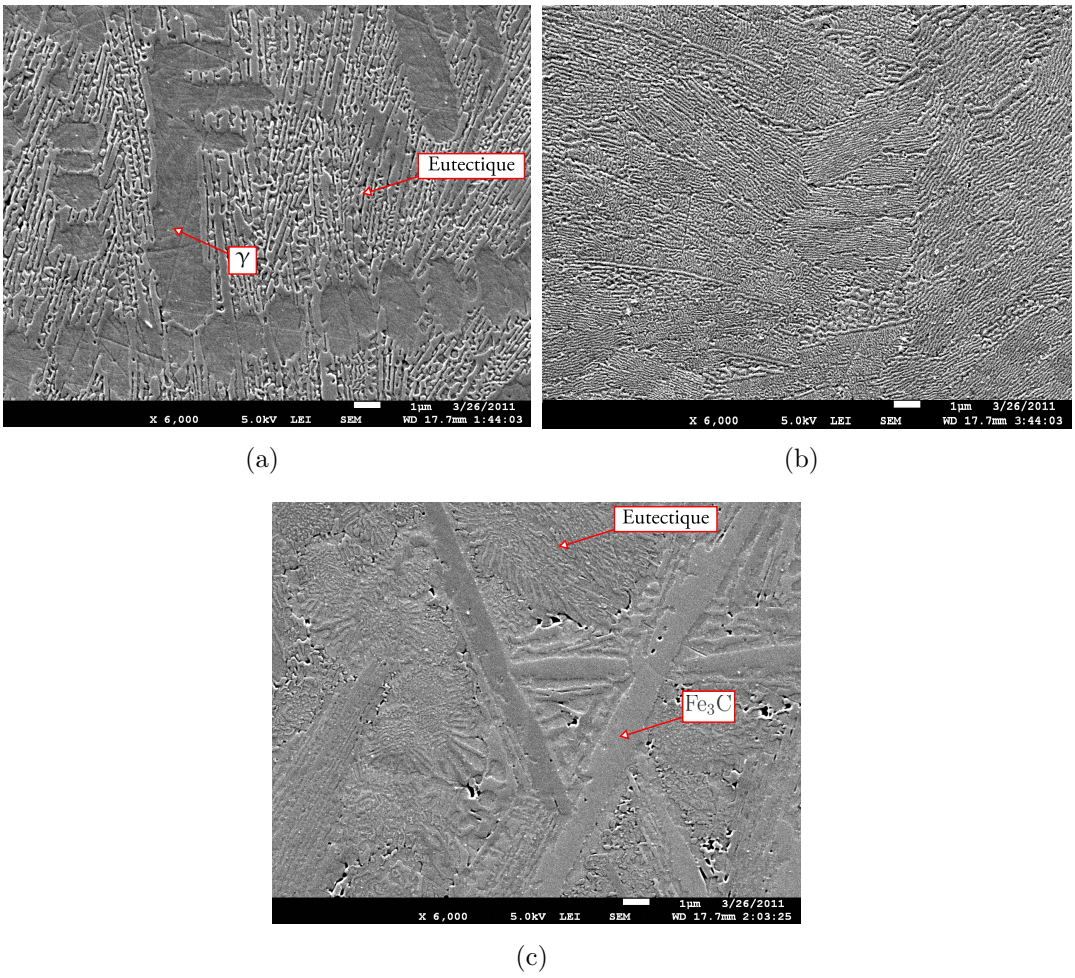


Figure 7.9 Spectres EDS obtenus au MET pour les trois phases composant la microstructure de MB1 : (a) cémentite, (b) austénite et (c) phase non-identifiée riche en molybdène.

troisième type de phase, contrairement à MB1. Les microstructures des trois alliages mères M1, M2 et M3 sont présentées à la figure 7.10. De manière qualitative, les différences de composition chimique entre ces trois alliages mères (principalement la teneur en carbone) font en sorte que la proportion des phases en présence ne varie pratiquement pas. M2 (4.0 %C) contient à toute fin pratique 100 % de consituant eutectique. M1 (3.9 %C) contient en sus une faible quantité d'austénite pro-eutectique alors que M3 (4.2 %C) contient une certaine quantité de cémentite pro-eutectique. La localisation précise des éléments d'alliage à travers les microstructures de M1, M2 et M3 n'a pas été réalisée à l'aide du MET, comme avec l'alliage MB1 (section 7.1.3). Cependant, nous sommes en droit de penser que le chrome et le manganèse vont avoir tendance à s'organiser de la même manière. Ainsi, on peut supposer que le chrome se retrouvera préférentiellement dans la cémentite et sera absent de l'austénite.

Le manganèse sera quant à lui réparti de façon plus homogène à travers les constituants de la microstructure, avec une légère préférence pour la cémentite.



(a) (b)

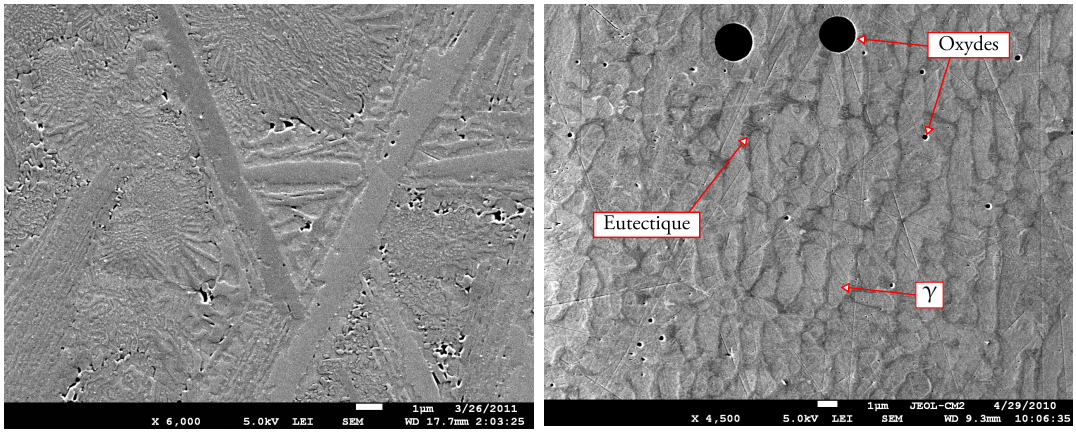
(c)

Figure 7.10 Microstructures des alliages mères (a) M1, (b) M2 et (a) M3. M1 est composé d'austénite pro-eutectique et de constituant eutectique, M3 d'aiguilles de cémentite pro-eutectique et de constituant eutectique et M2 est composé presque entièrement de constituant eutectique.

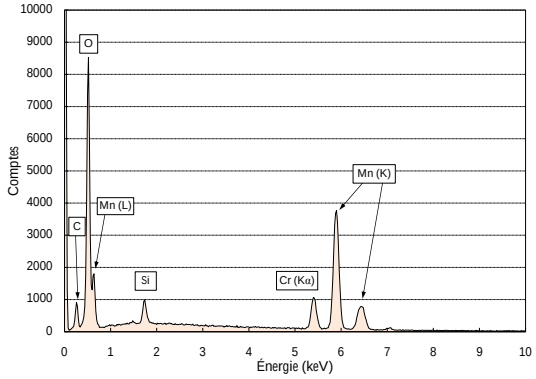
Alliages mères M3 et M3LC

M3LC possède approximativement les mêmes teneurs en chrome et en manganèse que M3 (∼15 %) mais une teneur réduite en carbone (∼2.5 % vs ∼4.2 %). La figure 7.11 montre les microstructures de ces deux alliages mères. En premier lieu, on remarque la faible proportion de constituant eutectique dans la microstructure de l'alliage mère M3LC qui est en lien direct avec la faible teneur en carbone de cet alliage. On retrouve plus d'austénite pro-eutectique

dans l'alliage M3LC puisque la concentration nominale en carbone de cet alliage est plus éloignée de la concentration eutectique que dans le cas de M3. De plus, on remarque la présence d'un nombre plus élevé d'oxydes que dans le cas de l'alliage mère M3. La figure 7.11(c) montre une analyse EDS typique de ces oxydes sphériques, qui contiennent principalement du Si et du Mn, deux des éléments les plus susceptibles à l'oxydation. La faible teneur en carbone semble responsable de l'augmentation du nombre d'oxydes dans la microstructure. Comme indiqué au début de ce mémoire, le principe de la protection des éléments d'alliage repose sur la teneur élevée en carbone du bain liquide d'alliage mère, élément dont la teneur est réduite dans le cas de M3LC.



(a) (b)



(c)

Figure 7.11 Microstructure des alliages mères (a) M3 et (b) M3LC suite à l'atomisation. (c) présente une analyse EDS typique d'un oxyde sphérique (au MEB sous une tension d'accélération de 15 keV).

7.1.4 Microdureté

Les microduretés des différents alliages mères atomisés sont présentées au tableau 7.2. De plus, la figure 7.12 montre l'évolution de la microdureté des alliages mères en fonction de la teneur en carbone et de la quantité d'éléments d'alliage contenus dans ces alliages mères. Il est important de mentionner que compte tenu de la finesse de la microstructure des alliages mères atomisés (consituants mesurant quelques micromètres seulement, comme on peut l'observer à figure 7.10 par exemple) et de la taille des empreintes de microduretés (plusieurs dizaines de micromètres), il n'est pas possible de discriminer la dureté des microconstituants individuellement. Les valeurs de microdureté présentées ici indiquent la microdureté globale de l'alliage mère, généralement constitué d'un mélange de phase austénitique plutôt molle et de phase de type cémentite relativement dure.

Tableau 7.2 Microduretés et teneur en carbone des alliages mères atomisés

Alliage mère	MB1	M1	M2	M3	M3LC
%C	4.5	3.9	4.0	4.2	2.5
Microdureté ($HV_{0.3}$)	950 ± 21[1]	718 ± 58	874 ± 62	954 ± 29	555 ± 46

[1] Sous la forme $\mu \pm 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ représentant un intervalle de confiance à 95 %, où n représente le nombre de mesures effectuées (ici $n = 10$).

En prenant seulement en considération les alliages M3 et M3LC qui contiennent approximativement la même quantité d'éléments d'alliage (chrome et manganèse) mais une teneur en carbone très différente (2.5 %C pour M3LC contre 4.2% pour M3), on peut observer sur la figure 7.12(a) que la dureté augmente significativement avec la teneur en carbone. La fraction volumique de cémentite dans la microstructure des alliages mères est directement liée à la teneur en carbone. Compte tenu des observations microstructurales faites précédemment, une faible teneur en carbone engendre une grande fraction volumique de phase austénitique ce qui tend à diminuer la microdureté de l'alliage mère (M3LC).

D'autre part, la figure 7.12(b) montre la microdureté des alliages M1, M2 et M3 en fonction de leur teneur en éléments d'alliage. Ici il s'agit principalement de chrome et manganèse (le silicium pouvant être négligé). Ces trois alliages mères contiennent approximativement la même teneur en carbone ($\sim$ 4%C), mais des teneurs en élément d'alliage clairement différentes (environ 10%, 20% et 30%). On peut remarquer que la microdureté des alliages mères augmente relativement linéairement avec la teneur en élément d'alliage. Cette augmentation peut être expliquée en partie par la légère augmentation de la teneur en carbone (3.9 %C pour M1 à 4.2 %C pour M3) mais semble principalement liée à la présence croissante d'éléments

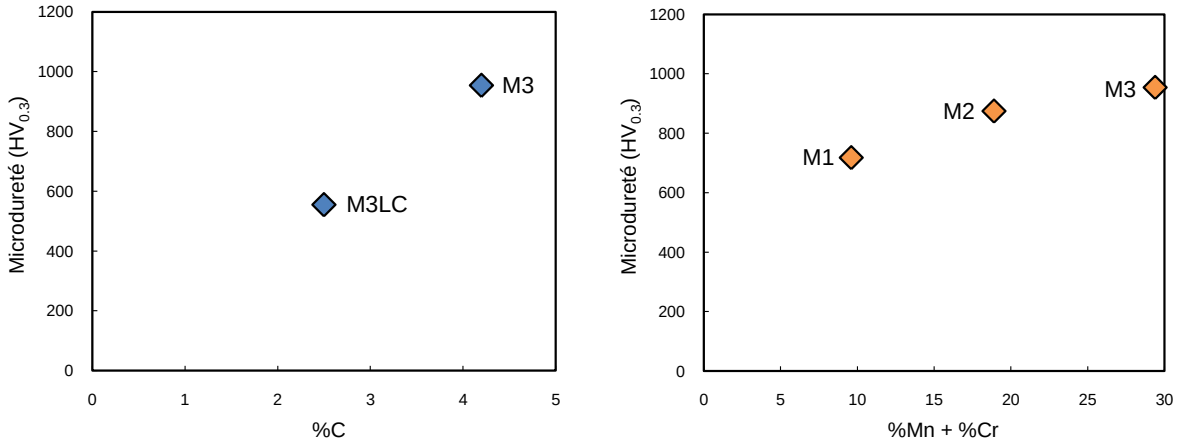


Figure 7.12 Microdureté des alliages mères en fonction de (a) la teneur en carbone (indépendamment de la quantité d'éléments d'alliage) et (b) la quantité d'élément d'alliage (%Mn + %Cr, indépendamment de la teneur en carbone).

d'alliage qui provoquent un durcissement par solution solide des microconstituants contenus dans la microstructure des alliages mères.

7.2 Évaluation des paramètres dominants lors du frittage

Les effets de quatre paramètres opérationnels pouvant être contrôlés durant le frittage des pièces ont été étudiés. Nous avons opté pour une approche de design robuste, basée sur les travaux de Genichi Taguchi et synthétisée dans le livre de Madhav S. Phadke [128], afin d'évaluer l'importance relative de quatre paramètres importants lors du frittage sur une variable de sortie, dans le cas présent, la dureté apparente des pièces frittées (DA_c). Cette variable de sortie traduit bien l'ampleur de la réponse autotrempante des mélanges de poudres étudiés contenant des alliages mères, réponse que l'on cherche à maximiser. L'alliage mère ici étudié est l'alliage mère MB1-Z broyé pendant 60 minutes et contenant : 4.8 %C, 0.64 %O, 5.5 %Mn, 4.8 %Cr, 1.1 %Mo et 0.5 %Si, le restant étant du Fe. La taille particulaire moyenne de la poudre d'alliage mère est : d_{50} = 14 µm.

7.2.1 Plan d'expériences

L'utilisation de la méthode de design robuste de Taguchi permet de mettre en évidence les facteurs dominants en effectuant un nombre limité d'expériences [128]. Une matrice expérimentale orthogonale de type L_9 est ici utilisée pour étudier l'impact des paramètres opéra-

tionnels suivants : le taux de refroidissement (A), la température de frittage (B), la quantité d'alliage mère MB1 ajoutée au mélange (C) et la quantité de cuivre ajoutée au mélange (D). Le tableau 7.3 indique les différentes modalités que peuvent prendre les facteurs étudiés.

Tableau 7.3 Facteurs étudiés et leurs modalités

Facteur	Modalité 1	Modalité 2	Modalité 3
A (°C/min)	40	80	120
B (°C)	1120	1160	1200
C (%)	10	15	20
D (%)	0	1	-

Généralement, une matrice expérimentale de type L_9 permet d'étudier 4 facteurs pouvant chacun prendre 3 modalités. Nous avons modifié cette matrice afin d'étudier 3 facteurs à 3 modalités (facteurs A, B et C) et 1 facteur à 2 modalités (facteur D). Nous avons choisi seulement 2 modalités (0 et 1 %Cu) pour la quantité de cuivre ajoutée au mélange compte tenu des informations présentées dans la revue de la littérature (voir la section 2.3.3 au chapitre 2). En effet, l'ajout de 1% de cuivre élémentaire au mélange permet de bonifier la réponse autotrempante des pièces de MP. L'ajout de 1 % supplémentaire (portant le total à 2% de cuivre) engendre une bonificiation additionnelle de la réponse autotrempante, cependant moins prononcée que pour le premier 1 % ajouté.

Ainsi ces 9 expériences permettent de balayer le domaine expérimental. Le plan d'expériences utilisé dans cette étude est présenté au tableau 7.4.

Tableau 7.4 Plan d'expériences L_9

Expérience	Facteurs			
	A (°C/min)	B (°C)	C (%MB1)	D (%Cu)
1	40	1120	10	0
2	40	1160	15	1
3	40	1200	20	1
4	80	1120	15	0
5	80	1160	20	0
6	80	1200	10	1
7	120	1120	20	1
8	120	1160	10	1
9	120	1200	15	0

La poudre de base utilisée pour les mélanges est une poudre d'acier non-allié (Atomet 1001 HP) produit par la compagnie Rio Tinto Metal Powders, anciennement Poudres Métalliques

du Québec (PMQ). L'alliage mère contient une certaine quantité de carbone (4.8 %C). Lors du frittage, ce carbone diffuse dans les particules d'acier et se distribue de façon uniforme dans la pièce. En effet, la vitesse de diffusion atomique du carbone dans l'austénite est rapide à haute température (voir le tableau 2.1 au chapitre 2). La quantité de carbone provenant de l'alliage mère varie selon la quantité d'alliage mère ajoutée au mélange (%MB1). L'ajout d'une certaine quantité de graphite permet d'uniformiser le %C pour toutes les mélanges, la valeur cible étant ∼0.9 %C. Il est important d'uniformiser la teneur en carbone des échantillons, puisque la dureté apparente des pièces est grandement fonction de cette valeur. La martensite, produite lors du refroidissement rapide, possède une dureté qui est grandement fonction de la teneur en carbone [129]. Ainsi, tous les mélanges contiennent environ 1 %C. En général, lors du frittage, une petite fraction de carbone est perdue par réaction avec l'oxygène contenu dans la pièce ou dans l'atmosphère du four. Ce faisant, les pièces frittées devraient toutes contenir approximativement 0.9 %C une fois frittées. Les mélanges contiennent, en sus, 0.5 % de lubrifiant (*Kenolub*) pour faciliter la mise en forme des pièces.

Les tableaux 7.5 et 7.6 donnent respectivement la composition des mélanges ainsi que la composition chimique moyenne calculée des pièces frittées.

Tableau 7.5 Compositions des mélanges utilisés (en % poids)

Mix	Atomet 1001 HP	MB1	Graph	Cu	Lub
M10-0	89.54	10	0.46	0	0.5
M10-1	88.54	10	0.46	1	0.5
M15-0	84.76	15	0.24	0	0.5
M15-1	83.76	15	0.24	1	0.5
M20-0	79.88	20	0.02	0	0.5
M20-1	78.88	20	0.02	1	0.5

Tableau 7.6 Compositions chimiques moyennes calculées des pièces issues des différents mélanges

Mix	%C	%Cr	%Mn	%Mo	%Si	%Cu	%Fe
M10-0	0.9	0.54	0.50	0.13	0.20	0	bal
M10-1	0.9	0.54	0.50	0.13	0.20	1	bal
M15-0	0.9	0.84	0.80	0.20	0.30	0	bal
M15-1	0.9	0.84	0.80	0.20	0.30	1	bal
M20-0	0.9	1.14	1.10	0.26	0.40	0	bal
M20-1	0.9	1.14	1.10	0.26	0.40	1	bal

Les échantillons utilisés pour ces expériences sont des barres d'essai Charpy (Izod) pressées à ∼7.0 g/cm^3 dans le cas des mélanges avec 10 %MB1 et 15 %MB1 et à ∼6.9 g/cm^3 pour les mélanges contenant 20 %MB1. La pression permettant de mettre en forme les échantillons aux densités susmentionnées n'a pas été mesurée précisément, mais augmente avec la quantité d'alliage mère ajoutée au mélange due à la nature dissimilaire des mélanges de poudre étudiés (se référer à la section 2.1.4 du chapitre 2 pour plus de détails).

7.2.2 Résultats

Les taux de refoidissement réels sont mesurés à l'aide d'un thermocouple pour chaque taux de refroidissement lors des expériences (juste avant les expériences 1, 4 et 7). Le thermocouple, permettant d'enregistrer le profil thermique, est inséré dans une barre d'essai Charpy afin d'obtenir un taux de refroidissement au coeur de la pièce. Les profils thermiques lors du refroidissement sont ceux obtenus avec le four de laboratoire Lindberg (voir la figure 4.7 au chapitre 2) et correspondent à 39, 83 et 115 °C/min. Les valeurs de taux de refroidissement sont évaluées dans l'intervalle critique de température, soit entre 550 °C et 350 °C (voir section 2.3.5 pour plus de détails sur l'intervalle critique de température). Les taux de refroidissement mesurés sont proches de ceux dictés par le plan d'expériences.

Les résultats des expériences sont présentés au tableau 7.7. Deux propriétés sont mesurées suite à la réalisation du plan d'expériences : la dureté apparente à coeur (DA_c) et la fraction volumique de martensite dans la microstructure à coeur ($\%M_c$). Les résultats sont exprimés selon un intervalle de confiance à 95 % [1].

7.2.3 Analyse de la variance

L'analyse statistique de la variance des résultats expérimentaux obtenus (ANOVA) nous permet de quantifier l'impact relatif des facteurs étudiés sur une variable de sortie (DA_c ou % M_c). Il est impératif de transformer les résultats expérimentaux en fonction de transfert η afin d'obtenir une analyse quantitative [128]. Il existe plusieurs types de fonction de transfert, dépendamment de l'objectif du plan d'expériences : maximisation, minimisation ou nominalisation de la variable de sortie. Dans notre cas, on souhaite maximiser la dureté apparente des pièces frittées (DA_c). Par conséquent, la fonction de transfert prend la forme suivante :

$$\eta = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{y_i^2} \right) \tag{7.1}$$

1. L'intervalle de confiance à 95 % prend la forme $\mu \pm 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, où n représente le nombre de mesures effectuées. Ici, n égal 5 dans le cas des valeurs de dureté apparente et n égal 3 dans le cas des fractions volumiques de martensite.

Tableau 7.7 Résultats des expériences

Exp	DA_c	% M_c
1	$93.2^{a} \pm 0.3$	2.8 ± 0.3
2	30.0 ± 0.8	34.6 ± 2.4
3	37.4 ± 1.3	70.7 ± 11.6
4	22.9 ± 1.1	13.0 ± 2.3
5	31.6 ± 0.4	52.0 ± 4.1
6	25.4 ± 1.1	19.4 ± 4.5
7	29.9 ± 1.4	61.7 ± 4.6
8	26.3 ± 1.7	33.5 ± 3.7
9	31.3 ± 1.7	34.3 ± 2.4
10^{b}	39.3 ± 0.7	80.9 ± 1.5

[a] Pour l'expérience 1, la dureté apparente est inférieure à 20 HRC. La valeur de dureté est donc donnée selon l'échelle Rockwell B.

[b] L'expérience 10 correspond à l'expérience de vérification : un échantillon contenant 20 %MB1 et 1 %Cu, fritté à 1200 °C et refroidi à un taux de 120 °C/min (voir paragraphe 7.2.5).

où n égal 5 et y_i correspond à une mesure de dureté apparente.
La figure 7.13 montre la variation de la fonction de transfert η associée à la dureté apparente à coeur (DA_c) en fonction des différentes modalités des quatre facteurs étudiés.

Pour chaque facteur, la modalité la plus élevée (modalité 3) engendre la fonction de transfert la plus élevée, équivalente à la dureté la plus grande. La combinaison des facteurs suivants permet d'obtenir la dureté à coeur la plus élevée selon l'analyse statistique : frittage d'une pièce contenant 20 %MB1 et 1 %Cu, à 1200 °C avec un taux de refroidissement de 120 °C/min. La combinaison optimale déterminée par la méthode de Taguchi n'est pas nécessairement surprenante. Logiquement, un taux de refroidissement élevé, une température de frittage élevée, une grande quantité d'éléments d'alliage et la présence de cuivre nous permettent d'espérer une dureté apparente élevée. Ce n'est pas dans ce but que nous avons décidé d'entreprendre cette étude d'analyse statistique. Nous voulions au départ déterminer l'importance relative de chaque facteur sur la dureté apparente des pièces (DA_c).

L'analyse statisque des données expérimentales nous indique que 46 % de la variation de η est due à la quantité d'alliage mère. De même, on observe que 39 % de la variation de η est causée par la température de frittage, 8 % par la quantité de cuivre dans le mélange et 7 % par le taux de refroidissement. Les deux facteurs les plus importants sont donc la quantité d'alliage

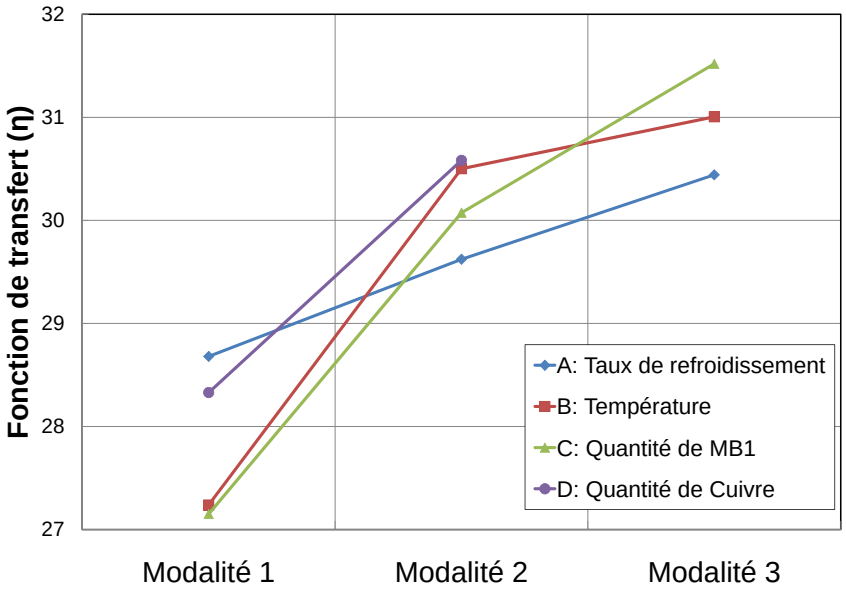


Figure 7.13 Évolution de la fonction de transfert η (pour la variable DA_c) en fonction de la variation des facteurs

mère et la température de frittage. Sachant que les éléments d'alliage contenus dans la piéce frittée proviennent de l'alliage mère et que l'homogénéisation de ces éléments est activé par la température et la durée du frittage, on peut conclure que la composition chimique globale de la pièce doit être assez élevée pour engendrer une trempabilité suffisante et que la diffusion atomique soit suffisante pour homogénéiser adéquatement les éléments d'alliage. La durée du frittage, fixée à 30 minutes, n'est pas un des facteurs étudiés dans cette étude. La quantité de cuivre ajouté au mélange ainsi que le taux de refroidissement ne semblent pas avoir un impact très important sur la réponse autotrempante des pièces selon l'analyse de la variance. Leur effet est néanmoins présent, mais est nettement moins marqué que pour les deux premiers facteurs.

La nature même du procédé utilisant l'ajout d'alliages mère comme porteur d'élément d'alliage est très certainement responsable de ces résultats. Notre procédé tend à générer une composition chimique qui n'est pas parfaitement homogène à travers la pièce frittée. Ainsi, certaines zones de la pièce seront plus riches en élément d'alliage que d'autres. Ces zones riches se retrouvent généralement à proximité de la surface des particules de poudre d'acier et aux environs des liens métallurgiques entre les particules. En effet, les particules d'alliages mère riches en éléments d'alliage se retrouvent au pourtour des particules de poudre d'acier avant le début du frittage. Lors du frittage, les éléments d'alliage diffusent dans ces particules à partir de la périphérie et en direction du centre des particules. Les zones faiblement alliées

se situent donc au coeur des particules de poudre d'acier non-alliée. Les zones suffisamment riches en éléments d'alliage engendrent l'apparition de martensite lors du refroidissement. L'étendue de ces zones, grandement dictée par la température de frittage et la quantité d'éléments d'alliage disponible, est directement liée à la fraction volumique de martensite dans la microstructure et donc à la dureté apparente des pièces.

Il est important de mentionner que, en plus d'améliorer la répartition des éléments d'alliage dans la pièce frittée, la température de frittage a aussi un effet sur la qualité des liens métallurgiques créés entre les particules, ce qui peut aussi avoir un effet non-négligeable sur la dureté apparente des pièces. Cette dureté est principalement due à deux phénomènes distincts : l'ampleur de la diffusion atomique et la qualité des liens métallurgiques entre les particules, tout deux fortement dépendants de la température de frittage. L'étendue des zones riches en éléments d'alliage peut être plus efficacement isolée et évaluée indépendamment en prenant comme variable de sortie la fraction volumique de martensite.

Nous avons donc effectué le même type d'analyse de variance sur les données relatives à la fraction volumique de martensite (% M_c). La variation de η' (fonction de transfert correspondante à % M_c) est toujours principalement due à la quantité d'alliage mère ajoutée au mélange (49 %) et, dans une moindre mesure que pour η, à la température de frittage (28 %). Le taux de refroidissement (12.5 %) et la quantité de cuivre élémentaire ajoutée (10.5 %) sont encore une fois les deux facteurs les moins influents. En considérant la fraction volumique de martensite, on remarque que l'influence de la température de frittage est légèrement moins importante que dans le cas précédent (28 % pour η' vs 39 % pour η). Les influences relatives des autres facteurs sont donc légèrement plus grandes lorsqu'on considère la fraction volumique de martensite comme variable de sortie.

7.2.4 Optimisation

Grâce à la méthode statistique de Taguchi, il est possible de calculer la valeur de dureté qu'une pièce frittée aurait en utilisant les paramètres optimaux. L'équation permettant de calculer l'optimum est décrite à l'équation 7.2.

$$\eta_{opt} = \eta_{moy} + (\eta_{B3} - \eta_{moy}) + (\eta_C - \eta_{moy}) + e \tag{7.2}$$

où η_{opt} représente la fonction de transfert optimale, η_{moy} la moyenne des fonctions de transferts de toutes les expériences, η_B la moyenne des fonctions de transfert pour lesquelles le facteur B prend la modalité optimale (T = 1200°C), η_C la moyenne des fonctions de transfert pour lesquelles le facteur C prend la modalité optimale (%MB1 = 20 %) et e est l'erreur associée

à l'analyse statistique. Selon la méthodologie developpée par Taguchi, les deux facteurs les moins influents (facteurs A et D) sont exclus du modèle et forment l'erreur statistique.

Pour les conditions optimales (1200 °C et 20 %MB1), la dureté à coeur calculée serait de 39 HRC. En analysant de manière similaire les résultats concernant le pourcentage de martensite à coeur, on obtiendrait une fraction volumique optimale de martensite à coeur de 82 %. Une expérience de vérification avec les modalités optimales permet de valider l'analyse statistique. En effet, lorsque l'expérience de vérification permet de trouver des valeurs proches des celles prédites, on peut considérer qu'il n'y a pas d'interactions notables entre les facteurs étudiés (synergie ou antisynergie). Dans un cas contraire, l'interaction entre les facteurs serait responsable de la déviation entre la valeur prédite et la valeur observée lors de l'expérience de vérification. Cette vérification nous permet de vérifier s'il y a présence ou absence d'interactions entre les facteurs étudiés.

7.2.5 Vérification

L'expérience de vérification permet de valider la valeur optimale prédite par l'analyse statistique. Dans notre cas, un échantillon contenant 20 %MB1 et 1 %Cu, fritté à 1200 °C et refroidi à un taux de 120 °C/min a une dureté apparente de 39.3 ± 0.7 HRC et la microstructure à coeur possède une fraction volumique de martensite de 80.9 ± 1.5 %. Les valeurs expérimentales sont très proches de celles calculées. La microstructure à coeur de l'expérience de vérification est illustrée à la figure 7.14 et est principalement composée de martensite (∼80%) dans les zones riches en éléments d'alliage et d'un mélange de perlite et de bainite au coeur des particules de poudres d'aciers.

7.3 Microscopie électronique analytique

7.3.1 Cartographie élémentaire par analyse EDS

La cartographie élémentaire par analyse EDS (figure 7.15) permet d'illustrer qualitativement la répartition hétérogène des éléments d'alliage à travers une pièce frittée contenant des alliages mères. La pièce ici étudiée est composée de 80 % de poudre d'acier non-alliée (Atomet 1001 HP) et de 20 % MB1-Z. Aucun cuivre élémentaire ni graphite n'a été ajouté au mélange afin d'isoler le phénomène de diffusion atomique des éléments d'alliage contenus dans l'alliage mère uniquement (principalement Mn et Cr). La pièce, d'une densité à vert de 6.9 g/cm^3, a été frittée à 1230 °C pendant 30 minutes et refroidie selon un taux de refroidissement équivalent à 80 °C/min.

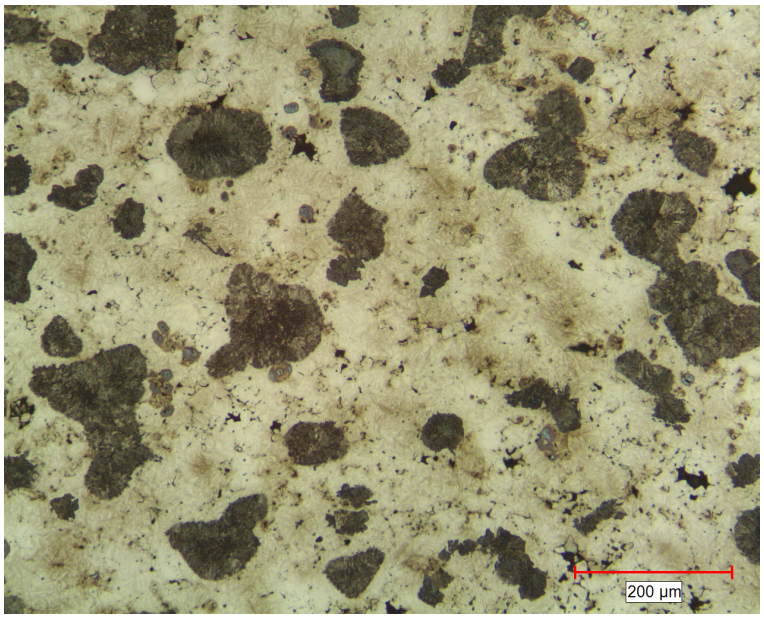


Figure 7.14 Microstructure à coeur (20 %MB1, 1 %Cu, 1200 °C, 120 °C/min). La martensite apparaît claire alors que les zones composées de perlite et bainite sont noircies suite à l'attaque chimique au nital/picral.

La zone centrale de la carte correspond au coeur d'une particule d'acier non-allié. Cette zone est relativement pauvre en élément d'alliage comme on peut le remarquer sur la figure 7.15. Les zones périphériques semblent quant à elles présenter une teneur en éléments d'alliage plus élevée. Les particules d'alliage mère riches en éléments d'alliage sont en contact avec la périphérie des particules d'acier non-allié dans le comprimé avant la compaction. Lors du frittage les éléments d'alliage diffusent vers l'intérieur des particules d'acier. On assiste à une homogénéisation incomplète des éléments d'alliage en raison de différents facteurs. La température de frittage a une influence importante sur l'efficacité et la profondeur de la diffusion. Dans une moindre mesure, la durée finie du frittage (30 minutes) limite la diffusion atomique des éléments d'alliage. Finalement, l'ampleur du gradient de concentration entre les zones riches en éléments d'alliage (particules d'alliage mère) et les zones non-alliées (particules de poudre d'acier) peut aussi avoir un impact non-négligeable sur l'efficacité de la diffusion atomique. Initialement, les particules d'alliage mère contiennent environ 5 %Cr et 5 %Mn alors que les particules d'acier sont dépourvues d'éléments d'alliage. Ce gradient élevé constitue la force motrice du phénomène de diffusion atomique. Lorsque cette diffusion a lieu, il y un transfert des atomes des zones riches vers les zones faiblement alliées. Ceci vient diminuer l'ampleur du gradient de concentration et du fait même affaiblit la force motrice du phénomène de diffusion, ralentissant la vitesse d'homogénéisation à travers la pièce. La figure 7.15 illustre bien

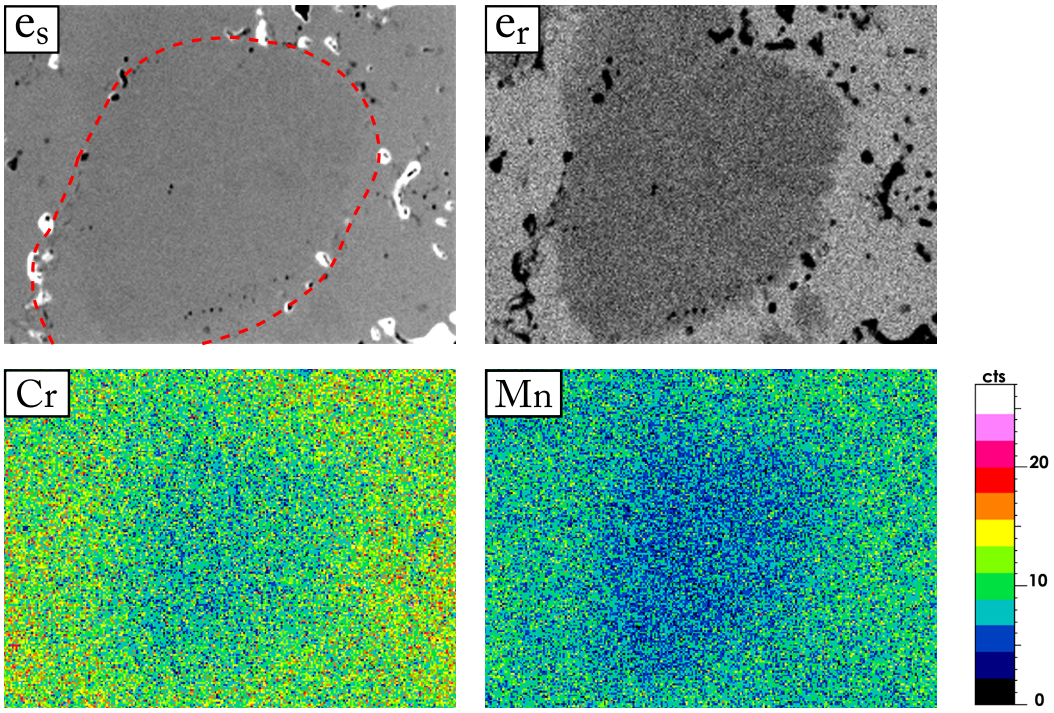


Figure 7.15 Cartographie élémentaire illustrant la diffusion atomique incomplète des éléments d'alliage à l'intérieur des particules de poudre d'acier non-allié. Dans le sens des aiguilles d'une montre à partir du coin supérieur gauche : signal d'électrons secondaire (e_s), signal d'électrons rétrodiffusés (e_r), intensité de la raie K_α du manganèse (5.89 keV) et intensité de la raie K_α du chrome (5.41 keV). L'échantillon est brut de polissage. La ligne pointillée rouge représente approximativement la taille de la particule de poudre d'acier initiale.

l'hétérogénéité de cette distribution spatiale des éléments d'alliage à travers les particules de poudres constituant la pièce frittée.

7.3.2 Profils de concentration

Les pièces frittées présentent généralement une microstructure hétérogène, engendrée par la répartition non-homogène des éléments d'alliage à travers les pièces juste avant le refroidissement à la fin du cycle de frittage. Afin de mettre en évidence la répartition hétérogène des éléments d'alliage, un profil de concentration EDS a été obtenu sur une pièce frittée. La pièce étudiée contient 85% de poudre d'acier non-allié (Atomet 1001HP) et 15% d'alliage mère MB1 (sans cuivre élémentaire ni graphite) et a été frittée dans les mêmes conditions qu'à la section 7.3.1 (à 1230 °C pendant 30 minutes). La figure 7.16 montre la zone d'analyse ainsi que l'emplacement précis et la direction du profil. La figure 7.17 (page 117) montre le signal associé à chacun des éléments étudiés ainsi que l'évolution du signal d'électrons secondaires tout au long du profil de concentration. La distance totale balayée lors du profil

de concentration est d'environ 115 µm. De plus, trois analyses ponctuelles faites par WDS permettent de quantifier la composition chimique locale en trois endroits du profil.

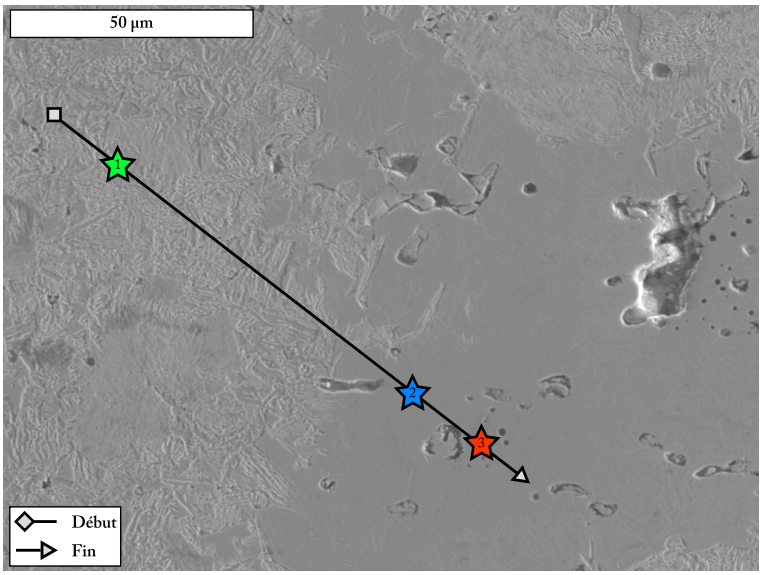


Figure 7.16 Photo MEB de la zone analysée (légèrement attaquée avec un mélange de nital et picral) permettant de localiser le profil de concentration EDS (flèche) et les trois analyses ponctuelles quantitatives faites par WDS (étoiles).

Tout d'abord, en observant attentivement la photo de la zone analysée, on note que le profil de concentration débute dans une zone constituée d'un mélange de perlite et de bainite (au coeur d'une particule d'acier non-allié) et se termine dans une zone martensitique située dans la région des ponts métallurgiques entre les particules de poudres (en périphérie d'une particule d'acier). Cette observation est confirmée par l'évolution du signal d'électrons secondaires qui est plus variable dans la zone perlite/bainite. Ceci est due à la topographie des phases composants ces constituants (ferrite et cémentite) suite à l'attaque chimique. À partir d'une distance de 80 µm, l'intensité du signal se stabilise alors que le profil entre dans la zone martensitique, zone topographiquement plus lisse.

En observant les profils de concentrations (figure 7.17), on remarque que la teneur en éléments d'alliage (Mn, Cr et Si) augmente légèrement tout au long du profil suggérant une distribution non-homogène des éléments d'alliage à travers la pièce. La concentration en molybdène semble plutôt stable tout au long du profil. Il faut mentionner que la teneur en molybdène de l'alliage mère est d'environ 1.3% ce qui est proche de la limite de détection du système EDS. La zone perlite/bainite semble contenir moins d'éléments d'alliage que la zone martensitique ce qui concorde avec la microstructure observée. Les zones martensitiques contenant

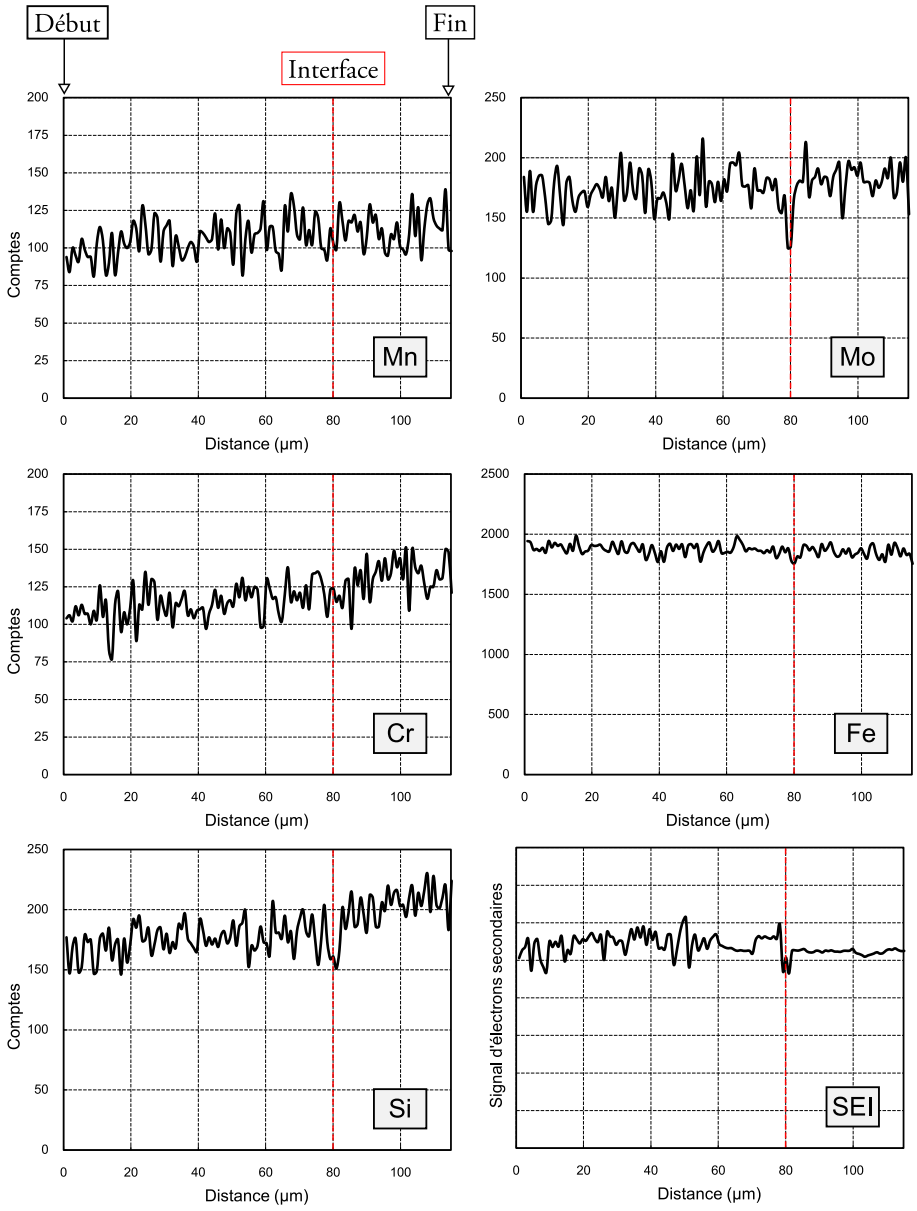


Figure 7.17 Profils EDS pour les éléments selectionnés. Pour le Fe, Mn, Cr et Si, il s'agit du signal associé aux raies K_α alors que le signal du Mo correspond à la raie L. Le profil du signal d'électrons secondaires au cours du profil est aussi présenté. Les profils ci-dessus correspondent au trajet indiqué sur la figure 7.16, débutant dans une zone perlite/bainite et se terminant dans une zone martensitique. L'interface entre ces zones est indiquée en rouge.

plus d'éléments d'alliage présentent une trempabilité locale plus élevée qui, lors du refroidissement, permet la transformation martensitique. À l'opposé, la trempabilité locale dans les zones perlite/bainite n'est pas suffisante pour permettre l'apparition de microconstituants de trempe. On assiste alors a une transformation vers les phases d'équilibre (ferrite et cémentite) qui peuvent prendre différentes morphologies (bainite ou perlite).

Le tableau 7.8 contient le résultat des analyses WDS quantitatives correspondant aux trois points d'analyse identifiés par des étoiles sur la figure 7.16. À partir de ces données, on peut interpoler des profils de concentrations associés aux quatre éléments d'alliage d'intérêt (figure 7.18). À la lumière de ces résultats, il est clair qu'il existe un gradient de concentration entre les zones martensitiques et les zones perlitiques, traduisant le caractère incomplet de la diffusion atomique et entraînant une microstructure hétérogène à travers la pièce.

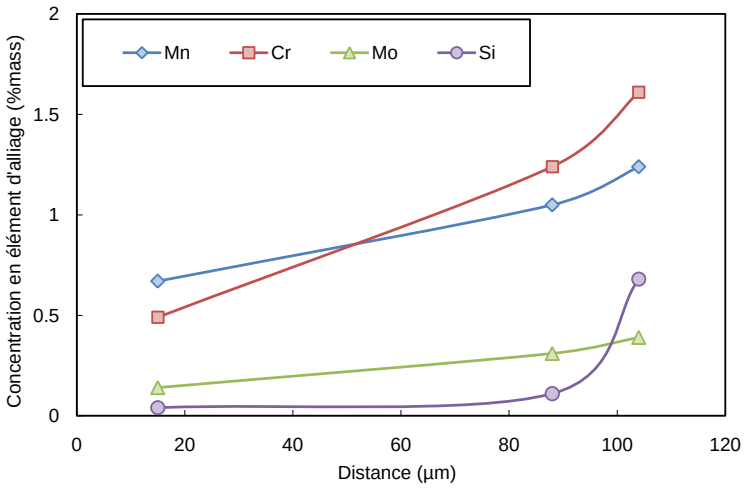


Figure 7.18 Profils de concentration des éléments d'alliage interpolés à partir des résultats des trois analyses quantitatives WDS.

Il est important de rappeler, qu'à la différence des éléments d'alliage, nous considérons que le carbone se répartit de façon homogène à travers la pièce de MP considérant son très grand coefficient de diffusion atomique.

7.3.3 Composition chimique à la limite de trempabilité

La limite entre les zones martensitiques et les zones ne présentant pas de consituants de trempe correspond localement à un acier ayant la trempabilité minimum permettant de donner naissance à de la martensite pour le taux de refroidissement précisement imposé à la pièce. L'analyse WDS du deuxième point d'intérêt de la figure 7.16 (étoile bleue) correspond

Tableau 7.8 Analyse WDS quantitatives (avec standards) le long du profil de concentration EDS

Emplacement	Mn	Cr	Mo	Si	Fe	Total
1	0.67	0.49	0.14	0.04	99.88	101.22
2	1.05	1.24	0.31	0.11	97.58	100.29
3	1.24	1.61	0.39	0.68	97.09	101.10

approximativement à la limite de trempabilité et donne une idée de la composition chimique associée à cet endroit.

Tableau 7.9 Compositions chimiques déterminées par analyses WDS quantitatives à la limite de trempabilité pour un échantillon constitué de 85% de Atomet 1001HP et 15% de MB1-Z, fritté pendant 30 minutes à 1230 °C sous argon et refroidi à environ 80 °C/min entre 550 °C et 350 °C.

Analyse	Mn	Cr	Mo	Si	Fe	Total
1	1.07	1.27	0.08	0.60	95.84	98.87
2	1.24	0.89	0.08	0.53	94.57	97.31
3	1.02	0.85	0.03	0.42	93.53	95.85
4	1.13	1.09	0.14	0.52	94.02	96.89
5	1.25	1.28	0.07	0.57	94.56	97.73
Moyenne	1.14	1.08	0.08	0.53	94.50	97.33
Écart type	0.10	0.20	0.04	0.07	0.86	1.11
IC[1]	0.09	0.18	0.03	0.06	0.76	0.97

[1] Intervalle de confiance à 95%.

Une série d'analyses WDS a été réalisée à la limite entre les zones martensitiques et les zones ne présentant pas de consituants de trempe afin de quantifier le plus précisément possible la composition chimique associée à la limite de trempabilité. L'échantillon étudié est élaboré à partir d'un mélange contenant 85% de poudre d'acier non-alliée (Atomet 1001 HP), 15% d'alliage mère finement broyé (MB1-Z) et 0.5% de lubrifiant polymérique. L'échantillon présente une densité de 7.0 g/cm^3 et est fritté à 1230 °C pendant 30 minutes sous argon dans le four tubulaire de laboratoire (Lindberg). Le taux de chauffe pour atteindre la température de frittage est de 20 °C/min et le taux de refroidissement suivant le frittage est d'environ 80 °C/min. La composition chimique déterminée à la limite de trempabilité est la moyenne des cinq analyses quantitatives réalisées à des endroits distincts à la limite de trempabilité, du côté de la martensite. Le tableau 7.9 résume les résultats de ces analyses.

Malgré une certaine incertitude associée à ces analyses, il semble qu'il soit possible de générer des structures martensitiques lorsque la composition chimique locale contient minimalement 1.2 %Mn, 1.1 %Cr, 0.1 %Mo et 0.5 %Si (composition chimique conservatrice) pour un taux de refroidissement d'environ 80 °C/min.

CHAPITRE 8

DISCUSSION GÉNÉRALE

Les pages suivantes offrent au lecteur un texte récapitulatif permettant de faire la synthèse des différents résultats obtenus lors de ce projet de maîtrise. L'objectif général du projet est la production d'alliages mères et de pièces de MP autotrempantes, principalement alliées au manganèse et au chrome. Le texte est organisé de façon à suivre le cours du procédé, de la production des poudres d'alliage mère à l'obtention de pièces frittées autotrempantes.

8.1 Atomisation

Les alliages mères développés sont à base de fer et contiennent une certaine quantité d'éléments d'alliage, principalement du manganèse et du chrome. Les compositions chimiques de ces alliages mères sont présentées au tableau 7.1. Les conditions de refroidissement extrêmes lors de l'atomisation à l'eau engendrent des microstructures hors d'équilibre. Ces microstructures sont très fines et sont dues aux vitesses de solidification et de refroidissement élevées. De manière générale, les alliages mères produits montrent des microstructures composées de cémentite et d'austénite. La teneur en carbone de l'alliage a un impact important sur la quantité relative des microconstituants : une teneur en carbone élevée tend à favoriser la cémentite (MB1, M1, M2 et M3) alors qu'une teneur en carbone plus faible promeut l'austénite (M3LC). Les alliages mères MB1, M1, M2 et M3 montrent une microstructure composée principalement de constituant eutectique. Une certaine quantité de phase primaire (cémentite ou austénite) peut aussi être observée dans les microstructures, selon de la composition chimique particulière de l'alliage mère considéré. Seul l'alliage mère M3LC présente une grande quantité d'austénite primaire, la balance étant formée de constituant eutectique. Enfin, l'alliage mère MB1 contient, en plus de la cémentite et de l'austénite, une petite fraction volumique d'une phase riche en molybdène qui n'a pas encore été identifiée.

Les éléments d'alliage se retrouvent en solution solide de substitution à travers la microstructure. Le chrome, élément carburigène, a tendance à se retrouver dans la cémentite (carbure de fer). Quant à lui, le manganèse semble se répartir à peu près également dans les différentes phases de la microstructure, avec une légère préférence pour la cémentite. Dans le cas de l'alliage mère MB1, le molybdène est entièrement contenu dans la troisième phase non-indentifiée. Finalement, le silicium est partagé entre cette troisième phase et la phase austénitique.

La microdureté des alliages mères est intimement liée à leur microstructure. Les alliages mères contenant une teneur relativement élevée en carbone (MB1, M1, M2 et M3) montrent des valeurs de microdureté de l'ordre de 700 à 900 $HV_{0.3}$. La microdureté de l'alliage mère M3LC, dont la teneur en carbone est plus faible, se situe plutôt aux alentours de 550 $HV_{0.3}$. La présence d'austénite tend à réduire significativement la dureté des alliages mères. De plus, la quantité d'éléments d'alliage dans l'alliage mère semble augmenter légèrement la microdureté des alliages mères. Les éléments d'alliage engendrent un durcissement par solution solide (voir section 7.1.4).

Lors de l'atomisation, l'eau entre en contact avec la surface des particules atomisées, générant ainsi une certaine oxydation de la surface des particules d'alliage mère. Les observations microscopiques combinées aux analyses par spectrométrie des électrons Auger ont permis de mettre en évidence cette couche oxydée et de déterminer que son épaisseur, bien que variable, est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (200 à 300 nm). Une couche oxydée à la surface des particules de poudre est une caractéristique non-désirée en MP. Afin de l'éliminer plusieurs options sont envisageables. Dans notre cas, l'élimination de la couche oxydée a été réalisée lors du broyage des poudres d'alliage mère.

De façon générale, les observations microscopiques indiquent que les éléments d'alliage contenus dans les alliages mères ne sont pas particulièrement oxydés lors de l'atomisation à l'eau. De petits oxydes (sphériques) sont éventuellement repérés dans la microstructure, mais pas de façon excessive. Seul l'alliage mère M3LC semble contenir une plus grande fraction volumique d'oxydes à l'intérieur même de la microstructure. L'alliage mère M3LC est celui qui contient la plus faible teneur en carbone (2.5 %C), ce qui illustre bien l'importance de cet élément sur la protection des éléments d'alliage sensibles à l'oxydation.

La majorité des oxydes se retrouvent à la surface des particules atomisées. Directement après l'atomisation, les particules sont relativement grossières (taille particulaire moyenne de l'ordre de la centaine de micromètres). La faible surface spécifique associée à une granulométrie grossière permet de minimiser la proportion d'oxydes surfaciques par rapport à la quantité de matière en volume.

8.2 Broyage

Le broyage des poudres d'alliage mère est nécessaire dans le contexte du procédé de fabrication décrit dans ce mémoire. Premièrement, l'utilisation de poudres fines d'alliage mère permet de maximiser l'homogénéisation des éléments d'alliage dans les pièces de MP produites. De plus, le broyage permet de briser et de «décoller» la couche oxydée présente

à la surface des particules de poudre atomisée. Le broyage permet aussi de générer des particules dont les surfaces sont fraîchement exposées, ces surfaces faisant initialement partie de l'intérieur des particules avant la rupture. L'élimination de la couche d'oxyde et la création de surfaces fraîches permettent d'obtenir des particules fines d'alliage mère qui formeront facilement des liens métallurgiques avec les autres particules de poudre lors du frittage.

L'étude de la cinétique de broyage de trois alliages mères a permis d'optimiser le temps de broyage nécessaire afin d'obtenir la granulométrie la plus fine possible. L'apparition d'agglomérats/aggregats est inévitable après un temps de broyage critique. Ce temps critique varie entre 60 et 90 minutes et est lié à la quantité d'austénite dans la microstructure. La consolidation de l'austénite sous les sollicitations mécaniques lors du broyage aurait tendance à ralentir la vitesse de broyage. Ainsi, les alliages mères contenant une plus grande quantité d'austénite présentent des temps de broyage critiques plus longs. Par ailleurs, la granulométrie la plus fine pouvant être obtenue, au temps de broyage critique, est semblable pour les trois alliages mères étudiés ($d_{90} \sim 30$ µm).

Pour un alliage mère considéré individuellement, la vitesse de broyage semble augmenter avec le temps de broyage. Une explication possible de cette observation est la consolidation graduelle de l'austénite sous les impacts répétés lors du broyage. Initialement, la grande ductilité de l'austénite permet d'absorber l'énergie des impacts de broyage par consolidation. Plus l'austénite se consolide, moins elle peut absorber d'énergie et plus les propriétés mécaniques de cette phase se rapprochent de son point de rupture. La probabilité de rupture d'une particule contenant de l'austénite augmente donc avec le temps de broyage, ce qui peut expliquer l'augmentation de la vitesse de broyage avec le temps de broyage.

L'utilisation d'un agent de contrôle (PCA) permet d'affiner davantage la granulométrie des poudres broyées. Dans notre cas, l'ajout d'acide stérique permet d'améliorer significativement la finesse des poudres d'alliage mère. Comme mentionné précédemment, le niveau de finesse pouvant être atteint sans agent de contrôle correspond à $d_{90} \sim 30$ µm. Suite à l'ajout de 1% d'acide stérique à la poudre avant le broyage, il est possible d'obtenir une granulométrie approximativement deux fois plus fine, soit $d_{90} \sim 16$ µm. Par contre, le temps de broyage requis pour obtenir ce niveau de finesse (avec PCA) est plus grand que celui dans le cas du broyage sans PCA (> 200 min *vs* 60-90 min).

Ainsi, le broyage permet d'obtenir des poudres d'alliage mère ayant une granulométrie fine et dont les particules sont exemptes d'oxyde en surface. Ces poudres fines sont alors utilisées dans la préparation de mélanges de poudres permettant la production de pièces de MP autotrempantes.

8.3 Frittage et réponse autotrempante des pièces produites

Lorsque les différentes poudres sont mélangées, les petites particules d'alliage mère se répartissent de manière homogène autour des particules de poudre de base. Le mélange est alors compacté afin de produire des comprimés (pièces à «cru»). Spécifiquement, ces comprimés contiennent des particules d'acier déformées entre lesquelles on retrouve de petites particules d'alliage mère, du cuivre élémentaire et éventuellement du graphite. Il est probable que les additifs se retrouvent préférentiellement dans les interstices interparticulaires plutôt que de manière équilibrée à la périphérie des particules de poudre de base.

Lors du frittage, l'élévation de température active les différents mécanismes de diffusion atomique (évaporation-condensation, diffusion surfacique, volumique et aux joints de grains) permettant le mouvement des éléments d'alliage contenus dans les particules d'alliage mère. Le fait d'avoir éliminé la couche d'oxyde surfacique lors du broyage permet l'établissement rapide de liens métallurgiques entre les particules d'alliage mère et d'acier. La petite taille des particules d'alliage mère (grande surface spécifique) se traduit par une grande force motrice pour l'établissement de ponts interparticulaires. Ces ponts permettent le transfert des éléments d'alliage des particules d'alliage mère vers les particules d'acier non-allié. La force motrice de la diffusion atomique des éléments d'alliage est liée à la différence de concentration entre les deux particules. Par conséquent, cette force motrice est grande au début du frittage et tend à diminuer avec l'homogénéisation de la composition chimique dans l'ensemble de la pièce. Puisque la diffusion atomique suit une loi d'Arrhenius, l'efficacité du phénomène est intimement liée à la température de frittage. Ainsi, une température de frittage élevée permet une homogénéisation plus efficace des éléments d'alliage à travers la pièce.

De manière générale, on cherche à obtenir une composition chimique le plus homogène possible à travers la pièce. Cependant, les particularités du procédé de la MP ne permettent pas d'obtenir une homogénéité parfaite. En industrie, la durée du frittage est généralement limitée à une trentaine de minutes pour des températures de frittage se situant entre 1120 °C et 1280 °C. Inévitablement, certaines zones de la pièce auront une composition chimique plus riche en éléments d'alliage que d'autres, dans le contexte du procédé ici étudié. La composition chimique locale se traduit par une trempabilité locale bien précise. Les zones les plus alliées auront tendance à être plus trempantes que les zones contenant une plus faible proportion d'éléments d'alliage. En fonction du taux de refroidissement imposé, il est possible que certaines zones de la pièce se transforment en structure de trempe (martensite) alors que d'autres régions voient apparaître des structures d'équilibre (mélange de ferrite et cémentite, sous forme de perlite ou de bainite). La figure 8.1 illustre bien cet aspect du procédé.

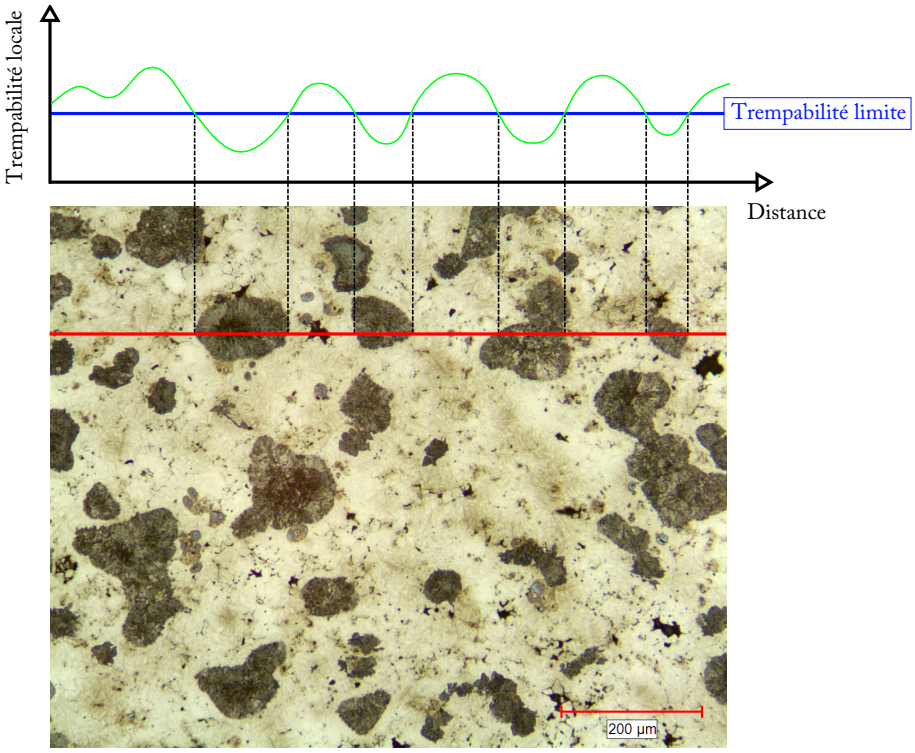


Figure 8.1 Variation microstructurale en fonction de la trempabilité locale (en vert) et de la trempabilité seuil (en bleu). La trempabilité locale est liée à la composition chimique locale et la trempabilité seuil est dépendante du taux de refroidissement imposé à la pièce. La micrographie ici utilisée correspond à une pièce constituée de 79% de poudre d'acier non-allié (Atomet 1001HP), de 20 % d'alliage mère MB1 et de 1 % de poudre de cuivre élémentaire. Ce comprimé est fritté sous argon, à 1200 °C, pendant 30 minutes. Le taux de refroidissement imposé à la pièce frittée est d'environ 120 °C/min.

En fait, la microstructure de la pièce refroidie dépend principalement de deux facteurs : l'homogénéité de la composition chimique à travers la pièce et le taux de refroidissement imposé à la pièce. Sur la figure 8.1, la trempabilité locale (associée à la composition chimique locale) est représentée par la courbe verte et la trempabilité seuil (liée au taux de refroidissement) est représentée par la droite bleue. La trempabilité seuil indique la composition chimique seuil requise pour obtenir de la martensite à un taux de refroidissement donné. Plus on augmente le taux de refroidissement, plus la trempabilité seuil diminue. Lorsque la composition chimique locale permet de générer de la martensite pour un taux de refroidissement donné, on se trouve dans la situation où la trempabilité locale est supérieure à la trempabilité seuil (la courbe verte se situe au-dessus de la courbe bleue).

Les deux situations suivantes permettent d'illustrer l'influence de ces deux facteurs.

Situation 1 : on impose une distribution hétérogène des éléments d'alliage (la courbe verte est fixe).

- Si le taux de refroidissement augmente, la droite bleue sera déplacée vers le bas. Ainsi, on obtiendra une plus grande fraction volumique de la pièce présentant une composition chimique suffisante pour générer de la martensite. Dans ce cas, on s'attend donc à obtenir une grande fraction volumique de martensite et une faible fraction volumique de structures d'équilibre.
- À l'inverse, un taux de refroidissement faible aura tendance à déplacer la droite bleue vers le haut, ce qui implique qu'une moins grande quantité de matière aura la composition chimique nécessaire pour se transformer en martensite lors du refroidissement.

Situation 2 (on impose un taux de refroidissement constant ; la courbe bleue est fixe) :

- Dans le cas où la composition chimique est homogène, il faut que celle-ci traduise une trempabilité suffisamment élevée pour dépasser la trempabilité seuil, imposée par le taux de refroidissement appliqué à la pièce. Il est possible d'obtenir une composition chimique qui, en tout point, est associé à une trempabilité locale trop faible pour générer de la martensite. Ce cas représente une pièce constituée d'une poudre pré-alliée n'ayant pas une trempabilité suffisante pour atteindre la trempabilité minimale en tout point de la pièce.
- Dans le cas d'une distribution hétérogène des éléments d'alliage à travers la pièce, les zones présentant une trempabilité locale supérieure à la trempabilité seuil permettront l'apparition d'une certaine fraction volumique de martensite et ce même si la composition chimique moyenne de la pièce se traduit par une trempabilité inférieure à la trempabilité seuil imposée. Par opposition, les zones qui contiennent localement moins d'éléments d'alliage mèneront à des structures d'équilibre (perlite ou bainite). Malgré le fait que la composition chimique moyenne de la pièce soit faible, on obtient quand même une réponse autotrempante partielle.
- Dans le cas où la poudre de base est légèrement pré-alliée et qu'une certaine quantité d'alliage mère est ajoutée au mélange, la courbe associée à la composition chimique hétérogène subira une translation vers le haut, permettant ainsi à un plus grand volume de matière (voir la totalité de la pièce) d'être suffisamment allié pour générer de la martensite.

En bref, la nature même du procédé de production de pièces autotrempantes développé dans ce mémoire engendre l'apparition de microstructures hétérogènes ou composites, combinant des structures de trempe (martensite) et des structures se rapprochant de l'équilibre (perlite

et/ou bainite). Une des particularité du procédé réside dans le fait que la martensite apparait dans les zones de jonction entre les particules de poudres («cous interparticulaires» ou «*sintering necks*»). Sous une sollicitation mécanique (F), ces zones correspondent aux endroits où la contrainte locale (σ_{loc}) est la plus élevée puisque la section de matière (S) est faible (diamètre du cou interparticulaire). La présence d'une phase résistante telle la martensite dans ces zones critiques permet d'espérer une bonne tenue mécanique de la pièce. Bien entendu, l'application d'un traitement thermique de revenu est recommandé sur les pièces contenant de la martensite. Ce traitement thermique permet d'obtenir de la martensite revenue, constituant microstructural possédant une excellente combinaison de dureté, résistance et ténacité.

CHAPITRE 9

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

9.1 Conclusions

Les travaux effectués lors de ce projet de maîtrise ont permis d'explorer plusieurs aspects des procédés de fabrication d'alliages mères et de pièces de MP autotrempantes. Ce projet de maîtrise aborde pratiquement toutes les étapes du procédé de fabrication de pièces de MP, en partant de la conception et de la production des poudres alliage mère par atomisation à l'eau, jusqu'à l'obtention de pièces frittées présentant des microstructures de trempe. Plusieurs grandes conclusions peuvent être dégagées de l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus :

- Il est possible de produire des poudres d'alliage mère par atomisation à l'eau sans signe d'oxydation excessive à l'intérieur des particules.
- Inévitablement, l'atomisation à l'eau engendre une oxydation surfacique significative des particules de poudre d'alliage mère.
- Le broyage des poudres d'alliage mère permet d'obtenir une poudre ayant une granulométrie fine et dont la surface des particules est exempte d'oxyde.
- L'étude de la cinétique de broyage a permis de mettre en évidence que la vitesse du broyage diminue lorsque la microstructure contient une plus grande quantité d'austénite (pour un %C plus faible).
- L'utilisation d'acide stérique lors du broyage permet d'empêcher l'apparition d'agglomérats et d'aggrégats dans les poudres broyées. Ce faisant, il est possible d'obtenir des poudres d'alliage mère dont les granulométries sont très fines.
- Les mélanges constitués d'une poudre d'acier non-alliée et d'une certaine quantité de poudre d'alliage mère montrent des propriétés de compaction généralement meilleures que des poudres autotrempantes pré-alliées.
- Le frittage de comprimés (contenant un mélange de poudres d'acier non-allié et d'alliage mère) mène à une distribution hétérogène des éléments d'alliage à travers la pièce. Lors du refroidissement, ce type de distribution mènera à l'apparition d'une microstructure composite constituée de martensite et de structures d'équilibre (perlite ou bainite).
- La martensite générée se trouve au niveau des ponts métallurgiques reliant les particules de poudre entre elles, endroits où une plus grande résistance est nécessaire.

- Il est possible, à partir d'une poudre d'acier non-allié combinée à une certaine quantité d'alliage mère, d'obtenir une réponse autotrempante significative (dureté apparente > 30 HRC).
- L'utilisation d'une poudre d'acier faiblement pré-allié permet d'obtenir une réponse autotrempante de meilleure qualité et des microstructures trempées plus homogènes.
- Les éléments d'alliage utilisés ici afin de promouvoir l'autotrempabilité (Mn et Cr) sont nettement moins coûteux que les éléments d'alliage plus communément utilisés en MP (Mo et Ni).
- Les éléments d'alliage sensibles à l'oxydation (Mn et Cr) demeurent sous forme non-oxydée tout au long du procédé et contribuent significativement à l'autotrempabilité des pièces frittées.

En bref, l'utilisation d'alliage mère dans la production de pièces de MP autotrempantes présente plusieurs avantages :

- Utilisation d'éléments d'alliage efficaces et peu coûteux (chrome et manganèse) sans problème majeur d'oxydation.
- Utilisation du manganèse sans l'effet néfaste sur la compressibilité.
- Bonne compressibilité des mélanges autotrempants développés.
- Réponse autotrempante totale ou partielle et modulable.

Ce projet a permis de montrer la faisabilité d'un procédé de production d'alliages mères et de pièces de MP autotrempantes. Le procédé offre un bon compromis entre le coût de production, la compressibilité des mélanges et la réponse autotrempante des pièces produites.

9.2 Recommandations

À la lumière des résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire, différentes recommandations peuvent être émises afin de guider d'éventuels travaux futurs :

- Il est suggéré d'utiliser des alliages mères présentant une granulométrie plus fine (e.g. poudres d'alliage mère broyées en présence d'acide stérique) qui permettrait potentiellement d'améliorer la répartition spatiale des particules d'alliage mère dans le mélange autotrempant. De plus, des particules plus fines présentent des surfaces spécifiques plus élevées et donc une meilleure réactivité avec les particules de poudre d'acier. Cette caractéristique pourrait améliorer la répartition des éléments d'alliage dans la pièce par diffusion atomique.
- La grande majorité des expériences réalisées durant ce projet de maîtrise impliquent la poudre d'alliage mère MB1 uniquement. D'autres poudres d'alliage mère (M1, M2, M3 et M3LC) ont été produites et broyées. Cependant, leur utilisation dans des mé-

langes de poudres autotrempants n'a été qu'effleurée. L'utilisation de ces alliages mères, présentant des compositions chimiques différentes, reste à être explorée.

- Un frittage à haute température (e.g. 1280 °C) aurait évidemment un effet important sur la diffusion des éléments d'alliage à travers la pièce. Cependant, ce type de frittage engendre des coûts de production plus élevés.
- L'utilisation d'une poudre d'acier dont la granulométrie est plus fine aurait tendance à réduire les distances de diffusion ce qui permettrait d'améliorer l'homogénéité de la composition chimique à travers la pièce. Par contre, on peut s'attendre à ce qu'une telle poudre d'acier ait une vitesse d'écoulement plus faible (diminution de la productivité du procédé de la MP) ainsi qu'une moins bonne compressibilité.
- La meilleure répartition des éléments d'alliage au travers de la pièce pourrait aussi être améliorée avec l'utilisation d'une phase liquide (transitoire ou permanente) durant le frittage, la diffusion atomique des éléments d'alliage étant plus rapide en phase liquide qu'en phase solide. Par ailleurs, l'utilisation d'activateur permettrait de bonifier les différents mécanismes de diffusion atomique en phase solide.
- Il semblerait que la présence de graphite, généralement ajouté aux mélanges de poudres, réduise l'efficacité de la diffusion des éléments d'alliage dans la matrice austénitique des particules de poudre d'acier. Une étude plus approfondie de cet effet serait d'intérêt pour la compréhension du procédé. Le même genre d'étude pourrait être fait quant à l'ajout de poudre de cuivre élémentaire.
- La cinétique de la diffusion des éléments d'alliage vers l'intérieur des particules de poudre d'acier mériterait d'être étudiée de manière plus approfondie à l'aide d'analyses ponctuelles quantitatives, de profils de concentration et de cartographies élémentales.
- La caractérisation précise de la réponse autotrempante en fonction de la vitesse de refroidissement permettrait l'établissement de diagramme d'autotrempabilité (dureté apparente et % de martensite en fonction de la vitesse de refroidissement) pour les mélanges autotrempants contenant des alliages mères.
- Finalement, la caractérisation des propriétés mécaniques générales (limite d'élasticité, résistance à traction, ténacité, fatigue,...) de mélanges autotrempants optimisés serait d'un intérêt certain.

RÉFÉRENCES

[1] R. M. German, *Powder metallurgy science, 2nd edition.* Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1994.

[2] H. Hafizpour, M. Sanjari, and A. Simchi, "Analysis of the effect of reinforcement particles on the compressibility of Al-SiC composite powders using a neural network model," *Materials & Design*, vol. 30, no. 5, pp. 1518–1523, 2009.

[3] O. Lame, D. Bellet, M. Michiel, and D. Bouvard, "In situ microtomography investigation of metal powder compacts during sintering," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 200, pp. 287–294, 2003.

[4] M. Gao and E. Forssberg, "Prediction of product size distributions for a stirred ball mill," *Powder Technology*, vol. 84, no. 2, pp. 101–106, 1995.

[5] E. Kelly and D. Spottiswood, *Introduction to mineral processing.* Wiley New York, 1982.

[6] C. Brooks, *Principles of the heat treatment of plain carbon and low alloy steels.* ASM International, 1996.

[7] *ASTM A255-02 : Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel*, ASTM International Std., 2002.

[8] *ASM Handbook, Volume 7 : Powder Metal Technologies and Applications.* ASM International, 1984.

[9] F. Castro, S. Sainz, V. Martinez, M. Dougan, and F. Baumgärtner, "Sinterability, hardenabilility and mechanical properties of Mn-containing PM steels through the use of a specially designed Fe-Mn-C master alloy," *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 7, pp. 95–108, 2006.

[10] A. King, "Diffusion induced grain boundary migration," *International Materials Reviews*, vol. 32, no. 1, pp. 173–189, 1987.

[11] A. Ghosh, *Secondary Steelmaking : Principles and Applications.* CRC Press, 2000.

[12] (2010) Site internet de LAMPOUL : Laboratoire de métallurgie des poudres de l'Université Laval. [Online]. Available : http://lampoul.gmn.ulaval.ca/

[13] (2010) Site internet de la compagnie Zoz GmbH. [Online]. Available : http://www.zoz-group.de/zoz.engl/zoz.main/

[14] H. Zoz, "Performance of the Simoloyer," in *4th International Conference on Powder Metallurgy in Aerospace, Defense and Demanding Applications*, P. Goodwin and R. Schwarz, Eds., May 8-10 1995.

[15] *ASTM B925-03 : Standard Practices for Production and Preparation of Powder Metallurgy (PM) Test Specimens*, ASTM International Std., 2003.

[16] S. Turenne, "MET6108 : Procédés de la métallurgie des poudres," Notes de cours (École Polytechnique de Montréal), 2008.

[17] H. Hafizpour and A. Simchi, "Investigation on compressibility of AlSiC composite powders," *Powder Metallurgy*, vol. 51, no. 3, pp. 217–223, 2008.

[18] D. Bouvard, "Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure," *Powder Technology*, vol. 111, no. 3, pp. 231–239, 2000.

[19] M. Baran, A. Graham, A. Davala, R. Causton, and C. Schade, "A superior sinterhardenable material," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 7, 1999, p. 185.

[20] M. Dlapka, H. Danninger, C. Gierl, and B. Lindqvist, "Defining the pores in PM components," *Metal Powder Report*, vol. 65, no. 2, pp. 30–33, 2010.

[21] H. Rumpf, "The single grain comminution as a basis of a technical comminution science (Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft)," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 37, no. 3, pp. 187–202, 1965.

[22] R. Snow, T. Allen, B. Ennis, and J. Litster, *Perry's chemical engineers' handbook (Section 20 : Size reduction and size enlargement)*, 6th ed. McGraw-Hill, 1984.

[23] R. Hogg, "Breakage mechanisms and mill performance in ultrafine grinding," *Powder Technology*, vol. 105, no. 1-3, pp. 135 – 140, 1999.

[24] R. M. German, "Fragmentation behaviour in particulate materials processing," *Powder Metallurgy*, vol. 52, no. 3, pp. 196–204, 2009.

[25] J. Benjamin, "Mechanical alloying," *Scientific American*, vol. 234, no. 5, pp. 40–48, 1976.

[26] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.

[27] P. Rajendran Nair and R. Paramasivam, "An analysis of the influence of grinding aids on the breakage process of calcite in media mills," *Advanced Powder Technology*, vol. 10, no. 3, pp. 223–243, 1999.

[28] L. Opoczky, "Fine grinding and agglomeration of silicates," *Powder Technology*, vol. 17, no. 1, pp. 1–7, 1977.

[29] Z. Zhang, R. Sandström, K. Frisk, and A. Salwén, "Characterization of intermetallic Fe-Mn-Si powders produced by casting and mechanical ball milling," *Powder Technology*, vol. 137, no. 3, pp. 139–147, 2003.

[30] C. Frances, "On modelling of submicronic wet milling processes in bead mills," *Powder Technology*, vol. 143-144, pp. 253–263, 2004.

[31] S. Fadda, A. Cincotti, A. Concas, M. Pisu, and G. Cao, "Modelling breakage and reagglomeration during fine dry grinding in ball milling devices," *Powder Technology*, vol. 194, no. 3, pp. 207–216, 2009.

[32] R. Verma and R. Rajamani, "Environment-dependent breakage rates in ball milling," *Powder Technology*, vol. 84, no. 2, pp. 127–137, 1995.

[33] Y. Fukumori, H. Tamura, K. Jono, M. Miyamoto, H. Tokumitsu, H. Ichikawa, and L. Block, "Dry grinding of chitosan powder by a planetary ball mill," *Advanced Powder Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 281–292, 1998.

[34] Q. Zeng, Y. Xiao, S. Dong, X. Liu, B. Qiu, Z. Zhang, and R. Wang, "Influence of milling conditions on magnetic properties of $Nd(Fe,Mo)_{12}N_x$ compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 321–324, 1999.

[35] W. J. Tseng, D.-M. Liu, and C.-K. Hsu, "Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics," *Ceramics International*, vol. 25, no. 2, pp. 191–195, 1999.

[36] S. Kleiner, F. Bertocco, F. Khalid, and O. Beffort, "Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al-TiO_2 system," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 89, no. 2-3, pp. 362–366, 2005.

[37] L. Bass, "Zur Theorie der Mahlvorgänge," *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP) - Journal of Applied Mathematics and Physics*, vol. 5, no. 4, pp. 283–292, 1954.

[38] A. Griffith, "The phenomena of rupture and flow in solids," *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, vol. 221, pp. 163–198, 1921.

[39] K. Reid, "A solution to the batch grinding equation," *Chemical Engineering Science*, vol. 20, no. 11, pp. 953–963, 1965.

[40] Y. Nakajima and T. Tanaka, "Solution of batch grinding equation," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 12, no. 1, pp. 23–25, 1973.

[41] W. Choi, H. Chung, B. Yoon, and S. Kim, "Applications of grinding kinetics analysis to fine grinding characteristics of some inorganic materials using a composite grinding media by planetary ball mill," *Powder Technology*, vol. 115, no. 3, pp. 209–214, 2001.

[42] K. Shinohara, B. Golman, T. Uchiyama, and M. Otani, "Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill," *Powder Technology*, vol. 103, no. 3, pp. 292–296, 1999.

[43] G. Matijašić and S. Kurajica, "Grinding kinetics of amorphous powder obtained by sol-gel process," *Powder Technology*, vol. 197, no. 3, pp. 165–169, 2010.

[44] L. G. Austin, R. Klimpel, and P. Luckie, *Process engineering of size reduction : ball milling*. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., 1984.

[45] H. Berthiaux, C. Varinot, and J. Dodds, "Approximate calculation of breakage parameters from batch grinding tests," *Chemical Engineering Science*, vol. 51, no. 19, pp. 4509–4516, 1996.

[46] P. Das, "Use of cumulative size distribution to back-calculate the breakage parameters in batch grinding," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 25, no. 9-10, pp. 1235–1239, 2001.

[47] M. Yekeler, A. Ozkan, and L. Austin, "Kinetics of fine wet grinding in a laboratory ball mill," *Powder Technology*, vol. 114, no. 1-3, pp. 224–228, 2001.

[48] Office québecois de la langue française. (2010, Janvier) Grand dictionnaire terminologique. [Online]. Available : http://www.oqlf.gouv.qc.ca/ressources/gdt.html

[49] M. Grossmann, *Elements of hardenability*. American Society for Metals, 1952.

[50] I. Kramer, R. Hafner, and S. Toleman, "Effect of Sixteen Alloying Elements on Hardenability of Steel," *Transactions*, p. 138, 1944.

[51] G. Brophy and A. Miller, "An appraisal of the factor method for calculating the hardenability of steels from composition," *Trans. AIME*, vol. 167, pp. 654–663, 1946.

[52] I. Kramer, S. Siegel, and J. Brooks, "Factors for the Calculation of Hardenability," *Trans. AIME*, vol. 167, no. 670, p. 210, 1946.

[53] W. Crafts and J. Lamont, *Hardenability and steel selection*. Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd, 1949.

[54] E. Just, "New formulas for calculating hardenabilility curves," *Metal Progress*, vol. 96, pp. 87–88, November 1969.

[55] C. Siebert, D. Doane, and D. Breen, *The hardenability of steels - Concepts, metallurgical influences and industrial applications*. ASM International, 1977.

[56] L. A. Dobrzański and W. Sitek, "Comparison of hardenability calculation methods of the heat-treatable constructional steels," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 64, no. 1-3, pp. 117–126, 1997.

[57] InfoMine Inc's. (2011, Janvier). [Online]. Available : http://www.infomine.com/commodities/

[58] M. Johansson, "Expanding opportunities with chromium," *Metal Powder Report*, vol. 54, no. 3, pp. 22–24, 1999.

[59] U. Engström, D. Milligan, and A. Klekovkin, "Chromium may give pre-alloys the cost edge," *Metal Powder Report*, vol. 61, no. 7, pp. 36–41, 2006.

[60] "Règlement No 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH)," Décembre 2006.

[61] "Directive 2004/37/CE du Parlement européen et du Conseil, du 29 avril 2004, concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail," Avril 2004.

[62] T. Murphy and M. Baran, "An investigation into the effect of copper and graphite additions to sinter-hardening steels," Hoeganaes Technical Paper, Tech. Rep., 2004. [Online]. Available : http://www.hoeganaes.com/TechPapersv2/149.pdf

[63] G. L'Espérance, "Conversation privée," Janvier 2011.

[64] Éric. Duchesne, "Caractérisation de l'autotrempabilité des pièces fabriquées par metallurgie des poudres et étude de l'effet des variables du matériau et du procédé," Master's thesis, École Polytechnique de Montréal, 2000.

[65] F. Chagnon and M. Gagne, "Effect of graphite and copper concentrations and post sintering cooling rate on properties of sinter hardened materials," in *PM 2 TEC : International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 13, 2000, pp. 37–47.

[66] 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, pp. 112–130, 2001.

[67] E. Duchesne, G. L'Esperance, and A. De Rege, "Sinter-hardening and hardenability," *International journal of powder metallurgy*, vol. 36, no. 1, pp. 49–60, 2000.

[68] U. Engström, D. Milligan, S. Bengtsson, A. Bergmark, B. Maroli, and R. Frasier, "Evaluating the Effects of Mass and Density on the Sinterhardening Response of Different PM Steels," *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5, pp. 91–95, 2006.

[69] U. Engström and R. Frykholm, "Chrome is good in high strength PM applications," *Metal Powder Report*, vol. 62, no. 11, pp. 18–21, 2007.

[70] 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.

[71] 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.

[72] M. Schmidt, P. Thorne, U. Engström, J. Gabler, T. Jesberger, and S. Feldbauer, "Effect of Sintering Time and Cooling Rate on Sinter Hardenable Materials," *Advances in Powder Metallurgy & Advanced Materials*, vol. 10, pp. 160–171, 2004.

[73] C. Blais, R. Serafini, and G. L'Esperance, "Effect of hydrogen concentration in cooling zone on sinter hardening," *International journal of powder metallurgy*, vol. 41, no. 4, pp. 33–41, 2005.

[74] R. Serafini and C. Blais, "Furnace atmosphere optimization for sinter-hardening," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5, 2001, pp. 57–72.

[75] M. Gagne, C. Ciloglu, Y. Trudel, and J. Capus, "The influence of residual elements on the green and sintered properties of water-atomized steel powders," *Progress in powder metallurgy*, vol. 43, pp. 777–787, 1987.

[76] P. Plamondon, "Contribution à la compréhension des facteurs influencant la compressibilité et l'usinabilité de poudres d'acier influence des éléments résiduels sur le comprimé et les propriétés de frittage des poudres d'acier obtenues par atomisation aqueuse," Master's thesis, École Polytechnique de Montréal, 2001.

[77] D. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2005.

[78] R. M. German, *Liquid phase sintering*. Plenum Press, 1985.

[79] F. Castro and S. Sainz, "Influence of Ni on hardenability of PM steels," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5. MPIF, 2010, pp. 20–34.

[80] H. Danninger, R. Pöttschacher, S. Bradac, A. Šalak, and J. Seyrkammer, "Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders," *Powder Metallurgy*, vol. 48, no. 1, pp. 23–32, 2005.

[81] F. Castro and W. Garcia, "Low alloy high strength PM steels for sinterhardening," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5. MPIF, 2009, pp. 65–78.

[82] E. Dudrova, M. Kabatova, E. Parilak, and E. Kosc, "Microstructure and properties of Fe-3Mn-Cx sintered steels," *Metalurgija (Yugoslavia)*, vol. 40, no. 4, pp. 187–194, 2001.

[83] R. Shivanath, P. Jones, and D. T. D. Thieu, "Hi-density sintered alloy (US Patent 5,516,483)," U.S. Patent US 5,516,483, 1996.

[84] R. Shivanath, P. Jones, and R. Lawcock, "On the synergies of high temperature sintering and alloy development for high endurance P/M powertrain components," *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 4, p. 13, 1996.

[85] K. Fritz Thümmler, L. Aloisio N. Klein, and L. Rainer Oberacker, "Method for powder metallurgical production of structural parts of great strength and hardness from Si-Mn or Si-Mn-C alloyed steels (US Patent 4,913,739)," U.S. Patent US 4,913,739, 1990.

[86] R. J. Causton, "Steel powder admixture having distinct prealloyed powder of iron alloys (US Patent 5,108,493)," U.S. Patent US 5,108,493, 1992.

[87] W. B. James and R. J. Causton, "Surface-Hardenable Heat Treated P/M Steels," vol. 5, 1992, pp. 65–91.

[88] K. S. Narasimhan and N. Chawla, "Metal-based powder compositions containing silicon carbide as an alloying powder (US Patent 6,364,927)," U.S. Patent US 6,364,927, 2002.

[89] A. Cias, S. Mitchell, K. Pilch, H. Cias, M. Sulowski, and A. Wronski, "Tensile properties of Fe-3Mn-0.6/0.7C steels sintered in semiclosed containers in dry hydrogen, nitrogen and mixtures thereof," *Powder Metallurgy*, vol. 46, no. 2, pp. 165–170, 2003.

[90] E. Dudrová, M. Kabátová, and R. Bidulský, "Microstructure, mechanical properties and failure of Fe-3Mn-0.7C sintered steel," *Metalurgija*, vol. 42, no. 1, pp. 3–8, 2003.

[91] E. Dudrová, M. Kabátová, R. Bidulský, and A. Wronski, "Industrial processing, microstructures and mechanical properties of Fe-(2-4)Mn-(0.85 Mo)-(0.3-0.7)C sintered steels," *Powder Metallurgy*, vol. 47, no. 2, pp. 180–189, 2004.

[92] P. Dudek and A. Ciaś, "Microstructure and mechanical properties of Fe-2.2Mn-1.5Cr-0.2Mo-0.3C steel sintered at 1120 C and 1250 C," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 53, no. 3, pp. 809–816, 2008.

[93] M. Sulowski and P. Dudek, "The effect of cooling rate on the structure, porosity and mechanical properties of sinter-hardened Fe-3Mn-0,8C PM steels," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 53, pp. 827–837, 2008.

[94] A. Cias and A. Wronski, "Mechanical properties distributions of PM manganese steels analysed by Gaussian and Weibull statistics," *Powder Metallurgy*, vol. 53, no. 4, pp. 328–335(8), December 2010.

[95] A. Salak and M. Selecka, "Adverse effect of high purity atmosphere on sintering of manganese steels," *Powder Metallurgy*, vol. 53, no. 4, pp. 285–294(10), December 2010.

[96] G. Zapf, G. Hoffmann, J. Niessen, and K. Dalal, "Process for making alloyed steel sintered parts and sinter powder for use in the process (GB Patent 1,504,547)," United Kingdom Patent GB1 504 547, 1978.

[97] S. Banerjee, G. Schlieper, F. Thümmler, and G. Zapf, "New results in the master alloy concept for high-strength sintered steels," in *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 13, 1980, pp. 143–157.

[98] S. Banerjee, V. Gemenetzis, and F. Thümmler, "Liquid phase formation during sintering of low-alloy steels with carbide-base master alloy additions," *Powder Metallurgy*, vol. 12, no. 3, pp. 126–129, 1980.

[99] J. R. Davis, *Cast irons*. ASM International, 1996.

[100] P. Beiss, "New Cr-Mn alloyed sintered steel for high performance applications," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 7. MPIF, 2005, pp. 22–30.

[101] J. Capus, "Manganese : Making a little fine nickel go a long way," *Metal Powder Report*, vol. 63, no. 1, pp. 13–16, 2008.

[102] "Oil atomisation puts a different face on iron alloy powders," *Metal Powder Report*, vol. 59, no. 10, pp. 26–27, 2004.

[103] J. Capus, "Master alloys may cause shift in perceptions of PM," *Metal Powder Report*, vol. 61, no. 1, pp. 36–42, 2006.

[104] 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, no. 3, pp. 325–334, 2003.

[105] W. García, S. Sainz, and F. Castro, "Tensile and fatigue properties of PM steels with additions of an atomised Fe-Mn-C master alloy," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 10. MPIF, 2008, pp. 231–239.

[106] W. García, S. Sainz, A. Karuppannagounder, and F. Castro, "Heterogeneous microstructures for obtaining high performance PM steels," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5. MPIF, 2008, pp. 139–149.

[107] C. Lindberg, "Manganese containing materials having high tensile strength (US Patent 5,969,276)," United States Patent Patent US 5,969,276, 1999.

[108] Z. Zhang and R. Sandström, "Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 363, no. 1-2, pp. 199–207, 2004.

[109] Z. Zhang, K. Frisk, A. Salwén, and R. Sandström, "Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si-C sintered steels," *Powder Metallurgy*, vol. 47, no. 3, pp. 239–246, 2004.

[110] S. Mocarski, "Method of making sintered powder alloy compacts (US Patent 4,382,818)," United States Patent Patent US 4,382,818, 1983.

[111] P. King and B. Lindsley, "A New Cr-Bearing Alloy for High-Performance Applications," vol. 2. METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION, 2005, p. 7.

[112] B. Lindsley, P. King, and C. T. Schade, "Manganese containing materials having high tensile strength (US Patent 7,153,339 B2)," United States Patent Patent US 7,153,339 B2, 2006.

[113] R. Oro and P. Shykula, "Microstructure and mechanical behavior of hybrid powder systems based on Fe-(Mo)-C + Cr-Ni-Mo-Mn master alloy," in *Euro PM2009*, 2009, pp. 11–16.

[114] I. Fridberg, L. Torndahl, and M. Hillert, "Diffusion in Iron," *Jernkontorets Ann.*, vol. 153, no. 6, pp. 263–276, 1969.

[115] J. Verhoeven, *Steel metallurgy for the non-metallurgist.* ASM International, 2007.

[116] V. Mural and P. Gruzin, *The Physics of Metals and Metallography (Fiz. Met. Metalloved.)*, vol. 17, no. 5, p. 154, 1964.

[117] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides.* Éd. de Physique, 1985.

[118] K. Nohara and K. Hirano, "Diffusion of 54 Mn in Fe and Fe-Mn alloys," in *Proc. Internat. Conf. Sci. Technol. Iron Steel (Tokyo)*, 1971, pp. 1267–1273.

[119] E. Dudrova, M. Kabatova, S. Mitchell, R. Bidulsky, and A. Wronski, "Microstructure evolution in Fe-Mn-C during step sintering," *Powder Metallurgy*, vol. 53, no. 3, pp. 244–250, 2010.

[120] C. Wells and R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Pet. Eng.*, vol. 145, pp. 315–328, 1941.

[121] P. Gruzin, B. Noskov, and V. Shirokov, "Influence of manganese on the self-diffusion of iron," in *Problems of Metallograpy and the Physics of Metal, 4^{th} Symposium*, 1955, pp. 350–354.

[122] Šalak, A. and Selecká, M. and Bureš, R., "Manganese in ferrous powder metallurgy," *Powder Metallurgy Progress*, vol. 1, no. 1, p. 1, 2001.

[123] D. Yoon, "Theories and observations of chemically induced interface migration," *International Materials Reviews*, vol. 40, no. 4, pp. 149–179, 1995.

[124] M. Jaliliziyaeian, C. Gierl, and H. Danninger, "Effect of prealloyed Mn and Cr on chemical reactions during sintering of steel compacts," in *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5, 2008, pp. 72–78.

[125] *Materials Standards for PM Structural Parts (MPIF Standard 35)*, Metal Powder Industries Federation Std., 2007.

[126] S. Gasoriek, "Powder pressing method (US Patent 5,035,845)," U.S. Patent US 5,035,845, 1991.

[127] *ASM Handbook, Volume 1 : Properties and Selection : Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, ser. ASM Handbook Series. ASM International, 1990. [Online]. Available : http://books.google.ca/books?id=IsiPbwAACAAJ

[128] M. S. Phadke, *Quality engineering using robust design*, P. Hall, Ed., 1989.

[129] J.-P. Bailon and J.-M. Dorlot, *Des Matériaux*. Presses Internationales Polytechnique, 2000.

ANNEXE A : Application provisoire (Brevet)

Une application provisoire (numéro de référence est 61/304,600) concernant la production et l'utilisation des nouveaux alliages mères developés au cours de cette maîtrise, a été déposé le 15 février 2010 au Bureau américain des brevets et des marques de commerce (*United States Patent and Trademark Office, USPTO*) dans l'optique de déposer officiellement un brevet. Le 15 février 2011, une application internationale dans le cadre du Traité de coopération en matière de brevets (*Patent Cooperation Treaty, PCT*) a aussi été déposé. Cet annexe présente le contenu de l'application internationale telle que déposée en février 2011.

A MASTER ALLOY FOR PRODUCING SINTER HARDENED STEEL PARTS AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SINTER HARDENED PARTS

Numéro de référence : PCT/CA2011/050088

Date de dépôt : 15 février 2011

ABSTRACT

A master alloy used to produce the steel part and a process for producing a sinter hardened steel part from the master alloy are described. The powdered master alloy having a composition of iron, about 1 to less than 5 weight% C, about 3 to less than 15 weight% Mn, and about 3 to less than 15 weight% Cr, wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite and the remainder as iron compounds. The process comprises : preparing the master alloy, mixing the master alloy with a steel powder to produce a mixture wherein the weight% of the master alloy is from 5 to 35 weight% of the mixture, compacting the mixture into a shape of a part and sintering the mixture to produce the steel part, and controlling the cooling rate after sintering to produce sinter hardening. The master alloy powder can also be used as a sinter hardening enhancer when mixed with low-alloy steel powders.

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application claims priority under 35USC§119(e) of US provisional patent application 61/304,600 filed on February 15, 2010, the specification of which is hereby incorporated

by reference.

FIELD OF INVENTION

[0002] The invention relates to a master alloy used for producing hardened steel part via sinter hardening and to a process for producing a sinter hardened steel part including the master alloy.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] Hardening alloying elements are widely used in powder metallurgy to produce high performance steel parts. These hardening alloying elements include : nickel, molybdenum and copper. One of the disadvantages of these alloying elements is their high and often fluctuating costs.

[0004] In traditional wrought steel metallurgy, additional hardening alloying elements comprise manganese, chromium and silicon. Manganese is a particularly effective hardening alloy. These additional alloying elements are less expensive and their costs tend to be more stable. The main disadvantage of these less expensive elements is that they are prone to oxidation which has, until now, limited their use in powder metallurgy.

[0005] There are a number of ways to introduce alloying elements in a powder metallurgy component. One of the ways involves adding alloying elements in the liquid steel before atomization (pre-alloying). Another way is to add the alloying elements to the powder mix as an additive (admixed). Pre-alloyed powders exhibit a relatively lower compressibility but produce more homogenous microstructures/properties. On the other hand, admixed alloying elements hinder the compressibility less but require higher sintering temperatures to ensure atomic diffusion, thus homogenous microstructures/properties.

[0006] GB 1,504,547 by Zaft et al, assigned to the company Sintermetallwerk Krebsöge GmbH, teaches a sintered alloy steel made by pressing and sintering a powder mixture with steel powder and a complex carbide hardening ferro-alloy containing the following elements : Cr up to 25%, Mo up to 25%, Mn up to 25%, C up to 10% as complex carbides and balance Fe. This exclusively containing carbide hardening ferro-alloy of Zaft et al., is very hard and can cause wear in the equipment and tools used in the production of steel parts («*Process for*

making alloyed steel sintered parts and sinter powder for use in the process» by G. Zapf et al., Patent GB 1,504,547, 1974). The conclusion that the master alloy of Zaft et al, causes excessive tool wear in processing equipment is explained in «*New Cr-Mn-alloyed sintered steel for high-performance applications*» by Paul Beiss, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Part 7, Page 24, 2005.

[0007] Therefore, there is a need for a softer or less-hard master alloy for the production of hardened alloy steel parts, that reduces the use of costly hardening alloying elements and minimizes tool wear during production of these parts with a resulting saving in material as well as in production costs. It therefore makes the process viable. This master alloy should also protect from oxidation the oxygen-affinitive elements such as manganese and chromium during processing.

SUMMARY

[0008] The master alloy and process presented herein allows for the use of less costly hardening alloying elements that have higher affinity for oxygen. Particularly, manganese and chromium are protected against oxidation when in solid solution in carbon containing phases, such as austenite and other compounds containing carbon. The presence of carbon in solid solution protects these alloying elements from oxidation during master alloy production and subsequent processing steps including sinter hardening.

[0009] In one aspect of the invention, there is provided a master alloy comprising a composition of about 1 to less than 5 weight% C in the master alloy, about 3 to less than 15 weight% Mn in the master alloy, about 3 to less than 15 weight% Cr in the master alloy, and a remainder Fe and unavoidable impurities ; wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite and the remainder as iron compounds.

[0010] In another aspect of the invention, there is provided a process for producing a sinter hardened steel part comprising : preparing a powder of a master alloy comprising a composition of about 1 to less than 7 weight% C in the master alloy, about 3 to less than 20 weight% Mn in the master alloy, about 3 to less than 20 weight% Cr in the master alloy, and a remainder Fe and unavoidable impurities ; wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure

comprising at least 10 volume% austenite and the remainder as iron compounds, mixing the master alloy powder with a steel powder to produce a mixture wherein the weight% of the master alloy is from 5 to 35 weight% of the mixture ; compacting the mixture to shape the part ; sintering the mixture to produce the steel part ; and controlling the cooling following sintering in order to generate sinter hardening.

[0011] According to a general aspect, there is provided a master alloy for sinter hardened steel parts, the master alloy comprising a composition of iron ; about 1 to less than about 5 weight% C in the master alloy, about 3 to less than about 15 weight% Mn in the master alloy, about 3 to less than about 15 weight% Cr in the master alloy, and wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite.

[0012] According to another general aspect, there is provided a process for producing a sinter hardened steel part comprising : preparing a powder of a master alloy comprising a composition of iron ; about 1 to less than 7 weight% C in the master alloy, about 3 to less than 20 weight% Mn in the master alloy, about 3 to less than 20 weight% Cr in the master alloy, and wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite, mixing the master alloy powder with a steel powder to produce a mixture wherein the weight% of the master alloy is from 5 to 35 weight% of the mixture ; compacting the mixture to shape the part ; sintering the mixture to produce the steel part ; and controlling the cooling following sintering in order to generate sinter hardening.

[0013] According to a further general aspect, there is provided a sinter hardened steel part obtained by the process described above.

[0014] According to still another general aspect, there is provided a powder mixture for producing a steel part, comprising : a steel powder ; and a master alloy powder in a concentration ranging between about 5 and about 35 weight% of the powder mixture, the master alloy powder comprising : iron ; about 1 to less than 7 weight% C in the master alloy powder, about 3 to less than 20 weight% Mn in the master alloy powder, about 3 to less than 20 weight% Cr in the master alloy powder, and wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite.

[0015] In this specification, the term «master alloy» is intended to mean a base metal such as iron pre-alloyed with one or more additional elements, for instance, carbon (C), manganese (Mn) and chromium (Cr), that is added to the base metal melt. Master alloys are obtained by atomization of a molten bath of the master alloy prepared, with a suitable high-pressure medium, such as a liquid or a gas. The master alloy particles are of micrometer order size.

[0016] In this specification, the term «ferroalloy» is intended to mean various alloys of iron with a high proportion of one or more element(s). Ferroalloys are obtained by casting, moulding, and crushing. The ferroalloy particles are of millimeter order size, i.e. about 1000 times larger than the master alloy particles.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0017] Reference will now be made to the accompanying drawings, showing by way of illustration a particular embodiment of the present invention and in which :

[0018] Fig. A.1 is a block diagram of a process for producing a master alloy powder and a sinter hardened steel part according to an embodiment ;

[0019] Fig. A.2 is a graph of particle size distribution (particle diameter, μm vs. %volume) of the master alloy according to one embodiment and two base commercial steel metal powders ;

[0020] Fig. A.3 is a micrograph of a sinter hardened steel part produced according to the embodiment of the process described in Example 1 ;

[0021] Fig. A.4 is a micrograph of a second sinter hardened steel part produced according to the embodiment of the process described in Example 2 ; and

[0022] Fig. A.5 is a micrograph of a third sinter hardened steel part produced according to the embodiment of the process described in Example 3 ; and

[0023] Fig. A.6 is a micrograph of a fourth sinter hardened steel part produced according to the embodiment of the process described in Example 4.

DETAILED DESCRIPTION

[0024] The present invention describes sinter hardening that consists of controlling the cooling rate of the sintering cycle to generate relatively hard microstructures containing a mixture of martensite, bainite and perlite phases without the use of a separate heat treatment particularly consisting of austenitization and quenching in oil or water. The less expensive alloying elements of interest here (manganese and chromium) allow sinter hardening via the process of the present invention. The absence of a separate heat treatment reduces the overall operating costs of the process and reduces the distortion of a part which is often induced by quenching the part in oil or water. Finally, sinter hardening is less expensive and more environmentally friendly than oil quench heat treatments. Sinter hardening eliminates oil emissions in the atmosphere and the need for cleaning the quenched parts and reduces health and safety hazards associated with high temperature oil baths. The present invention successfully achieves the production of hardened steel parts using less costly alloying elements. Alloying elements are protected from oxidation by the presence of a high carbon content in the liquid metal prior to atomization.

[0025] Referring now to the drawings, Fig. A.1 is a block diagram of a process 10 for the production of a sinter hardened steel part 450 according to the present invention, through the production of a powdered master alloy 150.

[0026] The process 10 for producing a sinter hardened steel part includes four main steps. The first step 100 is the preparation of a master alloy in a powder form, including atomization and grinding. The second step 200 is the mixing of the powdered master alloy 150 with a base steel metal powder, SP, where SP stands for «steel powder». The third step 300 is a pressing or compaction of the powder master alloy 150 and the base steel powder SP. The process is completed with a sintering step 400 having controlled cooling to produce the desired microstructures and properties.

[0027] Step 100 of preparing the master alloy powder 150 begins with the melting 105 of various elements to produce a molten bath of master alloy. The master alloy has a composition comprising the following elements : carbon (C), manganese (Mn), chromium (Cr), and optionally molybdenum (Mo), silicon (Si) or copper (Cu). Other alloying elements can also be used including but not limited to : V, W, Nb, Ni, P and B. The choice of additional alloying elements is usually based on market conditions in order to achieve a relatively low cost master alloy an the required hardening. The typical molten bath temperature in the melting

process 105 will be in the order of 1400-1700 °C although there will be some variation that depends on the chemistry of the melt. The remainder of the alloy is completed with iron and unavoidable impurities.

[0028] The typical concentrations of the elements in the molten bath are : about 1 to less than 7 weight% C, about 3 to less than 20 weight% Mn, and about 3 to less than 20 weight% Cr, the balance being the master alloy and any unavoidable impurities. The composition of the master alloy may optionally include 0-10 weight% Mo ; optionally 0-10 weight% Si, and optionally 0-10 weight% Cu. The composition of the master alloy may optionally also include 0-5 weight% V, 0-5 weight% W, 0-5 weight% Nb, 0-5 weight% Ni, 0-1 weight% P and 0-0.1 weight% B. Cross hashed lines in Fig. A.1 represent the optional addition of Mo, Si and other alloying elements in step 100.

[0029] In an alternative embodiment, the master alloy includes between about 1 to less than 5 weight% C, about 3 to less than 15 weight% Mn, and about 3 to less than 15 weight% Cr. In still another embodiment, the master alloy includes between about 2 to less than 5 weight% C, about 5 to less than 15 weight% Mn, and about 5 to less than 15 weight% Cr.

[0030] In an embodiment, the composition of the master alloy includes at least 60 weight% of iron.

[0031] The term «weight%» is defined as the weight of the element over the total weight of a mixture as a whole multiplied by 100.

[0032] With the molten bath of the master alloy prepared, the bath is atomized 107 (or pulverized), with a suitable high-pressure medium, such as a liquid or a gas, which produces an atomized powder. In an embodiment, a water atomization process is used and the protective atmosphere 102 during the atomizing step 107 is argon.

[0033] The atomized powder is dried in a drying unit operation 109 well known to the person skilled in the art.

[0034] An optional reduction heat treatment can be applied to the atomized/dried master allow powder in order to reduce and remove any oxides that may have been formed during water atomisation. Furthermore, the heat treatment has the potential to improve the compressibility of the master alloy powder. In an embodiment, the reduction heat treatment can

be carried out at a temperature ranging between 800oC and 1100oC during about 0.5 to 10 hours.

[0035] The atomized master alloy powder produced can undergo a milling step 111. The milling step 111 of the atomized powder can be achieved in any one of the following equipment : ball mill, planetary mill, impact mill or any other suitable grinding apparatus. After milling, a ground master alloy powder is obtained with a d_{50} between 5-30 μm, and in an embodiment the d_{50} is between 5-15 μm.

[0036] d_{50} is the median of the particle size distribution. Thus, in volume, 50% of the particles have a larger size than d_{50} and the remaining 50% are smaller than d_{50}. d_{10} and d_{90} represent the particle sizes where 10% and 90% of the particles are smaller than d_{10} and d_{90}, respectively.

[0037] The usage of a process control agent as an additive during milling can enhance the fineness of the ground powder. In an embodiment, the process control agent used is stearic acid and is mixed with atomized master alloy powder in a proportion of about 0 weight% to about 2 weight% before milling. The stearic acid molecules adhere to the fresh metal surfaces created during grinding (fractured particles) and impede the aggregation phenomenon, thus allowing the production of a finer master alloy powder. By using a process control agent, it has been possible to produce a ground master alloy powder with a d_{50} as low as about 6 μm.

[0038] Process control agents are added to the powder mixture during milling to reduce the effect of cold welding. The PCAs can be solids, liquids, or gases. They are mostly, but not necessarily, organic compounds, which act as surface-active agents. The PCA adsorbs on the surface of the powder particles and minimizes cold welding between powder particles and thereby inhibits agglomeration.One skilled in the art will appreciate that other process control agents can be used such as and without being limitative methanol, ethanol, hexane, and the one cited in Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001), pp. 1-184, which is hereby incorporated by reference.

[0039] An optional annealing heat treatment 112 may be applied to the master alloy powder in order to reduce its hardness and improve the compressibility of the powder.

[0040] The ground and optionally annealed master alloy powder can be classified 113, using any one of a variety of known methods such as screening, or air classification. The classifying step 113 typically removes particles larger than 45 μm. The d_{50} remains in the range of 5 μm

and 30 μm, and, in a narrower embodiment, 5 μm to 15 μm while the d_{90} is in a range of 20 μm to 45 μm and, in a narrower embodiment, d_{90} is less than 30 μm.

[0041] The classified or screened particles may optionally be magnetically separated 115 to remove any oxide residues that may have been formed during any one of the preceding process steps of preparing the master alloy 100. Thus, after the classification/magnetic separation step or steps, the powdered master alloy 150 is ready for further processing towards the production of the sinter hardened steel part 450.

[0042] An important aspect of the present invention is the form of the carbon within the master alloy. Indeed, carbon contained in the master alloy particles is present in solid solution in austenite and in compounds and is redistributed during sintering. The presence of austenite containing carbon in solid solution allows for the reduction of the hardness of the master alloy 150 without compromising the protection of the elements with a high affinity for oxygen. In addition, the fact that carbon is pre-alloyed to the master alloy also helps to reduce or eliminate the addition of graphite in the mix. This however clearly depends on the final chemistry of the part required and the amount of master alloy 150 used. Reducing the amount of graphite in the mix is beneficial to reduce segregation and therefore to reduce the variation of properties in the final part. This also reduces graphite emissions in the air which is beneficial to health and environment. Finally, reducing the hardness of the master alloy reduces the wear on the compacting tools.

[0043] For instance and without being limitative, the composition of the steel powder mixture may include between about 0 and 0.4 weight% of graphite. This is lower than typical graphite additions used in ferrous powder metallurgy which are generally above 0.5 wt% for sinter hardening and other high strength applications.

[0044] Carbon and alloying elements are then redistributed during sintering by atomic diffusion. The fact that carbon is pre-alloyed to the master alloy powder also enhances the effectiveness of the atomic diffusion of the alloying elements in the steel particles, when compared to mixes containing carbon in the form of graphite powder or a mixture of ferro-alloys and graphite.

[0045] The amount of carbon in the master alloy is therefore determined by a number of factors including the hardness of the atomized master alloy, the protection against oxidation

of the alloying elements, and the amount of graphite added to the mix.

[0046] «Austenite» is understood to be a solid solution of C in gamma-Fe, that is a non-magnetic allotrope of iron or a solid solution of iron with an alloying element.

[0047] Pure austenite may contain up to 2.1 weight% C in solid solution. When the austenite is saturated (i.e. C weight% $>$ 2.1%) another carbon rich phase is formed at equilibrium, particularly cementite (iron carbide) or graphite. To obtain graphite, the alloy must also contain graphitizing alloying elements such as Si, and the solidification/coating is conducted relatively slowly. This is not the case for the present invention. The relative proportions of the phases when the C weight% is $>$ 2.1% may be obtained by interpolation. Therefore : -an alloy containing 2.1% C contains 100% austenite saturated in C ; an alloy containing 6.7% C contains 100% cementite (Fe_3C).

[0048] Thus, an alloy having a composition between 2.1% weight C and 6.7% weight C, has a mixture of the two phases of austenite and cementite. The lower the C % weight is, the larger is the volumetric fraction of austenite in the alloy microstructure.

[0049] Thus, the master alloy contains a number of iron phases, one of which is the relatively soft austenite phase, in comparison to iron carbide phases such as cementite. The ratio of austenite increases as the amount of carbon in the master alloy decreases. The presence of austenite in the master alloy lowers its hardness, hence reduces tool wear during compaction. A level of about 20 weight% of austenite is obtained with about 4.5 weight% C in the master alloy, resulting in a hardness of approximately 850 HV. The % volume of the microstructural constituents, which includes austenite and cementite phases and, possibly, one or more other phases, is generally obtained by careful microscopic observations.

[0050] Thus, the master alloy is produced by atomization and the desired particle size is obtained by a subsequent grinding step.

[0051] The second step 200 of the process 10 for producing a sinter hardened steel part 450 is a mixing step where the particulate master alloy 150 and a base steel powder SP are mixed. In an embodiment, a highly compressible steel powder is used as the base steel metal powder. For instance, the base steel powder SP may be a nearly pure steel powder or a low alloyed steel powder, which can either be pre-alloyed or diffusion bonded, which are commercially available and used in powder metallurgy. In an embodiment, the steel powder SP includes

less than about 0.01 weight% of carbon. In an embodiment, the total content of the alloying elements of the low alloyed steel powder SP is lower than about 2 weight%.

[0052] A small amount of graphite powder 201 may optionally be added to the mix depending on the quantity of master alloy used, the chemistry of that master alloy, and the final carbon content required in the part. Lubrication techniques well known to those skilled in the art, such as admixed lubricant or die-wall lubrication 203, are used in order to obtain a more compressible mixture. Up to 1 weight% of the total steel powder mixture may be made up of a lubricant.

[0053] The new process is particularly effective when the master alloy 150 is used in higher weight percentages.

[0054] The master alloy 150 can also optionally be diffusion bonded to the base steel powder prior to mixing with the lubricant, graphite and other additives.

[0055] Other powdered additives such as copper and nickel powder can also be optionally admixed to the mixture in step 200. This practice is well known by those skilled in the art.

[0056] The present process uses a larger percentage of the powder of master alloy 150 to the base steel powder SP than previously known in the art. This leads to a more homogeneous spatial distribution of the alloying elements and therefore, of the microstructural constituents for a wide range of sintering temperatures. Moreover, the above-described master alloy is not as hard as previously developed hardening ferro-alloy having carbon exclusively in the form of carbides. The low hardness of the above-described master alloy reduces tool wear.

[0057] The percentage weight of master alloy in the particulate mixture 250 varies from 5 to 35 weight%, and in an embodiment from 5 to 20%.

[0058] For the particulate mixing step 200, the combination of higher weight% of master alloy to the base steel powder SP, the fine particle size distribution of the master alloy 150, as well as a good spatial distribution of the master alloy within the SP mix, are characteristics that are particularly well suited for robust sinter hardening. The aforementioned characteristics afford the produced steel product or part with a good level of microstructural homogeneity, while the carbon in solid solution within the master alloy protects the more readily oxidized

elements such as Mn from oxidation during atomization and subsequent processing.

[0059] The third step 300 of the production process 10 shown in Fig. A.1 is compaction or pressing of the mixture 250 described previously. The particulate mixture 250 is placed under shape retaining conditions, by any one of several compression methods, known to the person skilled in the art including but not limited to : room temperature compaction, warm compaction, forging and hot isostatic pressing (HIP), that produce a compressed part or compact 350.

[0060] The fourth step of the production process 10 is sintering 400. The compressed particulate or compact 350 undergoes a sintering 407 at a high temperature in a range including, but limited to, 1100 °C to 1300 °C in a furnace using a gas atmosphere such as, but not limited to, H_2/N_2 atmosphere. These commonly used gas atmospheres are known by those skilled in the art. The length of time for the sintering step 407 to produce a sintered part is typically between 15 and 60 minutes.

[0061] The final step of sintering 400 is sinter hardening which is produced by a controlled cooling 409 of the sintered part in a critical temperature range of normally between 550 °C and 350 °C at a cooling rate larger than of 0.5 °C/second (30 °C/minute) in order to generate a hardened steel component. In other words, when the temperature reaches about 550 °C, the cooling rate is controlled until it reaches about 350 °C. The control of the cooling rate allows generating an appropriate microstructure which can consist mainly of martensite at high cooling rates, bainite/perlite/ferrite at low cooling rates and a mix of martensite/bainite/perlite/ferrite at intermediate cooling rates. Each microstructure leads to different mechanical properties. Combined with the appropriate choice of alloying elements, this controlled cooling step imparts the hardening characteristics to the steel part 450. A final cooling step 411 is required to attain room temperature.

[0062] A tempering heat treatment (not shown in Fig. A.1) may be applied to the as-sintered part in order to enhance ductility and toughness of the part. At a microscopic scale, martensite, the hard phase generated during sinter hardening, is tempered. Toughness is imparted by tempered martensite which is less brittle than the as-sintered martensitic phase. In an embodiment, tempering is carried out at 150-250 °C for up to 60 minutes.

[0063] Optional secondary operations such as machining, impregnation, infiltration, or coating can be performed on the sintered steel part, prior to or after the tempering heat treatment.

[0064] EXAMPLES

[0065] The process of the present invention is further described by way of the following examples. Table 1 outlines the elemental composition of the different base steel powders and master alloys used in the following examples. Powder A is essentially an unalloyed and highly compressible steel powder while powder B is a low pre-alloyed steel powder.

Table A.1 Powders used in Examples 1, 2, 3, and 4

Powder	wt% C	wt% O	wt% Mn	wt% Cr	wt% Mo	wt% Si
Powder A	0.004	0.05	-	-	-	-
Powder B	0.004	0.04	0.13	-	0.86	-
Master alloy MA1	4.5	0.21	5.39	5.40	1.27	1.98

[0066] The particle size distribution of the powders and master alloys are presented in Fig. A.2 where the particle diameter (μm) vs. %volume is plotted. Table A.2 includes the numerical values of the particle size of various fractions.

Table A.2 Particle size distribution characteristics

Powder	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Powder A	49	116	214
Powder B	49	110	203
Master alloy MA1	4	14	30

[0067] An optical and electron microscopy investigation was undertaken on a MA1 master alloy, with the composition 4.5 wt% C; 5.39 wt% Mn; 5.4 wt% Cr; 1.27 wt% Mo and 1.98 wt% Si (in weight% in the master alloy). The as atomized master alloy (MA1) contains three different phases : cementite, austenite and a third phase rich in Mo (phase 3). The first phase is alloyed cementite (Fe_3C) containing Cr, Mn and a small amount of Mo in solid solution. The second phase is austenite which contains Mn, Cr, Si, and C in solid solution. Therefore, carbon is not in carbide form in this phase. The third phase is relatively rich in Mo but also contains Si, Mn, Cr and C.

[0068] The results also show that the alloying elements such as Cr, Mn and Mo were not oxidized during atomization and further processing. The total oxygen content of the as-atomized powder was about 0.2 weight% O. In an embodiment, the total oxygen content of the as-atomized powder should be kept below about 1 weight% and, in another embodiment, the

total oxygen content should be kept below about 0.5 weight%. This can be further reduced by a reduction heat treatment and/or grinding after atomization since reduction heat treatment and grinding help remove the thin oxide layer that inevitably forms around the particles during atomization in water. The concept of using a high C content melt to protect the alloying elements during atomization and subsequent processing was therefore effective. The formation of these phases containing carbon protects the alloying elements from oxidation. These phases are a solid solution of austenite or other compounds and/or phases containing the alloying elements and carbon.

[0069] The calculated final chemical composition of the sinter hardened steel parts for Examples 1 to 4 are presented in Table A.3.

Table A.3 Chemical composition of sintered parts

Calculated final comp. after Sintering	wt% C	wt% O	wt% Mn	wt% Cr	wt% Mo	wt% Cu	wt% Si
Example 1	0.72	0.13	0.86	0.72	0.16	1.00	0.08
Example 2	0.64	0.06	0.40	0.28	0.86	1.07	0.03
Example 3	0.90	0.15	1.10	1.14	0.26	1.00	0.40
Example 4	0.90	0.10	0.50	0.54	0.13	1.00	0.20

[0070] Example 1

[0071] A master alloy MA1 prepared according to one embodiment of the process described above was mixed with steel powder A. In Example 1, 15 weight% of the master alloy MA1 was mixed with 84 weight% of powder A and with 1 weight% of elemental copper powder, and 0.7 weight% Kenolub (common polymeric lubricant). The lubricant is not calculated in the composition of the mixture including the master alloy and the steel powder since it evaporates during sintering, leaving no traces on the sintered part.

[0072] The mixture of MA1 and steel powder A was compressed into rectangular bars of dimensions 10mm x 10mm x 75mm (Izod Impact Test specimen) at a density of approximately 6.95 g/cm^3.

[0073] The compressed samples were sintered at 1200 °C for 30 minutes in a semi-industrial furnace equipped with a convective cooling system for which the frequency of operation is variable (0 Hz to 60 Hz). The higher the frequency, the faster the cooling rate. Specimens

were sintered under $90N_2/10H_2$ atmosphere and exposed to a controlled cooling at the end of the sintering cycle. The frequency of the convective cooling system was set to 15 Hz which represents an intermediate cooling rate.

[0074] The microstructure of sinter hardened steel part of Example 1 (200x, etched with 2%nital/4%picral) is represented in Fig. A.3. The microstructure of the steel part of Example 1 is composed of approximately 60% martensite and 40% of mixed bainite/pearlite (% by volume), martensite being the bright phase and the dark areas being constituted of a mixture of bainite and pearlite.

[0075] The apparent hardness of the steel part of Example 1 is approximately 34 HRC (@ 6.95 g/cm^3). HRC stands for Rockwell Hardness Scale C.

[0076] Thus, adding about 15 weight% of a master alloy to a substantially pure steel powder provides a sinter hardening potential to the resulting sinter hardened steel part.

[0077] Example 2

[0078] In Example 2, the mixture consists of 93.6 weight% of powder B, 5 weight% of master alloy MA1 and 0.4 weight% of graphite. All process conditions in Example 2 including lubricant and copper additions, compaction, sintering and controlled cooling, were conducted as in Example 1.

[0079] The microstructure of the sinter hardened steel part of Example 2 (100x, etched with 2%nital/4%picral) is shown in Fig. A.4 and is composed of approximately 50% martensite and 50% of mixed bainite/pearlite (% by volume). The apparent hardness of the steel part of Example 2 is approximately 35 HRC (@ 7.02 g/cm^3).

[0080] A reference mixture, free of master alloy, consisting of 98.4 weight% of powder C, 1 weight% of elemental copper, 0.7 weight% of graphite and 0.7 weight% of Kenolube, pressed and sintered in the same conditions as Example 2 shows an apparent hardness of only 89 HRB (∼8.5 HRC). HRB stands for Rockwell Hardness Scale B, which is a softer hardness scale than HRC.

[0081] Adding about 5 weight% of the master alloy to the low alloyed steel powder B increases the sinter hardening potential of the resulting sinter hardened steel part.

[0082] Example 3

[0083] In Example 3, the mixture consists of about 79 weight% of powder A, 20 weight% of master alloy MA1, 1 weight% of elemental copper powder and 0.7 weight% Kenolube. The compacted samples were sintered in a laboratory furnace with controllable cooling rate under a flowing argon atmosphere. The effective cooling rate for Example 3 in the temperature range from 550 °C to 350 °C is approximately 0.65 °C/second (39 °C/minute).

[0084] The microstructure of the sinter hardened steel part of Example 3 (100x, etched with 2%nital/4%picral) is shown in Fig. A.5 and is 70% martensite and 30% of mixed bainite/pearlite (% by volume). The apparent hardness of the steel part of Example 3 in the as-sintered condition is approximately 37 HRC (@ 6.9 g/cm^3). After a tempering heat treatment at 200 °C for 1 hour, the apparent hardness of the steel part in the tempered condition is 33 HRC (@ 6.9 g/cm^3).

[0085] By using a higher cooling rate, it is possible to improve the sinter hardening response of the mix described in Example 3. Hence, for an effective cooling rate of approximately 1.9 °C/second (115 °C/minute) in the temperature range from 550 °C to 350 °C, the apparent hardness of the part after sinter hardening reaches 45 HRC. The as-sintered microstructure is 80% martensite and 20% of mixed bainite/pearlite (% by volume). An apparent hardness of 37 HRC is observed in the tempered state (200 °C for 1 hour).

[0086] Example 4

[0087] In Example 4, the mixture consists of 89 weight% of powder A, 10 weight% of master alloy MA1, 1 weight% of elemental copper powder and 0.7 weight% Kenolube. The compacting and sintering conditions of Example 4 were conducted as in Example 3. The effective cooling rate for Example 4 in the temperature range from 550 °C to 350 °C is different from Example 3 and is approximately 1.4 °C/second (83 °C/minute).

[0088] The microstructure of the sinter hardened steel part of Example 4 (100x, etched with 2%nital/4%picral) is shown in Fig. A.6 and is 20% martensite and 80% of mixed bai-

nite/pearlite (% by volume). The apparent hardness of the steel part of Example 4 in the as-sintered condition is approximately 25 HRC (@ 7.0 g/cm^3).

[0089] Examples 3 and 4 show the effect of the cooling rate and the following heat treatment, if any, on the sintered part properties including its hardness.

[0090] The master alloys obtained by atomization and grinding have finer microstructures than ferroalloys obtained by casting, crushing, and grinding.

[0091] Furthermore, the mixture including the master alloy and the base steel powder is more compressible than prealloyed sinter hardening powders that are commonly used and mixtures of base steel powder and ferroalloys.

[0092] The embodiments of the invention described above are intended to be exemplary. Those skilled in the art will therefore appreciate that the foregoing description is illustrative only, and that various alternate configurations and modifications can be devised without departing from the spirit of the present invention. Accordingly, the present invention is intended to embrace all such alternate configurations, modifications and variances which fall within the scope of the appended claims.

CLAIMS :

1. A master alloy for sinter hardened steel parts, the master alloy comprising a composition of iron ;

   about 1 to less than about 5 weight% C in the master alloy,
   about 3 to less than about 15 weight% Mn in the master alloy,
   about 3 to less than about 15 weight% Cr in the master alloy, and

   wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite.

2. The master alloy of claim 1, wherein the microstructure comprises at least 20 volume% of austenite containing alloying elements and carbon in solid solution.

3. The master alloy of claim 1, wherein the microstructure comprises at least 40 volume% of austenite containing alloying elements and carbon in solid solution.

4. The master alloy of claim 1, wherein the microstructure comprises at least 60 volume% of austenite containing alloying elements and carbon in solid solution.
5. The master alloy of any one of claims 1 to 4, wherein the master alloy is in the form of particulates produced by atomization.
6. The master alloy of claim 5, wherein the particulate size is controlled by grinding.
7. The master alloy of any one of claims 1 to 6, wherein the hardness of the master alloy is less than 900 Vickers.
8. The master alloy of any one of claims 1 to 6, wherein the hardness of the master alloy is less than 800 Vickers.
9. The master alloy of any one of claims 1 to 8, wherein the master alloy is in the form of a particulate having a d_{50} from 5 μm to 30 μm.
10. The master alloy of claim 9, wherein d_{50} is from 5 μm to 20 μm.
11. The master alloy of claim 9, wherein d_{50} is about 10 μm.
12. The master alloy of any one of claims 1 to 11, wherein d_{90} is from 20 μm to 60 μm.
13. The master alloy of any one of claims 1 to 11, wherein d_{90} is smaller than about 45 μm.
14. The master alloy of any one of claims 1 to 13, wherein the composition further comprises less than 10 weight% Mo in the master alloy.
15. The master alloy of any one of claims 1 to 14, wherein the composition further comprises less than 10 weight% Si in the master alloy.
16. The master alloy of any one of claims 1 to 15, wherein the composition further comprises less than 10 weight% Cu in the master alloy.
17. The master alloy of any one of claims 1 to 16, wherein the composition further comprises less than 5 weight% V, less than 5 weight% W, less than 5 weight% Nb, less than 5 weight% Ni, less than 1 weight% P, and less than 0.1 weight% B in the master alloy.
18. The master alloy of any one of claims 1 to 17, wherein the remainder of the composition is iron and inevitable impurities.
19. The master alloy of any one of claims 1 to 18, wherein the master alloy is in an atomized particulate shape having a total oxygen content below about 1 weight%.
20. The master alloy of any one of claims 1 to 19, wherein the master alloy comprises at least 60 weight% of iron.
21. A process for producing a sinter hardened steel part comprising :
    preparing a powder of a master alloy comprising a composition of iron ;
    about 1 to less than 7 weight% C in the master alloy,

about 3 to less than 20 weight% Mn in the master alloy,

about 3 to less than 20 weight% Cr in the master alloy, and

wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite,

mixing the master alloy powder with a steel powder to produce a mixture wherein the weight% of the master alloy is from 5 to 35 weight% of the mixture ;

compacting the mixture to shape the part ;

sintering the mixture to produce the steel part ; and

controlling the cooling following sintering in order to generate sinter hardening.

22. The process according to claim 21, further comprising tempering heat treating the as-sintered steel part.

23. The process according to claim 22, wherein the tempering heat treatment of the as-sintered steel part is carried out at a temperature ranging between about 150 °C to about 250 °C for up to about 60 minutes.

24. The process according to any one of claims 21 to 23, further comprising at least one of the following operations machining, heat treating, impregnating, infiltrating and coating the sinter hardened steel part.

25. The process according to any one of claims 21 to 24, wherein preparing the powder of the master alloy comprises :

melting the composition in a molten bath ;

atomizing the composition with a fluid to produce an atomized powder ;

drying the atomized powder to produce a dried atomized powder ;

grinding the dried atomized powder to produce a ground powder ; and

screening the ground powder to produce the master alloy powder.

26. The process according to claim 25, further comprising heat treating the dried atomized powder to at least partially remove oxide residues in the master alloy powder.

27. The process according to one of claims 25 and 26, further comprising milling the atomized powder to remove oxides from surfaces of the master alloy powder.

28. The process according to any one of claims 25 to 27, wherein said grinding further comprises adding a process control agent to enhance the fineness of the ground master alloy powder.

29. The process according to claim 28, wherein the process control agent comprises stearic acid.

30. The process according to any one of claims 25 to 29, further comprising magnetic separating the screened master alloy powder to remove oxide particles.

31. The process according to any one of claims 25 to 30, further comprising annealing heat treating the ground master alloy powder to soften the microstructure of particles.

32. The process according to any one of claims 25 to 31, wherein the composition melting is carried out at a temperature ranging between about 1400 °C and 1700 °C.

33. The process according to any one of claims 25 to 32, wherein the atomization is carried out with water in an argon atmosphere.

34. The process of claim 21, wherein compacting and sintering the mixture comprises :

placing the mixture under shape retaining conditions to produce a compressed component ;

sintering the compressed component at a temperature between about 1100 °C and 1300 °C to produce a sintered part, and

cooling the sintered part at a controlled cooling rate higher than 0.2 °C/s from 550 °C and 350 °C to produce partially or fully hardened steel part.

35. The process of any one of claims 21 to 34, wherein the sintering is carried out in a N_2/H_2 atmosphere.

36. The process of any one of claims 21 to 35, wherein the mixture comprises up to 1 weight% of a lubricant.

37. The process of any one of claims 21 to 36, wherein the steel powder is selected from the group consisting of : a substantially pure steel powder and a low alloyed steel powder.

38. The process of claim 37, wherein the steel powder has a carbon content below about 0.01 weight%.

39. The process of any one of claims 21 to 36, wherein the steel powder comprises a low pre-alloyed steel powder having a total content of alloying elements below about 2 weight%.

40. The process of any one of claims 21 to 39, wherein the mixture including the master alloy powder and the steel powder comprises about 10 to 25 weight% of the master alloy.

41. The process of any one of claims 21 to 40, further comprising mixing the mixture including the master alloy powder and the steel powder with graphite, the weight% of the graphite in the mixture being below 0.4 weight% of the mixture.

42. The process of any one of claims 21 to 41, wherein the mixing further comprises diffusion bonding the master alloy powder and the steel powder preceding mixing the mixture

of the master alloy powder and the steel powder with at least one of graphite powder and a lubricant.

43. The process of any one of claims 21 to 42, wherein the sinter hardened steel part comprises at least one of martensite, bainite, ferrite, and perlite.

44. The process of any one of claims 21 to 43, wherein the master alloy composition further comprises less than 10 weight% Mo in the master alloy.

45. The process of any one of claims 21 to 44, wherein the master alloy composition further comprises less than 10 weight% Si in the master alloy.

46. The process of any one of claims 21 to 45, wherein the master alloy composition further comprises less than 10 weight% Cu in the master alloy.

47. The process of any one of claims 21 to 46, wherein the master alloy composition further comprises less than 5 weight% V, less than 5 weight% W, less than 5 weight% Nb, less than 5 weight% Ni, less than 1 weight% P, and less than 0.1 weight% B in the master alloy.

48. The process of any one of claims 21 to 47, wherein the remainder of the master alloy composition is iron and inevitable impurities.

49. The process of any one of claims 21 to 48, wherein the master alloy comprises at least 60 weight% of iron.

50. A sinter hardened steel part obtained by the process of any one of claims 21 to 49.

51. A powder mixture for producing a steel part, comprising :

    a steel powder ; and

    a master alloy powder in a concentration ranging between about 5 and about 35 weight% of the powder mixture, the master alloy powder comprising :

        iron ;

        about 1 to less than 7 weight% C in the master alloy powder,

        about 3 to less than 20 weight% Mn in the master alloy powder,

        about 3 to less than 20 weight% Cr in the master alloy powder, and

    wherein the master alloy comprises a microstructure composed of a solid solution of the alloying elements and carbon, the microstructure comprising at least 10 volume% austenite.

52. The powder mixture of claim 51, wherein the microstructure of the master alloy comprises at least 20 volume% of austenite containing alloying elements and carbon in solid solution.

53. The powder mixture of claim 51, wherein the microstructure of the master alloy comprises at least 40 volume% of austenite containing alloying elements and carbon in solid solution.
54. The powder mixture of claim 51, wherein the microstructure of the master alloy comprises at least 60 volume% of austenite containing alloying elements and carbon in solid solution.
55. The powder mixture of any one of claims 51 to 54, wherein the master alloy powder is produced by atomization.
56. The powder mixture of claim 55, wherein the particulate size is controlled by grinding.
57. The powder mixture of any one of claims 51 to 56, wherein the hardness of the master alloy is less than 900 Vickers.
58. The powder mixture of any one of claims 51 to 56, wherein the hardness of the master alloy is less than 800 Vickers.
59. The powder mixture of any one of claims 51 to 58, wherein the master alloy powder is characterized by a d_{50} from 5 μm to 30 μm.
60. The powder mixture of claim 59, wherein d_{50} is from 5 μm to 20 μm.
61. The powder mixture of claim 59, wherein d_{50} is about 10 μm.
62. The powder mixture of any one of claims 51 to 61, wherein the master alloy powder is characterized by a d_{90} is from 20 μm to 60 μm.
63. The powder mixture of claim 62, wherein d_{90} is smaller than about 45 μm.
64. The powder mixture of any one of claims 51 to 63, wherein the master alloy composition further comprises less than 10 weight% Mo in the master alloy.
65. The powder mixture of any one of claims 51 to 64, wherein the master alloy composition further comprises less than 10 weight% Si in the master alloy.
66. The powder mixture of any one of claims 51 to 65, wherein the master alloy composition further comprises less than 10 weight% Cu in the master alloy.
67. The powder mixture of any one of claims 51 to 66, wherein the master alloy composition further comprises less than 5 weight% V, less than 5 weight% W, less than 5 weight% Nb, less than 5 weight% Ni, less than 1 weight% P, and less than 0.1 weight% B in the master alloy.
68. The powder mixture of any one of claims 51 to 67, wherein the remainder of the master alloy composition is iron and inevitable impurities.
69. The powder mixture of claim 68, wherein the master alloy composition comprises above 60 weight% of iron.

70. The powder mixture of any one of claims 51 to 69, wherein the master alloy powder has a total oxygen content below about 1 weight%.

71. The powder mixture of any one of claims 51 to 70, wherein the mixture further comprises up to 1 weight% of a lubricant.

72. The powder mixture of any one of claims 51 to 71, wherein the steel powder is selected from the group consisting of : a substantially pure steel powder and a low alloyed steel powder.

73. The powder mixture of claim 72, wherein the steel powder has a carbon content below about 0.01 weight%.

74. The powder mixture of any one of claims 51 to 71, wherein the steel powder comprises a low pre-alloyed steel powder having a total content of alloying elements below about 2 weight%.

75. The powder mixture of any one of claims 51 to 74, wherein the mixture comprises about 10 to 25 weight% of the master alloy.

76. The powder mixture of any one of claims 51 to 75, wherein the mixture further comprises graphite and the weight% of the graphite in the mixture is below 0.4 weight% of the mixture.

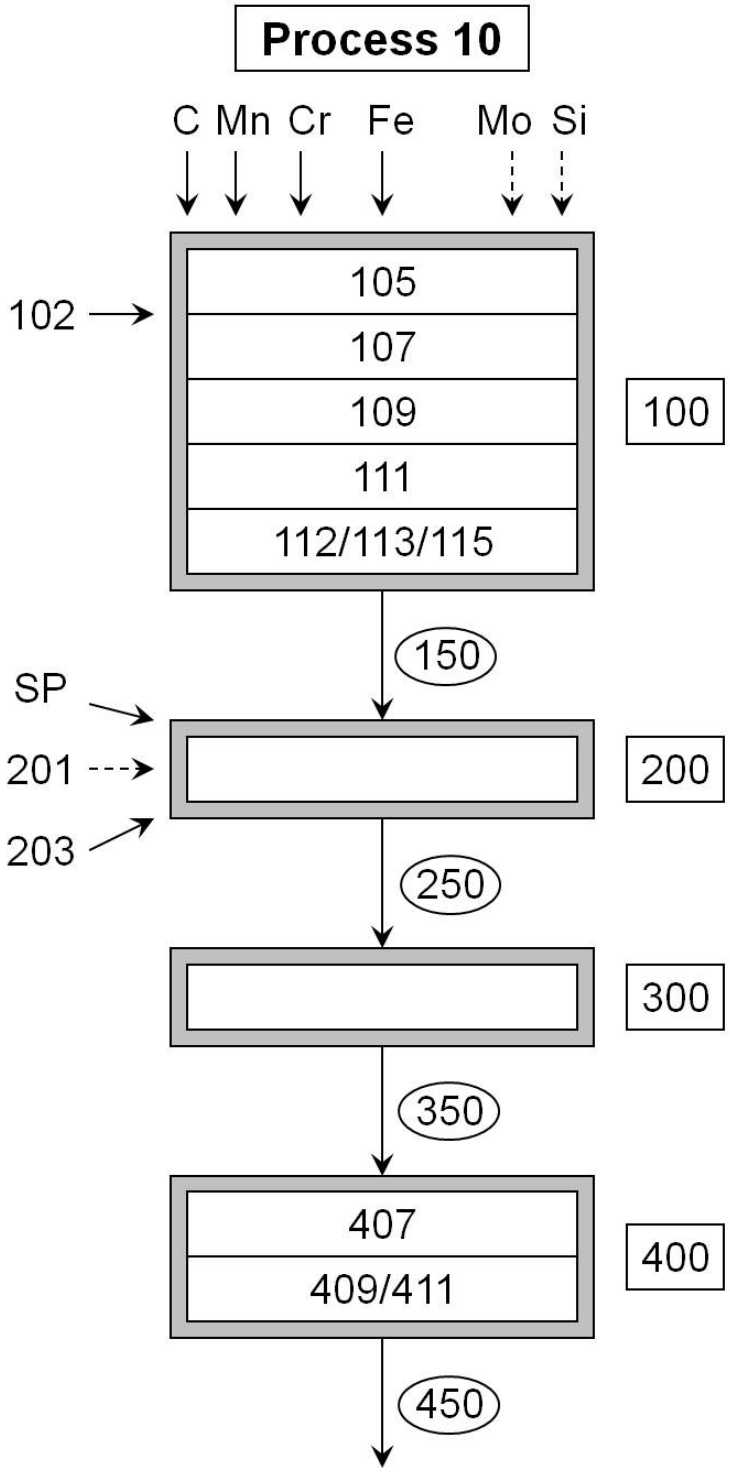

Process 10
C Mn Cr Fe Mo Si
102
105
107
109
111
112/113/115
100
150
SP
201
203
200
250
300
350
407
409/411
400
450

Fig. A.1

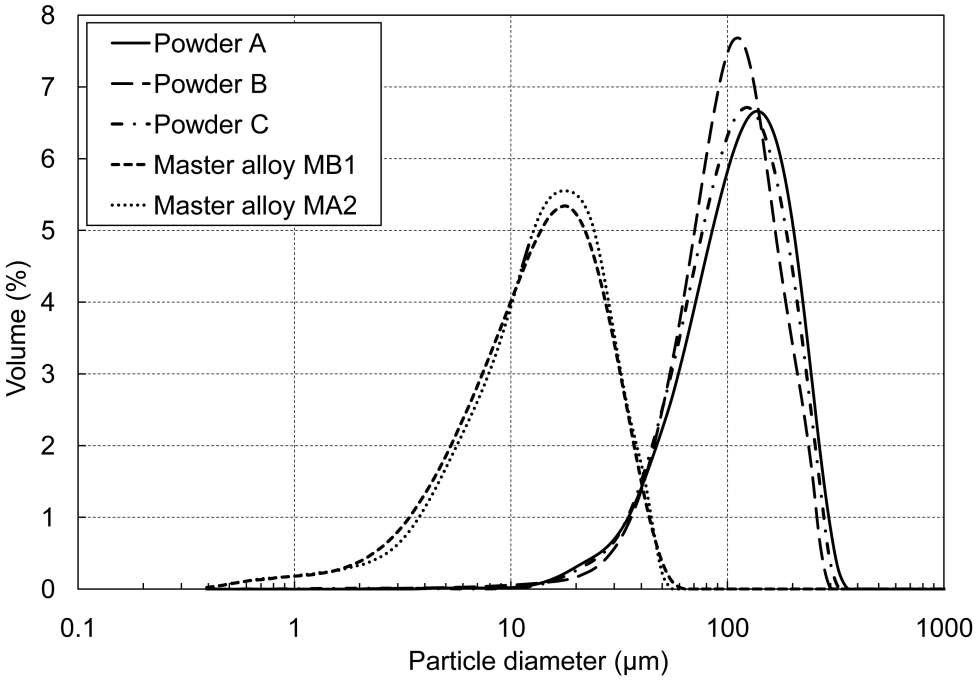

Powder A
Powder B
Powder C
Master alloy MB1
Master alloy MA2
Volume (%)
Particle diameter (µm)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0.1
1
10
100
1000

Fig. A.2

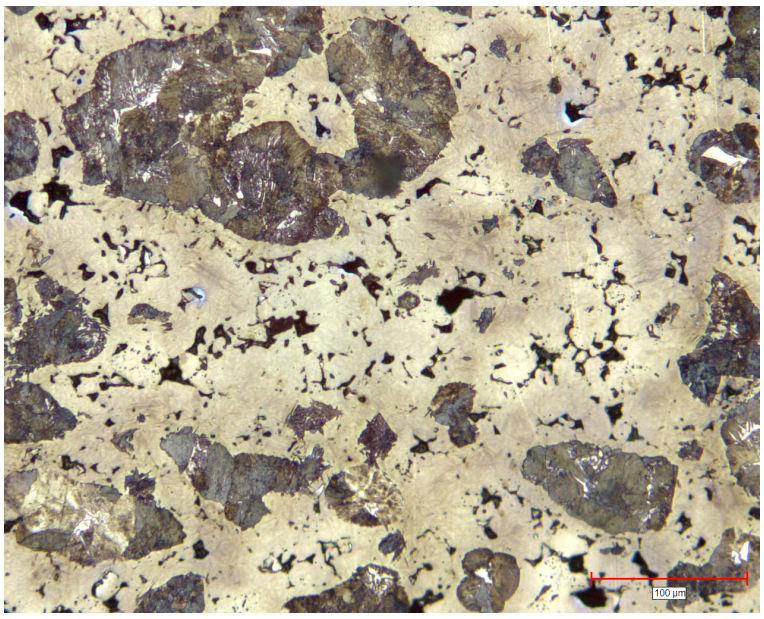

100 µm

Fig. A.3

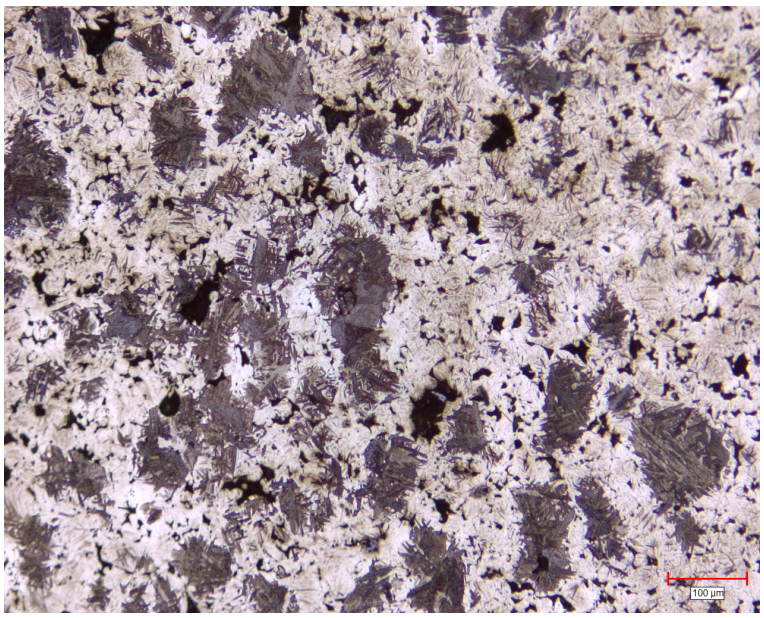


Fig. A.4

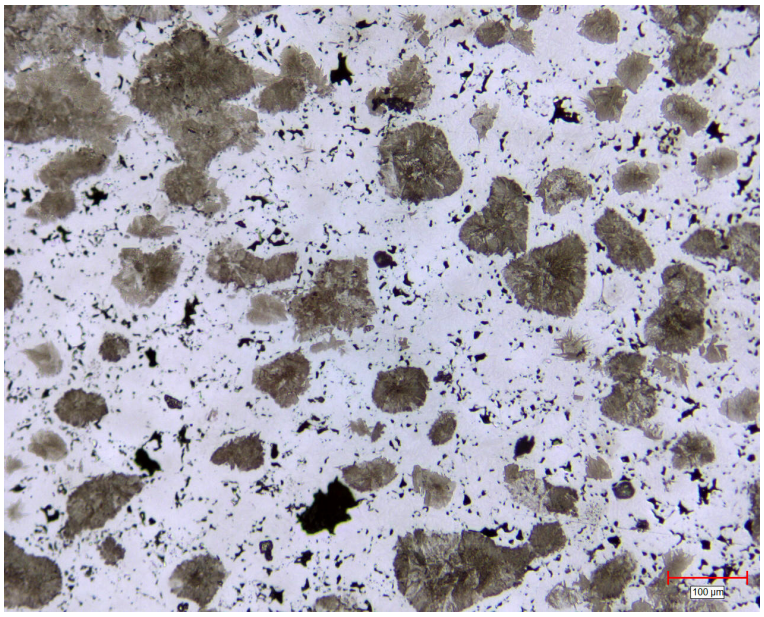


Fig. A.5

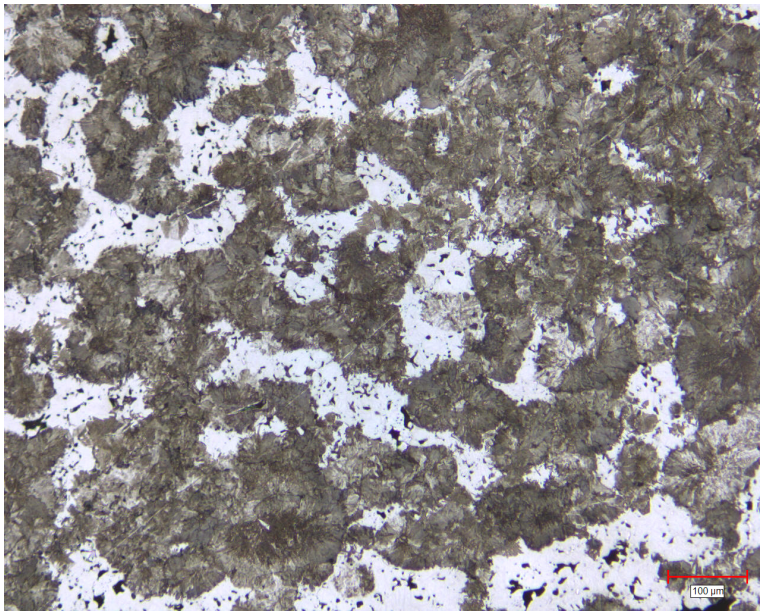


Fig. A.6