

Titre: Développement de nouvelles poudres d'acier à outils pour des applications de résistance à l'usure à haute température

Auteur: Philippe Beaulieu

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Beaulieu, P. (2012). Développement de nouvelles poudres d'acier à outils pour des applications de résistance à l'usure à haute température [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/933/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/933/>

Directeurs de recherche: Gilles L'Espérance

Programme: Génie métallurgique

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES POUDRES D'ACIER À OUTILS POUR
DES APPLICATIONS DE RÉSISTANCE À L'USURE À HAUTE
TEMPÉRATURE

PHILIPPE BEAULIEU

DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES ET DE GÉNIE INDUSTRIEL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AOÛT 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES POUDRES D'ACIER À OUTILS POUR
DES APPLICATIONS DE RÉSISTANCE À L'USURE À HAUTE
TEMPÉRATURE

Présentée par : BEAULIEU Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

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

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

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

M. BLAIS Carl, Ph.D., membre

M. BARIL Éric, Ph.D., membre externe

DÉDICACE

« Le génie est fait d'un pour cent d'inspiration et de quatre-vingt-dix-neuf pour cent de transpiration »

Thomas Edison

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Gilles L'Espérance de m'avoir fait confiance pour la réalisation de ce projet. Ton dynamisme a su me motiver tout au long de ce projet et tu m'as permis d'apprendre énormément au cours de ces nombreuses années.

J'aimerais également remercier tous les étudiants et le personnel du centre de caractérisation microscopique des matériaux, le (CM)², que j'ai côtoyé tout au long de la réalisation de mon doctorat : Arslane Abdelkader Bouchemit, Ian Baïlon, Fabrice Bernier, Patrick Boilard, Mathieu Boisvert, Annie Bourdon, Élise Campeau, Étienne Champagne, Éric Duchesne, Joannie Martin, Jean-Philippe Masse, Pascal Murray, Philippe Plamondon et Olivier Sioui-Latulippe. Un merci spécial à Philippe, à Olivier et à Jean-Philippe pour m'avoir aidé à générer les résultats de dernière minute. Ce fut un plaisir de vous côtoyer toutes ces années et grâce à vous tous, l'ambiance du (CM)² est agréable et stimulante tant au niveau professionnel que personnel. Plusieurs d'entre vous sont devenus mes amis et au plaisir de travailler avec vous dans le futur ou de vous revoir aux fameux soupers (CM)².

Merci aux techniciennes et amies Carole Massicotte et Josée Laviolette pour votre aide technique précieuse, mais aussi pour ces nombreuses discussions de tout ordre.

Je tiens à remercier le professeur Carl Blais de l'Université Laval pour avoir mis à ma disposition son laboratoire (LAMPOUL), entre autres l'atomiseur, sans lequel ce projet n'aurait pu être aussi complet et intéressant. Merci à la générosité et à la disponibilité de l'équipe de LAMPOUL, notamment Carl Blais, Nicolas Giguère, Bernard Tougas et Milad Mardan pour leur précieuse aide lors de mes nombreuses atomisations expérimentales.

Merci à Denis Christopherson et à Federal-Mogul de m'avoir fait confiance pour mener à terme ce magnifique projet, ainsi que de toute l'aide et de la générosité apportées par Denis, Vicky et Jeremy de Federal-Mogul et j'ai hâte de me joindre à votre groupe très bientôt.

Finalement, un gros merci à mes parents, ma sœur et mes amis pour m'avoir encouragé et soutenu tout au long de ces nombreuses années d'études.

RÉSUMÉ

Bien que la technologie liée à la métallurgie des aciers à outils soit établie depuis plus d'un siècle, la production de poudres d'aciers à outils est relativement récente. La métallurgie des poudres (MP) a même permis l'atomisation de poudres d'aciers à outils qui sont difficiles à produire par le procédé traditionnel de coulé en lingots (ex. : aciers à outils à haute teneur en C et en Cr). En plus des avantages inhérents à la métallurgie des poudres (réduction des opérations d'usinage, pièces près des cotes, moins énergivore, etc.), la microstructure de pièces d'aciers à outils élaborées par MP est relativement fine et homogène. Les poudres d'aciers à outils, initialement mises en œuvre par pressage isostatique à chaud ou par frittage en phase liquide supersolidus, sont maintenant largement mises en œuvre par le procédé traditionnel de pressage et frittage (ex. sièges de soupapes).

Les poudres d'aciers à coupe rapide sont utilisées pour la mise en œuvre de sièges de soupapes pour leur dureté à chaud élevée et leur bonne résistance à l'usure. Les aciers à coupe rapide (ex. M2) sont coûteux à cause de leur teneur élevée en éléments d'alliage (Mo, W, Cr, Co et V). La fluctuation importante du prix des matières premières au cours de la dernière décennie a occasionné une augmentation importante du coût de ces poudres d'acier à coupe rapide, ce qui a suscité un intérêt important de la part des fabricants de sièges de soupapes pour l'utilisation de matériaux moins coûteux afin de remplacer les aciers à coupe rapide.

Ce projet a pour objectif principal de concevoir un acier à outils dont le coût de production (matières premières et procédé de mise en œuvre) est relativement faible comparativement à celui des aciers à coupe rapide. Le matériau de référence utilisé tout au long de ce projet contient de la poudre M2. Une nouvelle poudre d'acier à outils a donc été conçue dont le coût de mise en œuvre est inférieur à la poudre M2. La nouvelle poudre est moins coûteuse en matières premières que la poudre M2, car elle est principalement alliée avec des éléments d'alliage peu coûteux (ex. : Cr). De plus, la nouvelle poudre n'est pas recuite, comparativement à la M2 qui est typiquement recuite sous vide ou sous H_2 , ce qui contribue davantage à réduire son coût de mise en œuvre. La nouvelle poudre développée (poudre TS4) contient une teneur élevée en Cr, en V et en C

(TS4 : 3.8 %_mC, 12.5 %_mCr, 1.5 %_mMo, 2.5 %_mW et 6 %_mV). Ce projet présente les différentes étapes liées à la conception de la poudre TS4 et du procédé de mise en œuvre de cette poudre et de sièges de soupapes élaborés à partir de celle-ci.

La composition unique de la poudre TS4 permet de l'atomiser à l'eau sans toutefois que les éléments d'alliage, comme le Cr ou le V, ne s'oxydent de façon catastrophique. Grâce à sa teneur élevée en carbone, la poudre contient très peu d'oxydes internes et l'oxydation se produit essentiellement dans une mince couche à la surface des particules de TS4. Toutefois, en présence d'une teneur élevée en carbone, si de l'oxygène est présent dans le bain liquide, les particules de poudres atomisées peuvent contenir une fraction élevée de porosité interne, ce qui peut nuire aux propriétés mécaniques des pièces, car les porosités fermées ne peuvent être éliminées lors du frittage. Ces pores fermés diminuent la section effective des pièces frittées et peuvent agir comme concentrateur de contraintes. Ainsi, les mécanismes de l'effet protecteur du carbone et de la formation de porosité ont été étudiés pour permettre un meilleur contrôle de la microstructure des poudres atomisées. Comme une poudre de composition similaire à l'acier à outil TS4 n'a jamais été étudiée auparavant, une caractérisation détaillée a été effectuée de sa microstructure. Les dimensions nanométriques des phases présentes dans la poudre TS4 telle qu'atomisée ont nécessité l'utilisation de techniques avancées de caractérisation incluant la microscopie à transmission et à balayage, la diffraction électronique, la diffraction rayons X, la spectrométrie rayons X par dispersion des énergies, la spectrométrie Auger et la spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis à collection parallèle. La microstructure de la poudre TS4, à cause de sa haute teneur en C, en Cr et en V, est constituée de $\approx 50\%$ d'austénite alliée et de $\approx 50\%$ de carbures (M_7C_3 et M_8C_7), ce qui lui confère une microdureté après atomisation très élevée $\approx 1050\text{ HV}_{0.025}$.

La couche d'oxyde de surface, bien que relativement mince, est nuisible au frittage et un procédé de broyage a été développé pour améliorer le frittage de la poudre TS4. La poudre telle qu'atomisée est tout d'abord décapée mécaniquement à l'aide d'un broyeur à tambour et est par la suite broyée à l'aide d'un broyeur à haute énergie (SPEX). De plus, des additifs qui promeuvent le frittage en phase liquide ont été étudiés pour accroître davantage la cinétique de

frittage. L'étude de l'effet de ces additifs a montré que le cuivre permet d'obtenir un très bon frittage entre les particules TS4 et les poudres d'acier allié. D'autre part, le MoS_2 et le Fe_3P ont été étudiés comme additifs et les résultats sont intéressants; formation de sulfures riches en Cr avec le MoS_2 (dissociation du MoS_2 pendant le frittage) et augmentation de la taille des carbures dans les particules TS4 avec le Fe_3P . Cependant, les résultats obtenus sur la qualité du frittage avec ces additifs n'ont pas été aussi concluants qu'avec le cuivre. L'effet des caractéristiques des poudres (dureté, distribution de taille et morphologie) sur la compressibilité a été étudié pour maximiser la fraction massique maximale de poudre TS4 qu'il est possible d'intégrer dans un mélange. La ductilité de la poudre TS4 est trop faible pour qu'elle puisse constituer une fraction élevée d'un mélange et une fraction de 20 %_m TS4 a été déterminée comme optimale. En raison de l'étude des caractéristiques des poudres et de l'effet des additifs, un mélange optimisé a été conçu pour la production de sièges de soupapes.

Après la conception de la poudre TS4 et d'un mélange optimisé, des échantillons ont été frittés pour évaluer les propriétés après frittage et pour étudier l'évolution microstructurale des particules TS4. La microstructure des particules de TS4, initialement nanométrique, devient principalement micrométrique. La microstructure des particules de TS4 contient, après frittage, environ 50 %_v d'austénite et 50 %_v de carbures et de carbonitrides (M_7C_3 et $\text{M}_8(\text{C}, \text{N})_7$). L'évaluation des propriétés mécaniques (limite de rupture transversale, résistance à l'écrasement radial et dureté apparente) a montré que le nouveau mélange conçu à base de TS4 est comparable à un mélange qui contient de la M2 et qui est utilisé industriellement. De plus, l'évaluation de la résistance à l'usure, par le biais d'un banc d'essai spécifique simulant des conditions typiques des sièges de soupapes, et de la dureté à chaud ont été évaluées et montrent également que le nouveau mélange conçu est comparable au mélange de référence industriel.

Pour terminer, dû au succès de ce projet, la nouvelle poudre et le procédé de mise en œuvre de la poudre et de mise en œuvre de sièges de soupapes ont été brevetés. De plus, la poudre a été produite industriellement et le nouveau mélange optimisé est offert commercialement aux clients de notre partenaire industriel Federal-Mogul. La conception de la nouvelle poudre TS4 et du procédé de mise en œuvre a permis d'obtenir un acier à outils moins coûteux et tout aussi

performant que des aciers à coupe rapide tel le M2 pour des sièges de soupapes. Malgré la fluctuation du coût des matières premières depuis une décennie, la poudre TS4 (6.94 \$/kg en 2008; 3.78 \$/kg en 2012) demeure plus avantageuse que la poudre M2 (7.66 \$/kg en 2008; 5.57 \$/kg en 2012), ce qui rend ce projet aussi pertinent aujourd'hui qu'à son début.

ABSTRACT

Although tool steels technology is well established for over a century, the production of tool steel by powder metallurgy (PM) is relatively new. High carbon, high chromium tool steels, which are difficult to process by the traditional tool steel process, can be atomized relatively easily by PM. In addition to the typical benefits associated with the PM process (reduction of machining operations, near-net parts, lean manufacturing, etc.), the microstructure of parts made by PM is relatively fine and homogeneous. The tool steel powders, initially sintered by hot isostatic pressing or by supersolidus liquid phase sintering, are now widely sintered using typical sintering conditions of low alloy steel powders (ex. : valve seat inserts).

High speed steel powders (HSS) are used in valve seat inserts (VSI) for their high hot hardness and their good wear resistance. HSS powders (ex. : M2) are expensive because of their high concentration of alloying elements (Mo, W, Cr, Co and V). The important fluctuation of commodity prices during the last decade caused a significant increase of the cost of HSS powders and there is a high demand from VSI manufacturers to replace HSS powders by lower cost materials.

The main objective of this project is to design a new tool steel powder, which is less expensive (raw materials and process) than HSS powders. The reference material which will be used throughout this project contains M2 HSS powder. Therefore, a new low cost tool steel powder has been designed to replace expensive HSS powders like the M2 powder. The new low cost tool steel powder (TS4 powder) contains a high concentration of Cr, V and C (TS4: 3.8 %_wC, 12.5 %_wCr, 1.5 %_wMo, 2.5 %_wW and 6 %_wV). This project presents the different steps involved in the design of the new TS4 powder and the manufacturing process of VSI containing TS4 powder.

Due to its unique composition, the TS4 powder can be water atomized without excessive oxidation of the alloying elements such as Cr or V. Because of its high carbon content, the TS4 powder contains few internal oxides; the oxygen is mainly located in a relatively thin surface

oxide skin on the powder particles. However, the presence of dissolved oxygen in powders containing a high carbon content, can lead to porous powders, which adversely affect the mechanical properties of the sintered parts. Thus, the mechanisms responsible for the protective effect of carbon and of pore formation were studied to allow a better control of the microstructure of atomized powders. As the composition of the new TS4 powder is unique and has never been studied before, a detailed characterization of its microstructure was carried out. The nanoscaled dimensions of the phases of the as-atomized TS4 powder required the use of advanced characterization techniques, including transmission and scanning electron microscopy, electron diffraction, X-ray diffraction, X-ray energy dispersive spectroscopy, Auger electron spectroscopy and parallel electron energy-loss spectroscopy. The microstructure of the TS4 powder, because of its high concentration of C, Cr and V, consists of $\approx 50\%$ alloyed austenite and of $\approx 50\%$ alloyed carbides (M_7C_3 and M_8C_7), conferring a very high microhardness ($\approx 1050\text{ HV}_{0.025}$) to the as atomized TS4 powder.

The continuous oxide surface skin, although relatively thin, is detrimental to sintering and a grinding process was designed to improve the sinterability of the TS4 powder. Moreover, additives that promote liquid phase sintering were studied to further improve the kinetics of sintering. The study of the effect of these additives has shown that the bonding between TS4 particles and alloyed steel particles is good with copper addition. In addition, the results obtained with MoS_2 and Fe_3P additions showed interesting results; the formation of Cr rich sulphides with MoS_2 addition (dissociation of the MoS_2 during sintering) and an increase of the size of the carbides in TS4 particles with Fe_3P addition. However, the results obtained with MoS_2 and Fe_3P additions are not as conclusive as with copper addition. The effect of the TS4 powder characteristics (microhardness, size distribution and morphology) on the compressibility was studied in order to maximize the weight fraction of TS4 powder that can be added in a mix. The TS4 powder cannot be added in large quantity in a mix because of its low ductility. Therefore, the optimal weight fraction that can be added to a mix was determined at 20% TS4. Due to the study of the powder characteristics and the effect of additives, an optimized mix was designed to manufacture VSI.

After the design of the new TS4 powder and of an optimized mix with the TS4 powder, samples were sintered to evaluate the properties after sintering and to study the microstructural evolution of the TS4 particles. The nanoscaled microstructure of the as-atomized TS4 powder becomes mainly micrometric in TS4 particles after sintering. The microstructure of TS4 particles after sintering contains about 50 %_v alloyed austenite and about 50 %_v of carbides and carbonitrides (M_7C_3 and $M_8(C, N)_7$). The evaluation of mechanical properties (transverse rupture strength, radial crushing strength and apparent hardness) showed that the new optimized mix containing the TS4 powder is comparable to that of a reference mix containing M2 HSS powder used industrially. Moreover, measurements of the wear resistance, by using a specialized bench (rig test) which simulates the operating conditions of VSI, and of the hot hardness showed that the new optimized mix is comparable to the industrial reference mix.

Finally, due to the success of this project, the composition of the new powder, the powder production process and the manufacturing process of VSI were patented. In addition, the new TS4 powder is currently produced industrially and the new optimized mix is commercially available to customers of our industrial partner Federal-Mogul. The design of the new TS4 powder and of the new process led to a cheaper tool steel powder which performs just as well as HSS powders such as M2 for VSI. Despite the fluctuating cost of raw materials in the last decade, the new TS4 powder (6.94 \$/kg in 2008; 3.78 \$/kg in 2012) remains more advantageous than M2 HSS powder (7.66 \$/kg in 2008; 5.57 \$/kg in 2012), which makes this project still relevant.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	vi
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES FIGURES.....	xxi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxxiv
LISTE DES ANNEXES.....	xxxv
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	8
1.1 Aciers à outils.....	8
1.1.1 Aciers à outils pour travail à chaud (gamme H).....	10
1.1.2 Aciers à outils à teneur élevée en chrome et en carbone (gamme D)	12
1.1.3 Aciers à coupe rapide (gammes M et T)	14
1.2 Production de poudres d'acier à outils.....	16
1.3 Poudres creuses	22
1.4 Additifs.....	24
1.4.1 Ajout de phosphore	25
1.4.2 Ajout de MoS ₂	31
1.5 Frittage et traitements thermiques	34
1.6 Mécanismes d'usure de sièges de soupapes	38
CHAPITRE 2 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES.....	41

2.1	Atomisation	41
2.1.1	Matières premières	42
2.1.2	Atomisation en laboratoire	42
2.2	Broyage	45
2.3	Préparation de mélanges.....	46
2.4	Compaction	47
2.4.1	Presses	47
2.4.2	Compaction	48
2.4.3	Type d'échantillons	49
2.5	Frittage et traitements thermiques	50
2.6	Microdureté	51
2.7	Dureté	51
2.8	Dureté à chaud.....	51
2.9	Granulométrie.....	52
2.10	Analyses chimiques.....	53
2.10.1	Combustion (LECO)	53
2.10.2	Spectrométrie d'absorption atomique	53
2.10.3	Activation neutronique.....	53
2.11	Diffraction des rayons X	54
2.12	Préparations d'échantillons	54
2.12.1	Coupes métallographiques	54
2.12.2	Lames minces et grilles de MET.....	55
2.13	Caractérisation micro et nanoscopique	55
2.13.1	Microscopie optique.....	56

2.13.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
2.13.3	Microscope à faisceau ionique focalisé (FIB).....	57
2.13.4	Microscopie électronique en transmission (MET).....	57
2.13.5	Microscope électronique Auger – Spectrométrie électronique Auger (AES).....	58
2.13.6	Spectrométrie rayons X par dispersion des énergies (EDS)	58
2.13.7	Spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis à collection parallèle (PEELS)	59
2.14	Essais d'usure.....	59
CHAPITRE 3 CONCEPTION, PRODUCTION ET CARACTÉRISATION DE POUDRES D'ACIER À OUTILS.....		63
3.1	Introduction	63
3.2	Stœchiométrie théorique des carbures alliés	63
3.3	Conception, production et caractérisation de poudres alliées au tungstène et au chrome	65
3.3.1	Objectifs	65
3.3.2	Hypothèses et conception.....	66
3.3.3	Atomisation de poudres.....	67
3.3.4	Microstructures des poudres.....	69
3.3.5	Microstructure des pièces frittées.....	70
3.3.6	Récapitulation sur les hypothèses et les objectifs	74
3.4	Conception, production et caractérisation de poudres d'acier à forte teneur en chrome et en carbone	75
3.4.1	Hypothèses révisées	76
3.4.2	Atomisation	79
3.4.3	Microstructure des poudres atomisées	80

3.4.4	Oxydation des poudres	107
3.4.5	Propriétés des poudres atomisées	112
3.5	Décapage et broyage des poudres atomisées	115
3.6	Atomisations industrielles de la poudre TS4	119
3.7	Effet du carbone	127
CHAPITRE 4 EFFETS DES CARACTÉRISTIQUES ET DES PROPRIÉTÉS DES NOUVELLES POUDRES SUR LA COMPRESSIBILITÉ ET LA MICROSTRUCTURE APRÈS FRITTAGE		133
4.1	Introduction	133
4.2	Compressibilité de mélanges	133
4.2.1	Effet de la quantité de poudre TS4	134
4.2.2	Effets des propriétés des poudres TS4	135
4.3	Effets des additifs sur la microstructure après frittage	143
4.3.1	Effet du MoS ₂	144
4.3.2	Effet du cuivre	146
4.3.3	Effet du ferrophosphore	147
4.3.4	Mélange optimisé	163
CHAPITRE 5 FRITTAGE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS		165
5.1	Introduction	165
5.2	Microstructure après frittage	165
5.3	Propriétés mécaniques	187
5.4	Essais de résistance à l'usure	194
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS		203
RÉFÉRENCES		212
ANNEXES		223

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Principales gammes d'acier à outils (Roberts, 1998).	8
Tableau 1.2 : Résistance à l'usure, ténacité et dureté à chaud des aciers à outils (Roberts, 1998)..	9
Tableau 1.3 : Réactions du système C-Fe-P menant à la formation d'une phase liquide pour le carbone sous forme de Fe_3C métastable ou sous forme stable de graphite (Perrot, 2008). ...	28
Tableau 1.4 : Réactions proposés par différents auteurs dans des systèmes complexes contenant du phosphore.	28
Tableau 1.5 : Coefficients de diffusion de certains éléments dans l'austénite à 1120 °C (Jandeska, 1982).....	30
Tableau 2.1 : Matières premières utilisées pour les atomisations en laboratoire (% _m).....	42
Tableau 2.2 : Échelle de tamis Tyler utilisée pour le tamisage mécanique.	52
Tableau 2.3 : Solutions d'attaque chimique utilisées pour révéler les constituants microstructuraux.....	55
Tableau 3.1 : Principaux types de carbures alliés que l'on retrouve dans les aciers à outils et leurs principales caractéristiques chimiques.	64
Tableau 3.2 : Teneur théorique en carbone qui peut précipiter dans un carbure allié en fonction de la stœchiométrie du carbure.	64
Tableau 3.3 : Composition cible (% _m) des aciers alliés au tungstène et au chrome (TS1, TS2 et TS3).....	67
Tableau 3.4 : Composition chimique (% _m) de la première série de poudres d'acier à outils atomisées.	68
Tableau 3.5 : Composition des mélanges étudiés.	71
Tableau 3.6 : Composition cible (% _m) de la poudre TS4, des poudres de la première série (TS1, TS2 et TS3), de la poudre de référence M2 et de l'acier à outils D7 sur lequel a été basé la conception de l'alliage TS4 et coût total lié aux éléments d'alliage.	77
Tableau 3.7 : Composition cible (% _m) de la poudre TS4 et composition des deux premières atomisations de la deuxième série d'atomisation (TS4 α et TS4 β).....	80

Tableau 3.8 : Paramètres de mailles déterminés par DRX pour les trois principales phases présentes dans la poudre TS4 β telle qu'atomisée.....	84
Tableau 3.9 : Principales caractéristiques de l'austénite dans la poudre TS4 atomisée.	88
Tableau 3.10 : Principales caractéristiques des carbures M_7C_3 dans la poudre TS4 atomisée, incluant les caractéristiques de l'austénite.	91
Tableau 3.11 : Principales caractéristiques des carbures M_8C_7 dans la poudre TS4 atomisée, incluant les caractéristiques de l'austénite et des carbures M_7C_3	97
Tableau 3.12 : Principales caractéristiques de la phase blanche et des carbures M_3C , incluant les caractéristiques de l'austénite, des carbures M_7C_3 et des carbures M_8C_7	101
Tableau 3.13 : Microdureté et paramètres stéréologiques des poudres telles qu'atomisées.	113
Tableau 3.14 : Microdureté et paramètres stéréologiques des poudres TS4 avant et après broyage.	116
Tableau 3.15 : Composition chimique des poudres TS4 atomisées en laboratoire (% _m).....	120
Tableau 3.16 : Composition chimique des poudres atomisées en industrie par le partenaire PPA (% _m), écoulement et densité apparente.....	123
Tableau 3.17 : Composition chimique des poudres atomisées en industrie par le partenaire PPB (% _m), écoulement et densité apparente.....	124
Tableau 3.18 : Composition chimique des poudres atomisées pour évaluer l'effet protecteur du carbone contre l'oxydation.....	127
Tableau 3.19 : Microdureté des particules des poudres TS4 telles qu'atomisées en fonction de la teneur en carbone.	131
Tableau 4.1 : Composition des mélanges (% _m) pour évaluer la compressibilité maximale de la TS4 _{A7} et la densité volumique d'échantillons compactés à 552 MPa, 689 MPa et 827 MPa.	134
Tableau 4.2 : Composition des mélanges pour étudier l'effet de la microdureté de la poudre TS4 sur la compressibilité (% _m).....	136

Tableau 4.3 : Valeur des densités volumiques mesurées pour obtenir les courbes de compressibilité (figure 4.2) et microdureté des particules de poudre TS4 étudiées.	136
Tableau 4.4 : Fraction volumique cumulative (D_{10} , D_{50} et D_{90}) des poudres TS4 _{A7} , TS4 _{C3.4} , TS4 _{C2.7} et Atomet 1001.	138
Tableau 4.5 : Composition des mélanges pour l'étude de l'effet de la distribution de taille et de la morphologie sur la compressibilité.	138
Tableau 4.6 : Distribution de taille des poudres TS4 utilisées pour déterminer l'effet de la distribution de taille sur la compressibilité.	139
Tableau 4.7 : Résultats des essais pour déterminer l'effet de la distribution de taille sur la compressibilité.	139
Tableau 4.8 : Fraction volumique cumulative (D_{10} , D_{50} et D_{90}) des poudres TS4 _{A7} , G35 broyée et G35 non broyée.	141
Tableau 4.9 : Résultats des essais pour déterminer l'effet de la morphologie sur la compressibilité.	142
Tableau 4.10 : Mélange élaboré pour étudier l'effet du MoS ₂ dans un échantillon fritté contenant de la poudre TS4.	146
Tableau 4.11 : Mélanges élaborés pour étudier l'effet du cuivre sur la qualité du frittage des particules de TS4.	146
Tableau 4.12 : Mélanges élaborés pour étudier l'effet du Fe ₃ P lors du frittage de mélanges contenant de la poudre TS4.	148
Tableau 4.13 : Réactions du système C-Fe-P menant à la formation d'une phase liquide où le carbone est sous forme de Fe ₃ C métastable (Perrot, 2008).	151
Tableau 4.14 : Microdureté des particules de TS4 après frittage des trois mélanges étudiés pour déterminer l'effet du phosphore.	162
Tableau 4.15 : Composition du mélange optimisé et du mélange de référence pour évaluer la résistance à l'usure et autres propriétés.	164

Tableau 4.16 : Propriétés des mélanges LMO1 et RM1 (écoulement et densité apparente) et retour élastique d'échantillons a cru pressés à 6.86 g/cm ³	164
Tableau 5.1 : Composition du mélange LMO1 élaboré avec la poudre TS4 _{A7}	165
Tableau 5.2 : Fraction volumique et principaux éléments des trois principales phases qui composent les particules de TS4 après frittage et revenu.	171
Tableau 5.3 : Rapports d'intensité et paramètres de maille des phases présentes dans les particules de TS4 d'un échantillon élaboré avec le mélange LMO1.	186
Tableau 5.4 : Rapports d'intensité et paramètres de maille de la poudre TS4 et des particules de TS4 après frittage et après revenu.	187
Tableau 5.5 : Composition du mélange expérimental LMO1 et du mélange de référence RM1.	188
Tableau 5.6 : Densité a cru, après frittage, ainsi que la densité relative des échantillons élaborés avec les mélanges LMO1 et RM1.	188
Tableau 5.7 : Résultats des propriétés mécaniques évaluées pour les mélanges LMO1 et RM1.	188
Tableau 5.8 : Distribution de taille de la poudre TS4 _{A7} et d'une poudre M2 typique.	190
Tableau 5.9 : Usure des échantillons élaborés avec les mélanges LMO1 et RM1.	195

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Dureté approximative des carbures alliés que l'on retrouve dans les aciers à outils....	9
Figure 1.2 : Microstructures d'aciers à outils pour travail à chaud, a) Acier H13 (0.4 % _m C, 1.6 % _m Mo, 5.1 % _m Cr et 1.1 % _m V) élaboré par MP (Fedrizzi, 2012) et b) Acier à outils H23 (composition typique : 0.3 % _m C, 12 % _m W, 12 % _m Cr et 1 % _m V) élaboré par un procédé de métallurgie traditionnel (Vander Voort, 2004).	11
Figure 1.3 : Effet de vanadium sur la dureté à chaud d'un acier à outils pour travail à chaud au chrome (0.33 % _m C, 5% _m Cr, 0.8 % _m Si and 1.35 % _m Mo) (Roberts, 1998).	12
Figure 1.4 : Micrographies d'aciers à outils pour travail à froid à haute teneur en carbone et en chrome, a) Acier à outils D7 _{mod} (2.5 % _m C, 2.0 % _m Mo, 12.5 % _m Cr, 2.9 % _m Ni et 1.5 % _m V) élaboré par MP (Weber, 2006) et b) Acier à outils D3 (composition typique : 2.2 % _m C, 1 % _m W, 12 % _m Cr et 1 % _m V) élaboré par un procédé de métallurgie traditionnel (Vander Voort, 2004).	13
Figure 1.5 : Effet de la teneur en vanadium d'aciers à outils sur la résistance à l'usure relative (Crucible.com, 2012).....	13
Figure 1.6 : a) Micrographie d'un acier M2 fritté (0.84 % _m C, 4.0 % _m Cr, 6.5 % _m W, 4.8 % _m Mo, et 2 % _m V) (Várez, 2004) et b) Micrographie d'un acier T6 fritté (0.75 % _m C, 4.4 % _m Cr, 20.2 % _m W, 0.4 % _m Mo, 1.5 % _m V et 12.5 % _m Co) (Martinez, 1990).	15
Figure 1.7 : a) Dureté à chaud d'aciers à coupe rapide comparée à celle d'un acier à outils faiblement allié et b) Effet de la teneur en cobalt sur la dureté à chaud d'aciers à outils de la gamme T (Roberts, 1998).....	16
Figure 1.8 : Microstructure d'un acier à outil M3/2 (1.2 % _m C, 4.1 % _m Cr, 4.9 % _m Mo, 5.9 % _m W et 2.8 % _m V) montrant l'hétérogénéité de la distribution des carbures MC et M ₆ C et l'orientation préférentielle des carbures de vanadium (MC) qui ont une taille importante (≈ 5 à 8 μm) (Mesquita, 2004).	17
Figure 1.9 : Micrographies d'acier T15 montrant des carbures alliés, a) Acier corroyé et b) Acier élaboré par MP (Pease III, 1998).	18

Figure 1.10 : Distribution de la taille des carbures primaires d'un acier à coupe rapide T15 élaboré par un procédé de coulée en lingot et par un procédé de MP (Roberts, 1998).....	18
Figure 1.11 : Morphologie des poudres d'acier à outils atomisées; a) Poudre vanadis-4 (1.4 % _m C, 4.7 % _m Cr, 3.5 % _m Mo et 3.7 % _m V) atomisée au gaz (Chang, 2011), b) Poudre D7 (2.3 % _m C, 12.5 % _m Cr, 1 % _m Mo et 4.1 % _m V) atomisée au gaz (Kim, 1998) et c) Poudre PM-23 (1.25 % _m C, 3.8 % _m Cr, 6.2 % _m W, 5 % _m Mo et 3.2 % _m V) atomisée à l'eau (Sustarsic, 2006).....	19
Figure 1.12 : Schéma illustrant l'atomisation au gaz de poudres alliées (German, 1997).....	20
Figure 1.13 : a, b) Microstructure d'une poudre d'acier T15 atomisée au gaz (Kumar, 1991).	21
Figure 1.14 : Schéma de formation de poudres creuses par piégeage du fluide d'atomisation (Rabin, 1990).....	23
Figure 1.15 : Particule très poreuse dans une particule d'acier inoxydable 304 atomisé à l'argon (Dunning, 1994).	24
Figure 1.16 : Effets des éléments d'alliage préalliés sur la compressibilité de poudres d'acier (German, 1997).	25
Figure 1.17 : Diagramme d'équilibre Fe-Fe ₃ C-Fe ₃ P (Laplanche, 1975).	26
Figure 1.18 : Coupes isothermes du système C-Fe-P a) 1100 °C, b) 1000 °C, c) 900 °C et d) 800 °C (Raghavan, 2004).....	29
Figure 1.19 : Coefficients de diffusion de certains éléments dans la ferrite et dans l'austénite en fonction de la température (Jandeska, 1982).....	30
Figure 1.20 : Structure lamellaire du MoS ₂ (Sustarsic, 2006).	33
Figure 1.21 : Indication de la présence d'une phase liquide à 987 °C d'un acier PM-23 (1.25 % _m C, 3.8 % _m Cr, 6.2 % _m W, 5 % _m Mo et 3.2 % _m V) auquel a été ajouté 3 % _m MoS ₂ ; a) Courbe de dilatométrie différentielle et b) Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (Sustarsic, 2001; 2006).....	33
Figure 1.22 : Schéma de la fenêtre opérationnelle typique pour le frittage SLPS d'un acier à outils (14 % _m Mo et 4 % _m Cr); T _{os} : Température d'apparition du premier liquide; T _m : Température où la densité maximale est atteinte; T _d : Température où apparait de la distorsion (Wright, 1999).....	35

- Figure 1.23 : Schéma du cycle thermique typique d'un acier à outils élaboré par le procédé conventionnel de coulée en lingots (Hoyle, 1988).....36
- Figure 1.24 : Microstructure et propriétés d'un acier à coupe rapide T42 fritté (1220 °C pendant 1 h sous vide et refroidi à < 10 °C/min) et revenu; a) Cycle 1 : austénité à 1000 °C et maintien à 625 °C pendant 24 h; b) Cycle 2 : austénité à 975 °C et maintien à 650 °C pendant 6 h; c) Cycle 3 : austénité à 950 °C et maintien à 660 °C pendant 3 h; d) Cycle 4 : austénité à 1000 °C, trempé et revenu trois fois à 650 °C; e) Résistance à l'adoucissement pour quatre cycles thermiques; f) Résistance à l'usure pour quatre cycles thermiques (Trabadello, 2008).37
- Figure 1.25 : Principaux mécanismes d'usure des sièges de soupapes, a) Mécanismes d'adhésion et d'abrasion (rainures) (acier à outils D2; test d'usure pion-disque) (Wang, 2010), b) Mécanismes d'adhésion et d'abrasion (rainures) (acier Sil XB; banc d'essai « rig test ») (Wang, 1996), c) Mécanisme d'usure par cisaillement (Wang, 1996) et d) Agrandissement de la figure (c) montrant les mécanismes d'usure par cisaillement et par oxydation (Wang, 1996).....40
- Figure 2.1 : Atomiseur de laboratoire de Lampoul utilisé pour la production des poudres expérimentales.....43
- Figure 2.2 : Systèmes de protection à l'argon utilisés pour protéger le bain liquide a) Système de protection gazeux lors de la fonte des matières premières, b) Système de protection de gazeux lors de l'atomisation, c) Système de protection liquide (Lutgen, 1989) et d) Lance à argon liquide.....44
- Figure 2.3 : 1^{ère} étape de broyage a) Boulets de type millpebs, b) Tambour et c) Mélangeur à rouleaux.....45
- Figure 2.4 : 2^{ème} étape du broyage a) Broyeur à haute énergie de type SPEX (SPEX 8000), b) Contenant du broyeur et c) Boulets de broyage.....46
- Figure 2.5 : Mélangeurs a) Turbula T2C, b) Mélangeur à soc et c) Schéma d'un mélangeur en V (fabdeconengineers.tradeindia.com, 2012).47

Figure 2.6 : Presses utilisées pour la préparation d'échantillons et pour l'évaluation des propriétés mécaniques a) Enerpac, capacité de 100 tonnes et b) Tinius-Olsen, capacité de 100 tonnes.	48
Figure 2.7 : Étapes du pressage uniaxial (German, 1997).	49
Figure 2.8 : Types d'échantillons utilisés pour générer les résultats a) Éprouvette Izod d'épaisseur non standard, b) Éprouvette TRS, c) Anneaux de type 1 et d) Anneaux de type 3.....	50
Figure 2.9 : Duromètre utilisé à Federal-Mogul pour effectuer les mesures de dureté à chaud. ...	52
Figure 2.10 : Banc d'essai utilisé pour les essais d'usure a) Coupe schématique du banc d'essai b) Photo du banc d'essai (Christopherson, 2009b).	60
Figure 2.11 : Sièges de soupapes utilisés pour effectuer les essais d'usure sur banc d'essai.	60
Figure 2.12 : Mesure de l'usure sur un siège de soupape a) Identification sur le siège de soupape, b) Profilomètre Mitutoyo F-3000, c) Représentation schématique de l'usure d'une section transversale d'un siège de soupape et d) Profils expérimentaux de la mesure de l'usure d'un siège de soupape (section initiale en vert; section finale en rouge).	61
Figure 2.13 : a, b) Représentation schématique de la mesure de l'usure d'une soupape et c) Profil expérimental de la mesure de l'usure d'une soupape.....	62
Figure 3.1 : Micrographies en électrons rétrodiffusés de la microstructure des poudres atomisées de la première série a) Poudre TS1, b) Poudre TS2 et c) Poudre TS3.	70
Figure 3.2 : Microstructure typique du mélange LM1 après frittage	71
Figure 3.3 : Micrographies en électrons secondaires des particules d'acier à outils dans les pièces frittées a) Poudre TS2, mélange LM1, b) Poudre TS2, mélange LM2, c) Poudre TS2, mélange LM3, d) Poudre TS2, mélange LM4 et e) Poudre M2, mélange de référence RM1.	73
Figure 3.4 : Coût du cobalt entre octobre 2005 et octobre 2008 (\$US/lb) (Infomine.com, 2008).	74
Figure 3.5 : Modélisation thermodynamique d'un acier à outil de type D7 (Weber, 2006).	79
Figure 3.6 : Micrographies en électrons secondaires montrant la microstructure générale des poudres a) TS4 α et b) TS4 β	81

- Figure 3.7 : Cliché DRX de la poudre TS4 β telle qu'atomisée montrant la présence de trois phases principales; l'austénite (31-0619); les carbures M_7C_3 (35-0786); les carbures de vanadium V_8C_7 (05-0720). La notation utilisée pour la structure hexagonale du M_7C_3 est $hk\bullet l$ (ICDD, 1995).....83
- Figure 3.8 : Provenance du signal diffracté dans le fer pour une source de radiation $Cu_{K\alpha 1}$85
- Figure 3.9 : Morphologies que peut prendre l'austénite dans la poudre TS4 telle qu'atomisée
a) Constituant eutectique, b) Dendrites de surface d'une particule, c) Dendrite à partir d'un carbure de vanadium et d) Dendrites à partir d'une inclusion.86
- Figure 3.10 : a) Micrographie en fond clair au MET de l'eutectique et b) Spectre rayons X de l'austénite eutectique.87
- Figure 3.11 : Morphologie des carbures de type M_7C_3 dans la poudre TS4 telle qu'atomisée
a) Constituant eutectique et b, c, d), Colonies de carbures prismatiques.90
- Figure 3.12 : Micrographies en fond clair de la phase M_7C_3 et spectres rayons-X EDS
a) Eutectique nanométrique, b) Spectre rayons X EDS des carbures M_7C_3 de l'eutectique nanométrique, c) Carbures prismatiques et d) Spectres rayons X EDS des carbures prismatiques.93
- Figure 3.13 : Morphologies des carbures de vanadium a) Carbure de vanadium cubique en électrons rétrodiffusés au MEB, b) Carbure de vanadium cubique en fond clair au MET
c) Groupe de carbures de vanadium cubique et sous forme de plaquettes en électrons rétrodiffusés au MEB et d) Carbures de vanadium sous formes de plaquettes en contraste Z ($L = 2$ cm) au MET.95
- Figure 3.14 : Micrographies en fond clair au MET et microanalyses EDS sur des carbures de vanadium a, b) M_8C_7 cubiques et c, d) M_8C_7 sous forme de plaquettes.96
- Figure 3.15 : Micrographies en électrons rétrodiffusés au MEB de la phase blanche (phase riche en W et en Mo) a) Vue globale d'une particule de poudre de TS4 telle qu'atomisée et
b) Micrographie à fort grossissement de la phase blanche.....98
- Figure 3.16 : a, b) Micrographie en contraste Z ($L = 2$ cm) de la phase blanche, c) Spectre rayons X EDS des MnS (point ① sur la figure (b)), d) Spectre rayons X EDS de la phase blanche (point ② sur la figure (b)), e) Spectre rayons X EDS de la phase blanche (point ③

sur la figure (b)), f) Spectre rayons X EDS de la matrice (point ④ sur la figure (b)) et g) Spectre rayons X EDS de la matrice (point ⑤ sur la figure (b)).....	99
Figure 3.17 : Spectres DRX montrant la présence de M_3C dans les petites particules ($< 45 \mu m$).	102
Figure 3.18 : Micrographies topographiques au MEB de la poudre TS4 attaquée avec une solution basique a, b) Particules tamisées au -325 mesh ($-45 \mu m$) montrant une fraction élevée de dendrites γ grossières en périphérie et c, d) Particules tamisées entre -60 et +80 mesh ($+180 \mu m$ et $-250 \mu m$) montrant une fraction faible de dendrites γ grossières en périphérie.....	103
Figure 3.19 : Schéma de la séquence de solidification proposée de la poudre TS4 a) Précipitation des carbures M_8C_7 cubiques, b) Germination et croissance des dendrites primaires γ , c) Germination et croissance des carbures M_7C_3 prismatiques, d) Solidification des carbures M_8C_7 et des M_3C interdendritiques, e) Germination et croissance des dendrites eutectiques M_7C_3/γ et f) Solidification de la phase blanche.....	107
Figure 3.20 : a,b) Micrographies en électrons rétrodiffusés de particules de poudre TS4 α atomisée, c) Spectres rayons X EDS d'une zone foncée montrant la présence d'oxygène et d'une zone claire où l'oxygène est moins présent (le cuivre détecté provient du porte objet).	109
Figure 3.21 : a) Micrographie générale en électrons secondaires d'une particule de poudre TS4 et b) Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant une zone où la couche d'oxyde est épaisse et où a été prélevé une lame mince au FIB.....	110
Figure 3.22 : Couche d'oxyde de surface de la poudre TS4 telle qu'atomisée a) Micrographie en fond clair au MET des couches d'oxyde de surface, b) Micrographie haute résolution en fond clair de la couche amorphe d'oxyde de silicium, c) Spectre EDS rayons X de la couche d'oxyde de chrome et d) Spectre EDS rayons X de la couche amorphe de silicium.	111
Figure 3.23 : Profil typique de concentration Auger de l'oxygène et du fer en fonction du nombre de cycles de décapage.	111
Figure 3.24 : Fraction volumique relative de la poudre TS4 β telle qu'atomisée.....	113

- Figure 3.25 : Micrographies en électrons secondaires de la poudre TS4 β telle qu'atomisée a) Poudre tamisée à $> 45 \mu\text{m}$ et b) Poudre tamisée à $< 45 \mu\text{m}$113
- Figure 3.26 : Fraction cumulative de la plus longue corde des particules analysées de la poudre TS4 β telle qu'atomisée; déterminée par analyse d'image sur une coupe transversale d'un échantillon poli.114
- Figure 3.27 : Mesure de la rondeur et du rapport de forme de la poudre TS4 β telle qu'atomisée.114
- Figure 3.28 : Distribution granulométrique avant et après broyage de la poudre TS4 β116
- Figure 3.29 : Micrographies en électrons secondaires de la poudre TS4 β après broyage a) Poudre tamisée à $> 45 \mu\text{m}$ et b) Poudre tamisée à $< 45 \mu\text{m}$117
- Figure 3.30 : Fraction cumulative de la plus longue corde des particules analysées de la poudre TS4 β telle qu'atomisée et après broyage; déterminée par analyse d'image sur une coupe transversale d'échantillons polis.117
- Figure 3.31 : Mesure de la rondeur et du rapport de forme de la poudre TS4 β telle qu'atomisée et après broyage.....118
- Figure 3.32 : Micrographie en électrons rétrodiffusés de particules de poudre TS4 β après broyage montrant des régions non décapées où la couche d'oxyde est relativement épaisse et des régions décapées où la couche d'oxyde est relativement mince.119
- Figure 3.33 : Micrographies optiques des poudres telles qu'atomisée : a) Poudre TS4 α peu poreuse, b) Poudre TS4 β peu poreuse, c) Poudre TS4 γ poreuse, d) Poudre TS4 δ poreuse et e) Poudre TS4 ϵ peu poreuse.122
- Figure 3.34 : Micrographies en électrons secondaires montrant une présence importante de porosité interne dans les trois premières poudres produites par notre partenaire PPB a) Poudre poreuse TS4 B_1 , b) Poudre poreuse TS4 B_2 , c) Poudre poreuse TS4 B_3 et d) Poudre peu poreuse TS4 B_4125
- Figure 3.35 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des poudres telles qu'atomisées a) TS4 $\text{C}_{3.4}$, qui contient quelques petits oxydes ($< 100 \text{ nm}$), b) TS4 $\text{C}_{2.7}$, qui contient principalement de petits oxydes ($< 100 \text{ nm}$), mais qui contient quelques oxydes de taille moyenne (entre 100 et

500 nm), c) TS4 _{C1.5} , qui contient des petits oxydes (< 100 nm), des oxydes de taille moyenne (100 à 500 nm) et quelques gros oxydes (> 500 nm) et d) TS4 _{C0.8} , qui contient des bandes d'oxydes dont la largeur est d'environ 100 à 300 nm et la longueur peut atteindre une dizaine de micromètres.....	129
Figure 3.36 : Effet de la teneur en carbone sur la teneur en oxygène dans les poudres TS4 atomisées en laboratoire.	130
Figure 3.37 : Microdureté des particules de poudres en fonction de la teneur en carbone des poudres TS4 telles qu'atomisées.	132
Figure 4.1 : Courbes de compressibilité des mélanges LM5 à LM7.....	134
Figure 4.2 : Courbes de compressibilité pour déterminer l'effet de la microdureté des particules de poudre TS4 sur la compressibilité.	136
Figure 4.3 : Micrographies en électrons secondaires des poudres a) TS4 _{A7} , b) TS4 _{C3.4} et c) TS4 _{C2.7}	137
Figure 4.4 : Distribution de taille des poudres TS4 utilisées pour déterminer l'effet de la distribution de taille sur la compressibilité.	139
Figure 4.5 : Courbes de compressibilité des mélanges MC1, MC2 et MC3.....	140
Figure 4.6 : Micrographies en électrons secondaires; a, b) Grenaille G35 non broyée et c, d) Grenaille G35 broyée.	142
Figure 4.7 : Courbes de compressibilité des mélanges MC2, MC4 et MC5.....	143
Figure 4.8 : Micrographies et microanalyse rayons X EDS de l'échantillon fritté à base de LM11 (20 % _m TS4 β + MoS ₂ + graphite + acier allié) a) Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant un squelette de Mo provenant de la dissociation du MoS ₂ , b) Micrographie en électrons secondaires du réseau de sulfures riches en Cr entourant une particule de TS4, c) Micrographie en électrons secondaires de sulfures riches en Cr à l'intérieur des particules de TS4 et d) Spectre EDS rayons X de la couche externe riche en soufre et en chrome.....	145
Figure 4.9 : Micrographies d'échantillons frittés et revenus des mélanges LM12 (20 % _m TS4 β + A % _m Cu + graphite + MnS + acier allié) et LM13 (20 % _m TS4 β + B % _m Cu + graphite + MnS + acier allié; B > A) a) Micrographie en électrons secondaires du mélange LM12, b)	

Micrographie en électrons rétrodiffusés du mélange LM12, c) Micrographie en électrons secondaires du mélange LM13, d) Micrographie en électrons rétrodiffusés du mélange LM13.....147

Figure 4.10 : Micrographies optiques montrant la qualité du frittage de pièces frittées a) Mélange LM14 qui contient du cuivre, b) Mélange LM15 qui contient du Fe_3P et c) Mélange LM16 qui contient du cuivre et du Fe_3P149

Figure 4.11 : Micrographies d'un échantillon fritté élaboré avec le mélange LM15 a, b) Micrographies montrant le réseau riche en carbone localisé aux joints de grains des particules de poudre d'acier ((a) : optique; (b) : électrons secondaires), c, d) Micrographies montrant le réseau discontinu de porosité localisé en périphérie des particules de poudre TS4 ((c) : optique; (d) : électrons secondaires).....152

Figure 4.12 : Micrographies d'un échantillon fritté élaboré avec le mélange LM16 (Fe_3P + Cu) a, b) Micrographies montrant le réseau riche en carbone localisé aux joints de grains des particules de poudre d'acier ((a) : optique; (b) : électrons secondaires) et c) Disparition partielle du réseau discontinu de pores entourant les particules de TS4 et arrondissement des pores.154

Figure 4.13 : a) Micrographie en électrons rétrodiffusés du réseau intergranulaire riche en carbone et b) Profil linéaire rayons X EDS réalisés perpendiculairement au réseau riche en carbone de la figure (a) et illustrant la présence de vanadium dans le réseau.....155

Figure 4.14 : Spectres ponctuels rayons X EDS du réseau riche en carbone et à 5 μm à partir du réseau riche en carbone dans une particule d'acier allié.156

Figure 4.15 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des particules de TS4 a) Mélange LM14 qui contient du cuivre, b) Mélange LM15 qui contient du Fe_3P , c) Mélange LM16 qui contient du cuivre et du Fe_3P et d) Cartographie rayons X EDS d'un échantillon fritté élaboré à partir du mélange LM16 (Fe_3P + Cu).158

Figure 4.16 : Particule de TS4 après frittage d'un échantillon élaboré à partir du mélange LM16 (Fe_3P + Cu); a) Micrographie en électrons rétrodiffusés, b) Microanalyses EDS des phases MCN, M_7C_3 et de la matrice_{TS4} et c) Agrandissement de la figure (b) montrant la présence de P dans la matrice_{TS4}.159

- Figure 4.17 : Échantillon fritté et élaborée à partir du mélange LM16 ($\text{Fe}_3\text{P} + \text{Cu}$);
 a) Micrographie en fond clair d'une lame mince préparée au FIB et b) Microanalyse EDS
 ponctuelle d'un carbure de chrome M_7C_3160
- Figure 4.18 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des particules de TS4 d'échantillons
 frittés; a) Mélange LM14 qui contient du cuivre, b) Mélange LM15 qui contient du Fe_3P et
 c) Mélange LM16 qui contient du cuivre et du Fe_3P161
- Figure 4.19 : Cartographie rayons X EDS d'une particule de TS4 d'un échantillon fritté et revenu
 ($300^\circ\text{C} - 1\text{ h}$) élaboré à partir du mélange LM16 ($\text{Fe}_3\text{P} + \text{Cu}$).163
- Figure 5.1 : Micrographie optique d'un échantillon élaboré à partir du mélange LMO1,
 a, c) Échantillon fritté et b, d) Échantillon fritté et revenu ($1\text{h} - 300^\circ\text{C}$); (nital 3.5 %_v); TS4 :
 particule de TS4_{A7} ; BI : bainite inférieure; BS : bainite supérieure; M : martensite; MR :
 martensite revenue; PF : perlite fine.166
- Figure 5.2 : Micrographie optique à l'état attaqué montrant la bande blanche de 5 à 10 μm au
 pourtour des particules de TS4 (Nital 3.5 %_v).168
- Figure 5.3 : Profil rayons X EDS réalisé à partir de la périphérie d'une particule de TS4.168
- Figure 5.4 : Cartographie rayons X montrant la diffusion des éléments d'alliage des particules de
 TS4 vers la matrice de poudre autotrempante.169
- Figure 5.5 : Micrographies d'une particule de TS4 montrant l'absence de carbures de chrome en
 périphérie et une fraction plus élevée de carbonitrides riches en vanadium, a) Micrographie
 en électrons secondaires, b) Micrographie en électrons rétrodiffusés, c) Micrographie (a)
 dont le contraste a été retouché et d) Micrographie (b) dont le contraste a été retouché.170
- Figure 5.6 : Micrographies d'une particule de TS4 d'un échantillon fritté et revenu et montrant
 les trois principaux constituants microstructuraux ($\text{M}_8(\text{C}, \text{N})_7$, M_7C_3 et matrice_{TS4})
 a) Micrographie en électrons secondaires et b) Micrographie en électrons rétrodiffusés.171
- Figure 5.7 : Micrographie générale prise au MET en contraste Z ($L = 2\text{ cm}$) d'une particule de
 TS4.172
- Figure 5.8 : a) Micrographie en fond clair au MET d'un carbure riche en chrome M_7C_3 et
 b) Spectres rayons X EDS d'un carbure M_7C_3 après frittage et après revenu.173

- Figure 5.9 : a) Micrographie en contraste Z ($L = 2 \text{ cm}$) au MET d'un carbonitrures de vanadium $M_8(C, N)_7$ dans un échantillon fritté et revenu, b) Spectres rayons X EDS d'un carbonitrures de vanadium, c) Région à basse énergie d'un spectre EELS d'un carbonitrures de vanadium et d) Région à haute énergie d'un spectre EELS d'un carbonitrures de vanadium.175
- Figure 5.10 : a) Micrographie en contraste Z ($L = 2 \text{ cm}$) prise au MET montrant des précipités riches en cuivre principalement localisés à la surface des carbures et des carbonitrures (échantillon fritté et revenu) et b) Spectre rayons X EDS d'un précipité riche en cuivre. ..176
- Figure 5.11 : Analyses EDS réalisés sur un carbure M_7C_3 a) Spectre acquis en début de séance et b) Spectre acquis en milieu de séance.177
- Figure 5.12 : Micrographies prises au MEB montrant les précipités de cuivre localisés principalement en périphérie des M_7C_3 et des $M_8(C, N)_7$ a) Micrographie en électrons secondaires et b) Micrographie en électrons rétrodiffusés.177
- Figure 5.13 : Micrographie en fond clair montrant une particule d'oxyde de silicium à l'intérieur d'un carbure M_7C_3179
- Figure 5.14 : Spectres EDS a) Oxyde de silicium localisé en périphérie d'un carbonitrures de vanadium et b) Carbonitrures de vanadium.179
- Figure 5.15 : a) Micrographie au MET en fond clair montrant des oxydes de Si en périphérie des particules de poudres TS4 dans un échantillon fritté et b) Spectre rayons X EDS typique d'un oxyde de Si.180
- Figure 5.16 : Micrographies au MEB d'une interface TS4/matrice d'acier autotrempeant/MnS montrant la présence d'oxydes de Silicium d'environ 500 nm; a, c) Micrographies en électrons secondaires et b, d) Micrographies en électrons rétrodiffusés.181
- Figure 5.17 : Micrographies au MEB d'oxydes de silicium sur lesquels une phase riche en cuivre a précipité; a, c) Micrographie en électrons secondaires et b, d) Micrographie en électrons rétrodiffusés.182
- Figure 5.18 : Micrographies au MEB montrant la présence de cuivre à la surface d'oxydes de silicium observés dans une particule de TS4; a) Électrons secondaires et b) Électrons rétrodiffusés; (nital 3.5 %_v).183

Figure 5.19 : Micrographies et spectres rayons X d'un échantillon fritté et revenu; a) Micrographie en électrons secondaires, b) Micrographie en électrons rétrodiffusés, c) Micrographie au MET en fond clair et d) Spectres rayons X de l'austénite et de l'aiguille de ferrite de la figure (c); ((a) et (b) : Nital 3.5% _v).	185
Figure 5.20 : Résistance à cru d'échantillons pressés à 6.86 g/cm ³	189
Figure 5.21 : Micrographies en électrons secondaires montrant la morphologie, a) D'une poudre TS4 _{A7} atomisée et légèrement broyée et b) D'une poudre M2 typique après recuit.	190
Figure 5.22 : a) Résistance à l'écrasement radial et b) Limite de rupture transversale.	191
Figure 5.23 : a) Microdureté des particules dures (M2 ou TS4) et b) Dureté apparente des échantillons après frittage et après revenu.	192
Figure 5.24 : Microdureté des principaux constituants microstructuraux (martensite et bainite) composant la microstructure des pièces frittées pour le mélange LMO1 et le mélange RM1.	192
Figure 5.25 : Dureté à chaud d'échantillons frittés et revenu pour les mélanges LMO1 et RM1.	194
Figure 5.26 : a) Usure combinée du siège de soupape et de la soupape et b) Usure de la soupape et du siège de soupape, incluant l'écart type sur les mesures.	196
Figure 5.27 : a, b) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'un siège de soupape pour le mélange RM1, c, d) Micrographie en électrons secondaires montrant des traces d'adhésion et d'abrasion, e) Spectre rayons X EDS de la région claire peu oxydée, f) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée et g) Spectre rayons X EDS des particules de M2.	197
Figure 5.28 : a, c) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'une soupape pour le mélange RM1, b) Micrographie en électrons secondaires, d) Spectre rayons X EDS de la région claire peu oxydée, e) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée et f) Spectre rayons X EDS des particules riches en niobium (Nb(C, N)).	198
Figure 5.29 : a, b) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'un siège de soupape pour le mélange LMO1, c) Micrographie en électrons secondaires, d) Spectre rayons X EDS de la	

région claire peu oxydée et e) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée.
200

Figure 5.30 : a, b) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'une soupape pour le mélange LMO1, c) Spectre rayons X EDS de la région claire peu oxydée et d) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée.201

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

% _a	Pourcentage atomique
% _m	Pourcentage massique;
% _v	Pourcentage volumique;
AES	Spectrométrie par électron Auger;
DÉ	Diffraction électronique;
DRX	Diffraction rayons X;
EDS	« Energy dispersive spectroscopy », spectrométrie rayons X par dispersion des énergies;
FIB	« Focused ion beam », microscope à faisceau ionique focalisé;
HIP	« Hot isostatic pressing », pressage isostatique à chaud;
HSS	« High speed steel », acier à coupe rapide;
MEB	Microscope électronique à balayage;
MET	Microscope électronique en transmission;
MP	Métallurgie des poudres;
PEELS	« Parallel electron energy loss spectroscopy », spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis à collection parallèle;
PPA	Producteur de poudre industriel A;
PPB	Producteur de poudre industriel B;
SLPS	« Supersolidus liquid phase sintering », frittage en phase liquide supersolidus;
TRS	« Transverse rupture strength », limite de rupture transversale;

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – Indexation de clichés de diffraction électronique	223
ANNEXE 2 – Brevet	238

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres (MP) est un domaine en plein essor. Ce procédé de mise en œuvre des matériaux permet la production de pièces relativement complexes à un coût compétitif. C'est un procédé plus écologique, en comparaison aux procédés traditionnels de mise en œuvre des matériaux et qui présente plusieurs avantages. Parmi les avantages du procédé de MP comparativement aux procédés traditionnels, il permet de réduire les opérations secondaires d'usinage, il permet d'obtenir des pièces près des cotes finales, il est moins énergivore et il nécessite moins de matières premières. Les opérations secondaires (usinage, perçage, alésage, etc.) constituent généralement une part importante des coûts de production des pièces. Les poudres de fer et d'acier sont les poudres métalliques qui occupent la plus grande part de marché pour ce type de procédé. Le secteur de l'automobile est un des marchés les plus importants qui utilise des pièces d'acier fabriquées par métallurgie des poudres. En Amérique du Nord, après une année difficile en 2009 où la production de pièces produite par MP a atteint son niveau le plus bas des dix dernières années, de l'ordre de 210,000 tonnes de pièces produites, la production est remontée en flèche en 2010 – 2011 avec une production annuelle de l'ordre de 320,000 tonnes de pièces produites (Ipmd.net, 2012). Déjà en 2002, près de 70 % de ces pièces étaient destinées au marché de l'automobile (Goto, 2003). Les véhicules automobiles actuels comptent en moyenne près de 50 pièces, ce qui représente plus de 8 kg de pièces, incluant entre autres, bielles, engrenages, et sièges de soupapes (Ipmd.net, 2012).

Bien que la technologie liée au secteur automobile soit bien établie depuis longtemps, la demande est croissante pour des pièces de haute performance possédant des propriétés mécaniques élevées. Les sièges de soupapes sont un bon exemple de pièces qui sont sollicitées dans des conditions de plus en plus sévères. Les considérations environnementales croissantes des dernières décennies exigent l'utilisation de carburants de plus en plus propres. Du bannissement du plomb dans l'essence aux États-Unis en 1996 par le « clean air act » (Epa.gov, 1996) ou plus récemment par l'adoption de l'éthanol dans l'essence par la norme E85, ces modifications occasionnent l'usure plus rapide des sièges de soupapes (Krüger, 2001). À cela s'ajoute une demande croissante pour accroître la performance des moteurs. Pour augmenter la résistance à l'usure des sièges de

soupapes, l'industrie de la MP utilise des poudres très alliées comme des aciers à coupe rapide, qui contiennent des teneurs élevées en Mo et en W, ou des alliages à base de cobalt (Wang, 1998).

Avec l'avènement de pays comme la Chine dans l'ère de l'industrialisation, notamment dans la production d'acier, le coût de certains éléments d'alliage, comme le molybdène, le nickel et le cobalt a augmenté considérablement. Cette augmentation élevée du coût des matières premières résulte en une perte de profit non négligeable pour les producteurs européens et nord-américains de poudres alliées, ainsi que pour les producteurs de pièces. La figure 1 illustre le coût de certains éléments d'alliage utilisés dans les aciers à coupe rapide au cours des dernières années. Pour un acier à coupe rapide typiquement utilisé pour des sièges de soupapes, par exemple l'acier AISI M2 (0.85 %_mC, 4 %_mCr, 5 %_mMo, 6 %_mW et 2 %_mV), le coût en matières premières est passé de 3.04 \$/kg en 2003 à 7.66 \$/kg en 2008 (Infomine, 2008). C'est une augmentation d'environ 150 %.

Il y a donc d'une part l'augmentation du coût des matières premières et d'autre part la nécessité d'utiliser des alliages coûteux pour contrer l'usure supplémentaire occasionnée par l'utilisation de nouveaux carburants, qui s'ajoute à la demande constante pour améliorer la performance des moteurs. La demande est donc forte de la part de l'industrie pour le développement de nouveaux matériaux qui sont à la fois très résistants à l'usure, mais peu coûteux. L'objectif principal de cette thèse est donc de concevoir un nouveau matériau de composition originale, qui n'a jamais été étudié auparavant, pour remplacer des sièges de soupapes qui contiennent des aciers à coupe rapide coûteux. La nouvelle poudre d'acier à outils conçue est mélangée avec une poudre d'acier allié autotrempante et les pièces frittées sont des aciers composites acier allié autotrempant / acier à outils. Ce projet est en partenariat avec la compagnie Federal-Mogul qui produit, entre autres, des sièges de soupapes par MP.

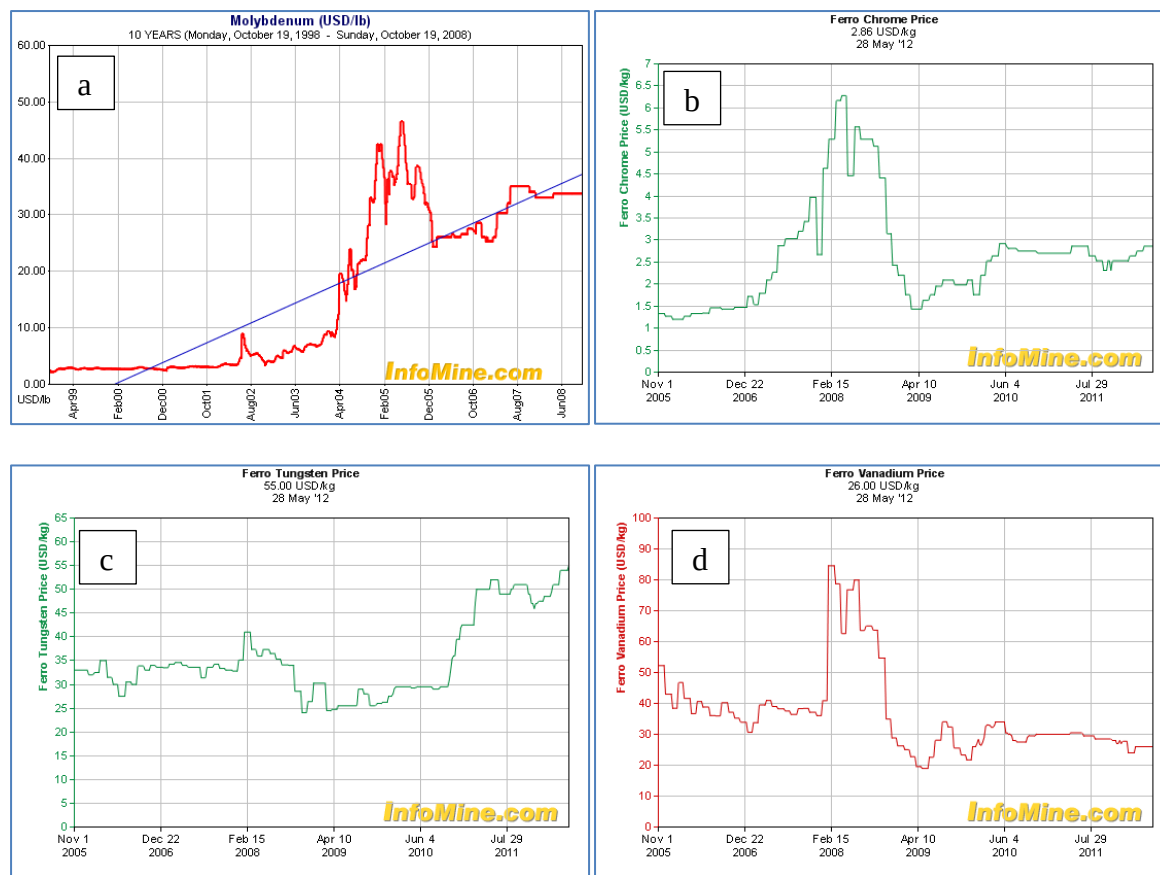


Figure 1 : Coût des métaux au cours des dernières années, a) Ferromolybdène (\$US/lb de Mo), b) Ferrochrome (\$US/kg de Cr), c) Ferrotungstène (\$US/kg de W) et d) Ferrovanadium (\$US/kg de V); (Infomine.com, 2008; 2012).

L'objectif principal de la conception d'un nouveau matériau pour des applications de sièges de soupapes se subdivise en plusieurs objectifs :

- Conception d'une nouvelle poudre d'acier à outils relativement peu coûteuse;
- Conception d'un procédé de production de la nouvelle poudre d'acier à outils;
- Conception de mélanges pour l'obtention de pièces frittées pouvant remplacer les alliages actuellement utilisés à base d'acier à coupe rapide pour des sièges de soupapes;
- La caractérisation détaillée de la microstructure de ce nouveau matériau à toutes les étapes du procédé, en partant des poudres atomisées aux pièces frittées et traités thermiquement;

- L'étude de plusieurs caractéristiques des poudres et leur impact sur les propriétés des poudres, des mélanges et des pièces frittées;
- Transfert industriel du procédé développé en laboratoire;

La représentation schématique de la démarche scientifique utilisée pour atteindre les objectifs de cette thèse est présentée à la figure 2. La démarche scientifique consiste à concevoir une nouvelle poudre d'acier à outils de composition originale, qui n'a jamais été étudié auparavant, à produire cette nouvelle poudre et à la caractériser en détail (microstructure et propriétés). Par la suite, un procédé de broyage a été développé pour permettre d'utiliser la nouvelle poudre dans un mélange poudre d'acier à outils / poudre d'acier allié autotrempante. L'effet de différentes quantités de la nouvelle poudre et de différents additifs (ex. : Cu, MoS₂, graphite, etc.) a été étudié pour obtenir un mélange optimisé qui permet de maximiser l'utilisation de la nouvelle poudre d'acier à outils et les propriétés après frittage. Les propriétés après frittage (propriétés mécaniques et résistance à l'usure) ont été évaluées. Le transfert industriel du procédé de production de la nouvelle poudre et des pièces a été effectué. La nouvelle poudre d'acier à outils, le procédé de production de la nouvelle poudre et le procédé de production de sièges de soupapes ont été brevetés.

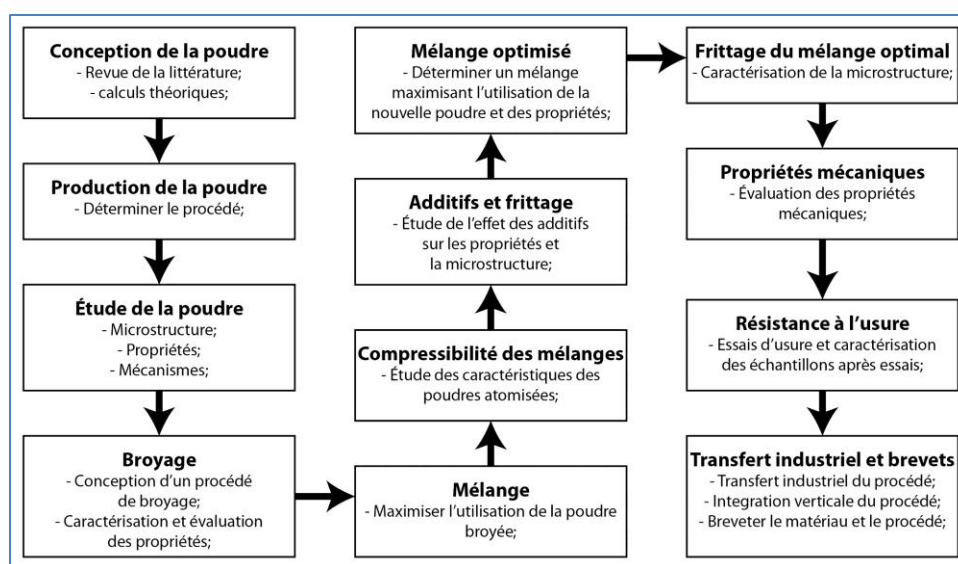


Figure 2 : représentation schématique de la démarche scientifique utilisée pour atteindre les objectifs de cette thèse.

Afin d'obtenir une nouvelle poudre d'acier à outils peu coûteuse, des éléments d'alliage carburigène peu coûteux comme le chrome ont été étudiés. Le principal problème lié à l'utilisation d'une teneur relativement élevée d'un élément comme le chrome est l'oxydation. En effet, le chrome s'oxyde facilement et une fraction importante de chrome peut s'oxyder lors de la production de la poudre (ex. : atomisation à l'eau) ou lors du frittage. Le principal défi technologique de cette thèse est d'éviter l'oxydation d'éléments d'alliage sensible à l'oxydation (ex. Cr) lors de la production des nouvelles poudres d'acier à outils ou lors du frittage, tout en évitant des procédés coûteux (ex. : recuits de longue durée à haute température sous vide ou sous hydrogène).

Les résultats générés lors des travaux de cette thèse sont divisés en trois sections; 1) Conception, production et caractérisation de la nouvelle poudre (poudre TS4); 2) Effets des caractéristiques et des propriétés des nouvelles poudres sur la compressibilité et la microstructure après frittage; 3) Caractérisation de pièces frittées, leur microstructure et leurs propriétés.

Ce document présente tout d'abord une revue de la littérature portant sur les principaux aspects étudiés dans cette thèse, soit la production de poudres et de pièces d'acier à outils, leur microstructure et les mécanismes d'usure. Par la suite, les procédures expérimentales utilisées pour la réalisation de ce projet sont présentées.

Le premier chapitre de résultats porte sur la conception, la production et la caractérisation de la nouvelle poudre. Ce chapitre présente donc le processus itératif qui a mené vers la conception d'une nouvelle poudre de composition chimique optimisée (poudre TS4). La caractérisation détaillée de toutes les phases présentes dans la poudre telle qu'atomisée a été effectuée. Étant donné l'échelle nanoscopique des phases, la microscopie électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB-FEG) et la microscopie électronique en transmission (MET) ont été utilisées pour l'observation de ces nanostructures. La nature chimique et cristallographique de ces phases a été déterminée à l'aide de la spectroscopie Auger (AES), de la diffraction rayons X (DRX), de la spectroscopie rayons X à dispersion d'énergie (EDS), de la spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis à collection parallèle (PEELS) et de la diffraction électronique

(DÉ). Un procédé de broyage a été développé pour réduire la taille des particules et pour enlever la couche d'oxyde superficielle. En raison du succès de la production en laboratoire de la poudre TS4, le transfert du procédé vers la production industrielle a été effectué avec succès également. Deux producteurs de poudre industriels ont atomisé un total de 14 lots de la poudre TS4 jusqu'à présent. Plusieurs lots industriels, ainsi que des lots atomisés en laboratoire présentent une porosité interne importante. Ce phénomène a été étudié pour comprendre les mécanismes de formation des pores internes dans la poudre TS4. Le dernier paramètre étudié dans ce chapitre est l'effet du carbone. Comme la poudre TS4 contient une teneur élevée en carbone (3.8 %_mC), plusieurs lots ont été atomisés avec des teneurs plus faibles, jusqu'à 0.8 %_mC, pour étudier l'effet du carbone sur plusieurs paramètres tels que la compressibilité, l'oxydation interne et la microdureté.

Le deuxième chapitre de résultats porte sur les effets des caractéristiques et des propriétés des nouvelles poudres sur la compressibilité et la microstructure après frittage. La poudre TS4 ayant été optimisée précédemment, des mélanges ont été élaborés pour maximiser l'utilisation de cette poudre. L'effet de divers additifs (Cu, Fe₃P et MoS₂) a été étudié, notamment leur interaction avec la poudre TS4 lors du frittage de pièces. Une attention particulière a été portée sur l'addition de ferrophosphore étant donné que cet additif permet de doubler la taille des constituants microstructuraux après frittage dans les particules de TS4. Les résultats de ce chapitre ont permis de déterminer un mélange optimisé (LMO1) composé entre autres de la poudre TS4 et qui sera utilisé pour la production d'échantillons frittés pour l'évaluation de la résistance à l'usure.

Le troisième chapitre de résultats porte sur le frittage d'échantillons élaborés à partir du mélange LMO1. Ainsi, une caractérisation détaillée des constituants microstructuraux des particules de TS4 après frittage a été effectuée. Les propriétés mécaniques d'échantillons élaborés à partir du mélange LMO1 ont été évaluées. La résistance à vert des pièces non frittées a tout d'abord été évaluée. Par la suite des échantillons ont été frittés et plusieurs traitements post frittage ont été réalisés. Les propriétés mécaniques, comme la limite de rupture transversale et la résistance à l'écrasement radial ont été évaluées pour des échantillons frittés avec et sans traitements thermiques postfrittage. De plus, étant donné que les sièges de soupapes sont sollicités à haute

température, pouvant atteindre près de 500 °C, l'évaluation de la dureté à chaud d'échantillons a été effectuée à plusieurs températures. Des essais de résistance à l'usure ont conclu la série d'essais de cette thèse. Les essais de résistance à l'usure ont été réalisés sur un banc d'essai qui simule des conditions semblables à celles de sièges de soupapes dans des moteurs automobiles.

Ce document conclut sur les grandes réalisations qui résulte de ce projet de doctorat. Parmi ces grandes réalisations, il y a le développement d'une nouvelle poudre d'acier à outils à haut carbone (TS4) qui a permis de remplacer avec succès des aciers à coupe rapide utilisés pour des sièges de soupapes de moteurs à combustion. Cette nouvelle poudre est principalement alliée au chrome et au vanadium et sa composition nominale est : 3.8 %_mC, 12.5 %_mCr, 6 %_mV, 1.5 %_mMo et 2.5 %_mW. Sa teneur élevée en carbone permet d'atomiser cette poudre à l'eau, tout en évitant une oxydation importante des éléments d'alliage. La teneur typique en oxygène dans la poudre atomisée est inférieure à 0.2 %_mO. Sa remarquable résistance à l'usure est conférée par la présence importante de carbures de types M_7C_3 (riches en Cr) et M_8C_7 (riches en V). L'étude approfondie de la microstructure de la poudre TS4 et des particules de TS4 dans des pièces frittées a mené vers une excellente compréhension de l'évolution microstructurale de ce nouvel acier à outils à haute teneur en carbone. De plus, cette thèse a mené à un premier brevet portant sur la composition de la poudre TS4 et du procédé de mise en œuvre de la poudre et de la production de sièges de soupapes (Christopherson, 2009). Ainsi, le mélange LMO1 développé dans le cadre de ce projet est actuellement offert par Federal-Mogul à ses clients. En 2012, un second brevet provisoire a également été déposé portant sur une autre application de la poudre TS4.

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Aciers à outils

L'utilisation principale des aciers à outils est de mettre en œuvre des matériaux. Bien qu'ils furent développés initialement pour la fabrication d'outils d'usinage, de moules ou de matrices, ils sont de plus en plus utilisés dans la fabrication de pièces finies ou semi-finies qui requiert une résistance à l'usure élevée (ex. : sièges de soupapes). Il existe plusieurs gammes d'aciers à outils qui sont classés selon leur utilisation principale (tableau 1.1). La microstructure et les propriétés spécifiques de chacune de ces gammes d'acier sont obtenues en ajoutant des éléments d'alliage (Mn, Cr, Si, V, Ni, Mo, W et V) à des teneurs appropriées, ainsi que de la teneur en carbone. La teneur en carbone et en éléments d'alliage varie beaucoup (0.1 à 2.85 %_mC; 1 à 43 %_m total en éléments d'alliage).

Tableau 1.1 : Principales gammes d'acier à outils (Roberts, 1998).

	Gamme d'acier à outils	Principaux éléments d'alliage (%_m)	%_mC	Teneur totale en éléments d'alliage (%_m)	Microstructure typique
W	Non alliés	Cr et V	0.7 – 1.5	< 1	Martensite
L	Faiblement alliés	Mn, Cr, V, Ni et Mo	0.45 – 1.1	1.8 – 5	Martensite
S	Résistants aux chocs	Mn, Si, Cr, Mo, W et V	0.4 – 0.65	1.5 – 7.5	Martensite
O	Pour travail à froid, trempé à l'huile	Mn, Si, Cr, Mo et W	0.85 – 1.55	1 – 5.5	Martensite
A	Pour travail à froid, trempé à l'air	Mn, Si, Cr, Ni, Mo, W et V	0.45 – 2.85	3.5 – 15	Martensite MC, M ₆ C, M ₂₃ C ₆
D	Pour travail à froid, à haut Cr et haut C	Cr, Mo, V et Co	1.4 – 2.5	11 – 18.7	Martensite M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ MC
H	Pour travail à chaud	Si, Cr, Mo, W, V et Co	0.25 – 0.7	6.6 – 27.8	Martensite M ₆ C, MC
T, M	Aciers à coupe rapide	Cr, Mo, W, V et Co	0.75 – 1.4	5.8 - 43	Martensite M ₆ C, MC
P	Pour moules	Mn, Cr, Ni et Mo	0.1 – 0.65	1.2 – 17.6	Martensite

Les trois propriétés les plus importantes pour les aciers à outils sont typiquement la résistance à l'usure, la ténacité et la dureté à chaud. Le tableau 1.2 présente de façon qualitative les propriétés typiques pour les gammes d'acier à outils. En règle générale, plus la teneur en éléments d'alliage et en carbone augmente, plus la résistance à l'usure et la dureté à chaud augmente, alors que la ténacité diminue. Ceci est principalement dû au fait qu'avec une augmentation en carbone et en éléments d'alliage, la fraction volumique de carbures alliés augmente. La dureté des carbures alliés est élevée (1200 à 3000 HV; figure 1.1; Roberts, 1998), mais ils sont généralement fragiles. Les cinq types de carbures alliés qui sont présents dans les aciers à outils sont : MC, M_6C , $M_{23}C_6$, M_2C , M_7C_3 et M_6C .

Tableau 1.2 : Résistance à l'usure, ténacité et dureté à chaud des aciers à outils (Roberts, 1998).

Gamme	Résistance à l'usure	Ténacité	Dureté à chaud
W	Faible	Moyenne	Faible
L	Faible	Moyenne	Faible
S	Faible	Élevée	Moyenne
O	Moyenne	Faible	Faible
A	Moyenne	Moyenne	Moyenne
D	Élevée	Faible	Moyenne
H	Moyenne	Moyenne	Élevée
T	Élevée	Faible	Élevée
M	Élevée	Faible	Élevée
P	Faible	Élevée	Moyenne

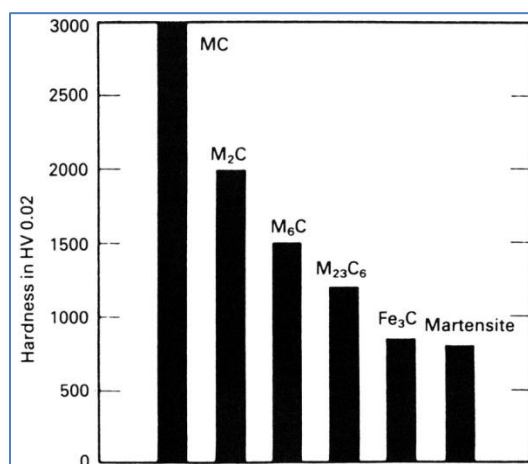


Figure 1.1 : Dureté approximative des carbures alliés que l'on retrouve dans les aciers à outils.

Les propriétés requises pour une application spécifique vont donc dicter le choix de la gamme d'acier à outils. Par exemple, un siège de soupape est une pièce qui est ajustée à la presse (« press fit ») et qui subit de l'usure à haute température (250 – 500 °C). Parmi les propriétés importantes des aciers à outils, la résistance à l'usure et la dureté à chaud sont les propriétés à considérer pour ces sièges de soupapes. Le tableau 1.2 peut servir de guide dans le choix de la gamme d'acier à outils. Il y a trois gammes d'acier qui confèrent une résistance à l'usure élevée, les gammes D, T et M. En ce qui concerne la dureté à chaud, les gammes H, T et M sont celles qui sont le meilleur choix. Pour maximiser les propriétés de sièges de soupapes, les aciers pour travail à chaud (gamme H), les aciers pour travail à froid à haut carbone et à haut chrome (gamme D) et les aciers à coupe rapide (gammes T et M) sont les meilleurs choix. Les prochaines sections traitent des particularités de ces gammes d'acier.

1.1.1 Aciers à outils pour travail à chaud (gamme H)

Les outils de cette gamme ont été élaborés pour résister à l'adoucissement durant de longues périodes à haute température. Les aciers de cette gamme sont divisés en trois catégories basées sur leur principal contenu en éléments d'alliage soit : le chrome, le tungstène ou le molybdène. Leur teneur en carbone est relativement faible (0.25 – 0.70%_mC), ce qui leur confère une bonne ténacité. La microstructure typique d'un acier H13 est présentée à la figure 1.2(a). La fraction volumique des principaux carbures (type MC, riche en vanadium) est relativement faible étant donné sa faible teneur en carbone (0.41 %_mC). La trempabilité de la matrice est élevée, étant donné sa teneur en chrome, qui est typiquement supérieure à 4 %_mCr.

La figure 1.2(b) présente la microstructure typique d'un acier H23, qui contient des carbures principalement composés de tungstène. La fraction volumique de carbures des aciers à outils pour travail à chaud au tungstène et au molybdène est beaucoup plus élevée puisque les carbures de tungstène (M_6C ; typiquement Fe_4W_2C ou Fe_3W_3C) contiennent une fraction importante de fer et le ratio Métal/Carbone est élevé (6/1). Ce faible élevé M/C permet de générer une fraction volumique importante de carbures, même si la teneur en carbone est relativement faible.

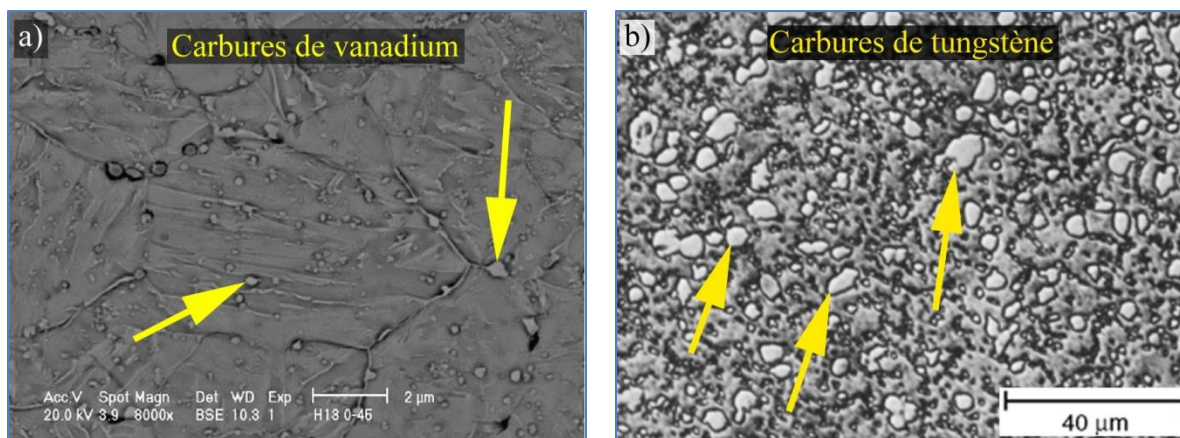


Figure 1.2 : Microstructures d'aciers à outils pour travail à chaud, a) Acier H13 (0.4 %_mC, 1.6 %_mMo, 5.1 %_mCr et 1.1 %_mV) élaboré par MP (Fedrizzi, 2012) et b) Acier à outils H23 (composition typique : 0.3 %_mC, 12 %_mW, 12 %_mCr et 1 %_mV) élaboré par un procédé de métallurgie traditionnelle (Vander Voort, 2004).

Les aciers de cette gamme présentent également une bonne dureté à chaud, notamment pour les alliages basés sur le tungstène et le molybdène, principalement à cause des carbures alliés présents. La figure 1.3 présente l'effet de la teneur en vanadium sur la dureté à chaud d'un acier pour travail à chaud au chrome. Cette figure met en évidence l'effet important d'un faible ajout de vanadium sur la dureté à chaud. Un ajout de 0.5 %_mV fait passer la dureté à chaud de 235 HB ($\approx$ 22 HRC) à 310 HB ($\approx$ 33 HRC). La dureté des carbures de vanadium est de l'ordre de 3000 HV et ils permettent d'accroître de façon importante la résistance à l'usure des aciers à outils. La prochaine section porte sur les aciers à outils pour le travail à froid à haut chrome et à haut carbone (gamme D). Cette gamme d'acier présente la résistance à l'usure la plus élevée parmi les aciers à outils. Leur résistance à l'usure provient de leur fraction volumique importante de carbures de chrome, ainsi que leur teneur en vanadium qui peut être relativement élevée (jusqu'à environ 4 %_mV).

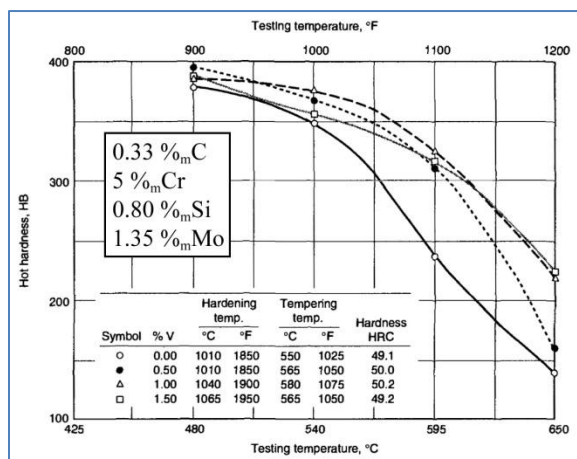


Figure 1.3 : Effet de vanadium sur la dureté à chaud d'un acier à outils pour travail à chaud au chrome (0.33 %_mC, 5%_mCr, 0.8 %_mSi and 1.35 %_mMo) (Roberts, 1998).

1.1.2 Aciers à outils à teneur élevée en chrome et en carbone (gamme D)

Cette gamme d'acier contient la teneur totale en éléments d'alliage la plus élevée dans les aciers à outils pour travail à froid (13 à 19 %_m). Ces aciers contiennent principalement du chrome (typiquement 11 à 13.5 %_mCr), mais ils peuvent contenir également du molybdène, du tungstène ou du vanadium. Une des particularités de cette gamme d'acier est sa teneur élevée en carbone qui se situe typiquement entre 1.4 et 2.5 %_mC, mais certains aciers à outils spécifiques à la métallurgie des poudres peuvent contenir près de 3 %_mC (ex. : Vanadis 10 : 2.9 %_mC, 8 %_mCr, 1.5 %_mMo et 9.8 %_mV). La résistance à l'usure exceptionnelle des aciers de cette gamme provient de la fraction importante de carbures alliés (principalement de type M_7C_3 et MC) qui peut atteindre près de 50 %_v. La figure 1.4(a) présente la microstructure d'un acier D7 qui contient une fraction volumique importante de carbures. Un acier typique D7 contient une teneur élevée en carbone (2.15 – 2.5 %_mC), en chrome (12.5 %_mCr) et en vanadium (4 %_mV), ce qui favorise une fraction élevée de carbure. Une réduction de la teneur en carbone et en éléments d'alliage (ex. : acier D3; figure 1.4(b)) aura pour effet de réduire la fraction volumique de carbures.

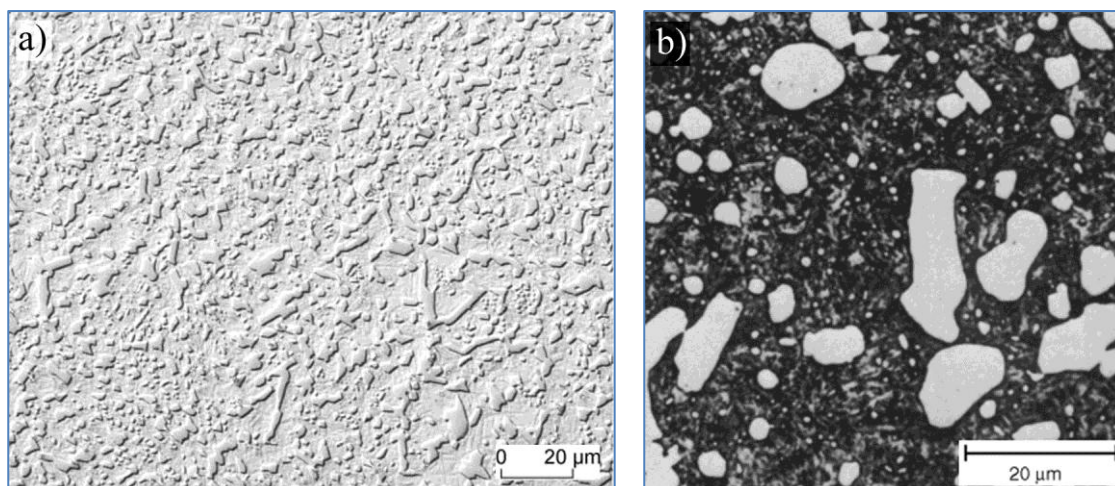


Figure 1.4 : Micrographies d'aciers à outils pour travail à froid à haute teneur en carbone et en chrome, a) Acier à outils D7_{mod} (2.5 %_mC, 2.0 %_mMo, 12.5 %_mCr, 2.9 %_mNi et 1.5 %_mV) élaboré par MP (Weber, 2006) et b) Acier à outils D3 (composition typique : 2.2 %_mC, 1 %_mW, 12 %_mCr et 1 %_mV) élaboré par un procédé de métallurgie traditionnel (Vander Voort, 2004).

Comme mentionnée précédemment, la présence de carbures de vanadium (carbures de type MC) améliore de beaucoup la résistance à l'usure. La figure 1.5 présente l'effet de la teneur en vanadium d'aciers à outils sur la résistance à l'usure relative.

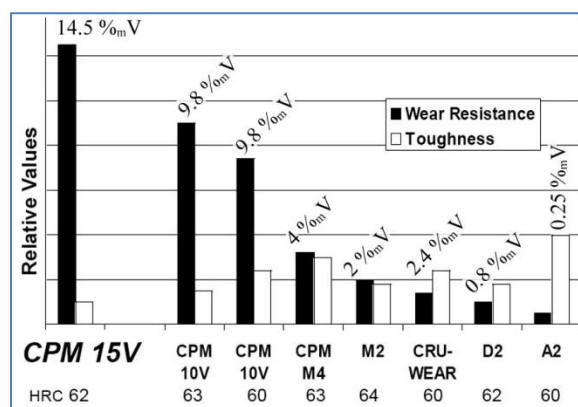


Figure 1.5 : Effet de la teneur en vanadium d'aciers à outils sur la résistance à l'usure relative (Crucible.com, 2012).

Bien que la figure 1.5 illustre bien l'effet positif d'une augmentation de la teneur en vanadium sur la résistance à l'usure, une augmentation de la teneur en vanadium a un impact négatif sur la ténacité à cause de la fraction volumique élevée de carbures. De plus, la dureté à chaud des aciers de cette gamme est plutôt moyenne. Pour les applications qui nécessitent une bonne résistance à l'usure et une dureté à chaud élevée, ce sont les aciers à coupe rapide (gammes M et T) qui sont les aciers de choix.

1.1.3 Aciers à coupe rapide (gammes M et T)

Les aciers à coupe rapide sont les aciers à outils qui contiennent la teneur totale la plus élevée en éléments d'alliage (≈ 6 à $45\ \%_m$). Ces gammes d'acier contiennent principalement du Mo, du W, du Cr, du V et du Co. La gamme M contient principalement du molybdène, alors que la gamme W contient principalement du tungstène. La particularité des aciers à coupe rapide est de maintenir une dureté élevée à haute température (dureté à chaud). La dureté à chaud typique des aciers à coupe rapide est de ≈ 52 HRC à $540\ ^\circ\text{C}$ et de ≈ 48 HRC à $595\ ^\circ\text{C}$ (Roberts, 1998). La microstructure typique des aciers à coupe rapide est composée d'une matrice martensitique et de carbures alliés (principalement M_6C et MC). La figure 1.6 présente des micrographies typiques d'aciers à coupe rapide frittés et revenus; un acier M2 à la figure 1.6(a) et un acier T6 à la figure 1.6(b).

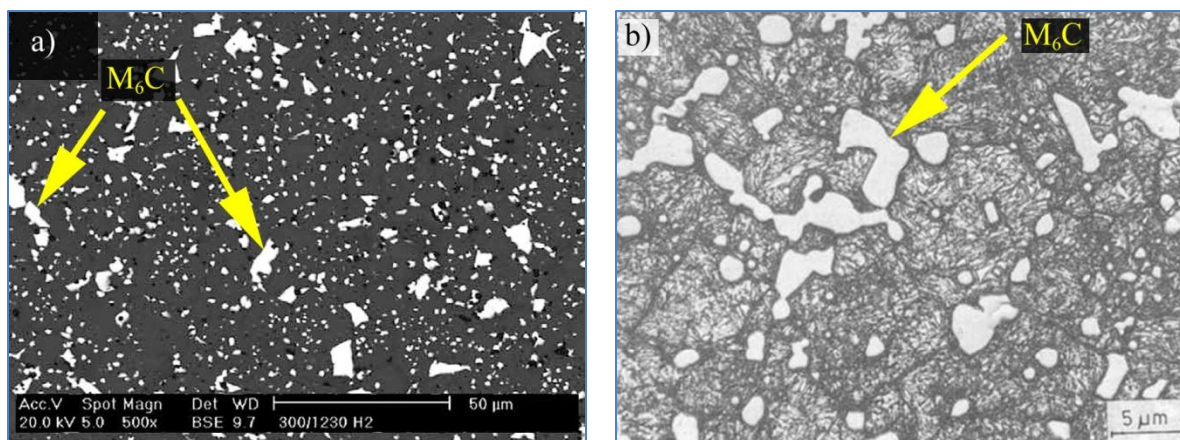


Figure 1.6 : a) Micrographie d'un acier M2 fritté (0.84 %_mC, 4.0 %_mCr, 6.5 %_mW, 4.8 %_mMo, et 2 %_mV) (Várez, 2004) et b) Micrographie d'un acier T6 fritté (0.75 %_mC, 4.4 %_mCr, 20.2 %_mW, 0.4 %_mMo, 1.5 %_mV et 12.5 %_mCo) (Martinez, 1990).

La figure 1.7(a) met en évidence la dureté à chaud élevée des aciers à coupe rapide en comparaison avec un acier à outils faiblement allié. L'excellente dureté à chaud des aciers à coupe rapide provient des carbures alliés (type M_6C) qui sont composés en grande partie par le molybdène et le tungstène. En plus de la teneur élevée en Mo et en W, les aciers à coupe rapide peuvent contenir une teneur relativement élevée en cobalt (jusqu'à ≈ 13 %_mCo). Le cobalt, contrairement aux autres éléments d'alliage utilisés dans les aciers à coupe rapide, est peu soluble dans les carbures alliés usuels. Le rôle du Co dans les aciers à coupe rapide est de durcir la matrice par solution solide. La figure 1.7(b) met en évidence l'effet de la teneur en cobalt sur la dureté à chaud d'aciers à coupe rapide de la gamme T. Ainsi, un acier T1 (0.7 %_mC, 4 %_mCr, 18 %_mW et 1.1 %_mV) dont la dureté est ≈ 550 HB à 500 °C est ≈ 615 HB pour un acier T6 (0.8 %_mC, 4.4 %_mCr, 19.8 %_mW, 1.8 %_mV et 12 %_mCo). Un acier à outils tel que le T6, contient une teneur globale en éléments d'alliage d'environ 38 %_m. La production de tels aciers requiert donc une attention particulière pour obtenir la microstructure et les propriétés désirées.

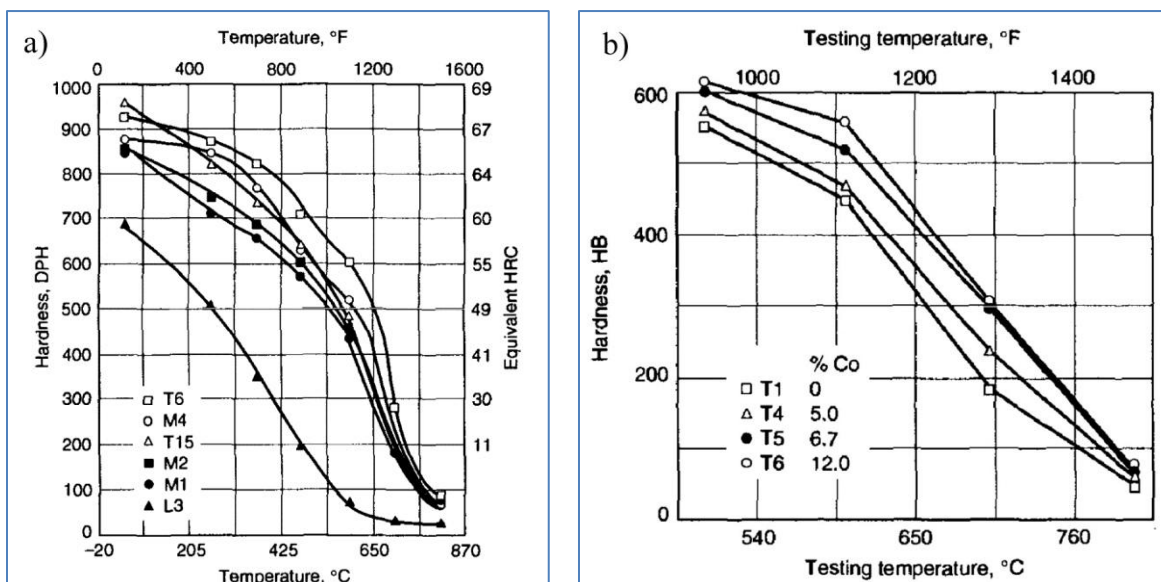


Figure 1.7 : a) Dureté à chaud d'aciers à coupe rapide comparée à celle d'un acier à outils faiblement allié et b) Effet de la teneur en cobalt sur la dureté à chaud d'aciers à outils de la gamme T (Roberts, 1998).

1.2 Production de poudres d'acier à outils

Les deux procédés les plus répandus pour la production d'aciers à outils sont la coulée en lingot et la métallurgie des poudres (MP). La coulée en lingot est un procédé relativement simple dont l'utilisation principale est la production de matrices, de moules et d'outils de coupe. Les principales difficultés dans la production d'aciers à outils par coulée résident dans leur microstructure grossière et hétérogène. La figure 1.8 présente une micrographie d'un acier à coupe rapide M3/2 élaboré par le procédé traditionnel de coulée en lingot. En plus de la distribution hétérogène des carbures, certains types de carbures (carbures de vanadium; MC) ont une orientation préférentielle dans la direction de corroyage et leur taille est relativement élevée (≈ 5 à $8 \mu\text{m}$).

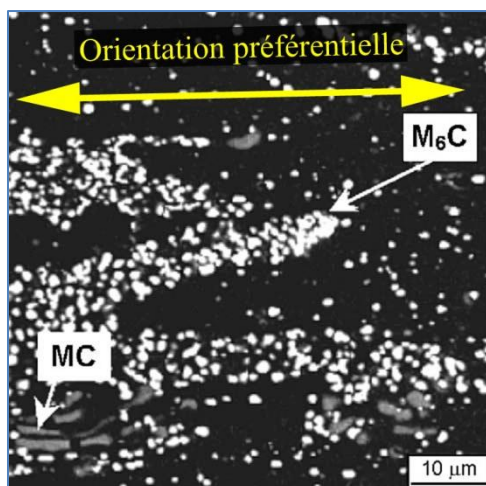


Figure 1.8 : Microstructure d'un acier à outil M3/2 (1.2 %_mC, 4.1 %_mCr, 4.9 %_mMo, 5.9 %_mW et 2.8 %_mV) montrant l'hétérogénéité de la distribution des carbures MC et M₆C et l'orientation préférentielle des carbures de vanadium (MC) qui ont une taille importante (≈ 5 à $8 \mu\text{m}$) (Mesquita, 2004).

La production d'aciers à outils par le procédé de la MP a permis de résoudre plusieurs des problèmes associés à la production des aciers à outils par coulée en lingot, notamment en ce qui a trait à la microstructure. Les figures 1.9 et 1.10 présentent, respectivement, des micrographies et la distribution de taille d'aciers à coupe rapide T15 (1.55 %_mC, 1.5 %_mCr, 12.5 %_mW, 5 %_mV et 5 %_mCo) qui ont été élaborés par le procédé de coulée en lingots et par MP. Ces deux figures illustrent l'avantage du procédé de métallurgie des poudres sur celui de la coulée en lingot par une meilleure distribution des carbures et une microstructure hétérogène et plus fine.

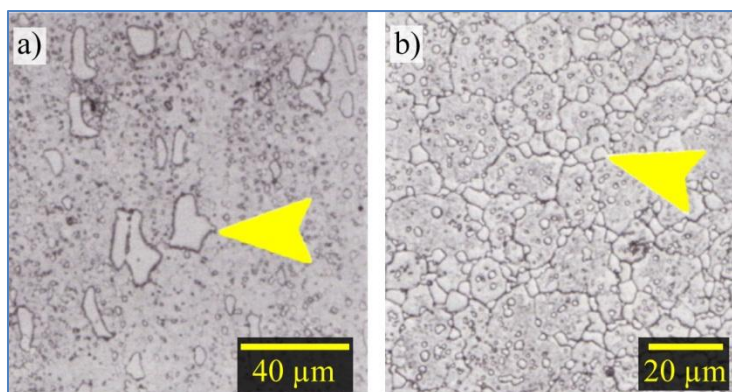


Figure 1.9 : Micrographies d'acier T15 montrant des carbures alliés, a) Acier corroyé et b) Acier élaboré par MP (Pease III, 1998).

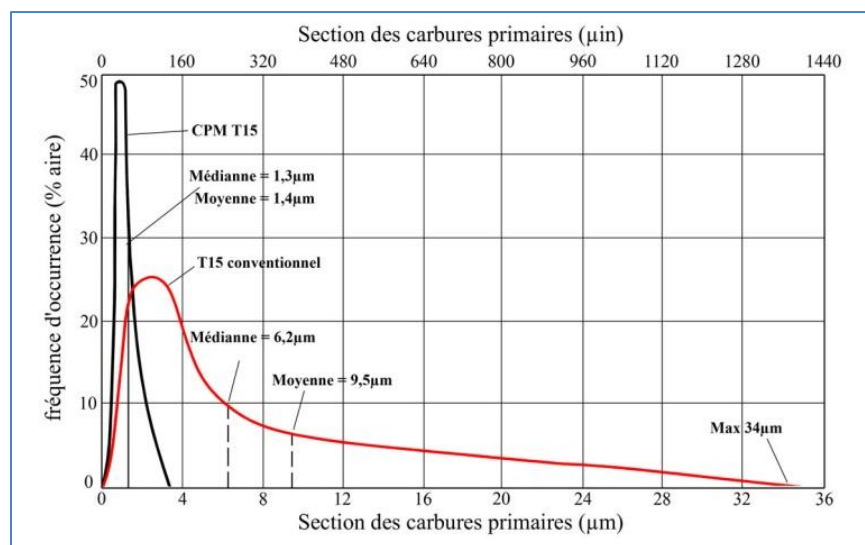


Figure 1.10 : Distribution de la taille des carbures primaires d'un acier à coupe rapide T15 élaboré par un procédé de coulée en lingot et par un procédé de MP (Roberts, 1998).

Le procédé le plus utilisé pour la production de poudres est l'atomisation. Tout comme pour les aciers faiblement alliés, les aciers à outils peuvent être atomisés au gaz ou à l'eau. Le fluide d'atomisation est sélectionné en fonction de l'alliage atomisé ou du procédé de mise en œuvre pour la production de pièces. La morphologie est la principale caractéristique qui sera influencée par le choix du fluide d'atomisation. Toutefois, dans le cas d'acier à outils qui contient des teneurs élevées en éléments susceptibles à l'oxydation comme le chrome, le choix du fluide

d'atomisation aura un impact important sur l'oxydation des poudres. Les figures 1.11(a) et 1.11(b) présentent des micrographies mettant en évidence la morphologie plutôt sphérique d'aciers à outils atomisés au gaz. Dans le cas où les poudres sont atomisées à l'eau (figure 1.11(c)), la morphologie des poudres est irrégulière.

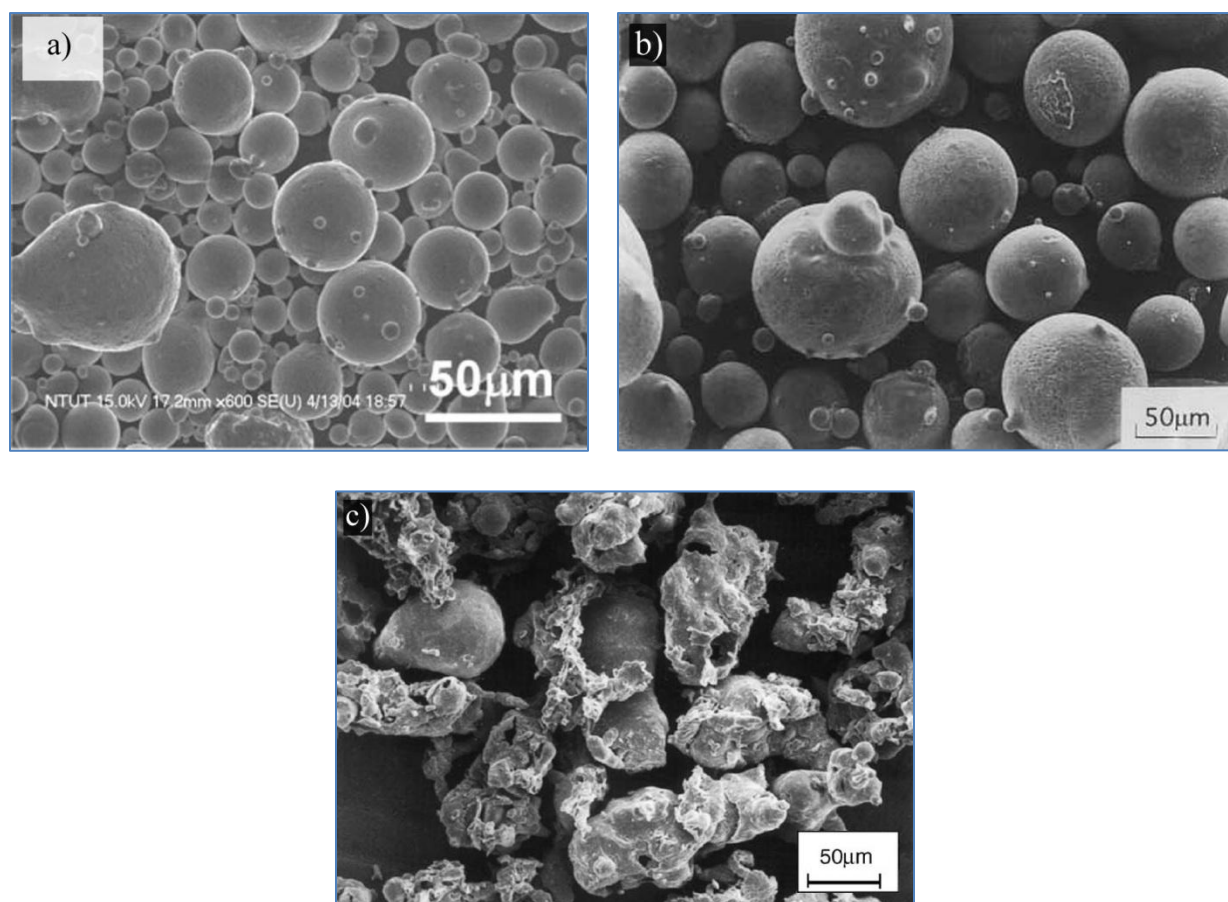


Figure 1.11 : Morphologie des poudres d'acier à outils atomisées; a) Poudre vanadis-4 (1.4 %_mC, 4.7 %_mCr, 3.5 %_mMo et 3.7 %_mV) atomisée au gaz (Chang, 2011), b) Poudre D7 (2.3 %_mC, 12.5 %_mCr, 1 %_mMo et 4.1 %_mV) atomisée au gaz (Kim, 1998) et c) Poudre PM-23 (1.25 %_mC, 3.8 %_mCr, 6.2 %_mW, 5 %_mMo et 3.2 %_mV) atomisée à l'eau (Sustarsic, 2006).

Le procédé d'atomisation est un procédé relativement simple. Tout d'abord, l'acier liquide contenant les éléments d'alliage est atomisé avec des jets (argon, azote, eau, etc.) à haute pression. La figure 1.12 présente un schéma typique du procédé d'atomisation au gaz. Un des

avantages de l'atomisation au gaz inerte comparativement à l'eau est qu'il permet de limiter l'oxydation des éléments d'alliage des aciers à outils, qui contiennent en général une teneur en chrome relativement élevée ($> 4 \%_{\text{mCr}}$). Les gouttelettes liquides se solidifient rapidement pour former des particules de poudres. La vitesse de refroidissement typique des poudres atomisées au gaz est de l'ordre de 10^4 °C/s, alors que celui des poudres atomisées à l'eau est de l'ordre de 10^5 °C/s (German, 1997). Le diamètre des particules est typiquement inférieur à quelques centaines de microns.

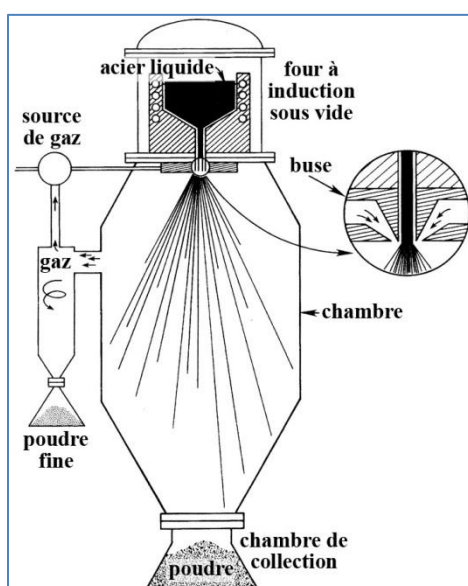


Figure 1.12 : Schéma illustrant l'atomisation au gaz de poudres alliées (German, 1997).

Pour faire suite à l'atomisation, les poudres sont traitées thermiquement pour deux raisons principales, soit pour réduire les oxydes et/ou pour abaisser leur dureté. Les poudres atomisées à l'eau sont inévitablement oxydées en surface dû au contact entre l'eau et le fer ou les éléments d'alliage comme le chrome. La couche d'oxyde superficielle est nuisible au frittage, car elle limite la création de bons liens métallurgiques entre les particules de poudre. Pour éliminer cette couche superficielle, les poudres peuvent être traitées thermiquement sous vide ou sous atmosphère réductrice, ce qui permet de réduire la couche d'oxyde.

Par ailleurs, les aciers à outils, compte tenu de leur utilisation, contiennent une teneur importante en éléments d'alliage, en plus de contenir une teneur relativement élevée en carbone (0.4 à 2.5 %_mC). La microstructure telle qu'atomisée de ces aciers, en plus d'être relativement fine, contient des carbures et une matrice alliée, qui peut être ferritique, austénitique ou martensitique. La dureté des poudres est donc relativement élevée, ce qui limite leur compressibilité. Les poudres sont donc typiquement recuites pour maximiser la précipitation des carbures relativement grossiers et d'obtenir une matrice de faible dureté contenant peu de carbone. La figure 1.13 présente la microstructure d'une poudre d'acier T15 atomisée au gaz. La dureté de cette poudre T15 telle qu'atomisée est de l'ordre de 1000 HKN ($\approx$ 1100 HV) (Kumar, 1991), alors que la dureté typique après recuit d'un acier T15 est de l'ordre de 241 – 277 HB ($\approx$ 230 à 290 HV) (Roberts, 1998). Pour maximiser la précipitation de carbures et ainsi minimiser la dureté des particules, un traitement de recuit typique pour les aciers T15 consiste à maintenir l'acier à 870 – 900 °C pendant 1h à 4h et de le refroidir lentement à un taux de refroidissement maximal de 22 °C/h jusqu'à 500 °C (Roberts, 1998). Ces traitements sont donc relativement coûteux étant donné qu'ils peuvent durer plus de 24 h.

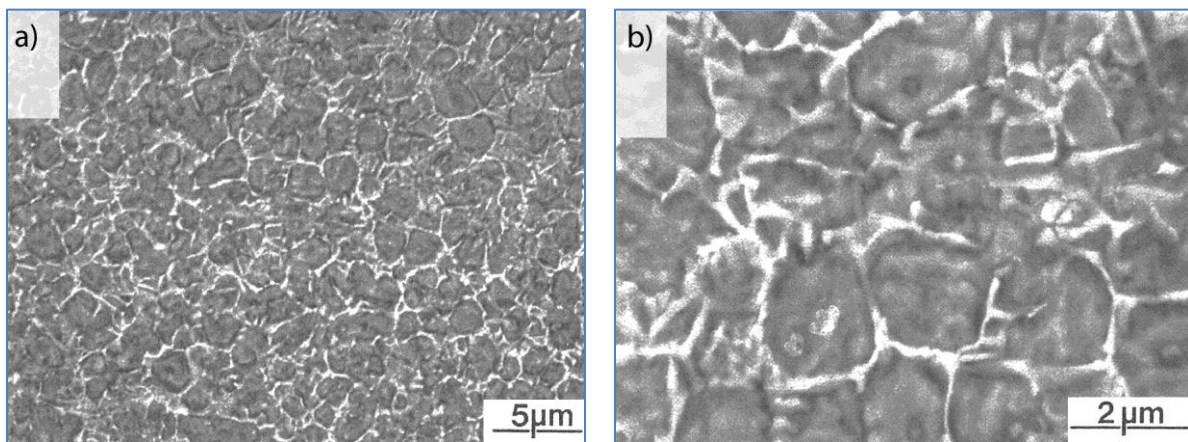


Figure 1.13 : a, b) Microstructure d'une poudre d'acier T15 atomisée au gaz (Kumar, 1991).

1.3 Poudres creuses

À l'exception de certaines poudres particulières (ex. : poudre de fer spongieuse), la présence de porosités dans les poudres est généralement considérée comme un défaut. La présence de ces pores, particulièrement la porosité fermée, nuit aux propriétés mécaniques des pièces élaborées par MP. Il existe deux types de porosités fermées dans les poudres atomisées, soit la porosité vide ou la porosité contenant des gaz.

La porosité vide est celle qui est la moins problématique dans l'élaboration de pièces par métallurgie des poudres, car lors du frittage, à haute température, ces porosités tendent à se refermer à cause de leur faible pression interne. Le mécanisme le plus courant de formation de porosités vides est le retrait de solidification (Dunning, 1994; Janowski, 1992). Ceci se produit lorsque le volume occupé par le solide lors de la solidification est plus faible que celui du volume initial de la goutte liquide. Ce type de pores se retrouve généralement entre les dendrites de solidification. De plus, comme la différence de densité volumique entre le liquide et le solide est relativement faible pour les métaux, la fraction volumique de ce type de porosité est généralement faible également.

La porosité fermée la plus problématique dans l'élaboration de pièces par MP est celle qui contient des gaz. Contrairement aux porosités vides, celles qui contiennent des gaz ne se referment généralement pas lors du frittage. Il y a trois principaux mécanismes expliquant la formation de ce type de pores et qui sont : 1) la thermomigration de gaz adsorbé à la surface des particules de poudres vers le cœur de celles-ci (Rabin, 1990); 2) le piégeage du fluide d'atomisation (Rabin, 1990; Janowski, 1992; Dunning, 1994; Niimi, 1976); 3) la solubilité décroissante d'un gaz en solution en fonction d'une diminution de la température (Rabin, 1990; Janowski, 1992; Ashdown, 1991).

La thermomigration consiste en des atomes de gaz adsorbés à la surface des poudres qui diffusent vers l'intérieur des particules de poudres. Ce mécanisme requiert que le temps de solidification soit assez long pour que les atomes de gaz puissent diffuser sur une distance relativement grande

(Rabin, 1990). La vitesse de solidification typique lors de l'atomisation est de l'ordre de 10^4 à 10^5 °C/s (German, 1997). Ainsi, comme le temps de solidification est court lors de l'atomisation, ce mécanisme ne permet pas la formation d'une fraction volumique importante de porosité.

Le piégeage du fluide d'atomisation est un autre mécanisme de formation des porosités dans les poudres atomisées. La formation de ce type de porosité peut être causée par différents fluides d'atomisation (azote, argon, eau, etc.). La formation se produit au contact entre le jet de métal liquide et les jets d'atomisation. La formation de ce type de porosité est illustrée à la figure 1.14. La taille d'une porosité peut être relativement grande comparativement à la taille de la particule (figure 1.15). Dans le cas d'un fluide réactif (ex. : air ou H_2O), il peut y avoir réaction avec d'autres éléments présents dans le liquide (ex. : C ou S) pour produire d'autre gaz (ex. : SO_2 , CO ou CO_2).

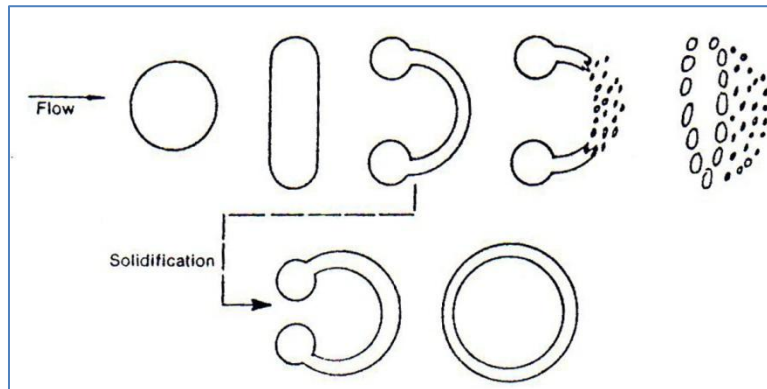


Figure 1.14 : Schéma de formation de poudres creuses par piégeage du fluide d'atomisation (Rabin, 1990).

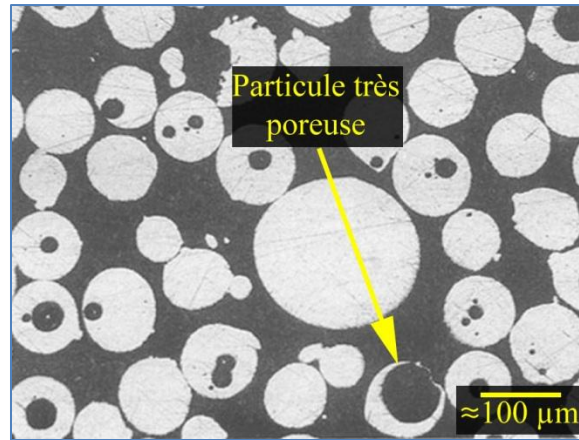


Figure 1.15 : Particule très poreuse dans une particule d'acier inoxydable 304 atomisé à l'argon (Dunning, 1994).

Un autre mécanisme de formation de porosité est la solubilité décroissante d'un gaz lors du refroidissement. Ce type de porosité se produit lorsqu'un gaz est en solution dans le bain de métal liquide avant l'atomisation et que sa solubilité est plus faible dans le solide que dans le liquide. Lors du refroidissement des gouttelettes liquides, le gaz, qui est en solution dans le liquide, est rejeté au front de solidification au cœur des particules. Pour un gaz inerte (Ar, He) dont la solubilité est plutôt faible dans le liquide, la fraction volumique de pores sera relativement faible. Si l'élément en solution est en plus grande quantité et est réactif (H_2 , O_2), la quantité de gaz peut être assez élevée pour faire exploser les particules de poudres (Ashdown, 1991).

1.4 Additifs

La présence d'éléments d'alliage dans des poudres d'acier alliées permet d'améliorer la trempabilité de celles-ci et ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces frittées. Cependant, ces éléments d'alliage préalliés augmente la dureté de la ferrite constituant ces poudres et diminue leur compressibilité (figure 1.16). Certains additifs ajoutés sous forme de poudre dans les mélanges sont moins nuisibles à la compressibilité que lorsqu'ils sont préalliés dans la poudre. Ainsi, plusieurs additifs sont ajoutés sous forme de poudre dans les mélanges (ex. : carbone, nickel, ferroalliages, etc.). Cependant, la diffusion à l'état solide de ces éléments d'alliage dans la poudre d'acier est relativement lente. Une des astuces pour accroître la vitesse

de diffusion est l'utilisation d'additifs qui promeuvent la formation d'une phase liquide. La température de frittage typique des aciers étant de 1120 °C, le cuivre dont la température de fusion est de 1083 °C, est un des additifs couramment utilisés dans les mélanges de poudres d'acier. Le cuivre permet d'améliorer le frittage des pièces d'acier, notamment en permettant d'accroître le diamètre des ponts entre les particules de poudres d'acier et en arrondissant les pores. Par ces deux mécanismes, l'ajout de cuivre permet d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces frittées. Il existe d'autres additifs qui, lorsqu'ajoutés aux poudres d'acier, promeuvent la création d'une phase liquide. Le MoS₂ et le phosphore sont deux additifs qui permettent la formation d'une phase liquide à des températures inférieures à 1000 °C.

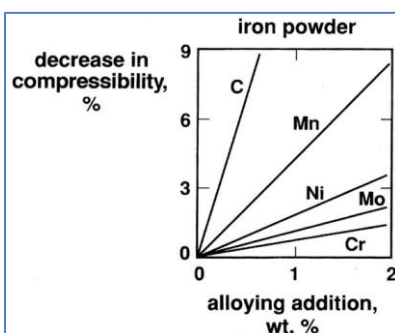


Figure 1.16 : Effets des éléments d'alliage préalliés sur la compressibilité de poudres d'acier (German, 1997).

1.4.1 Ajout de phosphore

L'ajout de phosphore dans les mélanges de poudres d'acier promeut la formation d'une phase liquide à une température aussi faible que 952 °C. Le phosphore peut être ajouté sous plusieurs formes; préallié dans une poudre d'acier (Igharo, 1988; Molinari, 1994); sous forme de cuprophosphore (Igharo, 1988; Bolton, 1990; Preusse, 1999; Thorpe, 2005); sous forme de ferrophosphore (Bolton, 1990; Bolton, 1991; Oliveira, 1995). Néanmoins, le phosphore est typiquement ajouté sous forme de cuprophosphore ou de ferrophosphore. La figure 1.17 présente un diagramme ternaire du système Fe-Fe₃C-Fe₃P. Ce diagramme ternaire, système C-Fe-P

simplifié, met en évidence la présence de deux eutectiques binaires et un eutectique ternaire qui fondent à basse température ($< 1120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

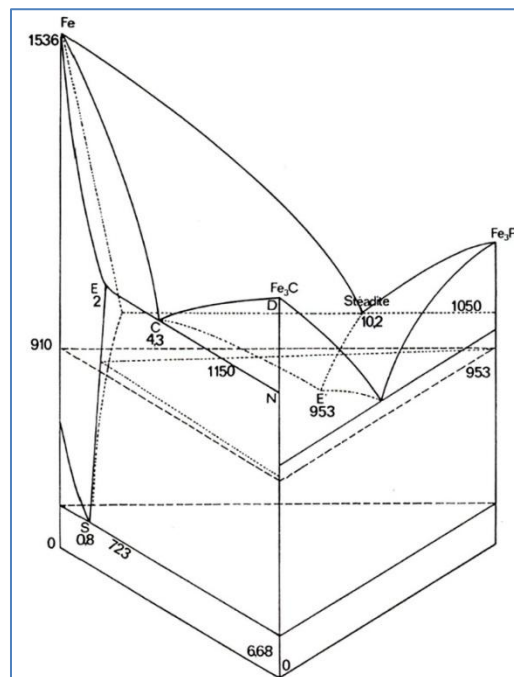


Figure 1.17 : Diagramme d'équilibre Fe-Fe₃C-Fe₃P (Laplanche, 1975).

Perrot (2008) a répertorié en grande partie les différentes réactions eutectiques et péritectiques (tableau 1.3). Les réactions ont été divisées selon la forme du carbone, Fe₃C métastable ou graphite stable. Il existe donc pour le système métastable C-Fe-P cinq réactions possibles permettant la création d'une phase liquide à une température inférieure à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Raghavan (2004) a modélisé des coupes isothermes pour le système C-Fe-P pour quatre températures : $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure 1.18). La figure 1.18(a) met en évidence le domaine important où peut exister une phase liquide à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Même à une température de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure 1.18(b)), le domaine où une phase liquide est présente est très important. Les propriétés mécaniques de pièces frittées qui contiennent du phosphore sont optimales pour des teneurs inférieures à $0.6\text{ }\%_{\text{mP}}$, ce qui limite la fraction volumique de la phase liquide (German, 1984). Au-delà de $0.6\text{ }\%_{\text{mP}}$, la fraction volumique de phase liquide devient plus importante et peut mener à une densification importante lors du frittage ($> 95\text{ }\%$ densité relative) (German, 1984;

Bolton, 1990; Bolton, 1991; Khraisat, 2003). Avec l'ajout de composés riches en phosphore (ferrophosphore ou cuprophosphore), une phase liquide se forme rapidement autour de ces zones riches. Le liquide ainsi formé se répartit dans la pièce pour se retrouver dans les petites porosités et pénètre aux joints de grains des poudres d'acier. Cependant, la vitesse de diffusion du phosphore dans le fer étant élevée (figure 1.19 et tableau 1.5; Jandeska, 1982), le phosphore diffuse rapidement dans l'acier, abaissant ainsi la concentration locale en phosphore. Une fois redistribué dans l'ensemble de la pièce, pour une concentration globale de 0.6 %_mP, le domaine où une phase liquide est présente est beaucoup moins important que lorsque la concentration en phosphore est élevée (figure 1.18). Pour cette raison les phases liquides, créées par la présence de phosphore, sont généralement transitoires pour une concentration globale inférieure à 0.6 %_mP. Igharo (1988) a montré qu'il était possible de supprimer l'apparition d'une phase liquide si le phosphore a le temps de se redistribuer lors d'une montée en température très lente lors du frittage.

Les réactions possibles du système simple C-Fe-P sont bien connues. Cependant, avec l'ajout d'autres additifs ou des poudres d'acier très alliées, comme des aciers à coupe rapide, les réactions sont plus complexes. Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de l'ajout de phosphore, sous forme de Fe-P ou de Cu-P, dans des systèmes composés d'acier très allié (Igharo, 1998; Oliveira, 1995; Bolton, 1990; Bolton, 1991; Preusse, 1999). Les observations de ces études ont montré qu'il semble exister deux plages de températures où il y a formation d'une phase liquide avec des aciers très alliés. La première plage est localisée entre 950 °C et 1000 °C et la deuxième plage entre 1040 °C et 1060 °C. Le tableau 1.4 présente les différentes réactions proposées par plusieurs auteurs en fonction du système étudié.

Tableau 1.3 : Réactions du système C-Fe-P menant à la formation d'une phase liquide pour le carbone sous forme de Fe₃C métastable ou sous forme stable de graphite (Perrot, 2008).

	Réaction	Type	Température (°C)
Carbone sous forme métastable Fe₃C	$\gamma + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C} \Leftrightarrow \text{L}$	E ₁	952
	$\text{Fe}_2\text{P} + \text{Fe}_3\text{C} \Leftrightarrow \text{L} + \text{Fe}_3\text{P}$	U ₁	982
	$\text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C} \Leftrightarrow \text{L}$	e ₂	993
	$\gamma + \text{Fe}_3\text{P} \Leftrightarrow \alpha + \text{L}$	U ₂	1006
	$\alpha + \text{Fe}_3\text{P} \Leftrightarrow \text{L}$	e ₃	1048
	$\gamma + \text{Fe}_3\text{C} \Leftrightarrow \text{L}$	e ₄	1147
	$\text{Fe}_3\text{P} \Leftrightarrow \text{Fe}_2\text{P} + \text{L}$	P ₁	1166
Carbone sous forme stable graphite	$\gamma + \text{Fe}_3\text{P} + (\text{C})_{\text{gr}} \Leftrightarrow \text{L}$	E ₁	958
	$\gamma + \text{Fe}_3\text{P} \Leftrightarrow \alpha + \text{L}$	U ₁	1006
	$\alpha + \text{Fe}_3\text{P} \Leftrightarrow \text{L}$	e ₂	1048
	$\gamma + \text{Fe}_3\text{C} \Leftrightarrow \text{L}$	e ₃	1147
	$\text{Fe}_3\text{P} + (\text{C})_{\text{gr}} \Leftrightarrow \text{Fe}_2\text{P} + \text{L}$	U ₂	1150
	$\text{Fe}_3\text{P} \Leftrightarrow \text{Fe}_2\text{P} + \text{L}$	p ₁	1166
E : eutectique ternaire, e : eutectique binaire, U : Quasi-péritectique et P : Péritectique			

Tableau 1.4 : Réactions proposés par différents auteurs dans des systèmes complexes contenant du phosphore.

Réaction	Type	Température (°C)	Référence
Fe + M₃P + MC/M₆C ⇔ L	E	950 – 1000	Bolton, 1991
M₃P + M₃C ⇔ L	e		Oliveira, 1995
Fe + M₂P + M₃P ⇔ L	E		Thorpe, 2005
Fe + M₂P + M₃P ⇔ L	E		Preusse, 1999
Fe + Fe₃P ⇔ L	e	1040 – 1060	Igharo, 1988
			Bolton, 1990
			Preusse, 1999
M₃P + M₆C ⇔ L	e		Bolton, 1991
Fe + M₃P + MC/M₆C ⇔ L	E		Bolton, 1991
Fe + M₂P + M₃P ⇔ L	E		Preusse, 1999
Bolton, 1991 : T6 + Cu-P + graphite; M3/2 + Cu-P + graphite; Bolton, 1990 : M3/2 + Fe ₃ P; M3/2 + Cu ₃ P; Igharo, 1988 : HSS + PASC45 + Fe ₃ P + graphite; Oliveira, 1995 : M3/2 + Cu ₃ P + graphite; Preusse, 1999 : 316L + Fe ₃ P; 316L + Cu ₃ P; Thorpe, 2005 : acier maraging + Fe ₃ P + graphite.			
E : eutectique ternaire et e : eutectique binaire			

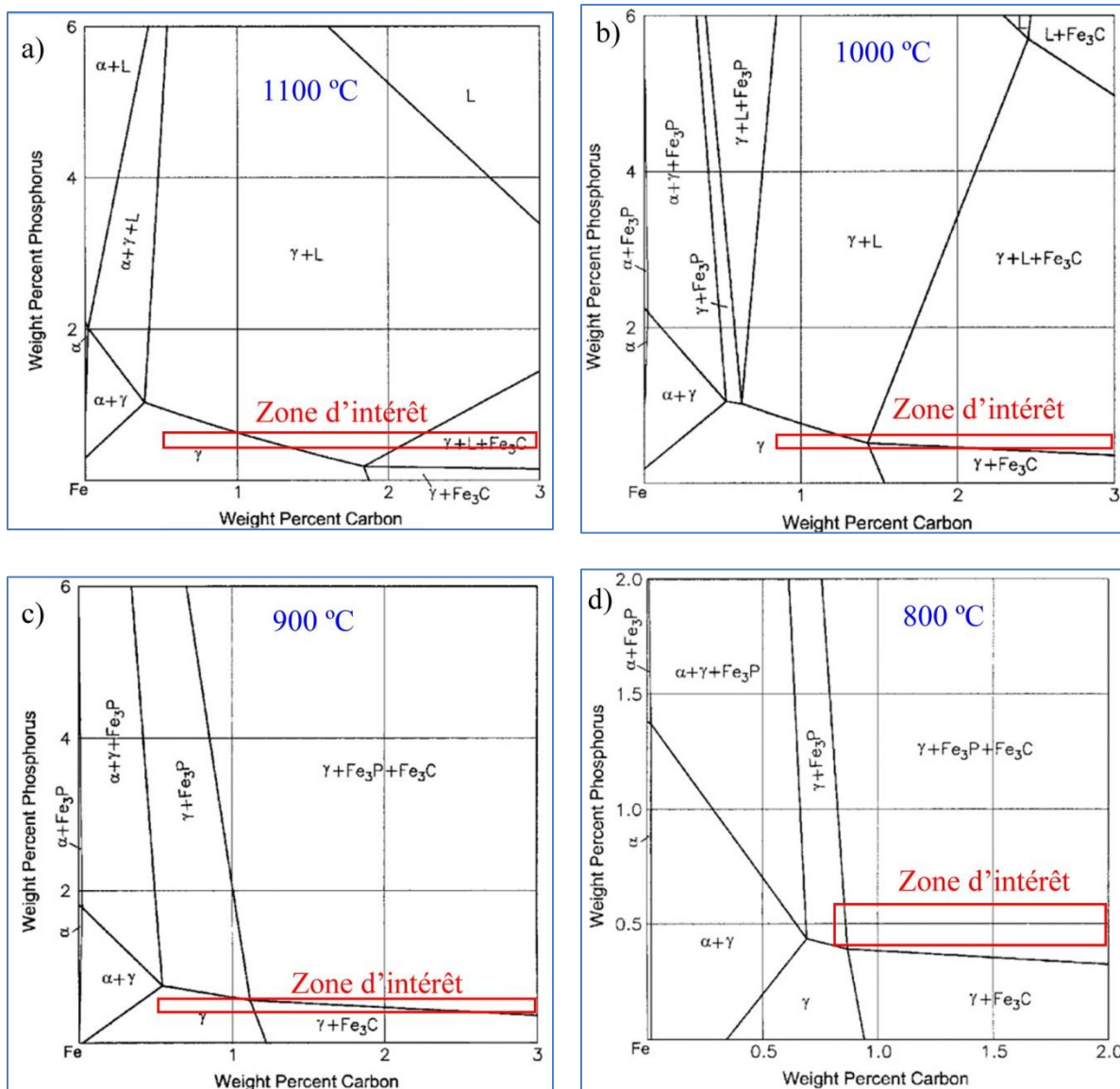


Figure 1.18 : Coupes isothermes du système C-Fe-P a) 1100 °C, b) 1000 °C, c) 900 °C et d) 800 °C (Raghavan, 2004).

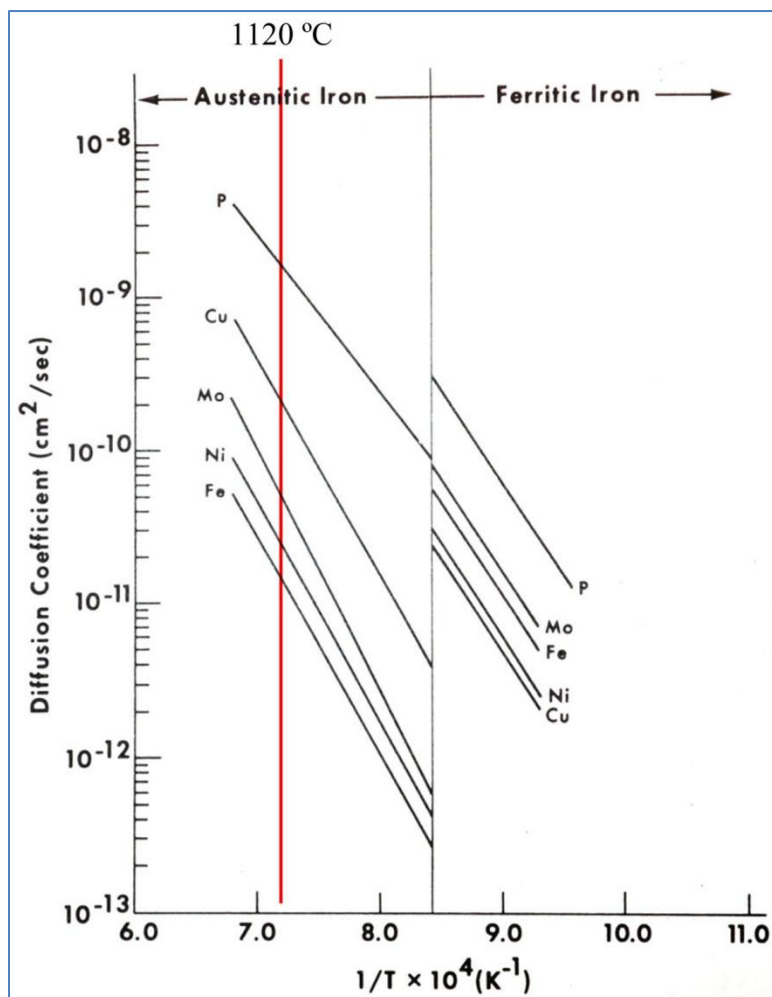


Figure 1.19 : Coefficients de diffusion de certains éléments dans la ferrite et dans l'austénite en fonction de la température (Jandeska, 1982).

Tableau 1.5 : Coefficients de diffusion de certains éléments dans l'austénite à 1120 °C (Jandeska, 1982).

Élément	P	Cu	Mo	Ni	Fe
Coefficient de diffusion (cm ² /s)	7×10^{-9}	2×10^{-10}	5×10^{-11}	2.3×10^{-11}	1.3×10^{-11}

Bien que l'utilisation du phosphore pour le frittage d'acier à outils soit plus complexe que le système C-Fe-P, plusieurs interactions ont été identifiées entre le phosphore et les différentes phases présentes dans des aciers à outils. Ainsi, les constituants Fe₃P et Fe₃C peuvent être

remplacés par des constituants plus complexes comme du M_3P et des carbures M_xC . En conséquence, l'analyse de phases riches en phosphore M_3P peut contenir plusieurs éléments d'alliage tels que le Cr, le Mo et le V qui se substituent au fer (Bolton, 1990; Oliveira, 1995; Peusse, 1999). La diffusion d'éléments d'alliage donnant du M_3P rend difficile la prédiction exacte de la température des réactions eutectiques ou péritectiques. Dans les aciers à coupe rapide, contenant une teneur élevée en Mo et en W et en V, les carbures stables présents sont de type M_6C et MC . Plusieurs auteurs ont montré que les carbures M_6C et les MC peuvent se substituer au Fe_3C dans les réactions eutectiques (Bolton, 1991; Oliveira, 1995). L'analyse de ces carbures révèle également que le phosphore peut se substituer aux éléments métalliques du M_6C (Oliveira, 1995), alors que la solubilité du phosphore est faible dans les carbures de type MC , car du phosphore n'a pas été détecté (Oliveira, 1995).

L'utilisation du phosphore peut donc améliorer grandement les propriétés mécaniques en promouvant la présence d'une phase liquide à basse température lors du frittage. Cependant, il existe des additifs qui peuvent, en plus de promouvoir une phase liquide lors du frittage, améliorer d'autres propriétés telles que l'usinabilité.

1.4.2 Ajout de MoS_2

Une étude réalisée par Berg (2001) a révélé qu'environ 60 % des pièces élaborées par MP nécessitent des opérations d'usinage. La demande est donc forte de la part de l'industrie pour améliorer l'usinabilité des pièces produites par MP. Plusieurs additifs peuvent être ajoutés pour améliorer l'usinabilité, mais les additifs à base de soufre (S pur, MnS et MoS_2) sont les plus couramment utilisés (Causton, 1998). Le MnS est le plus utilisé, car il est stable à haute température et il interagit peu avec les autres éléments lors du frittage. Le S et le MoS_2 sont moins utilisés que le MnS , malgré le fait qu'ils soient plus efficaces pour améliorer l'usinabilité (Lindsley, 2008). Leur faible utilisation provient du fait que le S et le MoS_2 (le MoS_2 se dissocie lors du frittage), interagissent avec les autres éléments présents (Fe, Cu, Cr, etc.). De plus, ils affectent certaines propriétés (ex. : changement dimensionnel) (Lindsley, 2008).

Le MoS_2 est couramment utilisé comme lubrifiant solide à cause de sa structure lamellaire similaire à celle du graphite (figure 1.20) (Risdon, 2003). Le MoS_2 n'est pas stable à haute température et se dissocie. Le MoS_2 se dissocie généralement en deux étapes, la première étape consiste en une décomposition partielle, $2\text{MoS}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{S}$ à 927 °C et la deuxième étape est la dissociation complète à 1093 °C (Risdon, 2003). Le soufre, ainsi dissocié, diffuse dans les particules environnantes et réagit, entre autres, avec le fer pour former des sulfures de fer. Il existe un eutectique Fe-S qui fond à basse température ($\approx \text{FeS}_{0.8}$ - 988 °C; Kubaschewski, 1992; German, 1984). L'existence de cet eutectique occasionne la formation d'une phase liquide pendant le frittage. La présence de cette phase liquide accroît la diffusion et permet ainsi d'accroître la cinétique du frittage. Les bienfaits de cette phase liquide ont été observés lors du frittage d'aciers faiblement alliés (Engström, 1983), mais également dans des systèmes qui contiennent des aciers à outils (Sustarsic, 2006). La figure 1.21 illustre la présence d'une phase liquide à 987 °C d'un acier à coupe rapide PM-23 auquel a été ajouté 3 %_m MoS_2 . Un des problèmes avec la présence du soufre est la présence d'éléments d'alliage dont l'affinité est relativement élevée pour le soufre et qui forment des carbures relativement stables (ex. : Cr). La réaction entre le soufre et ces éléments d'alliage, pour former des sulfures stables, occasionne une diminution de la teneur en soufre et donc une diminution de la fraction volumique de la phase liquide associée. D'ailleurs, du MoS_2 ajouté à un acier à coupe rapide mène à la formation de sulfures riches en éléments carburigènes comme le Cr et le V, qui ne peuvent plus participer à la formation de carbures (Sustarsic, 2006). Cependant, il faut noter que la formation de ces sulfures (ex. : Cr-S) peut être bénéfique pour l'usinabilité (ex. : sièges de soupapes; Kawata, 2009).

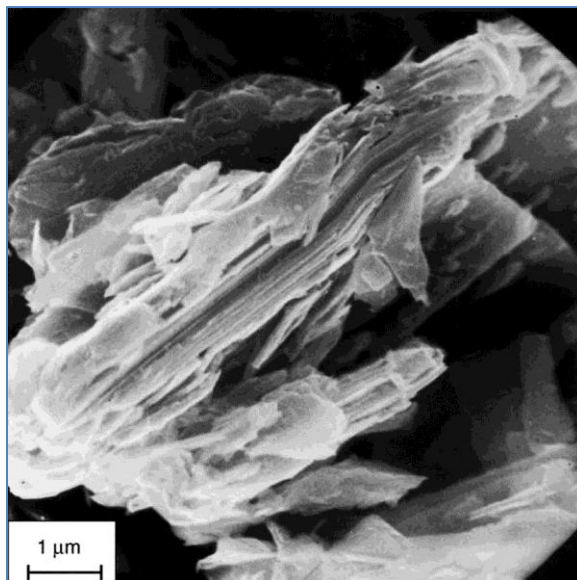


Figure 1.20 : Structure lamellaire du MoS₂ (Sustarsic, 2006).

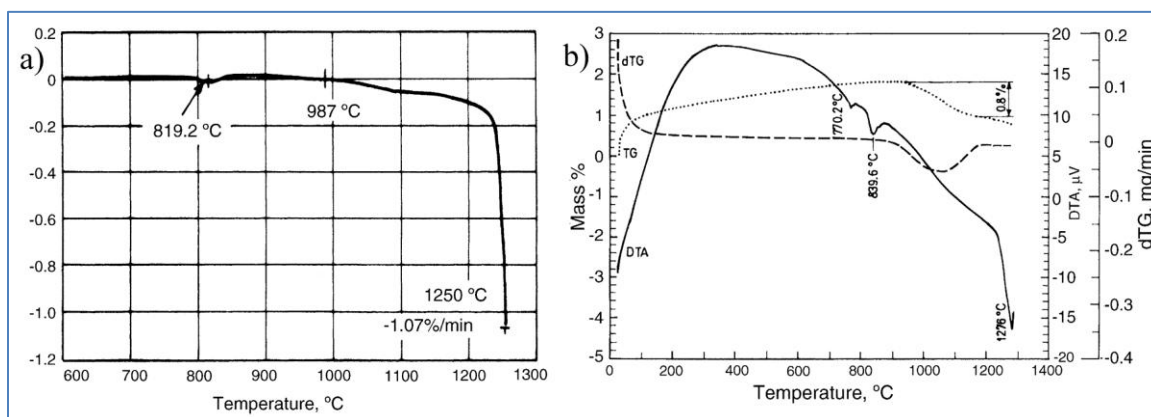


Figure 1.21 : Indication de la présence d'une phase liquide à 987 °C d'un acier PM-23 (1.25 %_mC, 3.8 %_mCr, 6.2 %_mW, 5 %_mMo et 3.2 %_mV) auquel a été ajouté 3 %_mMoS₂; a) Courbe de dilatométrie différentielle et b) Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (Sustarsic, 2001; 2006).

1.5 Frittage et traitements thermiques

Typiquement, les pièces élaborées par MP d'aciers à outils sont mises en œuvre par des procédés qui permettent d'obtenir des pièces à haute densité. Les deux procédés les plus couramment utilisés pour la mise en œuvre sont le pressage isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressing) et le frittage en phase liquide supersolidus (SLPS : Supersolidus Liquid Phase Sintering). Bien que le HIP et le SLPS soient les procédés les plus utilisés, les poudres d'aciers à outils peuvent être mises en œuvre également par les procédés traditionnels de MP de pressage et frittage (ex. : sièges de soupapes).

Le pressage isostatique à chaud consiste typiquement à encapsuler une poudre dans un contenant scellé hermétiquement sous vide. Une pression isostatique est ensuite appliquée sur cette capsule à haute température (ex. : 1130 – 1195 °C pour un T15; Kumar, 1991). Après le frittage, la capsule est enlevée. Les pièces qui sont élaborées par HIP requièrent généralement des poudres sphériques (atomisées au gaz) pour maximiser la densité. Ce procédé est relativement coûteux et complexe.

Le frittage en phase liquide supersolidus consiste à fritter une pièce pressée à une température suffisamment élevée (ex. : 1220 – 1315 °C pour un T15; Jauregi, 1992; Martinez, 1990) pour obtenir une phase liquide persistante, ce qui permet de maximiser la densité volumique de la pièce après frittage. Les pièces élaborées par SLPS ne sont pas encapsulées et doivent donc être manipulées à cru. Pour éviter les problèmes d'effritement, des poudres irrégulières (atomisées à l'eau) sont généralement utilisées, car elles permettent d'obtenir des pièces à cru avec une résistance à cru plus élevée qu'avec les poudres sphériques. Ce procédé est moins coûteux que le HIP. Cependant, le contrôle de la température doit être précis pour éviter de perdre l'intégrité géométrique de la pièce. Le contrôle de la température peut être défini par la notion de fenêtre opérationnelle (figure 1.22; Wright, 1999). Chaque alliage a une fenêtre opérationnelle spécifique en fonction de sa composition chimique (ex. : M2 : 1 – 5 °C, T1 et T42 : 10 – 15 °C; Wright, 1993; Wright, 2000).

Suite au frittage, la microstructure des pièces frittées n'est pas optimale pour maximiser leurs propriétés. Les traitements thermiques pour optimiser la microstructure des pièces d'acier à outils frittées sont similaires à ceux des aciers à outils élaborés par le procédé traditionnel. La figure 1.23 présente un schéma d'un cycle thermique typique d'un acier à outils élaboré par le procédé traditionnel de coulée en lingots qui pourrait aussi bien être appliqué à des pièces d'acier à outils de MP. Les deux principales étapes pour obtenir les propriétés désirées sont l'austénitisation suivie d'un refroidissement relativement rapide et des revenus multiples. L'austénitisation permet de mettre en solution certains carbures et permet ainsi de contrôler leur précipitation lors du refroidissement. Les revenus multiples servent à maximiser la précipitation de carbures et à décomposer l'austénite résiduelle, ainsi que d'obtenir de la martensite revenue plus tenace.

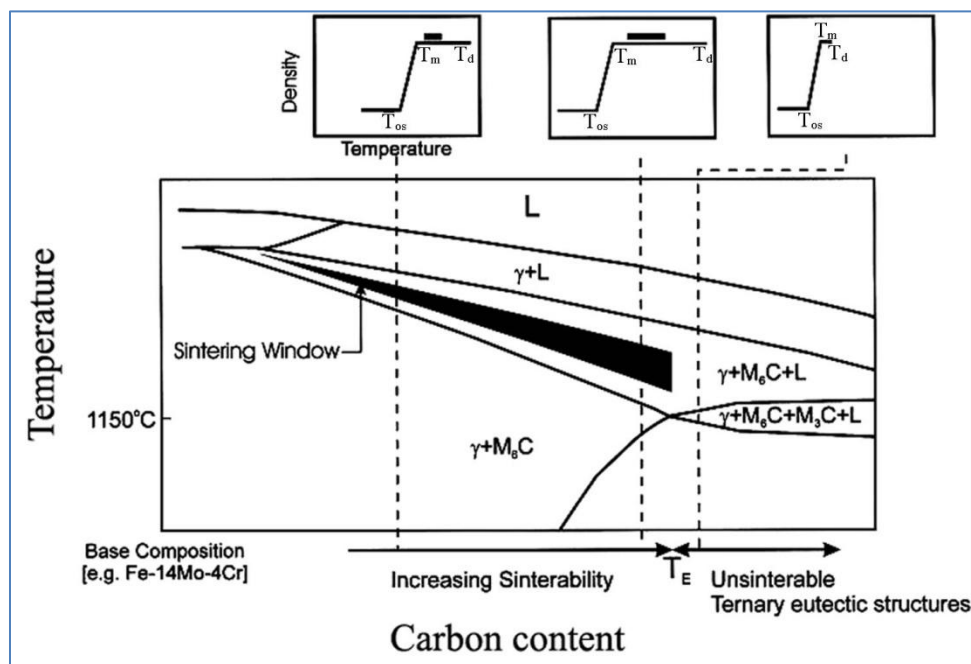


Figure 1.22 : Schéma de la fenêtre opérationnelle typique pour le frittage SLPS d'un acier à outils (14 %_mMo et 4 %_mCr); T_{os} : Température d'apparition du premier liquide; T_m : Température où la densité maximale est atteinte; T_d : Température où apparaît de la distorsion (Wright, 1999).

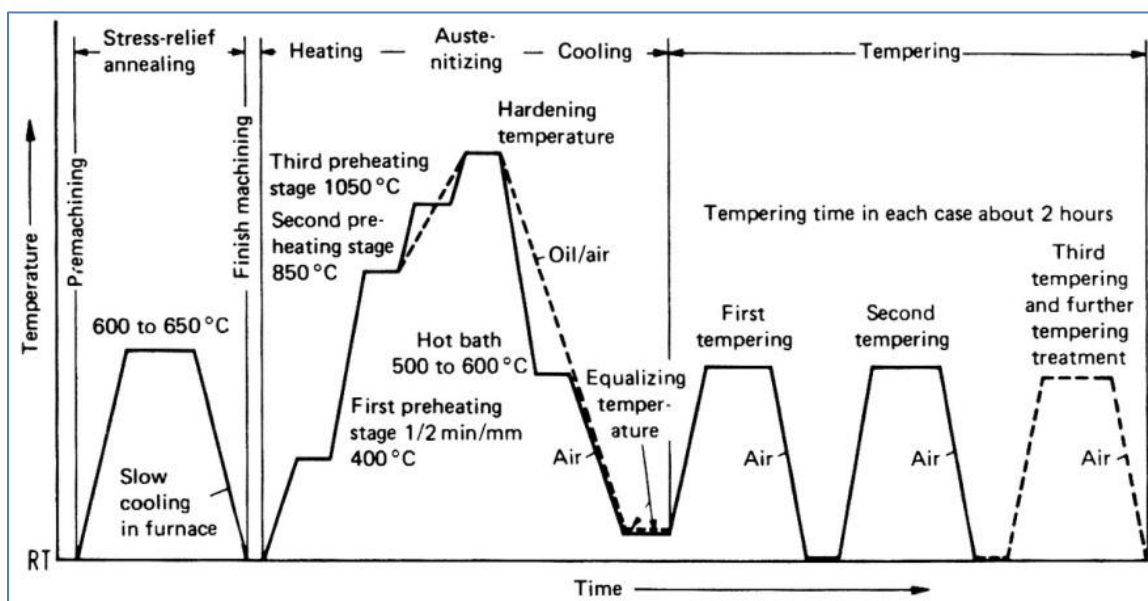


Figure 1.23 : Schéma du cycle thermique typique d'un acier à outils élaboré par le procédé conventionnel de coulée en lingots (Hoyle, 1988).

La principale différence entre le cycle thermique des pièces élaborées par MP et celle par le procédé traditionnel de coulée en lingot est l'étape supplémentaire du frittage à haute température pour les pièces de MP. À la suite du frittage, les pièces élaborées par MP sont austénitisées et revenues pour maximiser leurs propriétés. Le cycle thermique post frittage des pièces élaborées par MP a un impact important sur la microstructure et les propriétés. Les figures 1.24(e) et 1.24(f) mettent en évidence l'effet de quatre cycles post frittage différents (figures 1.24(a), 1.24(b), 1.24(c) et 1.24(d)) sur la résistance à l'adoucissement et la résistance à l'usure. Malgré une microstructure en apparence similaire, les propriétés, dans ce cas-ci, la résistance à l'adoucissement et la résistance à l'usure, peuvent varier. La résistance à l'usure est une des propriétés importantes à considérer pour l'élaboration de sièges de soupapes.

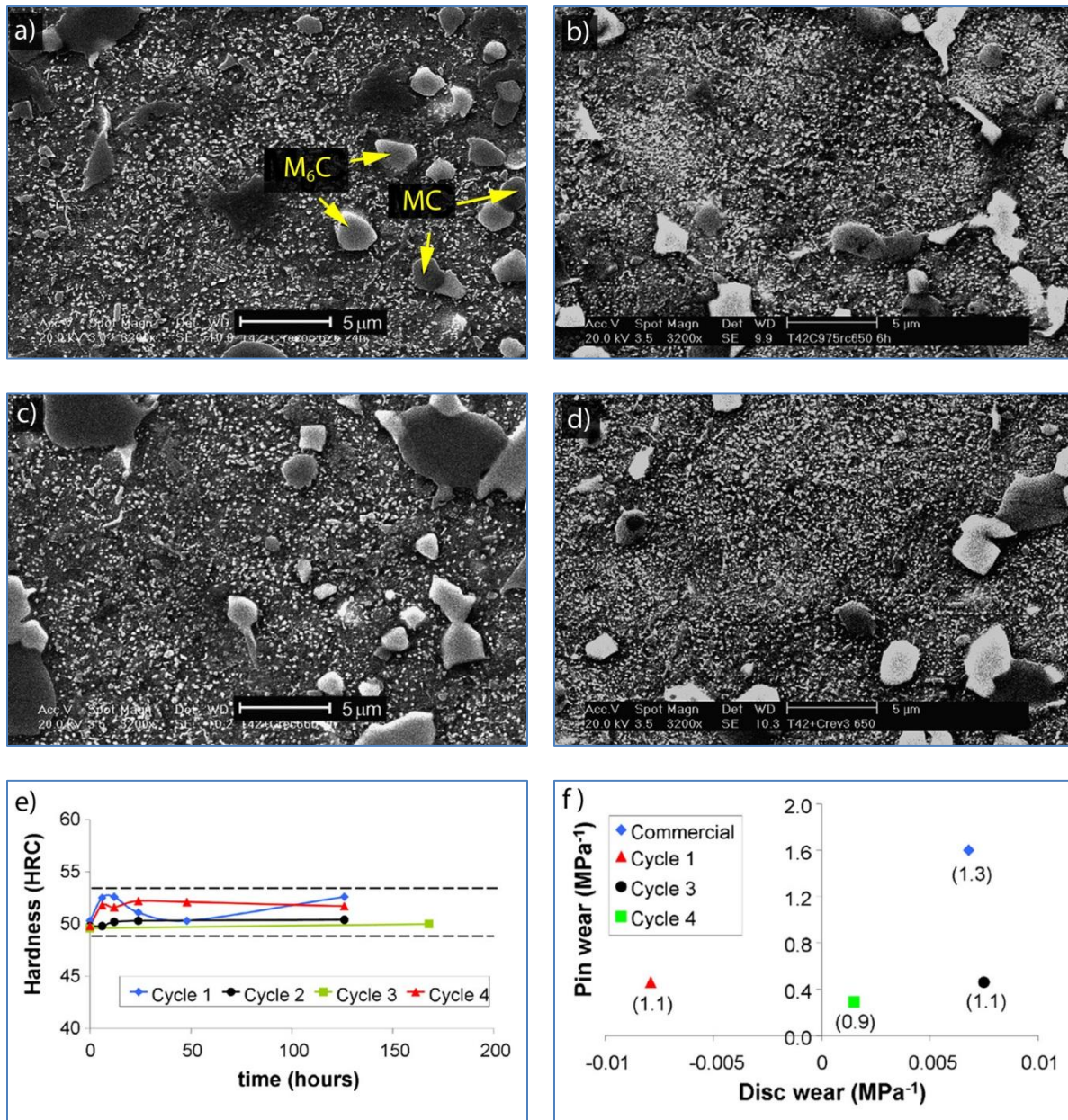


Figure 1.24 : Microstructure et propriétés d'un acier à coupe rapide T42 fritté (1220 °C pendant 1 h sous vide et refroidi à < 10 °C/min) et revenu; a) Cycle 1 : austénitisé à 1000 °C et maintien à 625 °C pendant 24 h; b) Cycle 2 : austénitisé à 975 °C et maintien à 650 °C pendant 6 h; c) Cycle 3 : austénitisé à 950 °C et maintien à 660 °C pendant 3 h; d) Cycle 4 : austénitisé à 1000 °C, trempé et revenu trois fois à 650 °C; e) Résistance à l'adoucissement pour quatre cycles thermiques; f) Résistance à l'usure pour quatre cycles thermiques (Trabadelo, 2008).

1.6 Mécanismes d'usure de sièges de soupapes

Les sièges de soupapes sont une des pièces très sollicitées dans les moteurs à combustion interne. Cependant, il est nécessaire de distinguer les sièges de soupapes d'échappement des sièges de soupapes d'admission, car leurs conditions d'opérations diffèrent. En effet, les sièges de soupapes d'échappement sont généralement plus sujets à l'usure à cause de la présence des gaz de combustion et donc une température plus élevée (Ramalho, 2009). Pour contrer cette propension plus élevée à l'usure des sièges de soupapes d'échappement, les matériaux utilisés pour leur élaboration sont généralement plus résistants à l'usure. Les facteurs qui ont une influence sur l'usure des soupapes et des sièges de soupapes sont nombreux : la pression de combustion, le régime du moteur, la température, le carburant, la lubrification, l'angle de la surface de contact du siège et de la soupape, la rotation de la soupape, le désalignement latéral, le désalignement angulaire, la vitesse de fermeture de la soupape, les matériaux de la soupape et du siège de soupape et la combinaison de matériaux (« material matching ») (Chun, 2007).

L'usure de pièces en service est relativement complexe et peut se produire par le biais de plusieurs mécanismes simultanés. Les principaux mécanismes d'usure observés sur des sièges de soupapes sont : l'usure par adhésion, l'usure par abrasion, l'usure par cisaillement et l'usure par oxydation (Wang, 1998; Forsberg, 2011; Wang 1996). Wang (1996) résume les quatre mécanismes d'usure que l'on retrouve typiquement lors de l'usure de sièges de soupapes :

- L'usure par adhésion (figures 1.25(a) et 1.25(b)) est caractérisée par du collage (« microsoudage ») entre deux matériaux. Ainsi, le collage entraîne le bris de particules et le transfert de celles-ci d'une surface vers l'autre et vice-versa. Certaines combinaisons de matériaux soumis à de fortes contraintes ou lorsqu'il y a peu de lubrification sont sujettes au « microsoudage » et peuvent mener à une usure par adhésion sévère.
- L'usure par abrasion (figures 1.25(a) et 1.25(b)) est caractérisée par la formation de rainures, d'éraillures et de cannelures sur la surface lors du contact entre les deux matériaux. Ceci est occasionné par les aspérités de surfaces ou à la présence de débris à la surface. Ainsi, de la matière peut se détacher de la surface lors du contact.

- L'usure par cisaillement (figures 1.25(c) et 1.25(d)) est caractérisée par la déformation plastique causée lorsque la contrainte de cisaillement excède la limite d'élasticité des matériaux. Le matériau est donc entraîné vers l'extérieur du siège de soupape et se détache sous forme de débris.
- L'usure par oxydation (figure 1.25(d)) est caractérisée par l'oxydation de la surface des matériaux et un détachement de particules oxydées. Bien que ce mécanisme soit similaire à celui de l'abrasion, les débris oxydés ne causent généralement pas d'usure sur les surfaces et par conséquent n'est pas considéré comme de l'abrasion (Ludema, 1997). Il est à noter que la présence d'une couche d'oxyde peut être bénéfique pour réduire l'usure. La présence d'une couche d'oxyde limite les contacts métalliques entre les deux matériaux et ainsi peut réduire l'usure par adhésion.

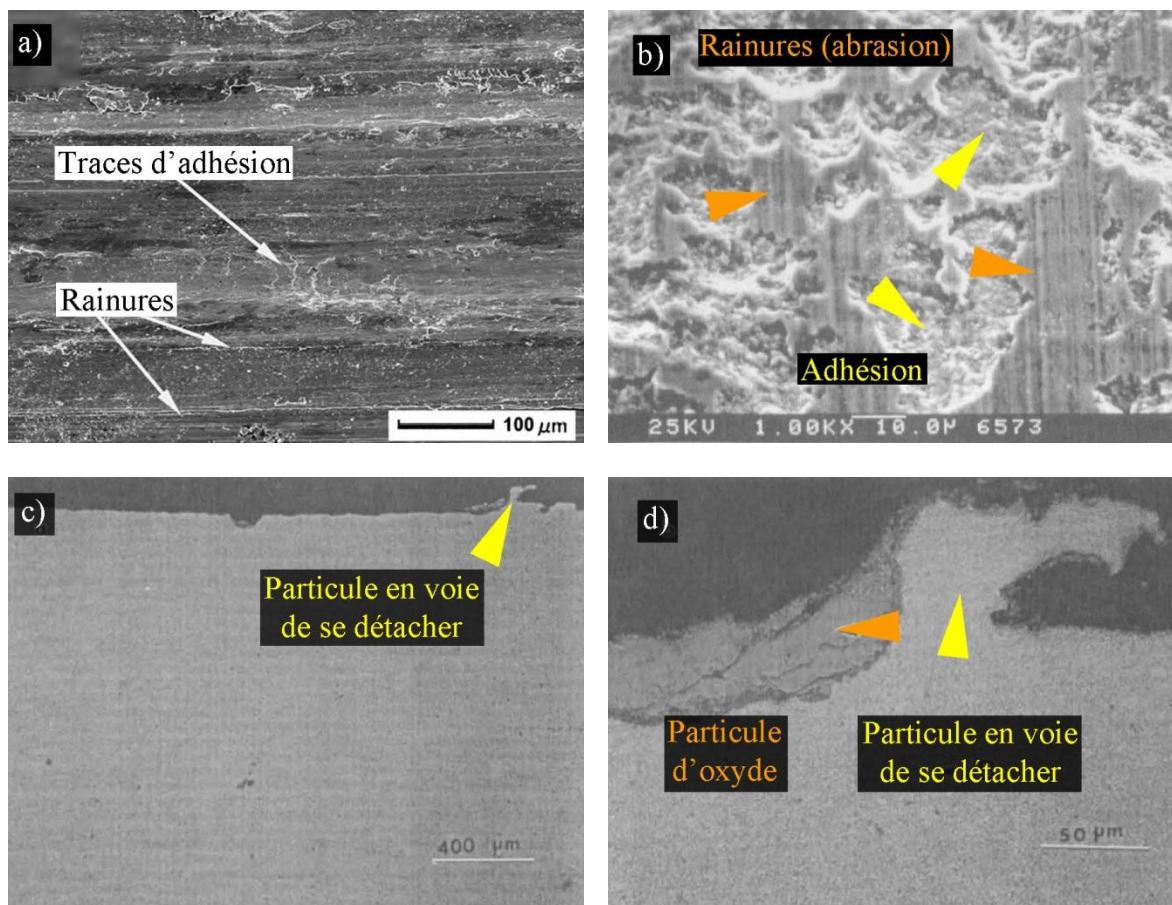


Figure 1.25 : Principaux mécanismes d'usure des sièges de soupapes, a) Mécanismes d'adhésion et d'abrasion (rainures) (acier à outils D2; test d'usure pion-disque) (Wang, 2010), b) Mécanismes d'adhésion et d'abrasion (rainures) (acier Sil XB; banc d'essai « rig test ») (Wang, 1996), c) Mécanisme d'usure par cisaillement (Wang, 1996) et d) Agrandissement de la figure (c) montrant les mécanismes d'usure par cisaillement et par oxydation (Wang, 1996).

CHAPITRE 2 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Ce projet de doctorat comporte plusieurs étapes, débutant par la conception de poudres et se poursuivant par la production de poudres, la réalisation de mélanges, du frittage, des traitements thermiques et se terminant par l'évaluation des propriétés des échantillons frittés. À chacune de ces étapes, des essais ont été réalisés, ainsi que l'évaluation des propriétés appropriées. La caractérisation de ces échantillons a permis de mettre en relation la microstructure, les propriétés et les paramètres du procédé, permettant une meilleure compréhension des mécanismes impliqués. Le détail des procédures, équipements, instruments et techniques utilisés est décrit dans les sous-sections suivantes.

2.1 Atomisation

L'atomisation à l'eau est un procédé qui permet la production de poudres à un coût relativement faible. De nombreuses séries expérimentales de poudres ont été atomisées à l'aide de ce procédé dans le cadre de ce projet. Toutes les poudres expérimentales ont été produites en petites quantités (< 30 kg par atomisation) avec un atomiseur de laboratoire. Parmi toutes les poudres atomisées de composition différente, une composition chimique optimisée a été sélectionnée pour poursuivre le développement des étapes subséquentes du procédé de mise en œuvre. En plus des atomisations en laboratoire, plusieurs atomisations à moyenne échelle (250 – 500 kg par atomisation) de la poudre de composition optimisée ont été réalisées par deux producteurs industriels de poudre. De par leur nature industrielle, plusieurs paramètres d'atomisation ne sont pas disponibles ou sont confidentiels. Pour ces raisons, seul le procédé d'atomisation en laboratoire est décrit en détail à la section 2.1.2. Une entente de confidentialité ne permet pas de nommer ces partenaires industriels qui seront identifiés dans ce document par le producteur de poudre A (PPA) et le producteur de poudre B (PPB).

2.1.1 Matières premières

Pour l'atomisation en laboratoire, plusieurs matières premières ont été utilisées. Le tableau 2.1 présente la liste des matières premières, ainsi que leur composition ou gamme typique de composition. Les différentes matières premières peuvent être classées selon trois catégories, les aciers et les fontes non alliés, les ferroalliages et les éléments purs. Les matières premières sont séquentiellement ajoutées dans le creuset du four de l'atomiseur en fonction de leur point de fusion, de leur tension de vapeur ou de leur susceptibilité à l'oxydation.

Tableau 2.1 : Matières premières utilisées pour les atomisations en laboratoire (%_m).

	Catégories	C	Éléments principaux	Impuretés majeures	Fe	Co
Fonte en gueuse	Aciers et fontes	4.40	-	0.18 Si	Bal.	-
Acier 1		0.14	-	0.43 Mn	Bal.	-
Acier 2		-	-	0.56 Mn	Bal.	-
FeW	Ferroalliage		70.0 – 77.9 W	-	Bal.	-
FeMo			60.4 – 72.9 Mo	-	Bal.	-
FeCr HC		5.7 – 8.44	64.9 – 69.9 Cr	-	Bal.	-
FeCr LC		0.04 – 0.09	60.7 – 71.2 Cr	-	Bal.	-
FeV			77.0 – 81.8 V	-	Bal.	-
Fe₃P			15.6 P	-	Bal.	-
FeS₂			54 S	-	Bal.	-
Co						
	Éléments purs			-	-	99.9

2.1.2 Atomisation en laboratoire

L'atomisation des poudres expérimentales s'est effectuée à LAMPOUL (Laboratoire de Métallurgie des POudres de l'Université Laval) à l'aide d'un atomiseur de laboratoire à induction d'une capacité maximale d'environ 25-30 kg et qui est fabriqué par la compagnie Atomizing Systems Ltd. (GBR). En fonction du type de creuset utilisé, la température maximale de fusion d'un alliage pouvant être atomisé est de l'ordre de 2000°C. La figure 2.1 présente l'atomiseur de laboratoire utilisé à l'Université Laval.



Figure 2.1 : Atomiseur de laboratoire de Lampoul utilisé pour la production des poudres expérimentales.

Tel que mentionné à la section précédente (2.1.1), un ordre particulier a été utilisé pour ajouter les matières premières dans le four de l'atomiseur. La fonte en gueuse est tout d'abord fondue, car sa température de fusion est relativement basse ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $4,4\text{ }\%_{\text{m}}\text{C}$). L'acier doux est ensuite ajouté dans la fonte liquide. Par la suite, les éléments ou ferroalliages peu susceptibles à l'oxydation (ex. : Fe-W, Fe-Mo ou Co) sont ajoutés. Lorsque tout est liquide, les éléments et ferroalliages susceptibles à l'oxydation ou ayant une tension de vapeur élevée sont ajoutés (ex. : Fe-Cr, Fe-V ou Fe-Mn). Finalement, du graphite est ajouté pour ajuster le taux de carbone et des désoxydants (ex. : $0,1\text{ }\%_{\text{m}}\text{Al}$) peuvent être ajoutés à la fin, tout juste avant l'atomisation.

La majorité des atomisations s'est déroulée sans système d'atmosphère protectrice du bain liquide. Cependant, quelques essais ont été réalisés avec une atmosphère d'argon. Deux systèmes de protection d'argon ont été utilisés, soit un système utilisant de l'argon gazeux et un système utilisant de l'argon liquide. Les figures 2.2(a) et 2.2(b) présentent un schéma du système de protection à l'Ar gazeux. Ce système injecte un débit continu d'argon par le biais de couvercles en graphite situés au-dessus du creuset du four et au-dessus du panier de coulée tout au long de la fonte des matières premières (figure 2.2(a)). Le couvercle du creuset du four est retiré sporadiquement pour ajouter les matières premières. Tout juste avant la coulée, les couvercles de

graphite sont retirés et une douche d'argon gazeux est activée pour protéger le jet liquide entre le creuset du four et celui d'atomisation (figure 2.2(b)). De l'argon gazeux est également injecté à l'aide d'une lance à l'intérieur du creuset du four lors de la coulée.

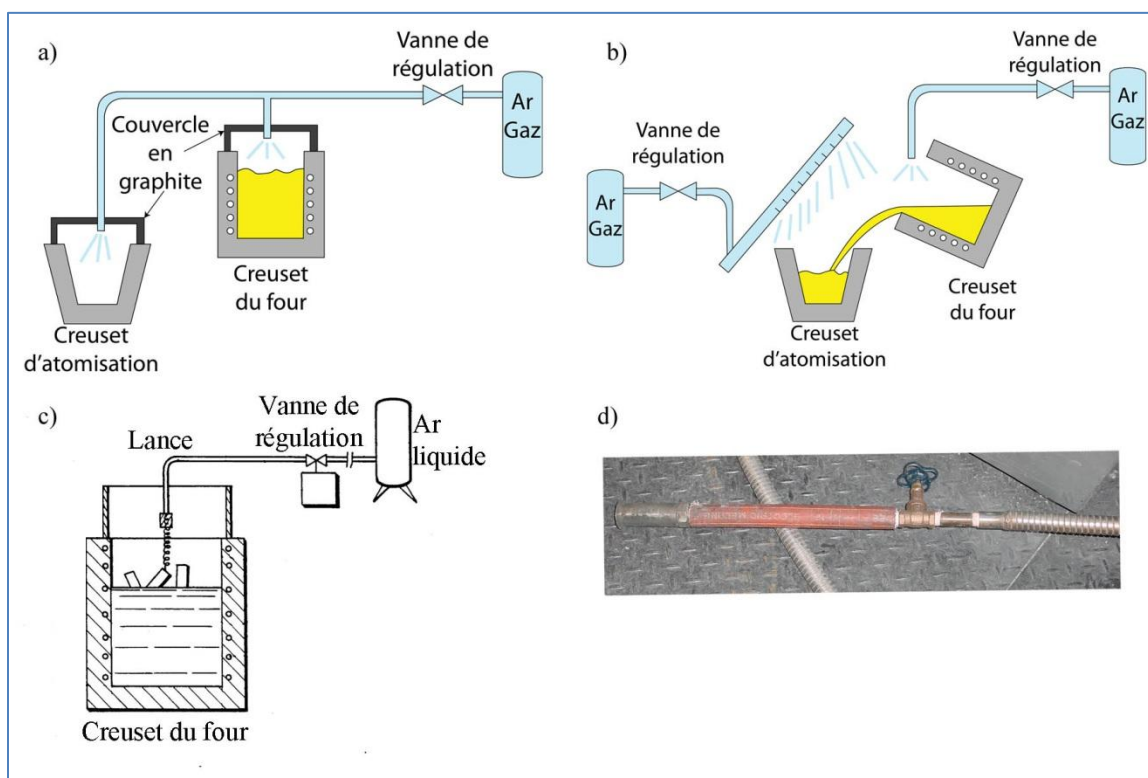


Figure 2.2 : Systèmes de protection à l'argon utilisés pour protéger le bain liquide a) Système de protection gazeux lors de la fonte des matières premières, b) Système de protection de gazeux lors de l'atomisation, c) Système de protection liquide (Lutgen, 1989) et d) Lance à argon liquide.

Le deuxième système de protection utilise de l'argon liquide pour protéger le bain liquide de l'oxydation. Ce système breveté (Lutgen, 1989) est présenté à la figure 2.2(c). Avec ce système, une lance est attachée au-dessus du creuset du four pour permettre à un faible jet d'argon liquide (-186 °C) de couler directement sur le dessus du métal en fusion. Ce système maintient une couche gazeuse à la surface du bain liquide, limitant ainsi l'oxydation des éléments d'alliage. Lors de l'atomisation, cette lance est manipulée manuellement pour protéger le liquide se trouvant dans le panier de coulée.

2.2 Broyage

Pour réduire la taille des poudres, ainsi que pour décaper la couche d'oxyde de surface, les poudres atomisées ont été broyées. Le procédé de broyage utilisé comporte 2 étapes. La première étape consiste en un décapage mécanique de la couche d'oxyde de surface. Environ 3 kg de poudre atomisée et 9 kg de millpebs (figure 2.3(a)) sont versés dans un tambour d'acier (figure 2.3(b)) sur lequel un couvercle est refermé. Le volume occupé par les millpebs et la poudre correspond à environ 20 %_v de la capacité interne maximale du tambour qui est de 9 dm³. Le tambour est ensuite déposé sur un mélangeur à rouleaux qui l'entraîne à une vitesse radiale d'environ 0.6 Hz pendant 4 heures.



Figure 2.3 : 1^{ère} étape de broyage a) Boulets de type millpebs, b) Tambour et c) Mélangeur à rouleaux.

La deuxième étape du procédé consiste à broyer à haute énergie la poudre décapée dans un petit broyeur de laboratoire de type SPEX (figure 2.4(a)). Environ 30 à 50 g de poudre sont versés dans le contenant du broyeur (figure 2.4(b)), dans lequel est ajouté 6 boulets d'acier d'environ 1 cm (figure 2.4(c)). La poudre est broyée pendant 5 à 15 minutes, ce qui permet de réduire sa distribution granulométrique. À la fin du cycle de broyage, la poudre broyée est tamisée à l'aide

d'un tamis de 100 mesh (150 μm). Les particules récupérées ($> 150 \mu\text{m}$) sont réintroduites dans le prochain cycle de broyage.

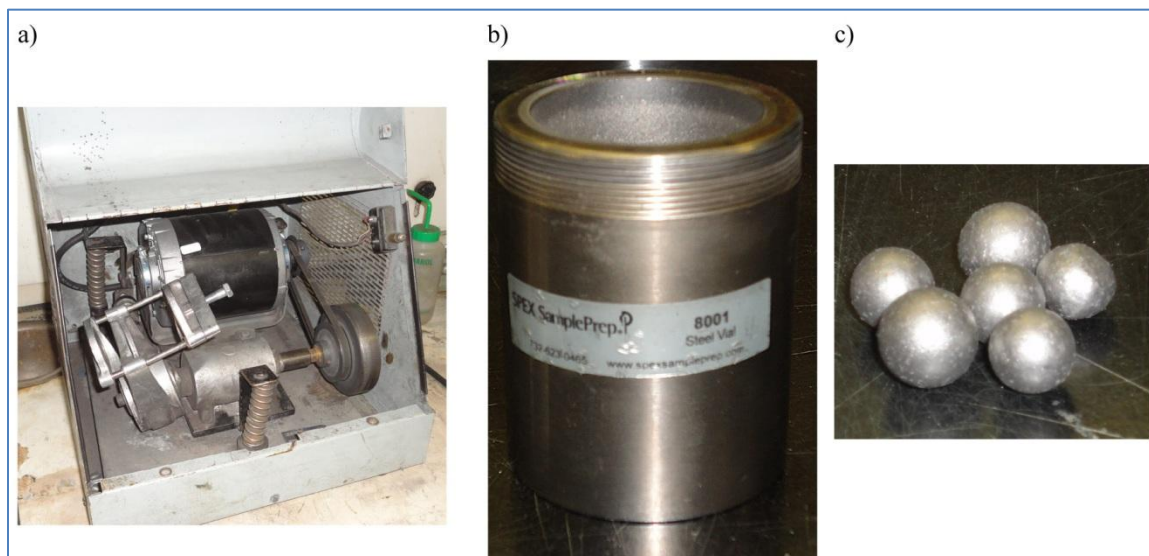


Figure 2.4 : 2^{ème} étape du broyage a) Broyeur à haute énergie de type SPEX (SPEX 8000), b) Contenant du broyeur et c) Boulets de broyage.

2.3 Préparation de mélanges

La poudre broyée est mélangée avec les additifs (graphite, cuivre, ferrophosphore, MoS_2 , MnS) et d'autres poudres d'acier à l'aide de mélangeurs. Pour les mélanges de masse inférieure à environ 2 kg, un mélangeur Turbula T2C (figure 2.5(a)) est utilisé, alors que pour les mélanges de masse supérieure à 5 kg, un mélangeur à soc Lödige M5R-MK (figure 2.5(b)) est utilisé. Le volume occupé par la poudre est généralement de l'ordre de 33 %_v à 66 %_v de la capacité du contenant pour les mélanges réalisés avec le Turbula, alors qu'il est généralement de l'ordre de 33 %_v à 50 %_v de la capacité de la cuve pour les mélanges réalisés avec le Lödige. Un mélangeur en V a également été utilisé pour les mélanges qui ont été préparés chez Federal-Mogul (figure 2.5(c)).

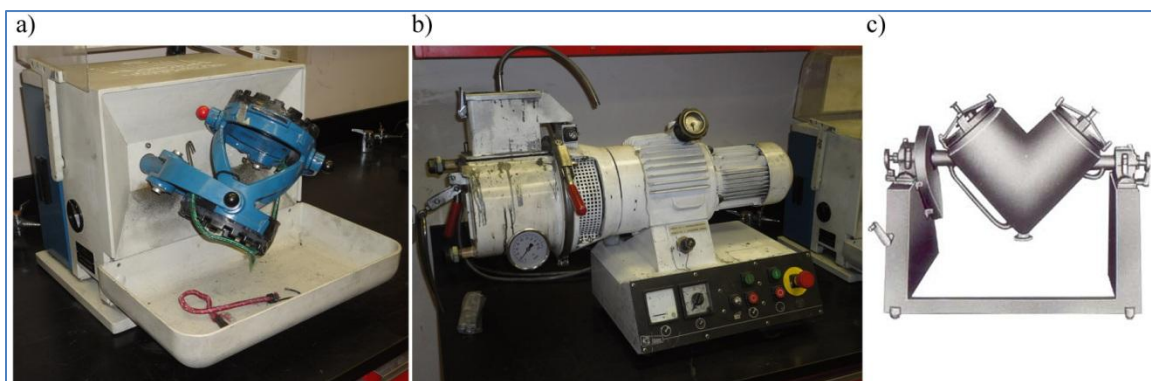


Figure 2.5 : Mélangeurs a) Turbula T2C, b) Mélangeur à soc et c) Schéma d'un mélangeur en V (fabdeconengineers.tradeindia.com, 2012).

2.4 Compaction

2.4.1 Presses

Une partie des échantillons ont été pressés à l'aide de presses d'une capacité de 100 tonnes. Les échantillons ont été pressés à l'École Polytechnique avec une presse Enerpac (figure 2.6(a)) et avec une presse Tinius Olsen (figure 2.6(b)) chez Federal-Mogul. Les courbes de compressibilité et l'évaluation des propriétés mécaniques ont été réalisées chez Federal-Mogul. Une autre partie des échantillons qui ont été utilisés, entre autre pour réaliser les essais d'usure, ont été pressés à l'aide d'une presse mécanique semi-industrielle d'une capacité de 66 tonnes chez Federal-Mogul.

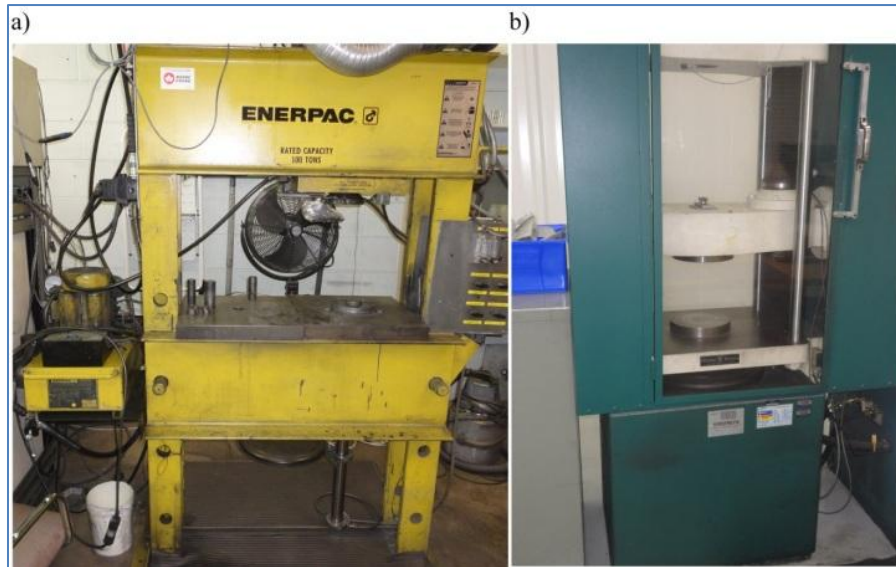


Figure 2.6 : Presses utilisées pour la préparation d'échantillons et pour l'évaluation des propriétés mécaniques a) Enerpac, capacité de 100 tonnes et b) Tinius-Olsen, capacité de 100 tonnes.

2.4.2 Compaction

La méthode de compaction utilisée pour la production des échantillons est le pressage uniaxial. La figure 2.7 présente les grandes étapes du pressage uniaxial. L'étape 1) consiste à remplir la cavité de la matrice; en 2), la matrice est en position de pressage; en 3), le poinçon est inséré; en 4), la pression sur les poinçons est appliquée pour produire un comprimé et en 5), le comprimé est éjecté de la matrice. Cet échantillon à cru peut être ensuite manipulé pour les étapes subséquentes comme la délubrification et le frittage.

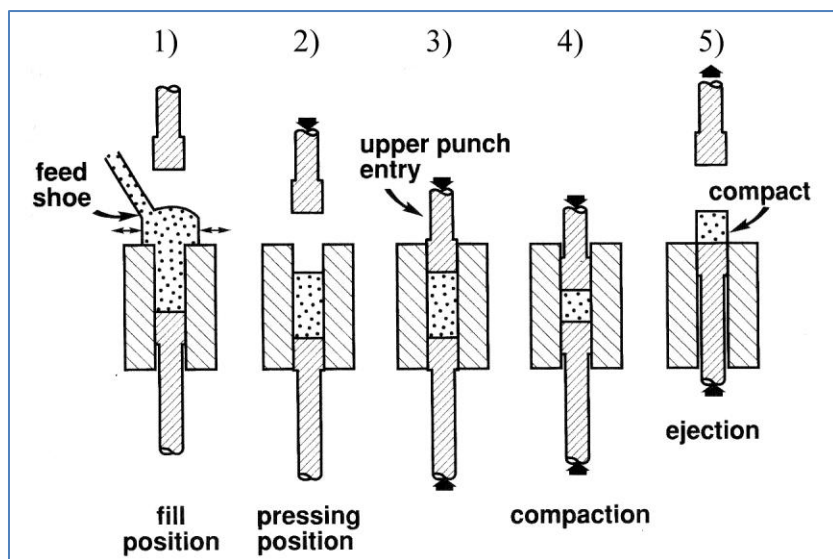


Figure 2.7 : Étapes du pressage uniaxial (German, 1997).

2.4.3 Type d'échantillons

Quatre types d'échantillons ont été utilisés pour générer les résultats (figure 2.8). Les matrices Izod et TRS ont été utilisées pour le pressage d'échantillons à l'École Polytechnique, principalement pour des essais de frittage, de traitements thermiques et de caractérisation. Les matrices TRS et celles pour les deux types d'anneaux ont été utilisées pour le pressage d'échantillons chez Federal-Mogul, pour l'évaluation de la compressibilité et des propriétés mécaniques et la caractérisation microstructurale. L'application finale visée dans le cadre de ce projet de doctorat est la production de sièges de soupapes. Les dimensions des sièges de soupapes sont reliées principalement au type et à la taille du moteur utilisé. Les anneaux de type 1 et de type 3 sont généralement utilisés pour la production de sièges de soupape expérimentaux. Les sièges de soupape produits dans le cadre de ce projet ont été réalisés à l'aide d'anneaux de type 1. La seule application des anneaux de type 3 a été l'évaluation de la compressibilité de mélanges.

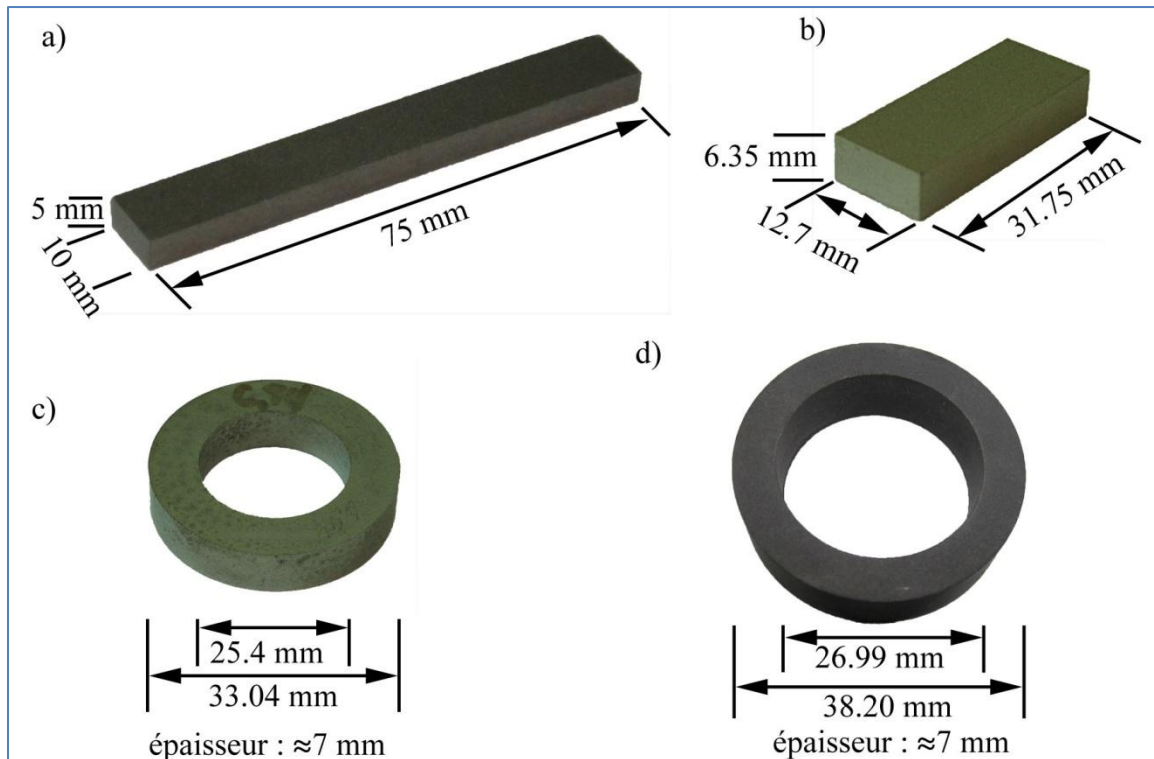


Figure 2.8 : Types d'échantillons utilisés pour générer les résultats a) Éprouvette Izod d'épaisseur non standard, b) Éprouvette TRS, c) Anneaux de type 1 et d) Anneaux de type 3.

2.5 Frittage et traitements thermiques

La majorité des essais de frittage ont été réalisés dans des conditions industrielles dans les fours de production de Federal-Mogul. La température de frittage typique utilisée est de l'ordre de 1120 °C et l'atmosphère typique est de l'ordre de 10 %H₂ / 90 %N₂. Les traitements thermiques ont partiellement été réalisés chez Federal-Mogul sans atmosphère protectrice et à l'École Polytechnique dans des fours tubulaires sous atmosphère d'azote. Le taux de refroidissement dans le four industriel utilisé est d'environ 80 °C/min entre 1090 °C et 700 °C, mais le taux de refroidissement n'est pas connu en bas de 700 °C.

2.6 Microdureté

Les essais de microdureté ont été réalisés sur des coupes métallographiques à l'état poli ou légèrement attaqué pour permettre l'identification des phases dans des microstructures multiphasées. Deux microduromètres ont été utilisés, soit un système Clemex semi-automatisé MT-2001 ou un système Clemex automatisé (CMT.HT – MMT-X7B). La charge typique utilisée est de 25 gf ou de 50 gf et le temps de charge est de 10 s.

2.7 Dureté

Les mesures de dureté ont été réalisées sur des échantillons non enrobés, principalement sur des éprouvettes TRS ou sur des anneaux de type 1. Les mesures de dureté effectuées à l'École Polytechnique ont été réalisées à l'aide d'un duromètre Rockwell Mitutoyo ATK-600 et celles réalisées à Federal-Mogul à l'aide d'un duromètre Rockwell Clark. Les échelles de dureté qui ont été utilisées sont l'échelle Rockwell A (HRA) ou l'échelle Rockwell C (HRC). Dans le cas où une conversion d'échelle de dureté a été effectuée, les mesures de dureté ont été converties à l'aide de la norme ASTM E140 - 07. Un standard de calibration a été utilisé avant chaque série de mesures.

2.8 Dureté à chaud

Des éprouvettes TRS ont été utilisées pour effectuer les mesures de dureté à chaud. Ces mesures ont été effectuées chez Federal-Mogul à l'aide d'un duromètre Rockwell Wilson équipé d'un four qui est relié à un système de contrôle de température Instron C506-HT (figure 2.9). L'échelle utilisée pour effectuer les mesures de dureté à chaud n'est pas une échelle Rockwell standard. L'échelle utilisée (baptisée HR30) est hybride entre l'échelle de dureté Rockwell courante et celle de surface. La précharge utilisée pour l'échelle HR30 est de 10 kgf (typique des échelles de dureté courante), mais la charge totale de 30 kgf est inférieure à celle des échelles de dureté courante (60, 100 ou 150 kgf).



Figure 2.9 : Duromètre utilisé à Federal-Mogul pour effectuer les mesures de dureté à chaud.

2.9 Granulométrie

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la distribution granulométrique des poudres. La première méthode est mécanique, à l'aide d'une tamiseuse de type Ro-Tap RX-29 avec une série de tamis de types Tyler (tableau 2.2). La deuxième méthode est par diffraction laser, à l'aide d'un granulomètre laser Coulter LS-200. De l'eau distillée a été utilisée comme fluide dispersant pour les mesures à l'aide du granulomètre laser.

Tableau 2.2 : Échelle de tamis Tyler utilisée pour le tamisage mécanique.

Échelle Tyler	Diamètre des ouvertures du grillage
+60	250 μm
+80	180 μm
+100	150 μm
+140	106 μm
+200	75 μm
+325	45 μm
-325	-

2.10 Analyses chimiques

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer la composition chimique des poudres. Les techniques ont été déterminées en fonction des éléments à analyser.

2.10.1 Combustion (LECO)

La méthode d'analyse par combustion (appareils de type LECO) a été utilisée pour déterminer la teneur en éléments légers dans les poudres. Cette méthode a permis de mesurer la teneur en carbone, en oxygène, en azote, en soufre ou en hydrogène. Pour détecter le carbone, l'oxygène et le soufre, les échantillons sont chauffés à haute température pour l'obtention de CO_2 et de SO_2 , gaz qui sont par la suite analysés à l'aide d'un détecteur infrarouge. Pour détecter l'azote, l'échantillon est chauffé sous gaz inerte et l'azote est libéré sous forme de N_2 et la concentration est déterminée à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique.

2.10.2 Spectrométrie d'absorption atomique

Cette technique est principalement utilisée pour déterminer la concentration des éléments de transition (ex. : Cr, Si, Fe, Co, W, Mo, Mn, P, V, Ti, etc.). Les échantillons sont dissous dans un liquide qui est par la suite atomisé. À l'aide d'une source lumineuse et d'un spectromètre, les raies caractéristiques absorbées par les atomes permettent de déterminer la quantité de ces atomes.

2.10.3 Activation neutronique

La technique d'analyse par activation neutronique a été utilisée uniquement pour des éléments qui ne pouvaient pas être analysés par spectrométrie d'absorption atomique ou par combustion. Cette technique d'analyse a été utilisée dans le cas particulier où un échantillon contient plusieurs éléments qui présentent des raies caractéristiques semblables et donc, qui ne peuvent pas être différenciés par absorption atomique (ex. : W et Nb). Le principe de base de l'activation neutronique consiste à bombarder un échantillon à l'aide d'une source radioactive de neutrons.

L'émission caractéristique radioactive (ex. : radiation gamma) des éléments bombardés peut être analysée par la suite à l'aide de détecteurs appropriés au type de radiation à détecter.

2.11 Diffraction des rayons X

La méthode par diffraction rayons X a été utilisée pour déterminer la nature des principales phases présentes dans les poudres atomisées. La source de radiation utilisée est une source de cuivre $K\alpha$ ($\lambda_{CuK\alpha1} = 1.5418 \text{ \AA}$), la méthode utilisée est $\theta/2\theta$ et le diffractomètre utilisé est un X'PERT de Philips.

2.12 Préparations d'échantillons

Plusieurs types d'échantillons ont été préparés pour effectuer des observations microscopiques ou pour effectuer d'autres types de mesures. Les deux principaux types d'échantillons préparés sont des coupes métallographiques sur des poudres ou sur des pièces frittées et des lames minces (ou grilles) pour des observations au MET.

2.12.1 Coupes métallographiques

Les pièces frittées ont été découpées au moyen d'une lame de scie diamantée refroidie à l'eau. Ce type de coupe ne surchauffe pas la zone découpée, évitant ainsi d'altérer la microstructure à observer. Deux types d'enrobages ont été préparés, la résine époxy a été utilisée exclusivement pour l'enrobage de poudres, alors que la bakélite (résine thermodurcissable) a été utilisée pour l'enrobage de poudres ou d'échantillons frittés. Les échantillons ont été dégrossis et polis mécaniquement avec des tapis de polissage abrasif de plus en plus fins pour se terminer avec un tapis grain 600. Le polissage fin s'est effectué sur des tapis de polissage avec l'utilisation de suspension diamantée ($9 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$) et d'alumine en suspension colloïdale ($0.05 \mu\text{m}$). En fonction de type d'observation, les échantillons ont été observés à l'état poli ou à l'état attaqué. Le tableau 2.3 présente la liste des solutions d'attaque chimique utilisées pour révéler les constituants de la microstructure.

Tableau 2.3 : Solutions d'attaque chimique utilisées pour révéler les constituants microstructuraux

Nom de l'attaque	Recette	Utilisation	Référence
Nital	• 3 - 4 %_v HNO₃ • 96 %_v éthanol	Attaque tout usage pour les aciers	(Vander Voort, 1984)
Acide	• 33 %_v HNO₃ • 33 %_v HCl • 33 %_v H₂O	Attaque tout usage pour les aciers inoxydables	(Vander Voort, 1984)
Basique	• 4 g NaOH • 100 ml d'une solution saturée en KMnO₄	Attaque les Mo ₂ C et les M ₇ C ₃ . Révèle les M ₆ C et les colore en brun	(Vander Voort, 1984)

2.12.2 Lames minces et grilles de MET

Deux types d'échantillons, pour effectuer principalement des observations au MET, ont été préparés : des lames minces et des grilles d'observation. Les lames minces ont été préparées par faisceau ionique focalisé (FIB). Ces lames minces ont été prélevées sur des particules de poudres et sur des échantillons frittés. L'épaisseur typique de la zone observable des lames minces qui ont été préparées est de l'ordre de 100 nm. Pour l'observation des particules, des grilles d'observations ont été préparées. Avant la déposition des particules sur les grilles, une couche de Formvar et de carbone ont été déposées au préalable sur la surface. Le dépôt des particules sur les grilles s'est effectué par le biais d'une solution colloïdale d'alcool et de particules, maintenue en suspension dans un bain ultrasonique.

2.13 Caractérisation micro et nanoscopique

Plusieurs instruments ont été utilisés pour caractériser la microstructure et la nanostructure des matériaux à différentes étapes dans le procédé : après atomisation, après broyage, après frittage,

etc. Les divers microscopes et détecteurs ayant été utilisés sont décrits dans les sous-sections suivantes.

2.13.1 Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour l'observation générale de la microstructure : l'identification des phases (perlite, martensite, etc.) et la détermination de la fraction volumique de phases ou de la porosité. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un Leitz Metallovert, d'un Zeiss Axioplan ou d'un Nikon Optiphot-100. Les microscopes Nikon et Zeiss sont reliés à l'aide d'une caméra numérique à un système d'analyse d'image Clemex, incluant le logiciel Clemex Vision PE Version 5.

2.13.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée principalement pour l'observation de la microstructure des aciers à outils (sous forme de poudre ou dans des échantillons frittés). Le MEB permet l'observation de microstructures fines telles que celles que l'on retrouve dans les aciers à outils (50 nm à 10 μ m). L'observation des microstructures a principalement été réalisée dans un JEOL JSM-7600TFE, alors que les observations nécessitant des microanalyses rayons X ont été réalisées dans un JEOL JSM-840A équipé d'un détecteur rayons X de type EDS (voir section 2.13.6). L'observation à l'aide d'électrons rétrodiffusés permet d'observer un contraste chimique (contraste d'intensité) entre les phases ayant un numéro atomique moyen différent. La brillance d'une phase augmente en fonction de son numéro atomique moyen (ex. : un carbure W_2C , $\bar{Z}_{W_2C} = 51.3$, sera plus brillant qu'un carbure Mo_2C , $\bar{Z}_{Mo_2C} = 30.0$, et ce dernier sera plus brillant qu'un carbure V_2C , $\bar{Z}_{V_2C} = 17.3$). La résolution ultime du JSM-7600TFE est de 1 nm à 15 kV.

2.13.3 Microscope à faisceau ionique focalisé (FIB)

Le microscope à faisceau ionique focalisé (HITACHI FB2000A) a été utilisé pour la fabrication de lames minces, principalement pour des observations au MET. Contrairement au MEB où le faisceau primaire est composé d'électrons, le faisceau primaire du FIB est composé d'ions. L'interaction entre le faisceau d'ions de gallium et l'échantillon permet d'une part de générer des électrons pour l'imagerie, mais d'autre part il permet de découper une lame mince de façon très précise directement dans l'échantillon d'un endroit prédéterminé. La tension d'opération utilisée est de 30 kV.

2.13.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission permet l'observation et la caractérisation de structures nanométriques. Il permet entre autre l'observation de lames minces et de nanoparticules. Le microscope utilisé (JEOL JEM-2100F) a été opéré à une tension de 200 kV. Un spectromètre EDS (section 2.13.6) et un spectromètre des pertes d'énergie des électrons transmis à collection parallèle (PEELS – section 2.13.7) sont reliés au MET et permettent d'obtenir entre autre de l'information sur la composition chimique. Le MET permet également, par le biais de la diffraction électronique, d'identifier la structure cristallographique de composés nanométriques. La majorité des analyses EDS effectuées au MET ont été réalisées en utilisant un porte-objet en béryllium pour limiter les contributions instrumentales provenant du porte-objet. Des grilles de support en cuivre ont été utilisées pour des lames minces prélevées sur des poudres et des grilles en aluminium pour les lames prélevées sur des échantillons frittés. La résolution ultime de ce microscope est d'environ 0.1 à 0.2 nm à 200 kV. Les observations en contraste Z ont été réalisées à une longueur de caméra $L = 2$ cm (angle de collection = $69.40 - 409.87$ mrad).

L'utilisation du microscope électronique en transmission a servi principalement, dans le cadre de ce projet, à déterminer la structure cristallographique et la nature chimique des phases micrométriques et nanométriques présentes dans la poudre telle qu'atomisée et dans les particules de poudres après frittage et après revenu. Sommairement, la technique d'inclinaison contrôlée consiste à obtenir et indexer au moins trois axes de zones différents qui permettront de déterminer

la structure cristallographique de la phase d'intérêt. L'échantillon est incliné selon deux axes et un cliché de diffraction est pris à chacun des axes de zone, lorsque ceux-ci sont parallèles avec le faisceau incident. Ainsi, le faisceau électronique incident diffracte sur les plans presque parallèles au faisceau et produit des taches de diffraction sur le cliché qui sont spécifiques à un plan. La distance mesurée sur le cliché de diffraction dans l'espace réciproque entre le faisceau incident et une tache de diffraction d'un plan donné ($\vec{g}$) est relié à la distance interplanaire (d_{hkl}) de ce plan. L'indexation de ces taches de diffraction permet d'identifier l'axe de zone. Avec trois axes de zones et avec les angles mesurés entre ces axes, il est possible de déterminer la structure cristallographique de la phase inconnue et ses paramètres de maille.

2.13.5 Microscope électronique Auger – Spectrométrie électronique Auger (AES)

Le microscope électronique Auger permet de caractériser les couches de surface (quelques Å) et est particulièrement adapté à la détection d'éléments légers comme l'oxygène, le carbone et l'azote. Le microscope Auger JEOL JAMP-30 est jumelé à un canon ionique d'argon qui permet de décaper les matériaux, permettant ainsi d'obtenir des profils de concentration en profondeur. Le JAMP-30 a été opéré à une tension d'accélération de 10 kV. Un échantillon standard avec une couche de 50 nm de SiO₂ sur un substrat de Si a été utilisé pour déterminer le taux de décapage ionique.

2.13.6 Spectrométrie rayons X par dispersion des énergies (EDS)

Le spectromètre rayons X permet d'identifier les éléments présents et de quantifier la composition chimique de phases. Ce type de détecteur est souvent présent dans les microscopes électroniques analytiques. Le MEB JEOL JSM-840A et le MET JEM-2100F sont équipés d'un spectromètre EDS Oxford. Ce type de détecteur permet d'identifier rapidement de façon qualitative la composition chimique des phases micrométriques (MEB) et nanométriques (MET). Lorsqu'utilisé avec des standards stœchiométriques de composition connue, il est également possible d'effectuer des analyses quantitatives. Cette technique d'analyse est mieux adaptée pour

les éléments à numéro atomique élevé ($Z > 10$) à cause du faible rendement de génération de rayons X des éléments légers.

2.13.7 Spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis à collection parallèle (PEELS)

La spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis à collection parallèle permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans une phase. Un des principaux avantages de la spectrométrie EELS sur la spectrométrie EDS est qu'elle permet de détecter également les éléments légers. De plus, elle permet, entre autres de déterminer l'état d'oxydation des éléments et le type de liaison atomique (Joy, 1989). Le PEELS relié au JEM-2100F est fabriqué par Gatan.

2.14 Essais d'usure

Pour permettre de quantifier la résistance à l'usure, des essais d'usure ont été réalisés sur des échantillons frittés et traités thermiquement. Pour ce faire, les essais d'usure ont été effectués à l'aide d'un banc d'essai de la compagnie Federal-Mogul. Ce banc d'essai simule des conditions similaires à celles que l'on retrouve dans un moteur à essence et permet de comparer qualitativement différents matériaux. La figure 2.10(a) présente le schéma du banc d'essai et la figure 2.10(b) présente une photo de ce banc d'essai. Les conditions d'opération sont les suivantes : 3000 cycles/secondes à une température de 250 °C avec une tension de ressort de 420 N pendant 5 heures. La température est maintenue par une flamme alimentée au gaz de pétrole liquéfié (composé principalement de propane et de butane). La figure 2.11 présente les dimensions des sièges de soupapes utilisés pour réaliser les essais d'usure.

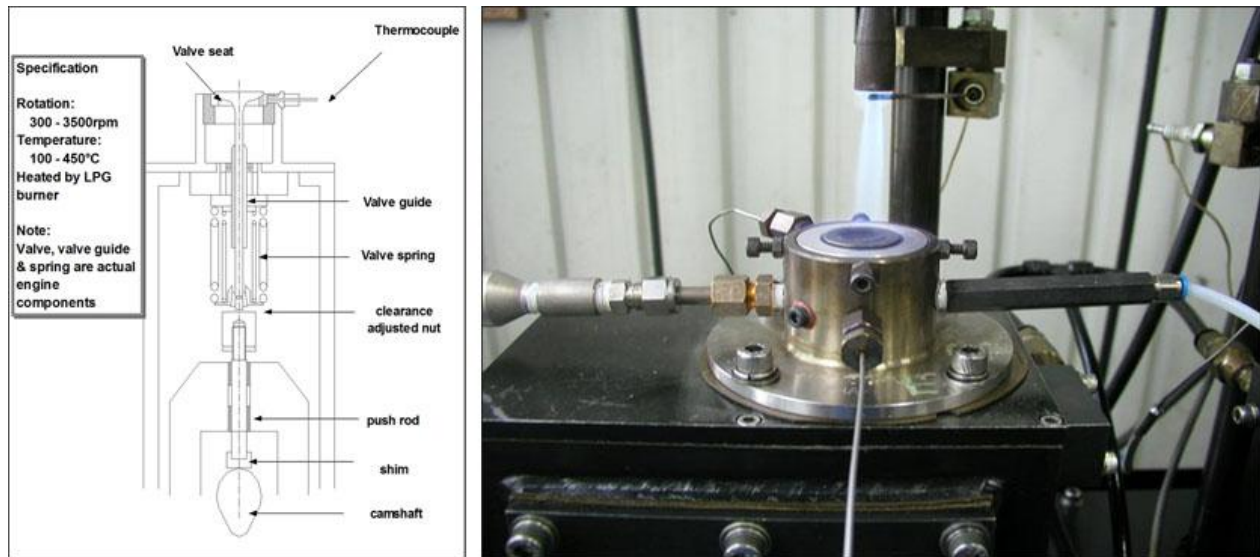


Figure 2.10 : Banc d'essai utilisé pour les essais d'usure a) Coupe schématique du banc d'essai b) Photo du banc d'essai (Christopherson, 2009b).

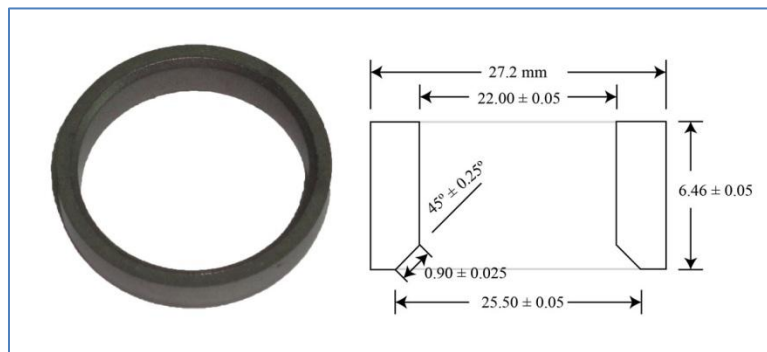


Figure 2.11 : Sièges de soupapes utilisés pour effectuer les essais d'usure sur banc d'essai.

Avant chaque essai, quatre endroits (A, B, C et D) situés à 90° les uns des autres sont identifiés (figure 2.12(a)). Un profil de surface est mesuré à ces quatre endroits pour connaître la section initiale. Les profils ont été mesurés à l'aide d'un profilomètre Mitutoyo F-3000 (figure 2.12(b)). À la fin de chaque essai, un profil de surface est mesuré aux endroits mesurés avant l'essai. L'usure du siège de soupape est déterminée comme étant la perte de matière entre le profil initial et le profil final (en μm). La figure 2.12(c) présente une représentation schématique de l'usure mesurée d'un siège de soupape lors d'un essai. L'usure des soupapes, quoique beaucoup moins

importante, est également mesurée. La méthode d'identification est similaire à celle utilisée pour les sièges de soupapes (A, B, C et D; à 90° d'intervalle). L'usure sur la soupape est mesurée entre le profil initial et la distance la plus grande perpendiculaire au profil initial (en μm). Les figures 2.13(a) et 2.13(b) présentent une représentation schématique de la mesure d'usure réalisée sur une soupape après essai et à la figure 2.13(c) un profil expérimental de la mesure d'usure.

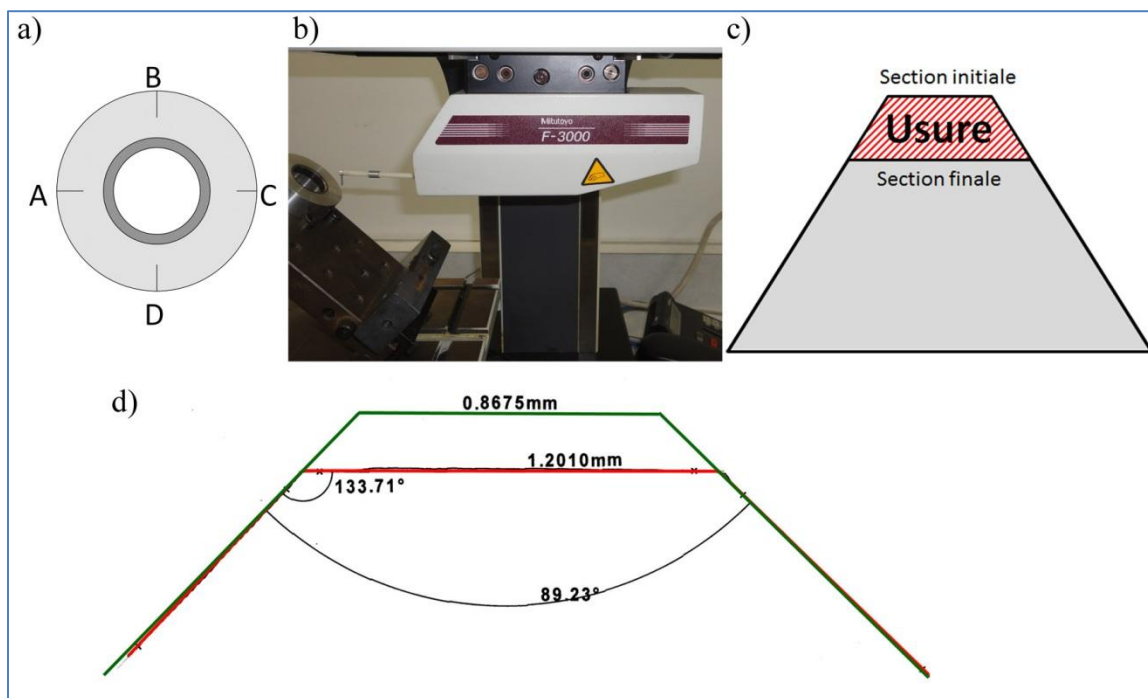


Figure 2.12 : Mesure de l'usure sur un siège de soupape a) Identification sur le siège de soupape, b) Profilomètre Mitutoyo F-3000, c) Représentation schématique de l'usure d'une section transversale d'un siège de soupape et d) Profils expérimentaux de la mesure de l'usure d'un siège de soupape (section initiale en vert; section finale en rouge).

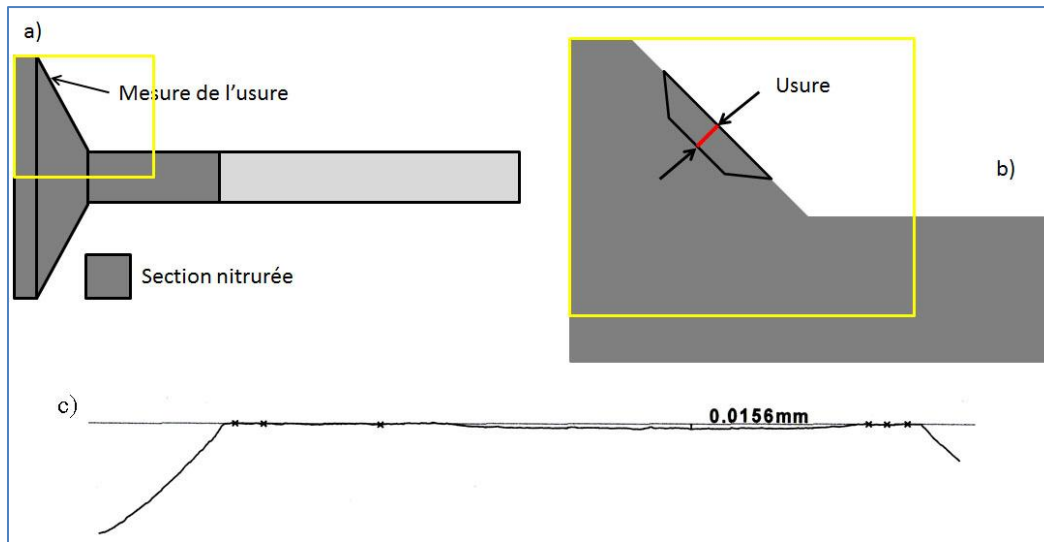


Figure 2.13 : a, b) Représentation schématique de la mesure de l'usure d'une soupape et c) Profil expérimental de la mesure de l'usure d'une soupape.

CHAPITRE 3 CONCEPTION, PRODUCTION ET CARACTÉRISATION DE POUDRES D'ACIER À OUTILS

3.1 Introduction

Le développement d'un acier à outil peut être complexe. En effet, ces aciers peuvent contenir une teneur importante en éléments d'alliage pouvant atteindre près de 40 %_m (ex. : AISI T6; 4-4.75 %_mCr, 0.4-1 %_mMo, 18.5-21 %_mW, 1.5-2.1 %_mV et 11-13 %_mCo). Une grande partie des travaux entrepris lors de ce projet porte sur le développement d'une nouvelle poudre d'acier à outils. De nouvelles poudres d'aciers à outils ont donc été conçues puis atomisées en laboratoire. Par la suite, ces poudres ont été caractérisées. Après un processus itératif, une composition spécifique a été déterminée et une caractérisation détaillée a été effectuée de cette dernière poudre pour mettre en lien le procédé d'atomisation, la microstructure et les propriétés. Plusieurs atomisations industrielles de la poudre optimisée ont été réalisées et ces poudres ont également été caractérisées pour étudier l'effet de certains paramètres opérationnels.

Par ailleurs, d'autres poudres ont été atomisées pour étudier certains phénomènes particuliers et ainsi permettre la compréhension des mécanismes plus fondamentaux. Parmi ces études, on peut noter une étude de l'effet du carbone et de son rôle protecteur relatif à l'oxydation et l'effet de la présence de l'oxygène dans les poudres atomisées en lien avec la présence de porosités.

3.2 Stœchiométrie théorique des carbures alliés

Bien que la teneur en éléments d'alliage carburigènes puisse être élevée dans les aciers à outils, la teneur en carbone joue un rôle déterminant sur la fraction volumique des carbures alliés présents dans la microstructure de ce type d'acier. En fonction du type de carbure et des éléments d'alliage, le carbone a le potentiel de générer une fraction volumique variable de carbures. Outre les carbures typiques de fer, M_3C , il y a cinq types de carbures alliés qui sont typiquement présents dans les aciers à outils, soit : les MC , les M_2C , les M_7C_3 , les $M_{23}C_6$ et les M_6C . Le

tableau 3.1 présente le ratio atomique M/C pour les carbures alliés généralement présents dans les aciers à outils, ainsi que les principaux éléments d'alliage qui forment ces carbures.

Tableau 3.1 : Principaux types de carbures alliés que l'on retrouve dans les aciers à outils et leurs principales caractéristiques chimiques.

Type de carbure	Ratio M/C	Principaux éléments constitutants les carbures alliés dans les aciers à outils (M)
MC	1	V
M₂C	2	Mo, W
M₇C₃	2.33	Cr, Fe, Mo, V
M₂₃C₆	3.83	Cr, Fe, Mo, V
M₆C	6	Fe, Mo, W

Selon la stœchiométrie des carbures alliés présentés au tableau 3.1, il est possible de déterminer théoriquement la quantité de carbone pour faire précipiter 1%_m d'un élément d'alliage spécifique sous forme de carbure. Le tableau 3.2 présente la quantité de carbone requise (%_mC) pour faire précipiter 1 %_m d'éléments d'alliage sous forme de carbure allié. La stœchiométrie spécifique des quatre types de carbures utilisés pour les calculs théoriques est la suivante : V₈C₇, (Cr_{3.5}Fe_{3.5})C₃ et (Cr_{11.5}Fe_{11.5})C₆ et Fe₄(Mo/W)₂C. La stœchiométrie de ces carbures est typique de celle observée dans les aciers à outils (Kremnev, 2009; Liujie, 2006; Weber, 2006).

Tableau 3.2 : Teneur théorique en carbone qui peut précipiter dans un carbure allié en fonction de la stœchiométrie du carbure.

Type de carbure	Stœchiométrie	Élément d'alliage principal	% _m C requis pour précipiter 1 % _m de l'élément d'alliage principal sous forme de carbure allié
MC	V ₈ C ₇	V	0.21
M₇C₃	(Cr _{3.5} Fe _{3.5})C ₃	Cr	0.20
M₂₃C₆	(Cr _{11.5} Fe _{11.5})C ₆	Cr	0.12
M₆C	Fe ₄ Mo ₂ C	Mo	0.06
	Fe ₄ W ₂ C	W	0.03

Ainsi, on peut voir que les carbures V_8C_7 ($1 \%_mV \Rightarrow 0.21 \%_mC$) et $(Cr_{3.5}Fe_{3.5})C_3$ ($1 \%_mCr \Rightarrow 0.20 \%_mC$) sont ceux qui requiert le plus de carbone pour précipiter. Dans le cas où la teneur en carbone est plus faible (inférieure à environ $1 \%_mC$ pour $\approx 13 \%_mCr$; Roberts, 1998), le carbure de type $M_{23}C_6$ sera privilégié comparativement au M_7C_3 et donc $1 \%_mCr$ ne requiert que la moitié, soit $0.12 \%_mC$ pour précipiter ce type de carbure. Les carbures de type M_6C sont ceux qui requièrent le moins de carbone pour précipiter. Dans le cas du Fe_4Mo_2C , $1 \%_mMo$ ne requiert que $0.06 \%_mC$ et dans le cas du Fe_4W_2C , $1 \%_mW$ ne requiert que $0.03 \%_mC$ pour précipiter. Les calculs effectués, dont les résultats sont présentés au tableau 3.2, ont servi de base pour déterminer la composition en éléments d'alliage et en carbone des nouveaux aciers à outils aux sections 3.3 et 3.4.

3.3 Conception, production et caractérisation de poudres alliées au tungstène et au chrome

Les aciers à coupe rapide (« HSS : High Speed Steel ») sont les aciers de prédilection pour les applications de résistance à l'usure à température élevée. Ils contiennent à la base du molybdène ou du tungstène, mais ils peuvent contenir également des teneurs élevées en chrome, en vanadium et en cobalt. La poudre d'acier à coupe rapide qui sert de référence tout au long du projet est l'acier AISI M2 ($0.85 \%_mC$, $4 \%_mCr$, $5 \%_mMo$, $6 \%_mW$ et $2 \%_mV$). La première série de poudres qui a été conçue est basée sur l'addition de tungstène, de chrome, de vanadium et de cobalt comme éléments d'alliage.

3.3.1 Objectifs

Comme mentionné précédemment, ce projet fut réalisé en partenariat avec Federal-Mogul, qui est un fabricant de pièces par métallurgie des poudres. En collaboration avec Federal-Mogul, plusieurs objectifs de ce projet ont été fixés. Les principaux objectifs du projet en ce qui concerne le développement de poudres d'acier à outils sont :

- Production de nouvelles poudres, dont le coût de production (matériau et procédé) est relativement faible comparativement à la poudre de référence, l'acier à coupe rapide AISI M2;
- Protection des éléments d'alliage des nouvelles poudres lors de la production de la poudre;
- Une résistance à l'usure de pièces contenant la nouvelle poudre équivalente ou supérieure aux pièces de référence contenant de la poudre M2 dans des conditions de l'application visée (sièges de soupapes);

Pour l'atteinte de ces objectifs, plusieurs hypothèses sont à la base de la conception et du développement des nouvelles poudres et sont présentées à la section suivante.

3.3.2 Hypothèses et conception

Les hypothèses qui ont été posées pour la conception de cette première série de poudres d'aciers à outils alliés au W et au Cr sont les suivantes :

- Une teneur en carbone élevée (environ 4 %_mC) devrait permettre d'abaisser le point de fusion (réduction du coût de production);
- Une teneur en carbone élevée devrait favoriser une fraction volumique élevée de carbures au sein des particules après frittage;
- Une teneur en carbone élevée devrait permettre de protéger les éléments d'alliage lors de la production;
- Les éléments d'alliage présents devraient permettre une résistance à l'usure élevée dans les conditions d'opérations de sièges de soupapes;
- Les poudres devraient pouvoir être intégrées dans un mélange sans avoir recours à un recuit pour améliorer la compressibilité de ces poudres;

Ces hypothèses sont à la prémisses de la conception de la première série de poudres. Trois nouvelles poudres ont été conçues : TS1, TS2 et TS3. La composition cible, ainsi que la composition de l'acier M2 est présentée au tableau 3.3. La teneur en carbone des nouvelles poudres est élevée (3.7 à 4.1 %_mC), ce qui devrait permettre d'obtenir une température de fusion relativement basse et également de permettre la formation d'une fraction volumique importante de carbures au sein des particules de poudres après frittage. La teneur en éléments d'alliage carburigènes est relativement élevée (entre 8.6 %_m et 14.1 %_m) et devrait permettre la formation de carbures alliés. La teneur en éléments d'alliage carburigènes est tout de même inférieure à celle de l'acier M2. Les nouveaux aciers devraient donc être moins coûteux que l'acier à coupe rapide M2 de référence. Parmi les éléments d'alliage qui sont présents dans les aciers à coupe rapide, le molybdène était l'élément d'alliage le plus coûteux lors de la conception initiale des nouveaux aciers (voir figure 1 – page 3). Pour cette raison, la teneur en molybdène des nouveaux alliages est faible et la teneur en chrome est plus élevée que ce que l'on retrouve typiquement dans les aciers à coupe rapide. Du cobalt a également été ajouté à l'alliage TS2 pour améliorer sa dureté à chaud.

Tableau 3.3 : Composition cible (%_m) des aciers alliés au tungstène et au chrome (TS1, TS2 et TS3).

Identification	C	Cr	Mo	W	V	Co	Éléments d'alliage carburigène total	Éléments d'alliage total
M2	0.85	4	5	6	2	-	17	17
TS1	4.0	1.5	0.6	6.5	-	-	8.6	8.6
TS2	3.7	5	0.6	6	2.5	5	14.1	19.1
TS3	4.1	7	0.6	5	1.25	-	13.85	13.85

3.3.3 Atomisation de poudres

Les trois poudres expérimentales dont les valeurs cibles sont présentées au tableau 3.3 ont été atomisées en laboratoire. La température du bain liquide était d'environ 1550 °C pour les trois atomisations et aucune atmosphère protectrice n'a été utilisée. La composition chimique des poudres expérimentales de la première série d'atomisations est présentée au tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Composition chimique (%_m) de la première série de poudres d'acier à outils atomisées.

Identification	C	Cr	Mo	W	V	Co	O	Éléments d'alliage carburigène total	Éléments d'alliage total
TS1	3.68	1.5	0.5	5.5	-	-	0.29	7.5	7.5
TS2	3.33	5.1	0.7	5.8	2.9	4.9	0.20	14.5	19.4
TS3	3.85	7.1	0.6	5.0	1.3	-	0.16	14	14

Le premier constat de l'analyse de la composition chimique est que pour la majorité des éléments d'alliage, la teneur en éléments d'alliage après atomisation est assez proche de la valeur cible, notamment en ce qui concerne le chrome, le molybdène et le cobalt. On note une différence de 1 %_mW pour l'alliage TS1, alors que pour l'alliage TS2, la différence importante se situe au niveau du vanadium (2.9 %_mV au lieu de 2.5 %_mV). L'alliage TS3 est celui dont la composition est la plus proche de celle de la composition cible. En ce qui concerne le carbone, la teneur est systématiquement en deçà de la teneur cible. La teneur en carbone est de 0.25 %_mC plus basse pour l'alliage TS3, de 0.32 %_mC plus basse pour l'alliage TS1 et de 0.37 %_mC plus basse pour l'alliage TS2. L'hypothèse la plus plausible de cette perte de carbone est imputable à l'oxydation. En effet, du graphite est ajouté à la fin dans le bain liquide après les ferroalliages pour ajuster la teneur en carbone. Le graphite, étant plus léger que le liquide, a tendance à flotter à la surface et plusieurs minutes sont requises pour dissoudre complètement le graphite. Le graphite est porté à haute température et comme la surface du bain liquide est en contact direct avec l'atmosphère ambiante, le carbone et l'oxygène réagissent pour former des gaz (probablement CO/CO₂).

Les constats les plus intéressants proviennent de la teneur en chrome et en oxygène après atomisation. Effectivement, la teneur en chrome est relativement élevée, notamment pour les alliages TS2 et TS3, alors que la teneur en oxygène est relativement basse, particulièrement pour ces deux alliages : TS2 (0.20 %_mO) et TS3 (0.16 %_mO). Étant donné que les poudres ont été

atomisées à l'eau et qu'aucune atmosphère protectrice n'a été utilisée, les teneurs en oxygène attendues pour des poudres contenant environ 5 à 7 %_mCr étaient élevées. Ce qui est inattendu, c'est que l'alliage qui contient la teneur en oxygène la plus faible 0.16 %_mO (Alliage TS3) est celui qui contient la teneur la plus élevée en chrome (7.1 %_mCr). Une des hypothèses retenues pour expliquer cet effet est relié à la teneur en carbone. En effet, l'alliage TS3 dont la teneur en chrome est la plus élevée et la teneur en oxygène est la plus faible est également l'alliage qui présente la teneur la plus élevée en carbone (3.85 %_mC). L'hypothèse retenue est que la teneur en oxygène dissout décroît avec une augmentation de la teneur en carbone et qu'une plus faible teneur en oxygène limite l'oxydation interne des éléments d'alliage lors de l'atomisation. Cette hypothèse a été démontrée et est traitée en détail à la section 3.7. Cette relation entre la teneur en oxygène et celle en carbone est connue pour les aciers (Ghosh, 2000). Cette hypothèse a

Cette première série de poudres ayant été atomisées avec succès, les essais se sont poursuivis pour la caractérisation de ces poudres et pour évaluer son potentiel de formation de carbures dans des pièces frittées.

3.3.4 Microstructures des poudres

La microstructure de la première série de poudres atomisées est présentée à la figure 3.1. La microstructure de la poudre TS1 telle qu'atomisée (figure 3.1(a)) est typique d'une microstructure dendritique. Les dendrites (gris moyen) et la matrice interdendritique (gris clair) sont les principaux microconstituants. Le diamètre des branches dendritiques et de l'espace interdendritique est d'environ 1 – 2 µm. On peut noter également la présence d'une phase blanche qui, de par sa brillance, contient des éléments de numéro atomique élevé (tungstène; $Z_w = 74$). La microstructure de la poudre TS2 telle qu'atomisée (figure 3.1(b)) est similaire à celle de la poudre TS1. La principale différence entre la microstructure de la poudre TS2 et la poudre TS1 est la finesse de la microstructure de la poudre TS2. En effet, le diamètre des branches dendritiques, ainsi que de l'espace interdendritique de la poudre TS2 est environ de 0.5 – 1 µm. La phase blanche est également présente, mais sa taille (< 100 nm) et sa fraction volumique (2 – 3 %_v) sont plus faibles que dans les particules de TS1. La microstructure de la poudre TS3 telle qu'atomisée (figure 3.1(c)) diffère des poudres TS1 et TS2. La microstructure est plus fine et

il est difficile de distinguer les dendrites de la phase interdendritique. Le diamètre des dendrites est estimé à environ 100 nm. Une phase riche en éléments à numéro atomique élevé (tungstène) est présente entre les dendrites et plus particulièrement au front de solidifications des dendrites, ce qui indique que cette phase se soit formée à la toute fin de la solidification. Pour évaluer le potentiel de formation de carbures après frittage, des mélanges contenant de la poudre TS2 ont été élaborés, puis pressés et frittés. Par la suite, la microstructure des particules de TS2 après frittage a été caractérisée. Ces résultats sont présentés à la section suivante.

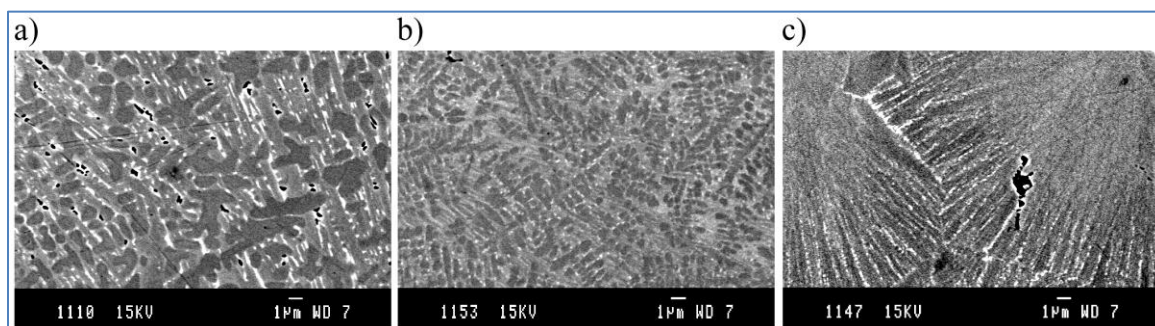


Figure 3.1 : Micrographies en électrons rétrodiffusés de la microstructure des poudres atomisées de la première série a) Poudre TS1, b) Poudre TS2 et c) Poudre TS3.

3.3.5 Microstructure des pièces frittées

Parmi les trois poudres de la première série, la poudre TS2 est celle qui contient la teneur totale en éléments d'alliage et la teneur en éléments carburigènes les plus élevées. La poudre TS2 a donc été sélectionnée, car elle présente le plus grand potentiel de résistance à l'usure grâce à une fraction volumique élevée de carbures (Cr et W) et une dureté élevée à chaud (Co). Quatre mélanges qui contiennent entre B %_m et A %_m de poudre TS2 ont été élaborés, des échantillons ont été pressés et puis frittés. La composition exacte des mélanges élaborés est confidentielle, mais le tableau 3.5 présente les différents additifs qui ont été ajoutés, ainsi que la teneur en poudre TS2 que contiennent ces mélanges. Un mélange industriel de référence contenant de la poudre M2 a également été inclus dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Composition des mélanges étudiés.

	TS2	M2	Cu	MoS ₂	MnS	Graphite	Acier allié
LM1	36	-	-	-	-	Oui	Bal.
LM2	25	-	-	-	Oui	Oui	Bal.
LM3	36	-	-	Oui	-	Oui	Bal.
LM4	25	-	Oui	-	Oui	Oui	Bal.
RM1	-	25	Information confidentielle				Bal.

Des échantillons ont été pressés et frittés par Federal-Mogul pour les cinq mélanges élaborés (tableau 3.5). Les conditions de frittage sont typiques de la métallurgie des poudres, soit une température de frittage d'environ 1120 °C pendant environ 20 minutes et une atmosphère contenant 10 %H₂ / 90 %N₂. La figure 3.2 présente la microstructure typique du mélange LM1 montrant les particules de TS2 et la matrice d'acier allié. Les particules TS2 contiennent des carbures riches en molybdène et en tungstène (particules blanche d'environ 1 µm de diamètre).

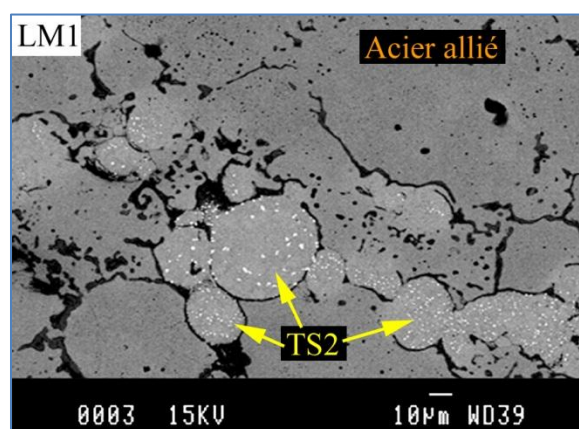


Figure 3.2 : Microstructure typique du mélange LM1 après frittage

Des coupes métallographiques des quatre échantillons (mélanges LM1, LM2, LM3 et LM4) et de l'échantillon de référence (RM1) ont été préparées et observées au microscope électronique à

balayage (figure 3.3). La figure 3.3 présente la microstructure typique des particules TS2 et de M2 après frittage. Plusieurs constats peuvent être tirés de l'observation des échantillons LM1 à LM4 comparativement à l'échantillon RM1. Le premier constat relatif aux quatre mélanges est une faible fraction volumique de carbures au sein des particules d'acier à outil modifié TS2. Les principaux carbures sont à base de tungstène ou de molybdène et leur intensité est plus élevée que la matrice et apparaissent plus clairs sur les micrographies de la figure 3.3. En effet, les particules M2 du mélange de référence (RM1) contiennent environ 20 %_v de carbures, alors que dans les particules de TS2, les carbures ne représentent qu'une fraction volumique inférieure à environ 10 %_v pour les mélanges LM1 à LM4. Le deuxième constat porte sur la taille des carbures qui est généralement plus faible dans les particules de poudre TS2. La taille des carbures typique pour le mélange de référence (RM1) est de l'ordre de 0.5 µm à 2 µm, alors que la taille des carbures typiques pour les mélanges LM1, LM3 et LM4 est inférieure à 1 µm. La taille des carbures dans le mélange LM2 est plus élevée que celle du mélange de référence et peut atteindre jusqu'à 3 µm de longueur. Cependant, la morphologie des carbures du mélange LM2 est très irrégulière comparativement à celle des carbures dans les mélanges LM1, LM3, LM4 et RM1 où la morphologie est plus arrondie.

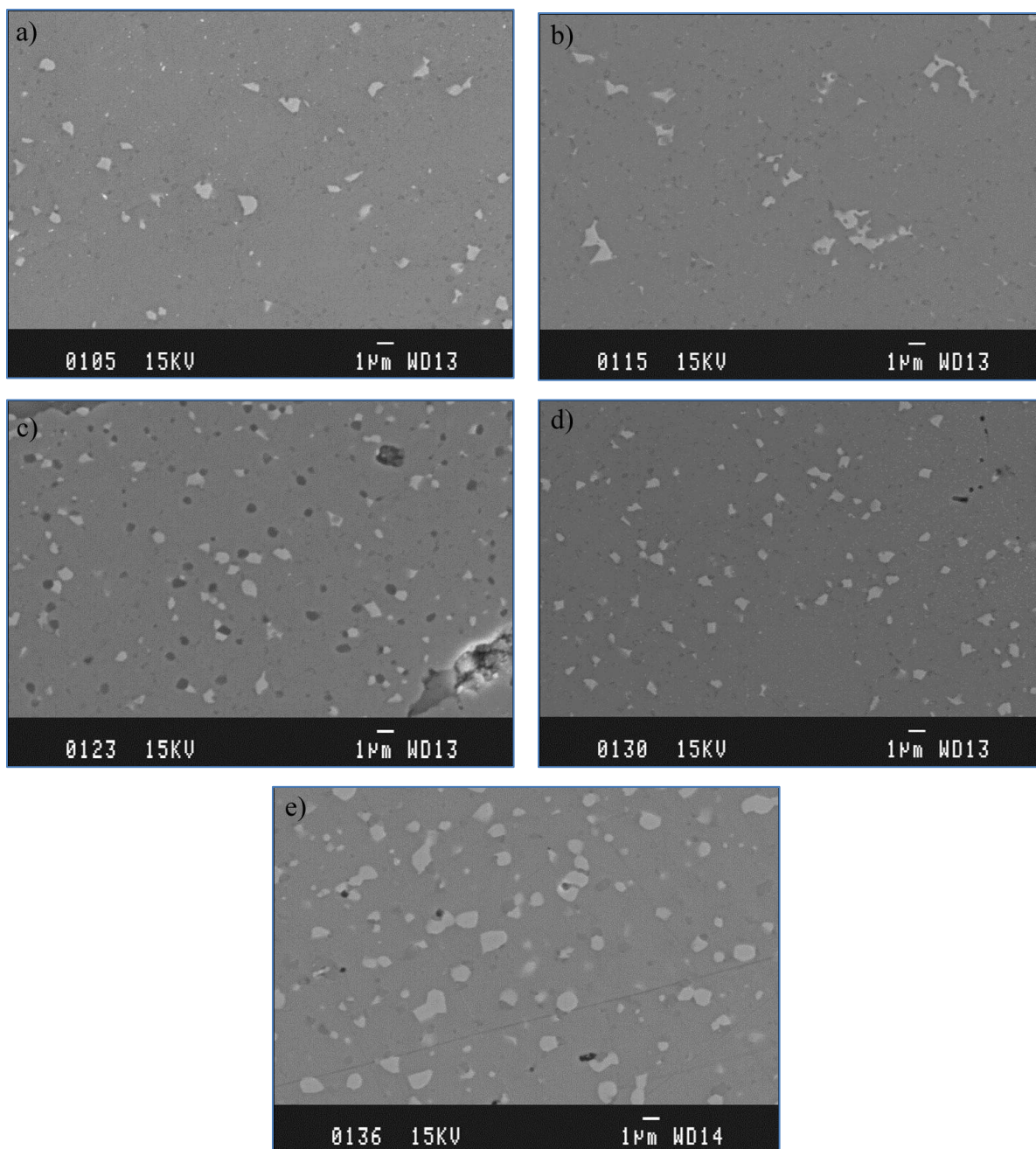


Figure 3.3 : Micrographies en électrons secondaires des particules d'acier à outils dans les pièces frittées a) Poudre TS2, mélange LM1, b) Poudre TS2, mélange LM2, c) Poudre TS2, mélange LM3, d) Poudre TS2, mélange LM4 et e) Poudre M2, mélange de référence RM1.

Comme mentionné précédemment, la résistance à l'usure des aciers à coupe rapide provient principalement des carbures alliés présents dans la microstructure ou d'une dureté accrue de la matrice à chaud (durcissement par solution solide par l'addition de cobalt). En raison de la faible quantité de carbures présents au sein des particules des nouveaux aciers alliés au W et au Cr, il apparaît improbable que la résistance à l'usure de mélanges contenant de la poudre TS2 soit comparable ou supérieure à celle de mélanges contenant une teneur équivalente de poudre M2. Un des points qui peut être difficile à quantifier est l'amélioration de la résistance à l'usure à chaud par la présence du cobalt dans la matrice des particules de poudre TS2. Pour ce faire, une série d'essais aurait dû être réalisée pour évaluer la résistance à l'usure à chaud. Lors de la caractérisation de ces échantillons (décembre 2006), une augmentation considérable du prix du cobalt (figure 3.4; Infomine.com, 2008) a eu comme conséquence d'augmenter considérablement le coût de cet alliage et par le fait même, diminuant l'attrait de cet alliage comparativement à la poudre de référence M2. À cause de la relativement faible teneur en carbures au sein des particules de poudre TS2 après frittage et du coût accru occasionné par une grande volatilité des prix, une réorientation des travaux s'est avérée nécessaire.

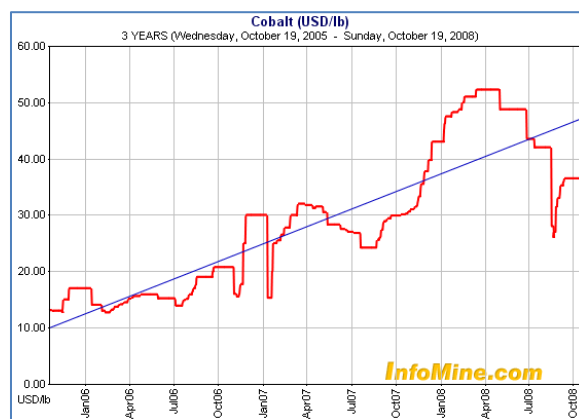


Figure 3.4 : Coût du cobalt entre octobre 2005 et octobre 2008 (\$US/lb) (Infomine.com, 2008).

3.3.6 Récapitulation sur les hypothèses et les objectifs

Il a été vu à la section précédente qu'une hypothèse posée s'est avérée erronée et que la première série de poudres atomisées n'a pas permis de rencontrer certains objectifs fixés. L'hypothèse

énonçant qu'une teneur élevée en carbone dans les nouveaux aciers alliés au W et au Cr puisse former une fraction volumique importante de carbures s'est avérée inexacte. Une faible fraction volumique de carbures a été observée dans les particules de poudres après frittage. Parmi les objectifs du projet, voici les objectifs qui n'ont pas été atteints suite à la première série d'atomisations :

- Le coût de production de la nouvelle poudre n'était pas inférieur à la poudre de référence : l'acier à coupe rapide AISI M2;
- La résistance à l'usure de pièces contenant la nouvelle poudre n'a pas été jugée équivalente ou supérieure aux pièces de référence contenant de la poudre M2 dans des conditions de l'application visée (sièges de soupapes);

La prochaine section présente les hypothèses et objectifs qui ont été révisés en fonction des résultats obtenus lors du développement de la première série des nouveaux aciers à outils principalement alliés au tungstène et au chrome. Cette révision des hypothèses et des objectifs mène vers le développement d'acier à outils basés sur l'utilisation du chrome et du vanadium plutôt que sur l'utilisation du tungstène et du chrome.

3.4 Conception, production et caractérisation de poudres d'acier à forte teneur en chrome et en carbone

Une des hypothèses initialement posées à la section précédente (section 3.3) s'est avérée erronée, ce qui avait comme conséquence qu'il aurait été difficile d'atteindre certains des objectifs fixés. Les hypothèses ont donc été révisées et une nouvelle série de poudres a été développée. Dans la présente section, sont décrites la conception, la production, ainsi que la caractérisation détaillée de cette deuxième série d'atomisations.

En plus de la caractérisation détaillée, plusieurs essais supplémentaires ont été réalisés pour étudier certains phénomènes observés. Ainsi, l'effet du carbone et de l'oxygène ont été étudiés pour quantifier leur influence sur les propriétés des poudres et les mécanismes impliqués.

3.4.1 Hypothèses révisées

Les résultats obtenus lors du développement de la première série d'aciers alliés au tungstène et au chrome ont permis de reformuler de nouvelles hypothèses révisées :

- Une teneur en carbone élevée (environ 4 %_mC) devrait permettre d'obtenir un alliage dont le point de fusion est relativement bas;
- Une teneur en carbone élevée (environ 4 %_mC) devrait limiter l'oxydation des éléments d'alliage lors de l'atomisation;
- Une teneur élevée en éléments d'alliage carburigène est nécessaire pour l'obtention d'une fraction volumique élevée de carbures au sein des particules d'acier à outils après frittage;
- Une fraction volumique élevée de carbures au sein des particules d'acier à outils devrait permettre d'obtenir une résistance à l'usure élevée;
- Les poudres devraient pouvoir être intégrées dans un mélange sans avoir recours à un recuit pour améliorer la compressibilité de ces poudres;

Bien que les hypothèses aient été révisées, les objectifs fixés initialement restent identiques, mais les stratégies pour atteindre ces objectifs sont différentes. Les deux objectifs qui ne pouvaient être atteints avec la première série d'atomisations sont la résistance à l'usure élevée, due à la faible fraction volumique de carbures au sein des particules après frittage et un coût de production compétitif pour remplacer la poudre M2, dû à la grande volatilité du coût des éléments d'alliage. La nouvelle stratégie pour la conception de la deuxième série d'atomisations mise sur l'utilisation d'une teneur plus élevée en éléments d'alliage que celles utilisées pour la première série d'atomisation. En plus de cette teneur élevée en éléments d'alliage, les éléments d'alliage

déterminés devront être peu coûteux. Par exemple, au moment de la conception de cette deuxième série (fin 2006), le coût du Mo était de 56 \$/kg, de 60 \$/kg pour le Co et 1.5 \$/kg pour le Cr (Infomine.com, 2008). Cette stratégie d'utiliser une teneur élevée en éléments d'alliage peu coûteux devrait, d'une part permettre une fraction volumique élevée de carbures, mais d'autre part devrait également permettre que le coût reste compétitif dans l'éventualité où le prix des matières premières augmenterait. Le nouvel alliage est basé principalement sur le chrome et sur le vanadium. Le chrome est un élément carburigène dont le coût est relativement faible et le vanadium forme des carbures de dureté élevée (3000 HV_{0.02}; Roberts, 1998) et son pouvoir carburigène est plus élevé que celui du W, du Mo et du Cr. Parmi les gammes d'acier à outils standard, la série des aciers à outils à haute teneur en chrome et en vanadium convient à la stratégie qui a été décidée. Parmi ces aciers standards, l'acier AISI D7 est celui qui contient, en plus d'une teneur élevée en chrome (11.5 à 13.5 %_mCr), la teneur la plus élevée en vanadium (3.8 à 4.4 %_mV). La teneur en carbone typique pour cet acier est de 2.15 à 2.5 %_mC. Le tableau 3.6 présente la composition de l'acier à coupe rapide de référence, le M2, la composition de l'acier à outils D7, la composition cible des trois aciers alliés au tungstène et au chrome (TS1, TS2 et TS3) et la valeur cible de la composition de l'acier à outil expérimental TS4. Il est possible de voir que la teneur totale en éléments carburigènes du D7 (17.45 %_m) est similaire à celle du M2 (17 %_m). Cependant, étant donné que l'acier D7 contient principalement du chrome, son coût est moins élevé que celui de la M2 en ce qui concerne les éléments d'alliage.

Tableau 3.6 : Composition cible (%_m) de la poudre TS4, des poudres de la première série (TS1, TS2 et TS3), de la poudre de référence M2 et de l'acier à outils D7 sur lequel a été basé la conception de l'alliage TS4 et coût total lié aux éléments d'alliage.

Acier	C	Cr	Mo	W	V	Co	Éléments d'alliage carburigène total	Éléments d'alliage total	Coût des éléments d'alliage (\$US/kg)		
									2003	2008	2012
M2	0.85	4	5	6	2	-	17	17	3.04	7.66	5.57
D7	2.3	12.5	0.85	-	4.1	-	17.45	17.45	0.83	4.11	1.70
TS1	4.0	1.5	0.6	6.5	-	-	8.6	8.6	2.25	3.05	3.81
TS2	3.7	5	0.6	6	2.5	5	14.1	19.1	3.35	8.76	5.82
TS3	4.1	7	0.6	5	1.25	-	13.85	13.85	2.00	3.60	3.47
TS4	3.8	12.5	1.5	2.5	6	-	22.5	22.5	2.01	4.11	1.70

Le tableau 3.6 illustre bien les différences majeures de composition entre l'acier expérimental TS4 et l'acier standard D7. La première différence est une teneur en carbone plus élevée pour l'alliage TS4 (3.8 %_mC) que celle du D7 (environ 2.3 %_mC). La température de fusion du D7 se situe à environ 1350 °C (Weber, 2006). La température de fusion, selon l'hypothèse de départ, devrait diminuer avec une augmentation du carbone. Selon la littérature, une teneur de 3.8 %_mC devrait abaisser la température d'un acier D7 à environ 1230 °C comme illustré à la figure 3.5 présentant la modélisation thermodynamique d'un acier D7 (Weber, 2006). Il a également été vu qu'il semble exister une relation entre la teneur en oxygène et la teneur en carbone lors de l'atomisation. En effet, parmi les trois poudres atomisées lors de la première série d'atomisations (TS1 à TS3), la teneur en oxygène est la plus faible (0.16 %_mO) pour l'alliage dont la teneur en carbone est la plus élevée (3.85 %_mC).

La teneur en chrome proposée pour l'acier TS4 est de 12.5 %_mCr, ce qui est similaire à l'acier D7. À ces teneurs, la stœchiométrie typique des carbures de chrome est (Fe, Cr)₇C₃ et la fraction volumique de carbures de chrome peut être relativement élevée (figure 1.4) (Roberts, 1998). La teneur en vanadium est légèrement supérieure pour l'acier TS4, passant de 4 à 6 %_mV, comparativement à un acier D7. La résistance à l'usure d'aciers à outils s'accroît fortement en fonction de la fraction volumique des carbures de vanadium, notamment à cause de leur dureté élevée 3000 HV_{0.02} (Roberts, 1998). Une faible teneur en molybdène (1.5 %_mMo) et en tungstène (2.5 %_mW) est présente dans l'acier TS4. Le pouvoir carburigène du tungstène et du molybdène est plus élevé que le chrome. L'addition de ces deux éléments devrait permettre d'améliorer la résistance à l'usure par deux mécanismes, soit de former des carbures M₆C, qui sont les carbures fréquemment rencontrés dans les aciers à coupe rapide, mais ils peuvent également se substituer dans les carbures M₇C₃ (Weber, 2006). Les teneurs en Mo et en W sont relativement basses, car le prix de ces éléments d'alliage est relativement élevé. La teneur totale en éléments d'alliage carburigène pour l'acier TS4 est de 22.5 %_m, ce qui est plus élevé que celle des aciers de référence M2 et D7 (17 %_m et 17.45 %_m respectivement) et que celle des aciers TS1, TS2 et TS3 (8.6 %_m, 14.1 %_m et 13.85 %_m, respectivement). La section suivante présente les résultats de l'atomisation de l'acier TS4.

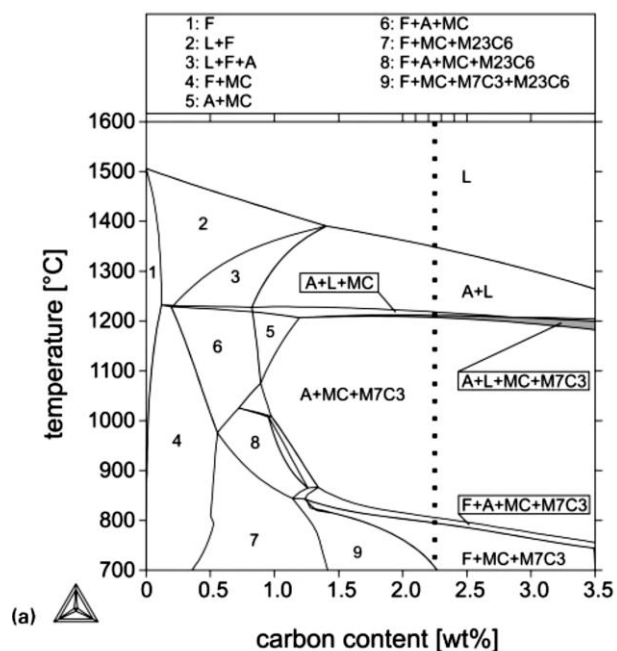


Figure 3.5 : Modélisation thermodynamique d'un acier à outil de type D7 (Weber, 2006).

3.4.2 Atomisation

Deux poudres de composition TS4 ont été atomisées en laboratoire pour effectuer la caractérisation microscopique des poudres et pour évaluer plusieurs de leurs propriétés. Au tableau 3.7 est présentée la composition des deux lots atomisés : TS4 α (1^{er} lot) et TS4 β (2^{ème} lot). Les paramètres des atomisations sont les suivants : la température du bain liquide est d'environ 1550 °C et aucune atmosphère protectrice n'a été utilisée. Le premier lot atomisé (TS4 α) diffère légèrement de la composition cible, notamment en ce qui concerne le Cr (11.8 %_mCr au lieu de 12.5 %_mCr), le tungstène (2.9 %_mW au lieu de 2.5 %_mW) et pour le vanadium (4.9 %_mV au lieu de 6 %_mV). La composition du deuxième lot atomisé (TS4 β) est très près de celle de la valeur cible. Malgré ces quelques différences de composition, globalement, la composition de ces deux lots se rapproche de la composition cible.

Une des observations intéressantes qui avait été effectuée lors du développement des aciers alliés au W et au Cr (tableau 3.4) était la relation entre la teneur en oxygène et la teneur en carbone de la poudre atomisée. Parmi les aciers alliés en W et en Cr de la première série, la poudre TS3

(3.83 %_mC) présentait une teneur relativement faible en oxygène (0.16 %_mO). Les poudres TS4 α et TS4 β , malgré leur teneur très élevée en chrome (environ 12 %_mCr), leurs teneurs en oxygène sont similaires (0.14 %_mO pour TS4 α et 0.17 %_mO pour TS4 β) à celle de la poudre TS3 qui avait une teneur en carbone similaire (3.83 %_mC), mais seulement 7.1 %_mCr.

Tableau 3.7 : Composition cible (%_m) de la poudre TS4 et composition des deux premières atomisations de la deuxième série d'atomisation (TS4 α et TS4 β).

Identification	C	Cr	Mo	W	V	Si	O	Éléments d'alliage carburigène total
TS4 - cible	3.8	12.5	1.5	2.5	6.0	-	-	22.5
TS4α	3.83	11.80	1.70	2.9	4.90	0.27	0.14	21.3
TS4β	3.80	12.51	1.63	2.5	6.15	0.20	0.17	22.8

En premier lieu, la caractérisation détaillée de la microstructure des poudres TS4 a été réalisée et est présentée à la prochaine section, alors que les propriétés ont été déterminées dans les sections subséquentes.

3.4.3 Microstructure des poudres atomisées

La microstructure des poudres TS4 a été caractérisée pour permettre d'identifier les différentes phases, leurs morphologies, déterminer leurs compositions et quantifier leurs fractions volumiques. La figure 3.6 présente des micrographies prises au MEB de coupes métallographiques des deux lots atomisés TS4 α et TS4 β .

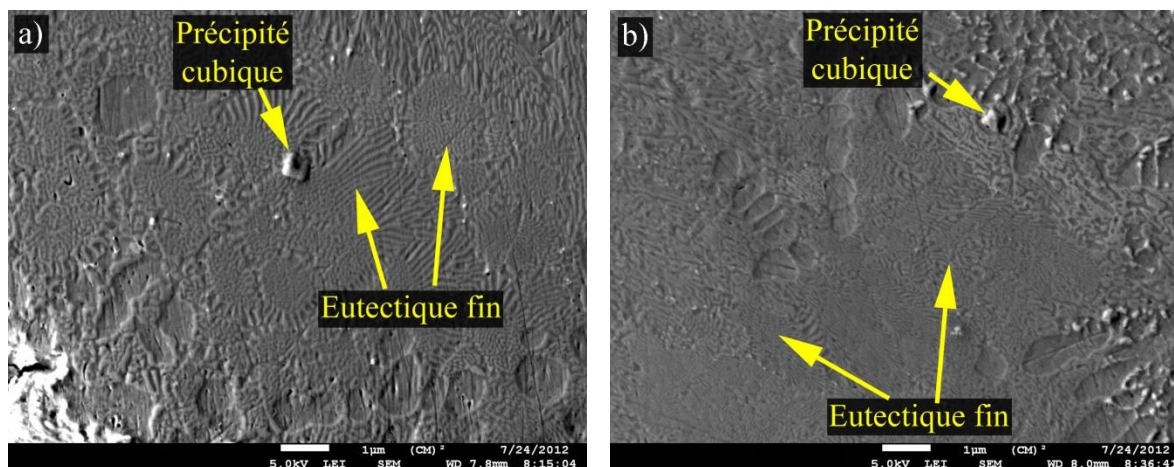


Figure 3.6 : Micrographies en électrons secondaires montrant la microstructure générale des poudres a) TS4 α et b) TS4 β .

La microstructure générale des deux lots est très similaire, malgré une légère variation de composition entre les deux poudres. Il y a des précipités cubiques et un constituant eutectique nanométrique sous forme de bâtonnet. Il y a également d'autres phases qui ne sont pas montrées à la figure 3.6, mais qui ont été caractérisées. Les résultats de la caractérisation des précipités cubiques, de l'eutectique et des autres phases observées dans la microstructure sont présentés en détail dans les prochaines sections.

3.4.3.1 Diffraction rayons X sur la poudre atomisée

À la figure 3.7 est présenté un cliché DRX réalisé sur la poudre TS4 β . La technique de DRX a permis d'identifier les principales phases présentes. Les deux phases, dont la fraction volumique est la plus élevée, sont l'austénite et les carbures à base de chrome M_7C_3 . La troisième phase, qui représente une fraction volumique plus faible, est le carbure de vanadium V_8C_7 . Les raies caractéristiques des carbures de type M_7C_3 et V_8C_7 du cliché DRX sont localisées à des angles de diffraction s'approchant des valeurs de la littérature. En ce qui concerne l'austénite, les raies caractéristiques DRX ne sont pas localisées exactement aux valeurs des angles de diffraction de la littérature pour l'austénite. La divergence du cliché expérimental de la poudre TS4 β s'accroît avec l'angle de diffraction, c'est-à-dire pour des plans dont l'espacement (d) est de plus en plus petit. Cela indique une différence entre les paramètres de maille de l'austénite à l'équilibre des

bases de données et celles de l'austénite de la poudre atomisée. Les paramètres de mailles ont été déterminés expérimentalement et comparés avec les valeurs de la littérature (tableau 3.8). Les paramètres de maille mesurés diffèrent de ceux de la littérature pour les trois phases principales. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le refroidissement est rapide lors de l'atomisation à l'eau, de l'ordre 10^5 °C/s (German, 1997). En effet, la vitesse de refroidissement élevée limite la diffusion du carbone et des éléments d'alliage lors de la solidification, ce qui peut modifier les paramètres de maille. Pour évaluer l'influence de la présence d'éléments d'alliage, le rayon atomique des éléments peut être utilisé pour estimer si la présence d'un élément tend à augmenter ou à diminuer les paramètres de maille dans une structure simple. Le rayon atomique calculé des trois principaux éléments présents dans la TS4 sont : 1.56 Å pour le Fe, 1.66 Å pour le Cr et 1.71 Å pour le V (Clementi, 1967).

En ce qui concerne l'austénite, elle contient principalement du fer (1.56 Å) et le paramètre de maille a_γ de l'austénite est de 3.600 Å (littérature). En posant comme hypothèse que du Cr (1.66 Å) ou du V (1.71 Å) soit en solution solide, le paramètre de maille a_γ de l'austénite augmenterait et c'est bien ce qui a été observé, car le paramètre de maille expérimental est de 3.63 Å. La présence de Cr, de V, de Mo et de W dans l'austénite a été confirmée par analyses rayons X EDS au MET (voir tableau 3.11). Dans le cas des carbures de vanadium V_8C_7 , qui contiennent principalement du V (1.71 Å) comme élément métallique, le paramètre de maille est de 8.334 Å (littérature). En posant comme hypothèse que du Fe (1.56 Å) ou du Cr (1.66 Å) soit en solution solide, le paramètre de maille devrait diminuer et c'est également ce qui a été observé, car le paramètre de maille expérimental est de 8.31 Å. La présence de Cr et de Fe dans les carbures riches en vanadium a été confirmée par analyses rayons X EDS au MET (voir tableau 3.11).

Pour la dernière phase, les carbures M_7C_3 , la structure cristallographique est plus complexe et il est difficile d'estimer à l'aide de simples calculs l'effet de la présence d'éléments sur les paramètres de maille. Néanmoins, les paramètres de mailles déterminés expérimentalement ($a = 14.0$ Å; $c = 4.47$ Å) diffèrent de ceux de la littérature ($a = 13.98$ Å; $c = 4.52$ Å).

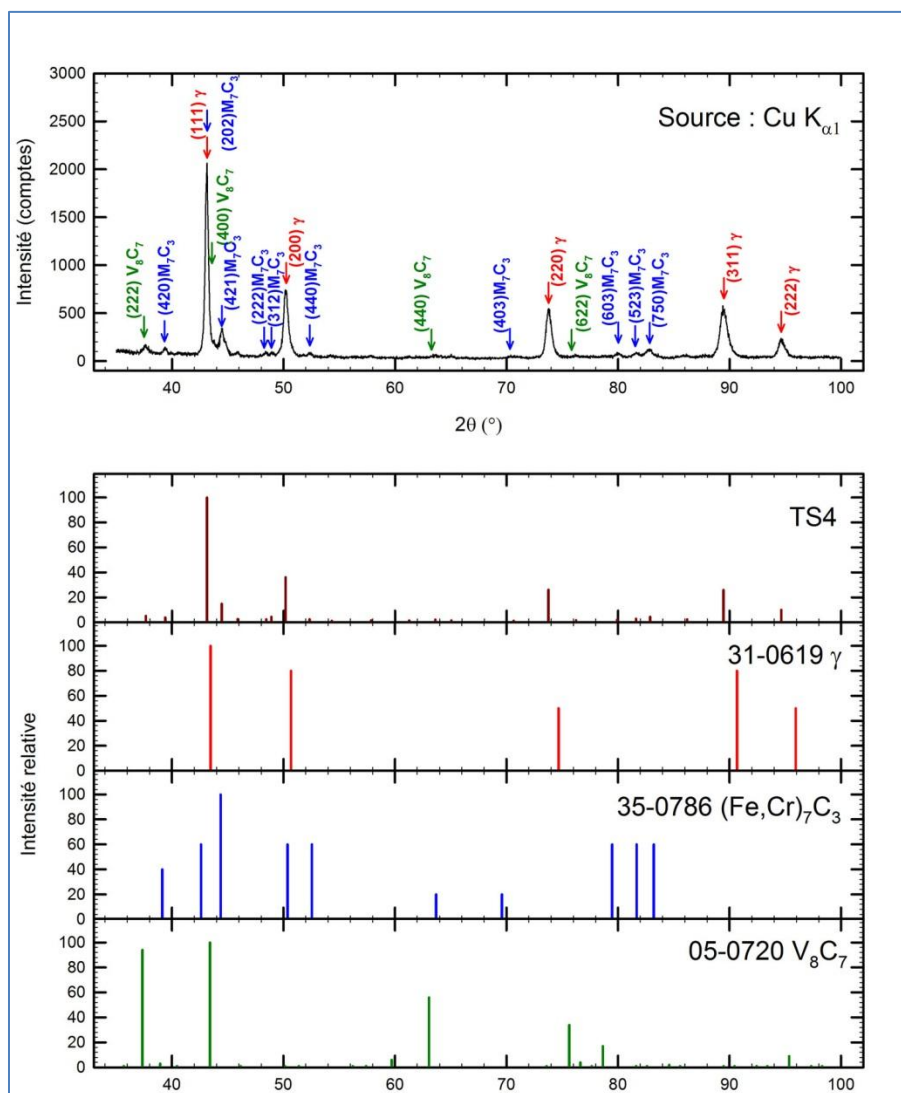


Figure 3.7 : Cliché DRX de la poudre TS4 β telle qu'atomisée montrant la présence de trois phases principales; l'austénite (31-0619); les carbures M_7C_3 (35-0786); les carbures de vanadium V_8C_7 (05-0720). La notation utilisée pour la structure hexagonale du M_7C_3 est $hk \cdot l$ (ICDD, 1995).

Tableau 3.8 : Paramètres de mailles déterminés par DRX pour les trois principales phases présentes dans la poudre TS4 β telle qu'atomisée.

	Austénite (γ)	M₇C₃	V₈C₇
Structure	Cubique à faces centrées (cfc)	Hexagonal compact (hcp)	Cubique simple (cs)
Paramètres de maille expérimental	a = 3.63 Å	a = 14.0 Å c = 4.47 Å	a = 8.31 Å
Paramètres de maille (littérature)*	a = 3.600 Å	a = 13.98 Å c = 4.52 Å	a = 8.334 Å
Référence*	31-0619	35-0786	05-0720
* (ICDD, 1995)			

Bien que la technique de DRX permette d'identifier les phases présentes dans des poudres, il est important de noter que, en fonction de la source de rayon X et du matériau analysé, les rayons X diffractés ne proviennent que d'une épaisseur limitée en surface. Il est possible de déterminer la fraction de l'intensité totale diffractée en fonction de la profondeur (équation 1; Cullity, 1978). La figure 3.8 illustre la provenance du signal diffractée (profondeur de pénétration) en fonction de l'angle θ , pour différentes fraction de l'intensité totale diffractée (50%, 80% et 95%). Les courbes de la figure 3.8 ont été calculées pour une source rayons X Cu $K_{\alpha 1}$, dans du fer. La gamme d'angle mesurée à la figure 3.7 est de $2\theta = 35^\circ$ à 100° . Ainsi, 95% du signal diffractée provient entre 1.8 μm et 4.8 μm à partir de la surface.

$$G_x = \left[1 - e^{\left(\frac{-2\mu x}{\sin \theta} \right)} \right]$$

G_x : fraction de l'intensité totale diffractée

μ : *coefficient d'absorption linéaire*

x = *distance de pénétration*

θ = *angle de diffraction*

Équation 1

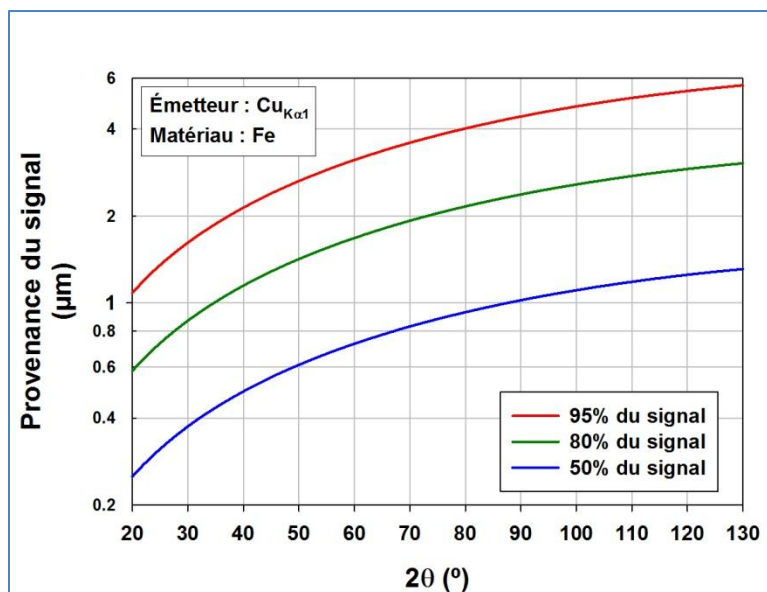


Figure 3.8 : Provenance du signal diffracté dans le fer pour une source de radiation Cu_{Kα1}.

La technique DRX permet d'analyser les principales phases d'un matériau (typiquement > 5 %_v) et donne une mesure globale du matériau analysé. Comme la poudre TS4 est un nouvel alliage conçu dans le cadre de ce projet de doctorat, il est important de caractériser en détail toutes les phases présentes dans la poudre. Pour ce faire, chaque phase a été étudiée à l'aide de techniques de caractérisations à haute résolution (MEB-FEG, MET, EDS, PEELS et DÉ). La première phase analysée en détail est l'austénite.

3.4.3.2 Austénite

L'austénite constitue environ 45 à 50 %_v (déterminé sur des coupes métallographiques polies au MEB) de la microstructure des poudres atomisées. Elle est présente sous deux formes, soit sous forme de constituant eutectique nanométrique ($\varnothing_{\text{bâtonnet}} \approx 50$ à 100 nm) au cœur des particules ou soit sous forme de dendrites relativement grossières ($\varnothing_{\text{branches dendritiques}} \approx 1$ μm) en périphérie et à partir d'inclusions ou de précipités. La figure 3.9 présente quatre micrographies prises au MEB des différentes morphologies que peut prendre l'austénite dans la poudre TS4 telle qu'atomisée. À la figure 3.9(a), l'austénite est présente sous forme d'eutectique; en (b), l'austénite est présente sous forme de dendrites primaires de surface de particules de poudre; en (c), l'austénite est

présente sous forme de dendrites s'étant formées à la surface d'un carbure de vanadium; en (d), l'austénite est présente sous forme de dendrites s'étant formées à la surface d'une inclusion.

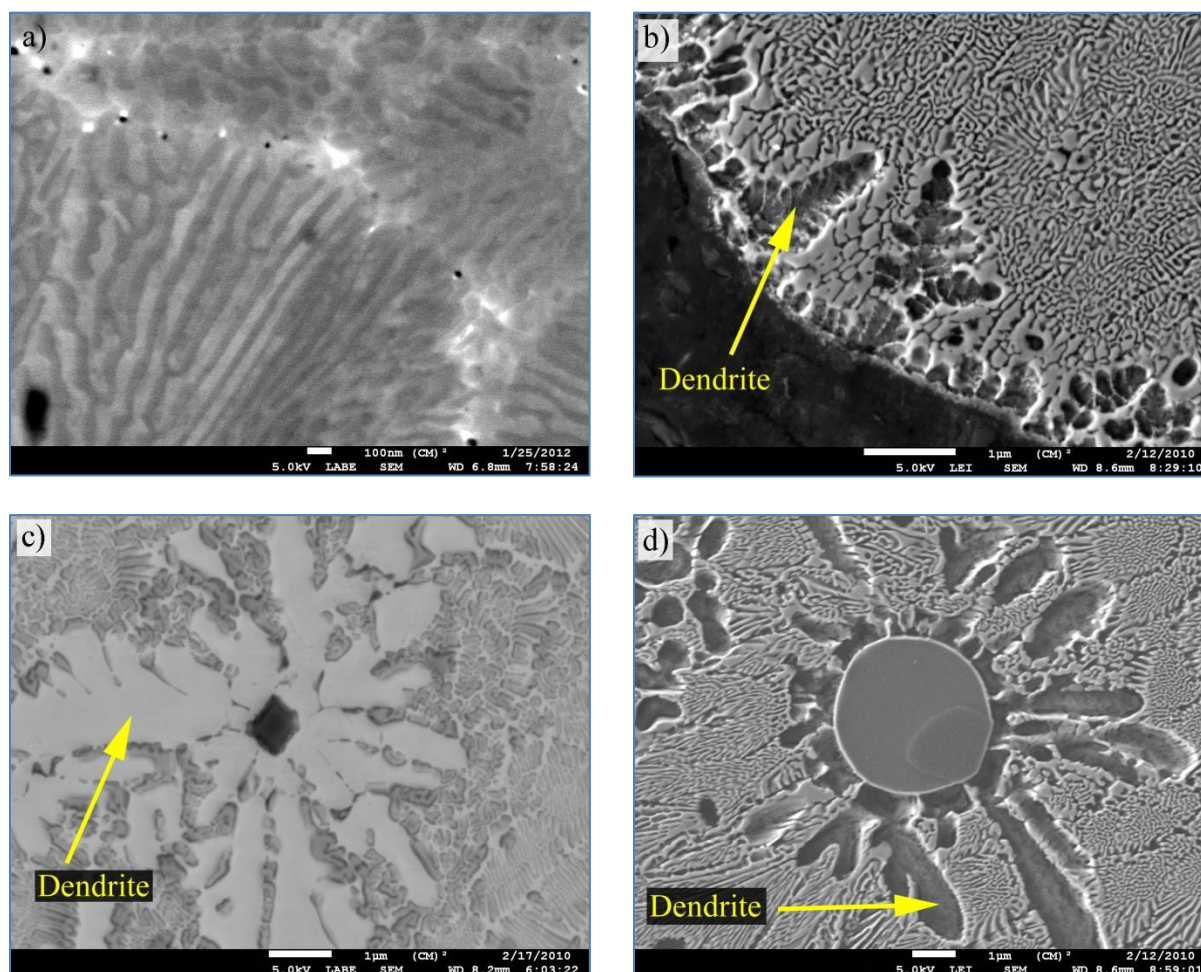


Figure 3.9 : Morphologies que peut prendre l'austénite dans la poudre TS4 telle qu'atomisée
a) Constituant eutectique, b) Dendrites de surface d'une particule, c) Dendrite à partir d'un carbure de vanadium et d) Dendrites à partir d'une inclusion.

Les observations au MET ont permis de déterminer les paramètres de maille, ainsi que la composition chimique de l'austénite composant l'eutectique nanométrique et des dendrites d'austénite primaires. Le détail de l'indexation des clichés de diffractions obtenus pour déterminer la structure de l'austénite est en annexe. La figure 3.10 présente une micrographie en fond clair prise au MET de l'eutectique et des spectres rayons X EDS effectués sur une lame

mince. L'austénite est principalement composée de fer. Elle contient principalement comme éléments d'alliage du chrome et du tungstène, mais également en plus faible quantité du vanadium, du molybdène et du carbone. Le gallium présent sur les spectres provient de la préparation d'échantillon (lame préparée au FIB) et le cuivre provient du support de la lame qui est en cuivre.

La présence de l'austénite dans l'eutectique et dans les dendrites à la surface de particules a été confirmée par diffraction électronique. Les paramètres de maille déterminés par diffraction électronique pour l'austénite de l'eutectique nanométrique et ceux de la littérature sont présentés au tableau 3.9, ainsi que les rapports d'intensité des analyses rayons X EDS.

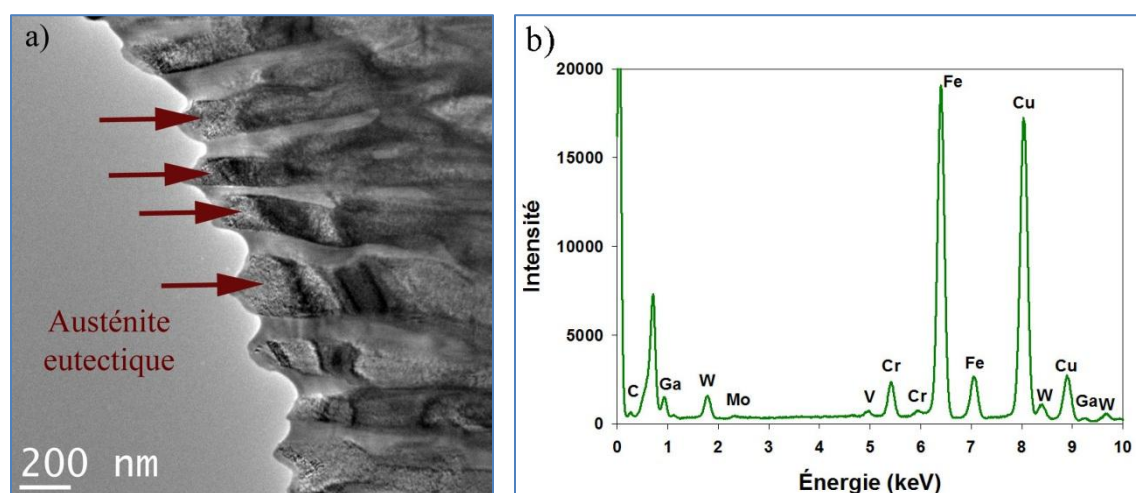


Figure 3.10 : a) Micrographie en fond clair au MET de l'eutectique et b) Spectre rayons X de l'austénite eutectique.

Les paramètres de maille sont similaires pour l'austénite eutectique ($a = 3.57 \text{ \AA} \pm 0.02$) et l'austénite dendritique ($a = 3.61 \text{ \AA} \pm 0.02$). Les paramètres de maille de l'austénite dendritique sont semblables à celle du paramètre déterminé par DRX ($a = 3.63 \text{ \AA}$) et celui de la littérature ($a = 3.60 \text{ \AA}$). Cependant, les paramètres de l'austénite eutectique sont légèrement plus faibles que celui déterminé par DRX et celui de la littérature. La composition chimique est également similaire en ce qui a trait au V et au Mo entre l'austénite eutectique et l'austénite dendritique. La

teneur en chrome est légèrement plus élevée dans l'austénite dendritique (9.0 %Cr) que dans l'austénite eutectique (7.2 %Cr). À l'inverse du chrome, la teneur en tungstène est plus élevée dans l'austénite eutectique (8.7 %W) que dans l'austénite dendritique (1.3 %W). Comme il sera vu dans une section subséquente (section 3.4.3.5), une bonne partie du tungstène est rejeté au front de solidification eutectique pour former une phase riche en tungstène et en molybdène. Cette différence de teneur en tungstène pourrait s'expliquer par un enrichissement graduel en tungstène au front de solidification. Ainsi, la concentration en tungstène est faible lors de la solidification des dendrites primaire d'austénite, mais avec l'avancée du front de solidification eutectique, la concentration en tungstène augmente dans le liquide. Le liquide étant plus riche en tungstène, la teneur augmente dans l'austénite pour former éventuellement une phase riche en tungstène lors de la solidification du dernier liquide.

Dans le cas du chrome c'est le phénomène inverse qui est observé. Le chrome reste en solution solide dans l'austénite dendritique, mais lors de la solidification de l'eutectique nanométrique (austénite / carbure de chrome), la majorité du chrome dans le liquide précipite sous forme de carbures de chrome, ce qui appauvrit l'austénite en chrome. La prochaine section porte donc sur la caractérisation des carbures de chrome.

Tableau 3.9 : Principales caractéristiques de l'austénite dans la poudre TS4 atomisée.

Phase		γ	γ
Constituant		Eutectique	Dendrites primaires
Fraction volumique		$\approx 45\%v$	$\approx 5\%v$
Morphologie		Bâtonnet	Dendrites
Dimensions		$\varnothing_{\text{bâtonnets}} : \approx 50 \text{ à } 100 \text{ nm}$	$\varnothing_{\text{branches dendritiques}} : \approx 1 \mu\text{m}$
Distribution		Dans le volume des particules	En périphérie des particules et à la surface des précipités et des inclusions
Structure		cfc	
Paramètres de maille (Å)	DÉ	$a = 3.57 \pm 0.02$	$a = 3.61 \pm 0.02$
	DRX	$a = 3.63 \text{ Å}$	
	Littérature	$a = 3.60 \text{ Å}$	
Composition	Rapports d'intensité*	0.2 %C _{Kα} 1.3 %V _{Kα} 7.2 %Cr _{Kα} 82.1 %Fe _{Kα} 0.5 %Mo _{Lα} 8.7 %W _{Mα}	0.5 %C _{Kα} 1.8 %V _{Kα} 9.0 %Cr _{Kα} 87.2 %Fe _{Kα} 0.2 %Mo _{Lα} 1.3 %W _{Mα}
	Principaux éléments	Fe, Cr, W	Fe, Cr
* Rapports d'intensité rayons X EDS au MET.			

3.4.3.3 Carbures de chrome (M_7C_3)

Les carbures de chrome constituent environ 45 à 50 %_v de la microstructure des poudres atomisées (déterminé sur des coupes métallographiques polies au MEB). Les carbures de chrome se retrouvent sous deux formes dans les poudres atomisées : dans le constituant eutectique ($d_{\text{inter-bâtonnet}} \approx 50$ à 100 nm) et sous forme de prismes hexagonaux (carbures prismatiques) relativement grossiers ($\varnothing_{\text{prismes}} \approx 1$ μm). Il a été mentionné précédemment que l'eutectique constitue la majeure partie du volume au centre des particules. Les carbures prismatiques sont peu nombreux (≈ 1 %_v) et se retrouvent généralement sous forme de colonies près de la surface des particules de poudres. La figure 3.11 présente les deux morphologies des carbures de chrome dans les poudres TS4 telles qu'atomisées; à la figure 3.11(a), le constituant eutectique et aux figures 3.11(b), 3.11(c) et 3.11(d), les colonies de carbures prismatiques.

Les observations et les analyses réalisées au MET des carbures de chrome de l'eutectique nanométrique et des carbures prismatiques ont permis de confirmer la structure de ces carbures comme étant de type M_7C_3 . La figure 3.12 présente des micrographies en fond clair prises de l'eutectique nanométrique et de carbures prismatiques, ainsi que des microanalyses rayons X EDS réalisées au MET. Le tableau 3.10 présente les paramètres de maille des carbures M_7C_3 et les rapports d'intensité des analyses rayons X EDS réalisées au MET. Les caractéristiques de l'austénite déterminées à la section précédente ont également été incluses. Le détail de l'indexation des clichés de diffraction électronique est présenté en annexe.

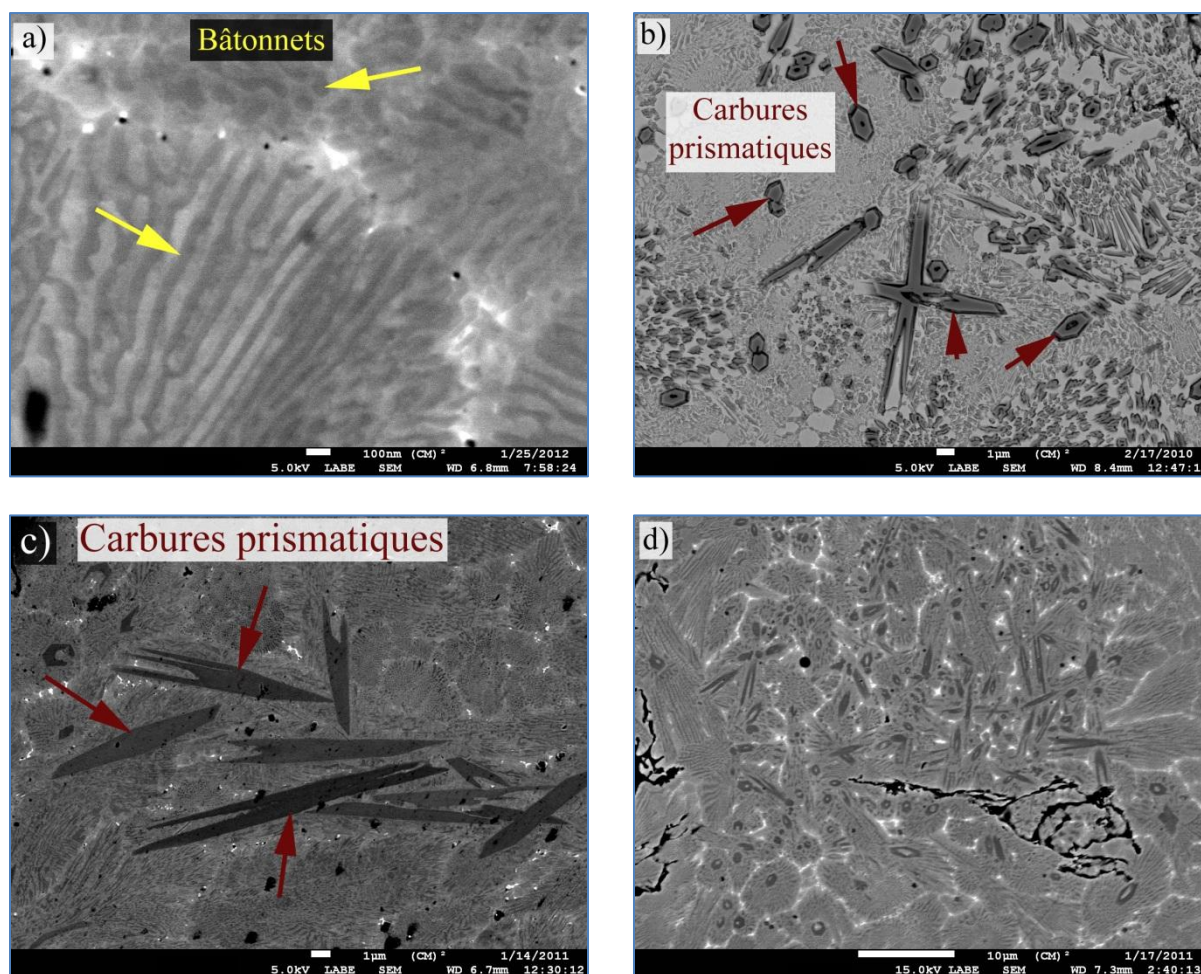


Figure 3.11 : Morphologie des carbures de type M_7C_3 dans la poudre TS4 telle qu'atomisée
 a) Constituant eutectique et b, c, d), Colonies de carbures prismatiques.

En ce qui concerne les paramètres de maille des carbures M_7C_3 , les paramètres déterminés diffèrent pour les carbures eutectiques ($a = 13.85 \text{ \AA} \pm 0.08$; $c = 4.63 \text{ \AA} \pm 0.31$) et pour les carbures prismatiques ($a = 14.08 \text{ \AA} \pm 0.08$; $c = 4.47 \text{ \AA} \pm 0.03$). Le paramètre a est plus faible pour l'eutectique, alors que son paramètre c est plus grand. Cette différence peut être reliée à la plus grande teneur en tungstène (rayon atomique élevé : $1.93 \text{ \AA}$) des carbures eutectiques (9.1 %W) comparativement aux carbures prismatiques (2.0 %W). En effet, le volume calculé de la maille des carbures M_7C_3 eutectiques est plus grand ($2307 \text{ \AA}^3$) que celui des carbures prismatiques ($2302 \text{ \AA}^3$). Les valeurs mesurées des paramètres de maille des carbures prismatiques sont en

accord avec les paramètres mesurés au diffractomètre ($a = 14.00 \text{ \AA}$; $c = 4.47 \text{ \AA}$) et sont près des valeurs de la littérature ($(\text{Cr}_{3.5}, \text{Fe}_{3.5})\text{C}_3$: $a = 13.98 \text{ \AA}$; $c = 4.523 \text{ \AA}$).

Tableau 3.10 : Principales caractéristiques des carbures M_7C_3 dans la poudre TS4 atomisée, incluant les caractéristiques de l'austénite.

Phase		γ	γ	M_7C_3	M_7C_3
Constituant		Eutectique	Dendrites primaires	Eutectique	Prismes hexagonaux
Fraction volumique		$\approx 45 \text{ \%v}$	$\approx 5 \text{ \%v}$	$\approx 45 \text{ \%v}$	$\approx 1 \text{ \%v}$
Morphologie		Bâtonnet	Dendrites		
Dimensions		$\varnothing_{\text{bâtonnets}} : \approx 50 \text{ à } 100 \text{ nm}$	$\varnothing_{\text{branches dendritiques}} : \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$	$\varnothing_{\text{inter-bâtonnets}} : \approx 50 \text{ à } 100 \text{ nm}$	$\varnothing_{\text{prismes}} : \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$
Distribution		Dans le volume des particules	En périphérie des particules et à la surface des précipités et des inclusions	Dans le volume des particules	En périphérie des particules
Structure		cfc		hcp	
Paramètres de maille (Å)	DÉ	$a = 3.57 \pm 0.02$	$a = 3.61 \pm 0.02$	$a = 13.85 \pm 0.08$ $c = 4.63 \pm 0.31$	$a = 14.08 \pm 0.08$ $c = 4.47 \pm 0.03$
	DRX	$a = 3.63 \text{ \AA}$		$a = 14.0 \text{ \AA}$ $c = 4.47 \text{ \AA}$	
	Littérature	$a = 3.60 \text{ \AA}$		$a = 13.98 \text{ \AA}$ $c = 4.523 \text{ \AA}$	
Composition	Rapports d'intensité*	0.2 % $\text{C}_{\text{K}\alpha}$ 1.3 % $\text{V}_{\text{K}\alpha}$ 7.2 % $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$ 82.1 % $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ 0.5 % $\text{Mo}_{\text{L}\alpha}$ 8.7 % $\text{W}_{\text{M}\alpha}$	0.5 % $\text{C}_{\text{K}\alpha}$ 1.8 % $\text{V}_{\text{K}\alpha}$ 9.0 % $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$ 87.2 % $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ 0.2 % $\text{Mo}_{\text{L}\alpha}$ 1.3 % $\text{W}_{\text{M}\alpha}$	2.7 % $\text{C}_{\text{K}\alpha}$ 8.9 % $\text{V}_{\text{K}\alpha}$ 25.6 % $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$ 52.1 % $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ 1.6 % $\text{Mo}_{\text{L}\alpha}$ 9.1 % $\text{W}_{\text{M}\alpha}$	5.1 % $\text{C}_{\text{K}\alpha}$ 11.0 % $\text{V}_{\text{K}\alpha}$ 32.1 % $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$ 48.5 % $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ 1.3 % $\text{Mo}_{\text{L}\alpha}$ 2.0 % $\text{W}_{\text{M}\alpha}$
	Principaux éléments	Fe, Cr et W	Fe et Cr	Fe, Cr, W et V	Fe, Cr et V

* Rapports d'intensité rayons X EDS au MET.

Les rapports d'intensité mettent en évidence la teneur plus importante en éléments d'alliage dans les carbures M_7C_3 que dans l'austénite. Outre leur teneur plus élevée en chrome (26 – 32 %Cr pour le M_7C_3 et 7 – 9 %Cr pour l'austénite), les carbures M_7C_3 contiennent plus de vanadium (9 – 11 %V pour le M_7C_3 et 1 – 2 %V pour l'austénite). La teneur en carbone est également plus élevée dans les carbures M_7C_3 (3 – 5 %C) que dans l'austénite (0.2 – 0.5 %C). En ce qui concerne la différence de composition entre les M_7C_3 eutectique et les M_7C_3 prismatiques, ces derniers contiennent plus de chrome et plus de V. Les teneurs sont de 32 %Cr et de 11 %V dans les carbures prismatiques alors qu'elles ne sont que de 26 %Cr et de 9 %V dans les M_7C_3 eutectique. Le même phénomène est observé en ce qui concerne la teneur en tungstène qui est plus faible dans les M_7C_3 prismatiques (2 %W), qui sont principalement localisés à la surface des particules, que dans les M_7C_3 eutectique (9 %W). Cette différence pourrait être attribuable, tout comme dans le cas de l'austénite, à un rejet du tungstène au front de solidification, ce qui enrichit le liquide en tungstène et se retrouve en plus grande quantité dans les M_7C_3 eutectiques localisés au centre de la particule.

Il est à noter que la présence de gallium et de cuivre observée dans les spectres aux figures 3.12(b) et 3.12(d) proviennent de la préparation de la lame mince au FIB (faisceau ionique de Ga) et du support de la lame (grille de Cu).

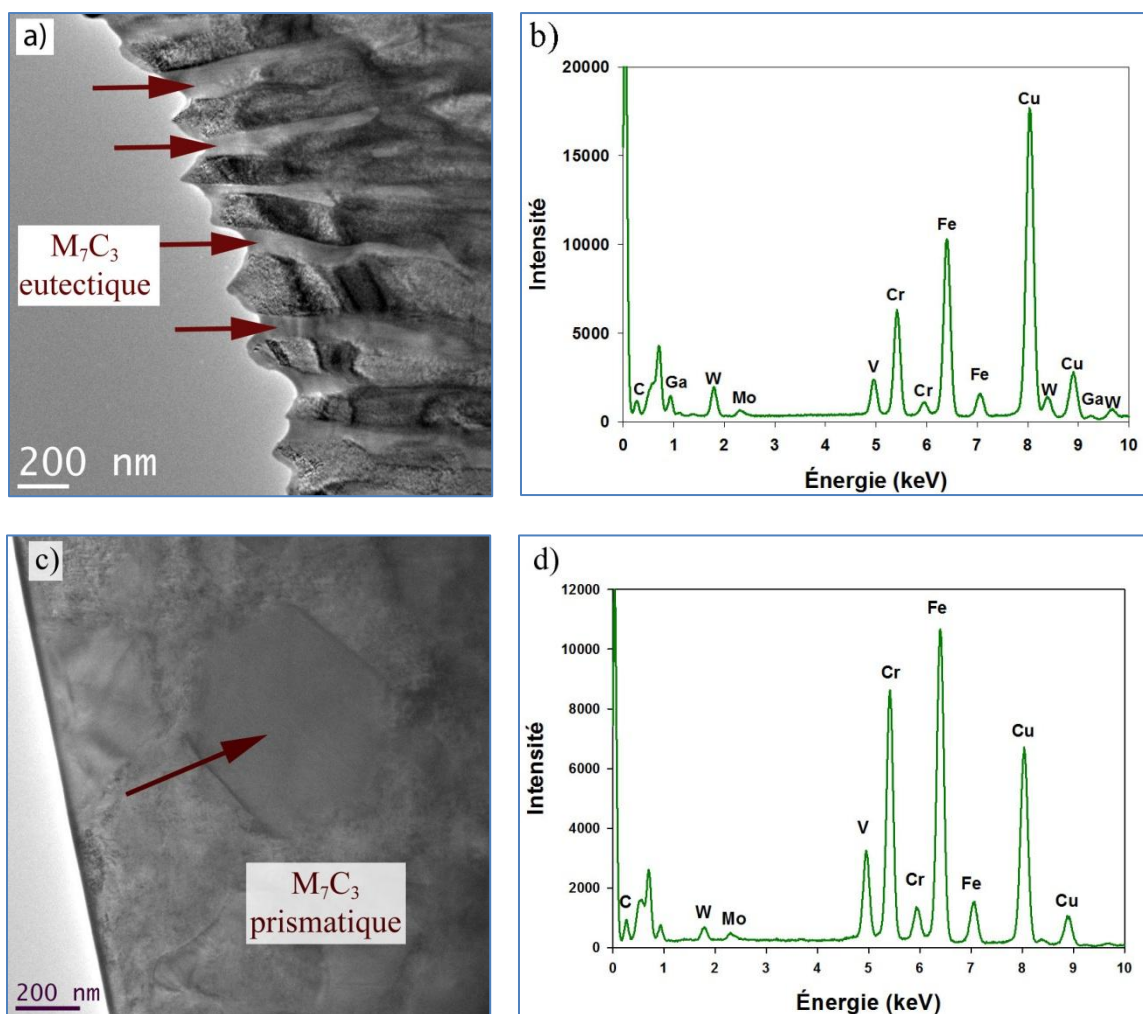


Figure 3.12 : Micrographies en fond clair de la phase M_7C_3 et spectres rayons-X EDS
a) Eutectique nanométrique, b) Spectre rayons X EDS des carbures M_7C_3 de l'eutectique nanométrique, c) Carbures prismatiques et d) Spectres rayons X EDS des carbures prismatiques.

3.4.3.4 Carbures de vanadium (M_8C_7)

Les carbures de vanadium constituent environ 2 à 3 %_v de la microstructure de la poudre TS4 telle qu'atomisée (déterminé sur des coupes métallographiques polies au MEB). Les carbures de vanadium sont présents sous deux formes, des précipités plutôt cubiques et des plaquettes interdendritiques d'épaisseur variable. La taille des précipités cubiques est généralement inférieure à 400 nm et typiquement environ de 200 nm. Ces précipités se retrouvent répartis au cœur des particules. La taille des carbures de vanadium sous forme de plaquettes peut atteindre

jusqu'à environ 1 à 2 μm de longueur et de 50 à 400 nm d'épaisseur. Ces plaquettes de carbures de vanadium se retrouvent en périphérie ou entre des dendrites d'austénite grossières. Les carbures de vanadium sous forme de plaquettes sont principalement localisés près de la surface des particules de poudres, étant donné que la majorité des dendrites grossières d'austénite sont situées en périphérie des particules de poudres. Sur une section transversale d'une particule de poudre typique, environ la moitié des carbures de vanadium se retrouve sous forme de cubes et l'autre moitié sous forme de plaquettes. La figure 3.13 présente les deux morphologies que peuvent prendre les carbures de vanadium. À la figure 3.14 sont présentés des spectres rayons X EDS d'un carbure de vanadium cubique et d'un autre carbure sous forme de plaquette, alors que les caractéristiques de ces deux types de carbures (structure et composition) sont présentées au tableau 3.11. Le détail de l'indexation des carbures de type M_8C_7 est présenté en annexe.

En ce qui concerne les paramètres de maille des carbures de vanadium M_8C_7 , les paramètres déterminés sont similaires pour les deux morphologies, $a = 8.25 \text{ \AA} \pm 0.05$ pour les M_8C_7 cubiques et $a = 8.24 \text{ \AA} \pm 0.04$ pour les M_8C_7 sous forme de plaquettes. Ces valeurs sont plus petites que celles des paramètres mesurés par DRX ($a = 8.31 \text{ \AA}$) et ceux de la littérature (V_8C_7 : $a = 8.334 \text{ \AA}$). Les carbures M_8C_7 contiennent plus de vanadium (48 – 58 %V), plus de molybdène (5 %Mo) et de tungstène (8 – 9 %W) que les carbures de type M_7C_3 (9 – 11 %V, 1 – 2 %Mo et 2 – 9 %W). Les M_8C_7 contiennent également plus de carbone (5 – 9 %C) que les M_7C_3 (3 – 5 %C), ce qui est en accord avec leur stœchiométrie (ratio carbone/métal plus élevé pour le M_8C_7 que pour le M_7C_3).

La composition diffère entre les M_8C_7 cubiques et les M_8C_7 sous forme de plaquettes. La principale différence de composition entre les deux morphologies du M_8C_7 est la teneur en vanadium et en chrome. La teneur en vanadium est plus élevée pour les M_8C_7 sous forme de plaquettes (58 %V) que sous forme de cubes (48 %V). À l'inverse, la teneur en chrome est plus élevée pour les M_8C_7 cubiques (23 %Cr) que sous forme de plaquettes (16 %Cr). La teneur plus élevée en vanadium dans les carbures sous forme de plaquettes pourrait être occasionnée par le rejet du vanadium au front de solidification des dendrites d'austénite. Ainsi, comme les carbures M_8C_7 sont localisés en périphérie des dendrites d'austénite, les M_8C_7 sous forme de plaquettes

contiendraient une teneur plus importante en vanadium. Cette augmentation de la teneur en vanadium a pour effet de se substituer au chrome, diminuant ainsi la teneur en chrome.

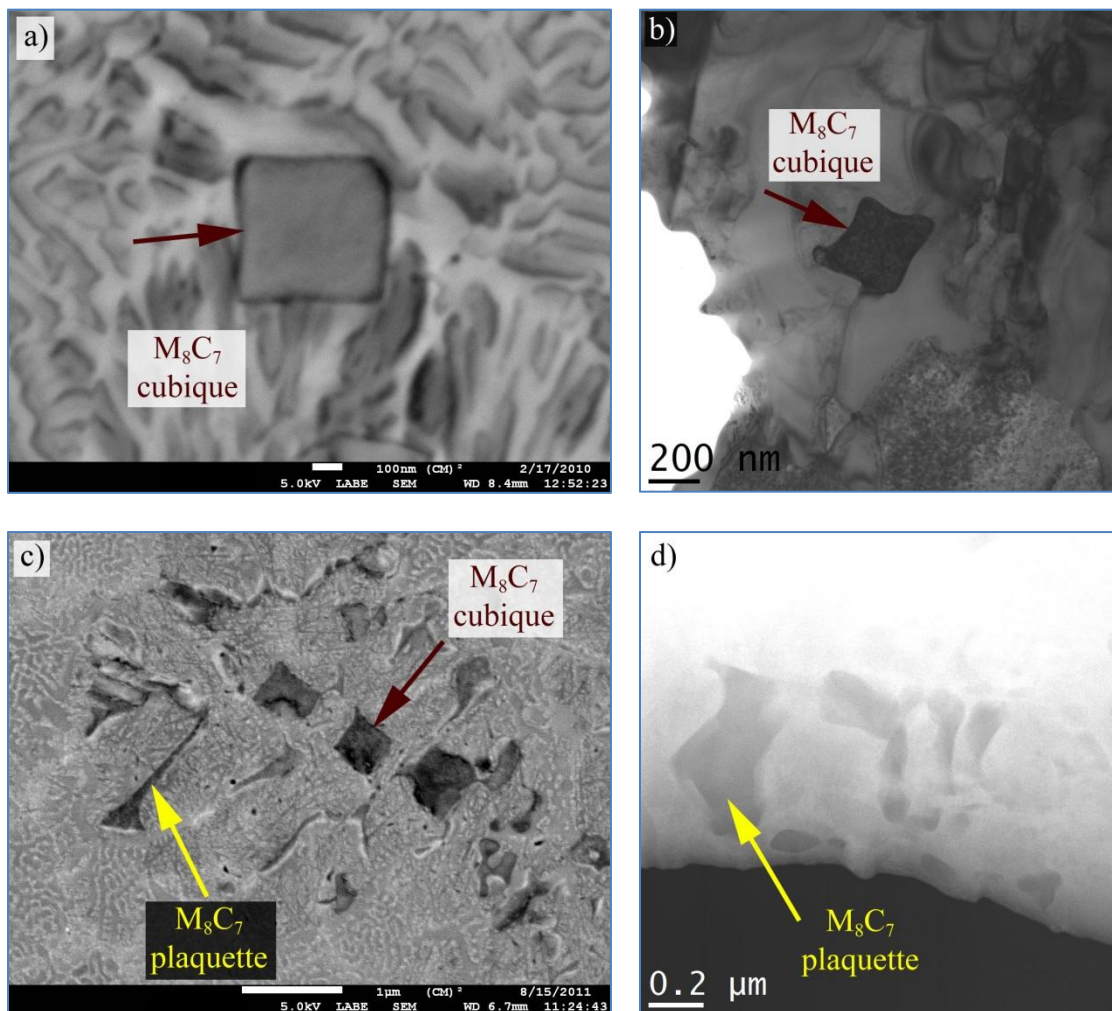


Figure 3.13 : Morphologies des carbures de vanadium a) Carbure de vanadium cubique en électrons rétrodiffusés au MEB, b) Carbure de vanadium cubique en fond clair au MET c) Groupe de carbures de vanadium cubique et sous forme de plaquettes en électrons rétrodiffusés au MEB et d) Carbures de vanadium sous formes de plaquettes en contraste Z (L = 2 cm) au MET.

Les trois principales phases présentes dans la poudre TS4 telle qu'atomisée ont été caractérisées (austénite, carbures M_7C_3 et carbures M_8C_7). Des observations et des analyses supplémentaires

ont révélées que d'autres phases sont également présentes. La caractérisation détaillée de ces phases est présentée à la section suivante.

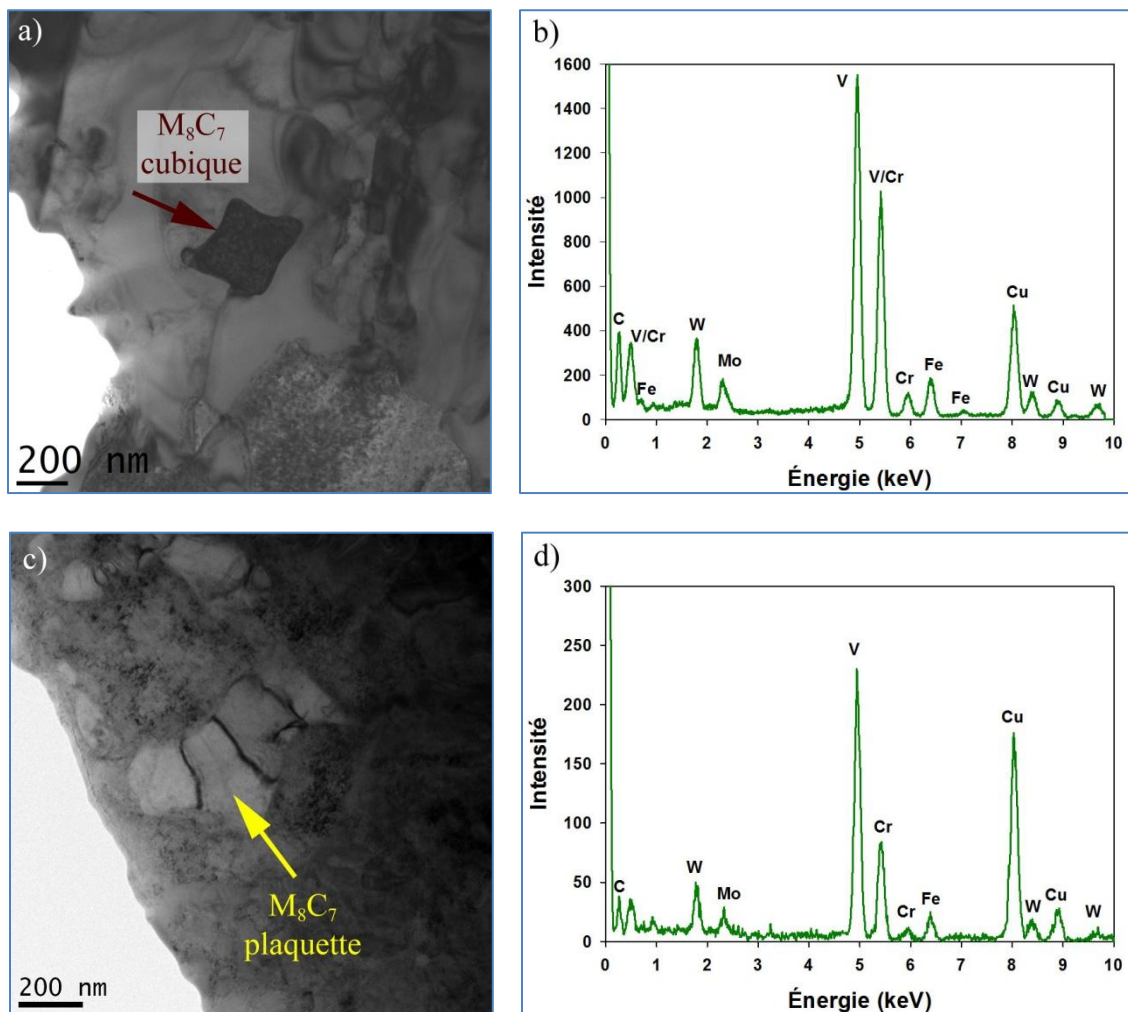


Figure 3.14 : Micrographies en fond clair au MET et microanalyses EDS sur des carbures de vanadium a, b) M_8C_7 cubiques et c, d) M_8C_7 sous forme de plaquettes.

Tableau 3.11 : Principales caractéristiques des carbures M_8C_7 dans la poudre TS4 atomisée, incluant les caractéristiques de l'austénite et des carbures M_7C_3 .

Phase		γ		M_7C_3		M_8C_7	
Constituant		Eutectique	Dendrites primaires	Eutectique	Prismatique	Cubique	Plaquettes
Fraction volumique		$\approx 45\ \%v$	$\approx 5\ \%v$	$\approx 45\ \%v$	$\approx 1\ \%v$	$< 2\ \%v$	$< 2\ \%v$
Morphologie		Bâtonnet	Dendrite	Bâtonnet	Prisme hexagonal	Cubique	Lamellaire
Dimensions		$\varnothing_{\text{bâtonnets}} : \approx 50 \text{ à } 100 \text{ nm}$	$\varnothing_{\text{Dendritiques}} : \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$	$\varnothing_{\text{inter-bâtonnets}} : \approx 50 \text{ à } 100 \text{ nm}$	$\varnothing_{\text{prismes}} : \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$	$< 400 \text{ nm}$	$L^* < 2 \text{ }\mu\text{m}$ $E^{**} \approx 50 \text{ à } 400 \text{ nm}$
Distribution		Dans le volume des particules	En périphérie des particules et à la surface des précipités et des inclusions	Dans le volume des particules	En périphérie des particules	Dans le volume des particules	Entre les dendrites γ
Structure		cfc		hcp		cs	
Paramètres de maille (Å)	DÉ	$a = 3.57 \pm 0.02$	$a = 3.61 \pm 0.02$	$a = 13.85 \pm 0.08$ $c = 4.63 \pm 0.31$	$a = 14.08 \pm 0.08$ $c = 4.47 \pm 0.03$	$a = 8.25 \pm 0.05$	$a = 8.24 \pm 0.04$
	DRX	$a = 3.63 \text{ Å}$		$a = 14.0 \text{ Å}$ $c = 4.47 \text{ Å}$		$a = 8.31 \text{ Å}$	
	Littérature	$a = 3.60 \text{ Å}$		$a = 13.98 \text{ Å}$ $c = 4.523 \text{ Å}$		$a = 8.334$	
Composition	Rapports d'intensité***	0.2 %C _{Kα} 1.3 %V _{Kα} 7.2 %Cr _{Kα} 82.1 %Fe _{Kα} 0.5 %Mo _{Lα} 8.7 %W _{Mα}	0.5 %C _{Kα} 1.8 %V _{Kα} 9.0 %Cr _{Kα} 87.2 %Fe _{Kα} 0.2 %Mo _{Lα} 1.3 %W _{Mα}	2.7 %C _{Kα} 8.9 %V _{Kα} 25.6 %Cr _{Kα} 52.1 %Fe _{Kα} 1.6 %Mo _{Lα} 9.1 %W _{Mα}	5.1 %C _{Kα} 11.0 %V _{Kα} 32.1 %Cr _{Kα} 48.5 %Fe _{Kα} 1.3 %Mo _{Lα} 2.0 %W _{Mα}	8.8 %C _{Kα} 47.5 %V _{Kα} 23.4 %Cr _{Kα} 7.0 %Fe _{Kα} 4.8 %Mo _{Lα} 8.5 %W _{Mα}	5.0 %C _{Kα} 58.0 %V _{Kα} 16.5 %Cr _{Kα} 6.3 %Fe _{Kα} 5.2 %Mo _{Lα} 8.9 %W _{Mα}
	Principaux éléments	Fe, Cr et W	Fe et Cr	Fe, Cr, W et V	Fe, Cr et V	V, Cr, W, Fe et Mo	V, Cr, W, Fe et Mo

* Longueur; ** Épaisseur, *** Rapports d'intensité rayons X EDS au MET.

3.4.3.5 Autres phases

Comme vu précédemment, les phases principales composant la poudre TS4 telle qu'atomisée sont l'austénite, les carbures de chrome M_7C_3 et les carbures de vanadium (M_8C_7). Il y a d'autres phases qui sont présentes dans la poudre TS4, mais leur fraction volumique est relativement faible.

La première de ces phases dont la fraction volumique est faible (estimée à moins de 1 %_v) a été appelée phase blanche. En effet, la structure de cette phase n'a pu être identifiée. Cette phase riche en tungstène et en molybdène apparaît plus brillante que toutes les autres phases présentes

lorsqu'elle est observée au MEB en électrons rétrodiffusés et au MET en contraste Z ($L = 2 \text{ cm}$), d'où l'appellation de phase blanche. La phase blanche se retrouve principalement entre les dendrites eutectiques $\gamma/\text{M}_7\text{C}_3$ (figure 3.15(a)).

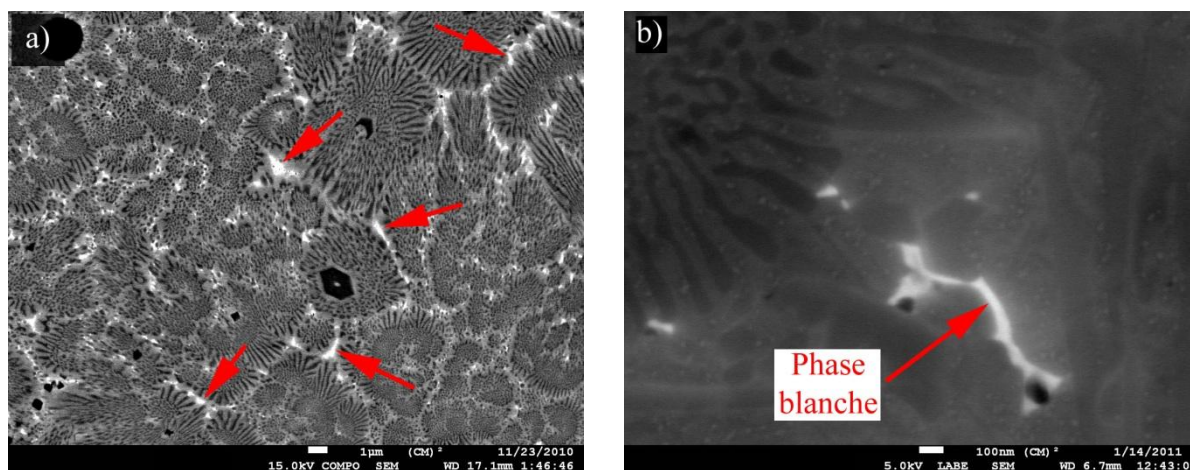
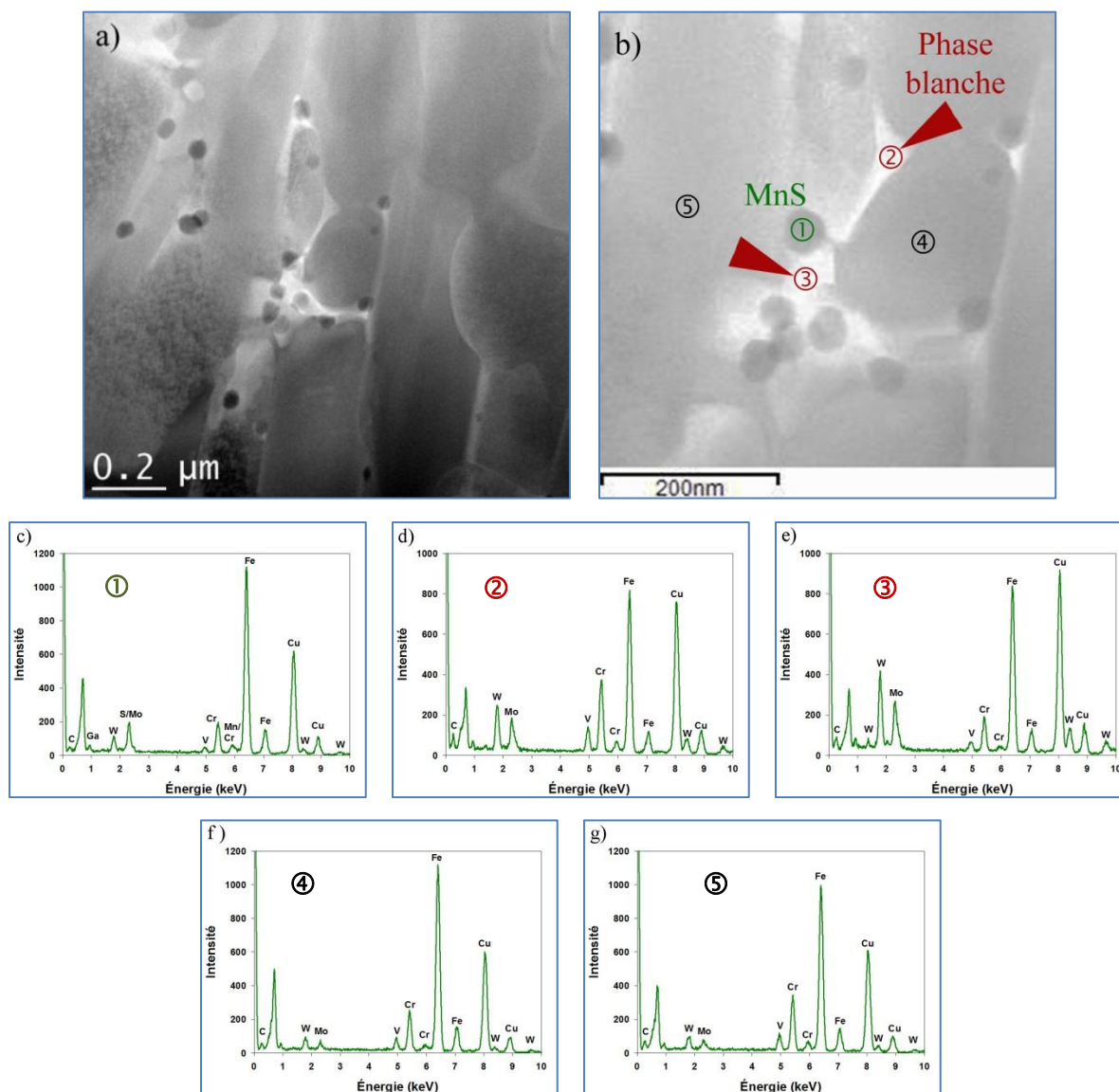


Figure 3.15 : Micrographies en électrons rétrodiffusés au MEB de la phase blanche (phase riche en W et en Mo) a) Vue globale d'une particule de poudre de TS4 telle qu'atomisée et b) Micrographie à fort grossissement de la phase blanche.

À la figure 3.15(b), on distingue bien la morphologie interdendritique plutôt irrégulière de la phase blanche dont l'épaisseur typique est de l'ordre de 50 nm. La figure 3.16(a), présente une micrographie prise en contraste Z ($L = 2 \text{ cm}$) au MET montrant la phase blanche. Les spectres rayons X réalisés dans la phase blanche (figures 3.16(d) et 3.16(e)) montrent bien la teneur plus élevée en tungstène et en molybdène comparativement aux spectres réalisés de part et d'autre de la phase blanche (figures 3.16(f) et 3.16(g)). Cette phase étant localisée principalement entre les dendrites eutectiques indique que celle-ci est une des dernières phases à se former lors de la solidification des particules de poudre. Le tungstène et le molybdène sont rejetés au front de solidification des dendrites eutectiques. Plusieurs précipités de sulfure de manganèse (figure 3.16(c)) se retrouvent jumelés à la phase blanche. Les sulfures de manganèse précipitent à environ 1500 °C dans la région riche en fer du système Fe-Mn-S (Kang, 2010), ce qui est légèrement inférieur aux températures d'atomisation utilisées ($\approx 1550 \text{ °C}$) pour la poudre TS4.

Des MnS sont probablement solides lors de la solidification de l'eutectique et tout comme le W et le Mo, les MnS sont rejetés au front de solidification des dendrites eutectiques.



Le tableau 3.12 présente les caractéristiques de la phase blanche, ainsi que celle des phases caractérisées précédemment.

Plusieurs lames minces ont été préparées au FIB contenant la phase blanche. Cependant, la fraction volumique faible de cette phase et ses faibles dimensions n'ont pas permis d'isoler cette phase pour pouvoir la caractériser en détail. Toutefois, des analyses rayons X EDS au MET, ont permis d'estimer sa composition chimique.

Bien que la structure de la phase blanche n'ait pu être identifiée, la teneur élevée en tungstène (33 %W) et en molybdène (28 %Mo), suggère que cette phase est probablement un carbure allié. Les deux principaux carbures riches en Mo et en W que l'on retrouve dans les aciers en outils sont les carbures de type M_2C et M_6C (Roberts, 1998). Les carbures de type M_6C sont plus stables que les carbures de type M_2C dans les aciers à outils. Bien que les M_2C soient plutôt métastables, une vitesse de refroidissement rapide et la présence de molybdène peut mener à la formation de ce type de carbure. Contrairement au molybdène, le tungstène tend à favoriser les carbures de type M_6C . Malgré que la phase blanche soit de structure non identifiée, l'hypothèse la plus plausible est que cette phase soit un carbure de type M_2C ou M_6C .

Il existe également une autre phase qui n'a pas été observée par microscopie, mais dont la présence a été révélée par DRX et qui est un carbure de type M_3C (cémentite allié). Les analyses DRX réalisées sur la poudre globale telle qu'atomisée à la section 3.4.3.1 ne montrent pas d'évidence de la présence de M_3C . Cependant, des analyses DRX réalisées sur différentes classes granulométriques montrent que cette phase est présente dans les petites particules ($< 45 \mu m$) (figure 3.17).

Tableau 3.12 : Principales caractéristiques de la phase blanche et des carbures M_3C , incluant les caractéristiques de l'austénite, des carbures M_7C_3 et des carbures M_8C_7 .

Phase		γ		M_7C_3		M_8C_7		Phase blanche	M_3C
Constituant	Eutectique	Dendrites primaires	Eutectique	Prismatique	Cubique	Plaquettes	Interdendritique	Interdendritique	
Fraction volumique	$\approx 45\text{ \%v}$	$\approx 5\text{ \%v}$	$\approx 45\text{ \%v}$	$\approx 1\text{ \%v}$	$< 2\text{ \%v}$	$< 2\text{ \%v}$	$< 1\text{ \%v}$	n/d	
Morphologie	Bâtonnet	Dendrite	Bâtonnet	Prisme hexagonal	Cubique	Lamellaire	irrégulière	n/d	
Dimensions	$\varnothing_{\text{bâtonnets}} : \approx 50 \text{ à } 100 \text{ nm}$	$\varnothing_{\text{Dendritiques}} : \approx 1 \mu\text{m}$	$\varnothing_{\text{inter-bâtonnets}} : \approx 50 \text{ à } 100 \text{ nm}$	$\varnothing_{\text{prismes}} : \approx 1 \mu\text{m}$	$< 400 \text{ nm}$	$L^* < 2 \mu\text{m}$ $\acute{E}^{**} \approx 50 \text{ à } 400 \text{ nm}$	$L^* < 1 \mu\text{m}$ $\acute{E}^{**} < 100 \text{ nm}$	n/d	
Distribution	Dans le volume des particules	En périphérie des particules et à la surface des précipités et des inclusions	Dans le volume des particules	En périphérie des particules	Dans le volume des particules	Entre les dendrites γ	Entre les dendrites eutectiques	n/d	
Structure		cfc		hcp		cs		n/d	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	DÉ	a = 3.57 ± 0.02	a = 3.61 ± 0.02	a = 13.85 ± 0.08 c = 4.63 ± 0.31	a = 14.08 ± 0.08 c = 4.47 ± 0.03	a = 8.25 ± 0.05	a = 8.24 ± 0.04	n/d	n/d
	DRX	a = 3.63 Å		a = 14.00 Å c = 4.47 Å		a = 8.31 Å		n/d	a = 5.11 Å b = 6.78 Å c = 4.45Å
	Littérature	a = 3.60 Å		a = 13.98 Å c = 4.523 Å		a = 8.334		n/d	a = 5.092 Å b = 6.745 Å c = 4.528 Å
Composition	Rapports d'intensité***	0.2 %C _{Kα} , 1.3 %V _{Kα} 7.2 %Cr _{Kα} , 82.1 %Fe _{Kα} 0.5 %Mo _{Lα} , 8.7 %W _{Mα}	0.5 %C _{Kα} , 1.8 %V _{Kα} 9.0 %Cr _{Kα} , 87.2 %Fe _{Kα} 0.2 %Mo _{Lα} , 1.3 %W _{Mα}	2.7 %C _{Kα} , 8.9 %V _{Kα} 25.6 %Cr _{Kα} , 52.1 %Fe _{Kα} 1.6 %Mo _{Lα} , 9.1 %W _{Mα}	5.1 %C _{Kα} , 11.0 %V _{Kα} 32.1 %Cr _{Kα} , 48.5 %Fe _{Kα} 1.3 %Mo _{Lα} , 2.0 %W _{Mα}	8.8 %C _{Kα} , 47.5 %V _{Kα} 23.4 %Cr _{Kα} , 7.0 %Fe _{Kα} 4.8 %Mo _{Lα} , 8.5 %W _{Mα}	5.0 %C _{Kα} , 58.0 %V _{Kα} 16.5 %Cr _{Kα} , 6.3 %Fe _{Kα} 5.2 %Mo _{Lα} , 8.9 %W _{Mα}	1.0 %C _{Kα} , 5.1 %V _{Kα} 11.6 %Cr _{Kα} , 22.0 %Fe _{Kα} 27.8 %Mo _{Lα} , 32.6 %W _{Mα}	n/d
	Principaux éléments	Fe, Cr et W	Fe et Cr	Fe, Cr, W et V	Fe, Cr et V	V, Cr, W, Fe et Mo	V, Cr, W, Fe et Mo	W, Mo, Fe Cr et V	n/d
* Longueur. ** Épaisseur. *** Rapports d'intensité rayons X EDS au MET.									

* Longueur, ** Épaisseur, *** Rapports d'intensité rayons X EDS au MET.

Il a été vu précédemment (section 3.4.3.1) que 95% du signal diffracté provient, lors de mesures DRX dans du fer, des premiers micromètres de surface, soit environ 1 à 5 μm pour une radiation de Cu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$), alors que 50% du signal provient d'environ 1 μm de la surface. Étant donné que la poudre TS4 contient principalement du fer, ces valeurs peuvent être utilisées pour estimer la provenance du signal diffracté dans la poudre TS4. Des observations au MEB (figure 3.18) montrent qu'il y a plus de dendrites austénitiques en périphérie des petites particules qu'en périphérie des grosses particules. Comme la longueur moyenne des dendrites est de l'ordre de 1 à 3 μm , ce qui est de l'ordre de la distance de pénétration des rayons X, il est plausible que la présence des carbures M_3C soit associée aux dendrites γ grossières.

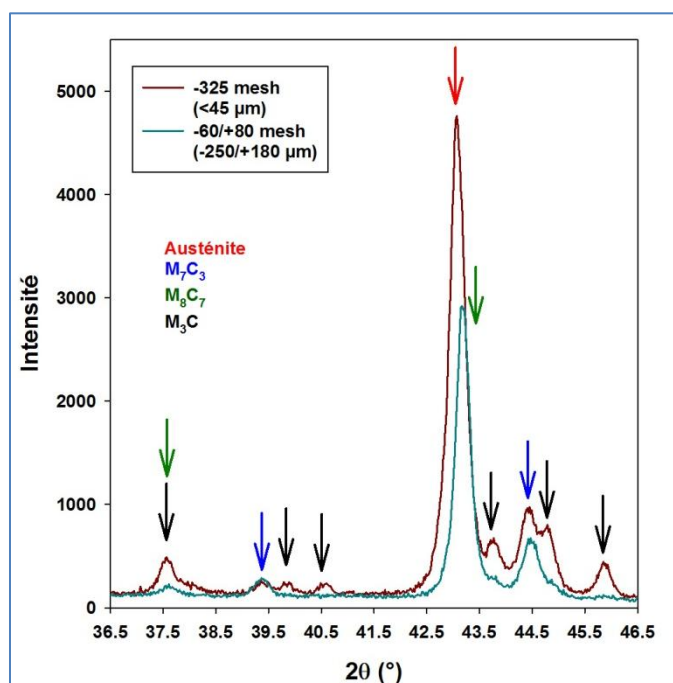


Figure 3.17 : Spectres DRX montrant la présence de M_3C dans les petites particules (< 45 μm).

Des échantillons réalisés au FIB dans ces sections et qui ont été observées au MET n'ont pas permis d'observer cette phase. Néanmoins, l'analyse des spectres DRX a permis de déterminer les paramètres de ce carbure de type M_3C . Les paramètres de maille mesurés par DRX sont présentés au tableau 3.12. Les paramètres mesurés pour le M_3C ($a = 5.11 \text{ \AA}$; $b = 6.78 \text{ \AA}$; $c = 4.45 \text{ \AA}$) sont similaires à ceux de la littérature pour le Fe_3C ($a = 5.092 \text{ \AA}$; $b = 6.745 \text{ \AA}$; $c =$

4.528 Å). Malgré que la composition chimique n'ait pu être déterminée, il est possible à l'aide de calculs simples basés sur les rayons atomiques des éléments, d'estimer la présence d'éléments d'alliage. En effet, comme la structure orthorhombique du M_3C est relativement simple, le volume de la maille peut être facilement calculé. Le volume de la maille du Fe_3C , calculé avec les paramètres de la littérature est de 154 Å^3 , alors que le volume de la maille calculé avec les paramètres mesurés expérimentalement est de 156 Å^3 . Le rayon atomique du V (1.71 Å), du Cr (1.66 Å), du Mo (1.90 Å) et du W (1.93 Å) étant plus grand que celui du Fe (1.56 Å), cela suggère qu'il s'agirait de cémentite alliée avec un ou plusieurs de ces éléments d'alliage.

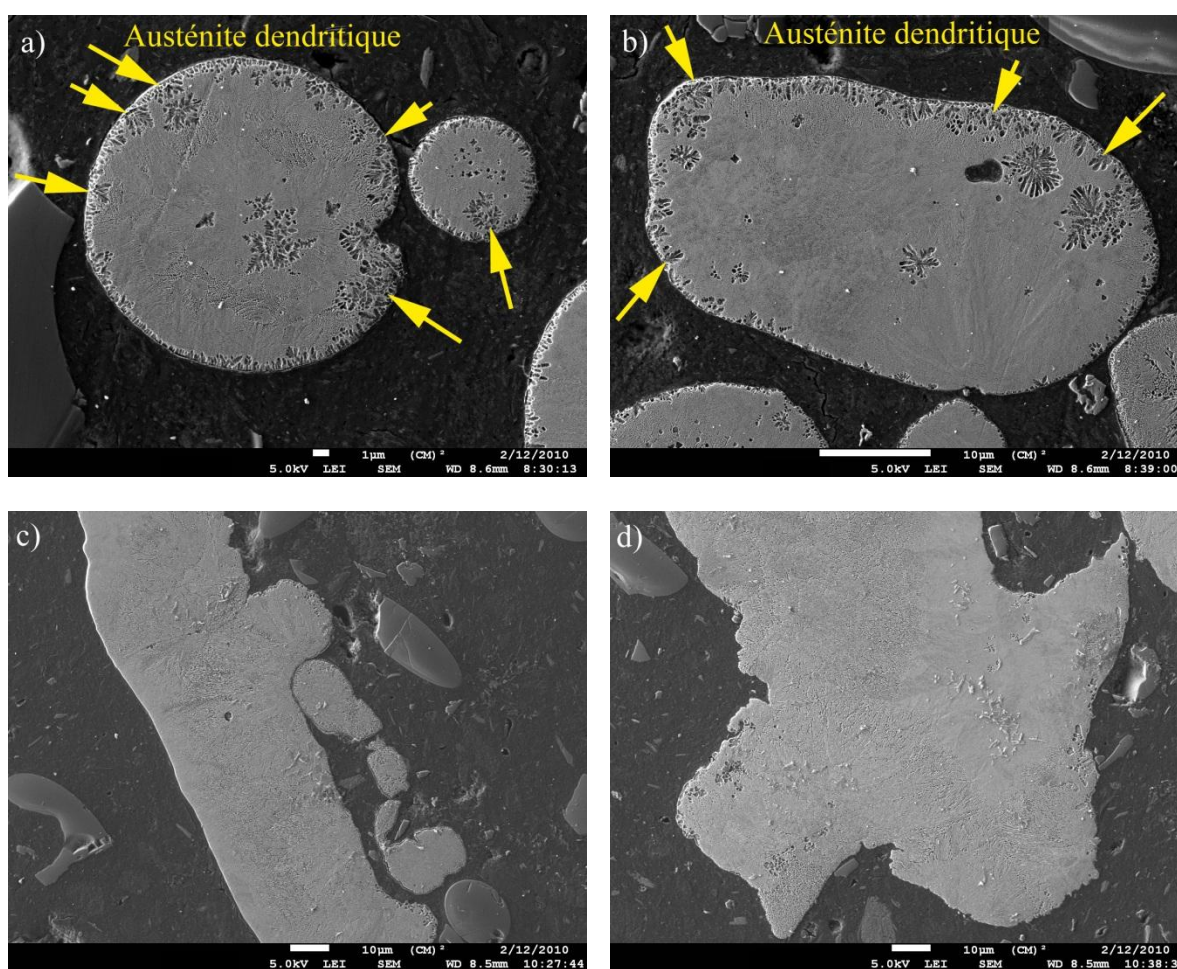


Figure 3.18 : Micrographies topographiques au MEB de la poudre TS4 attaquée avec une solution basique a, b) Particules tamisées au -325 mesh ($-45 \mu\text{m}$) montrant une fraction élevée de dendrites γ grossières en périphérie et c, d) Particules tamisées entre -60 et +80 mesh ($+180 \mu\text{m}$ et $-250 \mu\text{m}$) montrant une fraction faible de dendrites γ grossières en périphérie.

3.4.3.6 Séquence de solidification

La composition chimique de la poudre TS4 étant originale, il n'existe pas de diagramme d'équilibre spécifique permettant de prédire la microstructure de cet alliage. De plus, comme le taux de refroidissement est très élevé lors de l'atomisation à l'eau, cela peut mener à des microstructures hors équilibre, ne pouvant pas être prédites par les diagrammes d'équilibre. Néanmoins, il existe des diagrammes d'équilibre pour des compositions similaires (Weber, 2006), qui peuvent aider à comprendre la séquence de solidification. Nous avons vu lors de la caractérisation de la microstructure que les phases principales de la poudre TS4 sont l'austénite, les carbures de chrome M_7C_3 et les carbures de vanadium M_8C_7 . Ces trois phases sont également les trois phases principales prédites par les diagrammes d'équilibre que l'on retrouve dans la littérature (voir figure 3.5). La séquence de solidification présentée ici est basée principalement sur l'analyse de la microstructure de la poudre TS4 atomisée.

1. Précipitation de carbures M_8C_7 cubiques qui sont composés principalement de V, de Cr, de W, de Fe, de Mo et de C. Le vanadium ayant le plus grand pouvoir carburigène parmi les éléments d'alliage présents (V, Cr, Fe, Mo et W), les carbures M_8C_7 cubiques sont les premiers à se former dans le liquide (Figure 3.19(a)).
2. Germination et croissance de dendrites primaires d'austénite, composées principalement de Fe et de Cr. On retrouve ces dendrites principalement à la surface des particules de poudres, là où la solidification débute, car la chaleur est extraite par la surface des particules. Ces dendrites primaires sont plus nombreuses à la périphérie des petites particules que des grosses particules. Un taux de refroidissement plus rapide des petites particules pourrait expliquer la présence accrue de dendrites primaires à la surface. Il y a également croissance de dendrites primaires autour de sites de germination hétérogène comme les carbures de vanadium M_8C_7 cubiques ou des oxydes. La présence de dendrites grossières autour de carbures de vanadium confirme la présence de carbures M_8C_7 cubiques avant la croissance des dendrites primaires γ (figure 3.19(b)).

3. Germination et croissance de prismes hexagonaux M_7C_3 , composés principalement de Fe, de Cr, de V et de C. La séquence de solidification de cette phase ne peut être déterminée avec certitude, étant donné sa faible fraction volumique ($< 1 \text{ } \%$) et sa distribution inhomogène, surtout localisée dans les grosses particules ($> 180 \text{ } \mu\text{m}$). Cependant, le fait que ces carbures soient généralement localisés près de la surface des particules et que leur croissance ne soit pas interrompue par des dendrites eutectiques suggère que ces carbures se forment au début de la solidification. Il n'a pas été possible de déterminer si ces carbures croissent avant ou après les dendrites primaires γ . Pour prouver ceci, il faudrait trouver une zone où se croisent des dendrites primaires γ et des carbures prismatiques M_7C_3 . La phase qui serait interrompue serait formée en second lieu. Néanmoins, il est raisonnable de croire que la formation de ce type de carbures suit de près la formation de dendrites primaires d'austénite (figure 3.19(c)).

4. Solidification de carbures M_3C , dont la composition n'a pu être analysée, mais qui contient principalement du Fe et du C et possiblement du V, du Cr, du Mo ou du W. Cette phase n'a pu être localisée par microscopie, mais les analyses par DRX montrent la présence de cette phase à la périphérie des particules de poudres dans les particules fines ($< 45 \text{ } \mu\text{m}$). Étant donné que les carbures prismatiques (M_7C_3) ne sont pas présents dans les petites particules, la croissance des carbures de type M_3C pourrait être favorisée par un taux de refroidissement plus rapide des petites particules. Il est donc raisonnable de croire que la croissance de cette phase, suit de près la formation des dendrites primaires d'austénite (figure 3.19(d)).

5. Solidification des carbures M_8C_7 interdendritique, principalement composés de V, de Cr, de W, de Fe, de Mo et de C. Les carbures M_8C_7 interdendritiques sont localisés entre les dendrites primaires γ (à la surface des particules et aux sites de germination hétérogène). Leur solidification est donc simultanée à la solidification des dendrites primaires γ (figure 3.19(d)).

6. Germination et croissance des dendrites eutectiques. La solidification de dendrites eutectiques s'effectue dans la majorité du volume des particules de poudre. Des bâtonnets d'austénite et une matrice de M_7C_3 se forment simultanément. Les carbures M_7C_3 eutectiques sont principalement composés de Fe, de Cr, de W, de V et de C, alors que l'austénite eutectique est principalement composée de Fe, de Cr et de W. Ces dendrites repoussent les éléments lourds comme le tungstène et le molybdène, ainsi que de petites particules comme des MnS au front de solidification (Figure 3.19(e)).
7. Solidification de la phase blanche, qui est principalement composée de W, de Mo, de Fe, de Cr et de V. Cette phase est la dernière à se solidifier. Les éléments lourds repoussés au front de solidification des dendrites eutectiques forment la phase blanche interdendritique localisée entre les dendrites eutectiques (figure 3.19(f)).

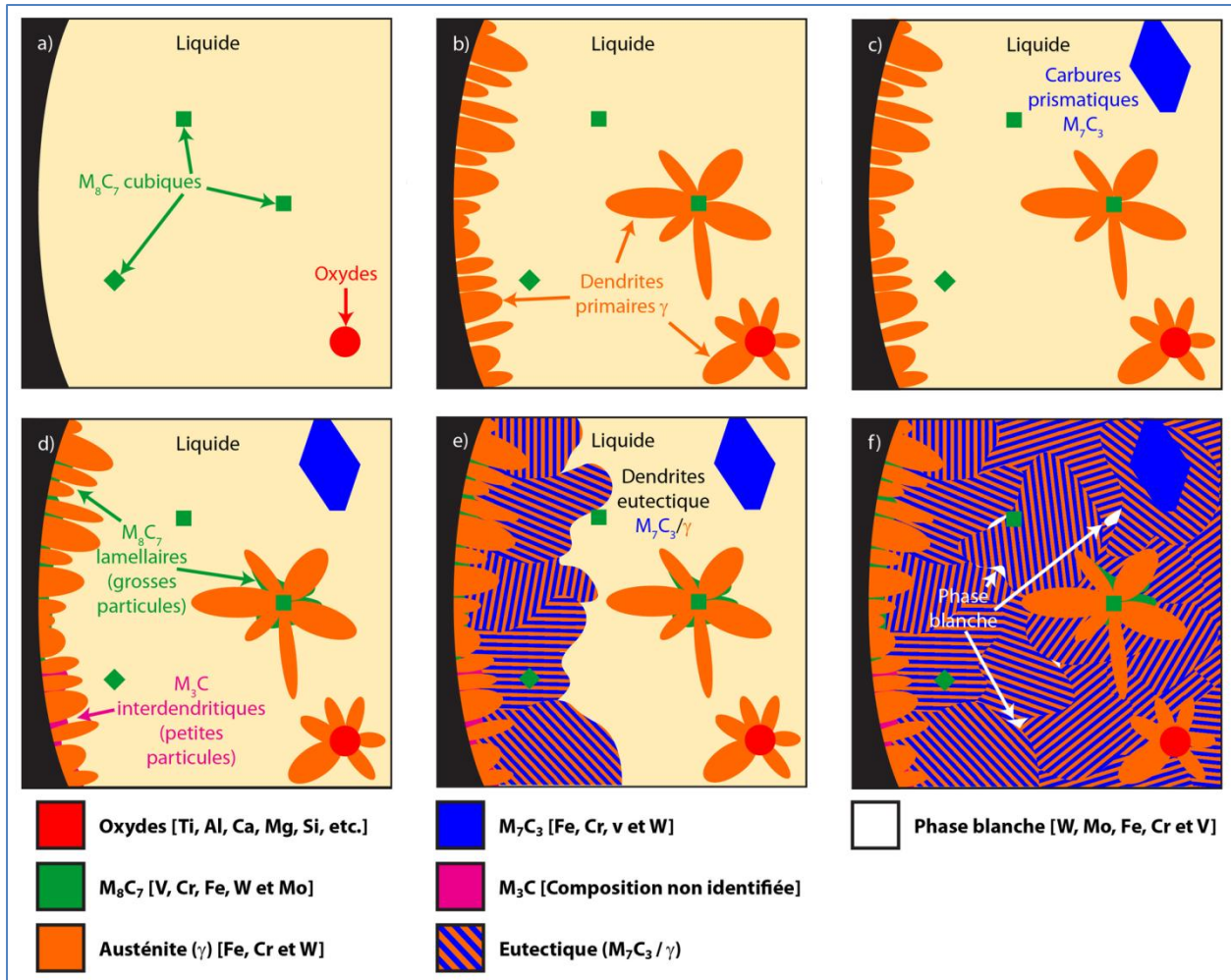


Figure 3.19 : Schéma de la séquence de solidification proposée de la poudre TS4 a) Précipitation des carbures M₈C₇ cubiques, b) Germination et croissance des dendrites primaires γ, c) Germination et croissance des carbures M₇C₃ prismatiques, d) Solidification des carbures M₈C₇ et des M₃C interdendritiques, e) Germination et croissance des dendrites eutectiques M₇C₃/γ et f) Solidification de la phase blanche.

3.4.4 Oxydation des poudres

Bien que la teneur en oxygène des poudres TS4α et TS4β atomisées soit relativement faible (0.14 %_mO et 0.17 %_mO respectivement), cette teneur est assez importante pour indiquer la présence d'oxydes. Comme il y a très peu d'oxydes internes dans les poudres TS4 atomisées, la majorité de l'oxygène est localisé dans la couche d'oxyde à la surface des particules de poudre.

Étant donné que ces poudres sont atomisées à l'eau, la formation d'une couche d'oxyde de surface est inévitable. Une couche d'oxyde superficielle d'épaisseur variable est visible à la surface des particules de poudres atomisées en électrons rétrodiffusés (figure 3.20). Les zones plus sombres indiquent un numéro atomique moyen plus faible, ainsi les analyses rayons X réalisées (figures 3.20(c)) montrent une teneur en oxygène plus élevée dans les zones foncées. Un des points dont il faut tenir compte lors d'analyses rayons X EDS est la convolution de raies caractéristiques dont l'énergie est similaire. Ceci est le cas entre les raies L du Cr ($\text{Cr}_{\text{L}\alpha 1} = 0.571$ keV; $\text{Cr}_{\text{L}\beta 1} = 0.581$ keV; $\text{Cr}_{\text{L}I} = 0.500$ keV) et la raie K de l'oxygène ($\text{O}_{\text{K}\alpha 1} = 0.523$ keV). Comme la résolution spectrale en EDS ne permet pas de distinguer les raies Cr_L et O_K , il faut utiliser le ratio $\text{Cr}_\text{K}/\text{Cr}_\text{L}$ pour déterminer la présence d'oxygène. Dans des conditions données, le ratio $\text{Cr}_\text{K}/\text{Cr}_\text{L}$ est plutôt stable. Une diminution importante de ce ratio indique qu'une autre raie contribue à augmenter le dénominateur Cr_L , dans ce cas-ci la raie O_K . Ainsi, le ratio $\text{Cr}_\text{K}/\text{Cr}_\text{L}$ étant plus élevé dans les zones claires que dans les zones foncées, indique la présence d'une plus grande quantité d'oxygène dans ces zones foncées et donc une couche d'oxyde plus épaisse. Une lame mince a été préparée au FIB sur une zone où la couche d'oxyde est plus épaisse pour être ensuite observée au MET (figure 3.21). La couche d'oxyde de surface est constituée de deux couches. La couche externe est une couche d'oxyde riche en chrome $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ (confirmé par diffraction électronique) d'environ 110 à 140 nm d'épaisseur (figures 3.22(a) et 3.22(c)). La couche d'oxyde interne est une couche d'oxyde de silicium amorphe d'environ 10 à 40 nm d'épaisseur (figures 3.22(b) et 3.22(d)). L'épaisseur totale de la couche d'oxyde peut atteindre l'ordre de 150 nm. Des analyses Auger sur des particules de poudres ont permis de confirmer également l'épaisseur de la couche comme étant de l'ordre de 140 à 180 nm (figure 3.23). Pour déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome, le taux de décapage par cycle a été déterminé à l'aide d'un standard de 50 nm de SiO_2 et cette valeur a été convertie avec un ratio des taux de décapage $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 0.53 (Baer, 2010).

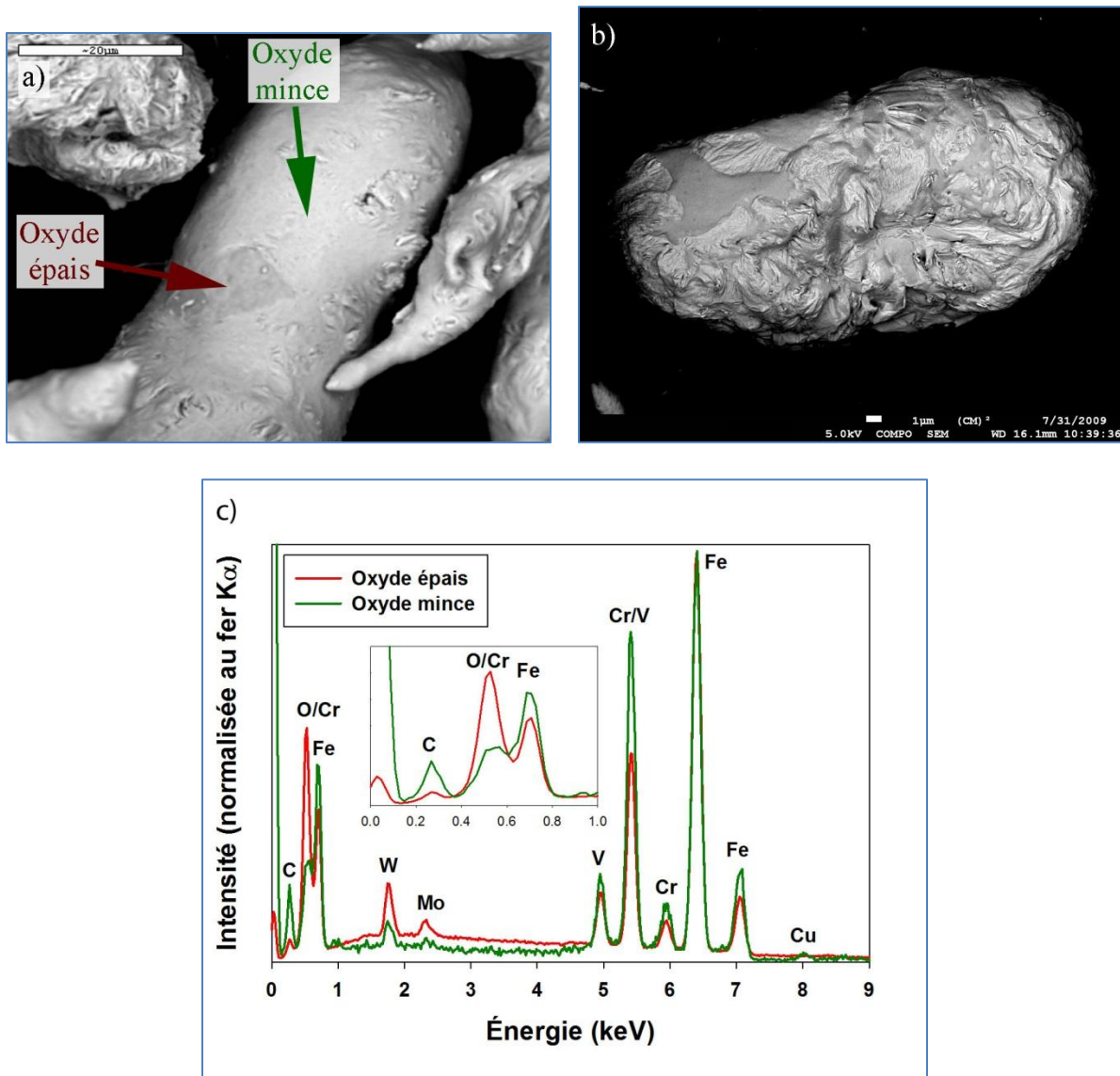


Figure 3.20 : a,b) Micrographies en électrons rétrodiffusés de particules de poudre TS4 α atomisée, c) Spectres rayons X EDS d'une zone foncée montrant la présence d'oxygène et d'une zone claire où l'oxygène est moins présent (le cuivre détecté provient du porte objet).

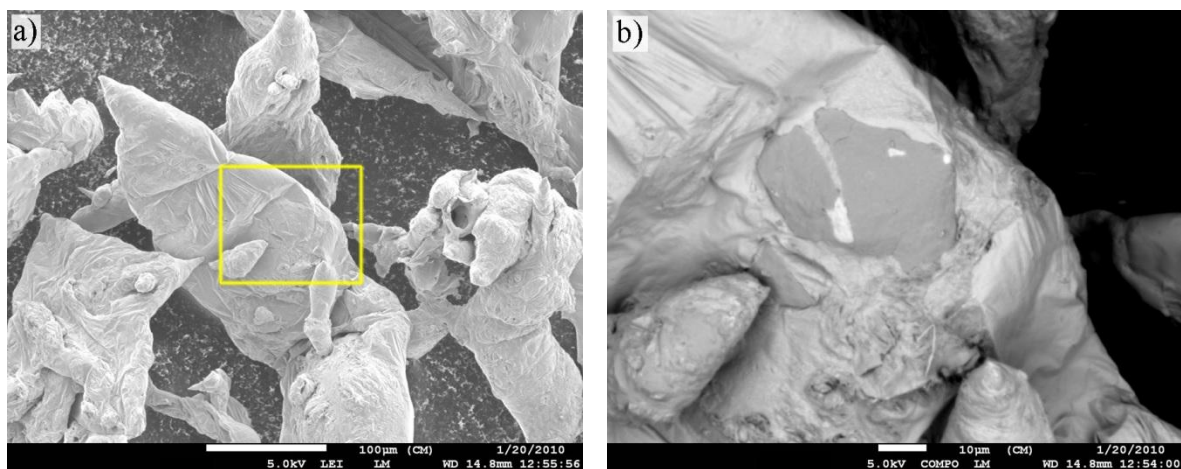


Figure 3.21 : a) Micrographie générale en électrons secondaires d'une particule de poudre TS4 et b) Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant une zone où la couche d'oxyde est épaisse et où a été prélevé une lame mince au FIB.

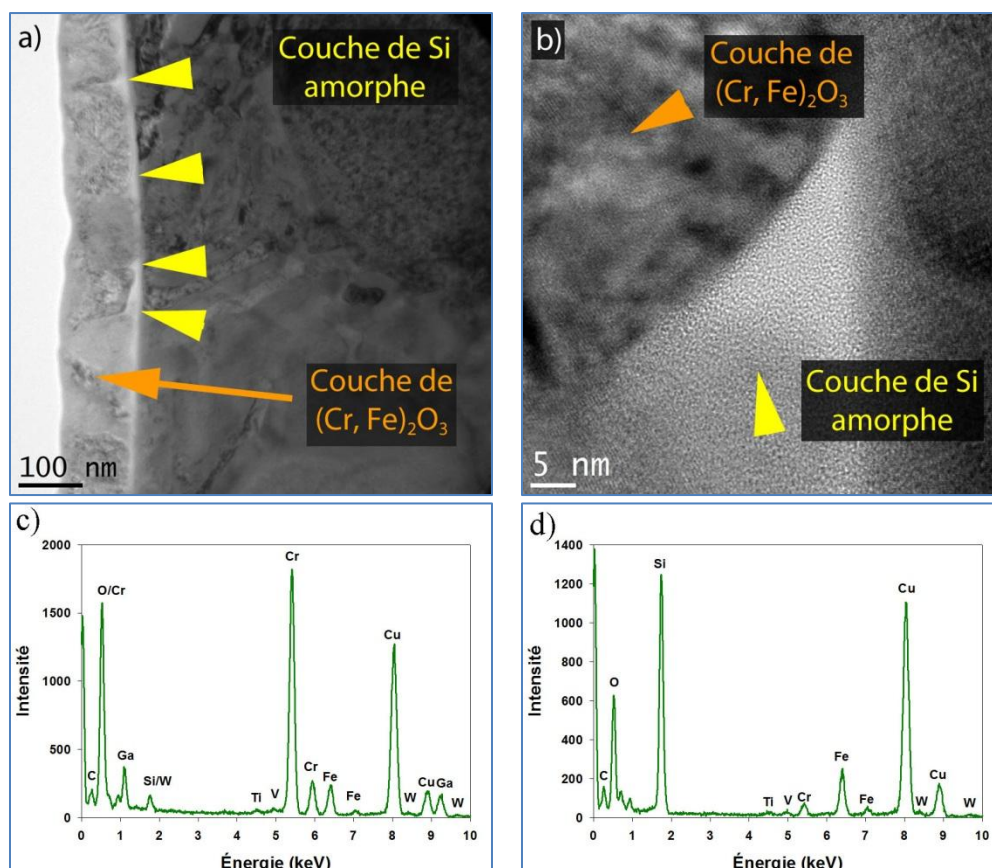


Figure 3.22 : Couche d'oxyde de surface de la poudre TS4 telle qu'atomisée a) Micrographie en fond clair au MET des couches d'oxyde de surface, b) Micrographie haute résolution en fond clair de la couche amorphe d'oxyde de silicium, c) Spectre EDS rayons X de la couche d'oxyde de chrome et d) Spectre EDS rayons X de la couche amorphe de silicium.

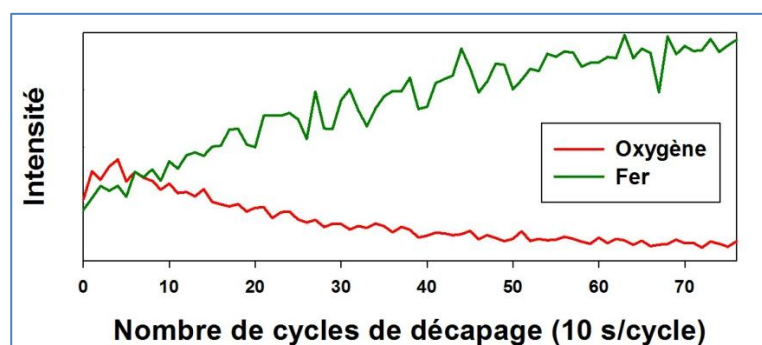


Figure 3.23 : Profil typique de concentration Auger de l'oxygène et du fer en fonction du nombre de cycles de décapage.

3.4.5 Propriétés des poudres atomisées

Pour décaper l'oxyde de surface des poudres atomisées, celles-ci sont broyées, ce qui cause une réduction de taille des particules. Les poudres TS4 sont donc atomisées avec une distribution granulométrique plus grossière que celle visée pour le procédé de pressage (figure 3.24). Le tableau 3.13 présente le D_{10} , le D_{50} et le D_{90} de la fraction volumique cumulative de la poudre TS4 β telle qu'atomisée. La morphologie des particules est plutôt irrégulière pour les grosses particules ($> 45 \mu\text{m}$, figure 3.25(a)), alors que la morphologie des petites particules ($< 45 \mu\text{m}$, figure 3.25(b)) tend à être arrondie (sphères et ligaments). Pour mettre en évidence la différence de morphologie entre les petites particules et les grosses particules, la rondeur (équation 2) et le rapport de forme (équation 3) ont été mesurés à partir d'une coupe métallographique. Dans le cadre de l'étude morphologique, un seul échantillon non tamisé a été analysé et la taille limite séparant les petites particules des grosses particules a été fixée à la longueur moyenne de la plus longue corde et est déterminé par analyse d'image sur une coupe transversale d'un échantillon poli (figure 3.26). La longueur moyenne de la plus longue corde pour la poudre TS4 β telle qu'atomisée est de $45 \mu\text{m}$. Pour la rondeur, 65 % des grosses particules ont une rondeur inférieure à 0.5, alors que pour les petites particules, seulement 34 % de celles-ci ont une rondeur inférieure à 0.5. En ce qui concerne le rapport de forme, 34 % des grosses particules ont un rapport de forme inférieur à 0.5, alors que seulement 14 % des petites particules ont un rapport de forme inférieur à 0.5. La microdureté des deux poudres expérimentales a été mesurée et est de $1050 \text{HV}_{0.025}$ pour la poudre TS4 α et de $1052 \text{HV}_{0.025}$ pour la poudre TS4 β . La dureté typique des carbures de type M_7C_3 est de l'ordre de 1200 à 1600 HV (Davis, 1996) et comme ce type de carbure constitue environ 50 %_v de la microstructure et que l'autre moitié est principalement constituée d'austénite alliée, la dureté mesurée est en accord avec ces résultats.

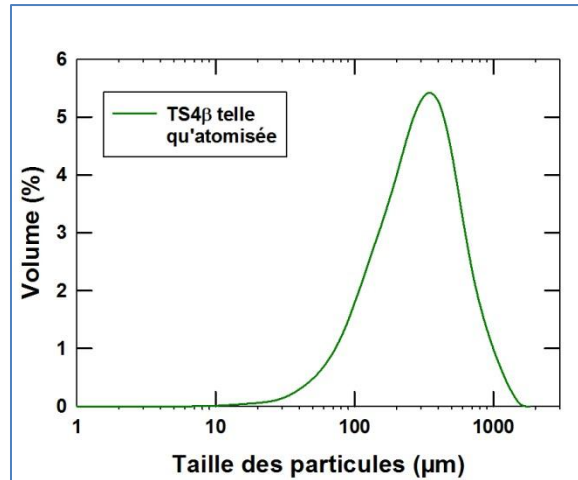


Figure 3.24 : Fraction volumique relative de la poudre TS4β telle qu'atomisée.

Tableau 3.13 : Microdureté et paramètres stéréologiques des poudres telles qu'atomisées.

	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	Rondeur $\left(\frac{4 \times A}{\pi \times L \times L} < 0.5\right)$		Rapport de forme $\left(\frac{P}{L} < 0.5\right)$		Microdureté (HV _{0.025})
				Petites particules	Grosses particules	Petites particules	Grosses particules	
TS4α	-	-	-	-	-	-	-	1050
TS4β	106	307	691	34 %	65 %	14 %	34 %	1052

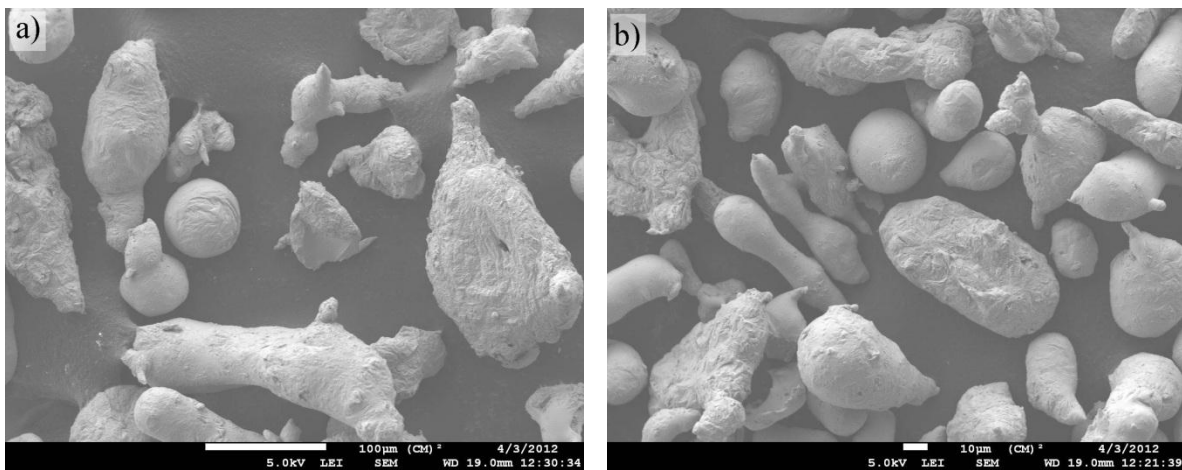


Figure 3.25 : Micrographies en électrons secondaires de la poudre TS4β telle qu'atomisée

a) Poudre tamisée à $> 45 \mu\text{m}$ et b) Poudre tamisée à $< 45 \mu\text{m}$.

$$Rondeur = \frac{4 \times A}{\pi \times L \times L} = \frac{4 \times \text{Aire de la particule}}{\pi \times (\text{Longueur de la plus longue corde})^2} \quad \text{Équation 2}$$

$$\text{Rapport de forme} = \frac{P}{L} = \frac{\text{Longueur de la plus petite corde}}{\text{Longueur de la plus longue corde}} \quad \text{Équation 3}$$

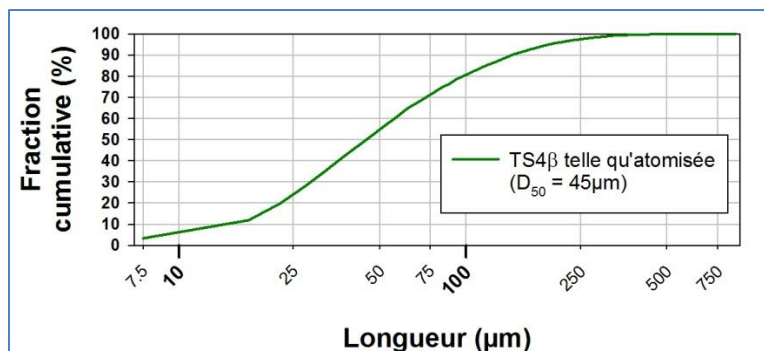


Figure 3.26 : Fraction cumulative de la plus longue corde des particules analysées de la poudre TS4β telle qu'atomisée; déterminée par analyse d'image sur une coupe transversale d'un échantillon poli.

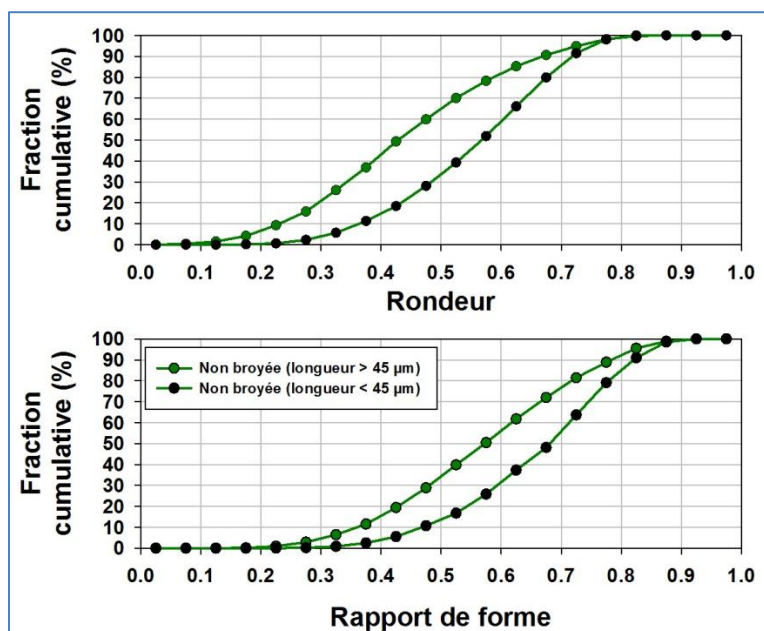


Figure 3.27 : Mesure de la rondeur et du rapport de forme de la poudre TS4β telle qu'atomisée.

3.5 Décapage et broyage des poudres atomisées

Comme mentionné à la section précédente, la distribution de la taille de la poudre TS4 atomisée est relativement grossière (figure 3.24) pour une poudre destinée au procédé de pressage et de frittage conventionnel. Dans le but de réduire la taille des particules et de décaper la couche d'oxyde de surface, les poudres atomisées ont été broyées en deux étapes, une première étape de décapage et une deuxième étape de broyage. Les poudres broyées ont été tamisées ($< 150 \mu\text{m}$) et les particules grossières ($> 150 \mu\text{m}$) ont été retranchées de la poudre. La figure 3.28 présente la distribution granulométrique de la poudre après atomisation et après broyage et le tableau 3.14 présente le D_{10} , le D_{50} et le D_{90} de la fraction volumique cumulative de la poudre TS4 β avant et après broyage. Le D_{50} qui est de $307 \mu\text{m}$ après atomisation pour la poudre TS4 β passe à $90 \mu\text{m}$ après broyage. Le broyage a également un impact sur la morphologie des poudres (figure 3.29). La morphologie des particules de poudres est plus angulaire après broyage, et ce, pour les poudres fines ($< 45 \mu\text{m}$) et pour les poudres grossières ($> 45 \mu\text{m}$). La longueur moyenne de la plus longue corde pour la poudre TS4 β broyée (déterminée par analyse d'image sur une coupe transversale d'un échantillon poli) est de $44 \mu\text{m}$ (figure 3.30). Les résultats de l'analyse des mesures de la rondeur et du rapport de forme des particules après broyage sont présentés à la figure 3.31. En ce qui concerne les grosses particules, les résultats sont similaires pour la rondeur (65 – 66 % des particules ont une rondeur inférieure à 0.5) et pour le facteur de forme (34 – 35 % des particules ont un facteur de forme inférieur à 0.5). Les grosses particules étant déjà irrégulières après atomisation gardent leur morphologie irrégulière après broyage. La différence entre la morphologie des petites particules est plus marquée entre la poudre atomisée et broyée. En effet, pour les petites particules, 34 % des particules présentaient une rondeur inférieure à 0.5 avant broyage, alors qu'elle est de 41 % après broyage. En ce qui concerne le facteur de forme des petites particules, 14 % des particules ont un facteur de forme inférieur à 0.5 avant broyage, alors que cette valeur est de 17 % après broyage. Comme la poudre TS4 est constituée d'un réseau continu de carbures de chrome qui sont fragiles, la poudre TS4 est relativement fragile. Leur fragilité favorise le bris des particules et les grosses particules lorsqu'elles sont brisées forment une fraction importante de particules fines qui sont plus irrégulières comparativement à la morphologie des poudres atomisées qui est plutôt sphérique et ligamentaire. La microdureté des particules après broyage illustre bien la fragilité des particules qui se brisent plutôt que de se

déformer, car la microdureté est similaire. La microdureté de la poudre TS4 β passe de 1052 HV_{0.025} après atomisation à 1048 HV_{0.025} après broyage.

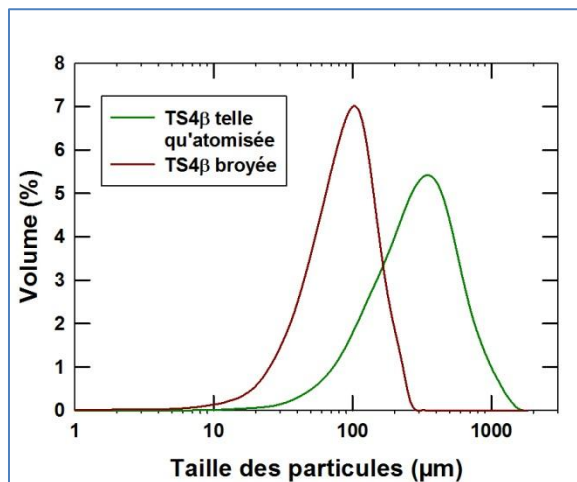


Figure 3.28 : Distribution granulométrique avant et après broyage de la poudre TS4 β .

Tableau 3.14 : Microdureté et paramètres stéréologiques des poudres TS4 avant et après broyage.

	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	Rondeur $\left(\frac{4 \times A}{\pi \times L \times L} < 0.5\right)$		Rapport de forme $\left(\frac{P}{L} < 0.5\right)$		Microdureté (HV _{0.025})
				Petites particules	Grosses particules	Petites particules	Grosses particules	
TS4α	-	-	-	-	-	-	-	1050
TS4β	106	307	691	34 %	65 %	14 %	34 %	1052
TS4β*	37	90	166	41 %	66 %	17 %	35 %	1048

* Après broyage.

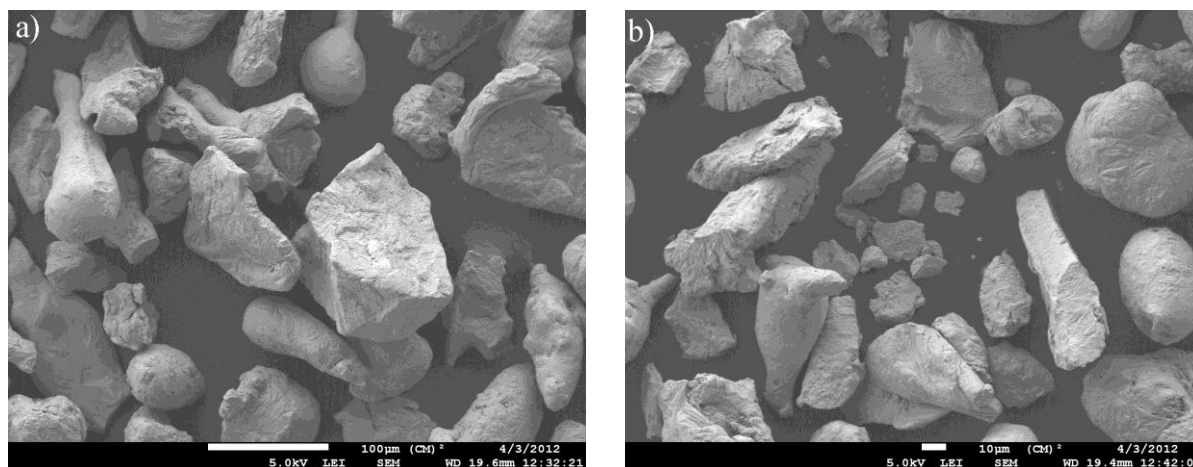


Figure 3.29 : Micrographies en électrons secondaires de la poudre TS4 β après broyage a) Poudre tamisée à $> 45 \mu\text{m}$ et b) Poudre tamisée à $< 45 \mu\text{m}$.

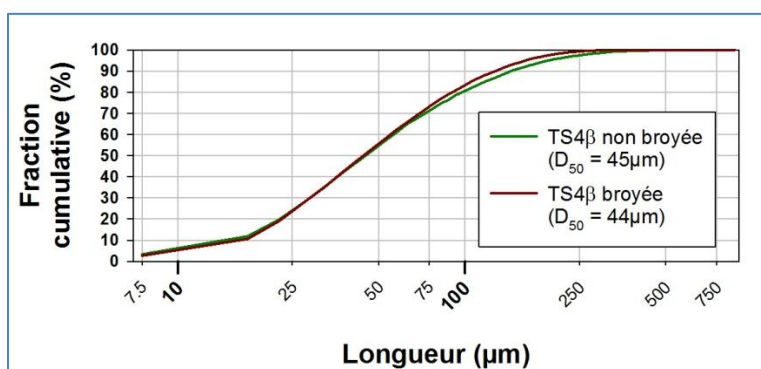


Figure 3.30 : Fraction cumulative de la plus longue corde des particules analysées de la poudre TS4 β telle qu'atomisée et après broyage; déterminée par analyse d'image sur une coupe transversale d'échantillons polis.

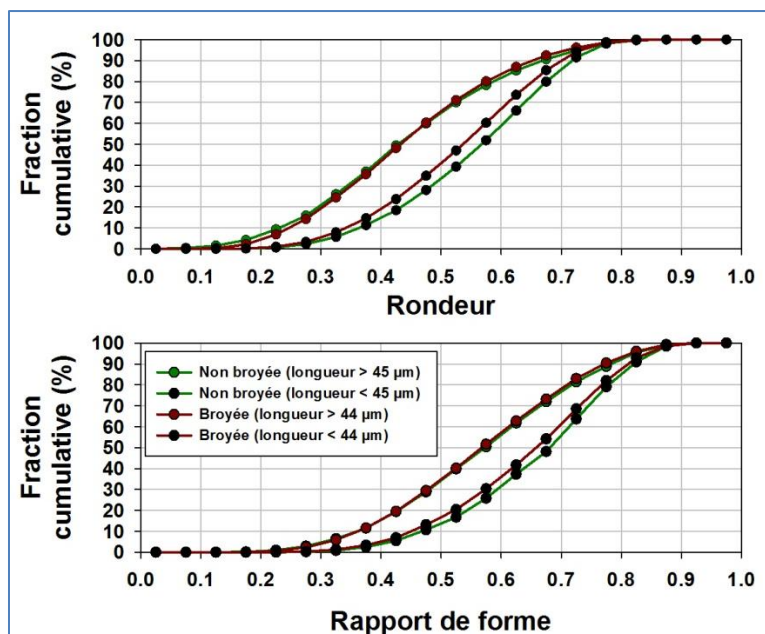


Figure 3.31 : Mesure de la rondeur et du rapport de forme de la poudre TS4 β telle qu'atomisée et après broyage.

La figure 3.32 présente une micrographie en électrons rétrodiffusés de particules typiques de poudre TS4 β après broyage. Malgré l'utilisation d'un procédé de décapage/broyage, la poudre TS4 n'est que partiellement décapée. La figure 3.32 met en évidence sur une même particule des régions où la couche d'oxyde a été décapée (régions claires) et des régions où la couche d'oxyde est relativement épaisse (régions foncées). La surface totale où la couche d'oxyde est relativement mince (régions claires en électrons rétrodiffusés au MEB) après décapage est d'environ 50 %.

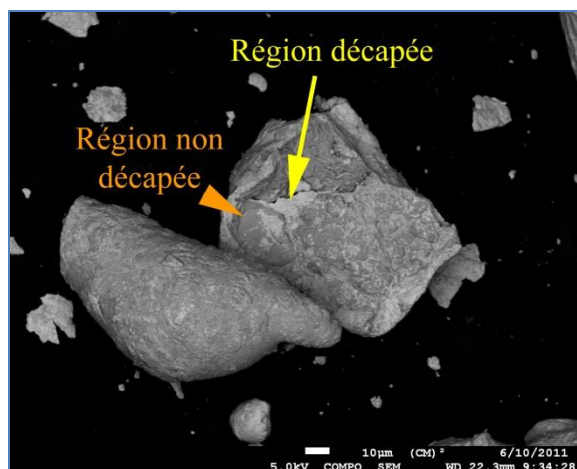


Figure 3.32 : Micrographie en électrons rétrodiffusés de particules de poudre TS4 β après broyage montrant des régions non décapées où la couche d'oxyde est relativement épaisse et des régions décapées où la couche d'oxyde est relativement mince.

3.6 Atomisations industrielles de la poudre TS4

Les poudres TS4 α et TS4 β ont été caractérisées en détail dans les sections précédentes. Un des points importants relevant de la caractérisation de ces poudres est leur faible teneur en oxygène (0.17 %_mO pour TS4 α et 0.14 %_mO pour TS4 β), malgré l'absence d'atmosphère protectrice du bain d'acier liquide. Des essais d'atomisation supplémentaires ont donc été réalisés en utilisant une atmosphère protectrice d'argon au-dessus du bain liquide (creusets du four et de coulée, voir figure 2.2) pour déterminer s'il était possible de réduire davantage l'oxydation des éléments d'alliage et donc la teneur en oxygène des poudres TS4. Le tableau 3.15 présente la composition chimique des poudres TS4 atomisées en laboratoire, ainsi que le type de protection utilisé au-dessus du bain liquide.

Tableau 3.15 : Composition chimique des poudres TS4 atomisées en laboratoire (%_m).

	C	Cr	Mo	W	V	Si	Mn	S	Al**	H***	O	Protection
Cible TS4	3.8	12.5	1.5	2.5	6.0	-	-	-	-	-	-	-
TS4α	3.83	11.80	1.70	2.9	4.90	0.27	0.15	0.02	-	< 0.0003	0.14	Aucune
TS4β	3.80	12.51	1.63	2.5	6.15	0.20	0.29	0.02	-	< 0.0003	0.17	Aucune
TS4γ*	3.48	11.68	1.41	2.80	6.46	0.21	0.23	0.02	-	0.0006	0.24 $\pm$ 0.01	Ar gazeux
TS4δ	3.61	12.60	1.33	2.32	5.81	0.30	0.145	0.02	-	0.0006	0.20 $\pm$ 0.01	Ar liquide
TS4ϵ	3.62	13.02	1.48	2.72	6.34	0.38	0.145	0.02	< 0.02	-	0.14 $\pm$ 0.01	Aucune
* Pour cette atomisation, le diamètre du jet liquide était de 7 mm et la pression d'atomisation de l'ordre de 8 MPa. Pour les autres atomisations, le diamètre du jet liquide était de 5 mm et la pression d'atomisation de l'ordre de 4 MPa. ** Utilisé comme désoxydant. *** Aucun traitement n'a été effectué pour éliminer la présence de vapeur d'eau adsorbé à la surface. La teneur en hydrogène mesurée est donc surestimée.												

La poudre TS4 γ a été protégée par de l'argon gazeux et la poudre TS4 δ a été protégée avec de l'argon liquide. Le premier constat est que la teneur en oxygène est plus élevée pour les poudres qui sont protégées avec de l'argon. Le deuxième constat est la présence de porosité interne dans les poudres protégées avec de l'argon (figures 3.33(c) et 3.33(d)). Il existe quatre principales théories pour expliquer la présence de porosité dans des poudres atomisées; 1) le piégeage du fluide d'atomisation, qui se produit généralement pour des poudres atomisées au gaz et qui est fonction de la configuration de l'atomiseur, du fluide d'atomisation et de l'alliage atomisé (Rabin, 1990; Janowski, 1992; Dunning, 1994; Niimi, 1976); 2) la solubilité décroissante d'un gaz en solution en fonction d'une diminution de la température, qui est fonction de l'alliage et des gaz en présence au cours de l'atomisation (Rabin, 1990; Janowski, 1992; Ashdown, 1991); 3) les retraits de solidification (Dunning, 1994; Janowski, 1992); 4) la thermomigration de gaz adsorbé à la surface des particules de poudres vers le cœur de celles-ci (Rabin, 1990). Plusieurs particules observées consistent en des coquilles dont le diamètre est de quelques centaines de micromètres avec des parois d'une dizaine de micromètres. Ces particules contiennent plus de 90% de porosité interne et les théories du retrait de solidification et de la thermomigration ne peuvent expliquer une fraction volumique aussi importante de porosité interne et ne peuvent donc être le mécanisme principal de formation de pores internes dans la poudre TS4. Le piégeage du fluide d'atomisation est fréquemment rencontrée dans l'atomisation au gaz inerte (Rabin, 1990; Dunning, 1994; Janowski, 1992; Gessinger, 1984). Pour permettre de vérifier si cette hypothèse est en cause dans la création de porosité, une cinquième poudre a été atomisée en laboratoire (TS4 ϵ). Les

principaux facteurs qui peuvent causer le piégeage du fluide lors de l'atomisation (la configuration des buses de l'atomiseur, la composition de l'alliage et le fluide d'atomisation), ainsi que la température du bain liquide ($\approx 1550^{\circ}\text{C}$) ont été gardés constant entre les poudres TS4 δ et TS4 ϵ . Pour éviter l'influence des facteurs liés à la théorie de précipitation de gaz en solution, aucune atmosphère protectrice d'argon n'a été utilisée et pour diminuer au maximum l'oxygène en solution dans le bain liquide, une faible teneur de 0.1 %_mAl a été ajoutée pour désoxyder le bain liquide juste avant l'atomisation. L'aluminium réagit avec l'oxygène en solution dans le bain liquide pour former des oxydes solides, diminuant ainsi la teneur en oxygène du bain liquide. La modification de ces paramètres a mené à une poudre contenant peu de porosité interne (figure 3.33(e)). Par ailleurs, la teneur en hydrogène dans les poudres TS4 α , TS4 β , TS4 γ et TS4 δ a été analysée pour déterminer si de l'eau pouvait être piégée lors de l'atomisation. La teneur en hydrogène des poudres TS4 α et TS4 β (poudres non poreuses) est inférieure à la limite de détection de la technique utilisée (< 0.0003 %_mH). En ce qui concerne la teneur en hydrogène des poudres TS4 γ et TS4 δ (poudres poreuses), la teneur en hydrogène détectée est de 0.0006 %_mH. A priori, le piégeage de molécules d'eau semble être, du moins en partie, à l'origine de la présence de porosité. Cependant, une teneur aussi faible en hydrogène ne permet pas d'expliquer une augmentation aussi importante (en moyenne +0.07 %_mO) de l'oxygène entre les poudres non poreuses (0.14 – 0.17 %_mO) et les poudres poreuses (0.20 – 0.24 %_mO). En effet, une teneur maximale de 0.0006 %_mH correspond, pour une poudre TS4, à une teneur atomique maximale de 0.029 %_aH. En supposant que l'hydrogène piégé est sous forme de molécules d'eau (H₂O), la teneur atomique en oxygène associée est de 0.0145 %_aO, ce qui se traduit par une teneur de 0.005 %_mO. Une teneur aussi faible que 0.005 %_mO ne peut donc expliquer l'augmentation de +0.07 %_mO mesurée sur les poudres poreuses. De plus, la teneur en hydrogène mesurée est probablement surestimée, car les poudres analysées n'étaient pas entreposées avec des déshydratants (« desiccant ») et les analyses ont été effectuées au moins un an après l'atomisation des poudres, ce qui signifie qu'il y a probablement des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules de poudres. Ainsi, la théorie la plus plausible pour expliquer la présence importante de porosité semble être la solubilité décroissante d'un gaz (argon, azote ou oxygène) en solution dans le liquide lors du refroidissement des particules de poudre de TS4 lors de l'atomisation. Aucun autre essai supplémentaire d'atomisation en laboratoire de la poudre TS4 n'a été réalisé pour tenter de déterminer quel gaz pouvait causer la présence de porosité interne.

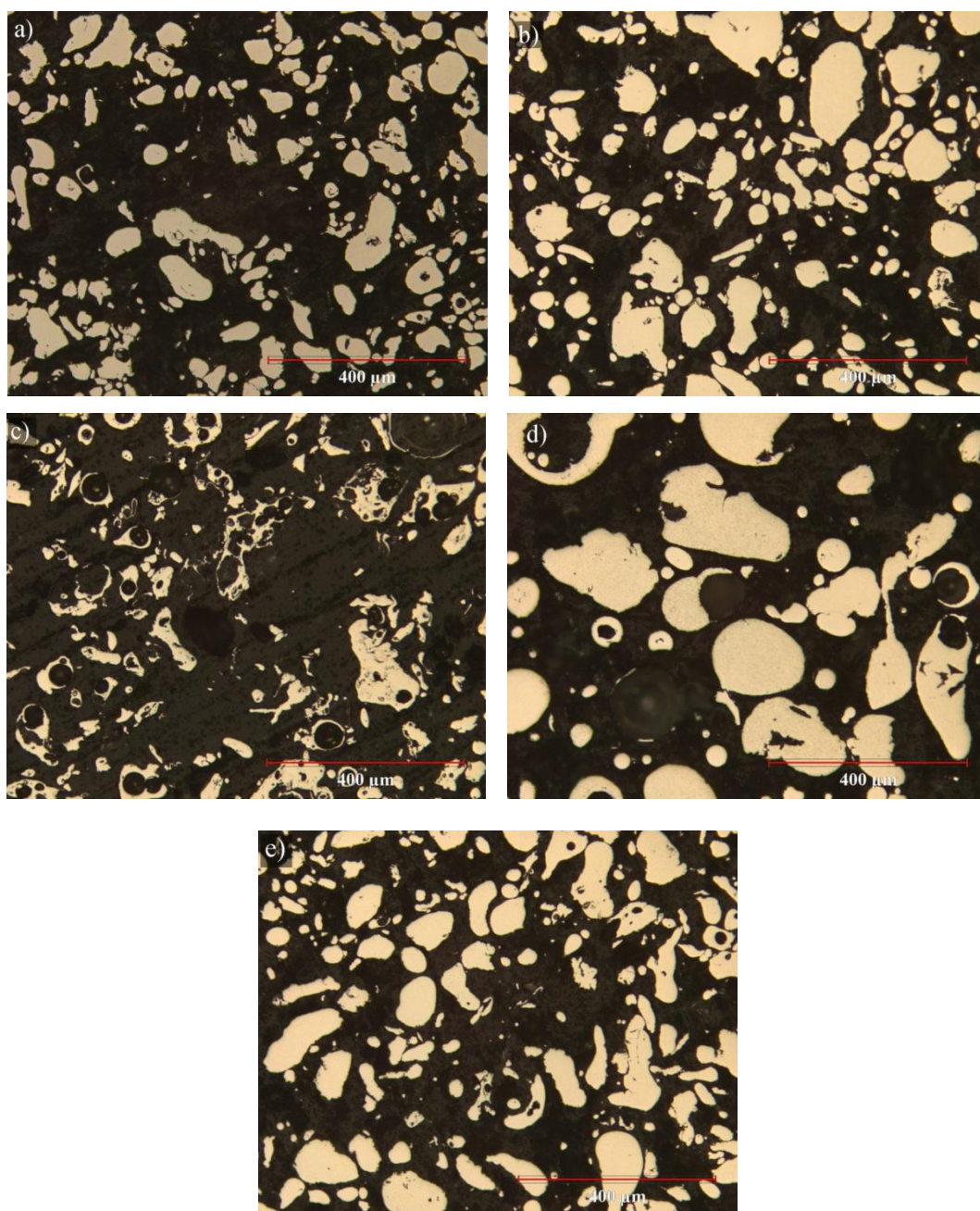


Figure 3.33 : Micrographies optiques des poudres telles qu'atomisée : a) Poudre TS4 α peu poreuse, b) Poudre TS4 β peu poreuse, c) Poudre TS4 γ poreuse, d) Poudre TS4 δ poreuse et e) Poudre TS4 ϵ peu poreuse.

Par ailleurs, dû au succès de l'atomisation en laboratoire de la poudre TS4, des essais d'atomisation industriels ont été réalisés. Ces essais industriels ont permis d'identifier le gaz responsable de la présence de porosité interne dans les particules de poudre TS4. Un total de 14 lots ont été atomisés par deux partenaires industriels producteurs de poudre (PPA et PPB). Le partenaire PPA a atomisé huit lots de poudres TS4 (TS4_{A1} à TS4_{A8}) (tableau 3.16) et le partenaire PPB a atomisé six lots de poudres TS4 (TS4_{B1} à TS4_{B6}) (tableau 3.17). Les poudres fournies par les partenaires industriels sont légèrement broyées (les conditions de broyage ne sont pas connues). Les atomisations du partenaire industriel PPB sont celles qui sont les plus intéressantes, car elles permettent de statuer sur le gaz responsable de la présence de porosités internes dans les poudres TS4. Parmi les poudres atomisées par notre partenaire industriel PPB, les trois premières poudres atomisées (TS4_{B1} à TS4_{B3}) contiennent une fraction volumique importante de porosité interne (figures 3.34(a), 3.34(b) et 3.34(c)). La poudre TS4_{B4} contient peu de porosité (figures 3.34(d)). La poudre TS4_{B5} n'a pu être observée et elle a servi de matière première pour la poudre TS4_{B6}.

Tableau 3.16 : Composition chimique des poudres atomisées en industrie par le partenaire PPA (%_m), écoulement et densité apparente.

[illegible]

Tableau 3.17 : Composition chimique des poudres atomisées en industrie par le partenaire PPB (%_m), écoulement et densité apparente.

	C	Cr	Mo	W	V	Si	Mn	S	O	N	Écoulement (s / 50 g)	Densité apparente (g/cm ³)
Cible TS4	3.8	12.5	1.5	2.5	6.0	-	-	-	-		-	-
TS4_{B1}	3.4	11.94	1.43	2.3	4.3	0.12	0.06	0.04	0.29	0.07	108	1.09
TS4_{B2}	3.17	11.8	1.63	2.2	6.07	0.22	0.06	0.03	0.35	0.18	74	1.43
TS4_{B3}	3.64	12.36	1.61	2.25	5.88	0.32	0.09	0.06	0.27	0.13	51	1.93
TS4_{B4}	3.22	13.4	1.37	2.52	3.85	0.24	0.26	0.02	0.14	0.07	26	3.31
TS4_{B5}*	3.78	13.68	1.74	2.31	6.59	0.41	0.26	0.03	0.29	n/d	45	2.07
TS4_{B6}	3.22	10.96	1.31	2.31	5.51	0.13	0.14	0.03	0.19	n/d	33	2.77
* Aucun échantillon n'a pu être observé de ce lot qui a été refondu pour la production de TS4_{B6}												

La plupart des paramètres d'atomisation des poudres produites par notre partenaire PPB n'ont pu être obtenus. Cependant, ces deux paramètres sont connus : le fluide d'atomisation est l'eau et aucune atmosphère protectrice d'argon n'a été utilisée. Tout comme pour les poudres TS4 γ et TS4 δ atomisées en laboratoire, la teneur en oxygène des poudres poreuses atomisées par notre partenaire PPB est relativement élevée; 0.29 %_mO pour TS4_{B1}, 0.35 %_mO pour TS4_{B2} et 0.27 %_mO pour TS4_{B3}. En ce qui concerne les poudres contenant peu de porosité, la teneur en oxygène est similaire aux poudres TS4 α (0.14 %_mO) et TS4 β (0.17 %_mO), soit 0.14 %_mO pour TS4_{B4} et 0.19 %_mO pour TS4_{B6}. Un paramètre a été intentionnellement modifié par notre partenaire PPB avec l'ajout d'une faible teneur en manganèse à partir de la poudre TS4_{B4} (la teneur exacte en Mn ajouté n'a pu être obtenue). Le manganèse est typiquement utilisé dans la production d'aciers comme désoxydant.

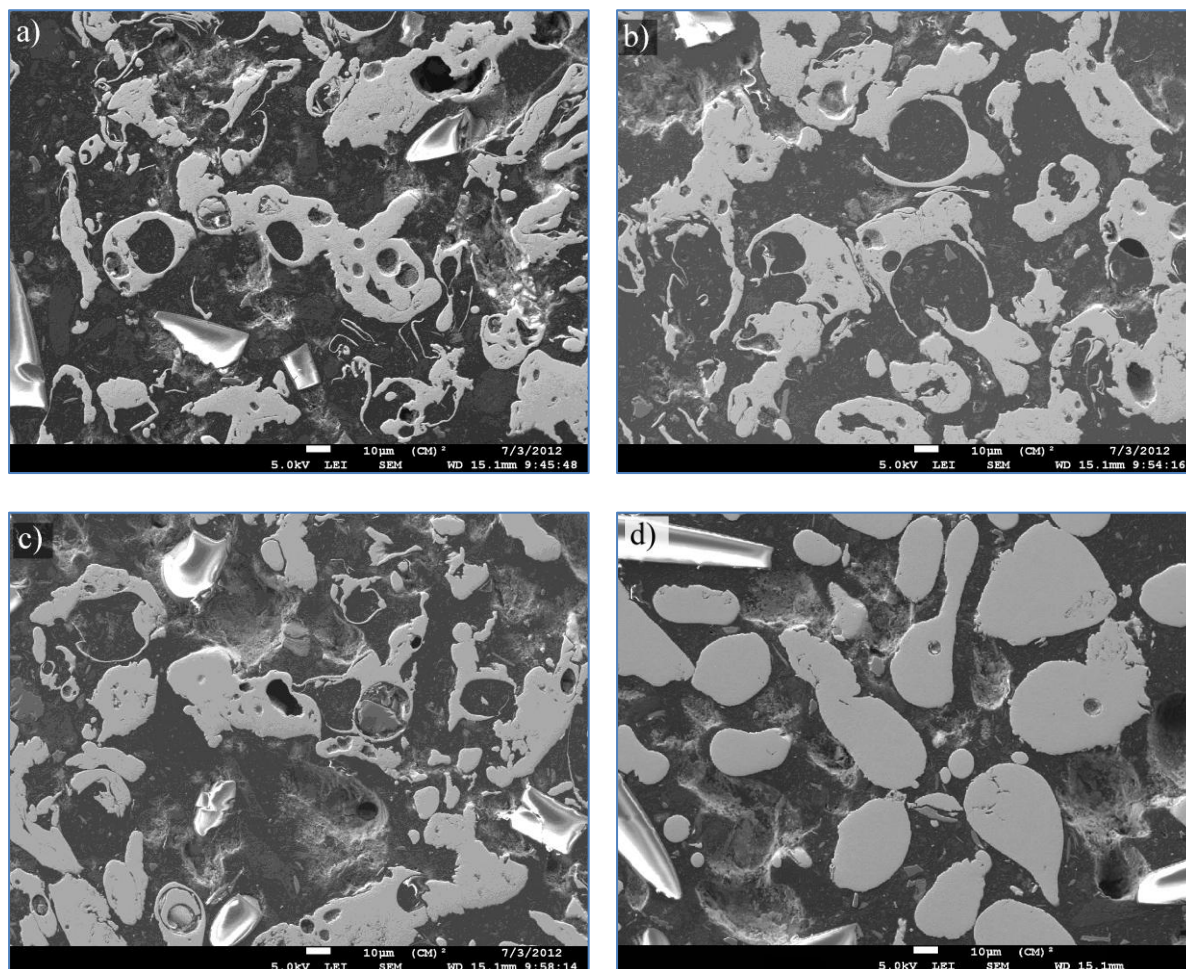


Figure 3.34 : Micrographies en électrons secondaires montrant une présence importante de porosité interne dans les trois premières poudres produites par notre partenaire PPB a) Poudre poreuse TS4_{B1}, b) Poudre poreuse TS4_{B2}, c) Poudre poreuse TS4_{B3} et d) Poudre peu poreuse TS4_{B4}.

Comme l'hypothèse de la formation de porosités internes est le rejet d'un gaz en solution, lors du refroidissement, au cœur des particules, la première étape est d'identifier les gaz possiblement en contact avec le bain liquide. Trois gaz peuvent entrer en contact avec le bain liquide lors des atomisations de TS4 soit l'argon, l'azote et l'oxygène. Du fait que l'argon n'est pas utilisé par notre partenaire PPB et que de la porosité interne a été observée, l'argon ne peut être la cause principale de formation de porosité interne. De plus, la solubilité de l'argon dans les aciers et les

fontes est très faible (0.01 à 1 ppb pour des aciers liquides à faible carbone et, à 1400°C, elle est de l'ordre de 0.001 ppb pour des fontes liquides à 4.5 %_mC) (Ishii, 2000; Boom, 2000; Kamperman, 1998). En ce qui concerne l'azote, sa solubilité augmente dans l'austénite avec une diminution de la température pour atteindre une solubilité maximale de 2.8 %_mN (dans du fer pur) (Wriedt, 1992). De plus, si de l'azote était piégé dans les porosités internes, la teneur en azote devrait être plus élevée dans les échantillons poreux. Cependant, la teneur est la même (0.07 %_mN) dans la poudre TS4_{B1} (poreuse) que dans celle de la poudre TS4_{B4} (peu poreuse). Pour ces raisons, il est raisonnable de croire que l'azote n'est pas l'élément responsable de la présence de porosité interne dans les poudres TS4. L'oxygène est le gaz qui semble donc être responsable de la présence de porosité interne importante dans la poudre TS4. D'ailleurs, l'ajout d'un désoxydant comme le manganèse ou l'aluminium dans le bain liquide réduit la fraction volumique de porosité dans les poudres. Ces éléments réagissent avec l'oxygène en solution dans le bain liquide, abaissant ainsi la teneur en oxygène en solution, et précipitent sous forme d'oxydes solides. Ainsi, l'oxygène serait le principal gaz responsable de la formation de porosité. De plus, la solubilité de l'oxygène est relativement importante dans le fer liquide (environ 0.20 %_mO à 1550°C), alors que cette solubilité est inférieure à 0.003 %_mO à 1394°C dans l'austénite (Wriedt, 1992b). Le fait d'ajouter du carbone dans le liquide abaisserait la solubilité de l'oxygène dans le liquide (Ghosh, 2000), mais la solubilité de l'oxygène reste tout de même plus élevée dans le liquide que dans l'austénite. L'hypothèse la plus probable est donc que l'oxygène en solution dans le bain liquide est rejeté au front de solidification par les dendrites d'austénite vers le cœur des particules. L'oxygène réagirait avec le carbone en solution, dont la teneur est élevée dans la poudre TS4, pour former des gaz (CO/CO₂). La pression élevée de ces gaz internes à haute température aurait pour effet d'occasionner l'expansion de ces bulles de gaz et pourrait mener à la formation de coquilles et même de faire exploser certaines particules. D'ailleurs, certains résultats présentés dans la prochaine section montrent qu'une diminution de la teneur en carbone dans la poudre TS4 mène à la présence d'oxydes interne plutôt que de favoriser la formation de porosité interne. Néanmoins, bien que l'hypothèse la plus probable de la formation de pores internes soit causée par l'oxygène en solution dans le bain liquide, il est possible que les autres théories de formation de pores internes puissent y jouer un rôle mineur qui s'additionne à celui de l'oxygène.

3.7 Effet du carbone

Bien que la teneur cible de la poudre TS4 soit de 3.8 %_mC, la teneur des poudres atomisées en laboratoire et industriellement varie beaucoup. Ainsi, la teneur en carbone varie de 3.48 %_mC à 3.83 %_mC pour les atomisations en laboratoire, varie entre 3.03 %_mC à 3.80 %_mC pour les atomisations industrielles de notre partenaire PPA et varie entre 3.17 %_mC à 3.78 %_mC pour les atomisations industrielles de notre partenaire PPB.

L'hypothèse de départ portant sur l'effet protecteur d'une teneur élevée en carbone (3.8 %_mC) a été confirmée à la section précédente. Une teneur de 3.8 %_mC, permet de limiter l'oxydation interne des particules de poudre TS4 et la couche d'oxyde de surface est relativement mince (< 200 nm). De nouveaux lots de poudre TS4 avec une teneur en carbone variable ont été atomisés en laboratoire pour étudier son effet protecteur contre l'oxydation. Quatre lots ont été atomisés avec une teneur en carbone qui varie de 3.4 %_mC à 0.78 %_mC (poudres TS4_{C3.4} à TS4_{C0.8} – tableau 3.18). Outre la teneur en carbone qui varie, les autres paramètres d'atomisation sont les mêmes que pour la poudre TS4 α et TS4 β : diamètre du jet liquide (5 mm), pression d'atomisation (environ 4 MPa), température du bain liquide (1550 °C à 1600 °C) et air ambiant comme atmosphère.

Tableau 3.18 : Composition chimique des poudres atomisées pour évaluer l'effet protecteur du carbone contre l'oxydation.

	C	Cr	Mo	W	V	Si	Mn	S	O
Cible TS4	3.8	12.5	1.5	2.5	6	-	-	-	-
TS4α	3.83	11.80	1.70	2.9	4.90	0.27	-	-	0.14
TS4β	3.80	12.51	1.63	2.5	6.15	0.20	-	-	0.17
TS4_{C3.4}	3.40	12.43	1.60	2.54	5.65	-	-	-	0.19
TS4_{C2.7}	2.70	12.66	1.66	2.56	5.87	-	-	-	0.25
TS4_{C1.5}	1.51	12.35	1.23	2.36	7.30	-	-	-	0.50
TS4_{C0.8}	0.78	12.32	1.51	2.39	7.00	-	-	-	0.88

La figure 3.35 présente des micrographies en électrons rétrodiffusés des quatre lots atomisés suivants : TS4_{C3.4}, TS4_{C2.7}, TS4_{C1.5} et TS4_{C0.8}. La principale observation est qu'avec une

augmentation de la teneur en oxygène, la présence d'oxyde augmente. La poudre TS4_{C3.4} (0.19 %_mO) contient quelques oxydes internes de faible taille (< 100 nm). Ce résultat est similaire à celui observé dans les poudres TS4 α (0.14 %_mO) et TS4 β (0.17 %_mO). Avec une diminution de la teneur en carbone (TS4_{C2.7}; 0.25 %_mO), il y a toujours de petits oxydes (< 100 nm) présents, mais il y a également quelques oxydes de taille moyenne (< 100 à 500 nm). La poudre TS4_{C1.5} (0.50 %_mO) la quantité de petits oxydes (< 100 nm) et d'oxyde de taille moyenne (100 à 500 nm) augmente. De plus, la fréquence de gros oxydes (> 500 nm) augmente également. En ce qui concerne la poudre TS4_{C0.8}, qui contient la teneur en oxygène la plus élevée (0.88 %_mO), la morphologie des oxydes est différente de celle observée dans les autres échantillons. Au lieu d'être sous forme sphérique, les oxydes sont sous forme de bandes à l'intérieur des particules. Ces bandes d'oxydes ont une épaisseur d'environ 100 à 300 nm et leur longueur peut atteindre quelque dizaines de micromètres. En plus de ces bandes d'oxydes, l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface augmente à certains endroits et peut atteindre environ 400 nm. Il est à noter que la distribution des oxydes interne n'est pas uniforme d'une poudre à l'autre et ce pour les quatre poudres (TS4_{C3.4}, TS4_{C2.7}, TS4_{C1.5} et TS4_{C0.8}).

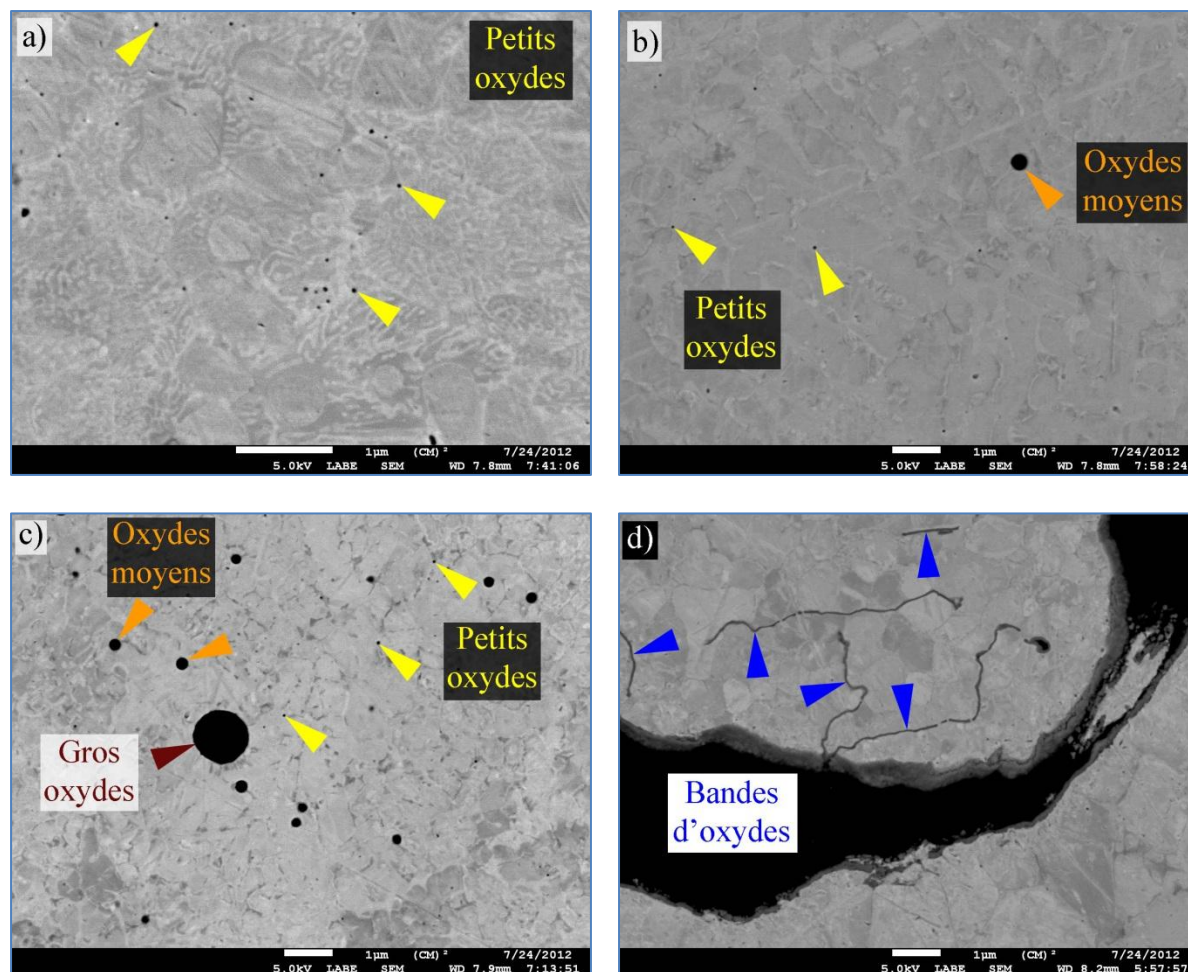
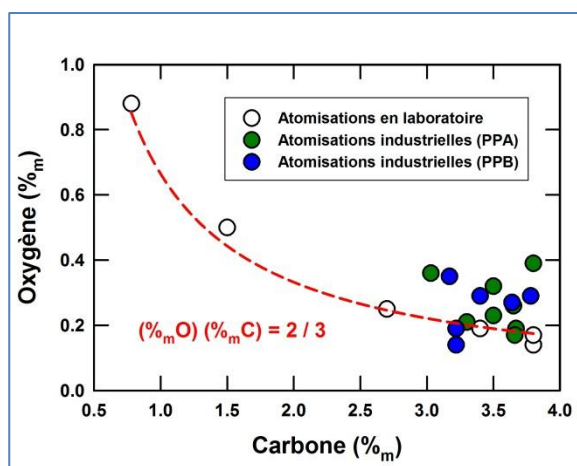


Figure 3.35 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des poudres telles qu'atomisées a) TS4_{C3.4}, qui contient quelques petits oxydes (< 100 nm), b) TS4_{C2.7}, qui contient principalement de petits oxydes (< 100 nm), mais qui contient quelques oxydes de taille moyenne (entre 100 et 500 nm), c) TS4_{C1.5}, qui contient des petits oxydes (< 100 nm), des oxydes de taille moyenne (100 à 500 nm) et quelques gros oxydes (> 500 nm) et d) TS4_{C0.8}, qui contient des bandes d'oxydes dont la largeur est d'environ 100 à 300 nm et la longueur peut atteindre une dizaine de micromètres.

La figure 3.36 met en évidence la corrélation inverse (équation 4) entre la teneur en oxygène et la teneur en carbone des 6 lots présentés au tableau 3.18. Cette corrélation empirique est toutefois limitée aux atomisations en laboratoire dans les mêmes conditions d'atomisation pour une teneur en carbone variant de 0.8 %_mC à 3.8 %_mC. De plus, la poudre doit contenir une faible fraction volumique de porosité interne et d'inclusions d'oxydes autres que ceux contenant des éléments

d'alliage. La présence de porosité et d'oxydes internes (ex. : SiO_2 , MnO , Al_2O_3 , etc.) aurait pour effet de surestimer la teneur en oxygène lors des analyses chimiques. Comme plusieurs de ces paramètres ne sont pas constants dans les lots atomisés industriellement ($\%_m\text{Si}$, $\%_m\text{Mn}$ et fraction volumique de porosité) cette corrélation nécessiterait l'inclusion de ces paramètres pour être applicable aux lots atomisés industriellement. Néanmoins, les résultats des lots industriels sont également présentés à la figure 3.36.

Figure 3.36 : Effet de la teneur en carbone sur la teneur en oxygène dans les poudres TS4 atomisées en laboratoire.



$$\%_m\text{O} = \frac{2}{3 \times \%_m\text{C}} \quad \text{Équation 4}$$

Tel que mentionné au début de cette section, la teneur en carbone varie beaucoup dans les lots atomisés industriellement. La teneur en carbone est souvent inférieure à 3.8 $\%_m\text{C}$ et peut descendre jusqu'à environ 3.2 $\%_m\text{C}$. Comme la teneur en oxygène est liée à la teneur en carbone (équation 4) il est possible de déterminer la valeur seuil minimale de la teneur en carbone pour obtenir la valeur limite supérieure de la teneur en oxygène. En industrie, la valeur maximale de la teneur en oxygène pour les poudres broyées TS4 conformes est d'environ 0.2 $\%_m\text{O}$. La

valeur seuil de la teneur en carbone pour obtenir 0.2 %_mO selon l'équation 4 est de 3.33 %_mC. Cette valeur de 3.33 %_mC n'est valable que pour des conditions d'atomisations similaires à celles utilisées en laboratoire. Pour que cette valeur soit valable en industrie, la poudre doit contenir une fraction volumique faible de porosité et des teneurs en désoxydants similaires à celles des poudres atomisées en laboratoire (%_mSi, %_mMn, %_mAl, etc.). Donc, pour éviter une oxydation trop importante, la teneur en carbone minimale suggérée est de 3.33 %_mC pour des conditions similaires à celles utilisées en laboratoire.

En plus de son interaction avec l'oxygène, le carbone a également un impact sur la microdureté des particules de poudre. Le tableau 3.19 présente la microdureté des particules de poudre TS4 en fonction de la teneur en carbone de quelques poudres atomisées en laboratoire et en industrie.

Tableau 3.19 : Microdureté des particules des poudres TS4 telles qu'atomisées en fonction de la teneur en carbone.

	% _m C	Microdureté (HV _{0.025})
TS4α	3.83	1050
TS4β	3.80	1052
TS4ϵ	3.62	858
TS4_{C3.4}	3.40	865
TS4_{C2.7}	2.70	807
TS4_{C1.5}	1.51	641
TS4_{C0.8}	0.78	476
TS4_{A2}	3.80	1093
TS4_{A3}	3.30	860
TS4_{A4}	3.65	957
TS4_{A5}	3.67	1023
TS4_{A6}	3.03	904
TS4_{A7}	3.66	946
TS4_{A8}	3.50	923
TS4_{B4}	3.22	883
TS4_{B6}	3.22	790

La figure 3.37 met en évidence l'augmentation de la microdureté en fonction de l'augmentation de la teneur en carbone des poudres TS4 telles qu'atomisées. La corrélation empirique

(équation 5) met en relation la microdureté en fonction de la teneur en carbone dans les poudres pour des teneurs en carbone variant de 2.7 %_mC à 3.8 %_mC. La dureté des poudres dont la teneur en carbone est faible (TS4_{C1.5} et TS4_{C0.8}) n'a pas été utilisée pour établir l'équation 5, car la microstructure de ces poudres diffère des poudres à haut carbone par la présence, entre autres, de ferrite.

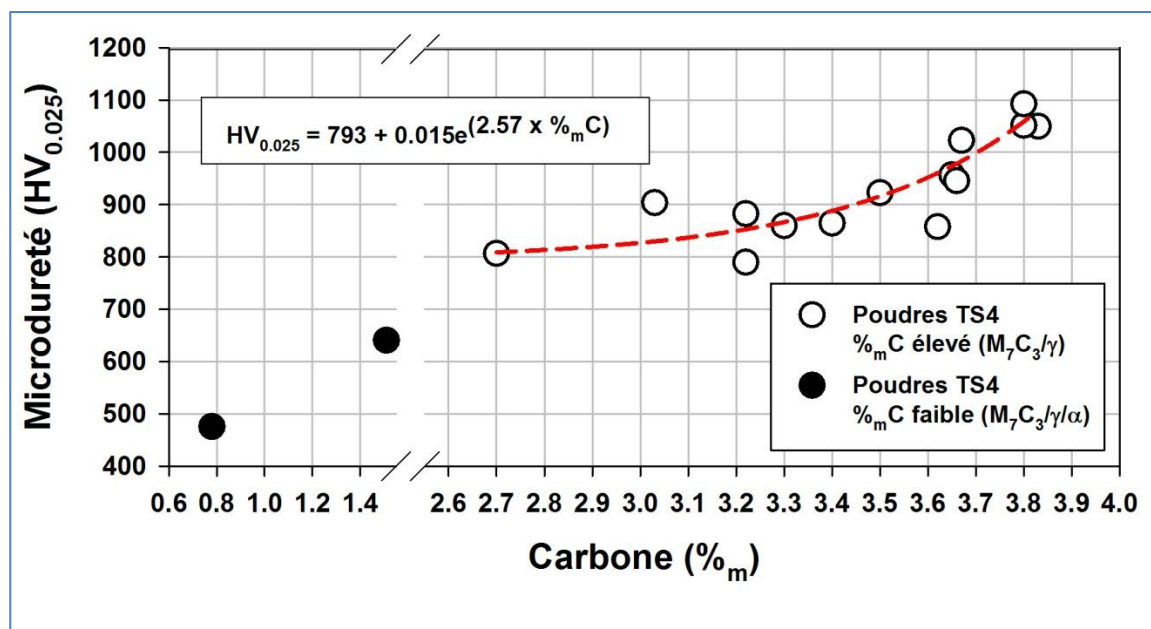


Figure 3.37 : Microdureté des particules de poudres en fonction de la teneur en carbone des poudres TS4 telles qu'atomisées.

$$HV_{0.025} = 793 + 0.015 \times e^{(2.57 \times \%_m C)} \quad \text{Équation 5}$$

$$(2.7 > \%_m C > 3.8)$$

À l'aide de l'équation 5, la microdureté de la poudre peut être déterminée en fonction de la teneur en carbone de la poudre. Pour une teneur de 3.33 %_mC, teneur en carbone minimale suggérée pour limiter l'oxydation des poudres, la dureté calculée est de 871 HV_{0.025}. Comme la compressibilité d'un mélange est généralement liée à la microdureté des particules de poudre, le chapitre suivant traite de l'effet de différents paramètres des poudres, notamment la dureté de la poudre TS4, sur la compressibilité de mélanges contenant une fraction de poudre TS4.

CHAPITRE 4 EFFETS DES CARACTÉRISTIQUES ET DES PROPRIÉTÉS DES NOUVELLES POUDRES SUR LA COMPRESSIBILITÉ ET LA MICROSTRUCTURE APRÈS FRITTAGE

4.1 Introduction

Une nouvelle poudre d'acier à outils (TS4) a été développée et produite en laboratoire et industriellement avec succès. La prochaine étape dans le développement de pièces résistantes à l'usure est le développement de mélanges contenant la poudre TS4 pour maximiser les propriétés de pièces élaborées à partir de ces mélanges. L'effet de différents paramètres sur la compressibilité a été d'abord étudié (la quantité de poudre TS4 ajoutée, la dureté de la poudre TS4 et la morphologie des particules de poudre TS4). Par la suite, l'effet de différents additifs ajoutés aux mélanges a été étudié. L'analyse des résultats a mené à un mélange optimal pour l'élaboration de pièces résistantes à l'usure à haute température.

4.2 Compressibilité de mélanges

Une augmentation de la densité d'une pièce produite par le procédé de métallurgie des poudres a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces finales. Les moyens usuels pour augmenter la densité d'une pièce pressée sont d'augmenter la pression de compaction ou d'améliorer la compressibilité du mélange. La capacité maximale de la presse qui permet de produire des échantillons pour les essais d'usure est de l'ordre de 66 tonnes. Comme la dureté de la poudre TS4 est élevée (850 à 1050 HV_{0.025}), il faut soit augmenter la pression de compaction ou optimiser le mélange pour améliorer la compressibilité. Comme la capacité de la presse est limitée, une optimisation du mélange contenant de la poudre TS4 devient nécessaire. Puisque la microstructure de la poudre TS4 est constituée d'environ 50 %_v de carbures (M₇C₃, M₈C₇), celle-ci ne peut accommoder beaucoup de déformation plastique lors du pressage. Pour accommoder cette déformation plastique, la poudre TS4 est utilisée comme poudre de renfort et est jumelée avec une poudre d'acier compressible. La première étape est donc de déterminer la quantité maximale de poudre TS4 qui peut être ajoutée dans un mélange tout en s'assurant que la densité à cru de la pièce soit suffisamment élevée.

4.2.1 Effet de la quantité de poudre TS4

Le premier paramètre pour l'optimisation du mélange est de déterminer la quantité maximale qui peut être ajoutée dans un mélange. Pour ce faire, des mélanges contenant différentes quantités de poudres TS4 ont été élaborés (tableau 4.1). Comme le but de ces essais est de déterminer la quantité maximale qui peut être ajoutée dans des conditions optimales, les trois mélanges élaborés ne contiennent que de la poudre TS4 et une poudre d'acier non allié très compressible (Atomet 1001). Du lubrifiant a également été ajouté (0.5 %_m Kenolube). Des courbes de compressibilité ont été réalisées (pour des pressions de 552 MPa, 689 MPa et 827 MPa) et les résultats sont présentés au tableau 4.1 et illustrés à la figure 4.1.

Tableau 4.1 : Composition des mélanges (%_m) pour évaluer la compressibilité maximale de la TS4_{A7} et la densité volumique d'échantillons compactés à 552 MPa, 689 MPa et 827 MPa.

Mélange	TS4 _{A7}	Atomet 1001	Kenolube	Densité volumique (g/cm ³)		
				552 MPa	689 MPa	827 MPa
LM5	15	85	0.5	6.56	6.79	6.94
LM6	20	80	0.5	6.41	6.65	6.82
LM7	25	75	0.5	6.27	6.52	6.68

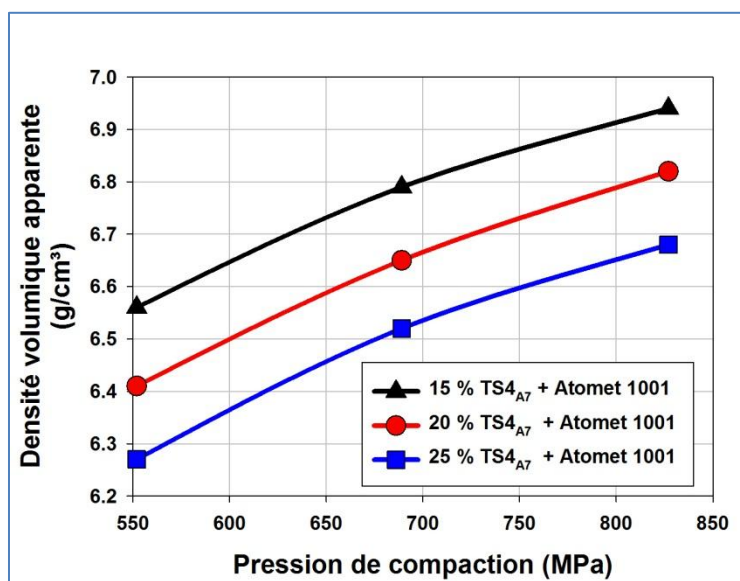


Figure 4.1 : Courbes de compressibilité des mélanges LM5 à LM7.

La figure 4.1 illustre bien l'impact important de la quantité de poudre TS4 ajoutée sur la compressibilité du mélange. Une augmentation de 5 %_m de TS4 réduit la densité volumique d'environ 0.14 g/cm³ pour une pression de compaction donnée. À 827 MPa (60 TSI), la densité volumique du mélange LM5 est de 6.94 g/cm³, celle du mélange LM6 est de 6.82 g/cm³ et celle du mélange LM7 est de 6.68 g/cm³. La densité volumique cible pour les pièces à cru requise pour l'utilisation de ce mélange pour l'application visée par notre partenaire industriel est de 6.85 à 6.95 g/cm³. La densité volumique du mélange LM7 (25 %_m TS4) à 827 MPa est de 6.68 g/cm³, ce qui n'est pas suffisant pour atteindre le 6.85 g/cm³ minimal requis par Federal-Mogul. En ce qui concerne le mélange LM5 (15 %_m TS4), la densité volumique à 827 MPa est de 6.94 g/cm³, ce qui dépasse la valeur minimale requise de 6.85 g/cm³. La densité volumique du mélange LM6, (20 %_m TS4) à 827 MPa est de 6.82 g/cm³, ce qui est légèrement inférieur à la valeur cible de 6.85 g/cm³. Cependant, la charge maximale de la presse pour la production des échantillons d'usure est de 66 tonnes, ce qui devrait permettre d'atteindre la valeur seuil de 6.85 g/cm³. Comme un des principaux avantages de la nouvelle poudre TS4 est son faible coût et que Federal-Mogul veut maximiser la quantité de poudre TS4 dans les mélanges, la quantité déterminée de TS4 dans les mélanges a été fixée à 20 %_m. La teneur de TS4 étant fixée à 20 %_m, l'effet des propriétés et des caractéristiques des poudres a été étudié sur la compressibilité. Le premier paramètre étudié est la microdureté de la poudre TS4.

4.2.2 Effets des propriétés des poudres TS4

Il a été vu dans les sections précédentes que la microdureté peut varier grandement (850 à 1050 HV_{0.025}) en fonction de la teneur en carbone dans la poudre TS4. Pour étudier l'effet de la dureté sur la compressibilité, trois mélanges contenant de la TS4 ont été élaborés (tableau 4.2). Trois lots de poudre TS4 de microdureté différente ont été utilisés pour étudier l'effet de la dureté sur la compressibilité. Le tableau 4.3 présente les mesures de densité volumique des échantillons pressés pour déterminer la compressibilité, alors que la figure 4.2 présente les courbes de compressibilité.

Tableau 4.2 : Composition des mélanges pour étudier l'effet de la microdureté de la poudre TS4 sur la compressibilité (%_m).

Mélange	Composition du mélange (% _m)							
	TS4			MnS	Cuivre	Graphite	Poudre de base	Kenolube
	% _m TS4	# lot	% _m C					
LM8	20	TS4 _{A7}	3.66	oui	oui	oui	Bal.	0.5
LM9	20	TS4 _{C3.4}	3.4	oui	oui	oui	Bal.	0.5
LM10	20	TS4 _{C2.7}	2.7	oui	oui	oui	Bal.	0.5

Tableau 4.3 : Valeur des densités volumiques mesurées pour obtenir les courbes de compressibilité (figure 4.2) et microdureté des particules de poudre TS4 étudiées.

Mélange	Densité volumique (g/cm ³)			TS4	Microdureté de la poudre TS4 (HV _{0.025})
	552 MPa	689 MPa	827 MPa		
LM8	6.43	6.64	6.79	TS4 _{A7}	946
LM9	6.72	6.90	7.03	TS4 _{C3.4}	865
LM10	6.68	6.87	6.99	TS4 _{C2.7}	807

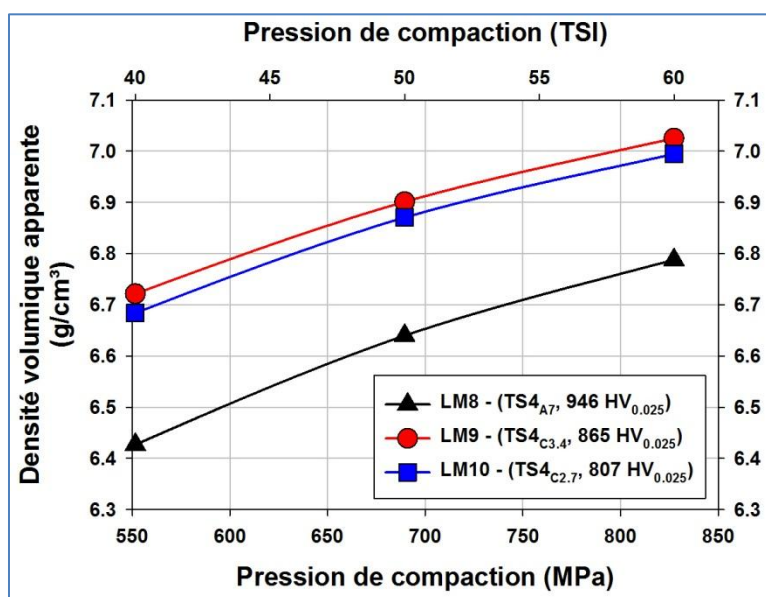


Figure 4.2 : Courbes de compressibilité pour déterminer l'effet de la microdureté des particules de poudre TS4 sur la compressibilité.

Le mélange le moins compressible est celui qui contient la poudre TS4 dont la dureté est la plus élevée (946 HV_{0.025}). La densité volumique du mélange LM8 est de 6.79 g/cm³ à 827 MPa (60 TSI). Les deux autres mélanges, LM9 et LM10, sont plus compressibles soit 7.03 g/cm³ et 6.99 g/cm³ respectivement à 827 MPa (60 TSI). À priori, la microdureté des particules TS4 semble avoir un effet important sur la compressibilité des mélanges. Une diminution de microdureté d'environ -80 HV_{0.025} (946 à 865 HV_{0.025}) occasionne une augmentation de la densité volumique de +0.24 g/cm³ à 827 MPa. Cependant, une diminution de microdureté supplémentaire d'environ -60 HV_{0.025} (865 à 807 HV_{0.025}) occasionne une diminution de la densité volumique de -0.04 g/cm³ à 827 MPa. Toutefois, deux autres paramètres qui peuvent avoir un impact important sur la compressibilité (la distribution de taille et la morphologie des poudres) varient en plus de la variation de la microdureté. La figure 4.3 présente des micrographies en électrons secondaires des poudres TS4_{A7}, TS4_{C3.4} et TS4_{C2.7}; le tableau 4.4 présente la fraction volumique cumulative (D₁₀, D₅₀ et D₉₀) de ces poudres.

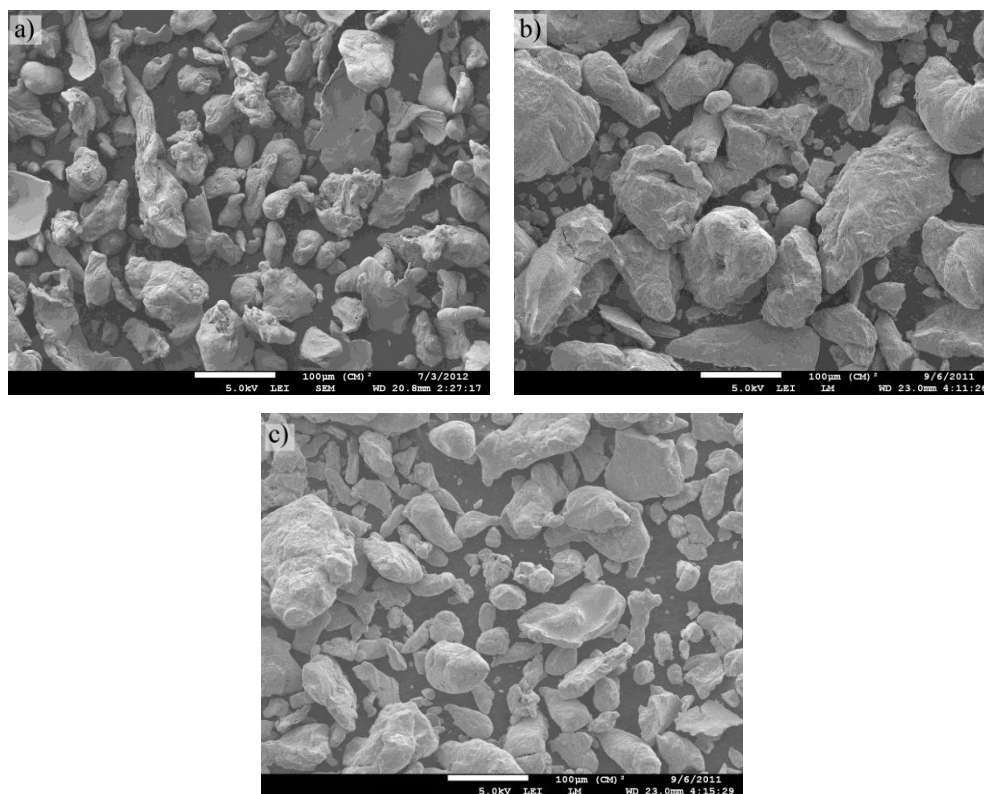


Figure 4.3 : Micrographies en électrons secondaires des poudres a) TS4_{A7}, b) TS4_{C3.4} et c) TS4_{C2.7}.

Tableau 4.4 : Fraction volumique cumulative (D_{10} , D_{50} et D_{90}) des poudres TS4_{A7}, TS4_{C3.4}, TS4_{C2.7} et Atomet 1001.

Poudre	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
TS4 _{A7}	37	93	170
TS4 _{C3.4}	44	101	174
TS4 _{C2.7}	40	94	165
Atomet 1001	65	133	220

Pour déterminer l'effet de la distribution de taille et de la morphologie, cinq mélanges ont été élaborés (tableau 4.5). La première série de mélanges (MC1, MC2 et MC3) a été effectuée pour évaluer l'effet de la distribution de taille sur la compressibilité. Le mélange MC2 est le mélange de référence de cette série et contient 20 %_m TS4_{A7} et 80 %_m de poudre de fer Atomet 1001. Le mélange MC1 contient 20 %_m de TS4_{A7-F}, dont la distribution de taille est plus fine que la poudre TS4_{A7}, car les particules de poudre de taille supérieure à 75 μm ont été retirées par tamisage. Le mélange MC3 contient 20 %_m de TS4_{A7-G}, dont la distribution de taille est plus grossière que la poudre TS4_{A7}, car les particules de poudre de taille inférieure à 45 μm ont été retirées par tamisage. Le tableau 4.6 présente la distribution de taille des poudres TS4_{A7}, TS4_{A7-F} et TS4_{A7-G} et la figure 4.4 met en évidence leur distribution. Le tableau 4.7 et la figure 4.5 présentent les résultats des essais de compressibilité des mélanges MC1, MC2 et MC3.

Tableau 4.5 : Composition des mélanges pour l'étude de l'effet de la distribution de taille et de la morphologie sur la compressibilité.

Mélange	Composition du mélange (% _m)			
	Particule dure		Atomet 1001	Kenolube
	% _m	Poudre		
MC1	20	TS4 _{A7-F} (< 75 μm)	80	0.5
MC2	20	TS4 _{A7}	80	0.5
MC3	20	TS4 _{A7-G} (> 45 μm)	80	0.5
MC4*	20	G35 non broyée	80	0.5
MC5*	20	G35 broyée	80	0.5

* La poudre G35 est une poudre de fer non alliée qui contient environ 4 %_mC

Tableau 4.6 : Distribution de taille des poudres TS4 utilisées pour déterminer l'effet de la distribution de taille sur la compressibilité.

Tamis	Taille (µm)	TS4 _{A7} (% _m)	TS4 _{A7-F} * (% _m)	TS4 _{A7-G} * (% _m)
+100	+150	0.8	-	1.2
+140	+105	8.4	-	13.0
+200	+75	21.8	-	33.6
+270	+53	23.1	33.5	35.6
+325	+45	10.7	15.5	16.5
+500	+25	22.7	32.9	-
-500	-25	12.5	18.1	-

* Distribution de taille théorique calculée à partir de celle de la poudre TS4_{A7}.

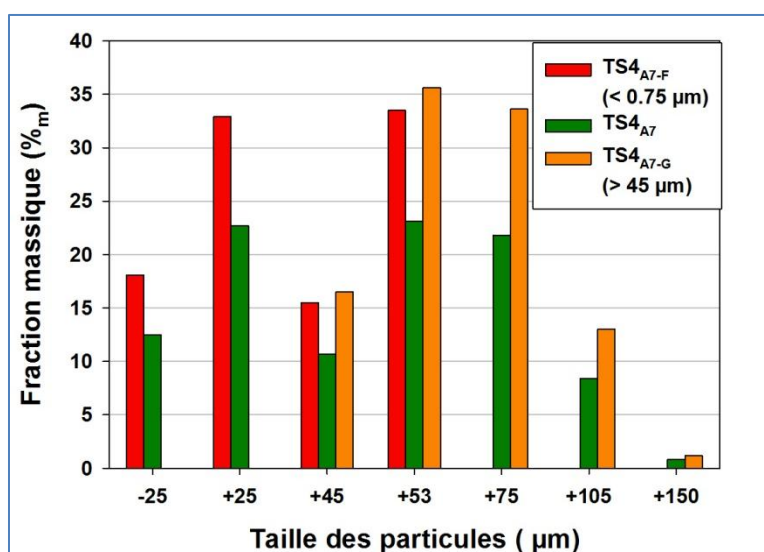


Figure 4.4 : Distribution de taille des poudres TS4 utilisées pour déterminer l'effet de la distribution de taille sur la compressibilité.

Tableau 4.7 : Résultats des essais pour déterminer l'effet de la distribution de taille sur la compressibilité.

Mélange	Densité volumique (g/cm ³)			Particule dure
	552 MPa	689 MPa	827 MPa	
MC1	6.46	6.70	6.81	TS4 _{A7-F} (< 75 µm)
MC2	6.44	6.66	6.82	TS4 _{A7}
MC3	6.41	6.65	6.77	TS4 _{A7-G} (> 45 µm)

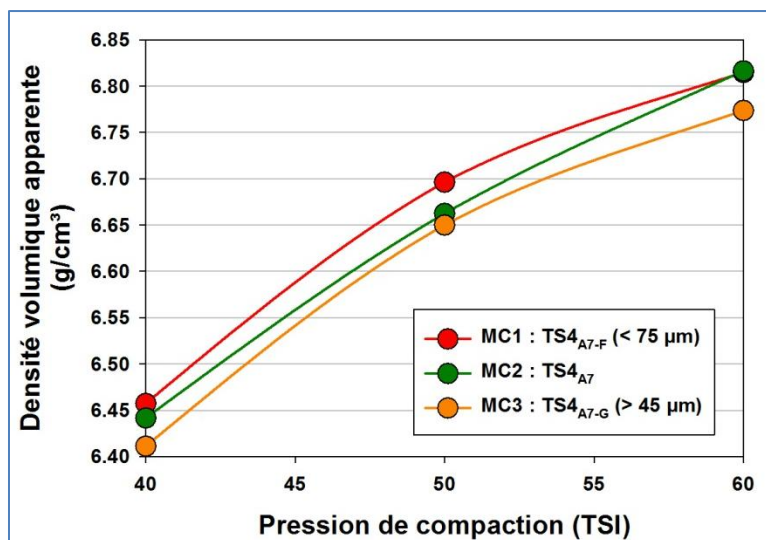


Figure 4.5 : Courbes de compressibilité des mélanges MC1, MC2 et MC3.

Le mélange le plus compressible est le mélange MC1 qui contient la poudre TS4_{A7-F}, qui est la poudre la plus fine, alors que le mélange le moins compressible est le mélange qui contient la poudre grossière TS4_{A7-G}. La différence de densité volumique entre le mélange MC1 (TS4_{A7-F}) et le mélange MC3 (TS4_{A7-G}) est de 0.05 g/cm³ à 552 MPa (40 TSI) et à 689 MPa (50 TSI) et est de 0.04 g/cm³ à 827 MPa (60 TSI). La compressibilité du mélange de référence MC2 se situe entre celle du mélange MC1 et du mélange MC3. À la pression la plus élevée étudiée (827 MPa; 60 TSI), la compressibilité est semblable pour les mélanges MC1 (6.81 g/cm³) et MC2 (6.82 g/cm³) et ces deux mélanges sont plus compressibles que le mélange MC3 (6.77 g/cm³). L'effet de la distribution de taille est donc relativement faible sur la compressibilité. De plus, il a été vu précédemment que la morphologie (rondeur et facteur de forme) des petites particules diffère de celle des grosses particules. Ceci a pour incidence que l'effet de la morphologie ne peut être éliminé lors de l'interprétation des résultats pour les mélanges MC1, MC2 et MC3.

Suite à l'étude de l'effet de la distribution de taille, l'effet de la morphologie sur la compressibilité a été étudié. Les mélanges MC4 et MC5 ont été élaborés pour étudier l'effet de la morphologie sur la compressibilité et le mélange MC2 est le mélange de référence. Étant donné qu'en pratique il est difficile de séparer les particules de la poudre TS4_{A7} en fonction de leur morphologie, une autre poudre (grenaille G35) a été utilisée pour remplacer la poudre TS4_{A7} dans

les mélanges (MC4 et MC5). La morphologie de la grenaille G35 telle qu'atomisée est relativement sphérique. La grenaille G35 est composée de fer et contient environ 4 %_mC, ce qui lui confère une microdureté comparable ($1069 \text{ HV}_{0.025} \pm 135$) à celle de la poudre TS4_{A7} ($946 \text{ HV}_{0.025}$). La grenaille G35 telle qu'atomisée a été tamisée pour obtenir une distribution granulométrique similaire à celle de la poudre TS4_{A7}. Les particules grossières (> 150 µm) de grenaille G35 ont été broyées au SPEX et une distribution de taille similaire à celle de la TS4_{A7} a été reconstruite. La fraction volumique cumulative des poudres TS4_{A7}, G35 broyée et G35 non broyée est présentée au tableau 4.8. Il est à noter que la poudre TS4_{A7} fournie par le partenaire industriel PPA est broyée légèrement. Étant donné la fragilité élevée de la grenaille G35, les particules grossières se brisent lors du broyage au SPEX et leur microdureté ($1045 \text{ HV}_{0.025} \pm 125$) est similaire à celle de la G35 non broyée ($1069 \text{ HV}_{0.025}$). La figure 4.6 présente des micrographies en électrons secondaires de la grenaille G35 non broyée et broyée. La compressibilité des mélanges MC4 et MC5 a été évaluée et les résultats sont présentés au tableau 4.9 et à la figure 4.7, ainsi que les résultats du mélange de référence MC2.

Tableau 4.8 : Fraction volumique cumulative (D_{10} , D_{50} et D_{90}) des poudres TS4_{A7}, G35 broyée et G35 non broyée.

Poudre	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)
TS4 _{A7}	37	93	170
G35 broyée	42	107	172
G35 non broyée	68	118	169

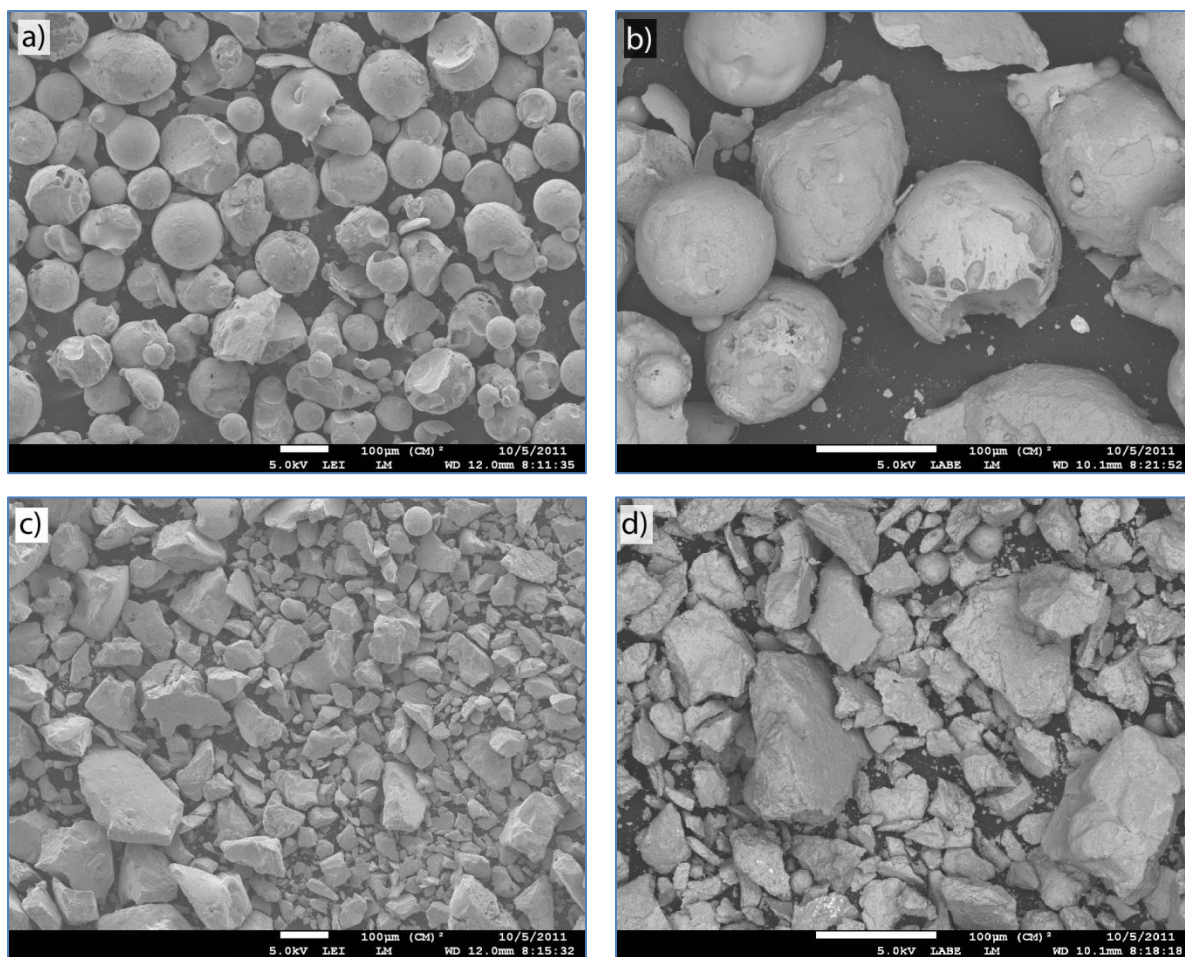


Figure 4.6 : Micrographies en électrons secondaires; a, b) Grenaille G35 non broyée et c, d) Grenaille G35 broyée.

Tableau 4.9 : Résultats des essais pour déterminer l'effet de la morphologie sur la compressibilité.

Mélange	Densité volumique (g/cm ³)			Particule dure
	552 MPa	689 MPa	827 MPa	
MC2	6.44	6.66	6.82	TS4 _{A7}
MC4	6.73	6.93	7.05	G35 broyée
MC5	6.79	6.95	7.07	G35 non broyée

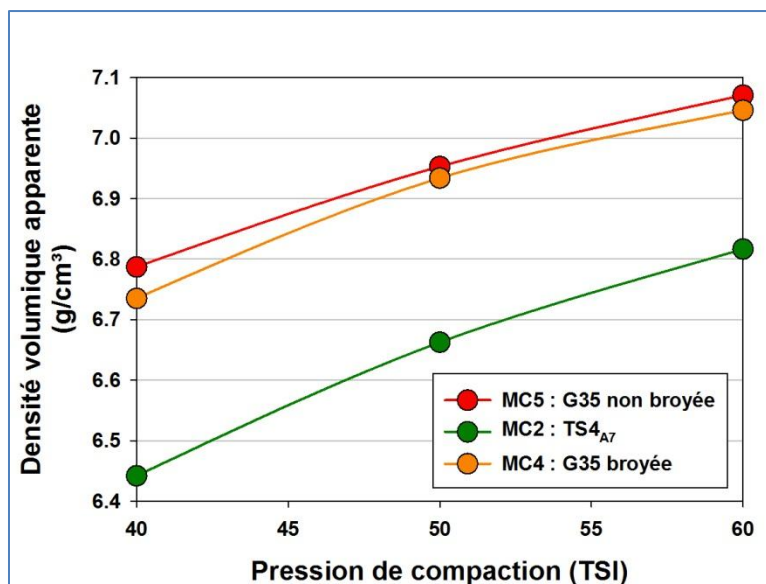


Figure 4.7 : Courbes de compressibilité des mélanges MC2, MC4 et MC5.

La différence de compressibilité entre le mélange MC4 (G35 broyée) et le mélange MC5 (G35 non broyée) est relativement faible soit 0.06 g/cm³ à 552 MPa (40 TSI) et 0.02 g/cm³ à 689 MPa (50 TSI) et à 827 MPa (60 TSI). Cependant, la compressibilité des mélanges MC4 (7.05 g/cm³ à 60 TSI) et MC5 (7.07 g/cm³ à 60 TSI) est supérieure à celle du mélange de référence MC2 (6.82 g/cm³ à 60 TSI). La morphologie des particules dures semble donc être un facteur qui a une influence importante sur la compressibilité. Bien que la morphologie diffère entre la grenaille G35 non broyée (arrondie et sphérique) et la grenaille G35 broyée (angulaire et plutôt sphérique), la morphologie de la poudre TS4_{A7} (figure 4.3(a)) est beaucoup plus irrégulière (présence de ligaments, surface irrégulière et le facteur de forme est plutôt faible). Une morphologie allongée et irrégulière des particules de poudre de TS4 semble donc être un des facteurs qui nuit de façon importante à la compressibilité des mélanges.

4.3 Effets des additifs sur la microstructure après frittage

Le choix des additifs dans un mélange joue un rôle déterminant sur la microstructure des pièces frittées et donc sur leurs propriétés. Plusieurs additifs ont été ajoutés à un mélange contenant de la poudre TS4 pour étudier d'une part leurs effets sur le frittage, mais d'autre part sur la

microstructure après frittage, notamment sur la microstructure des particules de TS4. Le mélange de base est constitué d'une poudre d'acier allié auquel est ajouté 20 %_mTS4. À ce mélange de base est aussi ajouté du graphite. Le graphite diffuse durant le frittage au sein des particules de poudre d'acier allié et ainsi permet d'accroître la dureté de la martensite et d'améliorer les propriétés mécaniques. En plus du graphite, du MnS est ajouté au mélange pour améliorer l'usinabilité des pièces frittées. Étant donné la présence de 20 %_m de TS4 dont la dureté est élevée, la compressibilité de ces mélanges est relativement faible en comparaison avec des mélanges à base de poudres d'acier uniquement. L'ajout d'additifs peut améliorer la qualité du frittage par la présence d'une phase liquide lors du frittage. Parmi les additifs courants qui correspondent à ce critère, le MoS₂ (Sustarsic, 2001; 2003; 2006), le cuivre et le ferrophosphore (German, 1984) sont trois additifs qui ont été évalués.

4.3.1 Effet du MoS₂

Le disulfure de molybdène (MoS₂) est utilisé en métallurgie des poudres comme lubrifiant bénéfique à l'usinage (Lindsley, 2008) et comme aide au frittage par la formation d'une phase liquide lors du frittage (Sustarsic, 2001; 2003; 2006). L'eutectique Fe-FeS₂ fond à 988 °C (Kubaschewski, 1992). Un mélange a été élaboré contenant 20 %_m TS4β auquel a été ajouté du MoS₂ (tableau 4.10). Comme le MoS₂ est bénéfique pour l'usinabilité, il remplace la présence du MnS ajouté typiquement au mélange de base. La figure 4.8 présente des micrographies en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés de la microstructure d'un échantillon fritté élaboré à partir du mélange LM11. Lors du frittage, le MoS₂ se dissocie (figure 4.8(a)) laissant ainsi un squelette riche en molybdène. Le MoS₂ se dissocie généralement en deux étapes, la première étape de dissociation est $2MoS_2 \rightarrow Mo_2S_3 + S$ à 927 °C et la deuxième étape est la dissociation complète à 1093 °C (Risdon, 2003). Le soufre diffuse dans la pièce et se combine avec le Cr contenu dans les particules de TS4. Une couche riche en S et en Cr (figure 4.8(d)) d'environ 1 à 5 µm entoure une bonne partie des particules de la poudre TS4 (figure 4.8(b)) et plusieurs précipités riches en S et en Cr se forment à l'intérieur des particules de TS4 (figure 4.8(c)). La microdureté des particules de TS4 est de 927 HV_{0.05}, comparativement à 1052 HV_{0.025} pour la poudre TS4β telle qu'atomisée. La formation de sulfures riches en Cr au sein de pièces frittées est généralement souhaitable pour son effet bénéfique sur l'usinabilité (Kawata, 2009).

Cependant, dans le cas des particules de TS4, la couche superficielle quasi continue riche en Cr et en S, bien que possiblement bénéfique pour l'usinabilité, pourrait être nuisible à l'adhésion des particules de TS4 dans des pièces en service. Pour cette raison et le fait que la microdureté des particules de TS4 est relativement basse (927 HV_{0.05}), le MoS₂ n'a pas été inclus dans le mélange optimisé. Néanmoins, l'utilisation du MoS₂ jumelé à la TS4 est intéressante. Après l'effet du MoS₂, l'effet du cuivre est étudié à la prochaine section.

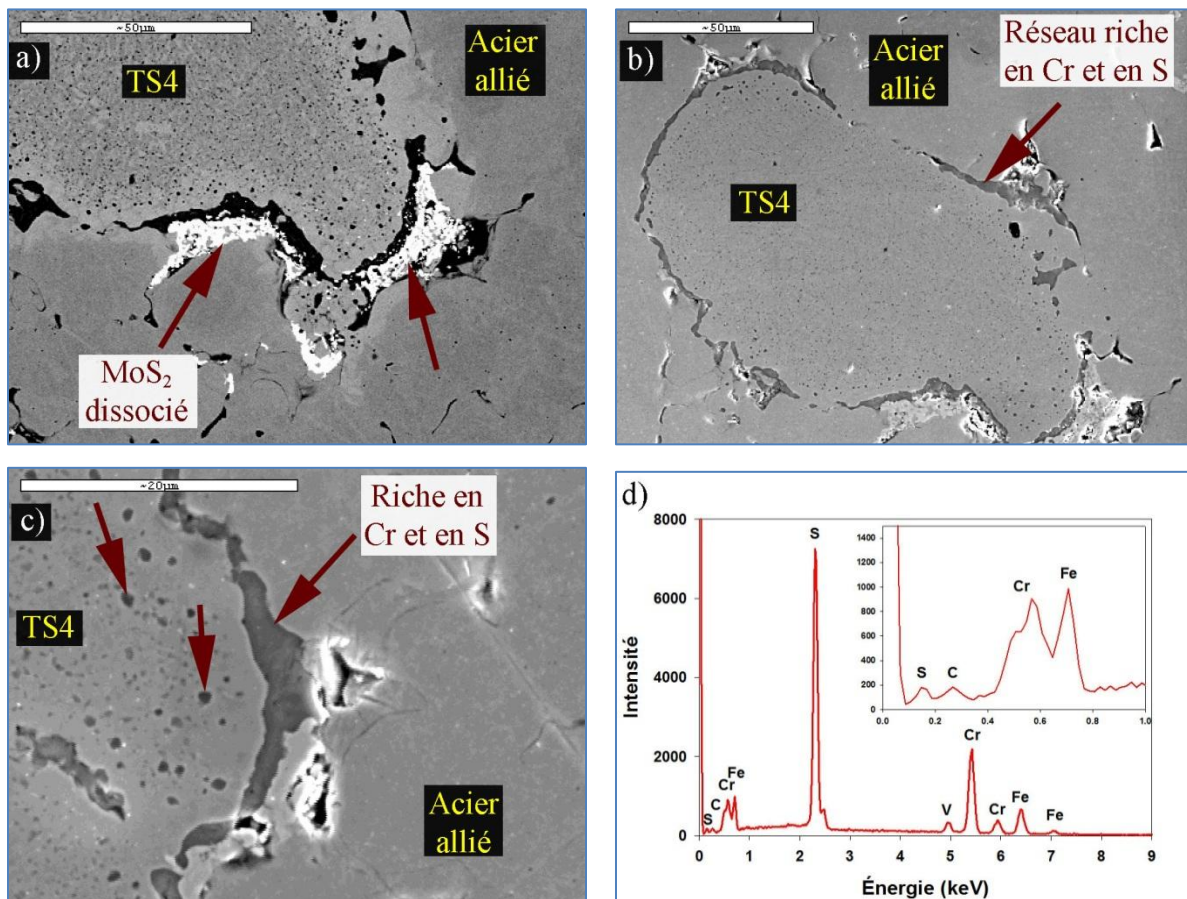


Figure 4.8 : Micrographies et microanalyse rayons X EDS de l'échantillon fritté à base de LM11 (20 %_mTS4 β + MoS₂ + graphite + acier allié) a) Micrographie en électrons rétrodiffusés montrant un squelette de Mo provenant de la dissociation du MoS₂, b) Micrographie en électrons secondaires du réseau de sulfures riches en Cr entourant une particule de TS4, c) Micrographie en électrons secondaires de sulfures riches en Cr à l'intérieur des particules de TS4 et d) Spectre EDS rayons X de la couche externe riche en soufre et en chrome.

Tableau 4.10 : Mélange élaboré pour étudier l'effet du MoS₂ dans un échantillon fritté contenant de la poudre TS4.

Mélange	TS4	MoS ₂	Graphite	Poudre d'acier allié
LM11	20 % _m TS4β	Oui	Oui	Bal.

4.3.2 Effet du cuivre

Le cuivre, tout comme le graphite, est un des éléments qui est fréquemment utilisé comme additif avec les poudres d'acier en métallurgie des poudres. La température de fusion du cuivre ($T_f = 1083\text{ °C}$) étant plus faible que la température de frittage qui est utilisé pour ce projet (1120 °C), le cuivre devient liquide lors du frittage. Cette phase liquide permet d'activer le frittage et d'améliorer le lien métallurgique et les propriétés mécaniques des pièces frittées (German, 1984). Deux mélanges ont été élaborés contenant une teneur différente en cuivre (tableau 4.11). La figure 4.9 présente des micrographies d'échantillons frittés et revenus ($300\text{ °C} - 1\text{ h}$) des mélanges LM12 et LM13.

Tableau 4.11 : Mélanges élaborés pour étudier l'effet du cuivre sur la qualité du frittage des particules de TS4.

Mélanges	TS4	Cuivre*	Graphite	MnS	Poudre d'acier alliée
LM12	20 % _m TS4β	A	Oui	Oui	Bal.
LM13	20 % _m TS4β	B (> A)	Oui	Oui	Bal.

* La quantité B de cuivre du mélange LM13 est plus élevée que la quantité A de cuivre du mélange LM12

En ce qui concerne le mélange LM12_(Cu : A%), qui contient la teneur en cuivre la plus faible, le frittage est plutôt médiocre entre plusieurs particules de TS4 et la matrice. La microdureté des particules de TS4 après frittage est de $1159\text{ HV}_{0.05}$, ce qui est plus élevé que la microdureté de la poudre telle qu'atomisée ($1052\text{ HV}_{0.025}$). Avec une augmentation de la teneur en cuivre, mélange LM13_(Cu : B%), les liens métallurgiques entre les particules de TS4 et la matrice sont supérieurs à ceux du mélange LM12_(Cu : A%). Pour le mélange LM13_(Cu : B%), une phase riche en cuivre est présente dans les pièces frittées (figure 4.9(d)). La microdureté des particules de TS4 est légèrement plus faible ($1098\text{ HV}_{0.05}$) que celle des particules de TS4 dans le mélange

LM12_(Cu : A%). Une teneur de B %_mCu est donc souhaitable pour obtenir un bon frittage entre les particules de poudre TS4 et la matrice d'acier allié.

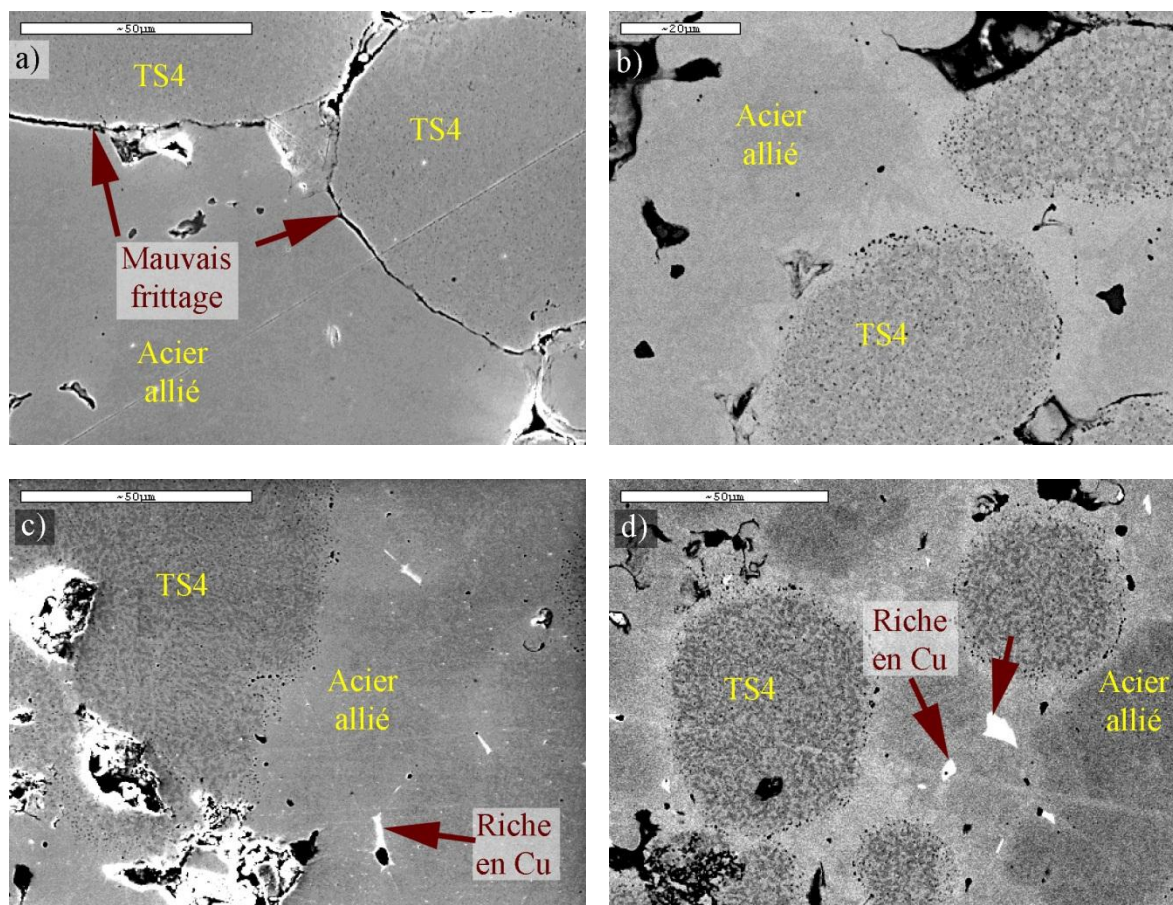


Figure 4.9 : Micrographies d'échantillons frittés et revenus des mélanges LM12 (20 %_mTS4 β + A %_mCu + graphite + MnS + acier allié) et LM13 (20 %_mTS4 β + B %_mCu + graphite + MnS + acier allié; B > A) a) Micrographie en électrons secondaires du mélange LM12, b) Micrographie en électrons rétrodiffusés du mélange LM12, c) Micrographie en électrons secondaires du mélange LM13, d) Micrographie en électrons rétrodiffusés du mélange LM13.

4.3.3 Effet du ferrophosphore

Le ferrophosphore est le troisième additif qui a été testé pour déterminer son effet sur les mélanges de poudres contenant de la TS4. L'ajout de phosphore, typiquement sous forme de

cuprophosphore ou de ferrophosphore, est reconnu pour améliorer le frittage des mélanges de poudres d'acier. Notamment, le cuprophosphore est utilisé pour améliorer le frittage de mélanges contenant des poudres d'aciers à outils (Bolton, 1990; Bolton, 1991; Oliveira, 1995; Igharo, 1988). Un des avantages du cuprophosphore face au ferrophosphore est que les alliages Cu–P se dissocient à relativement faible température, ce qui mène à la formation d'un eutectique Cu – 8.3 %_mP qui fond à faible température ($\approx 700\text{ }^{\circ}\text{C} - 715\text{ }^{\circ}\text{C}$; Okamoto, 1992; Bolton, 1991; Preusse, 1999; Oliveira, 1995; Bolton 1990). Par la suite, le phosphore réagit avec le fer pour former du Fe_3P et le cuivre, résultat de la dissociation, engendre une phase liquide supplémentaire lors de sa fusion ($T_{\text{fCu}} = 1083\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'effet du ferrophosphore a été déterminé dans des mélanges expérimentaux avec l'ajout de Fe_3P . Cependant, comme vu à la section précédente, le cuivre permet d'améliorer le frittage de mélange contenant de la poudre TS4. Ainsi, la combinaison de l'ajout de Fe_3P et de cuivre a également été étudiée. Le tableau 4.12 présente les trois mélanges élaborés pour déterminer l'effet du Fe_3P sur la qualité du frittage et de la microstructure. Le mélange LM14 contient du cuivre, mais pas de Fe_3P et servira comme mélange de référence, étant donné que le cuivre a permis d'améliorer le frittage dans les mélanges LM12 et LM13 (tableau 4.11). Le mélange LM14 est identique au mélange LM12 en ce qui concerne les additifs, la seule différence réside dans le type de poudre d'acier autotrempant utilisé. Le mélange LM15 ne contient pas de cuivre, mais du Fe_3P a été ajouté. Le mélange LM16 contient du Fe_3P et du cuivre. L'utilisation du phosphore dans ces mélanges a pour but d'améliorer le frittage entre les particules de TS4 et les particules d'acier allié et non de produire des pièces à haute densité comme c'est le cas généralement pour le frittage des poudres d'aciers à coupe rapide. Pour cette raison, la teneur globale en phosphore utilisée dans les mélanges LM15 et LM16 est inférieure à 0.6 %_mP.

Tableau 4.12 : Mélanges élaborés pour étudier l'effet du Fe_3P lors du frittage de mélanges contenant de la poudre TS4.

Mélanges	TS4	Cuivre	Fe_3P	Graphite	MnS	Poudre d'acier allié
LM14	20 % _m TS4 β	A	-	Oui	Oui	Bal.
LM15	20 % _m TS4 β	-	Oui	Oui	Oui	Bal.
LM16	20 % _m TS4 β	A	Oui	Oui	Oui	Bal.

4.3.3.1 Effet sur la qualité du frittage

Des échantillons élaborés à partir des mélanges LM14, LM15 et LM16 ont été pressés et frittés dans les mêmes conditions. La figure 4.10 présente des micrographies optiques des échantillons élaborés à partir de ces trois mélanges.

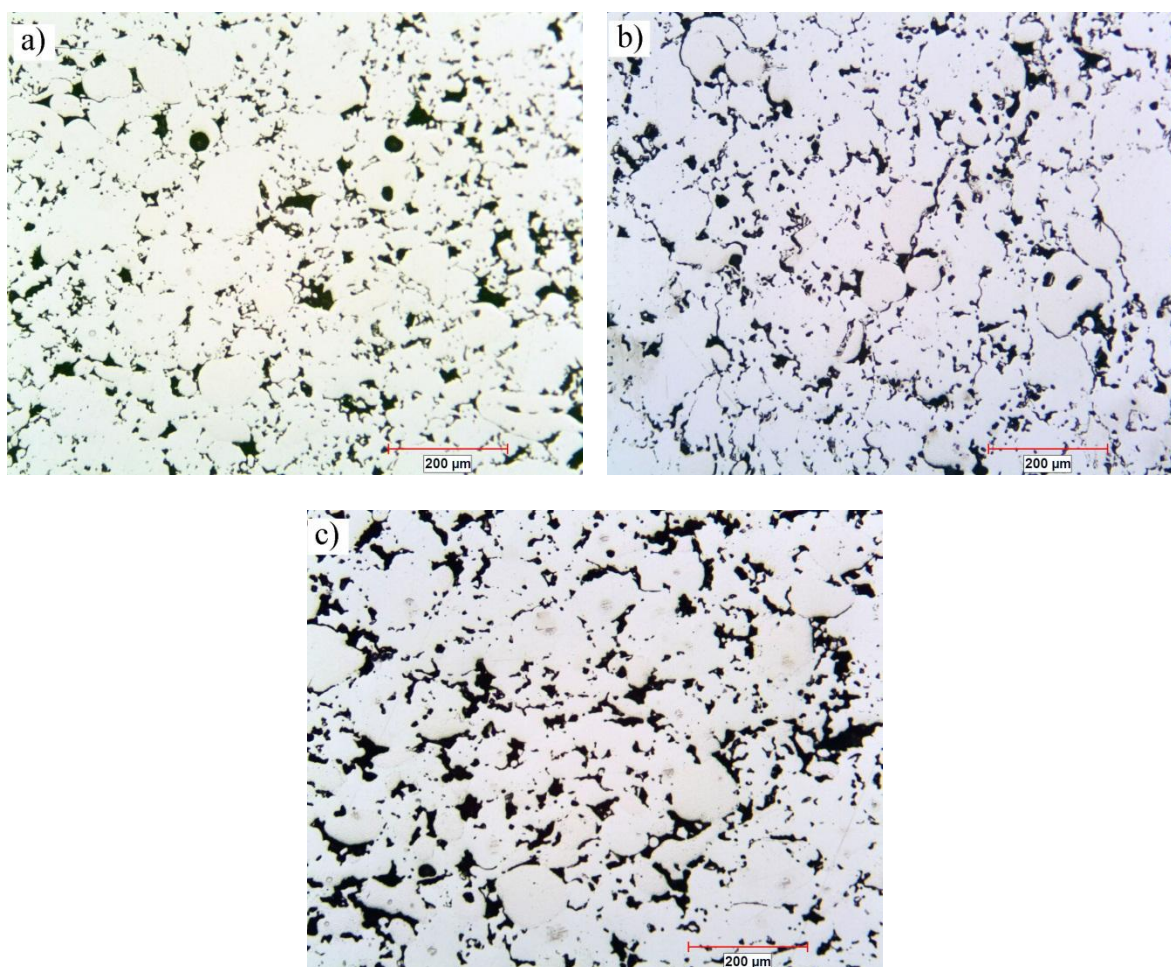


Figure 4.10 : Micrographies optiques montrant la qualité du frittage de pièces frittées a) Mélange LM14 qui contient du cuivre, b) Mélange LM15 qui contient du Fe_3P et c) Mélange LM16 qui contient du cuivre et du Fe_3P .

L'observation de l'échantillon élaboré avec le mélange LM14, qui est le mélange de référence de cette série, permet de constater l'effet bénéfique du cuivre sur le frittage. Néanmoins, la teneur en cuivre ajouté est seulement de A %_mCu, ce qui n'est pas la teneur optimale pour obtenir un bon

frittage. Le frittage n'est donc pas idéal à la figure 4.10(a), puisqu'il est possible de distinguer le contour de la plupart des particules de TS4. La morphologie des pores est plutôt irrégulière et la longueur maximale des pores est de l'ordre de 80 μm .

La figure 4.10(b) présente une micrographie d'un échantillon fritté élaboré à partir du mélange LM15 qui contient du Fe_3P , mais pas de cuivre. La morphologie des pores est très différente de celle de l'échantillon ne contenant que du cuivre. En effet, un réseau discontinu de pores étroit ($\approx 10 \mu\text{m}$) décore plusieurs particules de poudre d'acier et de TS4. La longueur de ces pores peut atteindre près de 200 μm . Les micrographies présentées aux figures 4.11(a) et 4.11(b) mettent en évidence la présence d'un réseau intergranulaire localisé aux joints de grains dans les particules d'acier allié. Ce réseau est riche en carbone et contient une faible teneur en vanadium (ceci a été confirmé dans le mélange LM16, figure 4.13). Ce réseau, typique de la présence d'une phase liquide créée par l'effet du phosphore, se retrouve aux joints de grains dans l'ensemble des particules de poudres d'acier allié. Le phosphore, étant un élément qui diffuse rapidement dans le fer (Jandeska, 1982), ne reste pas dans le réseau intergranulaire et se redistribue de façon homogène dans l'acier (ceci a été confirmé dans le mélange LM16, figure 4.13). Les micrographies de la figure 4.11(c) et 4.11(d) mettent en évidence la présence du réseau discontinu de porosité en périphérie des particules de TS4.

Une hypothèse qui pourrait expliquer ce réseau discontinu serait liée à la teneur élevée en carbone de la poudre TS4. En effet, il existe deux réactions eutectiques qui peuvent se produire à basse température ($< 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) dans le système C-Fe-P (E_1 et e_2 : tableau 4.13). Ces réactions se produisent en présence de cémentite dans le système C-Fe-P, mais peuvent également se produire en présence de carbures alliés comme les carbures de type MC ou M_6C (Igharo, 1988; Bolton, 1990; Bolton, 1991 et Oliveira, 1995). À cause de leur teneur élevée en carbone, les particules de TS4, après frittage, sont principalement constituées de carbures alliés (MC et M_7C_3 : voir chapitre 5). L'hypothèse de la formation de ces pores est que le Fe_3P réagit avec les carbures alliés et l'austénite des particules de TS4 pour former une phase liquide transitoire à basse température (possiblement entre $950 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Le liquide ainsi formé quitte la périphérie des particules de TS4 pour se redistribuer dans le volume de l'échantillon et se retrouve, entre

autres, aux joints de grains des particules de poudre d'acier allié. Le phosphore quitte le liquide et diffuse rapidement dans le volume laissant derrière lui un réseau solide riche en carbone. Le fait que du vanadium soit retrouvé dans le réseau intergranulaire riche en carbone dans les particules d'acier allié indique que les particules de TS4 ont partiellement fondu, car la poudre d'acier allié ne contient pas de vanadium. Comme ce réseau ne contient que très peu d'éléments d'alliage, il s'agit probablement d'un réseau de cémentite alliée. La présence de ce réseau intergranulaire de M_3C , qui est une phase fragile, est nuisible aux propriétés mécaniques et n'est donc pas souhaitable.

Tableau 4.13 : Réactions du système C-Fe-P menant à la formation d'une phase liquide où le carbone est sous forme de Fe_3C métastable (Perrot, 2008).

Réaction	Type	Température (°C)
$\gamma + Fe_3P + Fe_3C \Leftrightarrow L$	E ₁	952
$Fe_2P + Fe_3C \Leftrightarrow L + Fe_3P$	U ₁	982
$Fe_3P + Fe_3C \Leftrightarrow L$	e ₂	993
$\gamma + Fe_3P \Leftrightarrow \alpha + L$	U ₂	1006
$\alpha + Fe_3P \Leftrightarrow L$	e ₃	1048
$\gamma + Fe_3C \Leftrightarrow L$	e ₄	1147
$Fe_3P \Leftrightarrow Fe_2P + L$	P ₁	1166
E : eutectique ternaire, e : eutectique binaire, U : Quasi-péritectique et P : Péritectique		

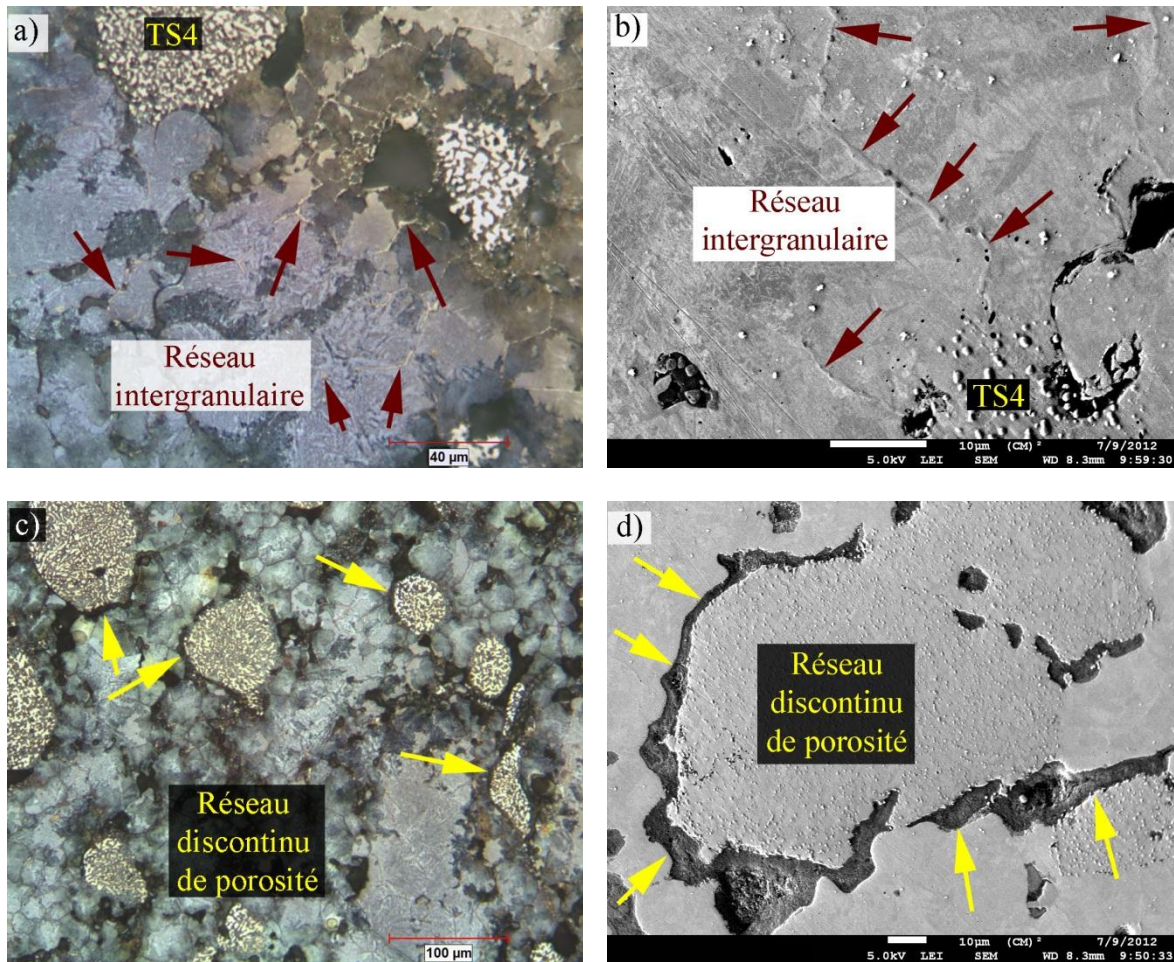


Figure 4.11 : Micrographies d'un échantillon fritté élaboré avec le mélange LM15 a, b) Micrographies montrant le réseau riche en carbone localisé aux joints de grains des particules de poudre d'acier ((a) : optique; (b) : électrons secondaires), c, d) Micrographies montrant le réseau discontinu de porosité localisé en périphérie des particules de poudre TS4 ((c) : optique; (d) : électrons secondaires).

Le dernier mélange de cette série à être étudié (LM16) contient du Fe_3P et du cuivre. Comme vu précédemment, un ajout de $A\ \%_m\text{Cu}$ ne permet pas d'obtenir un bon frittage entre les particules de poudres TS4 et la poudre d'acier de base, alors que l'utilisation du ferrophosphore laisse un réseau étroit ($\approx 10\ \mu\text{m}$) et discontinu de porosité autour des particules de TS4. La figure 4.10(c) présente une micrographie d'un échantillon fritté qui a été élaboré à partir du mélange LM16 ($\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{P}$). Contrairement au mélange LM15 (Fe_3P), les liens métallurgiques sont meilleurs entre les particules TS4 et les particules de poudre d'acier. Cependant, il persiste un réseau fin de porosité

(< 5 μm de largeur) entourant certaines particules de poudre TS4. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence du cuivre liquide à une température supérieure à 1083 °C. En effet, comme vu lors de l'addition de Fe_3P seul, les phases liquides qui sont créées par la présence de phosphore se déroulent typiquement entre 950 °C et 1050 °C (tableau 4.13). Les phases liquides créées par la présence du phosphore sont transitoires à cause de la diffusion et de la redistribution du phosphore dans la pièce. Le cuivre peut diffuser légèrement dans la poudre d'acier avant d'atteindre sa température de fusion, mais la majorité du cuivre fond autour de 1083 °C, même dans des systèmes où du phosphore et du cuivre sont présents (Bolton, 1991; Preusse, 1999; Oliveira, 1995; Bolton 1990). Ainsi, la phase liquide due à la présence du cuivre apparaît après les phases liquides transitoires créées par le phosphore. En posant comme hypothèse que, tout juste avant la fonte du cuivre, la microstructure d'une pièce élaborée avec le mélange LM16 ($\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{P}$) est similaire à celle élaborée avec le mélange LM15 (Fe_3P), à 1083 °C, le cuivre va fondre et se redistribuer dans les porosités de la pièce. Étant donné que les forces capillaires seront plus grandes pour les porosités étroites (entourant les particules de TS4), le cuivre va se loger préférentiellement dans ces porosités. Ainsi, la diffusion activée par la phase liquide permettra de refermer partiellement les pores étroits localisés en périphérie des particules de TS4.

Les figures 4.12(a) et 4.12(b) présentent des micrographies montrant la présence d'un réseau intergranulaire aux joints de grains des particules de poudre d'acier allié qui est riche en carbone. La figure 4.13(a) présente une micrographie en électrons rétrodiffusés montrant le réseau intergranulaire riche en carbone et la figure 4.13(b) un profil linéaire rayons X EDS réalisé perpendiculairement au réseau de la figure 4.13(a). La figure 4.13(b) montre que la teneur en vanadium est plus élevée dans le réseau riche en carbone que dans les particules de poudres d'acier allié. La figure 4.14 présente deux spectres rayons X EDS ponctuels réalisés, un dans le réseau intergranulaire riche en carbone et un vers l'intérieur d'un grain à environ 5 μm à partir du réseau riche en carbone. Les spectres ponctuels de la figure 4.14 montrent que la teneur en Cr, en Mo, en W et en P est similaire dans le réseau riche en carbone et à l'intérieur des grains des particules d'acier allié. La figure 4.12(c) présente la disparition partielle du réseau discontinu de pores entourant les particules de TS4 observé avec l'ajout de Fe_3P seul.

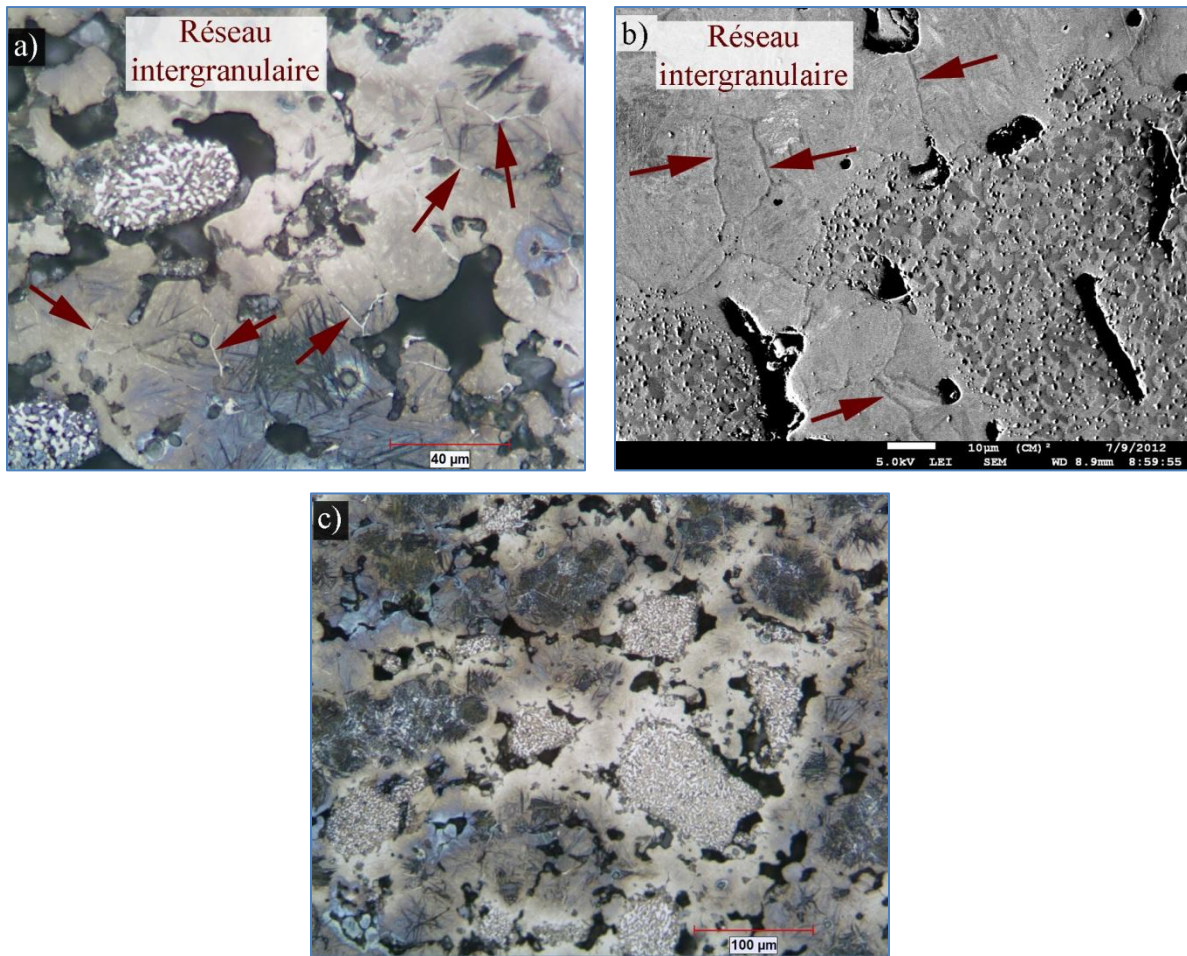


Figure 4.12 : Micrographies d'un échantillon fritté élaboré avec le mélange LM16 ($\text{Fe}_3\text{P} + \text{Cu}$)
a, b) Micrographies montrant le réseau riche en carbone localisé aux joints de grains des particules de poudre d'acier ((a) : optique; (b) : électrons secondaires) et c) Disparition partielle du réseau discontinu de pores entourant les particules de TS4 et arrondissement des pores.

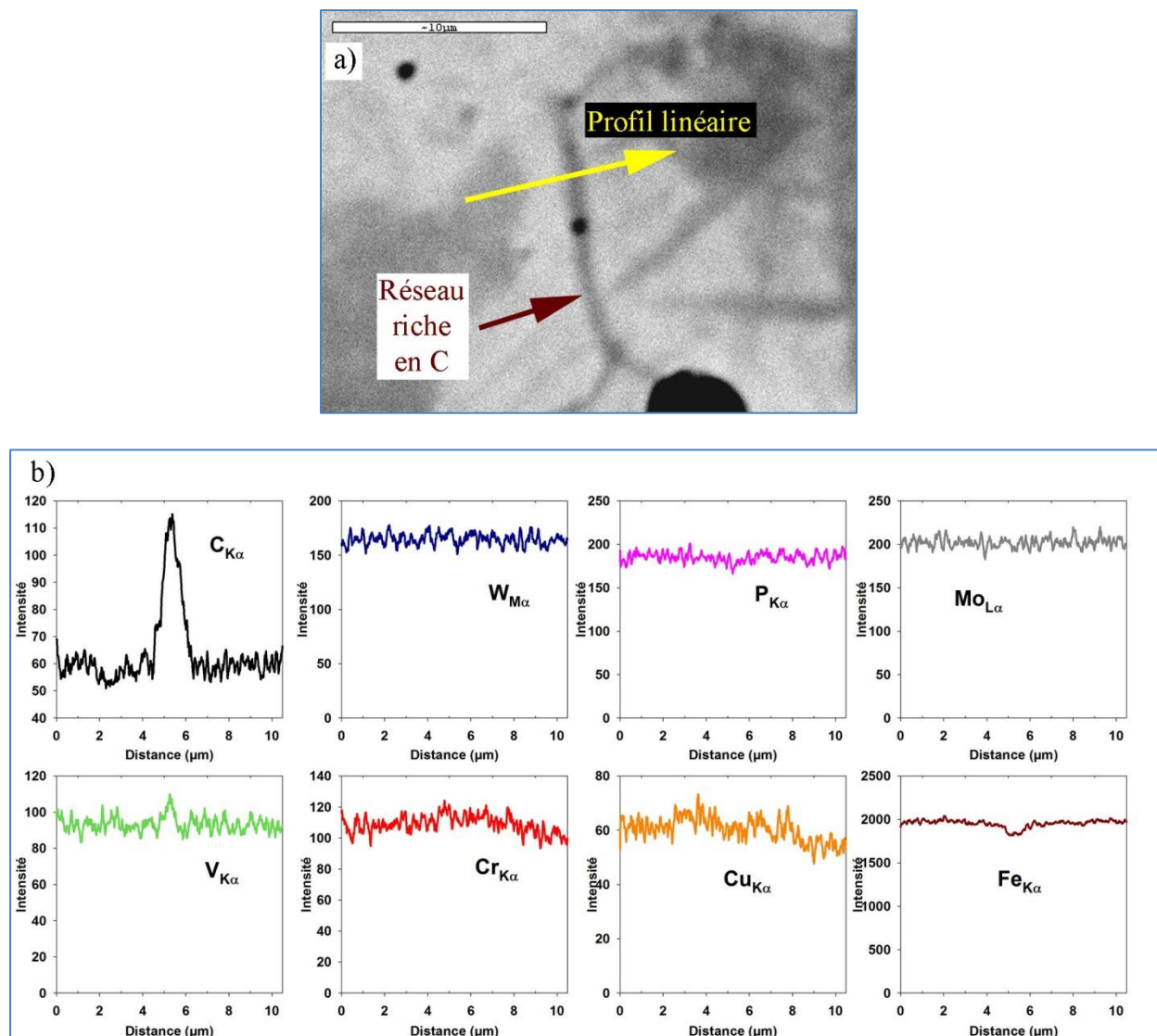


Figure 4.13 : a) Micrographie en électrons rétrodiffusés du réseau intergranulaire riche en carbone et b) Profil linéaire rayons X EDS réalisés perpendiculairement au réseau riche en carbone de la figure (a) et illustrant la présence de vanadium dans le réseau.

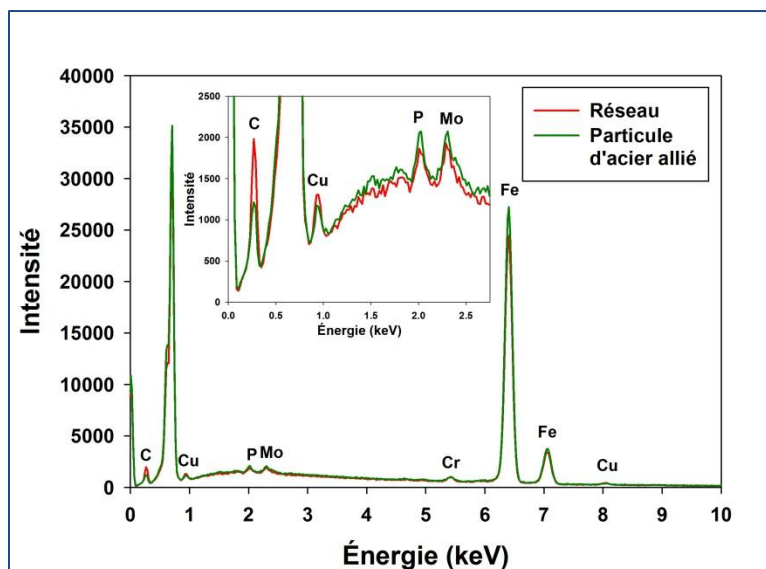


Figure 4.14 : Spectres ponctuels rayons X EDS du réseau riche en carbone et à 5 μm à partir du réseau riche en carbone dans une particule d'acier allié.

En plus de son effet sur l'activation du frittage, le phosphore a également une influence importante sur la microstructure des particules de TS4. La prochaine section présente donc l'effet du phosphore sur la microstructure des particules de TS4 après frittage.

4.3.3.2 Effet du phosphore sur la microstructure de la poudre TS4 après frittage

La microstructure des particules de TS4 a été étudiée pour les trois mélanges du tableau 4.12 (figure 4.15). Les particules de poudre TS4 après frittage sont composées de trois phases principales (figure 4.15(d)), soit une phase riche en vanadium (carbonitrides MCN), une phase riche en chrome (carbures M_7C_3) et une phase riche en fer. Ces phases sont caractérisées en détail au chapitre 5 pour le mélange optimisé LMO (tableau 4.15). De plus la caractérisation détaillée du mélange LMO a montré que la phase riche en fer est en fait multiphasée. Cette phase riche en fer, sera nommée dorénavant la matrice_{TS4}.

En ce qui concerne le mélange LM14 (20 %_mTS4 β + A %_mCu + graphite + MnS + acier allié) qui est la référence de la série (figure 4.15(a)), la taille des MCN riches en vanadium est de l'ordre de 0.5 μm , alors que la taille des carbures riches en chrome est de l'ordre de 1 à 2 μm .

Avec l'ajout de phosphore, mélanges LM15 et LM16, la taille respective des carbonitrides MCN et des carbures M_7C_3 s'accroît (figures 4.15(b) et 4.15(c)). Pour le mélange LM15 (20 %_mTS4 β + Fe_3P + graphite + MnS + acier allié), la taille maximale des carbonitrides est de 1 μm , alors que celle des carbures de chrome peut atteindre près de 4 μm . Pour le mélange LM16 (20 %_mTS4 β + A %_mCu + Fe_3P + graphite + MnS + acier allié), qui contient du Fe_3P et du cuivre, la taille des carbures est similaire à celle du mélange LM15. La taille maximale des MCN peut atteindre une valeur légèrement supérieure à 1 μm , alors que celle des M_7C_3 peut atteindre 4 μm . Cette augmentation de la taille des carbures est liée à la présence d'une phase liquide à l'intérieur des particules de TS4. La figure 4.16(a) présente une micrographie de la microstructure de la poudre TS4 dans un échantillon élaboré avec le mélange LM16. Les figures 4.16(b) et 4.16(c) présentent des spectres EDS réalisés sur les trois phases présentes soit le MCN, le M_7C_3 et la matrice_{TS4}. La figure 4.16(c) met en évidence la présence du phosphore dans la matrice_{TS4}, alors que le phosphore n'a pas été détecté dans les MCN et dans les M_7C_3 . La solubilité du phosphore dans les carbures de vanadium est relativement faible (< 0.6 %_mV) dans ce type de carbures à température ambiante (Oliveira, 1995). La solubilité du phosphore dans les carbures de type M_7C_3 n'est pas connue étant donné que des systèmes contenant du phosphore et des poudres d'acier à haute teneur en chrome et en carbone (comme l'acier à outils D7) n'ont pas été étudiés. Des microanalyses rayons X EDS réalisées sur une lame mince au MET d'un échantillon élaboré avec le mélange LM16 montre que la solubilité est faible, du moins inférieure à la limite de détection (< 0.1 – 0.5 %_mP), dans les carbures de M_7C_3 , car la présence de P n'a pas été détectée (figure 4.17).

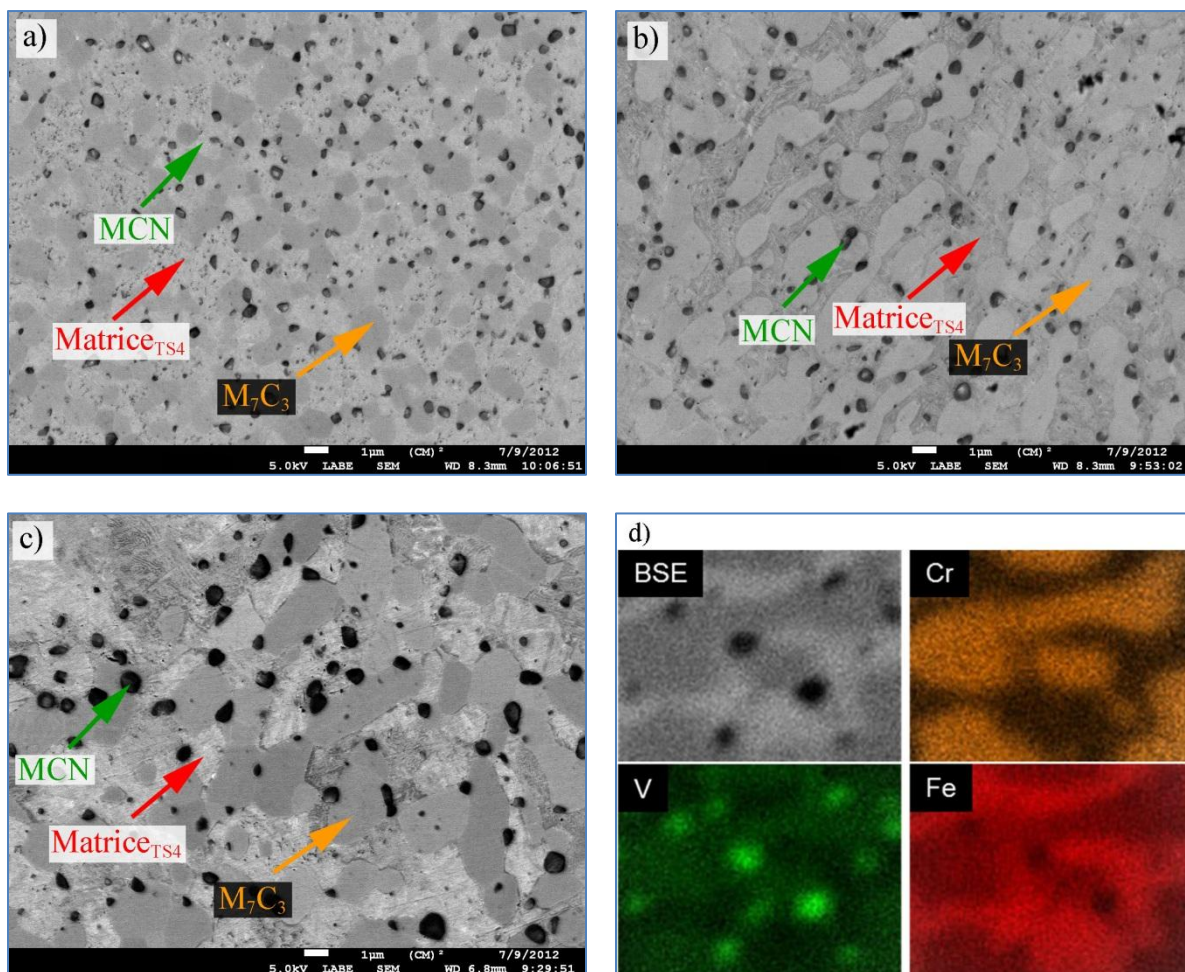


Figure 4.15 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des particules de TS4 a) Mélange LM14 qui contient du cuivre, b) Mélange LM15 qui contient du Fe₃P, c) Mélange LM16 qui contient du cuivre et du Fe₃P et d) Cartographie rayons X EDS d'un échantillon fritté élaboré à partir du mélange LM16 (Fe₃P + Cu).

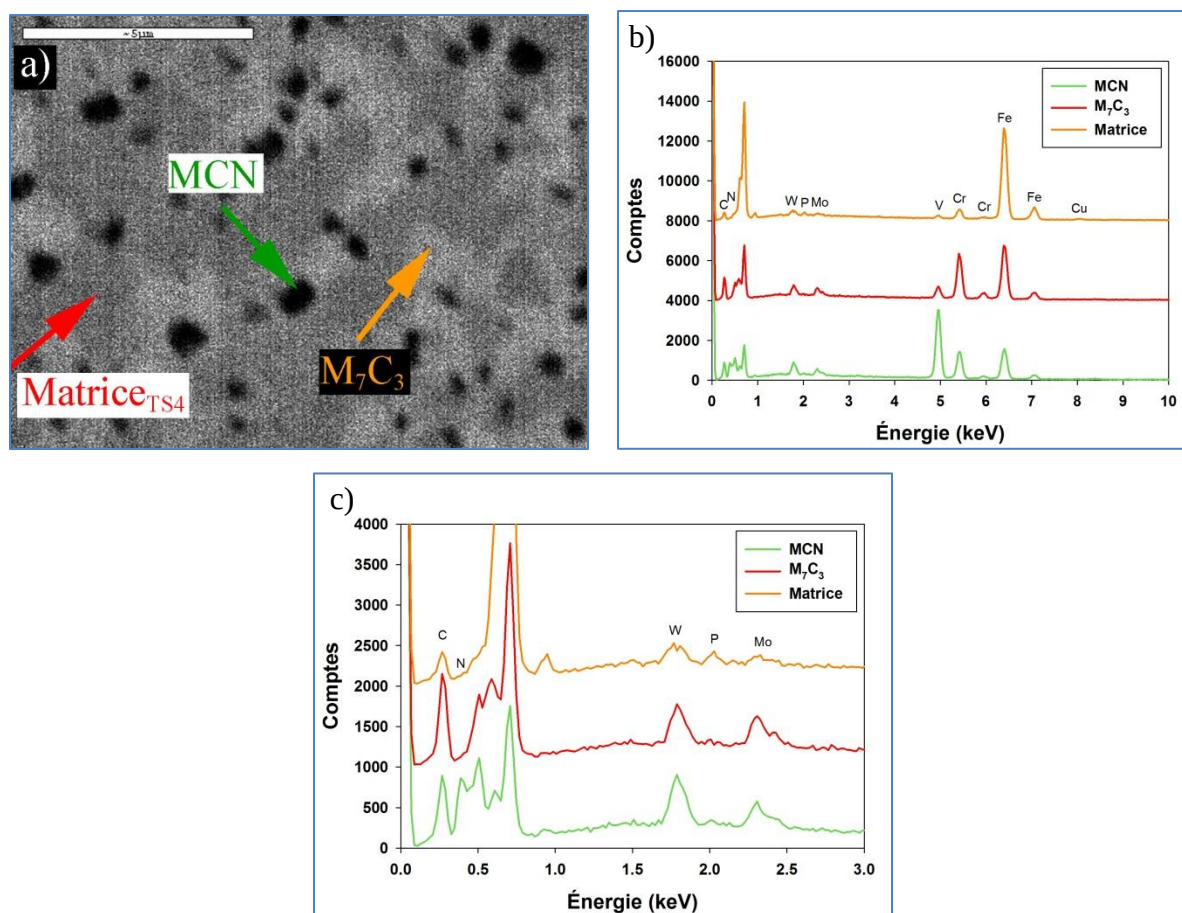


Figure 4.16 : Particule de TS4 après frittage d'un échantillon élaboré à partir du mélange LM16 ($\text{Fe}_3\text{P} + \text{Cu}$); a) Micrographie en électrons rétrodiffusés, b) Microanalyses EDS des phases MCN, M_7C_3 et de la matrice_{TS4} et c) Agrandissement de la figure (b) montrant la présence de P dans la matrice_{TS4}.

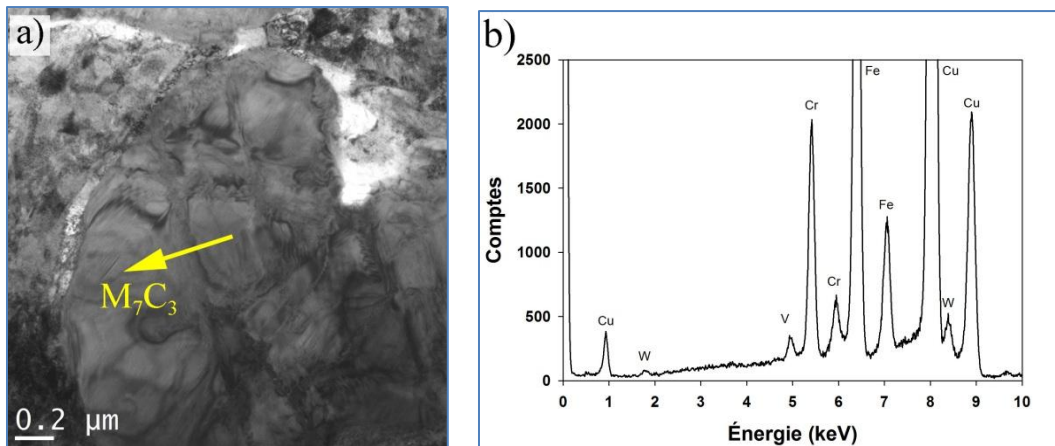


Figure 4.17 : Échantillon fritté et élaborée à partir du mélange LM16 ($Fe_3P + Cu$); a) Micrographie en fond clair d'une lame mince préparée au FIB et b) Microanalyse EDS ponctuelle d'un carbure de chrome M_7C_3 .

La figure 4.18 présente des micrographies en électrons rétrodiffusés des particules de TS4. Pour les mélanges LM15 et LM16, figures 4.18(b) et 4.18(c) respectivement, il y a présence d'une structure lamellaire dans la matrice_{TS4} entre les carbures des particules TS4. Les réactions eutectiques et péritectiques dues à la présence de phosphore présentent des structures lamellaires similaires à celles observées pour les mélanges LM15 et LM16. À la figure 4.18(a), mélange LM14 qui ne contient pas de Fe_3P , ce type de structure lamellaire n'a pas été observée dans la matrice_{TS4}. La présence de cette structure eutectique et la présence de phosphore dans la matrice_{TS4} indiquent qu'il y a eu formation d'une phase liquide lors du frittage occasionné par la présence de phosphore. Cet eutectique étant liquide lors du frittage permet d'expliquer l'augmentation de la taille des carbures dans les particules de TS4. Comme la diffusion des éléments est plus rapide à l'état liquide qu'à l'état solide, la dissolution des petits carbures dans le liquide entraîne une croissance rapide des plus gros carbures par un mécanisme de dissolution-précipitation.

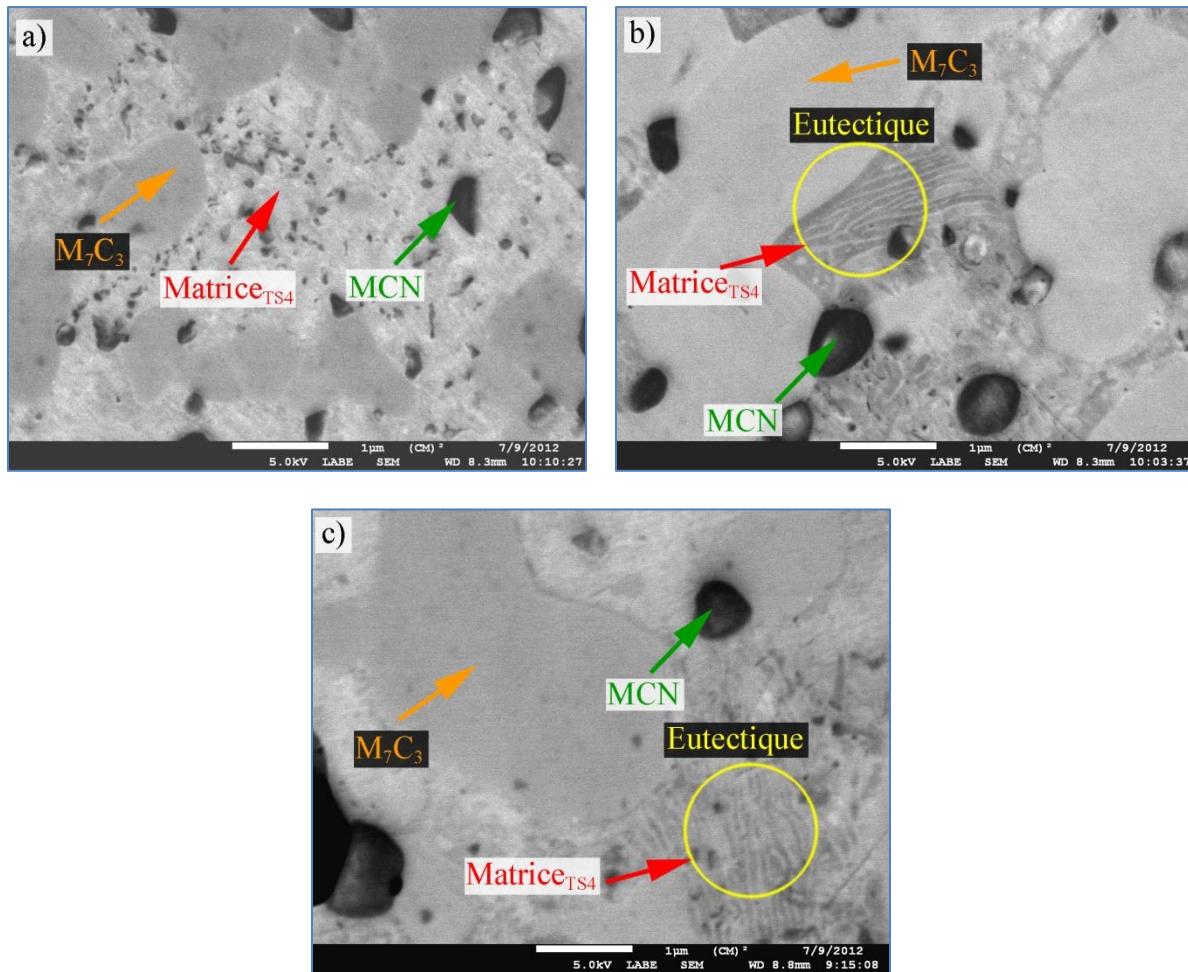


Figure 4.18 : Micrographies en électrons rétrodiffusés des particules de TS4 d'échantillons frittés; a) Mélange LM14 qui contient du cuivre, b) Mélange LM15 qui contient du Fe_3P et c) Mélange LM16 qui contient du cuivre et du Fe_3P .

La microdureté des particules de TS4 a été mesurée pour les trois mélanges et les résultats sont présentés au tableau 4.14. La microdureté des particules de TS4 dans le mélange LM14 contenant du cuivre est de $1135 \text{ HV}_{0.05}$, ce qui est comparable à celle de mélanges similaires : LM11 et LM12 ($1159 \text{ HV}_{0.05}$ et $1098 \text{ HV}_{0.05}$, respectivement). Dans le mélange LM15 ne contenant pas de cuivre, mais du Fe_3P , la microdureté des particules est de $910 \text{ HV}_{0.05}$, ce qui est légèrement plus faible que lors de l'ajout de MoS_2 ($927 \text{ HV}_{0.05}$, mélange LM13). Cette baisse de dureté pourrait être attribuée à la microstructure plus grossière des particules de TS4. Cependant, en combinant le Fe_3P et le cuivre (mélange LM16), on obtient une microstructure tout aussi grossière dans les

particules de TS4, mais dont la microdureté est de 1140 HV_{0.05}, ce qui est similaire à celle du mélange LM14 ne contenant que du cuivre (1135 HV_{0.05}). La différence entre la microstructure grossière des particules de TS4 avec l'ajout de Fe₃P (Mélanges LM15 et LM16) et la microstructure généralement observée sans l'ajout de Fe₃P ne semble donc pas être déterminante pour la dureté des particules de TS4. Néanmoins, le cuivre semble jouer un rôle important pour maintenir une dureté élevée au sein des particules de TS4. Étant donné que le cuivre n'est pas un élément carburigène, il est peu probable qu'il s'associe aux carbures présents dans les particules de TS4. La cartographie rayons X EDS réalisée dans une particule de TS4 d'un échantillon fritté et revenu, qui a été élaborée avec le mélange LM16 (Fe₃P + Cu) (figure 4.19) montre une faible présence de cuivre dans la matrice_{TS4}. Comme la microstructure des particules de TS4 après frittage est relativement fine, une lame mince est nécessaire pour permettre de caractériser en détail la nature chimique et la structure cristallographique après frittage des différentes phases (matrice_{TS4}, MCN et M₇C₃) au MET. Cette caractérisation détaillée a été effectuée sur le mélange optimisé seulement (chapitre 5). La prochaine section présente ce mélange optimisé qui a été utilisé pour la suite des travaux et pour l'évaluation des propriétés des échantillons frittés.

Tableau 4.14 : Microdureté des particules de TS4 après frittage des trois mélanges étudiés pour déterminer l'effet du phosphore.

Mélanges	Cuivre	Fe ₃ P	Microdureté (HV _{0.05})
LM14	Oui	-	1135
LM15	-	Oui	910
LM16	Oui	Oui	1140

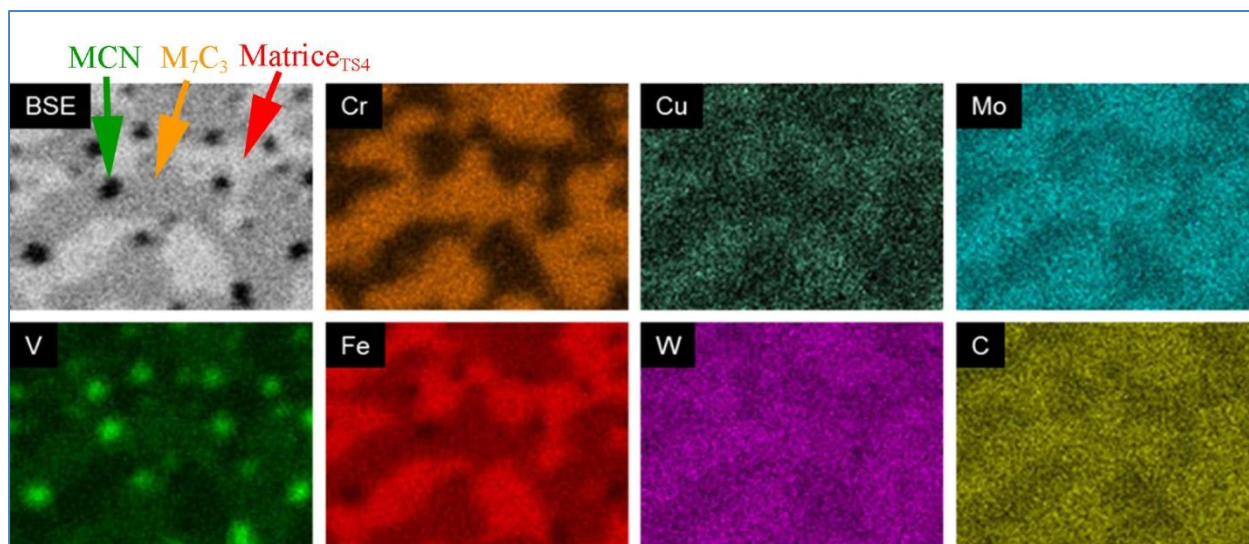


Figure 4.19 : Cartographie rayons X EDS d'une particule de TS4 d'un échantillon fritté et revenu (300 °C – 1 h) élaboré à partir du mélange LM16 (Fe_3P + Cu).

4.3.4 Mélange optimisé

L'effet de plusieurs paramètres d'un mélange (quantité de poudre TS4 et additifs) a été étudié. L'étude de ces paramètres et additifs a permis de déterminer un mélange optimisé qui sera assez compressible et dont la résistance à l'usure se devra d'être comparable ou meilleure qu'un mélange de référence en production de Federal-Mogul, mais à un coût de production inférieur. La composition du mélange optimisé, ainsi que du mélange de référence est présentée au tableau 4.15. Tout d'abord, la quantité de poudre TS4 a été déterminée à 20 %_mTS4. Cette quantité est la quantité maximale qui peut être ajoutée tout en permettant d'atteindre une densité volumique minimale de 6.85 g/cm³ avec la presse de 66 tonnes. Le cuivre est bénéfique pour deux aspects, d'une part il permet d'obtenir un bon frittage entre les particules TS4 et les particules d'acier allié et d'autre part, il permet de garder la microdureté élevée des particules de TS4 après frittage. Le graphite a été ajouté pour permettre d'obtenir une dureté élevée dans la matrice de l'échantillon dans les particules de poudre d'acier allié (martensite ou bainite). Le MnS est ajouté pour permettre d'améliorer l'usinabilité des pièces frittées contenant des particules de TS4 de dureté élevée (> 1000 HV).

Tableau 4.15 : Composition du mélange optimisé et du mélange de référence pour évaluer la résistance à l'usure et autres propriétés.

Mélanges	TS4	M2	Cuivre	Graphite	MnS	Poudre d'acier allié	$\rho_{\text{théorique}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
LMO	20 % _m	-	B	Oui	Oui	Bal.	7.77
RM1	-	25 % _m	Information confidentielle				7.86

Le tableau 4.16 présente l'écoulement, la densité apparente et le retour élastique des deux mélanges présentés au tableau 4.15. La valeur d'écoulement et la densité apparente pour le mélange LMO1 (30.0 s/50g $\pm$ 0.3; 3.10 g/cm³) sont inférieure à celle du mélange de référence RM1 (31.8 s/50g $\pm$ 0.1; 3.12 g/cm³). Le retour élastique est nettement plus élevé pour le mélange LMO1 (+0.55 % $\pm$ 0.01) que pour le mélange RM1 (+0.13 $\pm$ 0.01). Le retour élastique du mélange LMO1 est plus élevé que les valeurs de retour élastique pour des mélanges typiques de poudres d'acier (0.01 – 0.2 %; German, 1998). Le retour élastique élevé du mélange LMO1 est occasionné par la présence de la poudre TS4. En effet, la poudre TS4 est peu ductile et l'énergie élastique emmagasinée lors du pressage est libérée lors de l'éjection de l'échantillon hors de la matrice. Avec un ajout supérieur à 20 – 25 %_m de poudre TS4, le retour élastique est si important, que la pièce a cru présente de la fissuration et des délaminations. Ceci est un des facteurs qui justifie l'ajout modéré ($\approx$ 20 %_m) de poudre TS4 dans le mélange LMO1.

Tableau 4.16 : Propriétés des mélanges LMO1 et RM1 (écoulement et densité apparente) et retour élastique d'échantillons a cru pressés à 6.86 g/cm³.

Mélanges	Écoulement s/50g	Densité apparente g/cm ³	Retour élastique (%)	Densité relative de l'échantillon a cru (%)
LMO	30.0 $\pm$ 0.3	3.10	+0.55 $\pm$ 0.01	88.3
RM1	31.8 $\pm$ 0.1	3.12	+0.13 $\pm$ 0.01	87.3

Le prochain chapitre traite du frittage d'échantillons élaborés à partir du mélange optimisé LMO, de la caractérisation détaillée de la microstructure après frittage et l'évaluation des propriétés des échantillons frittés.

CHAPITRE 5 FRITTAGE, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS

5.1 Introduction

Le mélange optimal ayant été déterminé, des échantillons ont été élaborés à partir de ce mélange optimisé LMO. En premier lieu, la caractérisation détaillée des phases présentes dans les particules de TS4 après frittage a été effectuée. Par la suite, les propriétés des échantillons frittés ont été évaluées et ce, pour plusieurs températures de revenu. Des essais de dureté à chaud ont également été effectués sur des échantillons frittés et revenus. Finalement, l'évaluation de la résistance à l'usure a été évaluée pour une application spécifique de sièges de soupapes. Les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure a également été évaluée pour un mélange de référence commercial de Federal-Mogul.

5.2 Microstructure après frittage

Le tableau 5.1 présente la composition spécifique du mélange utilisé pour la production d'échantillons dans ce chapitre. La poudre TS4_{A7} (tableau 3.16, p123) a été utilisée pour l'élaboration du mélange LMO1. Un échantillon a été pressé à une densité à cru de 6.86 g/cm³ à l'aide d'une presse mécanique semi-industrielle chez Federal-Mogul. La presse mécanique semi-industrielle utilisée ne permet pas d'obtenir une lecture de la pression de compaction. L'échantillon a ensuite été fritté à 1120 °C pendant environ 20 min sous une atmosphère 10 %H₂ / 90 %N₂ et a été revenu pendant 1 heure à 300 °C à l'air ambiant chez Federal-Mogul.

Tableau 5.1 : Composition du mélange LMO1 élaboré avec la poudre TS4_{A7}.

Mélanges	TS4	Cuivre	Graphite	MnS	Poudre d'acier autotrempante
LMO1	20 % _m TS4 _{A7}	Oui	Oui	Oui	Bal.

La figure 5.1 présente des micrographies à l'état attaqué d'échantillons frittés (5.1(a)) et après revenu (5.1(b)), élaboré avec le mélange LMO1. La matrice de poudre d'acier est constituée principalement de bainite et de martensite. Les particules de TS4 sont multiphasées et sont

composées de trois phases principales, soit des carbonitrides riches en vanadium $M_8(C, N)_7$, des carbures riches en chrome M_7C_3 et la matrice_{TS4}.

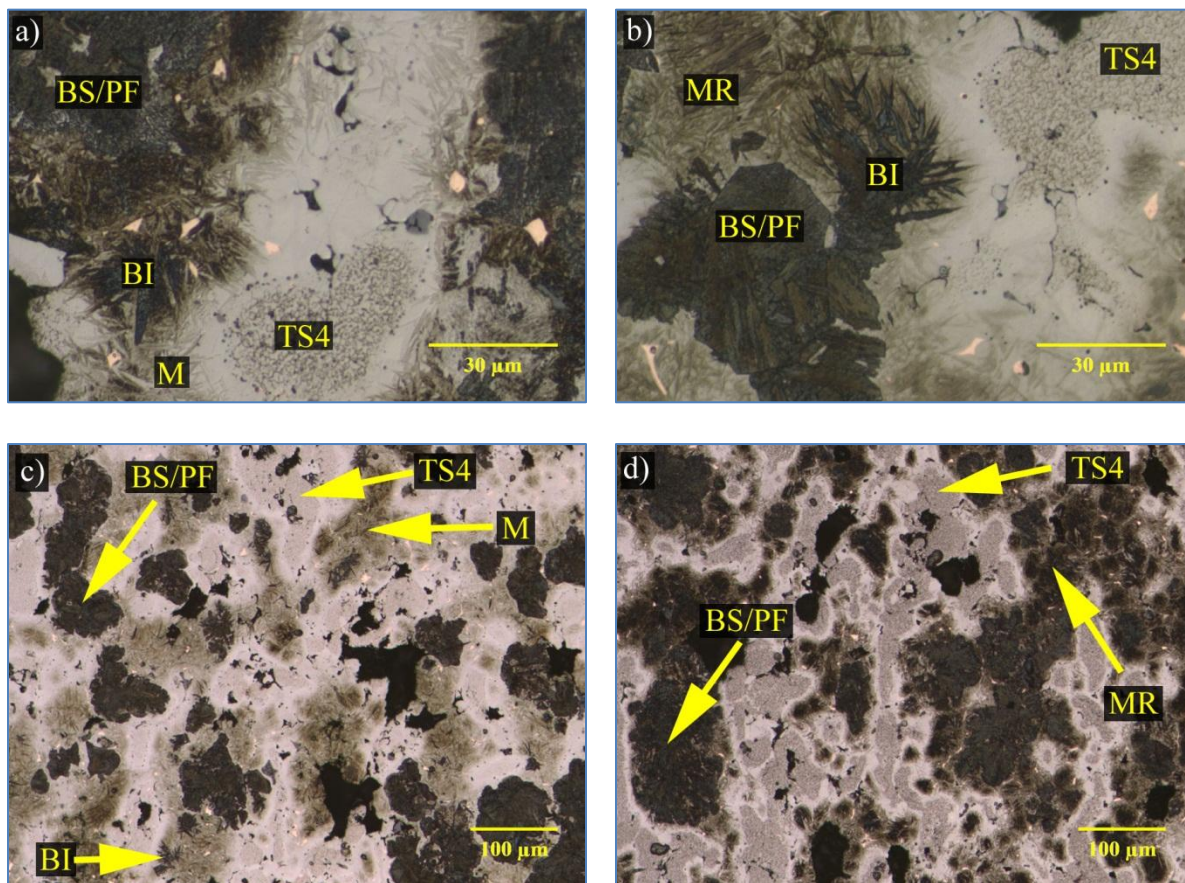


Figure 5.1 : Micrographie optique d'un échantillon élaboré à partir du mélange LMO1, a, c) Échantillon fritté et b, d) Échantillon fritté et revenu (1h – 300 °C); (nital 3.5 %_v); TS4 : particule de TS4_{A7}; BI : bainite inférieure; BS : bainite supérieure; M : martensite; MR : martensite revenue; PF : perlite fine.

La figure 5.2 met en évidence la présence d'une bande blanche (martensitique/austénite) d'environ 5 à 10 µm au pourtour des particules de TS4. Cette bande est causée par la diffusion des éléments d'alliage, principalement du chrome, de la particule de TS4 vers la poudre d'acier allié. La figure 5.3 présente un profil rayons X EDS (moyenne de trois profils) qui met en évidence la diffusion des éléments d'alliage des particules de TS4 vers les particules de poudres

autotrempantes. À l'exception du cuivre qui est ajouté dans le mélange, le chrome est l'élément qui diffuse le plus à partir de la poudre TS4. À 5 μm de l'interface TS4/poudre autotrempante, la teneur en chrome moyenne dans la poudre autotrempante est de 2.7 %_mCr et à 10 μm de l'interface, la teneur est de 1.7 %_mCr. Une teneur aussi élevée en Cr pourrait expliquer la présence de cette bande blanche localisée autour des particules de poudre TS4. La teneur en chrome atteint environ 0.5 %_mCr à 20 μm de l'interface. Le tungstène et le vanadium diffusent jusqu'à environ 10 μm de distance. À 5 μm de l'interface, la teneur moyenne en tungstène est de 0.4 %_mW, alors que la teneur en vanadium est de 0.3 %_mV. La teneur en tungstène chute à 0.1 %_mW et celle en vanadium à 0.2 %_mV à une distance de 10 μm de l'interface. La présence de vanadium et de tungstène n'a pas été détectée à une distance de 20 μm de l'interface. Le molybdène n'est pas présenté, car la poudre autotrempante contient du molybdène. La figure 5.4 présente une cartographie rayons X EDS qui met en évidence la diffusion des éléments d'alliage des particules de TS4. La carte rayons X du Cr confirme que ce dernier peut diffuser sur une distance importante ($> 20 \mu\text{m}$) dans la poudre autotrempante. Les cartes rayons X du Mo, du V et du W ne révèle rien de plus que les spectres rayons ponctuels ont montré, c'est-à-dire que ces éléments ne diffusent pas en grande quantité ($< 0.3 - 0.4 \text{ \%}_m$) et à une distance maximale d'environ 10 μm dans la poudre autotrempante. Les régions très brillantes sur la cartographie du Mo sont associées à la présence de soufre (MnS) et les régions très brillantes sur la cartographie du tungstène sont associées à la présence de silicium (SiO/SiO₂). Un aspect intéressant de la diffusion du chrome est que la teneur en chrome s'appauvrit en périphérie intérieure des particules de poudre de TS4. Cet effet est très visible en comparant la cartographie du vanadium à celle du chrome. Le vanadium délimite bien les particules originales de TS4, alors que les régions riches en Cr sont plus petites que les particules originales de poudre TS4.

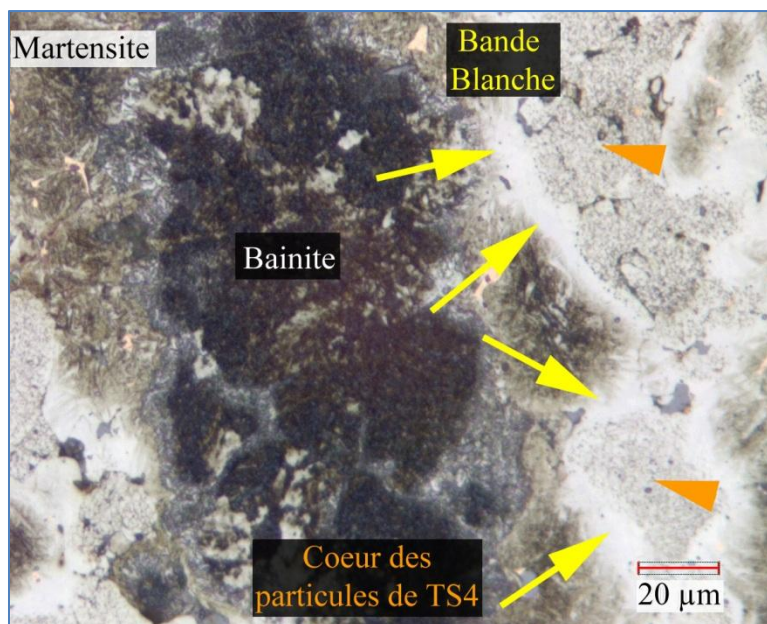


Figure 5.2 : Micrographie optique à l'état attaqué montrant la bande blanche de 5 à 10 µm au pourtour des particules de TS4 (Nital 3.5 %v).

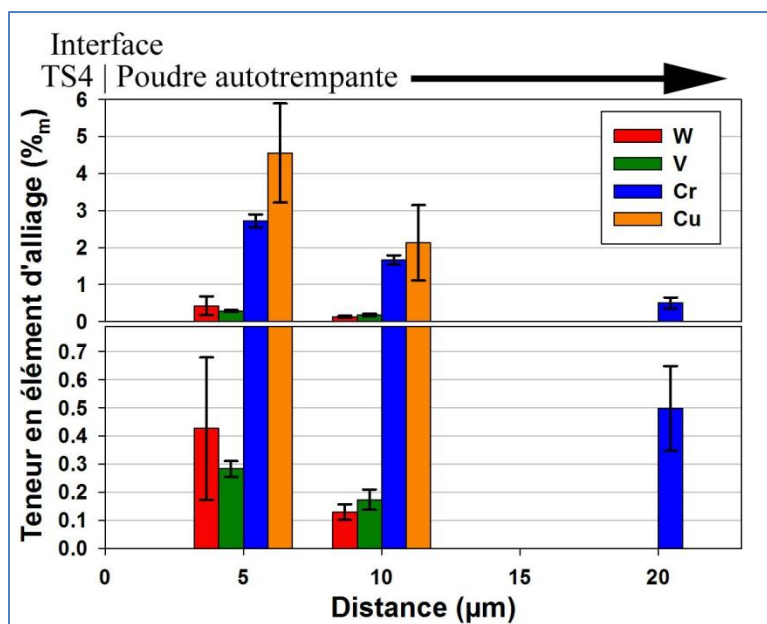


Figure 5.3 : Profil rayons X EDS réalisé à partir de la périphérie d'une particule de TS4.

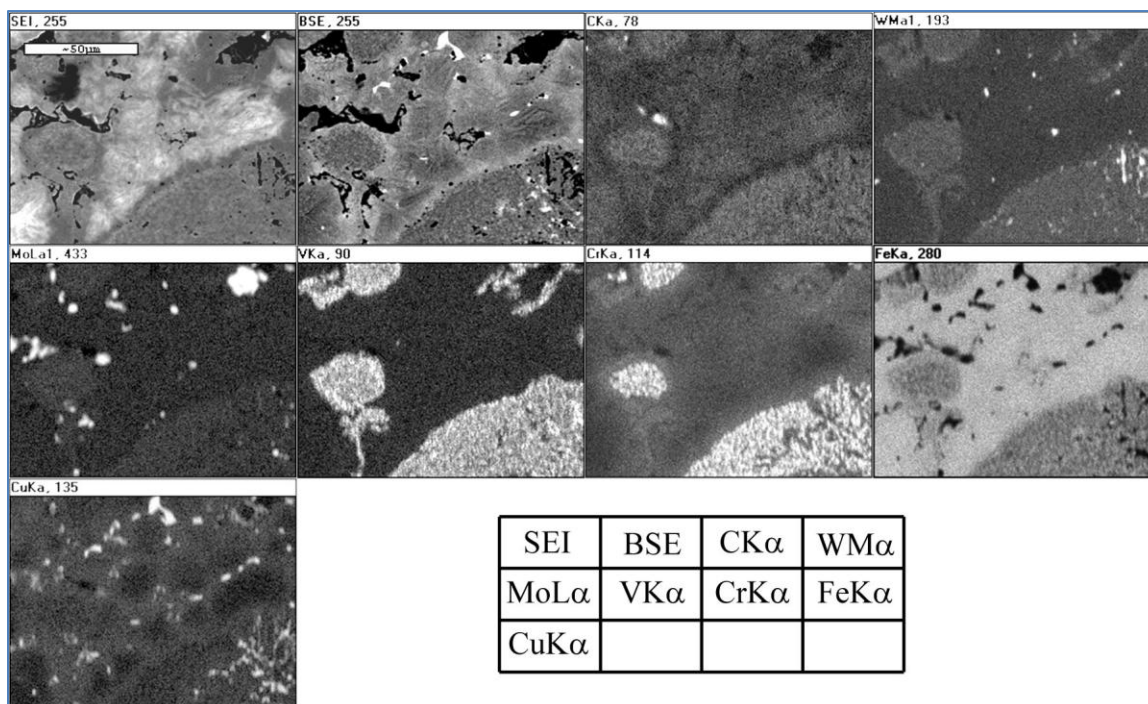


Figure 5.4 : Cartographie rayons X montrant la diffusion des éléments d'alliage des particules de TS4 vers la matrice de poudre autotrempante.

La bande pauvre en chrome à l'intérieur des particules de TS4 est en moyenne d'environ 5 μm . Cependant, cette bande est généralement plus large ($\approx 10 \mu\text{m}$) pour les petites particules, alors qu'elle est généralement plus étroite ($\approx 1\text{-}2 \mu\text{m}$) pour les grosses particules. Ainsi, comme la teneur en chrome diminue, la fraction volumique de carbures riches en chrome diminue en périphérie des particules de TS4 (figure 5.5). Ce phénomène est particulièrement visible pour de petites particules d'une dizaine de micromètres de TS4. Cette diminution de carbures de chrome occasionne une augmentation de la fraction volumique de carbonitrures riches en vanadium dans les régions où il y a peu de carbures de chrome. Cette augmentation est due au fait que la teneur en vanadium est relativement importante dans les carbures de type M_7C_3 (voir figure 5.8). Comme l'affinité du vanadium pour le carbone est la plus élevée parmi les éléments d'alliage de la poudre TS4, le vanadium libéré par les carbures de chrome s'associe avec le carbone présent dans la poudre et l'azote provenant de l'atmosphère pour former des $\text{M}_8(\text{C}, \text{N})_7$.

Une attention particulière a été portée à la caractérisation détaillée des phases présentes dans les particules de TS4. La figure 5.6 présente une micrographie en électrons secondaires et une micrographie en électrons rétrodiffusés d'une particule de TS4 après frittage et revenu. La microstructure est constituée de trois phases principales, des carbonitrures riches en vanadium $M_8(C, N)_7$, des carbures riches en chrome M_7C_3 et la matrice_{TS4}, qui contient principalement du Cu et du Cr. Le tableau 5.2 présente la fraction volumique et la taille moyenne des trois principales phases qui composent la microstructure des particules de TS4.

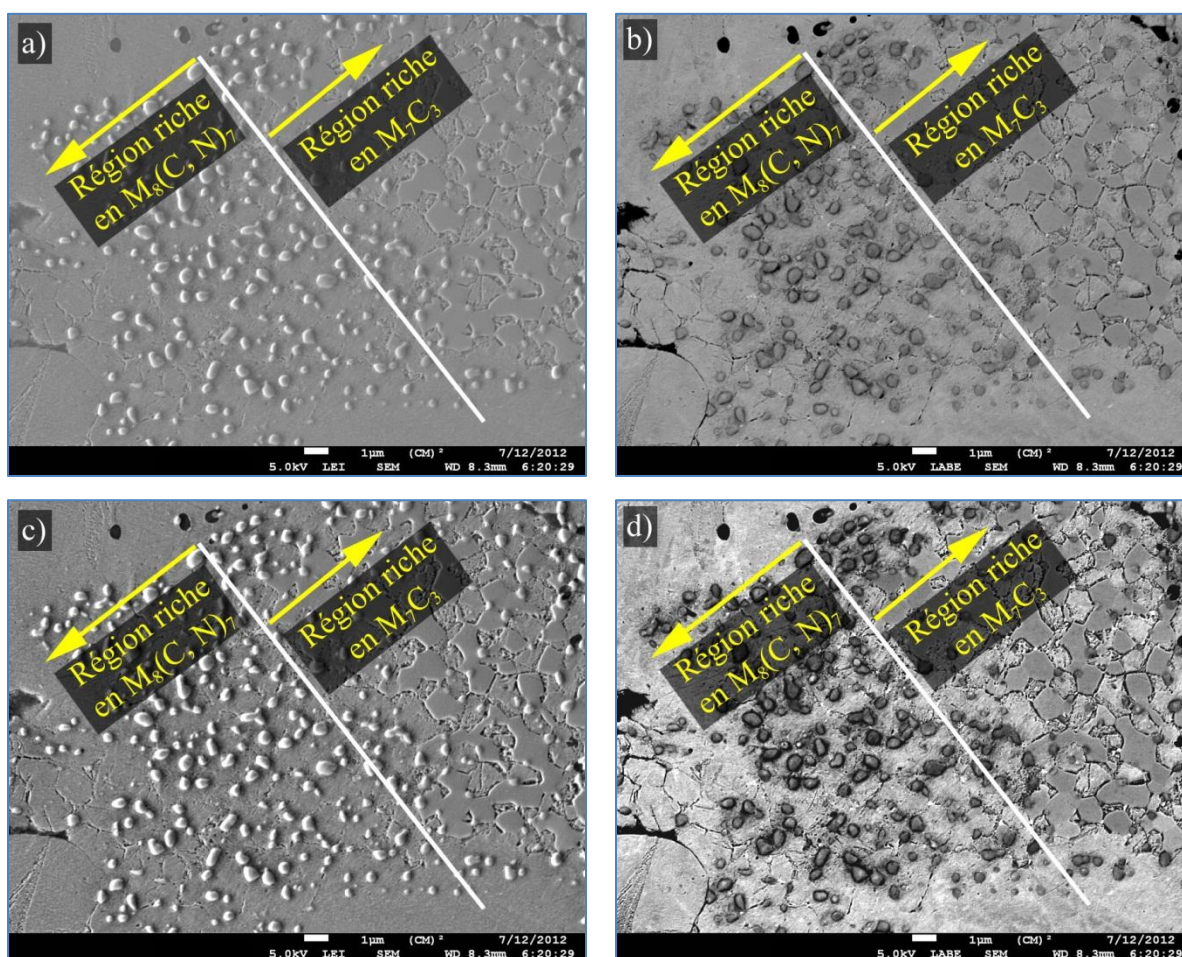


Figure 5.5 : Micrographies d'une particule de TS4 montrant l'absence de carbures de chrome en périphérie et une fraction plus élevée de carbonitrures riches en vanadium, a) Micrographie en électrons secondaires, b) Micrographie en électrons rétrodiffusés, c) Micrographie (a) dont le contraste a été retouché et d) Micrographie (b) dont le contraste a été retouché.

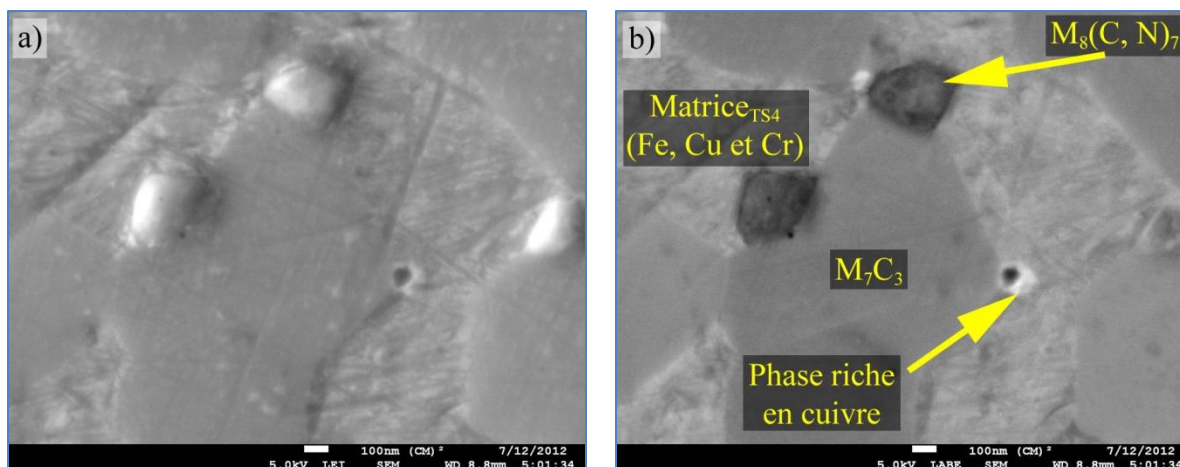


Figure 5.6 : Micrographies d'une particule de TS4 d'un échantillon fritté et revenu et montrant les trois principaux constituants microstructuraux ($M_8(C, N)_7$, M_7C_3 et matrice_{TS4}) a) Micrographie en électrons secondaires et b) Micrographie en électrons rétrodiffusés.

Tableau 5.2 : Fraction volumique et principaux éléments des trois principales phases qui composent les particules de TS4 après frittage et revenu.

Phase	Fraction volumique* (% _v)	Taille moyenne (μm)	Principaux éléments
$M_8(C, N)_7$	≈ 5 - 10	≈ 0.5	V, Cr, W, Mo, Fe et C
M_7C_3	≈ 35 - 45	≈ 1.5	Fe, Cr, V, Mo et C
Matrice _{TS4}	≈ 45 - 55	≈ 2	Fe, Cu et Cr

* Déterminé sur des coupes métallographiques polies au MEB.

La micrographie en électrons secondaires présentée à la figure 5.6(a) met en évidence le relief topographique de chacune des phases présentes et donc la dureté relative des trois phases principales des particules de TS4. Ainsi, lors du polissage fin (suspensions de diamant et d'alumine colloïdale), les constituants de dureté élevée vont s'user moins rapidement que les constituants de faible dureté. Cette observation permet donc de classer de façon qualitative la dureté des phases. La dureté des $M_8(C, N)_7$ est nettement plus élevée que celle des carbures M_7C_3 , qui elle est légèrement plus élevée que la matrice. La dureté typique des carbures de vanadium est de l'ordre de 3000 HV_{0.02} (Roberts, 1998), alors que celle des carbures riches en chrome de type M_7C_3 est de l'ordre de 1200 à 1600 HV (Davis, 1996). En plus de ces trois

principales phases, il y a d'autres phases dont la fraction volumique est relativement faible, comme entre autres, une phase riche en cuivre tel que présenté à la figure 5.6(b) (phase blanche).

L'observation en microscopie à balayage ne permet pas de caractériser en détail la nature chimique et la structure cristallographique des phases présentes, notamment à cause de leur faible dimension. La détermination de la composition et de la structure des différentes phases des particules de TS4 a été réalisée à l'aide d'une lame mince prélevée au FIB et observée au MET. La figure 5.7 présente une micrographie générale prise au MET en contraste Z d'une particule de TS4.

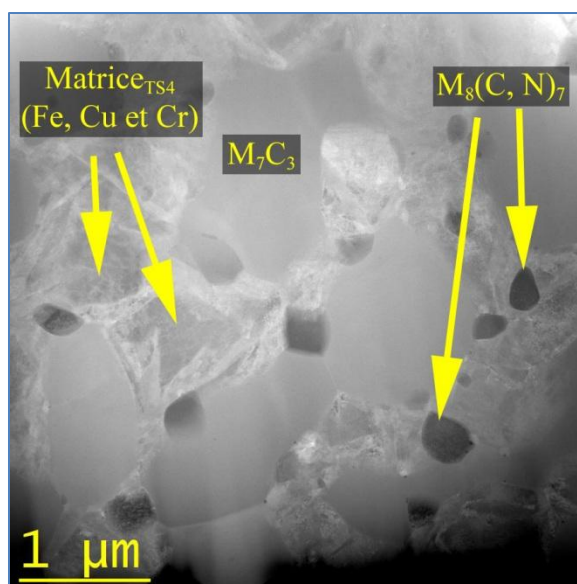


Figure 5.7 : Micrographie générale prise au MET en contraste Z ($L = 2 \text{ cm}$) d'une particule de TS4.

La figure 5.8 présente une micrographie en fond clair et deux spectres EDS réalisés au MET d'un carbure M_7C_3 . Comme vu précédemment, les carbures de type M_7C_3 contiennent principalement du chrome, du fer et du vanadium, mais également un peu de tungstène et de molybdène. La structure cristallographique a été déterminée par diffraction électronique. Les ratios d'intensité

ainsi que les paramètres cristallographiques du M_7C_3 sont présentés au tableau 5.3 . Le détail de l'indexation des clichés de diffraction électronique est présenté en annexe.

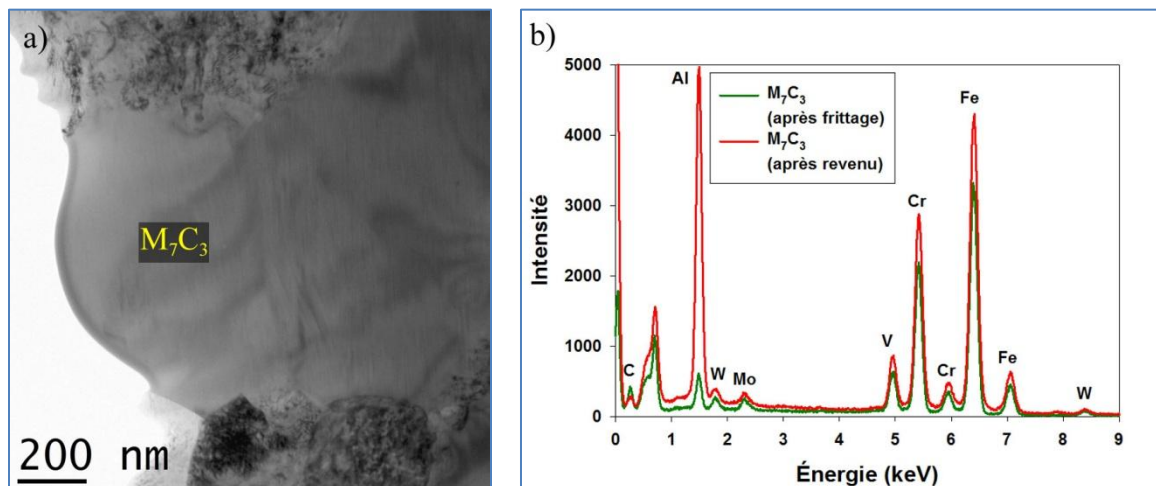


Figure 5.8 : a) Micrographie en fond clair au MET d'un carbure riche en chrome M_7C_3 et b) Spectres rayons X EDS d'un carbure M_7C_3 après frittage et après revenu.

Les paramètres de maille du M_7C_3 mesurés après revenu ($a = 13.93 \text{ \AA} \pm 0.01$; $c = 4.56 \text{ \AA} \pm 0.05$) sont similaire à ceux des valeurs de la littérature ($a = 13.98 \text{ \AA}$; $c = 4.523 \text{ \AA}$). Cependant, les paramètres de maille dans les échantillons frittés sont différents de ceux mesurées dans les carbures présents dans la poudre atomisée : M_7C_3 prismatiques ($a = 14.08 \text{ \AA} \pm 0.08$; $c = 4.47 \text{ \AA} \pm 0.03$) et eutectique ($a = 13.85 \text{ \AA} \pm 0.08$; $c = 4.63 \text{ \AA} \pm 0.31$) (voir tableau 5.4). Cette différence s'explique en partie en cause de la différence de composition dans les carbures M_7C_3 présent après atomisation (9.1 – 11.6 %V, 26.3 – 33.8 %Cr, 51.1 – 53.5 %Fe, 1.4 – 1.6 %Mo et 2.1 – 9.4 %W) et ceux présents dans les échantillons frittés (8.5 – 8.6 %V, 31.9 – 32.5 %Cr, 54.2 – 55.0 %Fe, 2.3 – 2.8 %Mo et 1.7 – 2.1 %W). Les M_7C_3 présents après frittage contiennent moins de V, plus de Fe, plus de Mo et moins de W.

La figure 5.9(a) présente une micrographie en fond clair d'un carbonitride de vanadium après frittage et revenu. Les figures 5.9(b) et 5.9(c) présentent, respectivement, un spectre EDS et un spectre EELS d'un carbonitride de vanadium. Le détail des paramètres de maille des phases

présentes dans la poudre TS4 après atomisation et dans les particules de TS4 dans les échantillons frittés et revenus est présenté au tableau 5.3 et au tableau 5.4. Les paramètres de mailles des carbonitrides de vanadium après revenu ($a = 8.31 \text{ \AA} \pm 0.04$) sont plus faibles que ceux de la littérature pour le V_8C_7 ($a = 8.3341 \text{ \AA}$). Ceci s'explique par la présence importante de Cr et de Fe qui ont un rayon atomique plus faible que celui du V (Cr = $1.66 \text{ \AA}$, Fe = $1.56 \text{ \AA}$ et V = $1.71 \text{ \AA}$). Cependant, les paramètres de mailles des carbonitrides de vanadium après frittage et revenu sont plus grands que ceux des carbures de vanadium dans la poudre atomisée ($a = 8.25 \text{ \AA} \pm 0.05$). Ceci s'explique par la présence plus élevée en Cr et en Fe dans le M_8C_7 présents dans la poudre TS4 atomisée (rayon atomique : Cr = $1.66 \text{ \AA}$, Fe = $1.56 \text{ \AA}$ et V = $1.71 \text{ \AA}$). La composition des carbonitrides riches en vanadium (67.7 – 70.4 %V, 9.6 – 10.4 %Cr, 3.3 – 4.4 %Fe, 5.4 – 7.5 %Mo et 8.5 – 11.9 %W) est similaire à celles des carbures de vanadium analysés dans la poudre telle qu'atomisée (52.1 – 61.1 %V, 17.4 – 25.7 %Cr, 6.6 – 7.7 %Fe, 5.3 – 5.5 %Mo et 9.3 – 9.4 %W). Ces carbonitrides contiennent plus de V, moins de Cr et moins de Fe que les carbures de vanadium dans la poudre TS4 atomisée. Bien que la présence du carbone soit clairement visible sur les spectres EDS, l'azote est plus difficile à discerner à cause de la teneur importante en vanadium et de la résolution spectrale limitée en EDS. En effet, l'énergie de la raie $N_{K\alpha 1}$ est de 0.392 keV, alors que l'énergie des raies L du vanadium est légèrement supérieure ($V_{L\alpha 1}$: 0.511; $V_{L\beta 1}$: 0.519 ; V_{L1} : 0.447). Des analyses EELS ont permis de confirmer la présence d'azote (figure 5.9(c)). Cependant, la teneur en azote est faible comparativement à la teneur en carbone. Le détail de l'indexation des clichés de diffraction électronique du $M_8(C, N)_7$ est présenté en annexe.

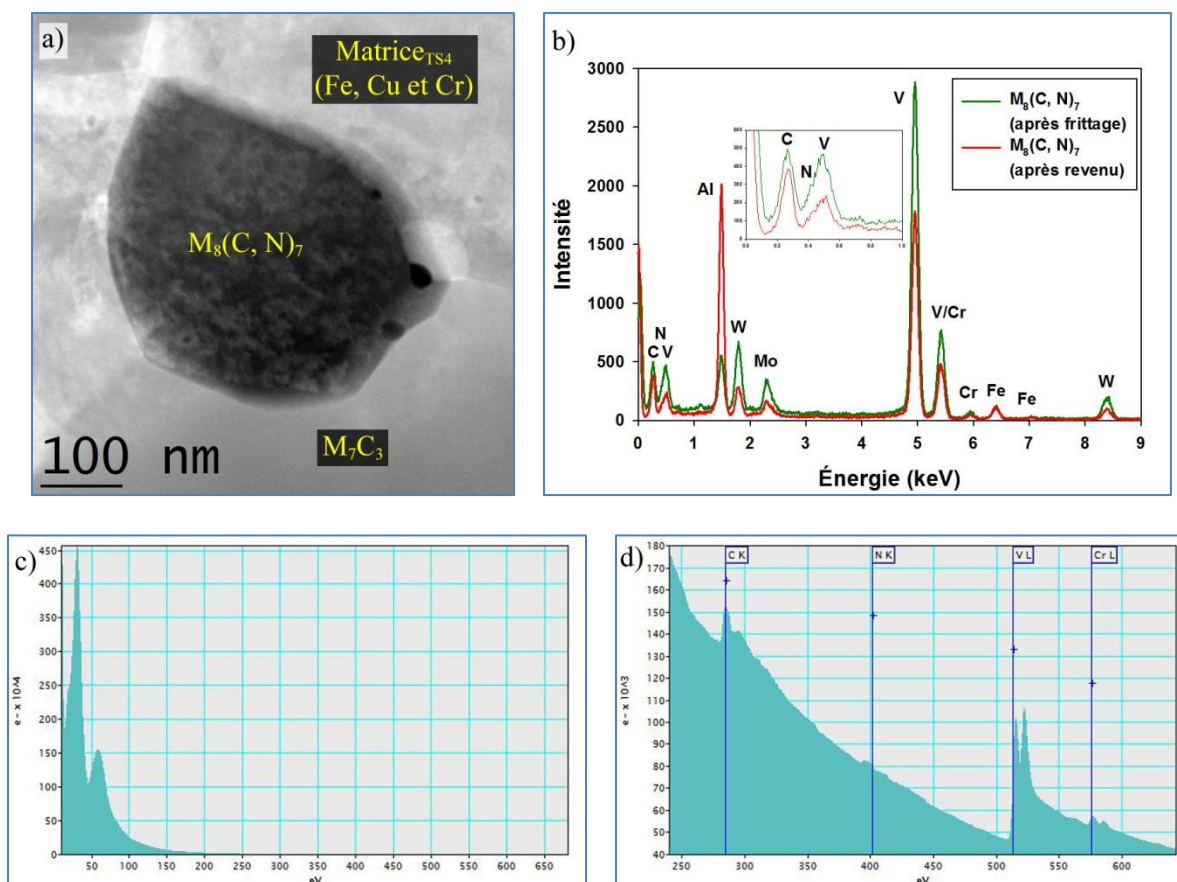


Figure 5.9 : a) Micrographie en contraste Z ($L = 2 \text{ cm}$) au MET d'un carbonitrures de vanadium $M_8(C, N)_7$ dans un échantillon fritté et revenu, b) Spectres rayons X EDS d'un carbonitrure de vanadium, c) Région à basse énergie d'un spectre EELS d'un carbonitrure de vanadium et d) Région à haute énergie d'un spectre EELS d'un carbonitrure de vanadium.

La figure 5.10(a) présente une micrographie à un grossissement moins élevé de la figure 5.9(a). Cette figure met en évidence la présence de précipités riches en cuivre qui sont localisés principalement à la surface des carbures de chrome et des carbonitrures de vanadium. La figure 5.10(b) présente un spectre EDS réalisé sur un précipité riche en cuivre. Étant donné que la taille des précipités riches en cuivre est relativement faible ($\approx 50 \text{ nm}$), ce qui est inférieur à l'épaisseur de la lame, qui est d'environ $100 - 150 \text{ nm}$, une grande partie du signal provient également des phases localisées au-dessous et au-dessus du précipité. Ainsi, la nature exacte de ces précipités riches en cuivre n'a pu être déterminée. Il est à noter que les précipités riches en cuivre

précipitent lors du revenu et ne sont pas présent dans la microstructure des particules TS4 après frittage.

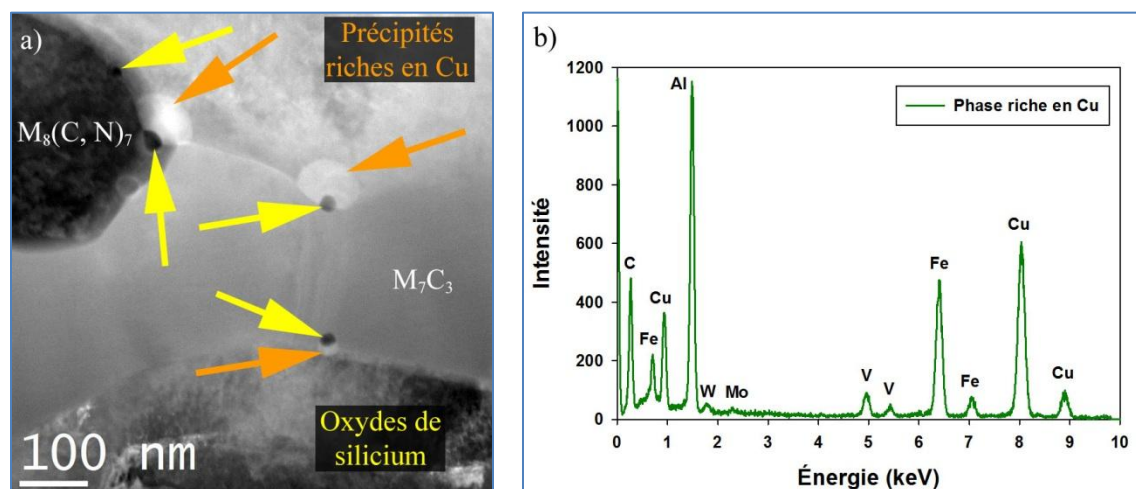


Figure 5.10 : a) Micrographie en contraste Z ($L = 2 \text{ cm}$) prise au MET montrant des précipités riches en cuivre principalement localisés à la surface des carbures et des carbonitrures (échantillon fritté et revenu) et b) Spectre rayons X EDS d'un précipité riche en cuivre.

Un des points importants à mentionner à propos du spectre EDS de la figure 5.10(b) est l'intensité anormalement élevée du carbone. En cours d'observation, une augmentation importante de la contamination en carbone a été observée. Pour mettre en évidence la contamination par l'accumulation de carbone sur la lame mince, la figure 5.11(a) présente un spectre EDS réalisé sur un carbure de type M_7C_3 en début de séance, alors que la figure 5.11(b) présente un spectre sur un carbure de type M_7C_3 en milieu de séance. L'intensité relative des éléments d'alliage est semblable pour les deux spectres, alors que celle du carbone est beaucoup plus élevée pour les analyses effectuées en milieu de séance.

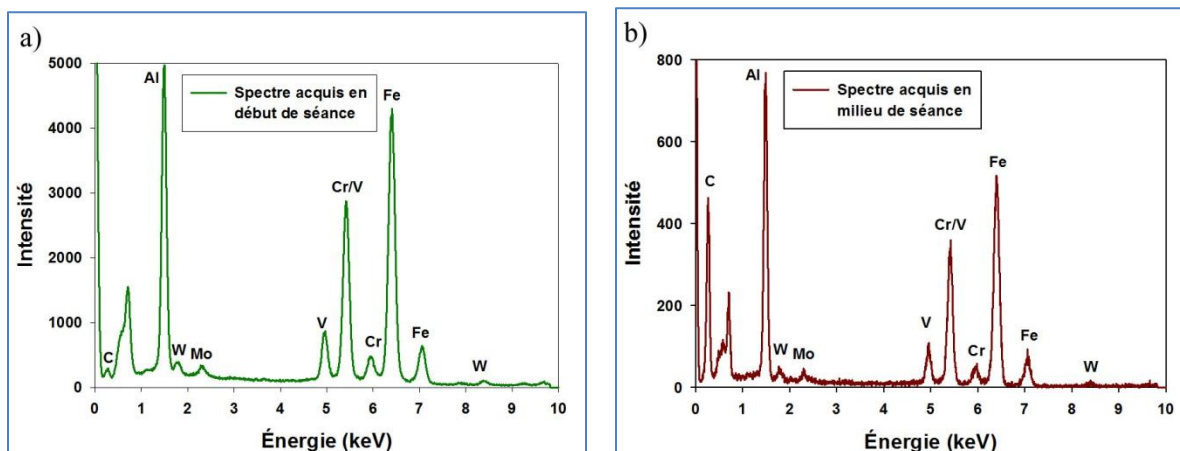


Figure 5.11 : Analyses EDS réalisés sur un carbure M_7C_3 a) Spectre acquis en début de séance et b) Spectre acquis en milieu de séance.

La figure 5.12(b) présente une micrographie en électrons rétrodiffusés qui met en évidence la présence des précipités riches en cuivre en périphérie des M_7C_3 et des $M_8(C,N)_7$.

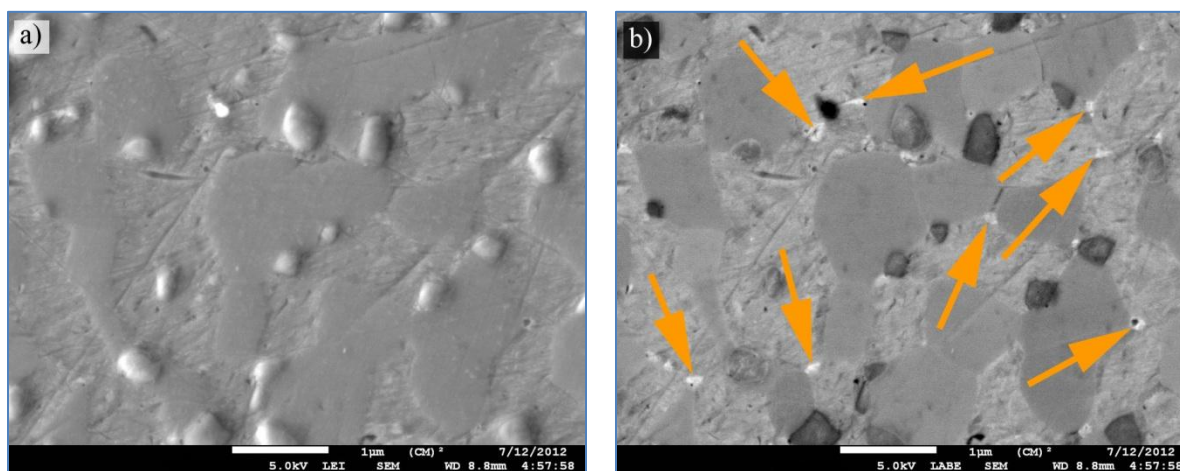


Figure 5.12 : Micrographies prises au MEB montrant les précipités de cuivre localisés principalement en périphérie des M_7C_3 et des $M_8(C,N)_7$ a) Micrographie en électrons secondaires et b) Micrographie en électrons rétrodiffusés.

Une autre observation liée aux précipités riches en cuivre est qu'ils précipitent préférentiellement sur ce qui semble être des oxydes de silicium. Ces oxydes de silicium apparaissent généralement comme des précipités arrondis de faible intensité. La taille de ces oxydes à l'intérieur des particules de TS4 est typiquement d'environ 20 à 50 nm. La majorité de ces oxydes sont localisés en périphérie des carbures et carbonitrides, mais quelques-uns se retrouvent à l'intérieur de carbures (figure 5.13). La taille de ces précipités est trop faible pour pouvoir déterminer leur composition avec précision par EDS ou EELS dans une lame mince. Cependant, les analyses EDS donnent un premier indice sur la nature de ces particules (figure 5.14). L'énergie de la raie caractéristique $\text{Si}_{K\alpha 1}$ du silicium est de 1.74 keV, alors que celle de la raie $\text{W}_{M\alpha 1-2}$ est de 1.77 keV. Cette faible différence d'énergie en EDS occasionne une convolution entre ces deux raies et il est difficile de les distinguer. Cependant, étant donné que la raie $\text{W}_{L\alpha 1}$ est localisée à 8.40 keV et qu'aucun élément présent dans les particules de TS4 ne possède une raie caractéristique à cette énergie, il est possible de comparer le ratio d'intensité $\text{W}_{M\alpha 1-2}/\text{W}_{L\alpha 1}$ pour les deux spectres. Le ratio d'intensité est de 1.86 dans le cas du précipité, alors qu'il est de 1.35 pour le carbonitride. Le ratio $\text{W}_{M\alpha 1-2}/\text{W}_{L\alpha 1}$ de la particule est plus élevé, ce qui pourrait être une indication de la présence de silicium. La convolution entre les raies $\text{O}_{K\alpha 1}$ (0.525 keV) et celles du Cr ($\text{Cr}_{L\alpha 1}$: 0.573 keV; Cr_{L1} : 0.5 keV) rend difficile la détermination de la présence d'oxygène.

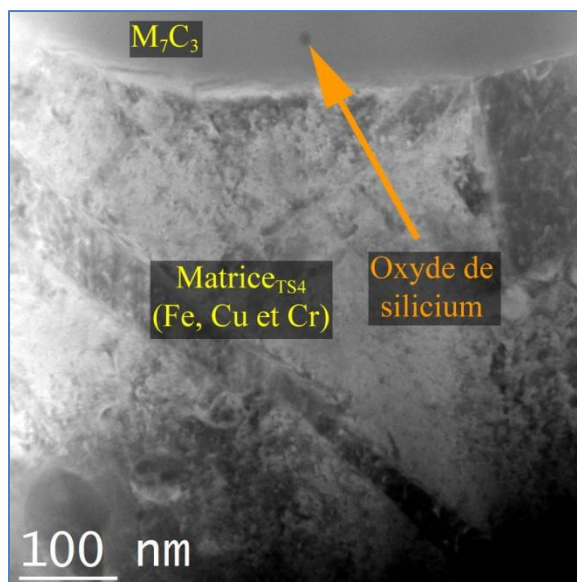


Figure 5.13 : Micrographie en fond clair montrant une particule d'oxyde de silicium à l'intérieur d'un carbure M_7C_3 .

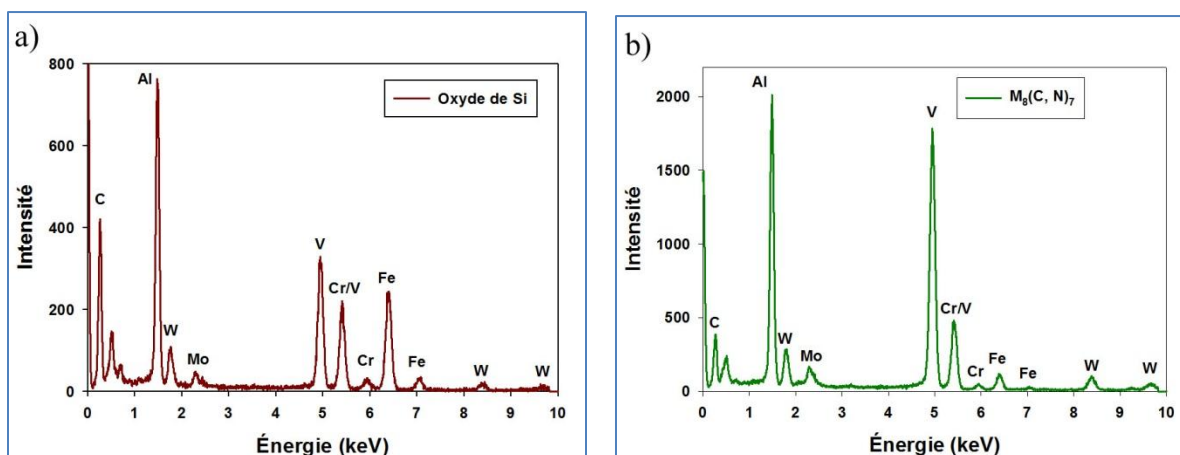


Figure 5.14 : Spectres EDS a) Oxyde de silicium localisé en périphérie d'un carbonitrure de vanadium et b) Carbonitrure de vanadium.

Le deuxième indice indiquant la nature de ces oxydes de silicium nanométriques provient de la présence d'oxydes de silicium de plus grande taille localisés principalement en périphérie des particules de TS4 (figure 5.15). La figure 5.16 présente des micrographies d'une interface TS4/Acier allié/MnS. Cette figure met en évidence des oxydes de silicium d'environ 500 nm de

diamètre localisés à l'intérieur d'une particule de TS4, dont la nature peut être déterminée par EDS de façon qualitative au MEB. L'observation à fort grossissement de deux de ces oxydes en électrons rétrodiffusés met en évidence la présence de cuivre en périphérie de ces oxydes (figure 5.17). Le cuivre précipite donc préférentiellement sur ces oxydes de silicium. La figure 5.18 présente un chapelet d'oxydes de silicium de taille relativement élevée (0.3 à 1.3 μm) localisé dans une particule de TS4. Sur la majorité de ces oxydes, une phase riche en cuivre est présente à la surface de ceux-ci, illustrant également la précipitation préférentielle du cuivre sur ces oxydes. Bien que la nature exacte des précipités de petite taille (20 - 50 nm) sur lesquels le cuivre précipite n'ait pu être déterminée, les résultats suggèrent fortement qu'il s'agirait d'oxydes de silicium.

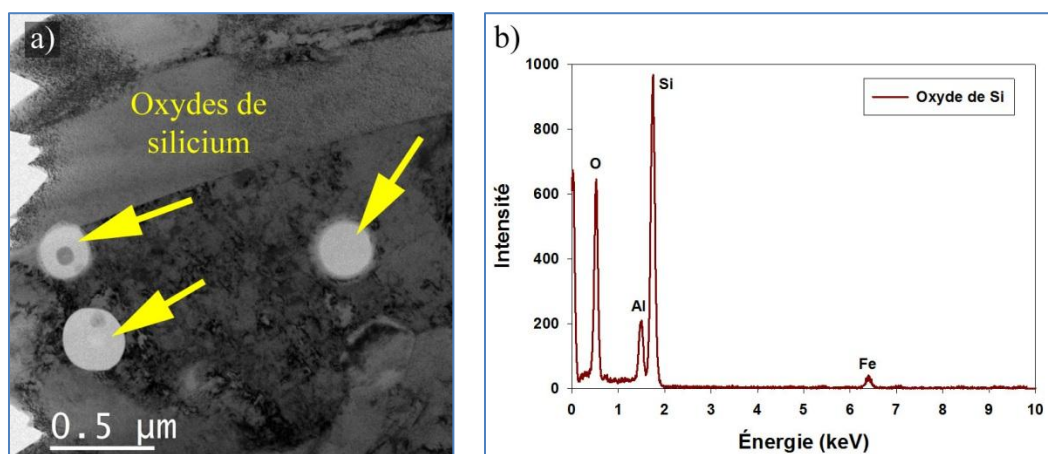


Figure 5.15 : a) Micrographie au MET en fond clair montrant des oxydes de Si en périphérie des particules de poudres TS4 dans un échantillon fritté et b) Spectre rayons X EDS typique d'un oxyde de Si.

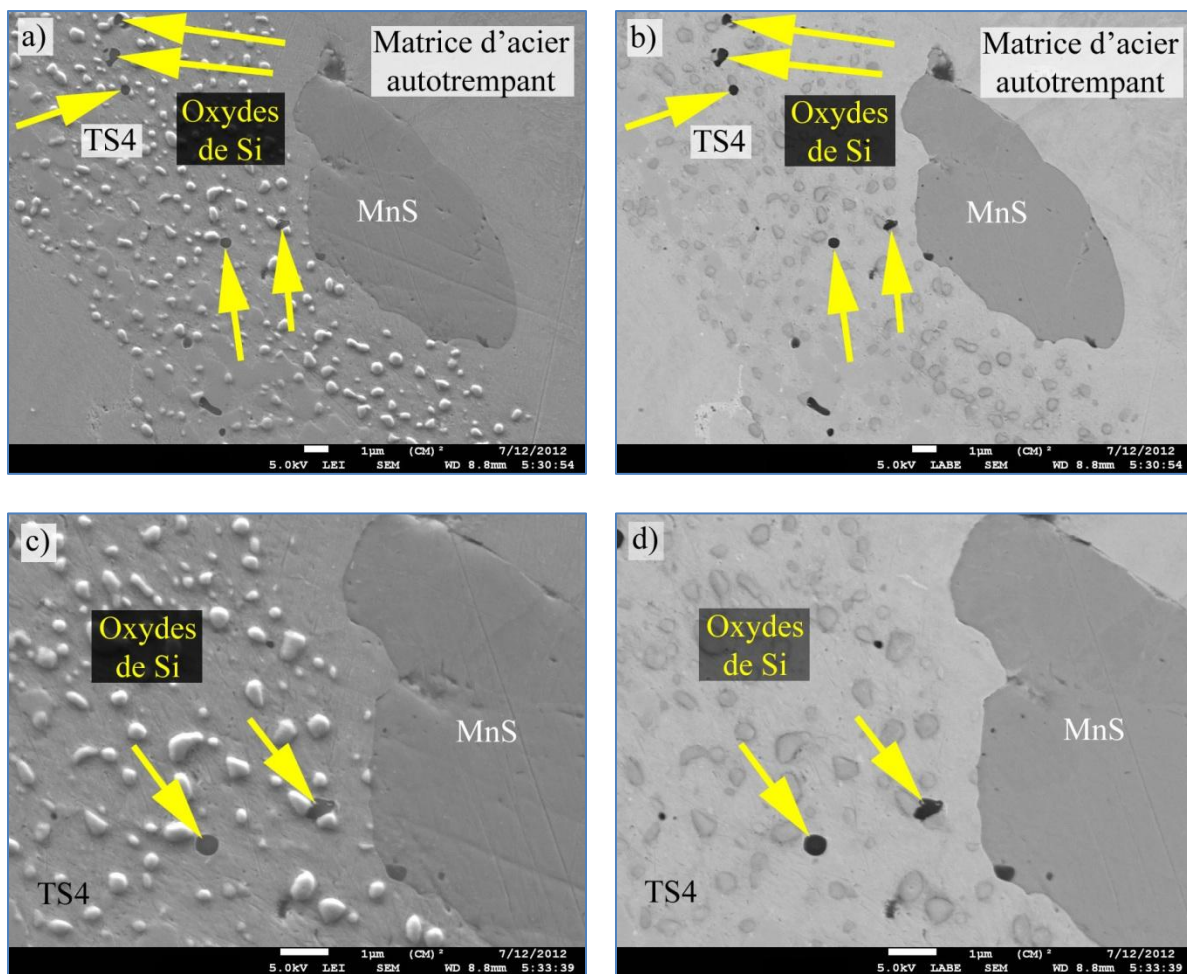


Figure 5.16 : Micrographies au MEB d'une interface TS4/matrice d'acier autotrempant/MnS montrant la présence d'oxydes de Silicium d'environ 500 nm; a, c) Micrographies en électrons secondaires et b, d) Micrographies en électrons rétrodiffusés.

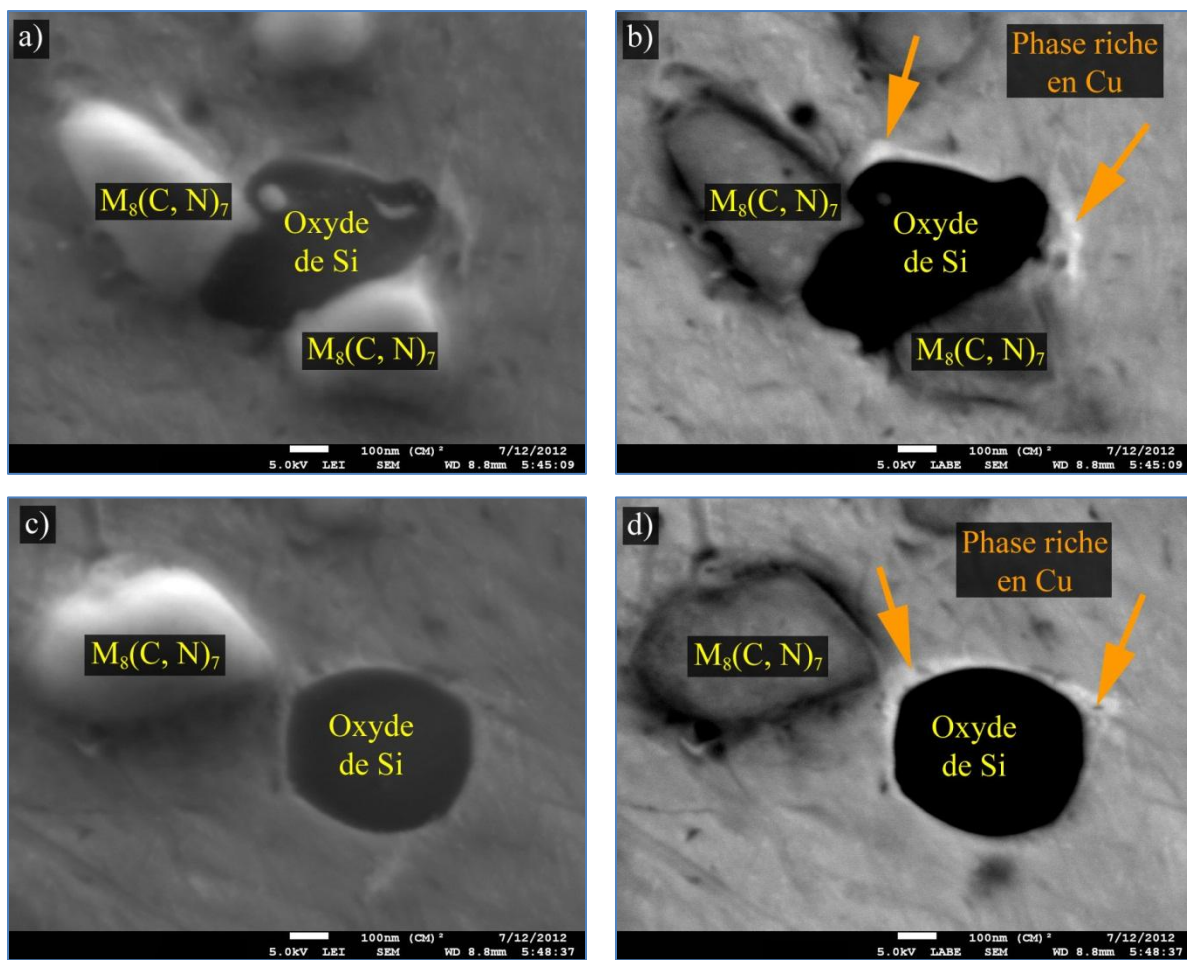


Figure 5.17 : Micrographies au MEB d'oxydes de silicium sur lesquels une phase riche en cuivre a précipité; a, c) Micrographie en électrons secondaires et b, d) Micrographie en électrons rétrodiffusés.

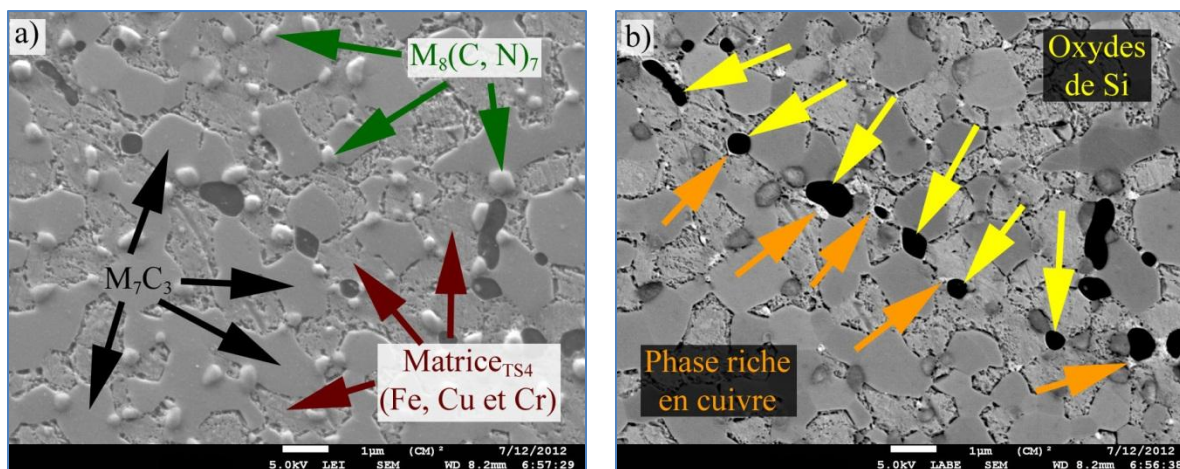


Figure 5.18 : Micrographies au MEB montrant la présence de cuivre à la surface d'oxydes de silicium observés dans une particule de TS4; a) Électrons secondaires et b) Électrons rétrodiffusés; (nital 3.5 %_v).

La matrice_{TS4} d'un échantillon après frittage est principalement constituée d'austénite, mais de la ferrite est également présente en faible quantité dans l'austénite. Cependant, la présence de ferrite dans l'austénite n'a été confirmée que par diffraction électronique. Les clichés de diffraction sont présentés en annexe. Après un revenu de 1 h à 300 °C, l'austénite demeure la principale phase de la matrice_{TS4}, mais il y a des aiguilles de ferrite dans cette matrice dont le diamètre est d'environ 50 à 200 nm. La figure 5.19 présente des micrographies de la matrice_{TS4} après revenu. Les figures 5.19(a) et 5.19(b) mettent en évidence la présence de nombreuses aiguilles de ferrite dans la matrice_{TS4} après revenu. La figure 5.19(c) met en évidence une aiguille de ferrite entourée d'austénite, alors que la figure 5.19(d) présente des spectres ponctuels rayons X réalisés dans l'aiguille de ferrite et dans l'austénite de la figure 5.19(c). La figure 5.19(d) révèle que la composition de la ferrite aciculaire est similaire à celle de l'austénite. Néanmoins, selon les rapports d'intensité (tableau 5.3), la ferrite contient moins de Cr (2.5 %Cr) et de Cu (4 %Cu) que l'austénite (3.1 – 3.3 %Cr; 4.2 – 4.8 %Cu). Étant donné que le cuivre précipite lors du revenu, l'austénite métastable, appauvrie en cuivre, se transforme en ferrite. Les paramètres de maille, ainsi que les rapports d'intensité des analyses rayons X de l'austénite et de la ferrite sont présentés au tableau 5.3.

En ce qui concerne l'austénite de la matrice_{TS4}, les paramètres de maille sont similaires avant ($a = 3.60 \text{ \AA} \pm 0.01$) et après revenu ($a = 3.60 \text{ \AA} \pm 0.03$) à ceux mesurés dans la poudre telle qu'atomisée (eutectique : $a = 3.57 \text{ \AA} \pm 0.02$; dendrite : $a = 3.61 \text{ \AA} \pm 0.02$). La composition de l'austénite est similaire avant (3.3 %Cr, 4.2 %Cu et 0.9 %W) et après revenu (3.1 %Cr, 4.8 %Cu et 1.1 %W). Cependant, la teneur en éléments d'alliage de l'austénite après frittage et revenu dans les particules de TS4 est moins élevée que celle de l'austénite dans la poudre TS4 telle qu'atomisée (1.3 – 1.8 %V, 7.2 – 9 %Cr, 0.2 – 0.5 %Mo et 1.3 – 8.7 %W; normalisé sans le C). Le tableau 5.4 résume les paramètres de maille et les rapports d'intensité des phases dans les particules de TS4 après atomisation et après frittage et revenu. Les paramètres de maille de la ferrite localisée dans l'austénite avant ($a = 2.88 \text{ \AA} \pm 0.04$) et après revenu ($a = 2.88 \text{ \AA} \pm 0.01$) sont similaires, alors que ceux de la ferrite aciculaire ($a = 2.85 \text{ \AA} \pm 0.02$) se rapprochent des valeurs de la littérature ($a = 2.8664 \text{ \AA}$), ce qui s'explique par un appauvrissement de la teneur en éléments d'alliage.

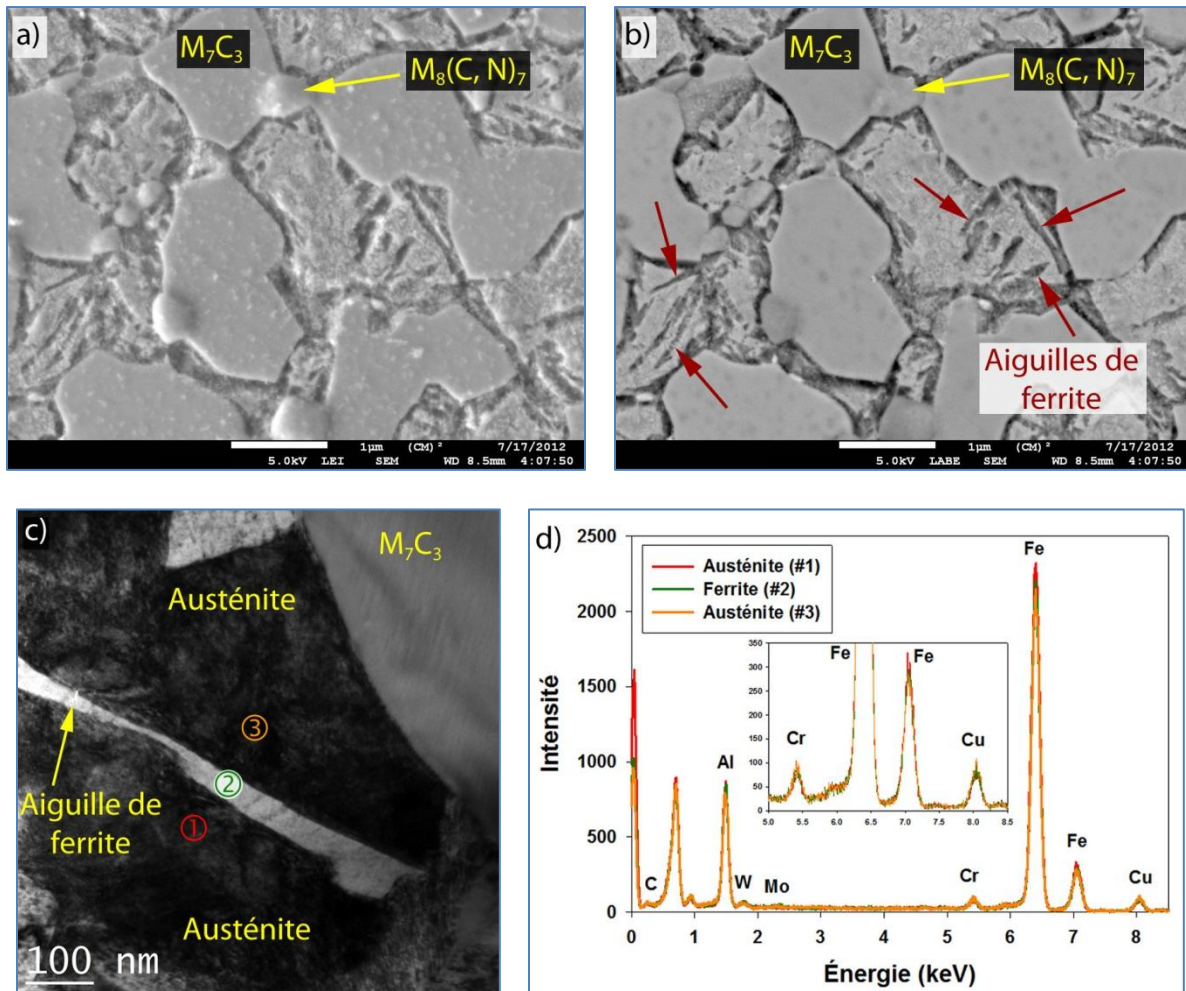


Figure 5.19 : Micrographies et spectres rayons X d'un échantillon fritté et revenu; a) Micrographie en électrons secondaires, b) Micrographie en électrons rétrodiffusés, c) Micrographie au MET en fond clair et d) Spectres rayons X de l'austénite et de l'aiguille de ferrite de la figure (c); ((a) et (b) : Nital 3.5%).

Tableau 5.4 : Rapports d'intensité (rayons X en EDS au MET) et paramètres de maille de la poudre TS4 et des particules de TS4 après frittage et après revenu.

Phase	Structure	Méthode	Morphologie / condition	Paramètres (Å)			Rapports d'intensité* (%)					
				a	b	c	V	Cr	Fe	Cu	Mo	W
Austénite	fcc	DÉ/MET	Eutectique	3.57 ± 0.02			1.3	7.2	82.3	-	0.5	8.7
			Dendritique	3.61 ± 0.02			1.8	9.0	87.6	-	0.2	1.3
			Fritté	3.60 ± 0.01			0.3	3.3	90.8	4.2	0.3	0.9
			Fritté + revenu	3.60 ± 0.03			-	3.1	91	4.8	-	1.1
		DRX	-	3.63			-					
M ₇ C ₃	hcp	DÉ/MET	Eutectique	13.85 ± 0.08			9.1	26.3	53.5	-	1.6	9.4
			Prismatique	14.08 ± 0.08			11.6	33.8	51.1	-	1.4	2.1
			Fritté	-			8.6	31.9	54.2	-	2.8	2.1
			Fritté + revenu	13.93 ± 0.01			8.5	32.5	55	-	2.3	1.7
		DRX	-	14.0			-					
M ₈ X ₇ **	cs	DÉ/MET	Cubique	8.25 ± 0.05			52.1	25.7	7.7	-	5.3	9.3
			Plaquette	8.24 ± 0.04			61.1	17.4	6.6	-	5.5	9.4
			Fritté	-			67.7	9.6	3.3	-	7.5	11.9
			Fritté + revenu	8.31 ± 0.04			70.4	10.4	4.4	-	5.4	8.5
		DRX	-	8.31			-					
Ferrite	cc	DÉ/MET	Fritté (γ)	2.88 ± 0.04			-					
			Fritté + rev. (γ)	2.88 ± 0.01			-					
			Aciculaire	2.85 ± 0.02			-	2.5	92.3	4	0.4	0.9
		Littérature	-	2.8664			-					
M ₃ C	Ortho-rhombique	DRX	-	5.11	6.78	4.45	-					
		Littérature	-	5.092	6.745	4.528	-					
Phase blanche***	-	MET	-	-	-	-	5.1	11.7	22.2	-	28.1	32.9
Cuivre***	-	MET	Fritté + revenu	-	-	-	5.6	1.5	37.4	52.7	1.2	1.6

* Les rapports d'intensité sont normalisés en excluant C et N;
 ** Le X du M₈X₇ peut être remplacé par C ou N selon le cas;
 *** La phase blanche (< 100 nm d'épaisseur) et les précipités de cuivre (50 à 200 nm) sont de faible dimension et les rapports d'intensité incluent d'autres phases;

5.3 Propriétés mécaniques

La composition du nouveau mélange expérimental optimisé LMO1 et du mélange de référence RM1 est présentée au tableau 5.5. Plusieurs propriétés mécaniques ont été évaluées pour différentes conditions (après frittage et après revenu à 300 °C, à 500 °C et 600 °C) pour le mélange LMO1. Ces propriétés ont également été évaluées pour le mélange de référence RM1 uniquement après frittage et revenu à 600 °C pour la plupart des propriétés. Les propriétés qui ont été évaluées sont la résistance à cru, la résistance à l'écrasement radial, la limite de rupture transversale, la microdureté des particules dures (TS4 ou M2), la dureté apparente et la dureté à chaud. Le tableau 5.5 présente la densité a cru, après frittage et la densité relative des deux

La figure 5.20 présente la résistance à cru d'échantillons pressés du mélange LMO1 et du mélange RM1. La résistance à cru du mélange RM1 est de $15.6 \text{ MPa} \pm 0.5$ et est plus élevée que celle du mélange LMO1 qui est de $13.3 \text{ MPa} \pm 0.5$. Ceci peut être en grande partie expliqué par la dureté et la microstructure des particules dures (TS4 ou M2). En effet, la M2 est une poudre recuite dont la matrice est principalement ferritique et est assez ductile pour se déformer et créer des liens mécaniques avec les particules de poudre autotrempante. Contrairement à la poudre M2, la poudre TS4 n'est pas recuite et sa ductilité est très faible, étant donné que sa dureté est élevée ($\approx 1000 \text{ HV}_{0.025}$) et que sa microstructure est constituée en bonne partie d'un réseau discontinu nanométrique de carbures alliés (M_7C_3 et M_8C_7). Comme la poudre TS4 n'est pas ductile, elle crée peu d'encrage mécanique avec les particules de poudre autotrempante. Comme l'ancrage mécanique est moins important pour le mélange LMO1, qui contient de la TS4, la résistance à cru s'en trouve diminuée. Par ailleurs, la distribution de taille est similaire entre la poudre M2 et la poudre TS4_{A7} (tableau 5.8). Cependant, la rugosité de la poudre M2 est plus élevée, ce qui pourrait également accroître davantage l'ancrage mécanique entre la M2 et la poudre d'acier allié (figure 5.2).

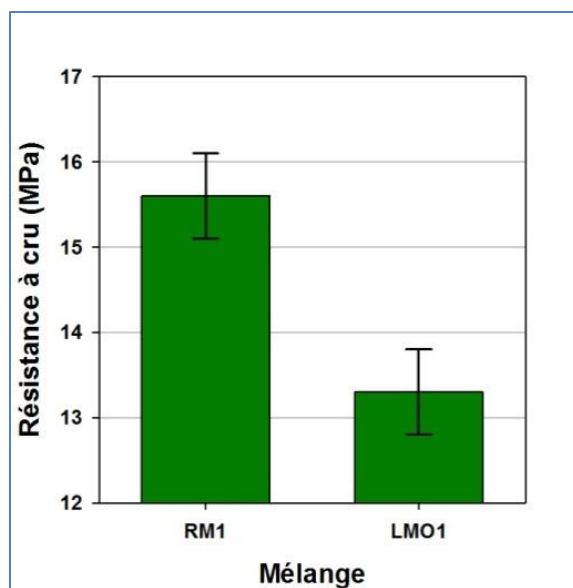
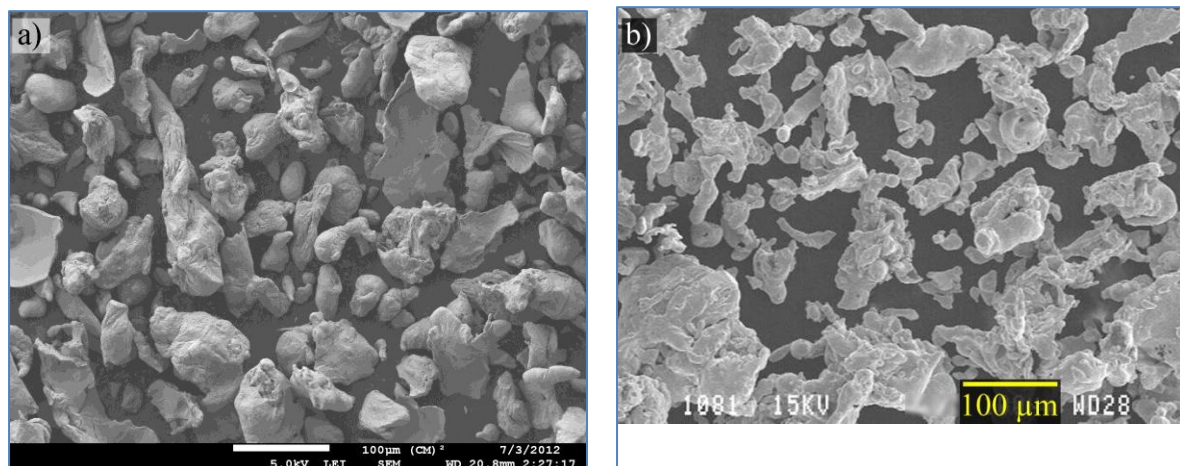


Figure 5.20 : Résistance à cru d'échantillons pressés à 6.86 g/cm^3 .

Tableau 5.8 : Distribution de taille de la poudre TS4_{A7} et d'une poudre M2 typique.

Poudre	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
TS4 _{A7}	37	93	170
M2	46	88	149

Figure 5.21 : Micrographies en électrons secondaires montrant la morphologie, a) D'une poudre TS4_{A7} atomisée et légèrement broyée et b) D'une poudre M2 typique après recuit.

Les figures 5.22(a) et 5.22(b) présentent dans l'ordre la limite de rupture transversale et la résistance à l'écrasement radial d'échantillons élaborés pour les mélanges LMO1 et RM1. Pour LMO1, la résistance à l'écrasement radial pour l'échantillon tel que fritté est de 930 MPa, elle atteint un maximum de 1097 MPa après un revenu à 300 °C pour redescendre à 954 MPa après un revenu à 500 °C et à 851 MPa après un revenu à 600 °C. La résistance à l'écrasement radial du LMO1 est équivalente ou supérieure (à toutes les températures de revenu étudiées) à celle du mélange de référence RM1 revenu à 600 °C (866 MPa). La tendance est similaire en ce qui a trait à la limite de rupture transversale (TRS). La limite TRS du LMO1 est de 966 MPa après frittage, elle atteint un maximum de 1114 MPa après un revenu à 300 °C et redescend à 1081 MPa (500 °C) et à 960 MPa (600 °C). La limite TRS pour le mélange LMO1 est supérieure ou équivalente, pour toutes les températures de revenu étudiées, à celle du mélange de référence RM1 à 600 °C (913 MPa).

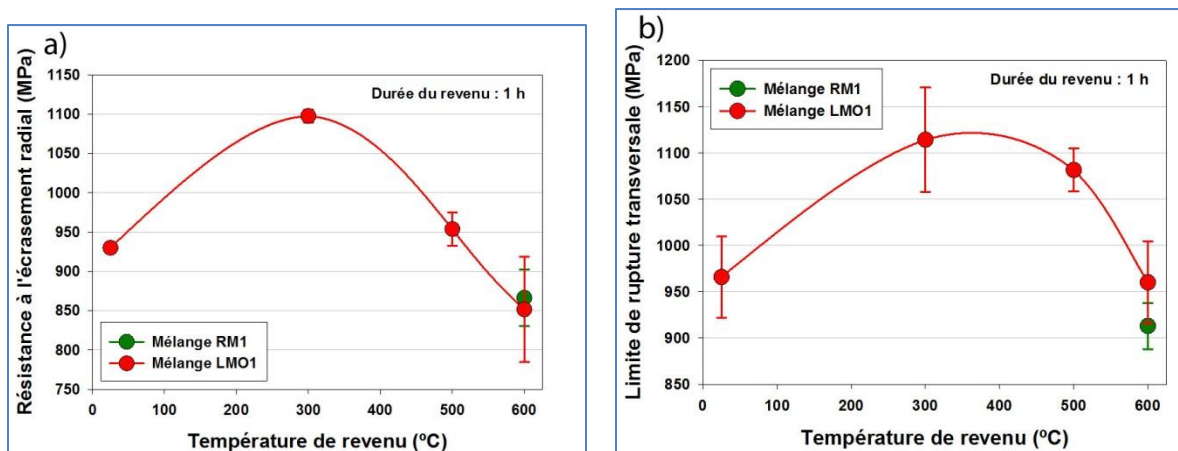


Figure 5.22 : a) Résistance à l'écrasement radial et b) Limite de rupture transversale.

Les figures 5.23(a) et 5.23(b) présentent respectivement, la microdureté des particules (TS4 ou M2) et la dureté apparente des échantillons après frittage et après revenu. La tendance est similaire entre la microdureté des particules dures et celle de la dureté apparente. La microdureté des particules TS4 est élevée après frittage 1010 $HV_{0.025}$ et chute à 788 $HV_{0.025}$ après un revenu à 300 °C. Cette chute de microdureté des particules de TS4 à 300 °C pourrait être attribuable à la précipitation du cuivre et à la germination d'aiguilles de ferrite au sein de l'austénite de la matrice_{TS4}. L'austénite est durcie par la présence d'éléments d'alliage en solution solide. Les aiguilles de ferrite contiennent moins d'éléments d'alliage (Cu et Cr) et leur dureté est probablement plus faible. Après un revenu à 500 °C, la microdureté des particules de TS4 augmente à 992 $HV_{0.025}$ et puis chute à 919 $HV_{0.025}$ après un revenu à 600 °C. La microdureté des particules de TS4 est supérieure ou équivalente à celle de la M2 (704 $HV_{0.025}$) après frittage et pour les trois températures de revenu étudiées.

Tout comme pour la microdureté des particules TS4, la dureté apparente est maximale après frittage (68.2 HRA). La dureté chute à 65.9 HRA après un revenu à 300 °C, puis augmente à 67.4 HRA après un revenu à 500 °C et puis chute à 65.9 après un revenu à 600 °C. Contrairement aux résultats de microdureté, la dureté apparente pour le mélange de référence est relativement élevé (67.5 HRA) après un revenu à 600 °C, ce qui est comparable aux mesures de dureté apparente pour le mélange LMO1 après frittage et après revenu. La similarité de la tendance entre

la dureté apparente du mélange LMO1 et de la microdureté des particules TS4 en fonction de la température de revenu indique que la dureté des particules TS4 est un facteur déterminant pour la dureté apparente du mélange LMO1. D'ailleurs, la figure 5.24 met en évidence la chute de la dureté de la martensite en fonction de la température de revenu, alors que la microdureté de la bainite est relativement stable en fonction de la température de revenu. La martensite et la bainite constitue près de 70 %_v des pièces élaborées avec le mélange LMO1.

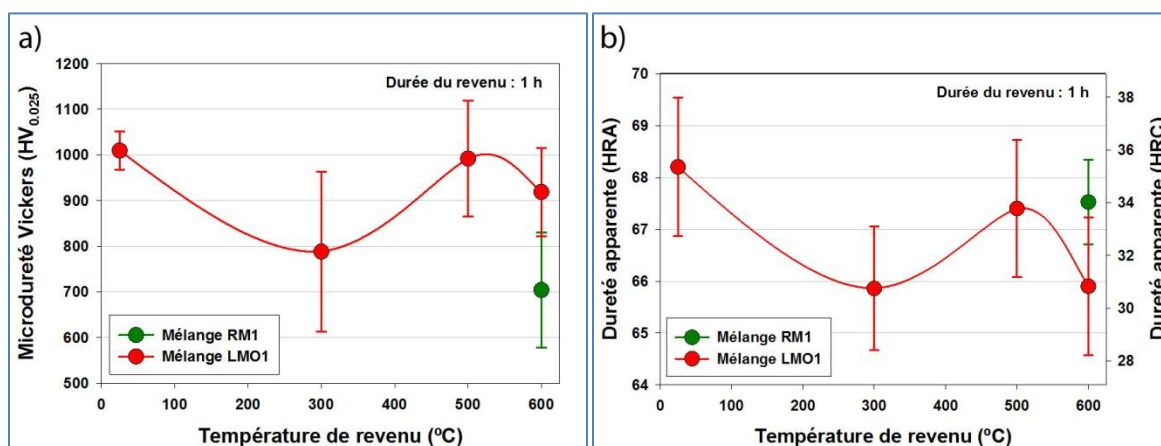


Figure 5.23 : a) Microdureté des particules dures (M2 ou TS4) et b) Dureté apparente des échantillons après frittage et après revenu.

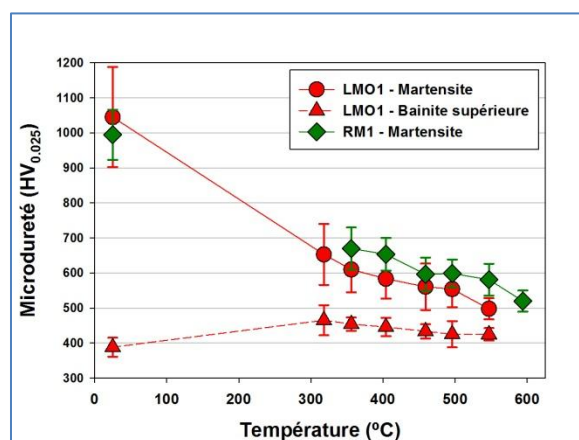


Figure 5.24 : Microdureté des principaux constituants microstructuraux (martensite et bainite) composant la microstructure des pièces frittées pour le mélange LMO1 et le mélange RM1.

La dureté à chaud d'un échantillon fritté et revenu a été mesurée de la température ambiante jusqu'à 600 °C pour le mélange de référence RM1 (revenu à 600 °C – 1h) et pour le mélange LMO1 (revenu à 300 °C – 1 h). La figure 5.25 met en évidence l'effet de la température sur la dureté à chaud de ces deux échantillons. La dureté mesurée à température ambiante est de 58.0 HR30 pour le mélange LMO1 et de 63.3 HR30 pour le mélange RM1. Ces valeurs sont représentatives des duretés mesurées en HRA soit 65.9 HRA pour le mélange LMO1 et 67.5 HRA pour le mélange RM1. La dureté à 300 °C chute pour le mélange de référence à 62.0 HR30 $\pm$ 1.6 et augmente à 59.1 HR30 $\pm$ 2.3 pour le mélange LMO1. La dureté à chaud est donc similaire entre les mélanges LMO1 et RM1 à 300 °C. En ce qui concerne la dureté à chaud à 500 °C et à 600 °C, il est à noter que l'échantillon du mélange RM1 a été revenu à 600 °C et qu'un changement microstructural est peu probable entre 300 °C et 600 °C. Cependant, pour le mélange LMO1, l'échantillon a été revenu à 300 °C et il est fort probable que la microstructure évolue avec une augmentation de la température d'essai. Ceci dit, les valeurs de dureté à chaud prises à 500 °C et à 600 °C pour le mélange LMO1 ne sont donc probablement pas représentatives des valeurs réelles pour une durée prolongée à ces températures, puisque la durée de l'essai est d'environ 10 minutes, alors que la microdureté des particules TS4 augmente significativement après un revenu d'une heure à 500 °C. (voir figure 5.23(a)). Néanmoins, à 500 °C, la dureté à chaud mesurée chute à 52.9 HR30 pour le mélange de référence et à 43.4 HR30 pour le mélange LMO1. La différence de dureté à chaud est relativement élevée entre le mélange LMO1 et le mélange RM1. À 600 °C, la dureté à chaud chute à 34.0 HR30 pour le mélange RM1 et à 33.7 HR30 pour le mélange LMO1. La dureté à chaud est une mesure relativement simple pour évaluer et comparer la résistance à l'usure entre deux matériaux. La prochaine section présente les résultats d'essais de résistance à l'usure pour les deux mélanges étudiés à l'aide d'un banc d'essai simulant l'usure de sièges de soupapes et de soupapes.

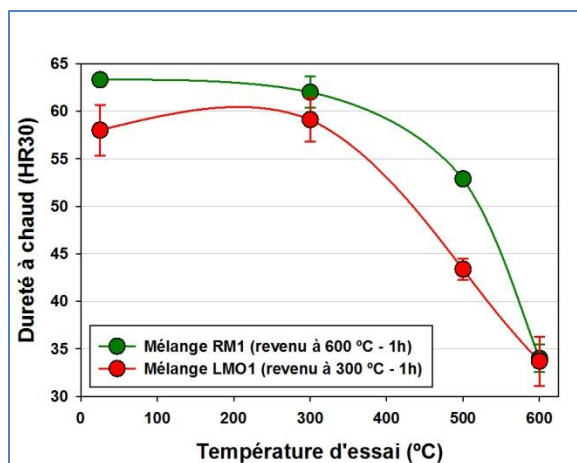


Figure 5.25 : Dureté à chaud d'échantillons frittés et revenu pour les mélanges LMO1 et RM1.

5.4 Essais de résistance à l'usure

Des essais de résistance à l'usure ont été effectués pour évaluer le potentiel de résistance à l'usure de la nouvelle poudre TS4 et du nouveau mélange LMO1 comparativement à un mélange de référence utilisé en industrie (RM1). Ces essais de résistance à l'usure ont été réalisés à l'aide d'un banc d'essai chez Federal-Mogul (« rig test ») qui simule les conditions d'opération de sièges de soupapes dans des moteurs à combustion. Des échantillons ont été pressés, frittés et revenus chez Federal-Mogul. La densité des échantillons pressés est de 6.86 g/cm³ (la pression de compaction ne peut être obtenue sur la presse utilisée). Les échantillons ont été frittés à environ 1120 °C pendant environ 20 min sous une atmosphère 10 %H₂ / 90 %N₂. Les échantillons ont été revenus à environ 600 °C pendant 1 h pour le mélange RM1 et à environ 300 °C pendant 1 h pour le mélange LMO1. Les échantillons ont ensuite été usinés aux dimensions requises pour le banc d'essai. Étant donné la disponibilité limitée du banc d'essai, trois essais ont été réalisés pour chaque mélange. L'usure a été mesurée sur chaque échantillon et les résultats sont présentés au tableau 5.9 et à la figure 5.26.

Tableau 5.9 : Usure des échantillons élaborés avec les mélanges LMO1 et RM1.

Mélange	Soupape (μm)	Siège de soupape (μm)	Siège + soupape (μm)
LMO1	12.7 ± 3.1	128.9 ± 11.8	141.6 ± 14.9
RM1	19.5 ± 4.0	116.3 ± 10.5	135.8 ± 14.5

La figure 5.26(a) présente l'usure combinée du siège de soupape et de la soupape. L'usure mesurée sur le siège de soupape est plus élevée pour le mélange LMO1 ($129 \mu\text{m}$) que pour le mélange de référence RM1 ($116 \mu\text{m}$). D'autre part, l'usure mesurée sur la soupape est plus faible pour le mélange LMO1 ($12.7 \mu\text{m}$) que pour le mélange RM1 ($19.5 \mu\text{m}$). En ce qui concerne l'usure combinée, le mélange expérimental LMO1 présente une usure plus élevée ($142 \mu\text{m}$) que celle du mélange de référence RM1 ($136 \mu\text{m}$). La figure 5.26(a) permet d'estimer rapidement la performance de la résistance à l'usure d'un système siège/soupape donné. Cependant, la variation des mesures est relativement élevée pour les sièges et les soupapes. La figure 5.26(b) met en évidence l'usure des sièges et des soupapes et tient compte de l'écart type sur les mesures. Ainsi, en considérant l'écart type, l'usure des sièges de soupapes n'est pas statistiquement différente entre les deux mélanges. Cependant, d'un point de vue statistique, les soupapes du mélange LMO1 sont moins usées ($12.7 \mu\text{m} \pm 3.1$) que celles du mélange RM1 ($19.5 \mu\text{m} \pm 4.0$). L'usure globale mesurée sur les systèmes sièges/soupapes est donc similaire entre le nouveau mélange LMO1 et le mélange de référence RM1. Cependant, le mélange LMO1 présente l'avantage de ralentir l'usure des soupapes, ce qui devrait être bénéfique pour la résistance à l'usure du système siège/soupape.

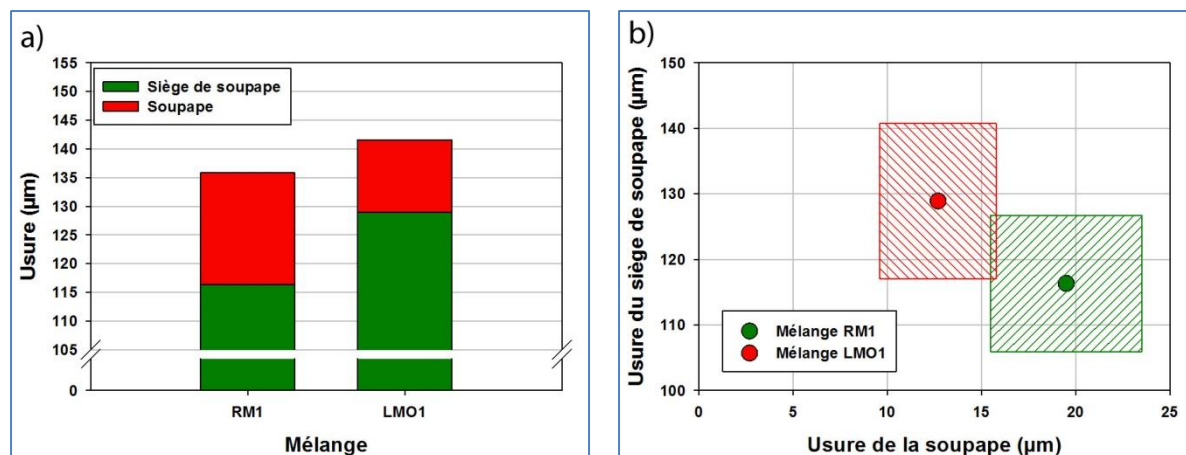


Figure 5.26 : a) Usure combinée du siège de soupape et de la soupape et b) Usure de la soupape et du siège de soupape, incluant l'écart type sur les mesures.

Les figures 5.27, 5.28, 5.29 et 5.30 présentent des micrographies et des analyses rayons X EDS réalisées sur les sièges de soupapes et les soupapes des mélanges LMO1 et RM1 après les essais de résistance à l'usure. Les figures 5.27(a), 5.27(b), 5.27(c) et 5.27(d) présentent la surface des sièges de soupapes du mélange RM1. La surface est composée de régions très oxydées (figure 5.27(f)) et de régions peu oxydées (figure 5.27(e)). Dans les régions peu oxydées, les particules de M2 présentes dans le mélange RM1 sont visibles (figure 5.27(g)). Les figures 5.28(a) 5.28(b) et 5.28(c) présentent la surface des soupapes du mélange RM1. La surface est composée principalement de régions très oxydées (figure 5.28(e)) et de régions peu oxydées (figure 5.28(d)). Dans les régions peu oxydées, les particules riches en niobium, présentes dans le matériau de base des soupapes, sont visibles (figure 5.28(f)).

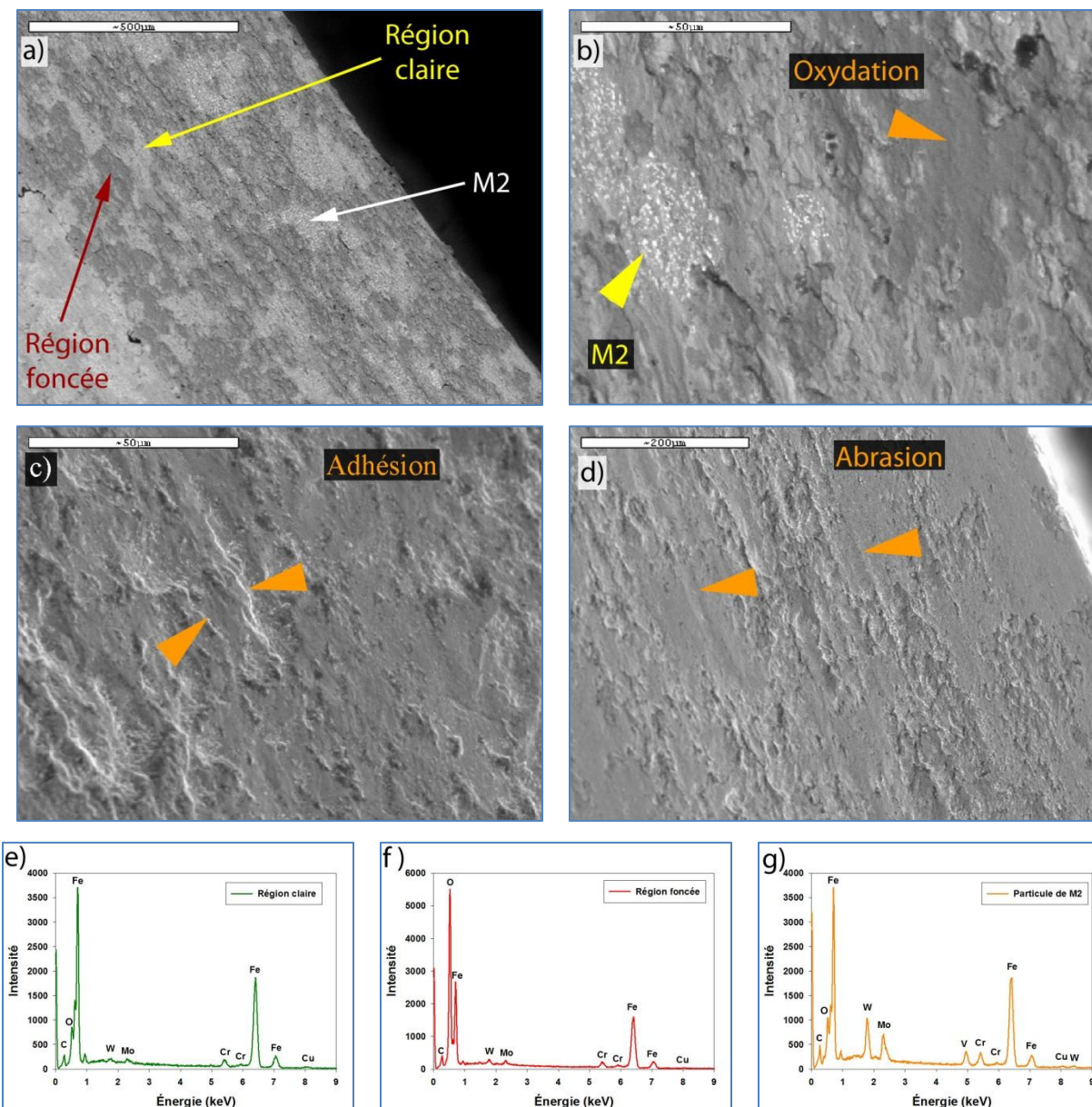


Figure 5.27 : a, b) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'un siège de soupape pour le mélange RM1, c, d) Micrographie en électrons secondaires montrant des traces d'adhésion et d'abrasion, e) Spectre rayons X EDS de la région claire peu oxydée, f) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée et g) Spectre rayons X EDS des particules de M2.

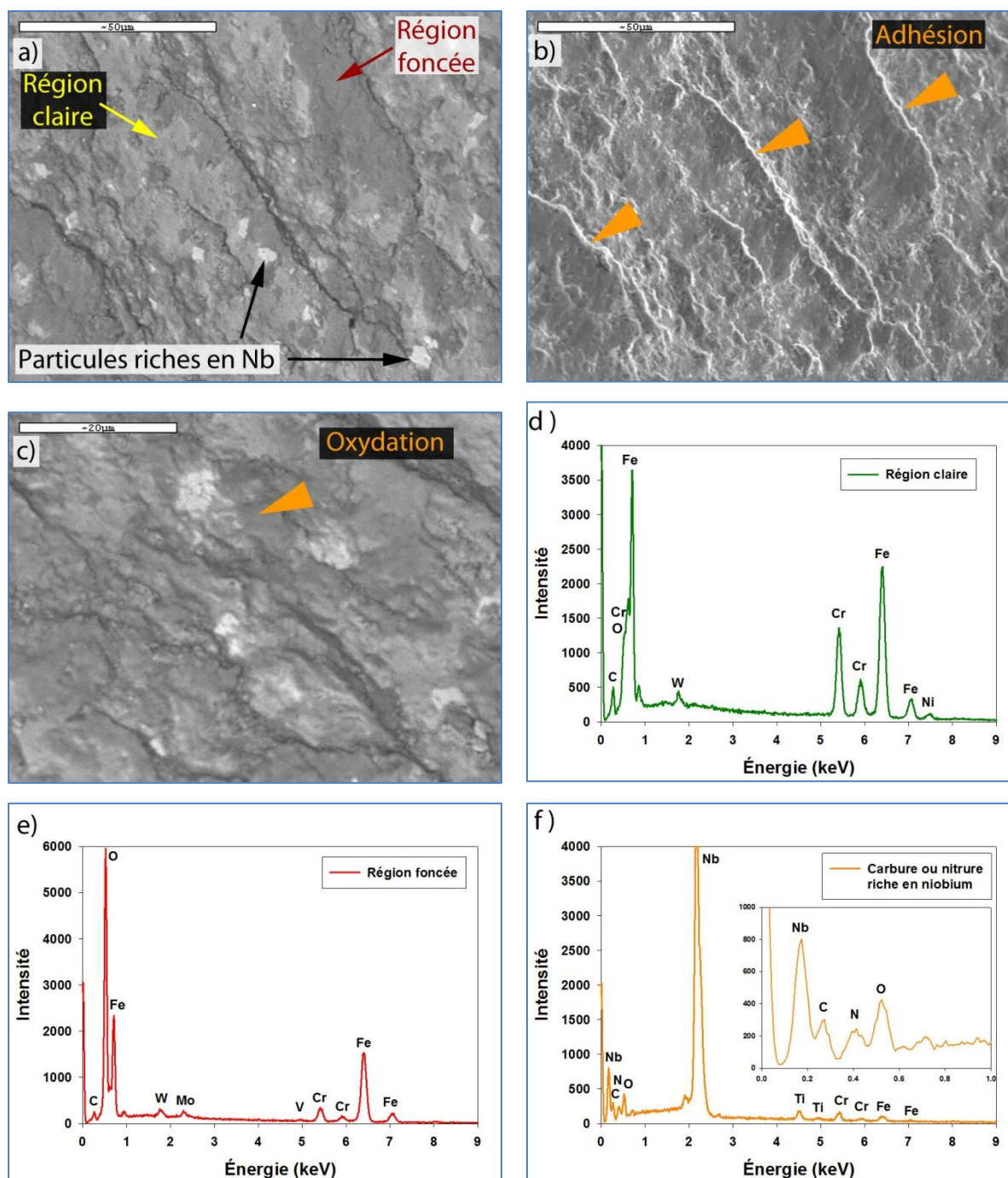


Figure 5.28 : a, c) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'une soupape pour le mélange RM1, b) Micrographie en électrons secondaires, d) Spectre rayons X EDS de la région claire peu oxydée, e) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée et f) Spectre rayons X EDS des particules riches en niobium (Nb(C, N)).

La présence de Mo dans la couche oxydée des soupapes (figure 5.28(e)) indique qu'il y a eu transfert de matière (usure par adhésion) du siège vers la soupape, puisque le matériau de la soupape ne contient pas de Mo. D'autre part, du niobium n'a pas été détecté sur le siège de soupape, ce qui indique que le transfert de matière s'effectue principalement du siège vers la soupape. Les quatre principaux mécanismes qui sont typiquement observés lors de l'usure de sièges de soupapes et de soupapes sont : 1) Usure par abrasion, 2) Usure par adhésion, 3) Usure par cisaillement et 4) Usure par oxydation (Wang, 1998; Forsberg, 2011; Wang 1996). De l'observation des figures 5.27 et 5.28, les principaux mécanismes d'usure pour le mélange RM1 sont l'adhésion, l'abrasion et l'oxydation. Néanmoins, seules les surfaces ont été observées et il est possible qu'il y ait également de l'usure par cisaillement. Des sections transversales d'une soupape et d'un siège de soupape n'ont pas été observées.

Les figures 5.29(a), 5.29(b) et 5.29(c) présentent la surface des sièges de soupape du mélange LMO1. La surface du siège est principalement constituée de régions peu oxydées (figure 5.29(d)) et de régions très oxydées (figure 5.29(e)). Les sièges de soupapes élaborés avec le mélange LMO1 présentent des rainures, ce qui est une indication d'abrasion. Les analyses rayons X EDS n'ont pas révélé la présence d'éléments propres au matériau de la soupape (Nb ou Ni), ce qui indique que du transfert de matière n'a pas eu lieu de la soupape vers le siège. Les figures 5.30(a), 5.30(b) et 5.30(c) présentent la surface de la soupape pour le mélange expérimental LMO1. La surface des soupapes est principalement constituée de régions claires (figure 5.30(d)) et de régions foncées (figure 5.30(e)). Contrairement aux soupapes observées pour le mélange de référence RM1, très peu de phases riches en niobium ont été détectées à la surface des soupapes dans le cas du mélange LMO1. Cependant, la surface de la soupape est principalement recouverte du matériau composant les sièges de soupapes et du vanadium est détecté dans la couche très oxydée à la surface de la soupape, ce qui indique qu'il y a eu transfert de matière du siège de soupape vers la soupape. De l'observation des figures 5.29 et 5.30, les principaux mécanismes d'usure pour le système siège/soupape avec le mélange LMO1 sont l'usure par abrasion, l'usure par adhésion et l'usure par oxydation. Il est possible également qu'il y ait de l'usure par cisaillement, mais les sections transversales pour effectuer ces observations n'ont pas été effectuées.

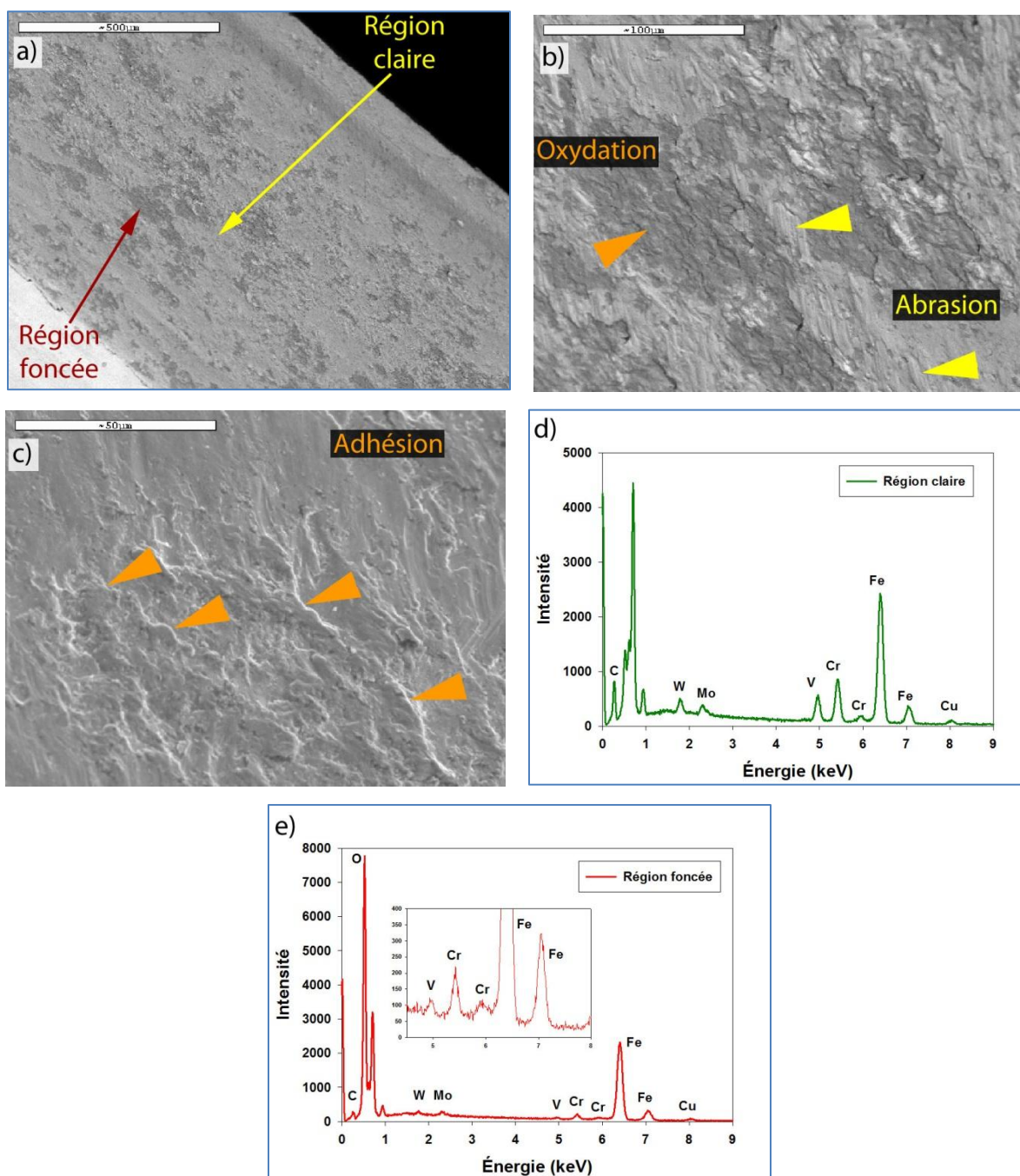


Figure 5.29 : a, b) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'un siège de soupape pour le mélange LMO1, c) Micrographie en électrons secondaires, d) Spectre rayons X EDS de la région claire peu oxydée et e) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée.

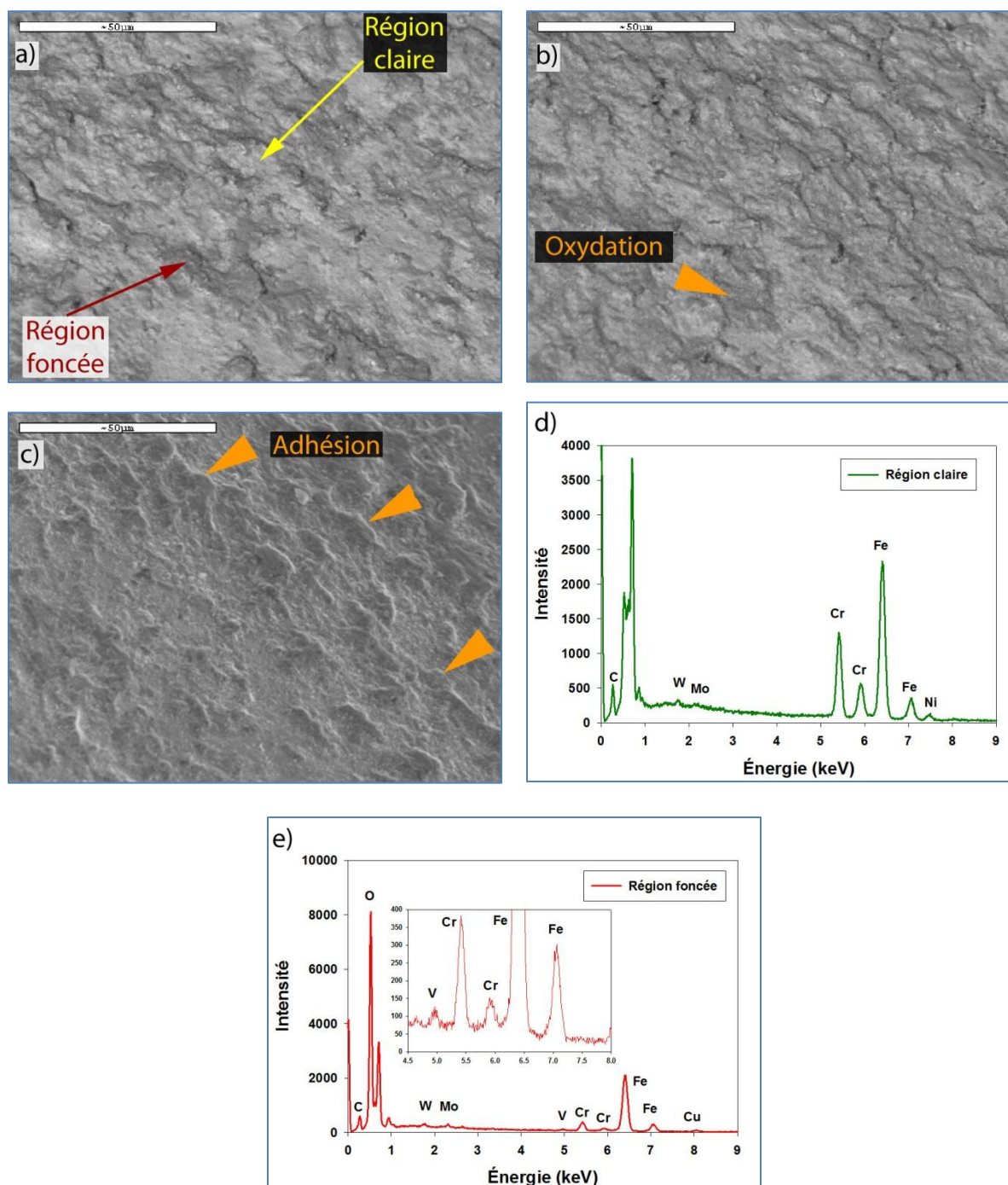


Figure 5.30 : a, b) Micrographies en électrons rétrodiffusés d'une soupape pour le mélange LMO1, c) Spectre rayons X EDS de la région claire peu oxydée et d) Spectre rayons X EDS de la région foncée fortement oxydée.

Le transfert de matière de la soupape vers le siège de soupape pour le mélange de référence RM1 et du siège de soupape vers la soupape pour le mélange expérimental LMO1 est accord avec les résultats de mesure d'usure des sièges et des soupapes (figure 5.26). En effet, la soupape est plus usée pour le mélange RM1 que pour le mélange LMO1, ce qui s'explique par le transfert de matière préférentiel de la soupape vers le siège pour le mélange RM1, ce qui ralentit l'usure du siège de soupape. À l'inverse, le transfert de matière est plus important du siège vers la soupape pour le mélange LMO1, ce qui permet de ralentir l'usure de la soupape.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les travaux réalisés dans le cadre de ce doctorat ont porté sur la conception d'une nouvelle poudre d'acier à outils à haute teneur en carbone (poudre TS4) moins coûteuse dont l'usage principal est destiné à la fabrication de sièges de soupapes par MP. De plus, une étude détaillée des paramètres de mise en œuvre de cette nouvelle poudre, ainsi que des paramètres de mise en œuvre de pièces par MP a été effectuée. L'accomplissement de ce projet se subdivise en six étapes, soit :

- La conception, la production et la caractérisation d'une nouvelle poudre d'acier à outils moins coûteuse. La composition nominale de la nouvelle poudre est : 3.8 %_mC, 12.5 %_mCr, 6 %_mV, 1.5 %_mMo et 2.5 %_mW;
- L'étude des paramètres opérationnels de mise en œuvre de la poudre en laboratoire pour établir les paramètres opérationnels qu'il fallait contrôler pour effectuer le transfert industriel avec succès;
- Évaluation des propriétés de la poudre (dureté, écoulement, etc.) et étude de l'effet des caractéristiques et des propriétés de la nouvelle poudre sur la compressibilité de mélanges;
- Étude de l'effet de différents additifs, qui promeuvent le frittage en phase liquide, sur la microstructure de pièces élaborées par MP;
- Conception d'un mélange optimisé;
- La caractérisation détaillée de la microstructure des particules de poudre TS4 dans des pièces frittées et traitées thermiquement;
- L'évaluation des propriétés mécaniques de pièces frittées élaborées avec le mélange optimisé et l'évaluation de la résistance à l'usure d'échantillons de sièges de soupapes.

Un chapitre de cette thèse a porté sur la conception de la nouvelle poudre d'acier à outils (poudre TS4), à l'étude des paramètres de mise en œuvre de cette poudre, à l'étude des paramètres

opérationnels de mise en œuvre en laboratoire et transfert de la technologie vers l'industrie et à la caractérisation détaillée de la structure nanométrique de la poudre telle qu'atomisée. Les principales conclusions liées à la production de la poudre TS4 sont les suivantes :

- Une teneur supérieure à 3.3 %_mC permet de protéger efficacement le chrome contre l'oxydation (< 0.2 %_mO) lors de l'atomisation à l'eau en laboratoire, même à des teneurs élevées en chrome (12.5 %_mCr);
- Le mécanisme qui permet de protéger la poudre d'une oxydation interne importante est la réduction de la solubilité de l'oxygène dans le bain liquide par la présence de carbone en solution. La corrélation empirique suivante $[O] \times [C] = 2/3$ permet de déterminer la teneur en oxygène d'une poudre TS4 atomisée en laboratoire en fonction de la teneur en carbone. Cependant, cette corrélation n'est pas valable pour les atomisations industrielles, à cause de la présence de porosité interne et de la teneur variable en impuretés (Si et Mn);
- La couche superficielle d'oxyde (< 150 nm) continue (atomisation à l'eau), qui est composée de (Cr, Fe)₂O₃ et de SiO_x amorphe, peut être décapée mécaniquement (ex. : décapage préliminaire par attrition, suivi d'un broyage à haute énergie; broyeur SPEX) pour améliorer le frittage entre les particules de TS4 et des poudres d'acier alliées;
- Le procédé de broyage utilisé permet de décaper environ 50 % de la couche d'oxyde de surface;
- La dureté de la poudre TS4 après atomisation dépend de la teneur en carbone et peut être déterminée par la corrélation empirique suivante : $HV_{0.025} = 793 + 0.015 \times e^{(2.57 \times \%_m C)}$ où $2.7 < \%_m C < 3.8$. À une teneur nominale de 3.8 %_mC, la microdureté de la poudre TS4 est de $\approx 1050 HV_{0.025}$;
- La microstructure nanométrique est constituée de trois phases principales et de deux phases dont la fraction volumique est faible :
 - $\approx 50 \%_v$ d'austénite alliée en Cr et en W;
 - $\approx 45 \%_v$ de carbures riches en Cr, en Fe, en V et en W de type M₇C₃;
 - ≈ 2 à $4 \%_v$ de carbures riches en V, en Cr, en Fe, en W et en Mo de type M₈C₇;

- $< 1 \text{ } \%$ d'une phase non identifiée riche en Mo et en W (phase blanche; possiblement un carbure de type M_2C ou M_6C);
- $\approx < 1 \text{ } \%$ de cémentite alliée (M_3C), qui a été détectée dans les petites particules ($< 45 \text{ } \mu\text{m}$), mais qui n'a pas été observée;
- La poudre TS4 est susceptible de contenir une fraction volumique élevée de porosité interne à cause de sa teneur élevée en carbone. Le mécanisme principal qui semble être à l'origine est la présence d'oxygène en solution liquide qui réagit avec le carbone en solution pour donner des porosités de CO/CO_2 . Pour limiter la présence de porosités internes, un désoxydant comme l'aluminium ou le manganèse peut être ajouté dans le liquide pour réduire la teneur en oxygène en solution et le faire précipiter sous forme d'oxydes solides;
- La nouvelle poudre d'acier à outils TS4 a été conçue pour être moins coûteuse qu'une poudre d'acier à coupe rapide de type M2. Malgré la fluctuation du coût des matières premières depuis le début de ce projet, la poudre TS4 (6.94 \$/kg en 2008; 3.78 \$/kg en 2012) est moins coûteuse que la poudre M2 (7.66 \$/kg en 2008; 5.57 \$/kg en 2012);
- La composition et le procédé de mise en œuvre de la poudre ont été brevetés et cette poudre est actuellement produite commercialement. La simplicité et la robustesse du procédé de mise en œuvre de la poudre TS4 est un élément clé de son succès;

Un autre chapitre de cette thèse a porté sur la conception d'un mélange optimisé incluant la poudre TS4 pour la production de pièces par MP. Ainsi, l'effet des caractéristiques et des propriétés de la poudre TS4 a été étudié sur la compressibilité des mélanges. De plus, différents additifs promouvant le frittage en phase liquide ont été étudiés pour améliorer le frittage entre les particules de TS4 et les particules d'acier allié. La composition du mélange optimisé est la suivante 20 %_m de poudre TS4 auquel est ajouté du graphite, du cuivre et du MnS et une poudre d'acier allié compose le reste du mélange. Les principales conclusions résultantes de ce chapitre sont les suivantes :

- Une teneur de 20 %_m de poudre TS4 dans un mélange de poudre est la valeur optimale maximisant à la fois la fraction de poudre TS4 et la compressibilité du mélange. Une densité de 6.8 g/cm³ peut être atteinte à 827 MPa (60 TSI) avec 20 %_m de TS4;
- Un ajout de 5 %_m de poudre TS4 dans un mélange diminue la compressibilité d'environ 0.14 g/cm³;
- Plusieurs caractéristiques de la poudre influencent la compressibilité :
 - La morphologie de la poudre TS4 a un impact significatif sur la compressibilité. Une morphologie sphérique maximise la compressibilité;
 - La microdureté de la poudre TS4 telle qu'atomisée a un faible impact sur la compressibilité pour la gamme de dureté étudiée (≈ 800 à $950 \text{ HV}_{0.025}$);
 - Une distribution de taille plus fine maximise la compressibilité, mais son impact est faible;
- Une addition suffisante de cuivre au mélange permet d'obtenir un bon frittage entre les particules de TS4 et les particules de poudre d'acier allié;
- Le MoS₂ ajouté au mélange se dissocie et le soufre libéré réagit avec le chrome des particules de TS4 pour former des sulfures riches en chrome;
- Le phosphore, lors d'addition de Fe₃P, réagit avec les particules de TS4. Deux phénomènes distincts ont été observés :
 - La poudre TS4 fond partiellement en périphérie pour former une phase liquide, ce qui laisse un réseau de pores discontinu autour des particules de TS4;
 - La taille des carbures riches en chrome (M₇C₃) et des carbonitrides riches en vanadium (M₆(C, N)₇) double dans les particules de TS4 par l'effet de la présence d'une phase liquide au cœur des particules de TS4;

Le dernier chapitre de cette thèse a porté sur la caractérisation détaillée des particules de poudre TS4 et de la microstructure globale dans des pièces frittées. De plus, les propriétés mécaniques et

la résistance à l'usure ont été évaluées pour le mélange optimisé puis comparées à un mélange de référence utilisé en industrie. Les principales conclusions de ce chapitre sont :

- La microstructure des particules de TS4 après frittage est composée de trois phases principales :
 - ≈ 45 à 55% d'austénite alliée en Cu et en Cr, qui contient de la ferrite;
 - ≈ 35 à 45% de carbures riches en Cr, en Fe, en V et en Mo de type M_7C_3 ;
 - ≈ 5 à 10% de carbonitrures riches en V, en Cr, en Fe, en W et en Mo de type $M_8(C, N)_7$;
- Les différences microstructurales (fraction volumique, morphologie, taille et rapports d'intensité) entre la poudre TS4 telle qu'atomisée et les particules de TS4 après frittage sont :
 - Poudre TS4 telle qu'atomisée :
 - M_7C_3 : $\approx 1\%$ de prismes hexagonaux ($\approx 1\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre) et $\approx 45\%$ de phase eutectique (distance inter-bâtonnet : 50 à 100 nm de diamètre). Ils contiennent principalement du $V_{9-12\%}$, du $Cr_{26-34\%}$, du $Fe_{51-54\%}$ et du $W_{2-10\%}$;
 - M_8C_7 : $< 2\%$ de précipités cubiques ($< 400\text{ nm}$) et $< 2\%$ de plaquettes (épaisseur : < 50 à 100 nm ; longueur : $< 2\text{ }\mu\text{m}$). Ils contiennent principalement du $V_{52-62\%}$, du $Cr_{17-26\%}$, du $Fe_{6-8\%}$, du $Mo_{5-6\%}$ et du $W_{9-10\%}$;
 - Austénite : $\approx 5\%$ de dendrites primaires ($\approx 1\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre) et $\approx 45\%$ de phase eutectique (bâtonnets : 50 à 100 nm de diamètre). Ils contiennent principalement du $Cr_{7-9\%}$, du $Fe_{82-88\%}$ et du $W_{1-9\%}$.
 - Particules de TS4 après frittage :
 - M_7C_3 : ≈ 35 à 45% de polygones (≈ 1 à $2\text{ }\mu\text{m}$). Ils contiennent principalement du $V_{8-9\%}$, du $Cr_{31-33\%}$, du $Fe_{54-55\%}$ et du $Mo_{2-3\%}$;
 - $M_8(C, N)_7$: ≈ 5 à 10% de précipités arrondis ($< 1\text{ }\mu\text{m}$). Ils contiennent principalement du $V_{67-71\%}$, du $Cr_{9-11\%}$, du $Fe_{3-5\%}$, du $Mo_{5-8\%}$ et du $W_{8-12\%}$;

- Austénite : ≈ 45 à $55\ \%_v$ de polygones (≈ 1 à $2\ \mu m$). Ils contiennent principalement du $Cr_{3-4\%}$, du $Fe_{90-91\%}$ et du $Cu_{4-5\%}$.
- Après un revenu de 1 heure à $300\ ^\circ C$, l'austénite dans les particules de TS4 commence à se décomposer en plusieurs constituants :
 - Austénite alliée en Cu et en Cr, qui contient de la ferrite;
 - Ferrite aciculaire alliée;
 - Précipités riches en cuivre (50 à $200\ nm$) qui précipitent préférentiellement sur des oxydes de silicium;
- Certains éléments d'alliage de la poudre TS4 diffusent dans les particules de poudre d'acier allié :
 - À $5\ \mu m$ de l'interface TS4/poudre d'acier allié, les particules de poudre d'acier allié contiennent environ $2.8\ \%_m Cr$, $0.4\ \%_m W$ et $0.3\ \%_m V$;
 - À $10\ \mu m$ de l'interface TS4/poudre d'acier allié, les particules de poudre d'acier allié contiennent environ $1.7\ \%_m Cr$, $0.1\ \%_m W$ et $0.2\ \%_m V$;
 - À $20\ \mu m$ de l'interface TS4/poudre d'acier allié, les particules de poudre d'acier allié contiennent environ $0.5\ \%_m Cr$;
- La diffusion du chrome des particules de TS4 vers les particules de poudre d'acier allié occasionne une modification de la microstructure des particules de TS4 :
 - La fraction volumique de carbures de type M_7C_3 diminue en périphérie (jusqu'à environ $10\ \mu m$ de l'interface);
 - La fraction volumique des carbonitrures de type $M_8(C, N)_7$ est plus élevée dans les régions contenant peu de carbures M_7C_3 ;
- La limite de rupture transversale et la résistance à l'écrasement radiale sont maximales pour le mélange optimisé à une température de revenu de $300\ ^\circ C$, $1114\ MPa$ et $1097\ MPa$ respectivement;
- La densité théorique après frittage d'une pièce élaborée avec le nouveau mélange est de $7.77\ g/cm^3$;

- La densité relative après frittage d'un échantillon pressé à 6.86 g/cm^3 avec le nouveau mélange est de 88.8 %;
- La microdureté des particules de TS4 est maximale après frittage et après revenu à 500°C , $1010 \text{ HV}_{0.025}$ et $992 \text{ HV}_{0.025}$ respectivement;
- La dureté apparente des échantillons est maximale après frittage et après revenu à 500°C , 68.2 HRA et 67.4 HRA respectivement;
- La dureté à chaud à 300°C du nouveau mélange optimisé avec la poudre TS4 ($59.1 \text{ HR}_{30} \pm 2.3$) est similaire à celle d'un mélange de référence commercial ($62.0 \text{ HR}_{30} \pm 1.6$);
- La résistance à l'usure d'un système soupape/siège de soupape pour le nouveau mélange est similaire à celle du mélange commercial de référence. Les principaux mécanismes d'usure qui ont été observés pour le nouveau mélange sont :
 - Usure par abrasion;
 - Usure par oxydation;
 - Usure par adhésion;
- Le procédé de mise en œuvre de pièces par MP, en l'occurrence des sièges de soupapes, a été breveté et est offert commercialement par Federal-Mogul;

Ce projet a été réalisé avec succès et a mené à une poudre d'acier à outils à moindre coût et à la fabrication de sièges de soupapes qui sont produits et offerts commercialement par Federal-Mogul. La composition de la nouvelle poudre d'acier à outils tout comme le procédé de mise en œuvre de la poudre et de sièges de soupapes ont été brevetés. Néanmoins, plusieurs aspects devraient être étudiés davantage pour améliorer la compréhension de certains mécanismes liés à la mise en œuvre de la poudre et de pièces et pour maximiser l'utilisation de la poudre TS4. Les recommandations et travaux futurs suggérés concernant ce projet sont les suivants :

- Étudier davantage l'effet des caractéristiques et des propriétés des poudres sur la compressibilité (morphologie, dureté et distribution de taille), pour ainsi permettre de maximiser l'utilisation de la poudre TS4 dans des mélanges;

- Développer des traitements thermiques de recuit sur la poudre TS4, qui permettent d'abaisser la microdureté des poudres et donc d'améliorer sa compressibilité. Des travaux préliminaires, non présentés dans ce document, ont montré qu'un mélange contenant 30 %_m de poudre TS4 recuite avait la même compressibilité qu'un mélange contenant 20 %_m de poudre TS4 non recuite. Il est donc possible d'ajouter au moins 10 %_m de poudre TS4 supplémentaire dans un mélange à l'aide d'un recuit;
- Étudier davantage les mécanismes de formation de porosité interne :
 - Effet de l'argon : analyser la teneur en argon dans les poudres non poreuses (TS4 α et TS4 β) et dans les poudres poreuses (TS4 γ et TS4 δ). Planifier une atomisation expérimentale protégée avec de l'argon, mais avec ajout de désoxydant (Al);
 - Caractérisation détaillée de la surface interne de pores fermés;
- Limiter la teneur en silicium dans la poudre TS4, car ces oxydes se retrouvent en périphérie des particules de TS4, ce qui peut nuire aux liens métallurgiques, et qu'ils sont difficiles à réduire dans des conditions industrielles. L'utilisation de manganèse ou d'aluminium est suggérée pour désoxyder le bain liquide;
- Il serait intéressant de caractériser en détail les phases présentes dans la poudre TS4 qui n'ont pu être caractérisées au cours de ce projet, notamment la phase blanche (riche en Mo et en W) et la cémentite alliée (M₃C);
- Déterminer la teneur minimale en carbone pour maximiser les propriétés (ex. : compressibilité) tout en limitant l'oxydation des éléments d'alliage;
- Étudier l'effet d'une réduction du Mo et du W de la poudre TS4 sur les propriétés pour réduire davantage le coût de la poudre TS4. Le Mo et le W sont les éléments d'alliage les plus coûteux de la poudre TS4 et constituent entre 30 % et 50 % du coût en matières premières de la poudre TS4 pour une teneur totale relativement faible de 4 %_m (1.5 %_mMo et 2.5 %_mW);
- Étudier l'effet d'éléments d'alliage à fort pouvoir carburigène (ex. : Ti et Nb) pour remplacer partiellement ou en totalité le vanadium; Le titane est typiquement 4 fois moins coûteux que le vanadium et la dureté des carbures de titane est semblable à celle des carbures de vanadium;

- Étudier l'effet de sulfures préalliés (MnS, CrS) dans la poudre TS4 pour améliorer l'usinabilité des pièces frittées;
- Étudier l'effet de P préallié dans la poudre TS4 ou ajouté (Fe-P, Cu-P) dans le mélange pour contrôler la taille des carbures des particules de TS4 après frittage, tout en évitant les problèmes de mauvais frittage observés au cours de ce projet;
- Étudier l'effet d'un frittage sous vide pour déterminer l'effet sur la formation de carbures de vanadium après frittage, plutôt que la formation de carbonitrures de vanadium;
- Établir un diagramme d'équilibre (à l'aide de traitements isothermes et trempe) de la poudre TS4 en fonction de la teneur en carbone pour optimiser les traitements thermiques de recuit de la poudre et maximiser les propriétés des particules de TS4 après frittage;
- Effectuer des observations sur des coupes métallographiques des sièges de soupapes et des soupapes après les essais d'usure pour comprendre davantage les mécanismes d'usure de la poudre TS4 et du mélange optimisé.

RÉFÉRENCES

Ashdown, C.P., Bewley, J.G. & Kenney, G.B. (1991). Fine Hollow particles of Metals and Metal Alloys and Their Production. Brevet américain US5024695.

Baer, D.R., Engelhard, M.H., Lea, A.S., Nachimuthu, P. Droubay, T.C. & al. (2010). Comparison of the sputter rates of oxide films relative to the sputter rate of SiO₂. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 28(5), 1060-1072.

Berg, S. & Mårs, O. (2001). Investigating the relationship between machinability additives and machining parameters. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 1125-1130, Princeton, NJ : MPIF.

Bolton, J. D., Jeandin, M. & Tresy, C.J. (1990). Mechanisms of sintering in high speed steels with phosphorus alloying additions. *Powder Metallurgy*, 23(2), 126-132.

Bolton, J. D., Gant, A. J. & Hague, R. J. M. (1991). Liquid-phase sintering of high-speed steels. *Journal of materials science*, 26(19), 5203-5211.

Boom, R., Dankert, O., Van Veen, A. & Kamperman, A.A. (2000). Argon solubility in liquid steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(5), 913-919.

Causton, R.J. & Cimino, T. (1998). Machinability of P/M Steels. Davidson, G. M. & al. (éd), *ASM Handbook Volume 07: Powder Metal Technologies and Applications*, 671-680. ASM International.

Chang, S.-H., Tang, T.-P., Huang, K.-T. & Tai, F.-C. (2011). Effects of sintering process and heat treatments on microstructures and mechanical properties of VANADIS 4 tool steel added with TiC powders. *Powder Metallurgy*, 54(4), 507-512.

Christopherson, D. B., Farthing, L. J., Schoenwetter, T., L'Espérance, G & Beaulieu, P. (2009). *Powdered Metal Alloy Composition for Wear and Temperature Resistance Applications and Method of Producing Same*. Brevet américain US 2009252636-A1.

Christopherson, D. & L'Espérance, G. (2009b). *Novel Sinter-Hardening Processes*, Canada. Hamilton.

Chun, K.J., Kim, J.H. & Hong, J.S. (2007). A study of exhaust valve and seat insert wear depending on cycle numbers, *Wear*, 263(7-12), 1147-1157.

Clementi, E, Raimondi, D.L. & Reinhardt, W.P. (1967). Atomic screening constants from S. C. F. functions, II . Atoms with 37 to 86 electrons. *Journal of Chemical Physics*, 47(4), 1300-1307.

Crucible.com. (2012). Crucible Industries : Our Products. “CPM® 15V® Datasheets”. Consulté le 29 juillet 2012, tiré de <http://www.crucible.com/PDFs/DataSheets2010\ds15Vv1 2010.pdf>.

Cullity, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. 2^{ème} édition. Addison-Wesley Pub. Co.

Davis, J. R., & ASM International. Handbook Committee. (1996). *Cast irons*. Materials Park, OH: ASM International.

Dunning, J.S. & Doan, R.C. (1994). Microstructural characteristics and gas content of rapidly solidified powders. *Journal of Materials Science*, 29(16), 4268-4272.

Engström, U. (1983). Machinability of sintered steels. *Powder Metallurgy*, 26(3), 137-144.

Epa.gov (1996). United States Environmental Protection Agency. "EPA Takes Final Step in Phaseout of Leaded Gasoline". Consulté le 19 juillet 2012, tiré de <http://www.epa.gov/aboutepa/history/topics/lead/02.html>

Fabdeconengineers.tradeindia.com. (2012). FABDECON ENGINEERS - Exporter, Manufacturer & Supplier of Industrial V Blender based in Mumbai, India. Consulté le 10 août 2012, tiré de <http://fabdeconengineers.tradeindia.com/industrial-v-blender-204262.html>.

Fedrizzi, A., Pellizzari, M. & Zadra, M. (2012). Influence of particle size ratio on densification behaviour of AISI H13/AISI M3:2 powder mixture. *Powder Technology*, 228, 435-442.

Forsberg, P., Hollman, S. & Jacobson, S. (2011). Wear mechanism study of exhaust valve system in modern heavy duty combustion engines. *Wear*, 271(9-10), 2477-2484.

German, R. M. & D'Angelo, K.A. (1984), Enhanced sintering treatments for ferrous powders. *International metals reviews*, 29(4), 249-272.

German, R. M. (1997) *Powder metallurgy science*. 2^{ème} édition. Metal Powder Industries Federation. Princeton.

German, R.M. (1998). *Powder metallurgy of Iron and steel*, John Wiley & Sons, Inc. New York ;Toronto.

Gessinger, G.H. (1984). *Powder metallurgy of superalloys*. Cambridge : Butterwoths.

Ghosh, A. (2000). *Secondary Steelmaking : Principles and Applications*. CRC Press, 2000.

Goto, R. (2003). “Powder Metallurgy Growth in the Automotive Market”, in Business Briefing: Global Automotive Manufacturing and Technology, pp. 44-45, 2003.

Hoyle, G. (1988). High speed steels. London ; Toronto: Butterworths.

ICDD (1995). PDF-2 (Database). International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA.

Igharo, M. & Wood, J.V. (1988). Sintering of mixed high speed steel and iron-phosphorus powders. *Powder Metallurgy*, 31(3), 184-188.

Infomine.com (2008). Mining Intelligence & Technology. “Commodity Charts, Quotes and Prices, Base and Precious Metals - InvestmentMine | InfoMine”. Consulté le 19 octobre 2008, tiré de <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>.

Infomine.com (2012). Mining Intelligence & Technology. “Commodity and Metal Prices, Metal Price Charts - InvestmentMine:”. Consulté le 28 mai 2012, tiré de <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>.

Ipmd.net (2012). International Powder Metallurgy Directory. “North America’s Powder Metallurgy industry maintains its growth momentum”. Consulté le 19 juillet 2012, tiré de <http://www.ipmd.net/news/001766.html>

Ishii, K., Sasaki, Y., Tokuchi, K. & Kashiwaya, Y. (2000). Argon solubility in molten iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(1), 216-218.

Jandeska, W.F. (1982). Activated low temperature sintering of iron powder structure. *Progress in Powder Metallurgy*, 37, 233-253.

Janowski, G.M., Biancaniello, F.S. & Ridder, S.D. (1992). Beneficial effects of nitrogen atomization on an austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 23A, 3263-3272.

Jauregi, S., Fernandez, F., Palma, R.H., Martinez, V. & Urcola, J.J. (1992). Influence of atmosphere on sintering of T15 and M2 steel powders. *Metallurgical Transactions A*, 23A(2), 389-400.

Joy, D.C., Romig, A.D.Jr. & Goldstein, J.I. (1989). *Principles of Analytical Electron Microscopy*. 2^{ème} edition. New York : Plenum Press.

Kamperman, A.A., Dankert, O., Van Veen, A. & Westerduin, K.T. (1998). Argon determination in steel samples using ultrahigh vacuum system. *Ironmaking and Steelmaking*, 25(5), 398-402.

Kang, Y.-B. (2010). Critical evaluations and thermodynamic optimizations of the Mn-S and the Fe-Mn-S systems. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 34(2), 232-244.

Kawata, H. & Fujitsuka, H. (2009). *Sintered Valve Seat and Production Method Therefor*. Brevet américain US 7 572 312 B2. Consulté le 28 juillet 2012, tiré de Google Scholar.

Khraisat, W. & Nyborg, L. (2003). Liquid phase sintering of ferrous powder by carbon and phosphorus control. *Powder Metallurgy*, 46(3), 265-270.

Kim, K.T. & Jeon, Y.C. (1998). Densification behavior and grain growth of tool steel powder under high temperature. *Acta Materialia*, 46(16), 5745-5754.

Kremnev, L.S. (2009). From high-speed tungsten steel to high-temperature molybdenum steel: A century of high-speed steel. *Steel in Translation*, 39(12), 1111-1118.

Krüger, G. (2001). Valve Seat Inserts : State of the art end of 2001, Consulté le 10 août 2012, tiré de http://www.bleistahl.de/wEnglisch/pdf_download/ventilsitzringe.pdf.

Kubaschewski, O. (1992). Fe-S (Iron-Sulfur). Baker, H. & al. (éd), *ASM Handbook Volume 03: Alloy Phase Diagrams*, (section 2, 201). ASM International.

Kumar, K.S., Lawley, A. & Koczak, M.J. (1991). Powder metallurgy T15 tool steel: part I. Characterization of powder and hot isostatically pressed material. *Metallurgical transactions. A*, 22A(11), 2733-2745.

Laplanche, H. (1975). Les fontes et leurs traitements thermiques: métallurgie structurale. Paris: Pyc-édition.

Lindsley, B. (2008). Machining of PM steels: Effect of additives and sinter hardening, *International Journal of Powder Metallurgy*, 44(2), 21-31.

Liujie, X., Shizhong, W., Jiandong, X. Yan, L. & Rui, L. (2006). Phase structure and fine microstructure of in-situ vanadium carbides in cast high-vanadium high-speed steel. *Metals and materials international*, 12(5), 371-375.

Ludema. K.C. (1996). *Friction, wear, lubrication : a textbook in tribology*. Boca Raton, Florida : CRC Press.

Lutgen, N.F. & Hornby-Anderson, S. (1989). *Lance for discharging liquid nitrogen or liquid argon into a furnace throughout the production of molten metal*. Brevet américain US4848751.

Martinez, V., Palma, R. & Urcola, J. J. (1990), Relation of hardness to toughness and retained austenite content in N₂-H₂-CH₄ sintered T6, T15 and T42 high-speed steels. *Journal of Materials Science*, 25(7), 3359-3367.

Mesquita, R.A. & Barbosa, C.A. (2004). Spray forming high speed steel - Properties and processing. *Materials Science and Engineering A*, 383(1), 87-95.

Molinari, A., Straffelini, G. & Canteri, R. (1994). Heat treatment and mechanical behavior of sintered Fe-C-P steels. *International Journal of Powder Metallurgy*, 30(3), 283-291.

Niimi, I., Hashimoto, K., Ushitani, K., Shibata, M. & Takahashi, Y. (1976). Method for Manufacturing Spherical Hollow Particles. Brevet américain US 3962385A1.

Okamoto, H. (1992). Fe-P (Iron-Phosphorus). Baker, H. & al. (éd), *ASM Handbook Volume 03: Alloy Phase Diagrams*, (Section 2, 200). ASM International.

Oliveira, M. M. & Bolton, J. D. (1995). Sintering of M3/2 high speed steel modified by additions of copper phosphide and titanium based ceramic compounds. *Powder Metallurgy*, 38(2), 131-140.

Pease III, L.F. & Pease, D.L. (1998). Metallography of Powder Metallurgy Materials. Lampman, S.R. (éd.), *ASM Handbook Volume 07 : Powder Metal Technology and applications*, 719-748. ASM International.

Perrot P. (2008). Carbon-Iron-Phosphorus. Effenberg, G. & Ilyenko, S. (éd.), *Ternary Alloy Systems : Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data*, volume D, part 2, p 1-18. Berlin : Springer.

Preusse, H. & Bolton, J.D. (1999). Use of phosphide phase additions to promote liquid phase sintering in 316L stainless steels. *Powder Metallurgy*, 42(1), 51-62.

Rabin, B.H., Smolik, G.R. & Korth, G.E. (1990). Characterization of entrapped gases in rapidly solidified powders. *Materials Science and Engineering A*, 124A(1), 1-7.

Raghavan, V. (2004). C-Fe-P (carbon-iron-phosphorus). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 25(6), 541-542.

Ramalho, A., Kapsa, Ph., Bouvard, G., Abry, J.-C., Yoshida, T., Charpentier, M. & Bourgeois, M. (2009). Effect of temperatures up to 400 °C on the impact-sliding of valve-seat contacts. *Wear*, 267(5-8), 777-780.

Risdon, T.J. (2003). Properties of Molybdenum Disulfide : MoS₂ (Molybdenite), Consulté le 28 juillet 2012, tiré de <http://www.climaxmolybdenum.com/products/MolyTechLib.asp>.

Roberts, G. A., Krauss, G. & Kennedy, R. L. (1998). Tool steels (5^{ème} edition). Materials Park, Ohio : ASM International.

Sustarsic, B., Kosec, L. Jenko, M. & Leskovsek, V. (2001). Vacuum sintering of water-atomised HSS powders with MoS₂ additions. *Vacuum*, 61(2-4), 471-477.

Sustarsic, B., Kosec L., Dolinsek, L. & Podgornik B. (2003). The characteristics of vacuum sintered M3/2 type HSSs with MoS₂ addition. *Journal of Materials Processing Technology*, v143/144, 98-104.

Sustarsic, B., Kosec, L., Kosec, M., Podgornik, B. & Dolinsek, S. (2006). The influence of MoS₂ additions on the densification of water-atomized HSS powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 173(3), 291-300.

Trabadelo, V., Giménez, S. & Iturriza, I. (2008). Development of powder metallurgy T42 high speed steel for structural applications. *Journal of Material Processing Technology*, 202(1-3), 521-527.

Thorpe, A.P., Sercombe, T.B. & Schaffer, G.B. (2005). Sintering of maraging steel with phosphorous additions. *Powder Metallurgy*, 48(1), 47-50.

Vander Voort, G.F. (1984). *Metallography : principles and practice*. New York : McGraw-Hill.

Vander Voort, G.F. (2004). Metallographic Techniques for Tool Steels. Vander Voort, G.F. (éd.), *ASM Handbook Volume 09 : Metallography and Microstructures*, (pp. 1526-1582). ASM International.

Vàrez, A., Levenfeld, B., Torralba, J. M., Matula, G. & Dobrzanski, L.A. (2004). Sintering in different atmosphere of T15 and M2 high speed steels produced by a modified metal injection moulding process. *Materials Science & Engineering A*, A366(2). 318-324.

Wang, Y.S., Narasimhan, S., Larson, J.M., Larson, J.E. & Barber, G.C. (1996). The effect of operating conditions on heavy duty engine valve seat wear. *Wear*, 201(1-2), 15-25.

Wang, Y.S., Narasimhan, S., Larson, J.M. & Schaefer, S.K. (1998). Wear and wear mechanism simulation of heavy-duty engine intake valve and seat inserts. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 7(1), 53-65.

Wang, S.Q, Wei, M.X. & Zhao, Y.T. (2010). Effects of the tribo-oxide and matrix on dry sliding wear characteristics and mechanisms of a cast steel. *Wear*, 269(5-6), 424-434.

Weber, S., & Theisen, W. (2006). Optimised sintering route for cold work tool steels. *Powder Metallurgy*, 49(4), 355-362.

Wriedt, H.A., Gokcen, N.A. & Nafziger, R.H. (1992). Fe-N (Iron – Nitrogen). Baker, H. & al. (éd), *ASM Handbook Volume 03: Alloy Phase Diagrams*, (Section 2 198). ASM International.

Wriedt, H.A. (1992b). Fe-O (Iron – Oxygen). Baker, H. & al. (éd), *ASM Handbook Volume 03: Alloy Phase Diagrams*, (Section 2 199). ASM International.

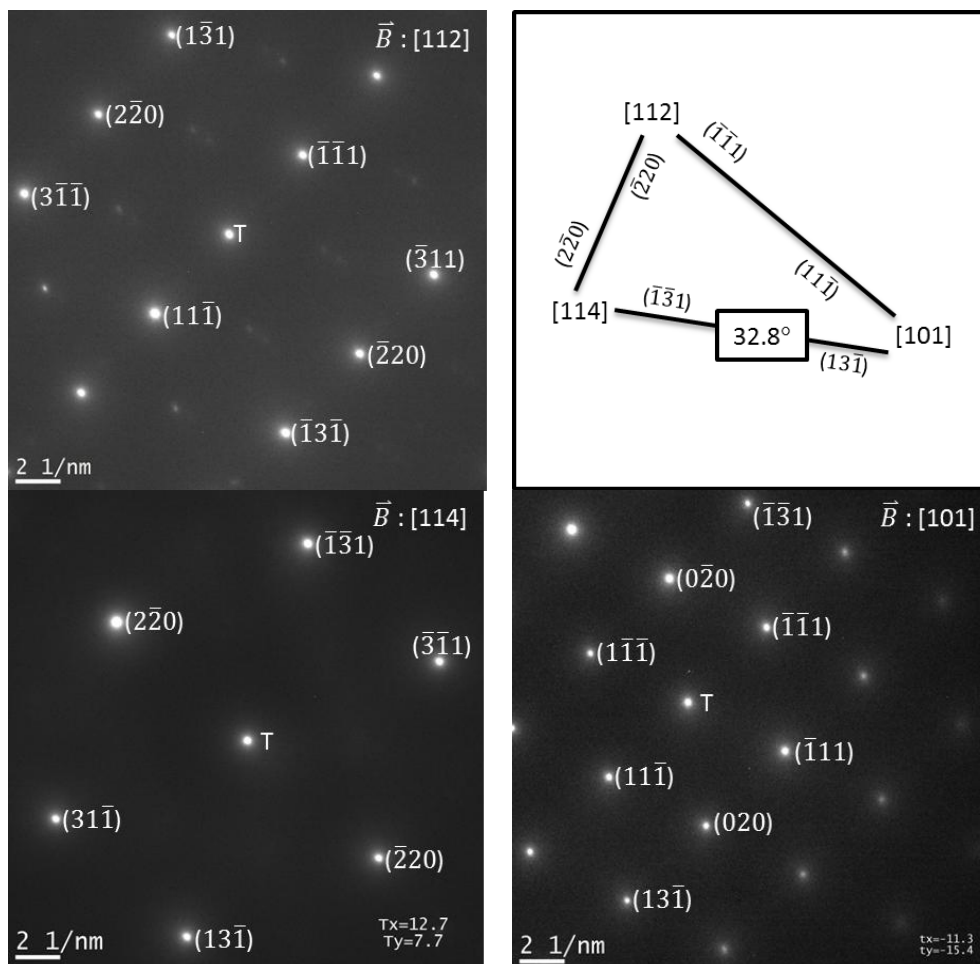
Wright, C. S., & Ogel, B. (1993). Supersolidus sintering of high speed steels Part 1: Sintering of molybdenum based alloys. *Powder Metallurgy*, 36(3), 213-219.

Wright, C. S., Youseffi, M., Wronski, A. S., Ansara, I., Durand-Charre, M., Mascarenhas, J., et al. (1999). Supersolidus liquid phase sintering of high speed steels. Part 3: Computer aided design of sinterable alloys. *Powder Metallurgy*, 42(2), 131-146.

Wright, C. S., Wronski, A. S., & Iturriza, I. (2000). Development of robust processing routes for powder metallurgy high speed steels. *Materials Science and Technology*, 16(9), 945-957.

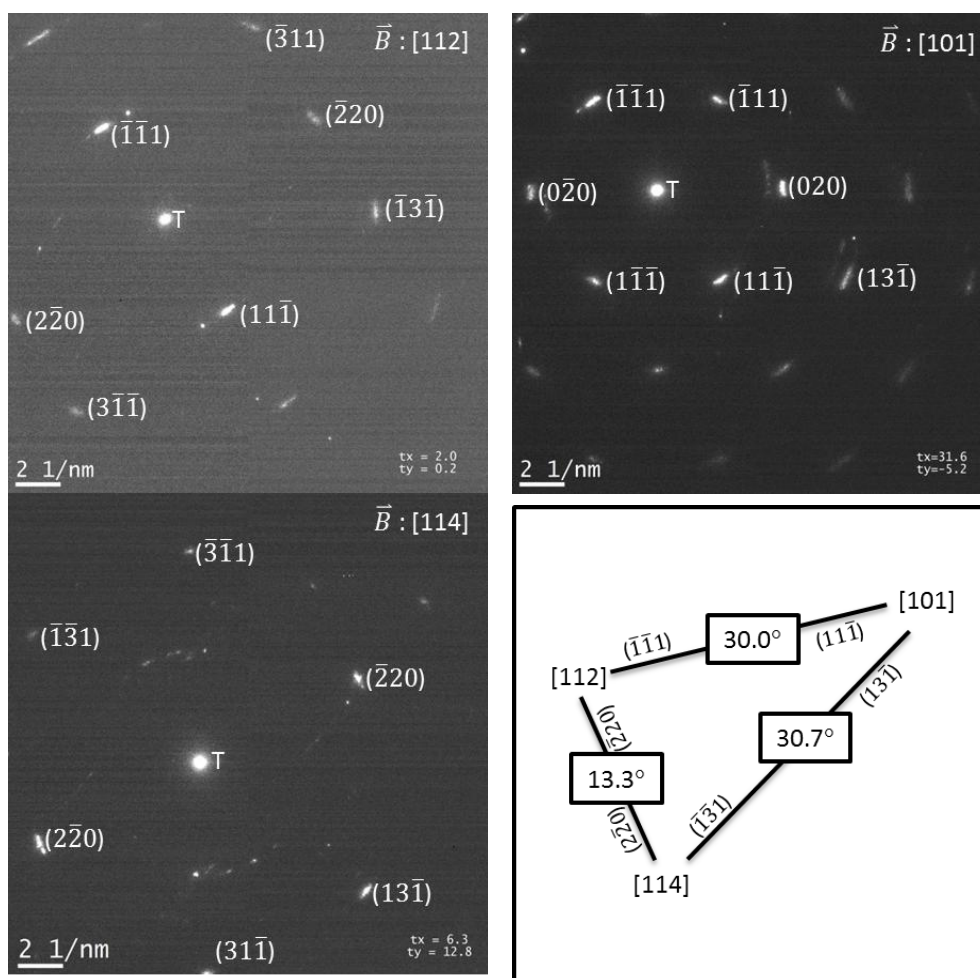
ANNEXE 1 – Indexation de clichés de diffraction électronique

Austénite – Dendrites primaires – Poudre TS4 – Telle qu'atomisée



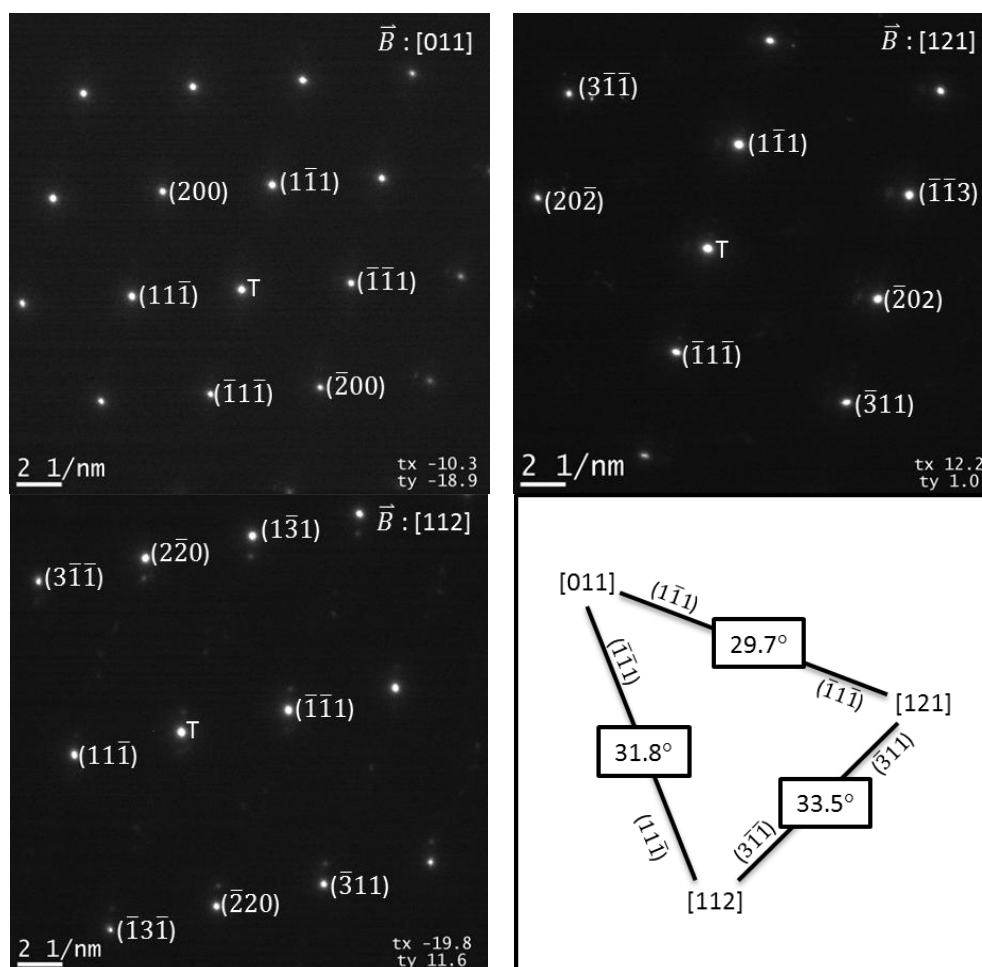
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{111}	2.08	3.60
	2.09	3.62
{200}	1.81	3.62
{311}	1.08	3.58
	1.09	3.62
	1.10	3.65
{220}	1.27	3.59
	1.28	3.62
Moyenne (Å)		3.61
Écart-type (Å)		0.02

Austénite – Eutectique – Poudre TS4 – Telle qu'atomisée



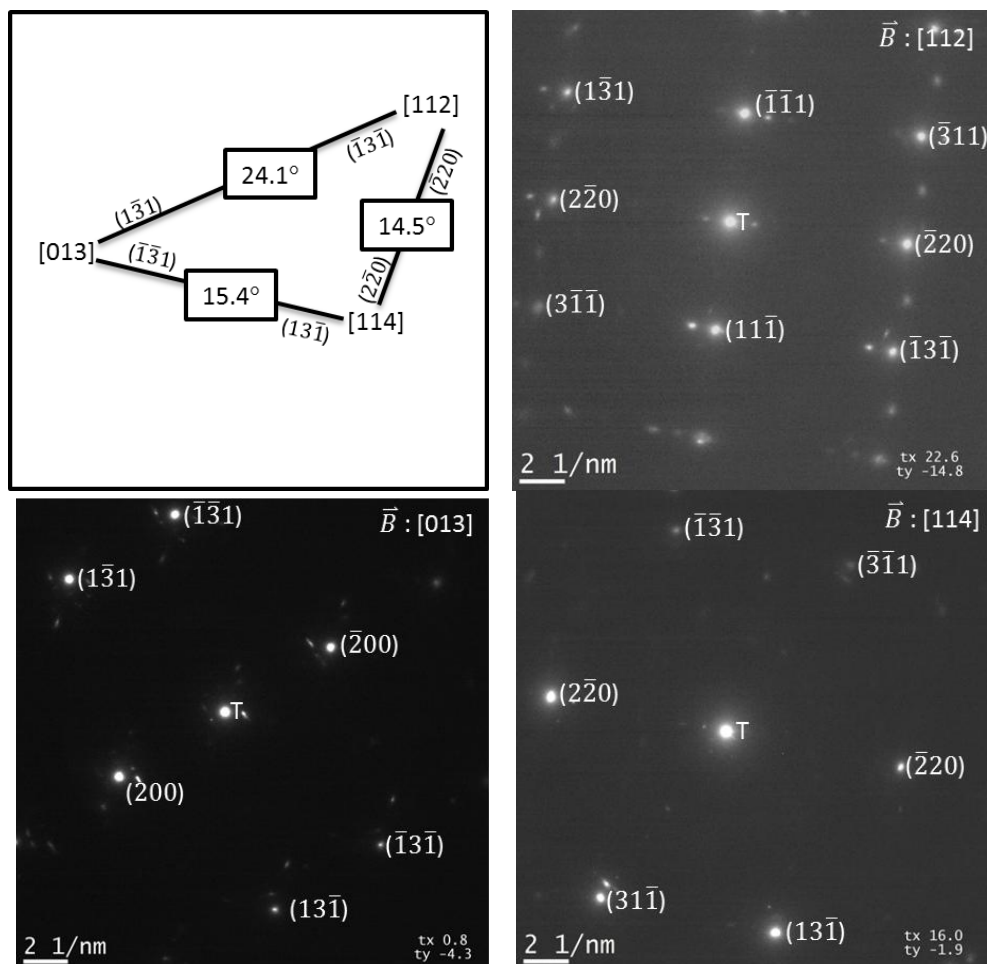
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{311}	1.07	3.55
	1.08	3.58
{220}	1.25	3.54
	1.26	3.56
	1.27	3.59
{200}	1.79	3.58
	1.80	3.60
{111}	2.04	3.53
	2.05	3.55
	2.06	3.57
	2.07	3.59
Moyenne (Å)		3.57
Écart-type (Å)		0.02

Austénite – Particule TS4 – Mélange LMO1 – Après frittage



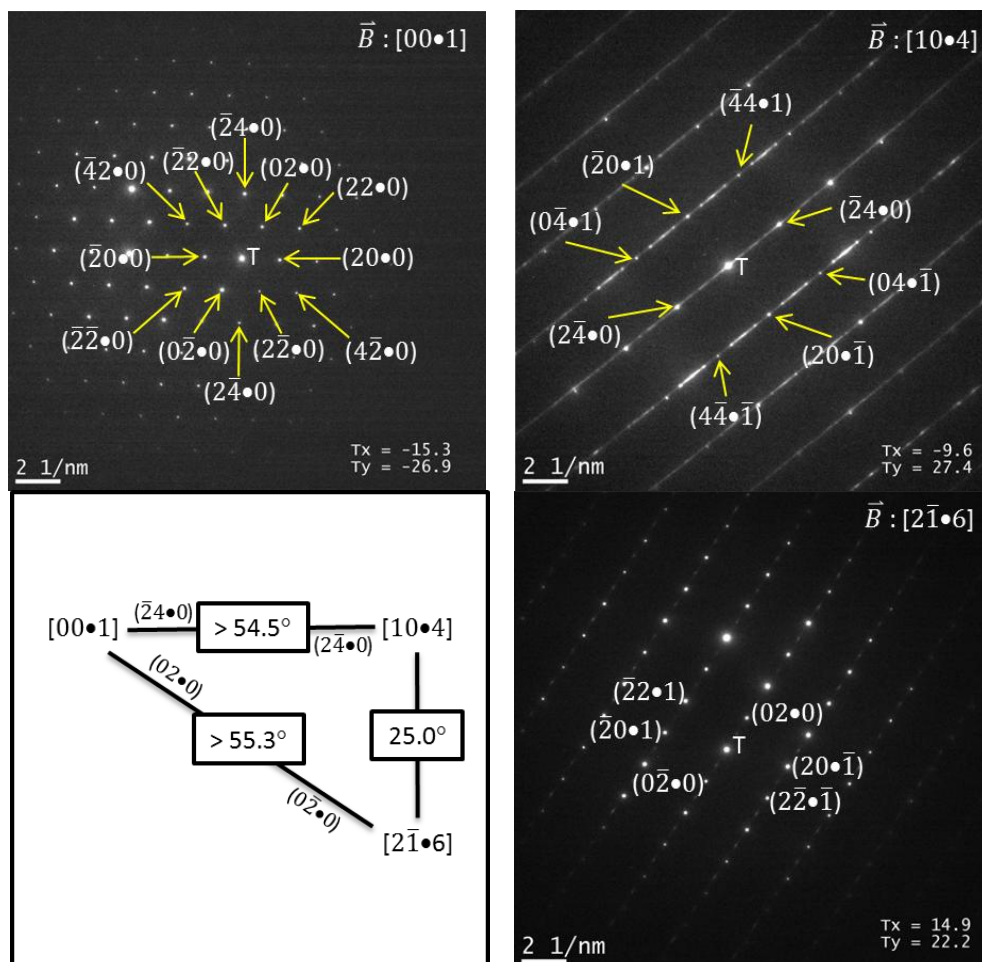
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{111}	2.07	3.59
	2.08	3.60
	2.09	3.62
{200}	1.80	3.60
{311}	1.08	3.58
	1.09	3.62
Moyenne (Å)		3.60
Écart-type (Å)		0.01

Austénite – Particule TS4 – Mélange LMO1 – Après frittage et revenu



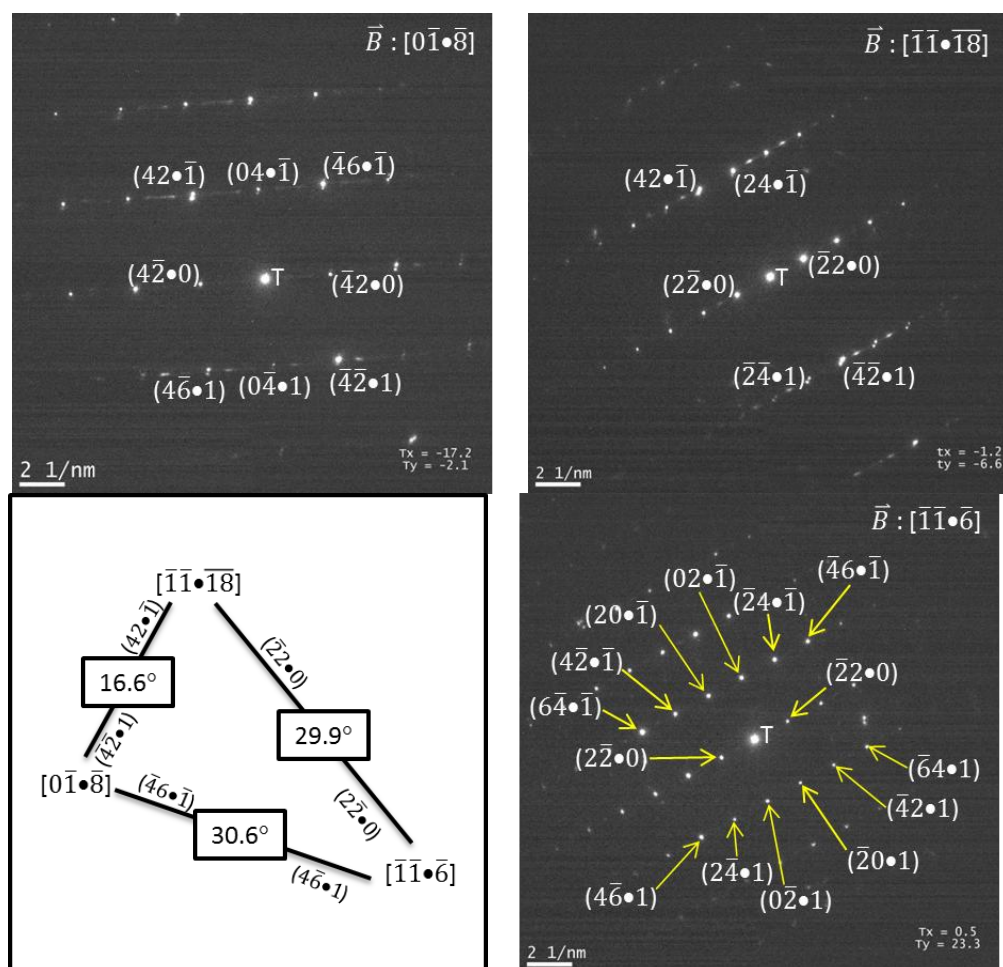
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{111}	2.06	3.57
{220}	1.27	3.59
{200}	1.80	3.60
{311}	1.09	3.62
	1.10	3.65
Moyenne (Å)		3.60
Écart-type (Å)		0.03

M_7C_3 – Carbure prismatique – Poudre TS4 – telle qu'atomisée



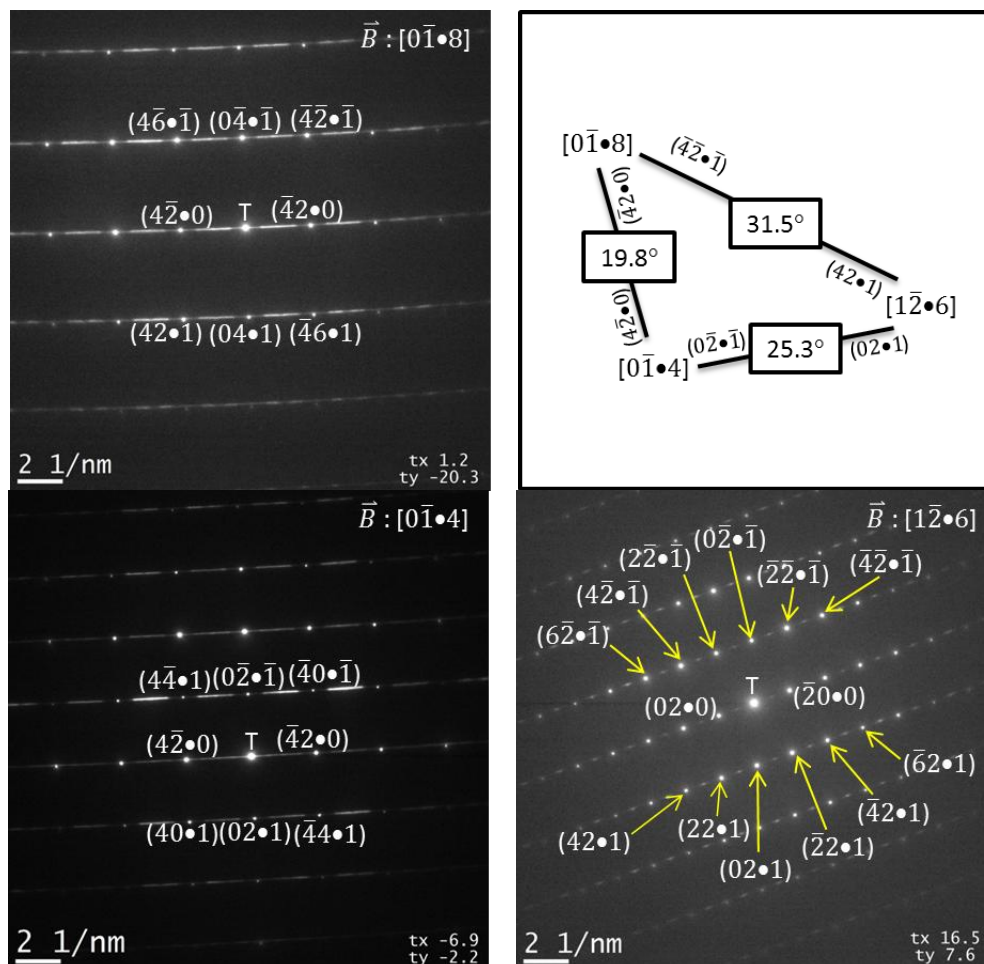
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)	c (Å)
{42•0}	3.49	13.96	-
	3.51	14.04	-
	3.53	14.08	-
	3.54	14.16	-
	3.55	14.20	-
{20•0}	6.04	13.95	-
	6.07	14.02	-
	6.09	14.06	-
	6.11	14.11	-
	6.15	14.20	-
{40•1}	2.51	-	4.42
	2.52	-	4.48
{20•1}	3.59	-	4.44
	3.60	-	4.46
	3.61	-	4.48
	3.62	-	4.50
Moyenne (Å)		14.08	4.47
Écart-type (Å)		0.08	0.03

M_7C_3 – Carbure eutectique – Poudre TS4 – telle qu'atomisée



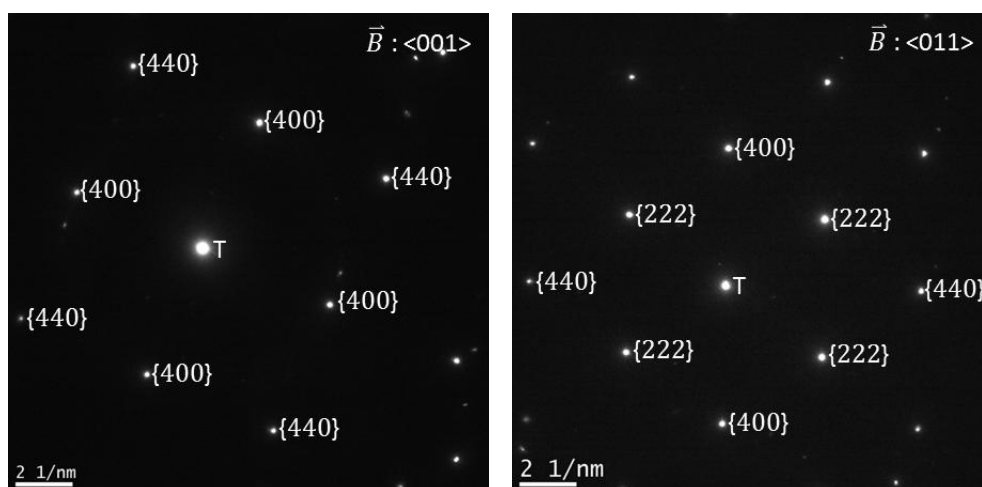
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)	c (Å)
{42•0}	3.46	13.84	-
	3.49	13.96	-
{20•0}	5.96	13.76	-
{42•1}	2.00	-	4.24
	2.02	-	4.45
	2.03	-	4.56
	2.04	-	4.67
	2.07	-	5.07
{40•1}	2.51	-	4.58
	2.63	-	5.47
{20•1}	3.59	-	4.48
	3.60	-	4.50
Moyenne (Å)		13.85	4.63
Écart-type (Å)		0.08	0.31

M_7C_3 – Particule TS4 – Mélange LMO1 – Après frittage et revenu



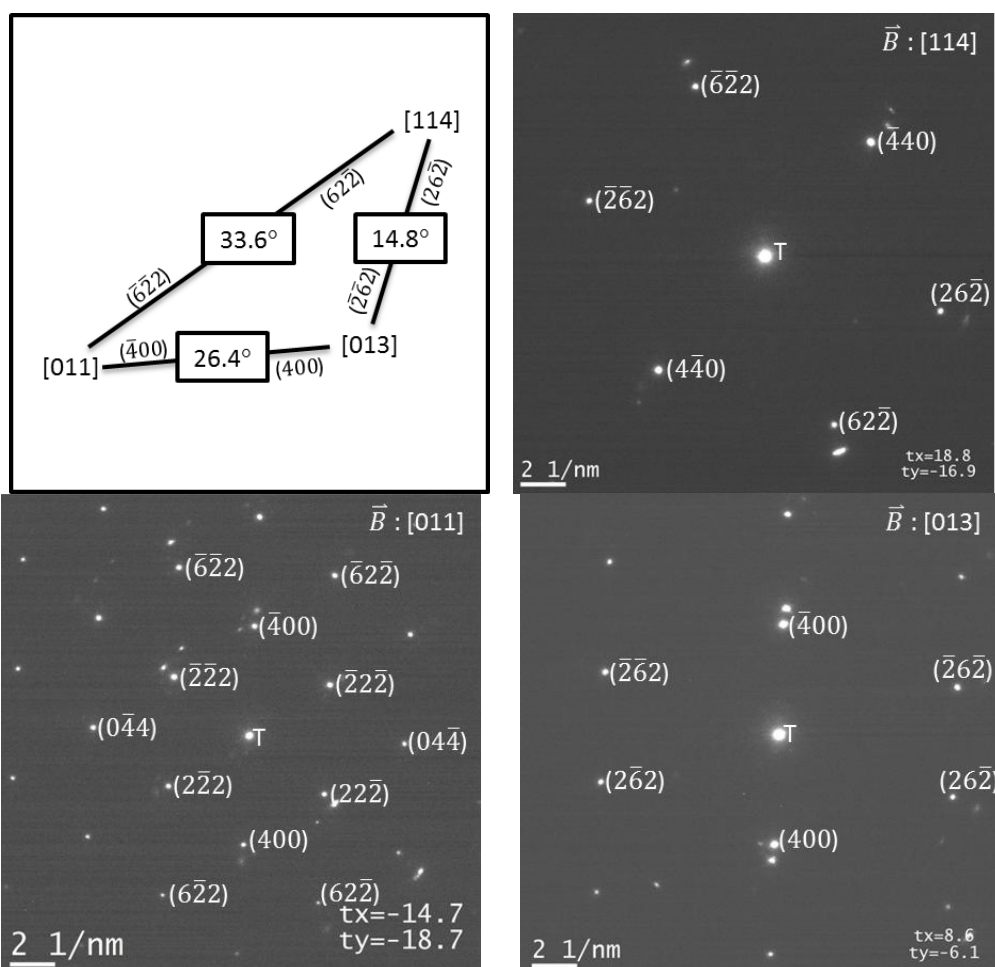
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)	c (Å)
$\{\bar{4}\bar{2}\bullet 0\}$	3.48	13.92	-
$\{20\bullet 0\}$	6.04	13.95	-
$\{4\bar{2}\bullet\bar{1}\}$	2.04	-	4.57
	2.05	-	4.69
$\{0\bar{4}\bullet 1\}$	2.51	-	4.53
	2.52	-	4.59
$\{20\bullet\bar{1}\}$	3.62	-	4.53
	3.63	-	4.55
$\{4\bar{2}\bullet\bar{1}\}$	2.75	-	4.48
	2.77	-	4.57
Moyenne (Å)		13.93	4.56
Écart-type (Å)		0.01	0.05

M_8C_7 – Cubique – Poudre TS4 – telle qu'atomisée



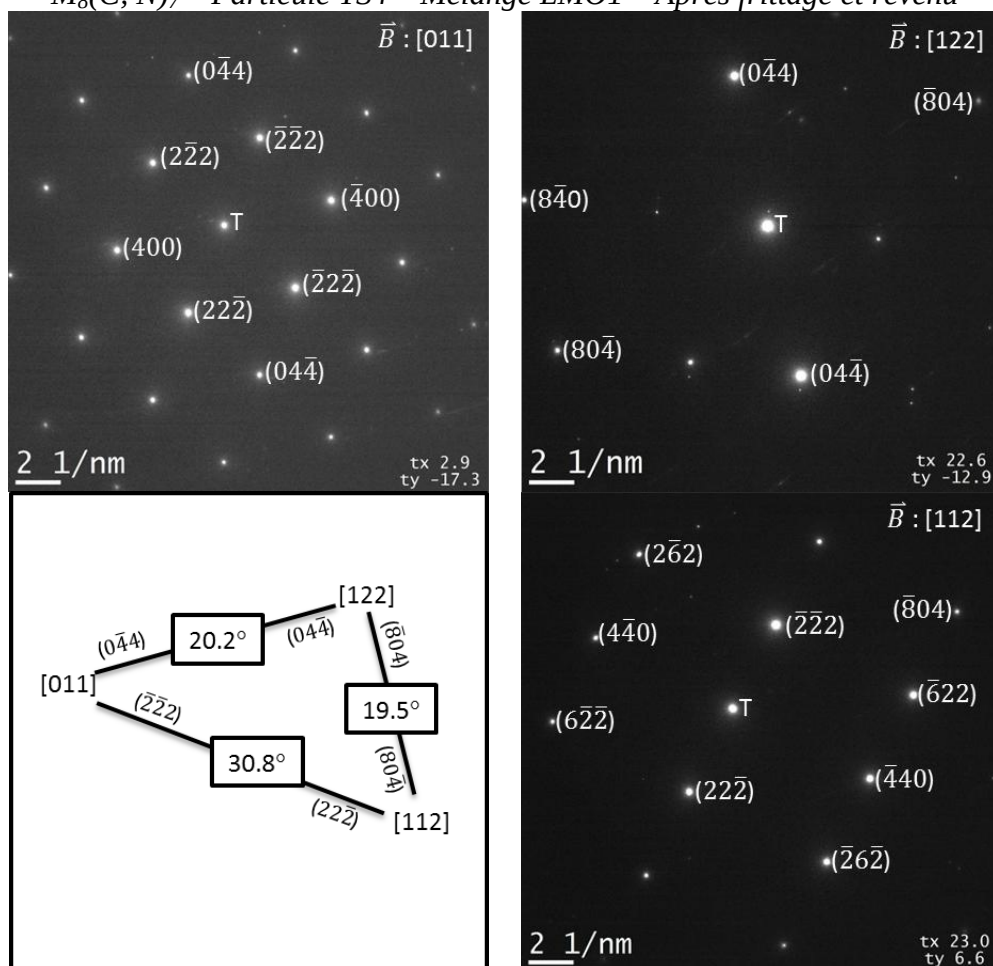
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{400}	2.04	8.16
	2.06	8.24
	2.08	8.32
{440}	1.45	8.20
	1.46	8.26
	1.47	8.32
{222}	2.38	8.24
	2.39	8.28
Moyenne (Å)		8.25
Écart-type (Å)		0.05

M_8C_7 – Plaquette – Poudre TS4 – telle qu'atomisée



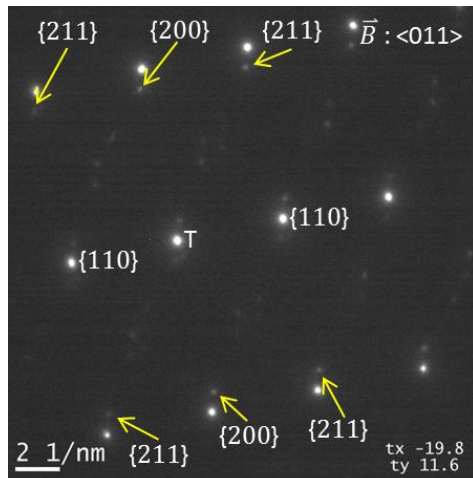
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{440}	1.45	8.20
	1.46	8.26
{400}	2.05	8.20
	2.06	8.24
	2.07	8.28
	2.08	8.32
	2.37	8.21
{222}	2.38	8.24
	2.39	8.28
	1.23	8.16
{622}	1.24	8.23
	1.25	8.26
Moyenne (Å)		8.24
Écart-type (Å)		0.04

$M_8(C, N)_7$ – Particule TS4 – Mélange LMO1 – Après frittage et revenu



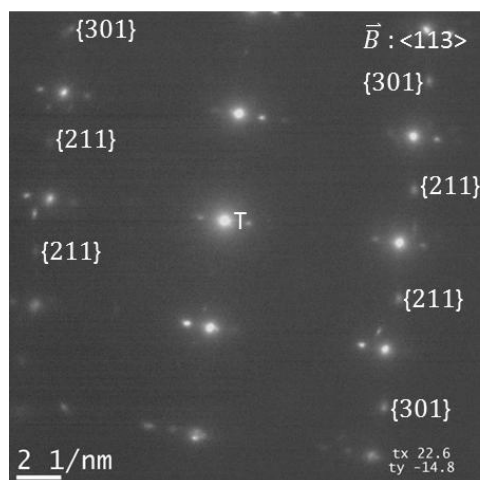
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{400}	2.07	8.28
{440}	1.47	8.32
	1.48	8.37
{222}	2.40	8.31
	2.41	8.35
{622}	1.25	8.29
	1.26	8.36
{804}	0.92	8.23
	0.93	8.32
Moyenne (Å)		8.31
Écart-type (Å)		0.04

Ferrite localisée dans l'austénite – Particule TS4 – Mélange LMO1 – Après frittage



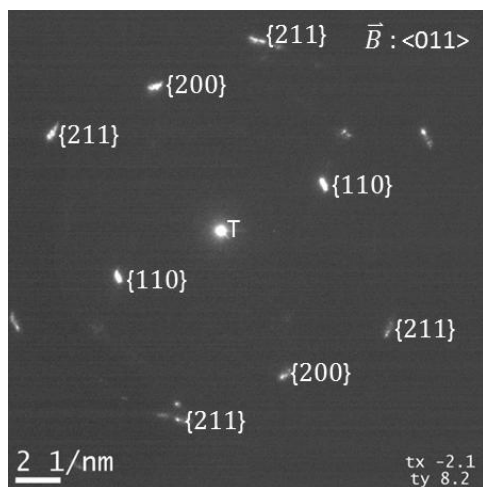
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{211}	1.16	2.84
	1.20	2.94
{200}	1.42	2.84
{110}	2.05	2.90
Moyenne (Å)		2.88
Écart-type (Å)		0.04

Ferrite localisée dans l'austénite – Particule TS4 – Mélange LMO1 – Après frittage et revenu



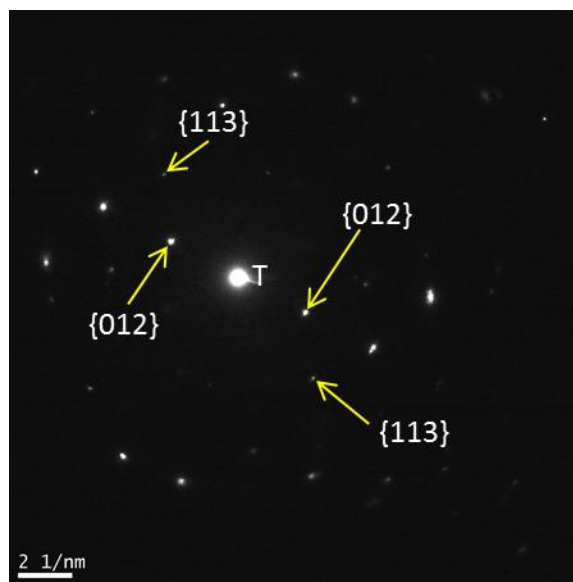
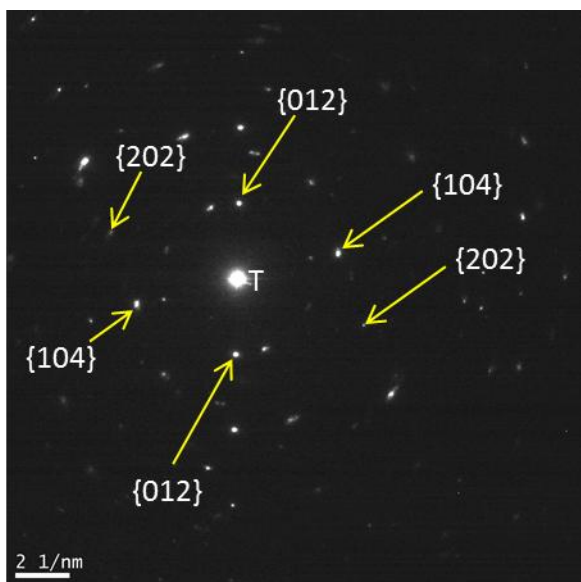
Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{110}	2.04	2.88
{211}	1.17	2.87
Moyenne (Å)		2.88
Écart-type (Å)		0.01

Aiguille de ferrite – Particule TS4 – Mélange LMO1 – Après frittage et revenu



Famille de plan	d mesuré (Å)	a (Å)
{211}	1.16	2.84
	1.17	2.87
{200}	1.44	2.88
{110}	2.00	2.83
Moyenne (Å)		2.85
Écart-type (Å)		0.02

Oxyde de chrome – Surface – Poudre TS4 – Telle qu'atomisée



ANNEXE 2 – Brevet



US 20090252636A1

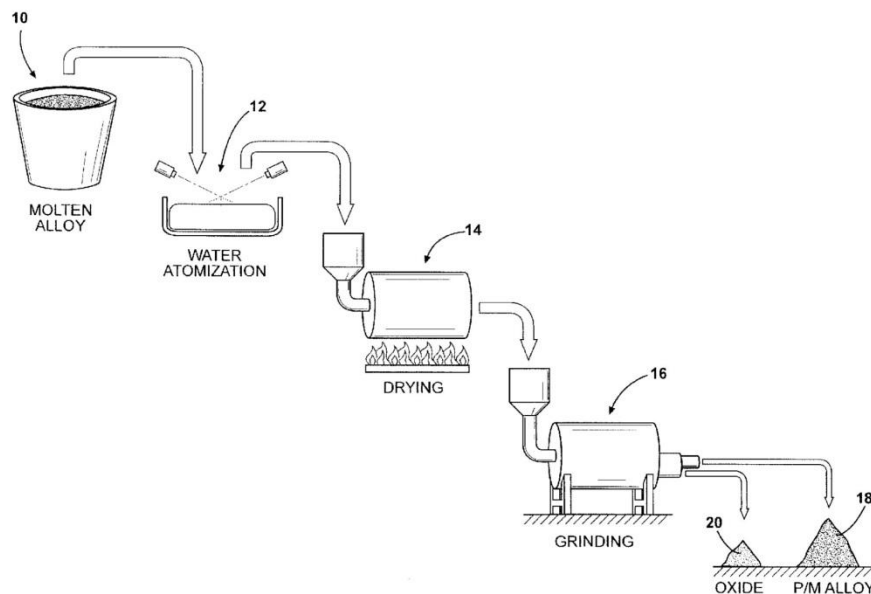
(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Christopherson, JR. et al.(10) **Pub. No.: US 2009/0252636 A1**
(43) **Pub. Date: Oct. 8, 2009**(54) **POWDERED METAL ALLOY COMPOSITION
FOR WEAR AND TEMPERATURE
RESISTANCE APPLICATIONS AND METHOD
OF PRODUCING SAME****Publication Classification**(76) **Inventors:** **Denis B. Christopherson, JR.**,
Waupun, WI (US); **Leslie John
Farthing**, Rugby (GB); **Todd
Schoenwetter**, Waupun, WI (US);
Gilles L'Esperance, Candiac (CA);
Phillipe Beaulieu, Montreal (CA)(51) **Int. Cl.**
B22F 3/12 (2006.01)
C22C 37/00 (2006.01)
B22F 9/06 (2006.01)
C22C 37/06 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** **419/14; 420/13; 75/331; 420/15;
420/27**(57) **ABSTRACT**

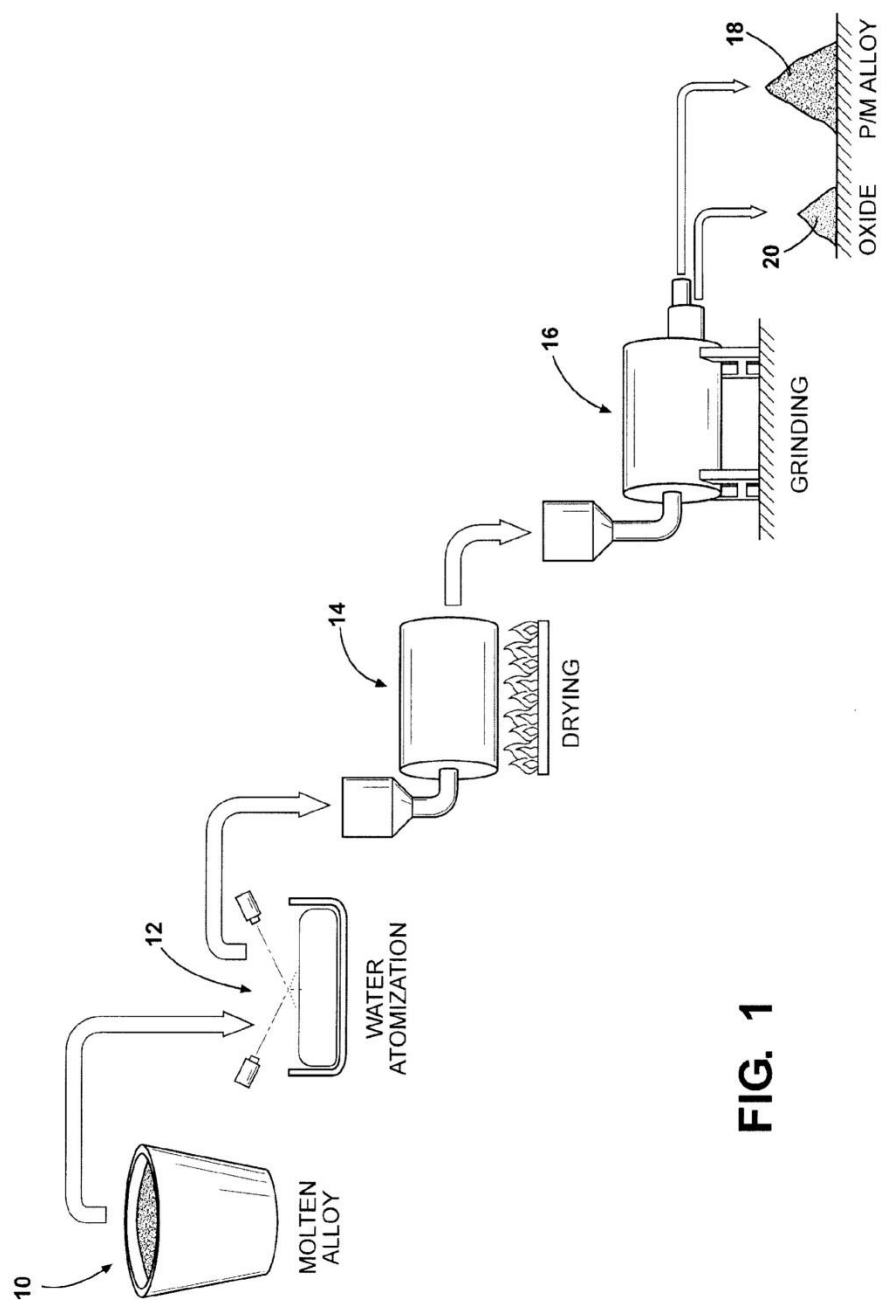
A powder metal steel alloy composition for high wear and temperature applications is made by water atomizing a molten steel alloy composition containing C in an amount of at least 3.0 wt %; at least one carbide-forming alloy element selected from the group consisting of: Cr, V, Mo or W; an O content less than about 0.5 wt %, and the balance comprising essentially Fe apart from incidental impurities. The high carbon content reduces the solubility of oxygen in the melt and thus lowers the oxygen content to a level below which would cause the carbide-forming element(s) to oxidize during water atomization. The alloy elements are thus not tied up as oxides and are available to rapidly and readily form carbides in a subsequent sintering stage. The carbon, present in excess, is also available for diffusing into one or more other admixed powders that may be added to the prealloyed powder during sintering to control microstructure and properties of the final part.

Correspondence Address:
ROBERT L. STEARNS
Dickinson Wright PLLC
Ste. 2000, 38525 Woodward Avenue
Bloomfield Hills, MI 48304-2970 (US)

(21) **Appl. No.: 12/419,683**(22) **Filed: Apr. 7, 2009****Related U.S. Application Data**

(60) Provisional application No. 61/043,256, filed on Apr. 8, 2008.



**FIG. 1**

US 2009/0252636 A1

Oct. 8, 2009

1

**POWDERED METAL ALLOY COMPOSITION
FOR WEAR AND TEMPERATURE
RESISTANCE APPLICATIONS AND METHOD
OF PRODUCING SAME**

[0001] This application claims priority to U.S. Application Ser. No. 61/043,256, filed Apr. 8, 2008, and is incorporated herein by reference.

TECHNICAL FIELD

[0002] This invention relates generally to powdered metal hard prealloyed steel compositions suitable for compacting and sintering alone or admixed with other powder metal compositions to form powdered metal articles, and to methods of producing such hard alloy steel powders and parts made therefrom.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] High hardness prealloyed steel powder, such as tool steel grade of powders, can either be used alone or admixed with other powder metal compositions in the powder-metal-lurgy production of various articles of manufacture. Tool steels contain elements such as chromium, vanadium, molybdenum and tungsten which combine with carbon to form various carbides such as M_6C , MC , M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$. These carbides are very hard and contribute to the wear resistance of tool steels.

[0004] The use of powder metal processing permits particles to be formed from fully alloyed molten metal, such that each particle possesses the fully alloyed chemical composition of the molten batch of metal. The powder metal process also permits rapid solidification of the molten metal into the small particles which eliminates macro segregation normally associated with ingot casting. In the case of highly alloyed steels, such as tool steel, a uniform distribution of carbides can be developed within each particle, making for a very hard and wear resistant powder material.

[0005] It is common to create the powder through atomization. In the case of tool steels and other alloys containing high levels of chromium, vanadium and/or molybdenum which are highly prone to oxidation, gas atomization is often used, wherein a stream of the molten alloy is poured through a nozzle into a protective chamber and impacted by a flow of high-pressure inert gas such as nitrogen which disperses the molten metal stream into droplets. The inert gas protects the alloying elements from oxidizing during atomization and the gas-atomized powder has a characteristic smooth, rounded shape.

[0006] Water atomization is also commonly used to produce powder metal. It is similar to gas atomization, except that high-pressure water is used in place of nitrogen gas as the atomizing fluid. Water can be a more effective quenching medium, so that the solidification rates can be higher as compared to conventional gas atomization. Water-atomized particles typically have a more irregular shape which can be more desirable during subsequent compaction of the powder to achieve a greater green strength of powder metal compacts. However, in the case of tool steels and other steels containing high levels of chromium, vanadium and/or molybdenum, the use of water as the atomizing fluid would cause the alloying elements to oxidize during atomization and tie these alloying elements up making them unavailable for reaction with car-

bon to form carbides. Consequently, if water atomization were employed, it may need to be followed up by a separate oxide reduction and/or annealing cycle, where the powder is heated and held at an elevated temperature for a lengthy period of time (on the order of several hours or days) and in the presence of a reducing agent such as powdered graphite, or other source of carbon or other reducing agent or by another reducing process. The carbon of the graphite would combine with the oxygen to free up the alloying elements so that they would be available for carbide formation during the subsequent sintering and tempering stages following consolidation of the powder into green compacts. It will be appreciated that the requirement for the extra annealing/reducing step and the addition of graphite powder adds cost and complexity to the formation of high alloy powders via the water atomization process.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0007] According to one aspect of the invention, a method is provided for producing high alloy steel powder containing at least one of molybdenum, chromium, tungsten or vanadium using water atomization but in a manner that protects the oxidation-prone alloying element(s) from oxidizing during atomization so that the alloying element(s) are available to form carbides.

[0008] According to another aspect of the invention, the carbon level in the high alloy steel is significantly increased above what is stoichiometrically needed to form the desired carbides. The increased carbon has the beneficial effect of significantly reducing the solubility of oxygen in the molten steel, thus suppressing the oxygen level in the melt. By effectively reducing the oxygen level, the alloy elements are less prone to oxidization in the melt and during atomization. Consequently, one or more of the alloying elements of molybdenum, chromium, tungsten and/or vanadium remain free following the melt and atomization to combine with the carbon to achieve a finely dispersed, high volume concentration of carbides in the particle matrix. Thus, the high concentration of carbon serves as both in a protective role by reducing the oxygen content in the melt to keep the alloy elements from oxidizing and in a property development role by later combining with the unoxidized free alloy elements to produce a high concentration of finely dispersed carbides in the powder during sintering. The result is a fully alloyed powder that is inexpensively produced and with an elevated hardness that is believed to be above that typically achieved by either gas or conventional water atomized processes with comparable alloy compositions having lower carbon levels. The high carbon water-atomized powder also avoids the need for subsequent thermal processing (extended annealing and/or oxide reduction) as is necessary with low carbon levels to reduce oxygen and produce the appropriate microstructure.

[0009] According to another aspect of the invention, the "high" amount of carbon included in the alloy composition is defined as an amount in excess of the stoichiometric amount of carbon required to form the desired type and volume percentage of carbides in the particles. The percentage of carbon deemed to be "high" may thus vary depending upon the particular alloy composition.

[0010] According to another aspect of the invention, a low cost high alloy steel powder is produced by the above water atomization process. The water-atomized powder alloy contains at least one alloy selected from the group consisting of: Cr, V, Mo or W and has a C content of at least 3.0 wt %.

US 2009/0252636 A1

Oct. 8, 2009

2

[0011] According to another aspect of the invention, a low cost water-atomized tool steel alloy powder is provided having a C content of at least 3 wt. %, a Cr content above 10 wt. %, a Mo content below 5 wt. % and an oxygen content below about 0.5 wt. %, with about 0.2 wt. % oxygen having been achieved. In the as-atomized state, the carbide-forming alloys are present in a super saturated state due to the rapid solidification that occurs during water atomization. The unoxidized super saturated state of the alloying elements combined with the high carbon content allows carbides to precipitate and fully develop very quickly (within minutes) during the subsequent sintering stage without the need for an extended prior annealing cycle (hours or days), although the powder can be annealed if desired, for example, from 1 to 48 hours at temperatures of about 900-1100° C., or according to other annealing cycles if desired. It is understood that annealing is not mandatory, but is optional. A high volume percent of carbides can be produced (on the order of about 47-52 vol %) and the carbides are uniformly dispersed and very fine (about 1 to 2 μm). The resultant high volume density carbide precipitates provides for a very hard powder, having a microhardness in the range of 1000-1200 Hv₅₀.

[0012] According to a further aspect of the invention, a specific alloy composition has been made having, in weight percent, 3.8% C., 13 Cr, 4 V, 1.5 Mo and 2.5 W, with the balance being essentially Fe. The powder particles after sintering have a volume fraction of chromium-rich carbides of about 40-45 vol % and vanadium-rich carbides of about 7 vol %. The chromium-rich carbides have a size of about 1-2 μm . The particles have a microhardness of about 1000-1200 Hv₅₀. These properties can be essentially maintained through sintering and tempering, including a hardness above 1000 HV₅₀, although some of the excess carbon contained in the particles above that needed to develop the carbides may diffuse out of the hard particles if admixed with another ferrous powder composition having a lower carbon content. This excess carbon diffusion has the added benefit of eliminating or at least decreasing the need for additions of carbon-rich powders (e.g., powder graphite) that is sometimes added during compaction and sintering for control of microstructure and property enhancement. In addition, prealloyed carbon will reduce the tendency for graphite segregation which can occur with separate graphite additions.

[0013] According to a further aspect of the invention, the water-atomized powder is mechanically ground after atomizing to break and separate out any outer oxide skin that may have formed during water atomization. It is to be appreciated that while the outer surface of the particle may become oxidized even with the increased carbon content of the alloy, the alloy constituents within the particle are protected from oxidation during the melt and atomizing. In some cases, the O content may be low enough (such as below 0.03 wt %) where any oxide on the surface of the powder is minimal and may be tolerated without removal, thus making grinding optional in some cases for at least the purpose of breaking the outer oxide layer. The mechanical grinding can be advantageously used to both reduce the size of the particles and to reduce the effective oxygen content of the particles by breaking off the outer oxidized layer of material, if desired, that may have formed during water atomization.

[0014] According to a further aspect of the invention, additions of sulfur, manganese, and other elements, including incidental and/or unavoidable impurities, which do not

impair the desired properties of the alloy are also contemplated within the scope of the invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0015] These and other features and advantages of the invention will become more apparent to those skilled in the art from the detailed description and accompanying drawing which schematically illustrates the process used to produce the powder.

DETAILED DESCRIPTION OF A PREFERRED EMBODIMENT

[0016] A process for producing high carbon, high alloy steel powder is schematically illustrated in the sole drawing FIG. 1.

[0017] A molten batch **10** of the fully alloyed steel is prepared and fed to a water atomizer **12**, where a stream of the molten metal **10** is impacted by a flow of high-pressure water which disperses and rapidly solidifies the molten metal stream into fully alloyed metal droplets or particles of irregular shape. The outer surface of the particles may become oxidized due to exposure to the water and unprotected atmosphere. The atomized powder is passed through a dryer **14** and then onto a grinder **16** where the powder is mechanically ground or crushed. A ball mill or other mechanical reducing device may be employed. The mechanical grinding of the particles fractures and separates the outer oxide skin from the particles. The particles themselves may also fracture and thus be reduced in size. The ground particles are then separated from the oxide to yield water-atomized powder **18** and oxide particles **20**. The powder **18** may be further sorted for size, shape and other characteristics normally associated with powder metal.

[0018] The batch **10** of alloy steel is one that has a high alloy content and a high carbon content and a low oxygen content. The alloy content includes carbide-forming elements characteristic of those employed in tool steel grade of steels, namely at least one of chromium, molybdenum, vanadium or tungsten. The "high" content of carbon is defined as that in excess of the amount which is stoichiometrically needed to develop the desired type and volume % of carbides in the particles. The "low" oxygen content means oxygen levels below about 0.5 wt %.

[0019] One reason for adding the excess carbon in the melt is to protect the alloy from oxidizing during the melt and during atomization. The increased carbon content of the steel decreases the solubility of oxygen in the melt. Depleting the oxygen level in the melt has the benefit of shielding the carbide-forming alloy constituents from oxidizing during the melt or during water atomization, and thus being free to combine with the carbon to form the desired carbides during sintering. Another reason for the high level of carbon is to ensure that the matrix in which the carbides precipitate reside is one of essentially martensite and/or austenite, particularly when the levels of Cr and/or V are high.

[0020] For at least cost reasons, there is a desire to increase the amount of some of the carbide-forming alloy elements over others. Thus, while Mo is an excellent choice for forming very hard carbides with a high carbide density, it is presently very costly as compared, to say, Cr. So, to develop a low cost tool grade quality of steel that is at least comparable in performance to a more costly and conventional M2 grade of tool steel, it is proposed to replace more expensive forming ele-

US 2009/0252636 A1

Oct. 8, 2009

3

ments with less expensive elements while increasing the carbon content to achieve the desired end result by way of properties and cost structure. This is done by adding to the steel alloy Cr at an amount of at least 5 wt. %, reducing the Mo to less than 1.5 wt. % and increasing the amount of C to above 3 wt. %. Additions of V, W can vary depending upon the desired carbides to be formed. Table 1 below shows an example of a specific alloy composition LA prepared in connection with the present invention, along with the composition of commercial grade of M2 tool steel for comparison.

TABLE 1

Powder	Alloy compositions (in wt. %)					
	Cr	V	Mo	W	C	Fe
LA	13	4	1.5	2.5	3.8	bal.
M2	4	2	5	6	0.85	bal.

[0021] Inventive powder LA was prepared according to the process described above and schematically illustrated in the drawing figure. It was shown to have a very high volume % of chromium-rich carbides, on the order of about 40-45 vol. %, and vanadium-rich carbides on the order of about 7 vol. %. The chromium-rich carbides have a size of about 1-2 μm and the V-rich carbides have a size of about 1 μm . The surrounding matrix of the particles in which the carbides were precipitated was essentially martensitic with essentially no ferrite. Austenite may be permissible. The microhardness of the LA particles was measured to be in the range of about 1000-1200 HV_{50} in the sintered condition. The hardness was maintained above a 1000 HV_{50} after compacting, sintering and tempering when the LA particles were admixed as hard particles at 15 and 30 vol. % with a primary low carbon, low alloy powder composition. Some of the carbon from the hard particles was shown to have diffused into the neighboring lower carbon content primary powder matrix material of the admix. Controlling the sintering and tempering cycles allows one to control the properties of the primary matrix, including varying amounts of ferrite, perlite, bainite and/or martensite. Additions, such as MnS and/or other compounds may be added to the admix to alter the properties of the admix, for example to improve machinability. The LA hard particles remain essentially stable and their properties essentially uninhibited by subsequent heat treatments employed to develop the properties of the primary matrix material.

[0022] The invention has been described in connection with presently preferred embodiments, and thus the description is exemplary rather than limiting in nature. Variations and modifications to the disclosed embodiment may become apparent to those skilled in the art and do come within the scope of the invention. Accordingly, the scope of invention is not to be limited to these specific embodiments, but is defined by any ultimately allowed patent claims.

What is claimed is:

1. A pre-sintered powder metal composition, comprising: at least a fraction of prealloyed water-atomized steel powder containing C in an amount of at least 3.0 wt. %; at least one carbide-forming alloy element selected from the group consisting of: Cr, V, Mo or W; an O content of less than about 0.5 wt. %, and the balance comprising essentially Fe apart from incidental impurities.

2. The composition of claim 1, wherein said at least one carbide-forming alloy element is present in a supersaturated state.

3. The composition of claim 1, wherein the prealloyed powder contains Cr in an amount above 10 wt. % and Mo in an amount below 5 wt. %.

4. The composition of claim 3, wherein Cr is at about 13 wt. %, Mo is at about 1.5 wt. % and further including V at about 4 wt. % and W at about 2.5 wt. %.

5. The composition of claim 3, wherein the Mo content is about 1.5 wt. %.

6. The composition of claim 1, wherein the fraction of prealloyed steel powder is admixed with another powder.

7. The composition of claim 6, wherein carbon from said prealloyed powder is diffusible into said admixed powder during sintering.

8. The composition of claim 1, wherein said powder is either annealed or unannealed and in either case at least some of said at least one carbide-forming alloy element is present in a supersaturated state.

9. The composition of claim 1, wherein the powder is mechanically ground.

10. The composition of claim 1, wherein the powder is unground.

11. A method of making powdered metal, comprising: preparing a molten steel alloy composition containing C, at least one carbide-forming alloy element selected from the group consisting of Cr, V, Mo or W, and the balance comprising essentially Fe apart from incidental impurities;

water atomizing the molten alloy to yield prealloyed powder metal particles; and

during the preparation of the molten steel alloy, controlling the amount of carbon added so that the carbon content exceeds that required to combine with the at least one carbide forming alloy element to produce carbides during a subsequent sintering stage, and thereby defining an excess carbon constituent which has the effect of decreasing the solubility of oxygen in the molten steel alloy and protecting the at least one carbide-forming alloy element from substantially oxidizing during the water atomization.

12. The method of claim 11, wherein the carbon content is at least 3.0 wt. % and having an content less than about 0.5 wt. %.

13. The method of claim 11 including selecting at least Cr as the carbide-forming alloy element in an amount greater than 10 wt. %.

14. The method of claim 13, including selecting the Cr content to be about 13 wt. %.

15. The method of claim 11 including selecting at least Mo as the carbide-forming alloy element in an amount below 5 wt. %.

16. The method of claim 11 wherein the at least one carbide-forming alloy element is supersaturated in the water-atomized powder.

17. The method of claim 11, including compacting and sintering the powder metal and causing the carbon to combine with the at least one carbide-forming alloy element to form carbides.

18. The method of claim 17, including admixing the prealloyed powder with another powder and causing at least some of the carbon in the prealloyed powder to diffuse into the admixed powder during sintering.

US 2009/0252636 A1

Oct. 8, 2009

4

19. The method of claim 11, including mechanically grinding the prealloyed powder prior to sintering.

20. The method of claim 11, including annealing the prealloyed powder prior to sintering, wherein at least a fraction of the at least one carbide-forming alloy element is present in a supersaturated state.

21. The method of claim 11, wherein the prealloyed powder is unannealed and unground before sintering.

22. The method of claim 11, wherein Cr is at about 13 wt %, Mo is at about 1.5 wt % and further including V at about 4 wt % and W at about 2.5 wt %.

23. A method for making a sintered article, comprising:
preparing a molten steel alloy composition containing C in an amount of at least 3.0 wt %; at least one carbide-forming alloy element selected from the group consisting of: Cr, V, Mo or W; an O content less than about 0.5 wt %, and the balance comprising essentially Fe apart from incidental impurities;
water atomizing the molten steel alloy to produce prealloyed powder;
compacting and sintering the prealloyed powder either alone or admixed with another powder to cause the carbon to combine with the at least one carbide-forming alloy element to produce carbides.

24. The method of claim 23, wherein following water atomization, the at least one carbide-forming alloy element is supersaturated.

23. The method of claim 23, wherein the prealloyed powder is admixed with another powder and during sintering, some of the carbon diffuses from the prealloyed powder into the admixed powder.

24. The method of claim 23, wherein during sintering, the carbon in the prealloyed powder combines with the at least one carbide-forming alloy element to form carbides.

25. The method of claim 24, wherein the sintered prealloyed particles have a volume fraction of chromium-rich carbides of at least 40 vol %.

26. The method of claim 25, wherein the sintered prealloyed particles have a volume fraction of chromium-rich carbides of about 45 vol %.

27. The method of claim 25, wherein the sintered prealloyed particles have a volume fraction of vanadium-rich carbides of about 7 vol %.

28. The method of claim 26, wherein the sintered prealloyed particles have a volume fraction of vanadium-rich carbides of about 7 vol %.

29. The method of claim 24, wherein the sintered prealloyed particles have a volume fraction of carbides of at least 47 vol %.

30. The method of claim 29, wherein the carbides have a size of about 1-2 μm .

31. The method of claim 23, wherein Cr is present at about 13 wt %, Mo is present at about 1.5 wt %, V is present at about 4 wt % and W is present at about 2.5 wt %.

32. The method of claim 23, wherein Cr is present above 10 wt % and Mo is present below 5 wt %.

33. The method of claim 23, wherein the sintered prealloyed powder has a microhardness of 1000-1200 HV₅₀.

* * * * *