

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat
Département de Métallurgie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

*Elaboration des cermets par compression
réactive - optimisation des paramètres -
caractérisation*

Option : Métallurgie

Par

LEMBOUB Samia

DIRECTEUR DE THÈSE : BOUDEBANE Said Pr Univ. Badji Mokhtar - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT: LABAIZ Mohamed Pr Univ. Badji Mokhtar-Annaba

EXAMINATEURS :

OTMANI Amara Pr Univ. du 20 Août 55 Skikda

KHELFAOUI Youcef Pr Univ. Abderahmane Mira Béjaia

BRADAI Mohand Amokrane Pr Univ. Abderahmane Mira Béjaia

TOUHAMI Mohamed Zine Pr Univ. Badji Mokhtar-Annaba

CHADLI Hacène (Membre invité) Pr ENSMM Annaba

Année 2017- 2018

« Vague et nébuleux est le commencement de toute chose ; l'aboutissement ne l'est pas... »

Khalil Gibran

REMERCIEMENTS

Merci à DIEU Tout Puissant

*C'est à l'issue de ces plusieurs années de recherche passées au sein du laboratoire de métallurgie des poudres, appartenant au département de métallurgie et génie des matériaux, que s'achèvent mes travaux de thèse de Doctorat. Ils sont l'aboutissement d'un travail de laboratoire de longue haleine, mené sous la direction du Professeur **Boudebane Said** de l'université d'Annaba.*

*Je remercie donc vivement mon directeur de thèse Pr **Boudebane Said** pour m'avoir accordé sa confiance, sa générosité et surtout ses précieux conseils. Je ne saurai trouver les mots qui témoignent de ses encouragements, ses compétences scientifiques dans la matière ainsi que son soutien moral et son intérêt pour le sujet tout au long de cette thèse. Soyez fier de vous Monsieur pour nous avoir appris à aimer la métallurgie et surtout transmis votre précieux savoir.*

*J'exprime également toute ma gratitude envers Pr **Labaiz Mohamed** de l'université d'Annaba, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'aimerai aussi remercier les examinateurs : Pr **Khelfaoui Youcef** et Pr **Mohand Amokrane Bradai** de l'université de Bejaïa, Pr **Othmani Amara** de l'université de Skikda et enfin Pr **Touhami Mohamed Zine** de l'université d'Annaba qui ont tous, sans aucune hésitation accepté de faire partie du jury de ma thèse.*

*Puisqu'une thèse ne s'accomplit pas seule, je voudrai remercier également Pr **Chadli Hacène** directeur de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie (ENSMM) d'Annaba qui m'a aidé dans les moments difficiles. Mes remerciements les plus sincères vont aussi à tous les enseignants du Département de Métallurgie, qui de près ou de loin ont contribué à ma formation.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs **Alain Iost** (Professeur Emérite) et Dr **Alex Montagne** de m'avoir accueillie à l'école nationale supérieure des arts et métiers de Lille-France et d'avoir mis à ma disposition les équipements du laboratoire LMSMP.*

*Un grand merci à Dr **Belahouel Mohamed** de l'université d'Oran, Dr **Chouchane Toufik**, Dr **Tlili Samira** du centre CRTI- Annaba, Pr **Benabdeslem Mohamed** et Pr **Alleg Safia** du département de physique, les ingénieurs de l'université de Biskra, du centre CRTI-URMA de l'université d'Annaba et l'ENSMM d'Annaba pour les analyses de DRX, DSC et MEB.*

*Des remerciements tout aussi chaleureux vont à Mme **Menceur Chahrazed** directrice de la bibliothèque de l'ENSMM d'Annaba pour avoir mis à ma disposition les ouvrages et la documentation spécifique. Je n'oublierai pas aussi tout le personnel de laboratoire de l'ENSMM et du département de métallurgie de l'université d'Annaba.*

Merci à ma famille, qui a suivi toutes mes péripéties de près, sans trop savoir ce que je faisais, mais qui était constamment à mes côtés. Un grand merci à mes sœurs qui malgré l'éloignement étaient toujours là pour me soutenir.

Que mes ami(e)s et collègues de travail ainsi que toutes les personnes qui m'ont tendu la main trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mes défunts parents, en leur disant que je suis tout de même arrivée !

A mon cher époux

A mes deux petites roses Narimene et Sirine

A mes très chères sœurs et petits neveux et nièces

A toute ma famille sans oublier ma belle famille

A mes ami(e)s et tous mes proches

Samia

Résumé

Les cermets TiC-Ni ont été développés par explosion thermique à partir de différents mélanges de poudres (Ti, C, Ni et X, où X = Cr, Mo ou W), densifiés par pressage à chaud sous charge cyclique (compression réactive). Le procédé étudié a été réalisé en une seule étape et dans le même dispositif expérimental. En effet, la procédure consiste en une étape de chauffage jusqu'à 1300°C, suivie d'un maintien isotherme sous une charge de compression cyclique de 32 MPa. La combustion par explosion thermique de l'échantillon précompacté à froid est ensuite initiée pendant le chauffage à une température d'environ 1000°C. Cette température est indépendante de la composition du mélange de départ. L'ajout d'éléments réfractaires tels que le Cr, Mo ou W influence sensiblement la température de combustion maximale (T_{\max}), la composition chimique, la microstructure et par conséquent les propriétés des cermets étudiés. Outre cela, T_{\max} diminue en présence de ces éléments réfractaires. L'application de la technologie proposée a assuré une densité élevée de cermet TiC-Ni, bien que ces ajouts aient ralenti le processus de densification. La caractérisation par MEB a montré que seul le Mo ou le W favoriserait la formation d'une structure caractéristique à morphologie "core-rim", constituée principalement de carbures mixtes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C, issus d'un mécanisme de dissolution re-précipitation. Néanmoins, des valeurs de dureté relativement plus élevées ont été obtenues assurant un bon comportement à l'usure. Grâce à l'addition de Mo, W ou Cr, la formation de couches d'oxyde complexes stables améliore la résistance à l'oxydation des cermets à base de TiC-Ni. D'autre part, le comportement à la fatigue thermique - fluage n'a pas été sensible à l'ajout d'éléments réfractaires.

Mots clés:

Cermet - Explosion thermique - Microstructure core-rim - Diffraction des rayons X - Microscopie électronique à balayage – Frottement et usure - Fatigue thermique-fluage.

Abstract

TiC-Ni cermets were developed by thermal explosion using different powder mixtures (Ti, C, Ni and X, where X = Cr, Mo or W) and subsequently densified by hot pressing under cyclic load (reactive compression). The studied process was carried out in a single step and in the same experimental device. Indeed, the procedure consists of a heating step up to 1300°C, followed by an isothermal dwelling under a cyclic compressive load of 32 MPa. Thermal explosion combustion of the cold precompacted sample is then initiated during heating at a temperature of about 1000°C. This temperature is independent of the starting mixture composition. The addition of refractory elements such as Cr, Mo or W substantially influences the maximum combustion temperature (T_{\max}), the chemical composition, the microstructure and consequently the properties of the studied cermets.

Beside this, T_{\max} decreases in presence of these refractory elements. The application of the proposed technology ensured a high density of TiC-Ni cermet, although these additions slowed down the densification process. Characterization by SEM showed that only Mo or W favored the formation of a characteristic structure with a "core-rim" morphology, mainly consisted of mixed carbides (Ti, Mo)C or (Ti, W)C, from of a dissolution-precipitation mechanism. Nevertheless, relatively higher hardness values were obtained ensuring good wear behavior. Thanks to the addition of Mo, W or Cr, the formation of stable complex oxide layers improves the TiC-Ni-based cermets oxidation resistance. On the other hand, the thermal fatigue-creep behavior has not been sensitive to the addition of refractory elements.

Keywords:

Cermet – Thermal explosion - Core-rim microstructure - X-ray diffraction - Scanning electron microscopy – Friction and wear - Thermal fatigue - creep.

ملخص

تم تطوير السيرميت TiC Ni بواسطة انفجار حراري (explosion thermique) باستخدام خليط من المساحيق المختلفة (Ti, C, Ni و X ، حيث $Cr = X$ ، Mo أو W) ثم تم تكثيفها بالضغط الساخن (compression à chaud) تحت ضغط دوري (charge cyclique) مسببا عملية التليد التفاعلي. علما ان العملية أجريت في مرحلة واحدة و في نفس الجهاز التجريبي. في الواقع، فإن الإجراء يتكون من خطوة التدفئة التي تصل إلى 1300 درجة مئوية، تليها استراحة لمدة 60 دقيقة تحت ضغط دوري (charge cyclique) بقوة 32 MPa. يبدأ الاحتراق الحراري للعينة أثناء التسخين عندما تبلغ درجة الحرارة حوالي 1000 درجة مئوية. هذه الحرارة مستقلة عن تركيبة الخليط الاولي كما ان إضافة العناصر المقاومة للحرارة مثل Cr أو Mo أو W تؤثر إلى حد كبير على: -درجة حرارة الاحتراق القصوى (T_{max})، -التركيب الكيميائي،-البنية المجهرية، وفي النهاية على خصائص السيرميت الذي تمت دراسته. بالإضافة إلى ذلك هذه العناصر الحرارية تقلل T_{max} . كما ان تطبيق التكنولوجيا المقترحة تضمن كثافة عالية للسيرميت TiC Ni، على الرغم من أن هذه الإضافات أدت إلى إبطاء عملية التكتيف. أظهر التوصيف بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB) أن Mo أو W يكونان بنية مميزة بمورفولوجيا "core rim"، التي تتكون بشكل رئيسي من الكربيدات المختلطة (Ti, Mo)C أو (Ti, W)C الناتجة عن آلية إذابة و ترحيل (dissolution-reprécipitation). بفضل هذه البنية المجهرية تم الحصول على أعلى قيمة للصلابة نسبياً ضامنة لاحسن سلوك التآكل. علاوة على ذلك، إضافة Mo أو W أو Cr ، تؤدي الى تكوين أكسيد معقد و مستقر على شكل طبقات محسنا مقاومة الأكسدة للسيرميت TiC Ni. من ناحية أخرى، لم يكن سلوك الزحف والتعب الحراري (thermique fatigue fluage) حساساً تجاه إضافة العناصر المقاومة للحرارة.

/الكلمات المفتاحية :

سيرمت – الانفجار الحراري – البنية المجهرية – تقنيات انعراج الاشعة السينية – المجهر الالكتروني الماسح – الاحتكاك والتآكل – الزحف و التعب الحراري

SOMMAIRE

Chapitre I. Synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| I. 1 Matériaux durs..... | 4 |
| I. 2 Propriétés mécaniques et physiques des composants durs | 5 |
| I. 2. 1 Structure cristalline | 7 |
| I. 2. 2 Les composés TiC_x dans le diagramme de phases Ti-C..... | 7 |
| I. 3. 1 Caractéristiques et propriétés | 9 |
| I. 3. 1. 1 Quelques caractéristiques atomiques du carbone et du titane | 9 |
| I. 3. 1. 2 Propriétés et caractéristiques du carbure de titane | 10 |
| I. 4 Carbures présents dans les cermets..... | 11 |
| I. 4. 1 Les carbures de chrome | 11 |
| I. 4. 2 Les carbures de Molybdène..... | 12 |
| I. 4. 3 Les carbures de tungstène..... | 12 |
| I. 5 Dissolution des carbures dans le liant métallique..... | 13 |
| I. 6 Solubilité entre les carbures - Carbures mixtes..... | 14 |
| I. 7 Développement des carbures cémentés..... | 15 |
| I. 8 Le frittage | 18 |
| I. 8. 1 Frittage naturel..... | 18 |
| I. 8. 2 Frittage en phases solides à l'aide d'ajouts..... | 21 |
| I. 8. 3 Frittage avec phase liquide..... | 21 |
| I. 8. 4 Frittage sous charge | 24 |
| I. 8. 5 Frittage réaction | 26 |
| I. 9 Frittage des cermets..... | 28 |
| I. 9. 1 Temps de chauffage..... | 29 |
| I. 9. 1. 1 Frittage Isotherme | 29 |
| I. 9. 1. 2 Frittage à vitesse de chauffage constante..... | 30 |
| I. 9. 1. 3 Chauffage rapide | 30 |
| I. 9. 1. 3. 1 Frittage par micro-ondes..... | 30 |
| I. 9. 1. 3. 2 Frittage assisté par plasma..... | 31 |

| | |
|--|----|
| I. 9. 1. 3. 3 Frittage assisté par pression..... | 33 |
| I. 9. 1. 3. 3. 1 Pressage à chaud..... | 33 |
| I. 9. 1. 3. 3. 2 Frittage –forgeage..... | 35 |
| I. 9. 1. 3. 3. 3 Pressage isostatique à chaud (HIPing)..... | 35 |
| I. 10 Combustion autopropagée, nouvelle technique d’élaboration des cermets..... | 36 |
| I. 10. 1 Théorie de la combustion..... | 36 |
| I. 10. 2 Applications de la combustion..... | 39 |
| I. 11 Récents développements des cermets à base de TiC..... | 40 |
| I. 11. 1 Le liant métallique..... | 41 |
| I. 11. 1. 1 Le Ni comme liant métallique..... | 42 |
| I. 11. 1. 2 Le Mo comme liant..... | 43 |
| I. 11. 1. 3 L’alliage Ni-Mo comme liant..... | 43 |
| I. 12 Interdépendance Composition - technique d’élaboration - structure et propriétés des cermets à base de TiC ou de Ti(C, N)..... | 44 |
| I. 13 Synthèse de travaux récents sur les cermets à base de TiC..... | 47 |

Chapitre II Matériaux et techniques

| | |
|--|----|
| II. 1 Matériaux et procédure expérimentale..... | 62 |
| II. 1. 1 Matériaux..... | 62 |
| II. 1. 2 Elaboration des cermets..... | 63 |
| II. 2 Techniques d’investigations..... | 67 |
| II. 2. 1 Densité relative et porosité..... | 67 |
| II. 2. 2 Microdureté Vickers..... | 68 |
| II. 2. 2. 1 Principe..... | 68 |
| II. 2. 3 Nanoindentation..... | 69 |
| II. 2. 3. 1 Généralités..... | 69 |
| II. 2. 3. 2 Procédure d’essai..... | 70 |
| II. 2. 4 Diffraction des rayons X..... | 73 |
| II. 2. 4. 1 Principe..... | 73 |
| II. 2. 4. 2 Procédure expérimentale et de calcul..... | 74 |
| II. 2. 5 Microscopie électronique à balayage..... | 75 |
| II. 2. 5. 1 Description du microscope électronique à balayage..... | 75 |
| II. 2. 5. 2 Principe de la microscopie électronique à balayage | 76 |

| | |
|--|----|
| II. 2. 6 Calorimétrie différentielle à balayage..... | 77 |
| II. 2. 6. 1 Principe..... | 78 |
| II. 2. 6. 2 Appareillage..... | 78 |
| II. 2. 7 Etude du comportement tribologique..... | 79 |
| II. 2. 7. 1 Dispositif expérimental..... | 79 |
| II. 2. 7. 2 Méthode de calcul..... | 82 |
| II. 2. 8 Essai d'oxydation..... | 83 |
| II. 2. 9 Essai de fatigue thermique-fluage..... | 83 |
| II. 2. 9. 1 Conception du montage..... | 83 |
| II. 2. 9. 2 Exécution des tests..... | 84 |

CHAPITRE III. Etude de la microstructure des cermets à base de TiC-Ni élaborés par explosion thermique et maintien isotherme sous charge.

| | |
|---|----|
| III. 1 Déroulement de la combustion en mode explosion thermique..... | 86 |
| III. 1. 1 Influence de la composition de départ et du régime d'élaboration..... | 86 |
| III. 1. 2 Résultats des analyses par DRX..... | 90 |
| III.1. 3 Résultats des analyses par calorimétrie différentielle à balayage..... | 93 |
| III. 1. 4 Etat de contraintes du cermet..... | 96 |
| III. 2 Microstructure des cermets..... | 99 |

CHAPITRE IV Propriétés des cermets à base de TiC-Ni

| | |
|--|-----|
| IV. 1 Influence de la nature des additions sur la dureté des cermets à base de TiC-Ni... | 119 |
| IV. 1. 1 Dureté Vickers..... | 119 |
| VI. 1. 2 Nanoindentation..... | 121 |
| IV. 1. 3 Comportement tribologique..... | 125 |
| IV. 1. 3. 1 Influence du régime d'élaboration sur le coefficient de frottement..... | 125 |
| IV. 1. 3. 2 Résultats du test d'usure sur une longue distance..... | 131 |
| IV. 2 Comportement à chaud des cermets..... | 133 |
| IV. 2. 1 Comportement des cermets à l'oxydation..... | 133 |
| IV. 2. 2 Comportement à la fatigue thermique-fluage des cermets..... | 141 |

| | |
|----------------------------------|------------|
| Conclusion | 151 |
| Références bibliographiques..... | 154 |

Liste des Figures

| <i>Figure</i> | <i>Intitulé</i> | <i>Page</i> |
|---------------------|---|-------------|
| | Chapitre I | |
| Figure I. 1 | <i>Classification des matériaux durs selon la nature de leurs liaisons chimiques</i> | 4 |
| Figure I. 2 | <i>Diagramme de phases du système Ti-C</i> | 8 |
| Figure I. 3 | <i>Variation du paramètre de la maille de TiC en fonction de la composition</i> | 8 |
| Figure I. 4 | <i>Diagramme d'équilibre Cr-C</i> | 11 |
| Figure I. 5 | <i>Diagramme d'équilibre Mo-C</i> | 12 |
| Figure I. 6 | <i>Diagramme d'équilibre W-C</i> | 13 |
| Figure I. 7 | <i>Graphique illustrant les propriétés des cermets de coupe en fonction de la composition</i> | 16 |
| Figure I. 8 | <i>Résistance à haute température de différents carbures cémentés</i> | 17 |
| Figure I. 9 | <i>Evolution des matériaux de coupe et de la vitesse de coupe dans le temps</i> | 18 |
| Figure I. 10 | <i>Formation des ponts (ou cous) par frittage. Particules d'acier inoxydable observées par microscopie électronique à balayage après recuit de 16 heures à 1000°C</i> | 20 |
| Figure I. 11 | <i>Frittage de quatre particules de poudres, frittage sans densification et frittage Avec densification et retrait</i> | 20 |
| Figure I. 12 | <i>Goutte posée sur un liquide : la valeur de Θ caractérise la mouillabilité : Mouillage à gauche ; non-mouillage à droite</i> | 22 |
| Figure I. 13 | <i>Pénétration du liquide entre les grains selon la valeur de Θ</i> | 23 |
| Figure I. 14 | <i>Schéma représentant un régime de frittage</i> | 29 |
| Figure I. 15 | <i>Représentation schématique d'un four pour frittage par micro-ondes</i> | 31 |
| Figure I. 16 | <i>Représentation schématique d'un appareil pour frittage « flash »</i> | 32 |
| Figure I. 17 | <i>Représentation schématique du processus de compression à chaud</i> | 33 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| | | |
| Figure I. 18 | <i>Représentation schématique d'un régime lors d'une compression à chaud dans une matrice en graphite</i> | 34 |
| Figure I. 19 | <i>Représentation schématique de l'équipement pour le frittage – forgeage</i> | 35 |
| Figure I. 20 | <i>Représentation schématique d'un équipement pour compression isostatique à chaud</i> | 36 |
| Figure I. 21 | <i>Schéma illustrant les différences fondamentales entre la combustion simple (a) et la combustion en mode explosion thermique (b)</i> | 38 |
| Figure I. 22 | <i>Schémas comparatifs des thermogrammes de la combustion simple (c), et de la combustion en mode explosion thermique (d)</i> | 39 |
| Figure I. 23 | <i>Micrographies MEB des cermets avec différentes teneurs en molybdène (Pds.). (a) 0%Mo, (b) 5%Mo, (c) 10%Mo, (d) 15%Mo, (e) 20%Mo</i> | 45 |
| Figure I. 24 | <i>Influence de la teneur en Mo sur la résistance à la flexion et sur la ténacité des cermets à base de Ti(C, N) – C</i> | 45 |
| Figure I. 25 | <i>Micrographie MEB du cermet à base de Ti(C, N)-Ni avec 30%Pds.Cr</i> | 46 |
| Figure I. 26 | <i>Influence des ajouts de Cr sur la résistance à la flexion et sur la dureté du cermet à base de Ti(C, Ni)-Ni – XCr</i> | 47 |
| Figure I. 27 | <i>Micrographie MEB du cermet TiC-Ni élaboré par « infiltration réactive in situ »</i> | 48 |
| Figure I. 28 | <i>Cermet TiC-40%vol. NiTi (a) après combustion, (b) après combustion et densification</i> | 49 |
| Figure I. 29 | <i>Micrographies MEB des cermets avec différentes teneurs en TiN (Pds.) : (a) 0 %, (b) 7.5%, (c) 22.5%, et (d) 37.5%</i> | 49 |
| Figure I. 30 | <i>Effet de la teneur en TiN nanométrique sur (a) la densité et (b) sur la ténacité (K_{IC})</i> | 50 |
| Figure I. 31 | <i>Micrographie MEB du cermet 4 : 10 %TiN + 15 %Ni</i> | 51 |
| Figure I. 32 | <i>Influence de la température du frittage « flash » sur la densité du cermet à base de TiC</i> | 52 |
| Figure I. 33 | <i>Micrographies MEB à différents grossissements de deux produits de frittage. Frittage à 1200°C (a et b) et 1300°C (c et d). Ni (zones claires) ; TiC (zones sombres)</i> | 52 |
| Figure I. 34 | <i>Effet du frittage sur les propriétés mécaniques du cermet à base de TiC</i> | 53 |

| | | |
|----------------------|--|-----------|
| Figure I. 35 | <i>Microstructures des cermets à base de TiC avec différentes teneurs en Mo₂C, (a)- 0% ; (b) – 15%</i> | 53 |
| Figure I. 36 | <i>Dimension du grain et propriétés mécaniques des cermets à base de TiC avec différentes teneurs en Mo₂C</i> | 54 |
| Figure I. 37 | <i>Micrographie MEB du cermet à base de Ti_xTa_{1-x}C_yN_{1-y} (a) structure core-rim issue d'un mécanisme de dissolution-reprécipitation au cours du frittage; (b) structure sans core-rim morphologie, caractérisée par une intense coalescence des grains Dimension du grain et propriétés mécaniques des cermets à base de TiC avec différentes teneurs en Mo₂C</i> | 55 |
| Figure I. 38 | <i>Micrographies MEB des cermets (a) Mo-12,5% TiC, (b) Mo-25% TiC, (c) Mo-37,5% TiC, (d) Mo-50% TiC, (e) Mo-75% TiC</i> | 56 |
| Figure I. 39 | <i>Microstructure MEB des cermets TiC-Ni₃Al avec différentes teneurs en Ni₃Al : (a)-20% vol. et (b) 40% vol.</i> | 57 |
| Figure I. 40 | <i>Influence de la charge et de la teneur en Ni₃Al sur les pertes volumiques lors de l'essai d'usure linéaire (durée - 2heures)</i> | 57 |
| Chapitre II | | |
| Figure II. 1 | <i>Vue générale de la presse de frittage sous charge</i> | 64 |
| Figure II. 2 | <i>Représentation schématique du régime d'élaboration des cermets</i> | 64 |
| Figure II. 3 | <i>Représentation schématique du réacteur pour l'élaboration des cermets</i> | 66 |
| Figure II. 4 | <i>Représentation schématique des régimes d'élaboration</i> | 67 |
| Figure II. 5 | <i>Courbe charge-décharge d'indentation instrumentée</i> | 70 |
| Figure II. 6 | <i>Schéma montrant la profondeur totale d'indentation h_{max} de la zone de contact A_c entre l'indenteur et le matériau</i> | 71 |
| Figure II. 7 | <i>Principe de la diffraction des rayons X basé sur la théorie de Bragg</i> | 74 |
| Figure II. 8 | <i>Photo de la coupe d'un MEB et son schéma de fonctionnement</i> | 76 |
| Figure II. 9 | <i>Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau</i> | 77 |
| Figure II. 10 | <i>Schéma du montage du test d'usure</i> | 79 |
| Figure II. 11 | <i>Vue d'ensemble du tribomètre pion-disque</i> | 80 |
| Figure II. 12 | <i>Schéma du principe du tribomètre «bille-disque»</i> | 81 |
| Figure II. 13 | <i>Représentation schématique du montage des tests de fatigue thermique – fluage</i> | 84 |

| | | |
|-----------------------|--|------------|
| | | |
| Figure II. 14 | <i>Illustration des sollicitations de l'éprouvette lors d'un cycle de l'essai de fatigue thermique – fluage</i> | 85 |
| Chapitre III | | |
| Figure III. 1 | <i>Spectres de diffraction des cermets obtenus par: Explosion thermique (S'_0, S'_1, S'_2 et S'_3) ou par explosion thermique et maintien isotherme (S_0, S_1, S_2 et S_3)</i> | 93 |
| Figure III. 2 | <i>Résultats des analyses par calorimétrie différentielle à balayage des échantillons S_0 (a, b) ; S_1 (c, d)</i> | 95 |
| Figure III. 3 | <i>Courbes de Williamson-Hall des échantillons S'_3 et S_3</i> | 98 |
| Figure III. 4 | <i>Micrographies MEB du cermet S_0 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c)</i> | 101 |
| Figure III. 5 | <i>Micrographies MEB du cermet S_1 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c)</i> | 102 |
| Figure III. 6 | <i>Micrographies MEB du cermet S_2 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c)</i> | 103 |
| Figure III. 7 | <i>Micrographies MEB du cermet S_3 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c)</i> | 104 |
| Figure III. 8 | <i>Influence du régime d'élaboration sur la morphologie de la particule de TiC du cermet de base: a-(ET + CC) ; b-(ET/CC)</i> | 105 |
| Figure III. 9 | <i>Cartographie X du carbone, titane et du nickel du cermet S_0 (70TiC + 30%Ni)</i> | 107 |
| Figure III. 10 | <i>Micrographie MEB (a) et profils de concentration (b) du cermet S_0</i> | 107 |
| Figure III. 11 | <i>Micrographie MEB et résultats de l'analyse quantitative ponctuelle (EDS) du cermet S_1</i> | 109 |
| Figure III. 12 | <i>Cartographie X du C, Ti, Ni et Cr obtenue sur le cermet S_1</i> | 110 |
| Figure III. 13 | <i>Micrographie MEB (a) et profils de concentration du Ti, Ni, Cr et C (b) du cermet S_1</i> | 111 |
| Figure III. 14 | <i>Micrographies MEB et analyse quantitative de la particule de TiC du cermet S_2 obtenu par ET + CC (a et b), et obtenu par CC (c)</i> | 112 |
| Figure III. 15 | <i>Cartographie X du Ti, C, Mo, et Ni entrant dans la composition du</i> | 114 |

| | | |
|-----------------------|---|------------|
| | <i>cermet S₂. Illustration de la structure core-rim.</i> | |
| Figure III. 16 | <i>Micrographie MEB (a) et profils de concentration des éléments (b) du cermet S₂</i> | 114 |
| Figure III. 17 | <i>Micrographie MEB (a), analyse quantitative d'une particule de TiC (b) du cermet S₃</i> | 115 |
| Figure III. 18 | <i>Cartographie X du C, Ni, Ti et W du cermet S₃</i> | 116 |
| Figure III. 19 | <i>Micrographie MEB (a) et profils de concentration (b) du cermet S₃</i> | 117 |
| Figure III. 20 | <i>Représentation schématique des étapes gouvernant la formation de la structure core-rim lors de l'élaboration des cermets à base de TiC-Ni par explosion thermique-maintien isotherme sous charge</i> | 118 |
| Chapitre IV | | |
| Figure IV. 1 | <i>Histogrammes comparatifs illustrant les variations de la microdureté en fonction de la composition des cermets</i> | 120 |
| Figure IV. 2 | <i>Effets des additions sur le module d'Young et la nanodureté des cermets à base de TiC-Ni</i> | 122 |
| Figure IV. 3 | <i>Courbes charge-décharge obtenues sur les cermets TiC-Ni, S₀ (sans addition), S₁ (TiC + Ni + Cr₃C₂), S₂ [TiC + Ni + (Ti, Mo)C] et S₃ [TiC + Ni Ti + (Ti, W)C]</i> | 125 |
| Figure IV. 4 | <i>Influence du régime d'élaboration sur le coefficient de frottement</i> | 127 |
| Figure IV. 5 | <i>Influence de la granulométrie du titane sur le coefficient de frottement</i> | 128 |
| Figure IV. 6 | <i>Micrographies MEB des cermets S₀ (a) et S₀₂ (b). S₀: fines particules de TiC de forme sphérique, isolées à l'intérieur du liant ; S₀₂: particules grossières en réseau</i> | 129 |
| Figure IV. 7 | <i>Influence des additions sur l'évolution du coefficient de frottement</i> | 130 |
| Figure IV. 8 | <i>Micrographies MEB des traces d'usure des cermets S₀, S₁, S₂ et S₃ après les tests tribologiques</i> | 131 |
| Figure IV. 9 | <i>Courbes illustrant les pertes de masse des cermets S₀, S₁, S₂ et S₃ après des tests d'usure sur une longue distance de glissement</i> | 133 |
| Figure IV. 10 | <i>Evolution du taux d'usure des cermets en fonction de la distance de glissement</i> | 134 |
| Figure IV. 11 | <i>Evolution des gains de masse des cermets en fonction de la température lors des tests d'oxydation</i> | 135 |
| Figure IV. 12 | <i>Gains de masse des cermets en fonction du temps d'oxydation lors du test de longue durée</i> | 137 |

| | | |
|----------------------|---|------------|
| | | |
| Figure IV. 13 | <i>Spectres de diffraction des rayons X des cermets S_0 (a), S_1 (b), S_2 (c) et S_3 (c) après une oxydation à l'air libre durant 108 h</i> | 139 |
| Figure IV. 14 | <i>Illustration des parcours de diffusion de l'oxygène dans un matériau poreux lors du test d'oxydation</i> | 140 |
| Figure IV. 15 | <i>Morphologies des couches d'oxydes formées à la surface des cermets S_0 et S_3 après un maintien de 108 h à 800°C</i> | 141 |
| Figure IV. 16 | <i>Résultats du test de fatigue thermique-fluage des cermets étudiés: a- variations de Δf en fonction du nombre de cycles et vue générale des échantillons testés, b- fissure de fatigue dans la couche d'oxydes de l'échantillon S_0 après 1650 cycles</i> | 142 |
| Figure IV. 17 | <i>Etat des échantillons de cermets après les tests de fatigue thermique-fluage</i> | 147 |
| Figure IV. 18 | <i>Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de la composition et de la structure des cermets sur la vitesse de fluage des cermets lors des tests de fatigue thermique –fluage</i> | 149 |

Liste des Tableaux

| Tableau | Intitulé | Page |
|-----------------------|---|-------------|
| | Chapitre I | |
| Tableau I. 1 | <i>Propriétés mécaniques et physiques des matériaux durs</i> | 6 |
| Tableau I. 2 | <i>Electronégativité et rayon atomique du carbone et du titane</i> | 9 |
| Tableau I. 3 | <i>Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane</i> | 10 |
| Tableau I. 4 | <i>Solubilités des carbures et des nitrures dans les liants métalliques à 1400°C</i> | 13 |
| Tableau I. 5 | <i>Différentes possibilités de réactions lors du frittage réactif</i> | 27 |
| Tableau I. 6 | <i>Compositions des cermets étudiés (%Pds.)</i> | 50 |
| Tableau I. 7 | <i>Propriétés mécaniques du mélange TiC + TiN comprimé à 1850°C - 1H</i> | 51 |
| | Chapitre II | |
| Tableau II. 1 | <i>Caractéristiques des poudres de départ</i> | 62 |
| Tableau II. 2 | <i>Compositions initiales des mélanges de poudres et les compositions finales des cermets étudiés</i> | 63 |
| Tableau II. 3 | <i>Conditions des essais d'usure</i> | 80 |
| Tableau II. 4 | <i>Propriétés de la bille en alumine</i> | 81 |
| Tableau II. 5 | <i>Conditions des essais de frottement</i> | 82 |
| | Chapitre III | |
| Tableau III. 1 | <i>Conditions expérimentales et résultats de l'explosion thermique</i> | 88 |
| Tableau III. 2 | <i>Evolution du diamètre moyen de la particule de TiC et de la densité relative du cermet en fonction de la composition et du régime appliqué</i> | 90 |
| Tableau III. 3 | <i>Influence de la composition des cermets et du régime appliqué sur le paramètre cristallographique de la maille de TiC et sur la valeur des microdéformations</i> | 98 |
| | Chapitre IV | |
| Tableau IV. 1 | <i>Densité relative, porosité résiduelle et dureté des cermets obtenus par différentes techniques</i> | 121 |
| Tableau IV. 2 | <i>Valeurs de la constante k et allure de la courbe d'oxydation des cermets</i> | 142 |
| Tableau IV. 3 | <i>Résultats des tests de fatigue thermique - fluage</i> | 143 |

INTRODUCTION

Les matériaux frittés ont connu, ces dernières années, un essor considérable. Ils concernent aussi bien les métaux et les alliages que les céramiques, les matériaux hautement réfractaires et les cermets, particulièrement ceux à base Ti-Ni. L'exploitation des propriétés de ces matériaux, n'a été possible que grâce au développement de nouvelles compositions et la prospection de nouvelles voies de densification et de frittage.

Des techniques non conventionnelles sont régulièrement mises en œuvre, toujours dans la perspective d'intensifier les mécanismes du frittage et d'éliminer la porosité résiduelle, souvent préjudiciable aux propriétés des matériaux frittés. Parmi les techniques prometteuses, l'association de la combustion autopropagée, basée sur le déroulement d'une ou de plusieurs réactions exothermiques et du frittage sous charge. Cette voie d'élaboration assure d'une part, la formation de la structure avec les constituants recherchés et d'autre part, la densification du matériau. Cette technique offre donc la possibilité d'écourter le cycle d'élaboration et, par conséquent de minimiser les effets néfastes causés par les longs maintiens du frittage conventionnel. Cette méthode est toute adaptée pour l'élaboration des cermets, parmi lesquels les cermets à base de carbure de titane-nickel.

C'est sur cette base qu'a été formulé le sujet de cette thèse de Doctorat. La concrétisation de cette idée a été donc le principal objectif de ce travail, et les résultats expérimentaux obtenus ont permis de tirer de riches enseignements, susceptibles de trouver des applications dans le domaine de l'élaboration des cermets.

Ces résultats ont été largement élucidés sur la base des données théoriques et bibliographiques, développées dans le premier chapitre de ce travail. L'étude de nombreux travaux est un résumé des techniques d'élaboration de différents cermets à base de TiC-Ni, Ti(C, N) et traite de l'influence des additions sur leur structure et leurs propriétés.

INTRODUCTION

La formation de carbures à morphologie spécifique ou structure « core-rim » a fait l'objet d'une attention particulière dans cette étude bibliographique. Il a été établi que cette structure, résultant d'ajouts d'éléments tels que le molybdène ou le tungstène, est à l'origine d'un changement notable des propriétés de ce type de matériaux.

De nombreuses techniques d'élaboration et de caractérisation ont été largement abordées dans le chapitre deux de cette thèse. Parmi ces méthodes, on peut citer la microscopie à balayage (MEB) avec appréciation quantitative (EDS), les mesures de dureté à l'échelle microscopique et nanométrique, la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Des tests tribologiques et de résistance à chaud ont été mis à profit pour mener à bien la caractérisation des cermets produits selon les différentes variantes de fabrication. Les investigations des propriétés spécifiques de ces matériaux, en particulier la résistance à la fatigue thermique-fluage, ont nécessité la conception d'un montage spécial.

Les résultats des investigations structurales sont exposés dans le chapitre III. Un intérêt particulier a été accordé aux conditions de formation de la structure « core-rim » tant d'un point de vue de la composition des mélanges de poudres de départ; que de celui de la variante d'élaboration mise en œuvre. Les ajouts de Mo ou de W, contrairement au Cr, conduisent à la formation d'une structure « core-rim » constituée des carbures mixtes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C, lorsque la combustion en mode explosion thermique suivie d'un maintien sous charge, est appliquée.

Les résultats des autres investigations sont développés dans chapitre IV. On retient que l'apparition de la structure « core-rim » est à l'origine de changements appréciables des propriétés des cermets à base de TiC-Ni. La tenue à l'usure a été sensiblement améliorée, particulièrement en présence du Mo. La résistance à la fatigue thermique-fluage, par contre

INTRODUCTION

n'a pas été sensible aux additions des éléments réfractaires. L'effet maximal des additions a été observé lors des tests d'oxydation à chaud, spécialement pour les cermets contenant le Mo ou le W.

L'essentiel des résultats expérimentaux est regroupé dans la conclusion finale. Enfin, des perspectives seront formulées à la fin de cette étude.

I. Synthèse bibliographique

I. 1 Matériaux durs

Les matériaux possédant une dureté élevée et susceptibles d'être utilisés pour la confection des différents outils de travail sont souvent classés en fonction de la nature de leur liaison chimique (**fig. I. 1**).

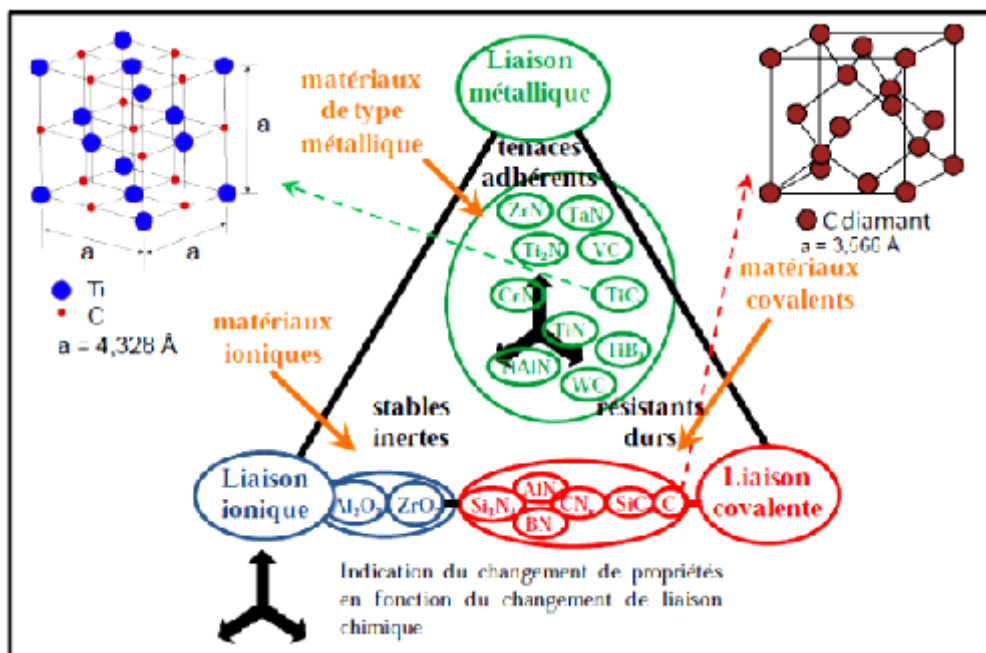


Figure I. 1 Classification des matériaux durs selon la nature de leurs liaisons chimiques [1, 2].

On retrouve les matériaux à :

- Caractère métallique : (borures, carbures et nitrures de métaux de transition).
- Caractère covalent : (borures, carbures et nitrures de silicium, d'aluminium, de bore, ainsi que le diamant).
- Caractère ionique : (oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane et de béryllium...).

Il existe une relation directe entre la distance atomique et la dureté : plus faible est la distance plus grandes seront l'énergie de liaison et la dureté [1].

Les rayons ioniques du bore (0,23Å), de l'azote (0,10 à 0,20 Å) et du carbone (0,16Å) étant plus petits que ceux de l'oxygène (1,32Å), les mailles cristallines des borures, nitrures et carbures sont plus petites que celles des oxydes correspondants. Leur énergie de liaison est plus forte, il en résulte alors une plus grande résistance.

Les propriétés d'un matériau varieront en fonction de la position de celui-ci dans la **figure I. 1**. Ainsi, les matériaux à caractère métallique présentent en général une bonne ténacité et une bonne adhérence, par contre les matériaux à caractère covalent montrent une dureté très élevée et enfin, les matériaux à caractère ionique se distinguent par une bonne stabilité chimique.

Cette classification sert à comprendre le comportement de ces matériaux durs pour la fabrication des outils et particulièrement ceux destinés au travail des aciers et alliages [2].

I. 2 Propriétés mécaniques et physiques des composants durs

Les propriétés de divers matériaux durs données dans le **tableau I. 1**, parmi lesquels ceux destinés à la fabrication des cermets, demeurent très tributaires de la technique d'élaboration. Il existe ainsi, un grand nombre de composés possédant une dureté élevée. Cependant, pour réussir la conception d'un matériau tel qu'un cermet par exemple, il est nécessaire de faire un bon choix des composants de départ ainsi qu'une bonne sélection de la technique d'élaboration, en tenant compte des critères thermodynamiques, mécaniques et physiques, qui conditionnent sensiblement le résultat de cette technique.

Les caractéristiques qu'on peut tirer de ce tableau sont les suivantes :

- Tous ces matériaux possèdent une dureté et un point de fusion élevés.
- Comme la fragilité est liée à la dureté, les matériaux à liaison ionique exhibent une faible résistance à la fissuration.

Synthèse bibliographique

- Le module d'Young des matériaux à liaison ionique est le plus faible.
- Le coefficient de dilatation thermique (CDT) augmente, en allant des matériaux à liaison covalente vers les matériaux à liaison métallique, en passant par les matériaux à liaison ionique.

Tableau I. 1 Propriétés mécaniques et physiques des matériaux durs [3].

| Type de carbure, nitrure ou borure | Matériaux | Densité | Température de fusion (°C) | Conductivité thermique (W/(m.K)) | Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6}/K$) | Module d'Young (GPa) | Dureté Vickers (HV _{0,1}) | Coefficient de Poisson |
|------------------------------------|--------------------------------|---------|------------------------------------|----------------------------------|---|----------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Interstitial | CrB ₂ | 5,22 | 2170 | 20,5 | 10,5 | 400 | 2050 | |
| | Cr ₃ C ₂ | 6,68 | 1810 | 21,5 | 7,9 | 344-400 | 1000-1800 | |
| | HfB ₂ | 11,20 | 3250 | 126 | 5,3 | 559 | 2900 | 0,15 |
| | HfC | 12,67 | 3928 | 20,0 | 6,6 | 350-510 | 2610 | 0,18-0,2 |
| | HfN | 13,80 | 3387 | 21,7 | 6,9 | xxx | 1630 | |
| | Mo ₂ C | 8,06 | 2520 | 21,5 | 5,1 | 535 | 1550-2450 | 0,24 |
| | NbU ₂ | 7,21 | 3050 | 16,7 | 8,0 | 630 | 2320 | |
| | NbC | 7,79 | 3600 | 14,2 | 6,6 | 338-580 | 1960 | 0,21 |
| | NbN | 7,30 | 2400 | 3,8 | 10,1 | 493 | 1330 | |
| | TaB ₂ | 12,60 | 3200 | 10,9 | 8,2 | 248 | 2260 | |
| | TaC | 14,50 | 3950 | 30,9 | 7,2 | 205-560 | 1670 | 0,24 |
| | TaN | 14,30 | 3093 | 8,78 | 3,2 | 650 | 1100 | 0,21 |
| | TiB ₂ | 4,52 | 3225 | 24,3 | 6,6 | 480-563 | 1500-4500 | |
| | TiC | 4,91 | 3067 | 21,0 | 7,4 | 410-510 | 2800-3500 | 0,191 |
| | TiN | 5,40 | 2950 | 19,2 | 9,3 | 251 | 1800-2100 | |
| | VB ₅ | 5,10 | 2450 | xxx | 7,6 | 261 | 2090 | |
| | VC | 5,65 | 2830 | 38,9 | 7,2 | 430 | 2720 | 0,22 |
| | VN | 6,00 | 2177 | 11,3 | 0,7 | 357 | 1420 | |
| | WC | 15,00 | 2705 | 63,0 | 5,2 à 7,3 | 620-720 | 2200 | 0,10 |
| | ZrB ₂ | 6,09 | 3245 | 24,3 | 6,6 | 540 | 2250 | |
| ZrC | 6,59 | 3420 | 21,0 | 7,1 | 350-440 | 2590 | 0,191 | |
| ZrN | 7,32 | 2900 | 20,5 | 7,2 | 510 | xxx | 0,19 | |
| Covalent | AlN | 3,16 | 2200 | 320 | 2,7 | 315 | 1200 | |
| | B ₄ C | 2,52 | 2450 | 20-35 | 4,3 | 290-450 | 4800 | |
| | BN | 3,40 | 3000 (sub) | 300-600 | 4,9 | 650 | 3000-4300 | |
| | Diamant | 3,51 | 3850 Graphitisation vers 1000°C | 600-2100 | 1 | 910-1250 | 10000 | 0,07-0,16 |
| | β SiC | 3,21 | 2545 (décomposition) | 43-145 | 3,8 | 430-475 | 2450-2820 | |
| Si ₃ N ₄ | 3,18 | 1900 | 25-30 | 2,8-3,2 | 260-330 | 1600-1800 | | |

I. 2 Propriétés mécaniques et physiques des composants durs

En regard de ces caractéristiques exceptionnelles de dureté et de stabilité, le carbure de titane est un des principaux constituants des cermets et autres outils de coupe. Un intérêt particulier a été donc accordé à ce carbure dans cette partie bibliographique.

I. 2. 1 Structure cristalline

Le carbure de titane, comme le nitrure de titane, cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c), de type NaCl. Les paramètres de leurs mailles respectives (a) sont très proches ($a_{\text{TiC}} = 0,4328\text{nm}$ et $a_{\text{TiN}} = 0,4241\text{nm}$). Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone ou d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques et parfois même tétraédriques (**fig. I. 1**).

Bien que le TiC soit classé comme matériau à liaison métallique, il a aussi un degré de liaison covalente. La nature covalente (entre les atomes métal – carbone et métal) résulte de l'interaction entre l'état 2p du carbone et l'état d du métal, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du métal vers le carbone. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent, par contre, les conductivités électrique et thermique sont liées au caractère métallique de la liaison. Le carbure de titane possède donc une liaison mixte, semi-métallique et semi-covalente, d'où ces propriétés spécifiques. Il faut noter qu'exceptionnellement, TiC peut comporter également une liaison ionique, lorsqu'une quantité d'oxygène est dissoute dans sa maille cubique, lors de l'élaboration ou des traitements [4].

I. 2. 2 Les composés TiC_x dans le diagramme de phases Ti-C

Le diagramme de phases du système Ti-C est montré dans la **figure I. 2**. La phase c.f.c du carbure de titane, (TiC_x) possède un large domaine d'existence ($0,5 < x < 0,98$), avec un paramètre de maille « a », qui varie en fonction de la composition, (**fig. I. 3**). Ce comportement est expliqué par la présence de lacunes de carbone dans le réseau. La valeur

maximale du paramètre « a » de TiC_x , est obtenue pour un rapport $C/Ti \approx 0,85$ et non pour TiC stœchiométrique. Le carbone est un élément stabilisant la phase α du titane. Sa solubilité maximale dans la phase hexagonale de titane est très faible (d'environ 1,6% at.) à une température inférieure à $920^\circ C$ et la solubilité dans la phase β de titane est inférieure à 0,7% at. à une température inférieure à $1670^\circ C$.

Les propriétés mécaniques et physiques des matériaux durs sont données dans le **tableau I. 1**

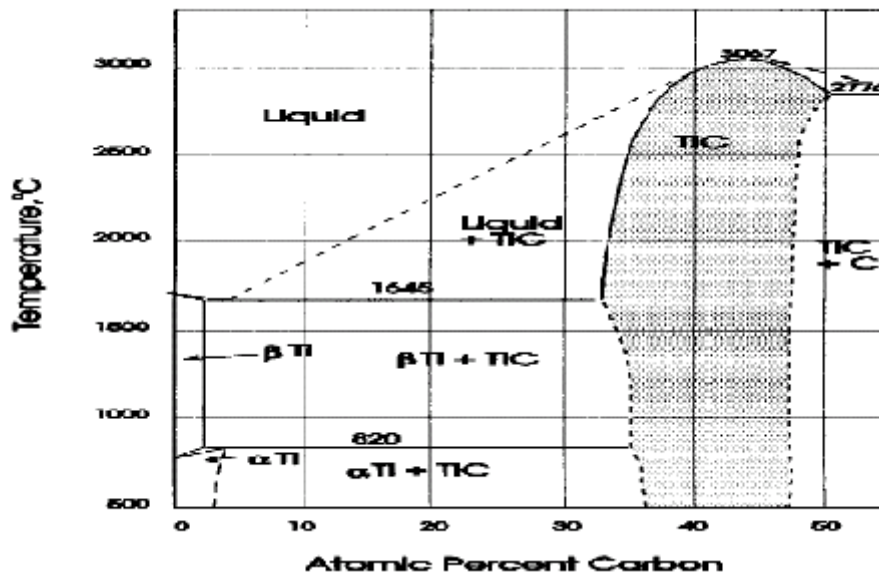


Figure I. 2 Diagramme de phases du système $Ti-C$ [4].

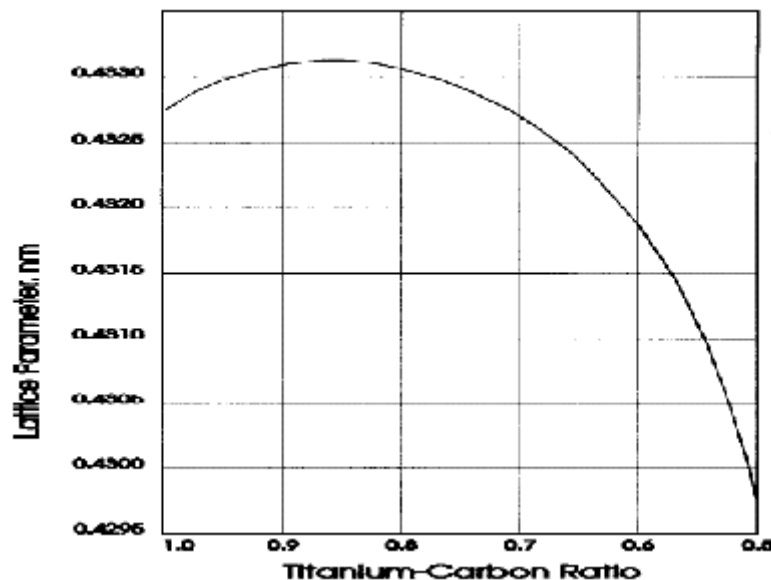


Figure I. 3 Variation du paramètre de la maille de TiC en fonction de la composition [4].

I. 3. 1 Caractéristiques et propriétés

I. 3. 1. 1 Quelques caractéristiques atomiques du carbone et du titane

Dans le **tableau I. 2** sont exposées les valeurs de l'électronégativité, le numéro et le rayon atomique de C, N et Ti. Il est à noter que l'électronégativité d'un élément n'est pas une valeur fixe, car elle dépend de l'état de valence et que le rayon atomique peut aussi varier, car la taille est associée à une fonction d'onde et à son état d'hybridation. Cependant, ces valeurs donnent une très bonne idée de comparaison.

Tableau I. 2 *Electronégativité et rayon atomique du carbone et du titane [4]*

| Elément | C | N | Ti |
|---------------------|-------|-------|--------|
| Electronégativité | 2,5 | 3,0 | 1,5 |
| Numéro atomique | 6 | 7 | 22 |
| Rayon atomique (nm) | 0,078 | 0,074 | 0,1467 |

Les facteurs qui déterminent la nature d'un composé sont les caractéristiques atomiques jouant un rôle important dans la formation d'un carbure [4].

- La différence d'électronégativité entre un élément et un autre. Il est à noter que pour la formation du carbure de titane, cette différence est importante.
- La taille respective des atomes. Le carbone possède un rayon atomique très petit. Lorsque la différence de taille est grande, la formation d'un composé interstitiel est favorisée (par exemple TiC, TiN) et lorsque cette différence est faible, la formation d'un composé covalent est présente (par exemple SiC).
- La nature de la liaison chimique de ces atomes. Une grande différence en électronégativité favorise une liaison ionique, alors qu'une faible différence favorise la liaison covalente.

I. 3. 1. 2 Propriétés et caractéristiques du carbure de titane

Le TiC possède une énergie de liaison et un caractère réfractaire plus élevés que le TiN, par exemple. Ces propriétés, telles que le point de fusion, la dureté, la résistivité électrique etc, sont fortement liées à cette énergie de liaison (**Tabl. I. 3**).

Etant donné le large domaine de composition et la présence de défauts cristallins dans les réseaux, il existe une grande diversité des valeurs trouvées dans la littérature en ce qui concerne les propriétés du carbure de titane.

Une autre raison de cette diversité provient de l'effet des impuretés, comme par exemple la présence d'oxygène, qui a tendance à noircir le matériau selon la proportion présente. Dans le **tableau I. 3** est exposé un résumé des propriétés de TiC comparées à celles de TiN.

Tableau I. 3 Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane [4].

| Caractéristiques et propriétés | TiC | TiN |
|---|--|---|
| Composition | TiC _{0,47} à TiC _{0,99} | TiN _{0,6} à TiN _{1,1} |
| Masse moléculaire (g/mol) | 59,91 | 64,95 |
| Densité (g/cm ³) | 4,91 | 5,40 |
| Point de fusion (°C) | 3067 | 2950 |
| Energie de liaison, E ₀ (eV) | 14,66 | 13,24 |
| Chaleur spécifique (C _p J/mol K) | 33,80 | 33,74 |
| Chaleur de formation (-ΔH _f) à 298K (kJ/g-atome). | 184,6 | 338 |
| Conductivité thermique K (W/m °C) | 21 | 19,2 |
| Coefficient de dilatation thermique, CDT *10 ⁻⁶ /°C. | 7,40 | 9,35 |
| Résistivité électrique (μΩ.cm) | 50±10 | 20±10 |
| Température de transition de supraconductivité (K). | 1,15 | 5,6 |
| Dureté Vickers (GPa) | 28-35 | 18-21 |
| Module d'élasticité (GPa) | 410-510 | 251 |
| Coefficient de Poisson | 0,30 | 0,191 |
| Résistance à l'oxydation | Légère oxydation à l'air à 800°C. | Elle commence à partir de 800°C à l'air. |
| Résistance chimique | Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO ₃ et HF. | Elle commence à partir de 800°C à l'air. Stable à température ambiante et légère attaque avec solutions acides. |

I. 4 Carbures présents dans les cermets

Des carbures autres que le carbure de titane constituent les phases dures dans les aciers, les alliages et les cermets.

I. 4. 1 Les carbures de chrome

La **figure I. 4** présente le diagramme d'équilibre Cr-C [5]. Les principales phases apparaissant sur ce diagramme selon le rapport massique (ou atomique) C/Cr sont :

- Cr (avec une très faible quantité de C en solution solide),
- Les carbures de chrome susceptibles de se former sont : Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Cr_3C_2 .

Ces constituants peuvent apparaître dans la structure des aciers alliés riches en chrome, tels que les aciers inoxydables, les aciers réfractaires, les aciers rapides et autres. On les rencontre aussi dans les cermets complexes destinés à la confection des outils de coupe.

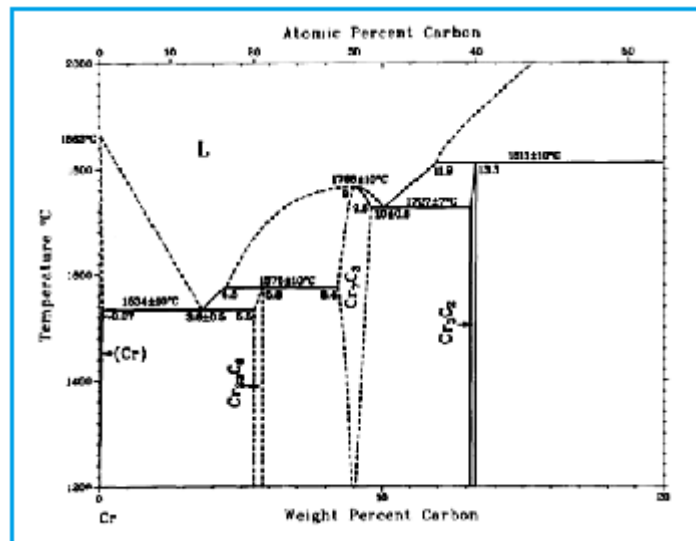


Figure I. 4 Diagramme d'équilibre Cr-C [5].

La présence de chrome dans le mélange de départ, lorsque les conditions de concentration et de température sont réunies, conduit à la formation des carbures de chrome dans la structure des cermets. Leur impact sur les propriétés du matériau dépendra de la teneur

en chrome, de la morphologie et de la dispersion de ces carbures, et surtout des possibilités d'interaction avec les autres constituants du cermet.

I. 4. 2 Les carbures de Molybdène

Les carbures de molybdène formés habituellement dans les aciers alliés et les cermets sont donnés par le digramme d'équilibre Mo-C (**fig. I. 5**) [5]. A température ambiante, on retrouve le monocarbure MoC, avec une composition équiatomique. Pour des teneurs plus élevées en Mo, il y a formation de Mo₂C, carbure plus riche en molybdène.

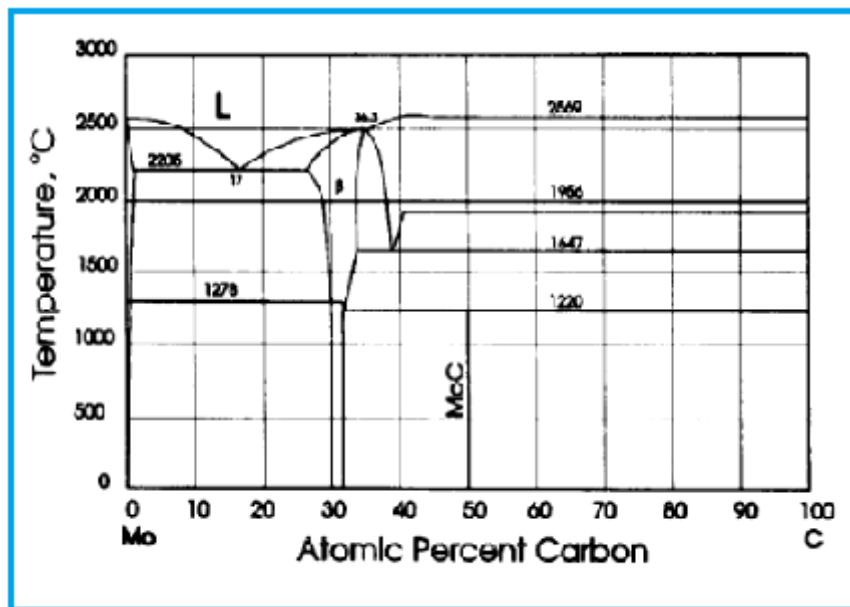


Figure I. 5 Diagramme d'équilibre Mo-C [5].

I. 4. 3 Les carbures de tungstène

Les carbures de tungstène rencontrés fréquemment dans les aciers rapides et particulièrement dans les carbures cémentés sont W₂C et WC. Selon le diagramme W-C [5], présenté par la **figure I. 6**, le carbure le plus stable à température ambiante est le monocarbure WC ayant une composition équiatomique. Le carbure W₂C est en réalité plus stable à haute température, sa présence à plus basse température signifie qu'il s'agit d'une phase hors d'équilibre.

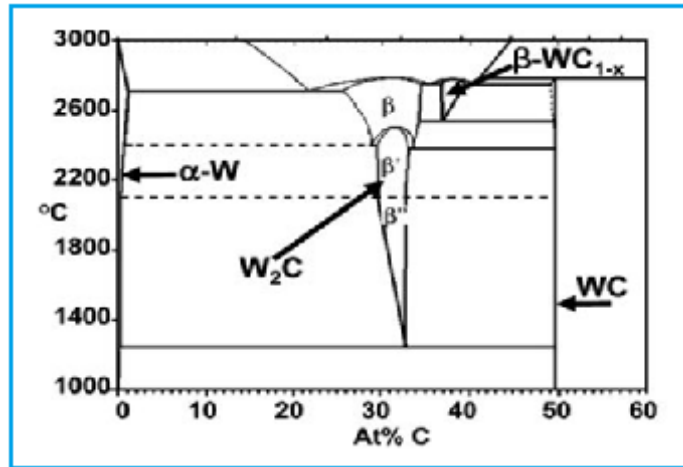


Figure I. 6 Diagramme d'équilibre W-C [5].

I. 5 Dissolution des carbures dans le liant métallique

L'élaboration des cermets met souvent en jeu un frittage en phase liquide. Lors du maintien isotherme, il y a apparition des interfaces solides (carbure) – liquide (liant métallique). Cet équilibre solide - liquide conduit à la dissolution des fines particules dans le liquide et à son enrichissement en atomes de carbone et en atomes de métal issus de la dissociation du carbure. Les taux de dissolution du carbure et de saturation de la phase liquide dépendront de la nature du carbure et du liant. Le **tableau I. 4** présente les limites de solubilités de différents carbures dans le nickel ou le cobalt à 1400°C [6].

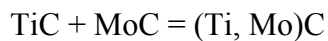
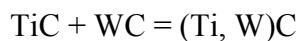
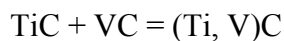
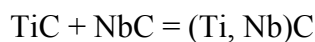
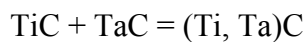
Tableau I. 4 Solubilités des carbures et des nitrures dans les liants métalliques à 1400°C [6].

| Système | Solubilité du carbure/nitrure |
|----------------------|-------------------------------|
| Co-TiC | 10 |
| Co-TiN | < 0,5 |
| Co-VC | 19 |
| Co-NbC | 8,5 |
| Co-TaC | 6,3 |
| Co-Mo ₂ C | 39 |
| Co-WC | 39 |
| Ni-TiC | 11 |
| Ni-TiN | < 0,5 |
| Ni-VC | 14 |
| Ni-NbC | 7,0 |
| Ni-TaC | 6,3 |
| Ni-Mo ₂ C | 36 |
| Ni-WC | 27 |

I. 6 Solubilité entre les carbures : Carbures mixtes

En présence d'autres carbures ou d'autres éléments, le carbure de titane peut former des carbures mixtes sur la base de la solubilité entre les composants entrant en jeu au cours du frittage. En présence de Mo_2C (ou de Mo), TiC forme le carbure mixte $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$. De même, la solubilité entre les monocarbures TiC et WC conduit à la formation du carbure complexe $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$. D'autres composés plus complexes résultant de l'interaction entre plusieurs carbures simples tels que TiC, TaC, NbC, VC, MoC, ou WC peuvent également apparaître.

Solubilité entre deux carbures :



Solubilité entre trois carbures :



Ces carbures se forment généralement par diffusion lors du frittage en phase solide, sur la base de la réduction des gradients de concentration. Cependant, dans la majorité des cas, les cermets constitués d'un ou de plusieurs carbures et d'un liant métallique, s'obtiennent par frittage en présence d'une phase liquide permanente ou transitoire. Le mécanisme de formation des carbures mixtes, sera alors basé sur la dissolution dans la phase et précipitation.

Le carbure cémenté est un matériau composite constitué de carbure de tungstène (WC) en tant que phase dure et de cobalt (Co) en tant que phase liante. Le carbure cémenté a été développé en Allemagne en 1927 comme outil de coupe. L'introduction de ce matériau a permis d'atteindre des vitesses de coupe de 100 à 150 m/min, approximativement quatre fois les vitesses de coupe de l'acier à grande vitesse (20 à 40 m/min) [6].

I. 7 Développement des carbures cémentés

Dans le but d'améliorer l'efficacité de coupe de l'acier, les recherches ont abouti en premier lieu au développement du carbure cémenté renforcé par le carbure de titane (TiC). L'ajout du carbure de titane a considérablement réduit l'usure par formation des cratères et augmenté sensiblement la durée de vie de l'outil.

Les recherches ont conduit, par la suite, à de nouvelles compositions telles que les carbures cémentés contenant le carbure de tantale (TaC), le carbure de molybdène (Mo_2C), de chrome (Cr_3C_2), ou le carbure de vanadium (VC), ainsi que d'autres composés. Les performances du carbure cémenté se trouveront alors sensiblement améliorées. Pour répondre aux besoins diversifiés des utilisateurs à cette époque, l'entreprise a continué de commercialiser une grande variété de matériaux d'outils de coupe. Les matériaux d'outil destinés à l'usinage de la fonte, par exemple étaient composés simplement de WC-Co. A ce titre, un des matériaux de coupe les plus répandus a été élaboré en ajoutant une petite quantité de TaC au carbure cémenté. Il s'est conformé à toutes les exigences des normes industrielles et, est toujours l'un des matériaux les plus utilisés comme les outils de coupe de la fonte.

Une structure en alliage spécial a été également développée afin de rendre compatibles les deux propriétés contradictoires à savoir, la résistance à l'usure et la résistance à l'écaillage. Il s'agit du carbure cémenté basé sur le carbure complexe (Ti, Ta, W)C ou le

carbonitride de (Ti, Ta, W) (C, N), qui se distingue par une nette diminution de la taille des particules de WC et une augmentation sensible de la dureté de la phase principale.

La **figure I. 7** trace un schéma global montrant les propriétés des différents composés susceptibles d'être introduits dans les cermets comme additions [6].

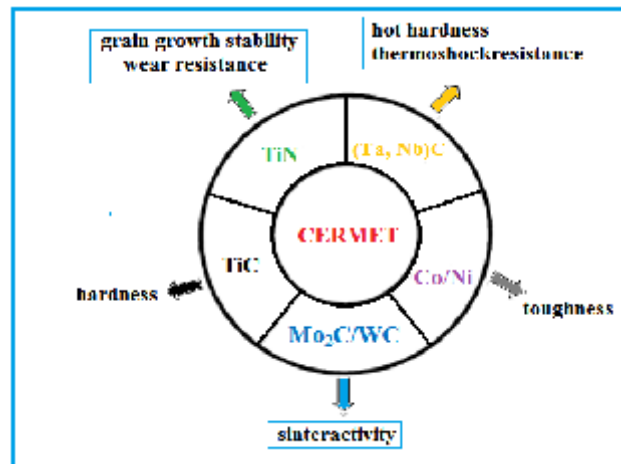


Figure I. 7 Graphique illustrant les propriétés des cermets de coupe en fonction de la composition [6].

L'évolution de la composition des carbures cémentés à base de WC-Co, a été à l'origine de l'apparition d'une nouvelle tendance de carbures cémentés où le WC et le Co sont en faibles proportions et souvent même inexistants. Ce sont les « cermets ».

Les cermets sont donc des matériaux structuraux dans lesquels des grains fins équiaxes de céramique ou phase dure sont noyés dans une matrice de liant métallique ou allié.

Ces inserts durs frittés sont fabriqués en combinant 'cer' de céramiques comme TiC, TiN ou Ti(C, N) et 'met' de métal (liant) comme Ni, Ni-Co, Fe, ... etc. Les cermets modernes à base de Ti(C, N) seront alors plus performants, car ils sont plus résistants à l'usure, moins poreux et plus faciles à fabriquer. Les cermets se distinguent des carbures traditionnels surtout par leur composition et la structure spéciale en grains formés par les composés durs [6].

Les particularités de ces cermets, contrairement aux carbures de tungstène frittés sont :

- Les grains sont en Ti(C, N) (à la place de WC) et en Ni ou Ni-Co et Fe en tant que liant (en remplacement du Co)
- Plus dur, plus stable chimiquement et donc plus résistants à l'usure
- % en poids de liant métallique variant de 10 à 20%.

En outre, il faut retenir que le liant métallique à base de nickel ou de nickel - cobalt assure le mouillage souhaité des carbures, favorise une liaison stable entre les grains et confère au matériau la ténacité nécessaire. De plus, le carbure de tungstène, le constituant le plus dure du cermet, n'est plus présent dans la structure sous forme de WC libre, mais participe à la formation d'une solution complexe avec d'autres carbures [(Ti, W, Mo)(C, N)].

Les carbonitrides de titane possèdent une grande stabilité thermodynamique et une faible tendance à former des composés avec des matériaux ferreux. Les principaux avantages des cermets sont liés à ce phénomène. Il faut citer avant tout une faible tendance à la diffusion et un bon comportement à la friction.

La **figure I. 8** présente le comportement à chaud de différents matériaux durs dans l'intervalle 100-350°C. L'ensemble des constituants entrant dans la composition de matériaux utilisés pour améliorer la tenue à chaud, présentent des comportements différents. On peut constater que la meilleure tenue est celle du cermet contenant le carbure de zirconium (ZrC).

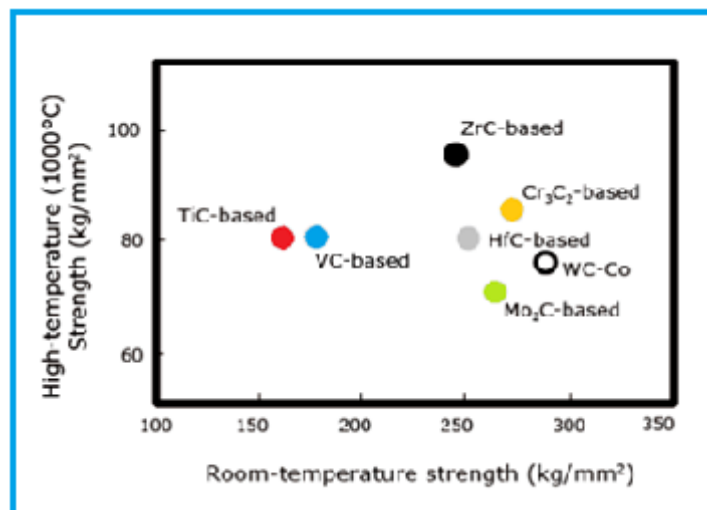


Figure I. 8 Résistance à haute température de différents carbures cémentés [6].

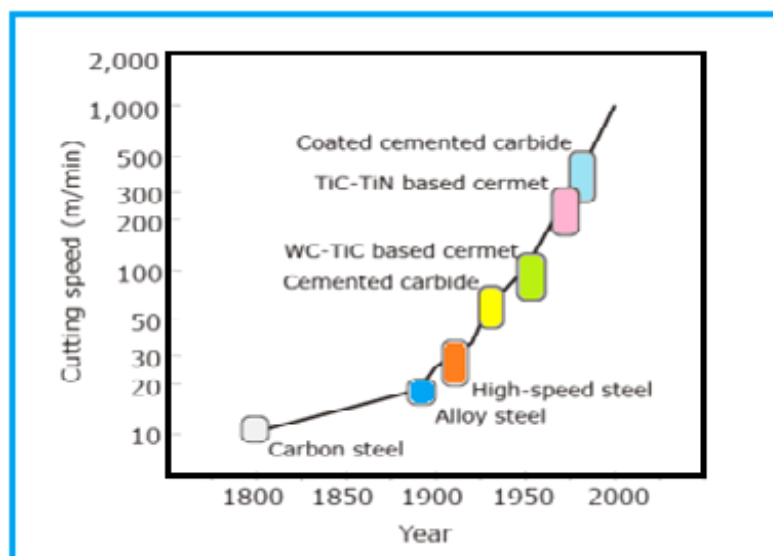


Figure I. 9 Evolution des matériaux de coupe et de la vitesse de coupe dans le temps [6].

La **figure I. 9** illustre l'évolution de la composition des matériaux de coupe et de la vitesse de coupe, depuis leur apparition jusqu'à nos jours. On peut constater que la vitesse de coupe a été nettement améliorée en passant des aciers rapides aux cermets à base de TiC-TiN, suite à l'apparition de structures spécifiques à grains relativement fins. L'amélioration des capacités de coupe a été attribuée à la formation de carbonitrides, regroupant sous la même formule plusieurs carbures en solution solide [6].

I. 8 Le frittage

I. 8 1 Frittage naturel

Le frittage est la consolidation, sous l'effet de la température, d'un agglomérat pulvérulent suite au soudage des particules de la poudre de départ les unes aux autres pour donner un solide mécaniquement cohésif, en général un polycristal.

La surface d'un solide possède un excédent d'énergie (énergie par unité de surface : γ_{SV} où S est pour le solide et V pour les vapeurs) dû au fait que les atomes n'ont pas l'environnement normal du solide qui minimiserait l'enthalpie libre [7-10]. Dans un polycristal, les grains sont séparés par des joints de grains dont l'excédent d'énergie (noté γ_{SS} ,

ou encore γ_{JG} , où SS est pour « solide - solide » et JG pour « joint de grains ») est dû au désordre structural du joint.

En général, $\gamma_{SS} < \gamma_{SV}$, donc une poudre abaisse son énergie quand elle se fritte pour donner un polycristal. On peut retenir donc que le moteur thermodynamique du frittage est la réduction des énergies interfaciales du système.

L'énergie motrice est la réduction d'enthalpie libre du système :

$$\Delta G_T = \Delta G_{VOL} + \Delta G_{JG} + \Delta G_S$$

Où ΔG_T est la variation totale de G et où VOL, JG, et S correspondent à la variation des termes associés respectivement au volume, aux joints de grains et à la surface.

L'énergie interfaciale est de la forme $G = \gamma A$, où γ est l'énergie spécifique de l'interface et A son aire. La réduction de l'énergie peut donc être obtenue de trois façons :

- par diminution de la valeur de γ ,
- par réduction de l'aire des interfaces A,
- par conjugaison de ces deux effets.

Le remplacement des surfaces solide – vapeur par des joints de grains décroît γ , dès lors que γ_{SS} est inférieure à γ_{SV} . La réduction de l'aire des interfaces A est obtenue par croissance granulaire : En fait, sous le terme de frittage on comprend quatre phénomènes, qui se développent parallèlement et entrent souvent en concurrence :

- consolidation : développement de ponts (ou cols, ou cous) qui « soudent » les particules entre elles (**fig. I. 10**);
- densification : réduction de la porosité avec retrait du matériau lors du frittage (**fig. I. 11**) ;
- grossissement des particules et des grains ;
- réactions physico-chimiques : au sein de la poudre, puis au sein du matériau en cours de la consolidation.

Le frittage peut s'expliquer par la diffusion des atomes et l'établissement des ponts qui soudent ainsi les particules entre elles. Le transport de matière peut se faire en phase vapeur, au sein d'un liquide, par diffusion dans un cristal, ou par écoulement visqueux. La plupart des mécanismes sont activés thermiquement, car l'action de la température est primordiale pour surmonter la barrière de potentiel entre l'état initial de plus haut énergie (la poudre comprimée) et l'état final de plus basse énergie (le matériau fritté).

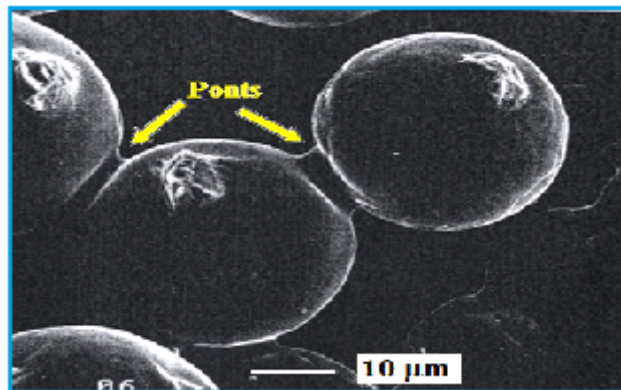


Figure I. 10 Formation des ponts (ou cous) par frittage. Particules d'acier inoxydable observées par microscopie électronique à balayage après un recuit de 16 heures à 1000°C [11].

Les matériaux obtenus par frittage (compactage de poudres) ne sont pratiquement jamais des matériaux en état d'équilibre thermodynamique.

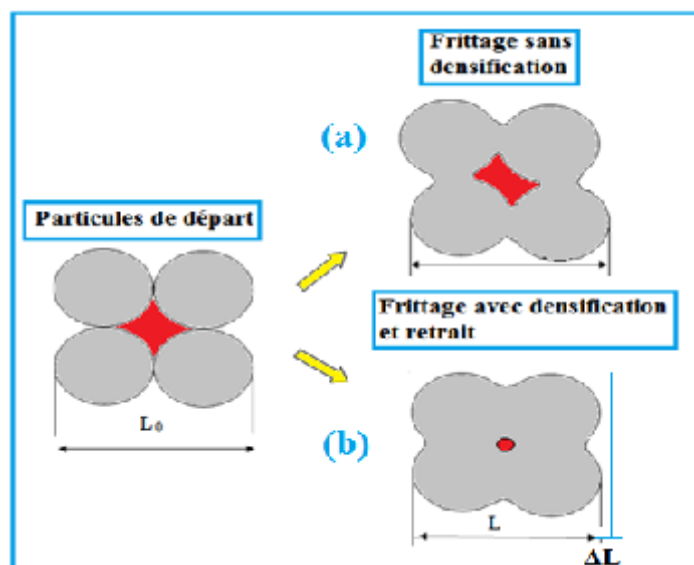


Figure I. 11 Frittage de quatre particules de poudres, frittage sans densification (a) et frittage avec densification et retrait (b) [9].

La structure finale du produit est en relation étroite avec la structure de la matière de départ, ainsi qu'avec l'histoire thermique du matériau durant sa transformation.

I. 8. 2 Frittage en phases solides à l'aide d'ajouts

Tout ce qui entraîne des défauts structuraux est donc favorable au frittage : broyage intensif de la matière qui augmente sa surface spécifique ; emploi de composés non stœchiométriques donnant une mobilité plus grande en volume et en surface par création d'un grand nombre de lacunes ; préparation spéciale de la poudre à basse température à partir d'un sel de structure différente du corps à fritter [8].

Le frittage sans phase liquide résulte de mécanismes d'évaporation - condensation et de diffusion. En phase solide, on distingue quatre sortes de diffusion :

- l'autodiffusion, caractérisée par le déplacement des atomes au sein d'un système monophasé qui est à la base du comportement des métaux à haute température,
- la diffusion superficielle qui intéresse les mouvements des lacunes et des particules à la surface des grains,
- la diffusion intergranulaire dans un mélange polycristallin où la diffusion des atomes et des lacunes est favorisée par les joints de grains, ce mécanisme est prédominant aux basses températures,
- la diffusion en volume, où les atomes ou les ions migrent par saut dans le réseau de la matrice d'un cristal dans l'autre [8].

I. 8. 3 Frittage avec phase liquide

En Général, la présence d'une phase liquide facilite le frittage, c'est pourquoi diverses céramiques techniques ainsi que la plupart des métaux et cermets sont également frittés en présence d'une phase liquide [9].

Il est rare que le frittage avec phase liquide n'implique pas de réactions chimiques, mais pour le cas simple où ces réactions n'ont pas une influence marquée, ce sont les effets de surface qui prédominent. Les principaux paramètres sont alors :

- sa mouillabilité vis à vis du solide,
- les solubilités respectives du solide dans le liquide et du liquide dans le solide.

La mouillabilité est quantifiable par l'expérience de la goutte liquide posée sur un solide (**fig. I. 12**), car la forme d'équilibre de la goutte minimise les énergies interfaciales. Si γ_{LV} est l'énergie liquide – vapeur, γ_{SV} l'énergie solide vapeur et γ_{SL} l'énergie solide – liquide, l'angle de contact θ est tel que :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{I. 1})$$

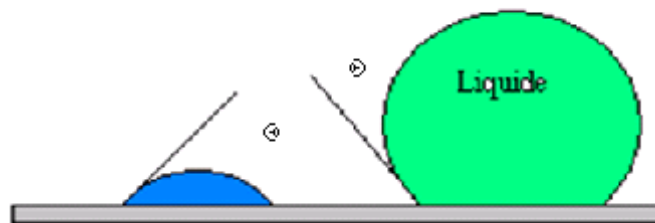


Figure I. 12 Goutte posée sur un liquide : la valeur de θ caractérise la mouillabilité : mouillage à gauche ; non-mouillage à droite.

Quand γ_{SL} est élevée, la goutte minimise son interface avec le solide, d'où une valeur élevée de θ : $\theta > 90^\circ$ correspond au non - mouillage (dépression du liquide dans un capillaire) ; quand, au contraire, $\gamma_{SL} \ll \gamma_{SV}$, le liquide s'étale sur la surface du solide : $\theta < 90^\circ$ correspond au mouillage (élévation du liquide dans un capillaire) ; pour $\theta = 0$, le mouillage est parfait [9, 10].

Au sein d'un solide granulaire qui contient un liquide, les valeurs respectives de γ_{SL} et γ_{JG} (énergie de joint de grains) conditionnent la valeur de l'angle θ .

$$\gamma_{SL} \cos \theta/2 = \gamma_{JG}$$

La **figure I. 13** montre la pénétration du liquide entre les particules d'un solide granulaire, selon la valeur de Θ . Pour Θ faible (0 à 30°), le liquide mouille les joints ; quand Θ continue de croître, l'intervention de la phase liquide devient moins marquée ; pour une valeur élevée de Θ ($\Theta > 120^\circ$), le liquide tend à former des poches localisées aux « points triples » sur une vue à deux dimensions, en fait aux « points quadruples » dans l'espace à trois dimensions.

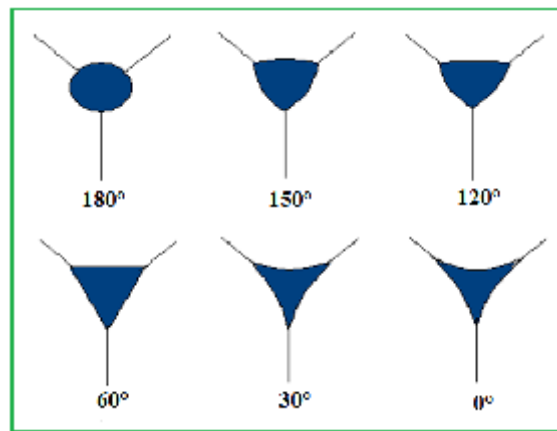


Figure I. 13 Pénétration du liquide entre les grains selon la valeur de Θ [9].

La courbe de retrait enregistrée au cours d'un traitement isotherme de frittage en phase liquide montre trois étapes :

-écoulement visqueux et réarrangement des grains : dès que le liquide est formé, le processus limitant consiste en un écoulement visqueux, qui permet le réarrangement des grains. Le liquide dissout les aspérités des surfaces et dissout également les petites particules. Le réarrangement granulaire reste limité pour le frittage en phase liquide proprement dit, mais il peut être suffisant pour permettre une densification complète si la phase liquide est en quantité suffisante ;

-solution - reprécipitation : la solubilité du solide dans le liquide augmente aux points de contact interparticules. Le transfert de matière suivi de reprécipitation dans les zones de faible énergie permet la densification ;

-développement du squelette solide : la phase liquide s'élimine progressivement par formation de nouveaux cristaux ou de solutions solides ; on tend à rejoindre le cas du frittage en phase solide et la dernière étape d'élimination de la porosité est similaire à celle observée dans ce cas.

La désintégration des particules attaquées par le liquide conduit au mûrissement d'Oswald (coalescence des petites particules pour donner une grosse particule) et à des modifications de forme des particules, avec aplatissement des zones de contact. Comme l'anisotropie de croissance cristalline est moins bridée quand un cristal croît au sein d'un liquide qu'elle ne l'est quand il reste en contact avec des obstacles solides, on observe parfois des grains dont la morphologie traduit ces effets d'anisotropie : grains allongés et facettés, par exemple.

Le rôle des réactions chimiques est toujours important, car ces réactions mettent en jeu des énergies bien plus élevées que les énergies interfaciales et il est fréquent que les réactions entre liquide et solide conduisent à la formation de nouvelles phases. On peut ainsi distinguer trois cas :

-Faible réaction entre liquide et solide : le liquide a essentiellement pour rôle, à l'issue du refroidissement, de former la matrice au sein de laquelle les grains non réagis ont été englués. C'est le cas des matériaux abrasifs où les grains (carbure de silicium SiC ou d'alumine Al_2O_3) sont liés par une phase vitreuse solidifiée ;

-Réaction entre liquide et solide, solide à fusion congruente : il n'y a pas apparition de nouvelles phases solides mais modification des phases existantes [9].

I. 8. 4 Frittage sous charge

Dans la grande majorité des cas, les céramiques sont frittées par frittage naturel (sintering) et ce n'est que pour des applications très particulières que l'on fait appel au

« frittage sous charge » ou « compaction à chaud » (hot pressing), qui consiste à appliquer une pression au cours même du traitement thermique [9].

La particularité du frittage sous charge est que les pressions mises en jeu, qui sont couramment de l'ordre de 10 à 70 MPa, mais qui peuvent dépasser 100 MPa, ont des effets considérables en comparaison des effets capillaires, d'où quatre avantages :

- densification de matériaux dont les bilans d'énergies interfaciales sont défavorables,
- densification rapide, à des températures sensiblement plus basses (plusieurs centaines de degrés parfois) que celles que réclame le frittage naturel,
- possibilité d'atteindre la densité théorique (porosité nulle),
- possibilité de limiter la croissance granulaire.

Le frittage sous charge exige un dispositif de pression qui supporte les hautes températures de frittage, ce qui est en fait une technique complexe et onéreuse, donc réservée à des cas spécifiques.

Les poudres à fritter sont généralement très fines ($< 1\mu\text{m}$) et il n'est pas toujours nécessaires qu'elles contiennent les ajouts que réclame le frittage naturel (par exemple : MgO pour le frittage de Al_2O_3). Les applications justifiables du frittage sous charge sont par exemple les outils de coupe (céramiques ou cermets) ou les pièces pour l'optique, avec comme objectifs essentiels l'obtention d'une densification à 100% et/ou de grains très fins, mais la microstructure et la texture cristallographique peuvent présenter des effets d'anisotropie, du fait de l'uniaxialité du pressage.

L'alumine pour outils de coupe, les carbures (par exemple B_4C) ou les cermets sont des illustrations de matériaux qui peuvent bénéficier du frittage sous charge et du HIP ; il en est de même pour les « superalliages » métalliques utilisés dans les parties chaudes des turboréacteurs.

Au plan des mécanismes, le frittage sous charge implique :

- un réarrangement des particules,
- une diffusion dans le réseau,
- une diffusion aux joints de grains,
- une déformation plastique et un écoulement visqueux.

Le frittage sous charge fournit des produits compacts en des temps très courts. [13].

I. 8. 5 Frittage réaction

Au début du frittage, l'énergie interfaciale diminue par la formation de joints de grains entre particules, c'est à dire par le remplacement d'interfaces solide – gaz par des interfaces solide – solide, qui sont dans la plupart des cas moins énergétiques. Si l'énergie des joints de grains est trop élevée, comme c'est le cas pour certaines céramiques covalentes comme les carbures ou les nitrures, le frittage ne peut se produire, à moins d'utiliser une charge (frittage sous charge) ou d'ajouter des dopants (frittage réactif) qui diminuent l'énergie des joints de grains.

La croissance des joints de grains au détriment des interfaces solide – gaz s'accompagne généralement d'une réduction de la porosité, donc d'un retrait (densification) à l'échelle macroscopique [8, 12]. Parallèlement, la croissance des grains tend également à réduire l'énergie interfaciale en diminuant l'aire globale des interfaces.

Le frittage réaction consiste à obtenir, après traitement thermique, un produit fritté de structure ou composition chimique différentes du ou des produits initiaux. C'est donc un frittage en système polyphasé. On peut envisager différents cas possibles suivant la nature des composés initiaux et finaux.

Les différentes possibilités de réactions chimiques couplées au frittage sont regroupées dans le **tableau I. 5**.

Tableau I. 5 Différentes possibilités de réactions lors du frittage réactif [12].

| | |
|---|---|
| $A_1 \rightarrow A_2$ | Changement de phase |
| $A + B \rightarrow \alpha$ | Solution solide |
| $A + B \rightarrow \alpha + \beta$ | Solution solide |
| $A + B \rightarrow \alpha + \text{liq}$ | Frittage phase liquide |
| $A + B \rightarrow C$ | Formation d'un composé par voie solide |
| $A + G \rightarrow C$ | Formation d'un composé par voie gazeuse |
| $A_1 + \text{liq} \rightarrow A_2 + \text{liq}$ | Changement de phase par voie liquide |

Le premier cas correspond à un simple changement de structure cristalline au cours du frittage.

Les deuxième et troisième cas sont caractéristiques d'un frittage – réaction avec miscibilité totale à l'état solide ou existence d'un eutectique, dans le domaine de température au dessous de l'eutectique. Le produit final est composé d'une phase α ou de deux phases $\alpha+\beta$, suivant la concentration en composé B par rapport à la limite de solubilité de B dans la phase α , donc suivant la température.

Le quatrième cas correspond à la formation d'un eutectique, la température de frittage se situant au dessus de celle de l'eutectique. C'est le cas le plus courant du frittage en phase liquide avec des ajouts « fondants » (WC-Co, W-Ni, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$, $\text{AlN} + \text{CaO}$).

Le cinquième cas correspond à la formation d'un nouveau composé par réaction solide – solide. Par exemple le frittage réaction de $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ conduisant à la phase spinelle MgAl_2O_4 , ou le frittage réaction des ferrites. Ce type de frittage est en fait largement utilisé pour former des matériaux composites in situ. Ce frittage réactif fait intervenir une phase liquide transitoire.

Le sixième cas est presque exclusivement utilisé pour l'élaboration du nitrure de silicium poreux (dense à 80%), à partir de silicium compacté et d'azote.



Le septième cas correspond à un changement de phase induit par un processus de dissolution-précipitation à travers une phase liquide. C'est le cas notamment du frittage de Si_3N_4 en présence de MgO , qui conduit par dissolution dans la phase liquide silicatée à $\text{Si}_3\text{N}_{4\beta}$ [8, 9].

La formation d'un composé exothermique peut engendrer une chaleur telle que la réaction se poursuit spontanément une fois amorcée. Il existe une application industrielle : le soudage – diffusion, qui assure l'assemblage des pièces par chauffage sous une faible pression (juste pour maintenir les pièces en place) [11].

I. 9 Frittage des cermets

Une grande variété de techniques ont été développées pour obtenir des matériaux denses avec une microstructure et une composition de phases désirées. En général, les programmes de chauffage peuvent être simples, comme dans le cas du frittage isotherme, ou complexes, comme dans le cas du frittage à vitesse contrôlée, tandis que la pression peut être appliquée soit uniaxialement, avec ou sans matrice, soit par un gaz. Le contrôle de l'atmosphère de frittage est également important, et un contrôle rigoureux de la pression de l'oxygène [13, 14] peut être dans certains cas bénéfique ou même déterminant. Les gaz insolubles piégés dans les pores fermés peuvent inhiber les derniers stades de la densification, en bloquant les mécanismes de transfert de la matière, ce qui conduit à l'arrêt de la croissance des «ponts» ou interfaces solide-solide et au final à un gonflement post-densification. D'où nécessité d'une atmosphère neutre [15]. La protection de l'atmosphère peut également être assurée en emballant l'échantillon dans une poudre appropriée [16].

I. 9. 1 Temps de chauffage

Un programme de chauffage général est illustré par la **figure I. 14**. L'élimination du liant ou d'additifs tels que les polymères ou autres ont lieu lors de l'échauffement. La vitesse

de chauffage doit être soigneusement contrôlée, car un chauffage trop rapide provoquerait l'ébullition et l'évaporation des additifs organiques conduisant à l'éclatement de l'échantillon. L'étape 2 est introduite pour assurer l'homogénéisation chimique grâce à l'interaction entre les composants du mélange de poudres. Cette étape représente la montée en température jusqu'au maintien isotherme, au cours duquel se déroule la plus grande partie de la densification, c'est-à-dire, la croissance des interfaces solide-solide et le développement de la microstructure, qui est ensuite suivie du refroidissement. Un maintien supplémentaire au cours du refroidissement (étape 5), avant le refroidissement final (étape 6), peut également être inclus soit pour soulager les contraintes internes, soit pour permettre une précipitation ou le déroulement d'autres réactions.

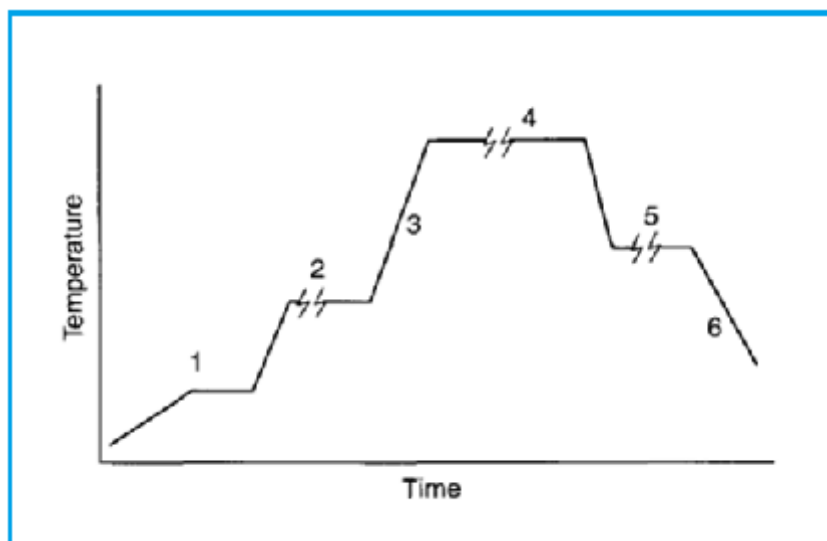


Figure I. 14 Schéma représentant un régime de frittage [17].

I. 9. 1. 1 Frittage Isotherme

Lors du frittage isotherme, la température est augmentée de façon monotone jusqu'à une température de maintien et abaissée à la température ambiante par la suite. Le temps de maintien est long par rapport à la période de chauffage. Les durées de chauffe sont cependant limitées par la taille de l'échantillon et par les caractéristiques thermiques du four. Pour les pièces massives, le temps de chauffage peut s'étirer sur plusieurs heures, pour éviter les

gradients de température qui pourraient conduire à la fissuration ou à la formation d'une couche dense externe avec une partie centrale ou noyau faiblement densifié. Il en résulterait alors une densification incomplète du matériau.

I. 9. 1. 2 Frittage à vitesse de chauffage constante

Dans ce cas, l'échantillon est chauffé à une température spécifiée avec une vitesse de chauffage contrôlée et immédiatement refroidi. Les expériences à vitesse de chauffe constante peuvent, en réalité être plus simples à analyser théoriquement [17, 18] que les expériences isothermes, car un frittage isotherme strict n'est pas possible. En pratique, l'utilisation de vitesses de chauffage constantes est à nouveau limitée par la taille de l'échantillon. Les vitesses de chauffage constantes et élevées sont alors très utiles dans les études de laboratoire. La manipulation de la vitesse de chauffage peut être utile dans le cas où des réactions ont lieu pendant la densification [19].

I. 9. 1. 3 Chauffage rapide

I. 9. 1. 3. 1 Frittage par micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes permet de chauffer très rapidement des comprimés de formes complexes [20] où des vitesses de chauffage supérieures à 1000°C/min peuvent être atteintes. Lors de ce procédé, le corps céramique, habituellement contenu dans un isolant non absorbant ou faiblement absorbant, telle qu'une poudre non conductrice, est placé dans une cavité micro-ondes. Un schéma de ce mode de frittage est présenté par la **figure I. 15**.

Le procédé est assez simple, il est même possible d'utiliser un four à micro-ondes classique pour réaliser la densification des poudres céramiques lorsque le comprimé de départ est correctement isolé [21].

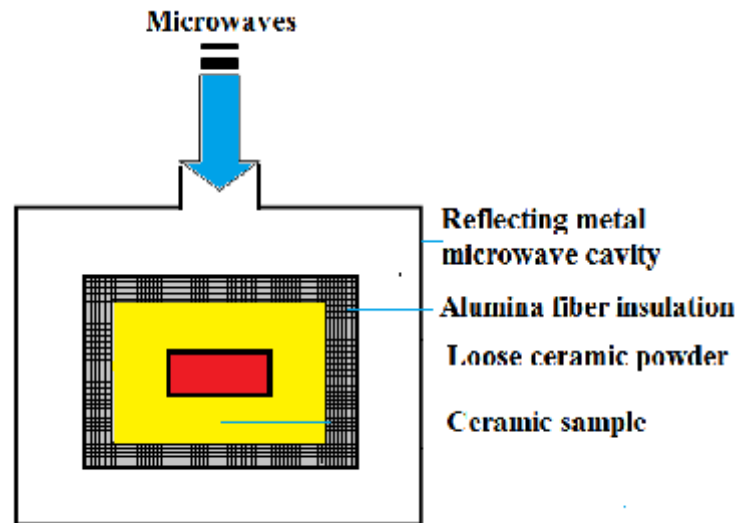


Figure I. 15 Représentation schématique d'un four pour frittage par micro-ondes [21].

Cependant, la forme du corps en céramique affecte significativement les vitesses de chauffage locales et il peut être difficile d'obtenir un chauffage suffisamment uniforme [22]. La fréquence micro-ondes joue un rôle très important dans les gradients de température qui peuvent se développer dans le corps à fritter. Les fréquences élevées tendent à chauffer l'extérieur de l'échantillon plus que l'intérieur, et une combinaison de fréquences comprises entre environ 2,5 et 85 GHz a été alors proposée pour assurer un chauffage plus uniforme [23]. Un frittage continu par micro-ondes a également été rapporté, dans lequel des échantillons sont déplacés à travers l'appareil [24].

Une variante du frittage à micro-ondes est celle où les micro-ondes amorcent un plasma qui entoure la partie en céramique. Des taux de frittage très élevés peuvent être atteints de cette manière [25].

I. 9. 1. 3. 2 Frittage assisté par plasma

Plusieurs tentatives ont été faites pour augmenter les vitesses de chauffage et ont abouti à un frittage ultra-rapide ou «superfas » en faisant passer une impulsion de courant continu à travers une poudre contenue dans une matrice en graphite, sous une pression appliquée de 30-50 MPa. Cette méthode est appelée frittage par plasma à étincelles ou frittage

« flash » ou encore Spark Plasma Sintering (SPS). Un schéma de la méthode est présenté par la **figure I. 16**. Les températures de l'échantillon sont par contre, difficiles à évaluer dans le cas de cette méthode, et sont habituellement mesurées par pyrométrie optique directement sur la paroi de la matrice en graphite.

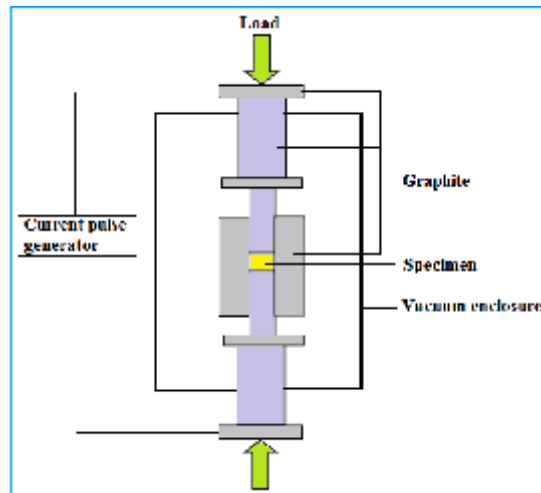


Figure I. 16 Représentation schématique d'un appareil pour frittage « flash » [26].

La matrice et l'échantillon sont tous deux chauffés par impulsion de courant. Des vitesses de chauffage de 600K/min et plus ont été rapportées. On pense que les vitesses de chauffage élevées sont causées, en partie, par des décharges d'étincelles générées (ou micro arcs) dans les vides (points de contact) entre les particules. Des taux de densification remarquablement élevés peuvent être atteints dans de telles conditions, avec une croissance minimale des grains. Cette approche est particulièrement utile dans la production de corps céramiques denses à partir de poudres nanométriques [26]. Les formes d'échantillons qui peuvent être préparées par frittage « flash » sont limitées à des formes simples qui peuvent être contenues dans la matrice de compression.

Un procédé peut être apparenté à un formage thermique dans lequel un mélange réactif de composants, par exemple Ti et C, est chauffé dans une matrice par impulsion de courant. L'apparition des micro-arcs dans les contacts entre les particules conduit à l'amorçage d'une réaction fortement exothermique. La conversion se poursuit alors dans tout le volume de

l'échantillon par un processus de combustion autopropagée ou Self heating High temperature Synthesis (SHS), c'est-à-dire une synthèse à haute température sous pression. L'élaboration de composites denses tels que les borures, les nitrures et les carbures selon cette méthode a été appliquée avec succès [27].

I. 9. 1. 3. 3 Frittage assisté par pression

I. 4. 1. 3. 3. 1 Pressage à chaud

Le pressage à chaud est une méthode de laboratoire pratique pour préparer des échantillons denses [28]. La chaleur et la pression sont appliquées à un échantillon contenu habituellement dans une matrice en graphite à haute résistance, à des pressions appliquées autour de 50 MPa.

L'épaisseur de la paroi de la matrice en graphite est approximativement égale au diamètre de l'échantillon [29]. Une variante intéressante permettant la flexibilité de la forme a été développée par Lange et al. [30, 31]. Dans cette méthode, l'échantillon est emballé dans de la poudre grossière dans la matrice de pressage à chaud, en développant une pression isostatique sur la pièce à confectionner. Un schéma de la compression à chaud standard est présenté par la **figure I. 17**.

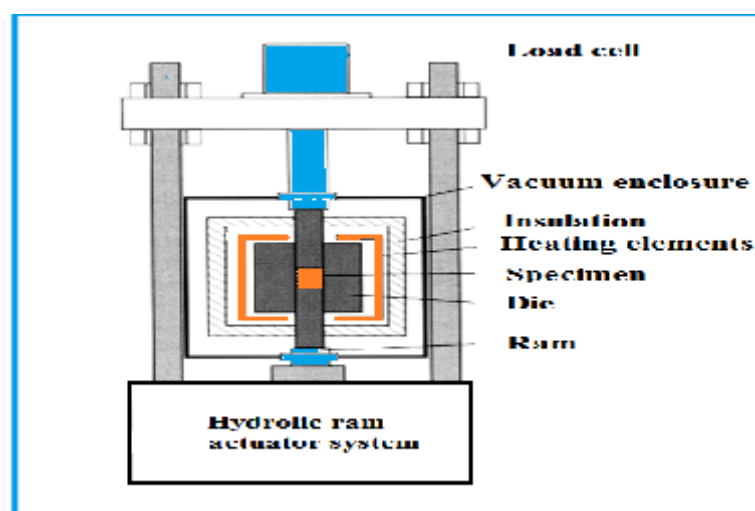


Figure I. 17 Représentation schématique du processus de compression à chaud [31].

Dans un processus de pressage à chaud typique, une pression modérée (10-20 MPa) est appliquée dès le début de l'opération. En atteignant la température de frittage, une pression maximale est appliquée durant le maintien et pendant la période de refroidissement. La représentation graphique d'un traitement thermomécanique est illustrée par la **figure I. 18**.

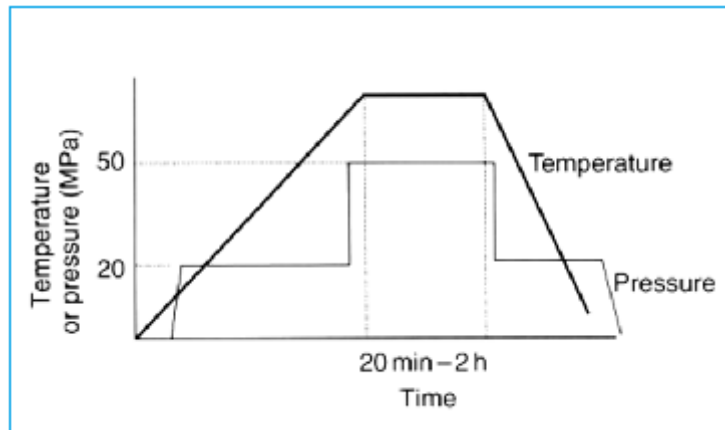


Figure I. 18 Représentation schématique d'un régime lors d'une compression à chaud dans une matrice en graphite [31].

La pression de compactage à chaud doit être choisie judicieusement pour favoriser l'accomplissement du processus de réarrangement et de cicatrisation des pores. Les températures appropriées de compression à chaud peuvent être obtenues à partir des cartes ou abaques de frittage sous pression [32]. Dans le cas où une densification complète est difficile à réaliser, les additifs peuvent être introduits dans le mélange de départ, de manière similaire à la méthode de frittage libre, pour activer le processus d'écoulement visqueux et la fermeture des pores.

En raison de la contrainte uniaxiale importante lors du pressage à chaud, une texture peut se développer dans la pièce finie. D'autre part, le piégeage des gaz insolubles dans les pores résiduels provoque souvent un gonflement de l'échantillon à des températures de service élevées. Ceci peut être évité en chauffant dans le vide.

Le pressage à chaud réactif a également été utilisé avec succès [33, 34]. La densification est plus facilement réalisée dans ce cas par rapport au frittage non confiné.

I. 9. 1. 3. 3. 2 Frittage -forgeage

Le frittage par forgeage est similaire au pressage à chaud, mais sans confiner l'échantillon dans une matrice, comme le montre la **figure I. 19**. La déformation uniaxiale est, par conséquent, significativement plus grande que dans le pressage à chaud [35]. Pour les poudres fines, on peut utiliser des modes de déformation superplastiques possibles pendant le forgeage par frittage. Cependant, durant le processus, le taux de déformation doit être limité pour éviter d'endommager l'échantillon [36].

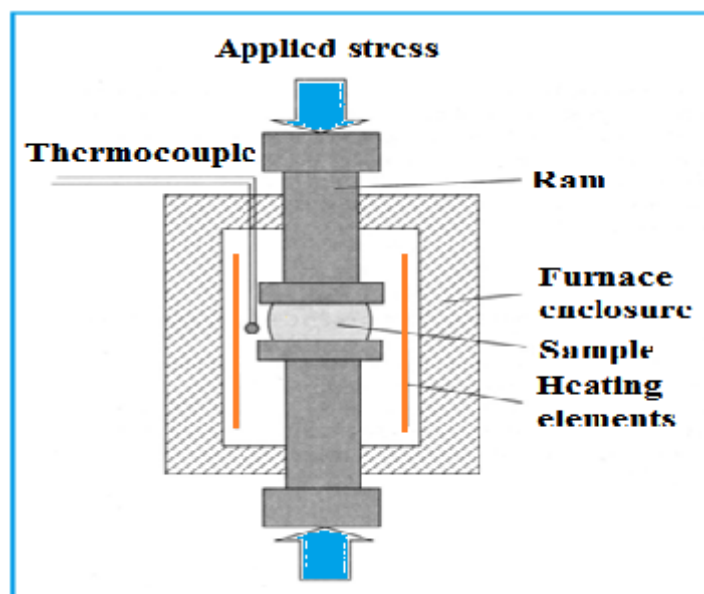


Figure I. 19 Représentation schématique de l'équipement pour le frittage-forgeage [36].

I. 9. 1. 3. 3. 3 Pressage isostatique à chaud (HIPing)

Un schéma de l'équipement pour le pressage isostatique à chaud est présenté par la **figure I. 20** [37]. Dans cette méthode, développée en 1955, la poudre pré-consolidée est hermétiquement enfermée dans un récipient en verre ou en métal, scellé sous vide et placé dans une chambre hermétique sous pression. Selon la variante utilisée, l'échantillon pré-densifié et ayant une porosité fermée suite à un préfrittage traditionnel, est directement soumis à la compression isostatique à chaud (HIPing), sans être préalablement scellé. Un compresseur introduit une pression de gaz inerte et l'échantillon est chauffé à la température

de frittage pouvant atteindre 2000°C. Pendant ce temps, la pression du gaz augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 30000 Psi.

Dans le premier cas, le récipient ou la capsule se déforme autour de l'échantillon, transmettant la pression isostatique à l'échantillon. Par contre, la pression est transmise directement au préfritté en absence de capsule.

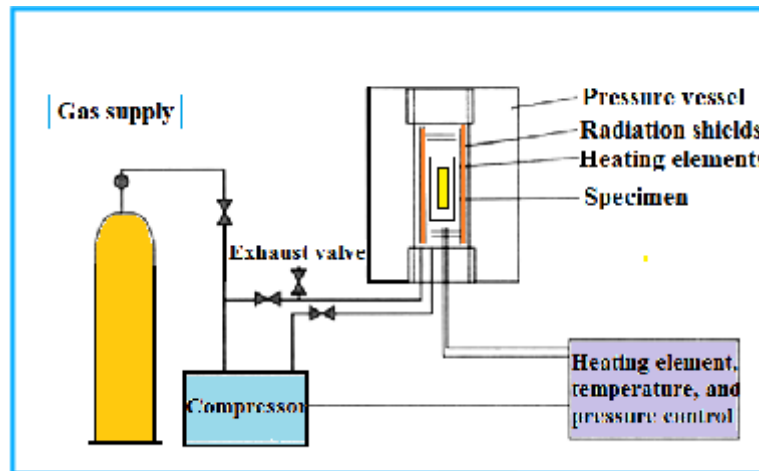


Figure I. 20 Représentation schématique d'un équipement pour compression isostatique à chaud [37].

Dans l'industrie, les éléments chauffants sont typiquement le graphite, le molybdène, le tungstène ou le tantale. La qualité des frittés produits par pressage isostatique à chaud est meilleure comparée à toute autre méthode de pressage. La HIP est également utilisée pour reconditionner des pièces dans lesquelles des dommages internes, tels que la fatigue ou le fluage, peuvent s'être accumulés pendant le service.

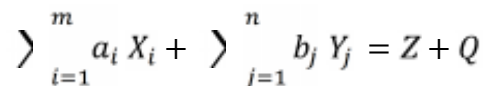
I. 10 Combustion autopropagée, nouvelle technique d'élaboration des cermets

I. 10. 1 Théorie de la combustion

Par définition, la combustion auto-propagée ou Self High propagating temperature Synthesis (SHS) est une réaction exothermique entre deux ou plusieurs réactifs se produisant en mode de combustion directionnelle (couche par couche) en l'absence de toute source externe de chaleur (système adiabatique) [38].

C'est une technique d'obtention des composés, principalement des composés réfractaires ou durs, parmi lesquels les cermets, basée sur la propagation d'une réaction chimique exothermique, transformant le mélange de départ en un produit final. La SHS peut être considérée comme une des techniques de synthèse directe des composés.

Le schéma général de la synthèse peut être représenté de la manière suivante :



Où : a et b coefficients de régression

X = V, W, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, Cr, Zr et autres ;

Y = N₂, B, H₂, O₂, Si, Ce, S, C et autres ;

Z = Borures, hydrures, carbures, nitrures, oxydes, siliciures et autres composés ;

Q = Effet thermique de la réaction.

A ce jour, plusieurs systèmes ont été étudiés. D'une manière simplifiée, on peut retenir que la combustion concerne plusieurs systèmes :

Système condensé où X et Y sous forme de comprimé de poudres,

Système semi-condensé où X est solide (comprimé poreux) et Y constituant à l'état gazeux.

Selon le système considéré et les conditions de synthèse, la température dans la zone de combustion peut atteindre 800 à 4000°C, avec une vitesse de propagation de l'onde évoluant dans l'intervalle 0,5 - 15cm/s. Le déroulement de la combustion s'accompagne d'un dégagement important de chaleur due à la réaction exothermique. La quantité de chaleur dégagée lors de la combustion varie de 0,42 – 4,2 MJ/kg.

La combustion auto-propagée est mise en œuvre selon le procédé de la métallurgie des poudres : Dosage – homogénéisation du mélange des poudres – compaction à froid (si nécessaire) – déroulement de la synthèse par auto-combustion en milieu fermé (régime adiabatique) – semi- produit.

La pureté du produit de la combustion est élevée et dépasse souvent les 99%. Cette technique permet d'obtenir plus de 150 composés entre carbures, nitrures, borures, hydrides, oxydes intermétalliques et autres. La combustion offre surtout la possibilité d'introduire un liant métallique dans le mélange réactif. La réaction exothermique assurera la formation de la particule du composant principale (carbure, nitrure, borure, composé intermétallique, ...) entouré du liant métallique.

Contrairement aux méthodes traditionnelles de métallurgie des poudres, l'utilisation de la SHS pour la fabrication d'un produit désiré est possible en une seule étape, éliminant le stade de son frittage dans des fours à haute température. Outre cela, parmi les avantages significatifs présentés par la SHS on retient aussi une simplicité de l'équipement et une consommation d'énergie minimale.

² La combustion autopropagée peut présenter deux variantes : la combustion simple et la combustion en mode explosion thermique (**fig. I. 21**).

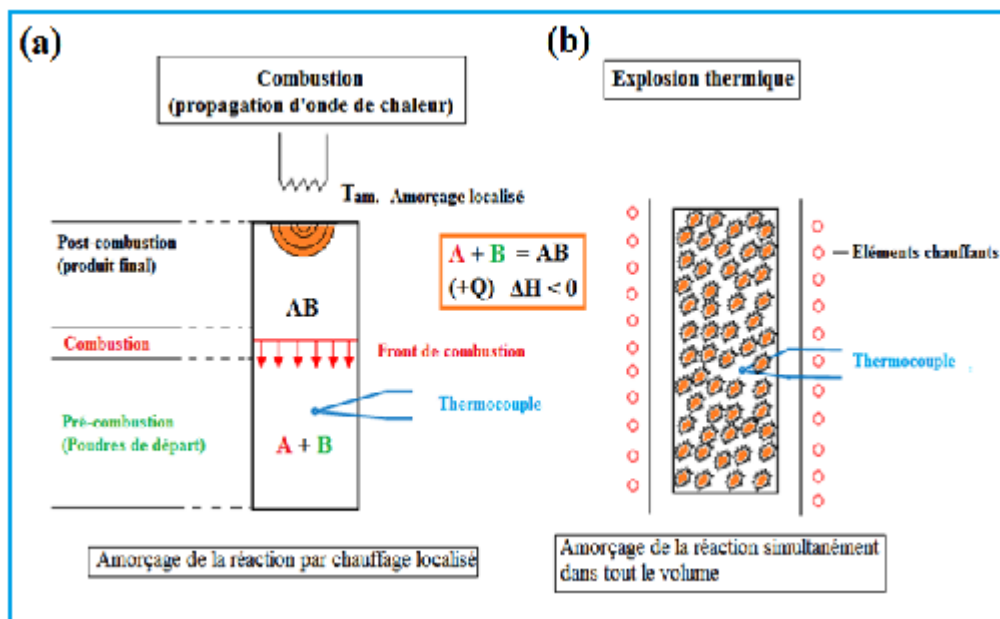


Figure I. 21 Schéma illustrant les différences fondamentales entre la combustion simple (a) et la combustion en mode explosion thermique (b).

La principale différence entre les deux cas de combustion se résume dans le mode d'amorçage de la réaction exothermique mise en jeu. Pour la combustion simple (**fig. I. 21 a**) l'initiation de la réaction se fait grâce à un chauffage localisé sur une extrémité de l'échantillon, la combustion se déroulera alors par propagation d'une onde de chaleur. La combustion en mode explosion thermique a lieu par initiation de la réaction exothermique simultanément en tout point du volume de l'échantillon (**fig. I. 21 b**) [39, 40].

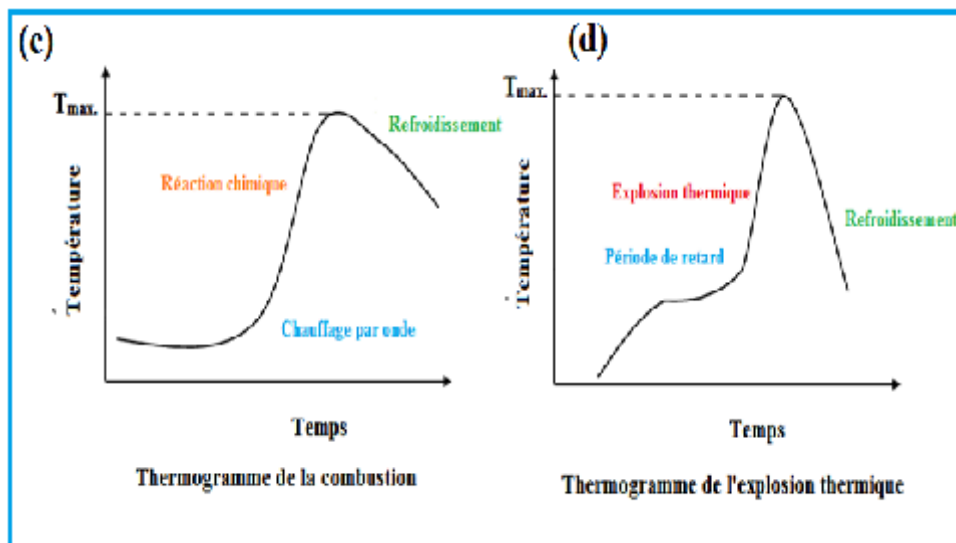


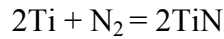
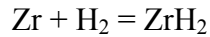
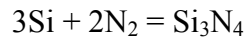
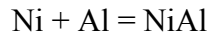
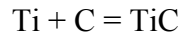
Figure I. 22 Schémas comparatifs des thermogrammes de la combustion simple (c) et de la combustion en mode explosion thermique (d).

La **figure I. 22 c et d** présente les thermogrammes des deux variantes de la combustion. Il est important de noter que la combustion en mode d'explosion thermique offre la possibilité d'associer avec succès, la combustion et l'opération de densification.

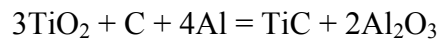
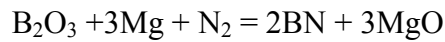
I. 10. 2 Applications de la combustion

Les principaux exemples de produits obtenus par combustion sont donnés ci-dessous.

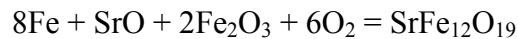
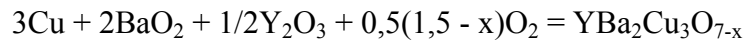
Synthèse à partir d'éléments :



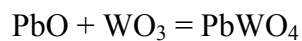
Réactions d'oxydo-réduction :



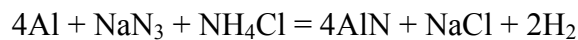
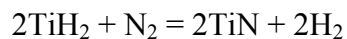
Oxydation des métaux par des oxydes complexes :



Synthèse à partir de composés :



Réaction des éléments avec les produits de décomposition :



I. 11 Récents développements des cermets à base de TiC

Les propriétés des cermets à base de TiC, et par conséquent, leurs applications dépendent dans une large mesure de la composition, de la technique d'élaboration de ces cermets et des microstructures qui en découlent.

Différents matériaux ont été utilisés pour répondre aux exigences des industriels et assurer une meilleure tenue à l'usure des outils de coupe. Actuellement, les cermets et les outils de coupe sont largement sollicités dans les travaux de semi-finition et de finition sur les polymères, les aciers, les fontes et les matériaux avancés tels que les intermétalliques et les composites [41-43]. Cet engouement pour les cermets s'explique par leur très bonne résistance à l'oxydation lors de l'usinage du métal grâce à une excellente stabilité chimique et une bonne dureté à haute température [44-46].

Ces cermets sont produits en majorité selon la technique de la métallurgie des poudres, par mélange, broyage et frittage de plusieurs types de carbures, de nitrures et d'oxydes comme matériaux de départ [47-49]. De plus, des liants métalliques sont ajoutés pour former des corps plus denses lors d'un frittage en phase liquide [50, 51]. Les cermets conventionnels de type WC-Co sont plus durs, cependant, ces matériaux se détériorent rapidement lors de coupe à grande vitesse, probablement en raison de leur faible résistance à l'oxydation et de leur déformation plastique à des températures élevées [52, 53]. Des études antérieures [53-55] ont suggéré l'emploi des cermets à base de TiC, là où une résistance élevée à l'abrasion est exigée, avec une dureté à haute température, une stabilité chimique parfaite et une résistance à la déformation à chaud élevée. Cependant, ces cermets se sont avérés initialement très fragiles [56, 57].

I. 11. 1 Le liant métallique.

La nature du liant métallique est un facteur primordial influençant la structure et les propriétés des cermets. De nombreux liants ont été testés dans la confection de divers cermets. Nous donnons dans cette première partie, une analyse des travaux de recherche sur les liants entrant dans la composition des cermets à base de carbure de titane.

Partant du principe que la ténacité des cermets peut être améliorée par une action sur la nature et la teneur du liant [58-60], de nombreux éléments tels que le Fe, Cr, Co, Ni, Mo ou

Ni-Mo, ont été testés en qualité de liants pour des cermets à base de TiC [61-65]. Les liants seront sélectionnés en fonction des exigences spécifiques pour les applications pratiques précises. Les alliages à base de Fe sont parmi les matériaux métalliques les plus couramment utilisés en raison de leur faible coût et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Par exemple, les matériaux durs WC-10% Co, WC-10% Ni, et WC-10% Fe présentent des duretés Vickers et des ténacités très proches [66]. Cependant, l'utilisation de cermets TiC-Fe comme outil de coupe, avec les propriétés mécaniques souhaitées, demeure un défi. Des études antérieures [66-68] ont indiqué que le Co peut être complètement remplacé par des alliages de Fe. Cependant, plusieurs propriétés physiques du Fe, en particulier son comportement lors du frittage, sa faible résistance à la corrosion en plus du risque accru de formation d'un carbure double ou phase η , sont des problèmes sérieux qui doivent être résolus. Aussi, l'utilisation du Cr comme liant dans la confection des outils travaillant à l'usure peut avoir des effets négatifs, ce qui entrave la performance de l'outil et limite, par conséquent, son utilisation.

Des études ont, en outre révélé que le Cr a une température de transition ductile-fragile supérieure à la température ambiante. Ceci peut conduire à une rupture fragile catastrophique lors du démarrage à froid [69-70]. Des efforts considérables ont été alors consacrés à l'amélioration des propriétés mécaniques des cermets à base de TiC en introduisant le Co comme liant métallique. Cependant, l'emploi de ce métal présente toujours plusieurs inconvénients, notamment des coûts élevés et la pollution de l'environnement qui découle de son utilisation [71, 72]. En remplacement, d'autres liants pour les cermets à base de TiC tels que le Ni, le Mo et Ni-Mo, font l'objet de recherche à travers de nombreuses études.

I. 11. 1. 1 Le Ni comme liant métallique

Le nickel est largement utilisé comme liant dans divers types de cermets [73, 74]. Il peut être introduit dans le but de diminuer la croissance des fissures lors du frittage, du fait de

sa haute résistance à l'oxydation [75, 76]. Outre cela, le Ni est responsable d'une meilleure ténacité et ductilité [56, 77]. Il agit positivement sur la densification du cermet, assure un meilleur rendement que le Co, et s'est avéré aussi moins polluant [71, 78-80]. En empêchant l'agglomération des particules de carbure, le Ni est capable de former une structure uniforme avec de fines particules [81]. De plus, d'autres travaux ont montré que l'emploi du Ni peut être considéré comme une méthode efficace pour améliorer la résistance à l'usure [82]. A ce sujet, Cardinal et al. [64] ont observé que l'évolution de la résistance à l'usure des cermets suit celle de la dureté; cependant, une bonne ténacité peut être aussi utile.

I. 11. 1. 2 Le Mo comme liant.

Les cermets à base de TiC présentent plusieurs avantages en raison de leurs propriétés physiques et mécaniques uniques cependant, il existe un inconvénient lié à la faible mouillabilité des particules de céramique (c'est-à-dire le carbure de titane ou le carbonitride de titane), par le Ni liquide [83]. Ceci conduit dans ces conditions, à une altération des propriétés mécaniques des cermets [84-87]. Des travaux récents ont montré que le Mo peut améliorer les propriétés mécaniques des cermets à base de TiC [88, 89]. Ces résultats, s'expliquent par le fait que le Mo augmente la mouillabilité des particules dures par la phase liquide suite à l'acquisition par la particule de TiC d'une morphologie de type core-rim, avec les parties externes (coquille ou rim) riches en Mo [90, 91].

I. 11. 1. 3 L'alliage Ni-Mo comme liant

Les propriétés spécifiques du Ni et du Mo a conduit plusieurs chercheurs à étudier une composition basée sur l'association des deux liants (Ni et Mo) dans les cermets en raison de la prévention de l'abrasion lors du broyage à billes et de l'accélération de la formation du noyau ou core de la particule de Ti(C, N) [71].

I.12 Interdépendance Composition - technique d'élaboration - structure et propriétés des cermets à base de TiC ou de Ti(C, N)

Une étroite relation entre la composition, la technique de mise en œuvre des cermets, leur microstructure et leurs propriétés a été mise au jour par une multitude de travaux récents. Un résumé étendu de ces études a été développé dans la partie qui suit.

L'effet du molybdène sur la microstructure et les propriétés mécaniques des cermets du système Ti(C, N)-20WC-15Co-Mo-2,5C, fabriqués par frittage sous vide en présence d'une phase liquide à 1430°C, a été étudié par Xiaobo Zhang et Al. [92].

De ces travaux, il apparaît que l'ajout de teneurs croissantes de Mo conduit à un net affinement de la structure suite à une amélioration de la mouillabilité entre la phase céramique et le liant, et à une diminution de la solubilité du Ti(C, N) dans le Co liquide.

L'effet positif du Mo se traduit également par une inhibition de la croissance des grains principalement causée par dissolution-reprécipitation durant l'étape de frittage en phase liquide.

Différentes structures de type « core-rim » apparaissent et sont renforcées graduellement avec l'augmentation de la teneur en Mo (**fig. I. 23**). Il a été établi que les constituants de la structure à savoir le core (partie centrale) et le rim (les bordures) sont des solutions solides mixtes de carbonitrides [(Ti, W, Mo)(C, N)], dont la composition évolue en fonction des ajouts de Mo.

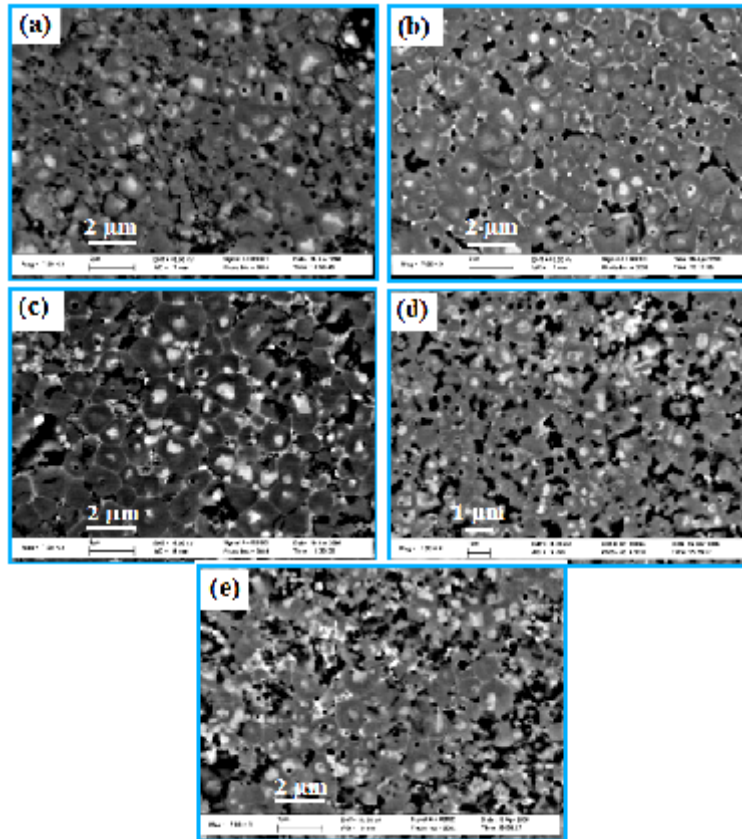


Figure I. 23 Micrographies MEB des cermets avec différentes teneurs en molybdène (Pds.). (a) 0%Mo, (b) 5%Mo, (c) 10%Mo, (d) 15%Mo, (e) 20%Mo [92].

L'effet positif du Mo sur la charge à la rupture en flexion trois points des cermets étudiés, est illustré par la **figure I. 24 a**. Le même effet est enregistré sur la dureté.

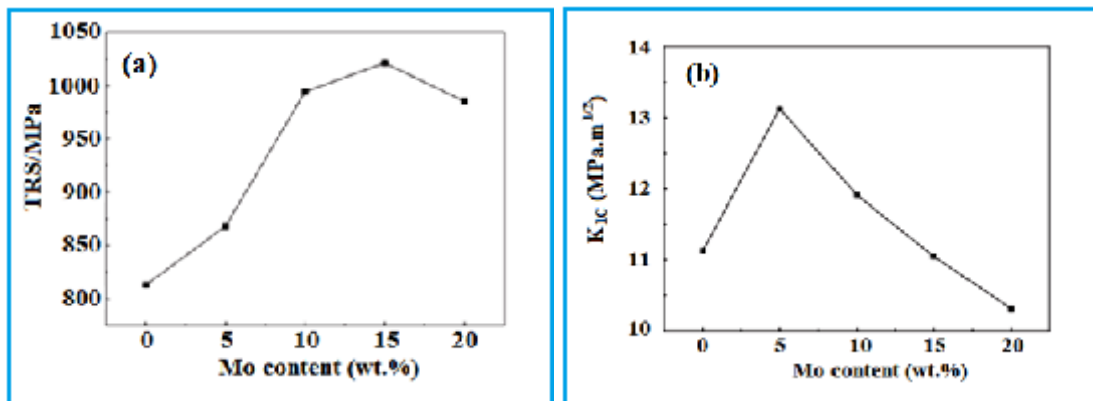


Figure I. 24 Influence de la teneur en Mo sur la résistance à la flexion et sur la ténacité des cermets à base de Ti(C, N)–Co [92].

Quant à l'influence de la teneur en Mo sur la ténacité, elle est positive jusqu'à une teneur de 5%, au-delà, elle chute de manière monotone (**fig. I. 24 b**).

La microstructure des cermets à base de Ti(C, N) est considérablement influencée par les carbures secondaires. Le travail de Weicai Wan et al. [93] a montré que les additions de Mo₂C conduisent, comme dans le cas des ajouts de Mo, à la formation d'une structure de type « core-rim » et à un affinement significatif des grains céramiques, en inhibant le mécanisme de dissolution-reprécipitation des particules de Ti(C, N). Les ajouts de WC, TaC et de NbC, du fait de leur faible taux de dissolution dans le liant, affectent la morphologie de la structure « core-rim » observée sur les particules de Ti(C, N), en engendrant une structure grossière. Ces transformations s'accompagnent d'une nette dégradation des propriétés mécaniques, qui se répercutent sur la tenue à l'érosion de ces cermets

Qingqing Yang et al. [94] ont étudié l'effet des ajouts de Cr sur la structure et les propriétés des cermets à base de Ti(C, N)-Ni exempts de Mo. Les cermets TiC-9,0TiN-19,5WC-0,5Cr₃C₂-0,3C-38,0(Ni-xCr) (x = 0, 10, 20 et 30% en poids) ont été préparés par la méthode de la métallurgie des poudres. Il a été établi que les additions de Cr conduisent à la formation d'une structure à morphologie spécifique de type « core-rim », habituellement formée uniquement suite aux additions de Mo ou de W dans les cermets à base de TiC ou Ti(C, N). Dans le cas des additions de Cr, deux types de structure « core-rim » ont été identifiés, avec des dimensions et des compositions différentes (**fig. I. 25**).

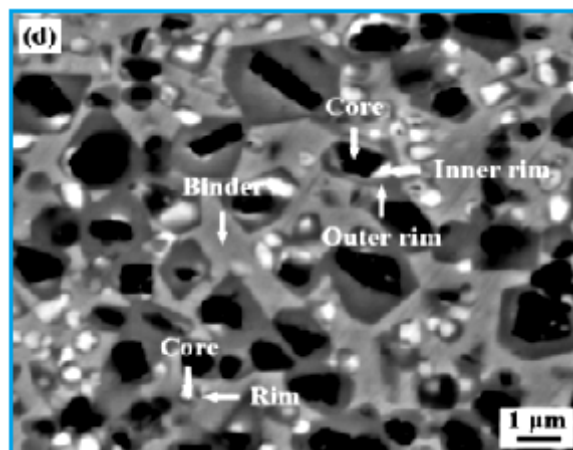


Figure I. 25 Micrographie MEB du cermet à base de Ti(C, N)-Ni avec 30% Pds. Cr [94].

L'influence des additions de Cr se traduit par une amélioration de la résistance à la rupture par flexion, avec un effet maximal lorsque la teneur en Cr dans les liants Ni-Cr est de 20% en poids (**fig. I. 26**). Cette amélioration a été principalement attribuée à l'apparition d'une structure plus homogène caractérisée par une épaisseur modérée des bords extérieurs ou « rim ».

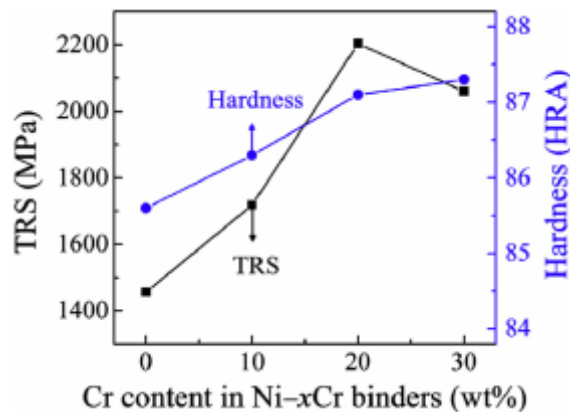


Figure I. 26 Influence des ajouts de Cr sur la résistance à la flexion et sur la dureté du cermet à base de Ti(C, N)-Ni-xCr [94].

D'autre part, l'augmentation de la dureté avec la teneur en Cr dans les liants Ni-xCr, s'explique par le durcissement du liant à base de Ni par effet de substitution.

Parmi les techniques d'élaboration des cermets, celles mettant en jeu « l'infiltration réactive in situ » combinent une réaction de synthèse d'un composé suite à l'infiltration d'un comprimé à vert poreux, par un métal fondu. Ce métal constitue le plus souvent le liant appelé à mouiller les particules et à densifier, par la suite le matériau. Le travail de Qian Qi & autres [95] portant sur les mécanismes de formation des particules de TiC dans le composite TiC-Ni fabriqué par infiltration, apporte beaucoup d'informations sur l'interaction particule de TiC-Ni, lors de l'opération d'infiltration. On peut retenir qu'avant l'infiltration métallique, le titane et le graphite réagissent presque complètement et forment un comprimé de TiC poreux.

Au cours de l'infiltration, le rapport C/Ti, la forme et la taille des particules de TiC_x sont ajustées selon un processus de « dissolution-précipitation » et cela grâce à la quantité de métal infiltré. Les principaux facteurs affectant alors la morphologie finale des particules de TiC dans la matrice métallique, sont le rapport C/Ti initial, la quantité de métal infiltré et la nature des éléments d'alliage. La **figure I. 27 [95]** présente une micrographie MEB obtenue dans la zone infiltrée. Le cermet obtenu se distingue par une bonne dispersion des particules angulaires de TiC dans la matrice métallique, preuve d'une parfaite mouillabilité de la phase dure par le nickel.

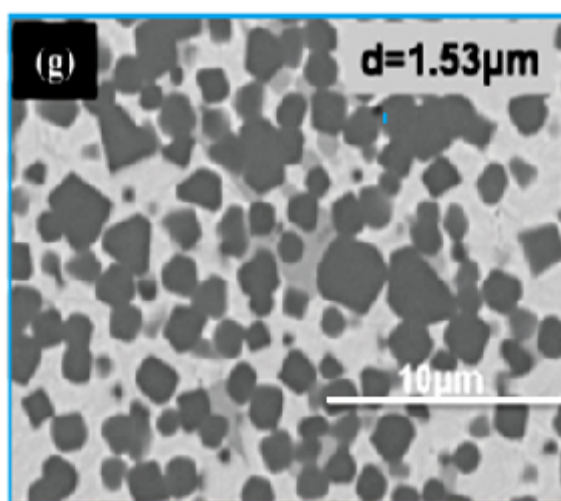


Figure I. 27 Micrographie MEB du cermet TiC-Ni élaboré par « infiltration réactive in situ » [95].

Des techniques autres que le frittage en phase liquide peuvent être utilisées pour la confection des cermets. Ainsi des cermets TiC-NiTi ont été produits par une technique combinant la synthèse autocombustion à haute température ou Self propagating High temperature Synthesis (SHS) des mélanges de poudres de Ni, Ti et C, et la densification du produit par pressage quasi-isostatique (QIP) (**fig. I. 28**) [96]. Les échantillons avec différentes fractions volumiques de NiTi, obtenus après combustion/compression ont révélé une structure à matrice eutectique à base de Ni_3Ti et NiTi en présence de TiC_x non-stoechiométrique.

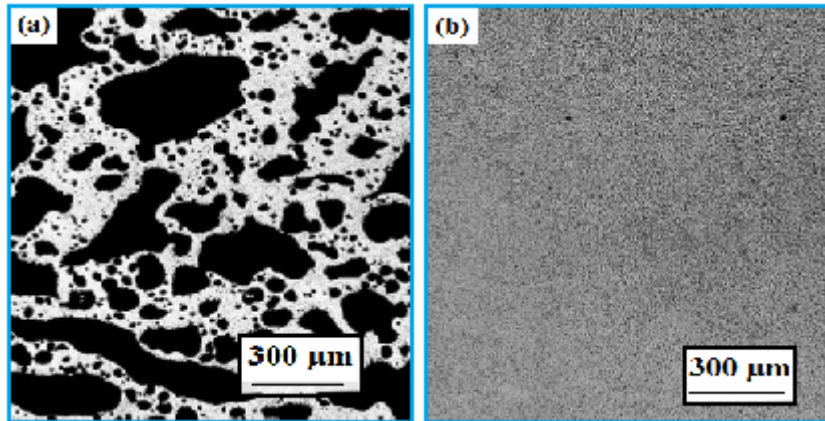


Figure I. 28 Cermet TiC-40%vol. NiTi (a) après combustion, (b) après combustion et densification [96].

Un excès de titane introduit dans le mélange de départ permet d'ajuster la composition et d'éviter la formation de Ni_3Ti . Il en résulte une structure combinant la dureté élevée de TiC avec la mémoire de forme due aux effets superélastiques de NiTi.

L'effet des additions de TiN sur la microstructure et les propriétés des cermets à base de TiC [97], ont montré que les ajouts de TiN dans le mélange conduit à un affinement notable de la structure (**fig. I. 29**).

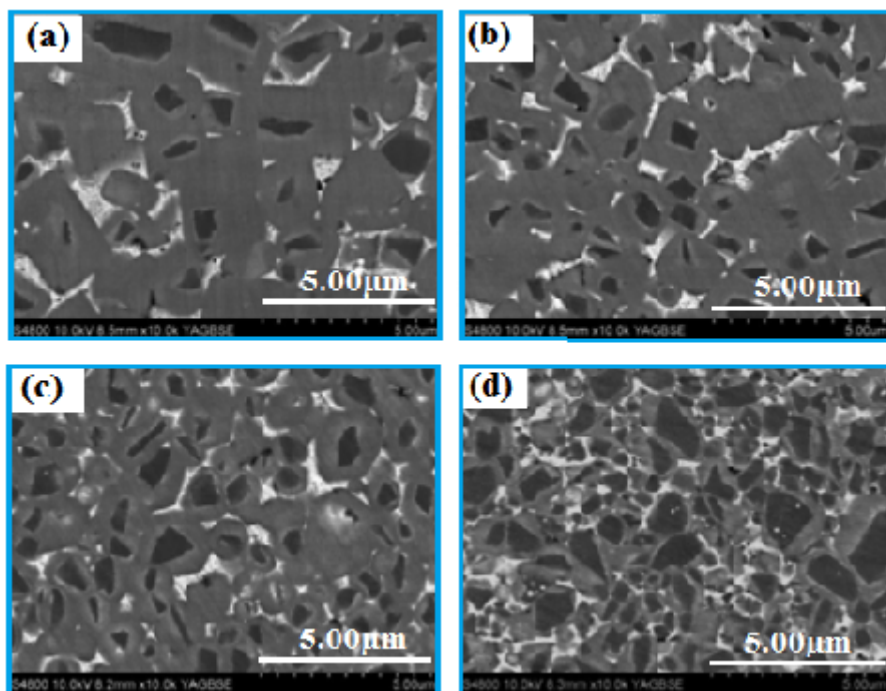


Figure I. 29 Micrographies MEB des cermets avec différentes teneurs en TiN (Pds.) : (a) 0%, (b) 7,5%, (c) 22,5%, et (d) 37,5% [97].

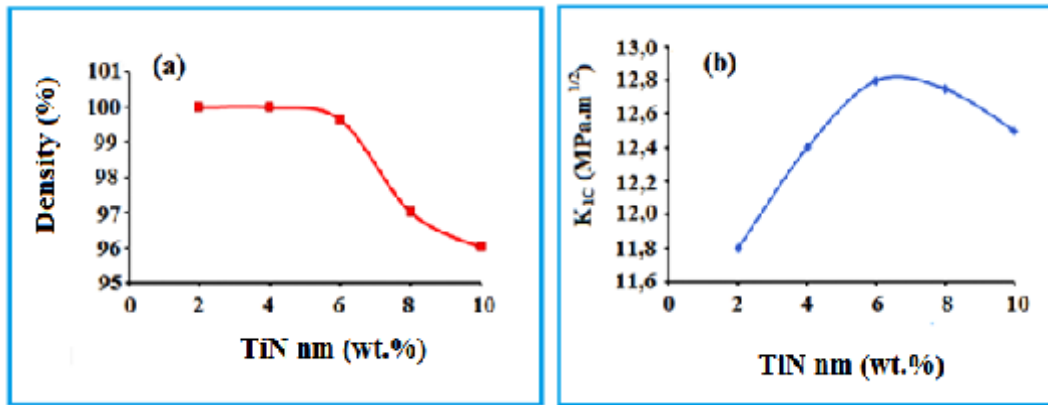


Figure I. 30 Effet de la teneur en TiN nanométrique sur (a) la densité et (b) sur la ténacité (K_{1C}) [97].

L'impact des additions de TiN sur la densité et la ténacité du cermet à base de TiC est illustré par la **figure I. 30**. Dans l'intervalle 2-6% Pds, la densité relative du cermet demeure constante. A partir de 6% Pds., on note une dégradation rapide de la densité du cermet. Par contre, K_{1C} accuse un maximum à 6% Pds.TiN. Au-delà, la densité et K_{1C} chutent brutalement. Le travail de S. Cardinal & all. [98] sur les cermets à base de TiC-Ni-Mo₂C a nettement mis en évidence l'influence de différentes additions de TiN et du mode frittage sur la microstructure et les propriétés. Des échantillons de solutions solides de Ti(C, N) denses dans le système binaire TiC-TiN ont été élaborés par pressage à chaud pendant 1 h à 1850°C sous une charge de 50 MPa (**tabl. I. 6**).

Tableau I. 6 Compositions des cermets étudiés (% Pds.) [98].

| Cermet | TiC | TiN | Mo ₂ C | Ni |
|--------|-----|-----|-------------------|----|
| 1 | 70 | 0 | 10 | 20 |
| 2 | 60 | 10 | 10 | 20 |
| 3 | 75 | 0 | 10 | 15 |
| 4 | 65 | 10 | 10 | 15 |

La formation de TiCN conduit à une microstructure de type « core-rim » et à des propriétés nettement améliorées. Une dureté de 2100 HV avec une ténacité de $6,3 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ont été obtenues (**tabl. I. 7**).

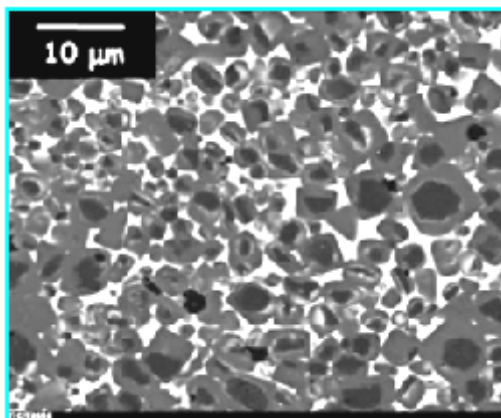


Figure I. 31 Micrographie MEB du cermet 4 : 10% TiN + 15% Ni [98].

La **figure I. 31** présente la micrographie MEB du cermet à 10% TiN + 15% Ni. La morphologie « core-rim » est nettement mise en évidence.

Tableau I. 7 Propriétés mécaniques du mélange TiC + TiN comprimé à 1850°C-1H [98].

| Echantillon | d/dth (%) | Paramètre « a » (nm) | K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{m}$) | σ_f (MPa) | $HV_{0,3}$ (kg/mm ²) | E (GPa) | ρ ($\mu\Omega.cm$) |
|-------------------------------------|-----------|----------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------------------|---------|---------------------------|
| TiC _{0,3} N _{0,7} | > 98 | 0,4265 | 5,4±0,62 | 360 | 1740±150 | 467 | 52,3 |
| TiC _{0,5} N _{0,5} | > 98 | 0,4280 | 6,3±0,03 | 435 | 2100±165 | 473 | 76,6 |
| TiC _{0,7} N _{0,3} | > 98 | 0,4296 | 5,7±0,1 | 330 | 2120±84 | 510 | 95,1 |

Dans l'ensemble, les additions de TiN dans le mélange TiC-Ni-Mo₂C engendrent une nette amélioration de la dureté et de la ténacité du cermet obtenu par compression à chaud (**tabl. I. 6**). Les cermets peuvent être également élaborés par frittage « flash ». La densité, la structure et les propriétés qui en découlent dépendront dans une large mesure de la température de frittage utilisée.

Dans le travail de L. Ding et al. [99], un cermet à base de TiC a été fabriqué par broyage à haute énergie des poudres de Ti, de graphite et de Ni, suivi par une synthèse au cours d'un frittage « flash » ou spark plasma sintering (SPS). Il a été établi que pour de plus basses températures de frittage (1000-1100°C), la conversion du mélange réactif reste incomplète et le produit du frittage demeure poreux (**fig. I. 32**). Pour des températures de 1200°C et plus, la conversion s'est avérée totale et la densification est meilleure (92%) avec une structure plus homogène (**fig. I. 33**).

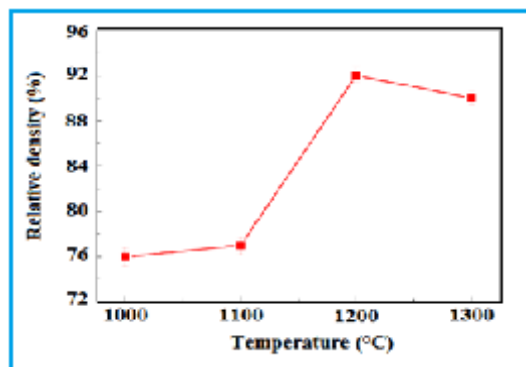


Figure I. 32 Influence de la température du frittage « flash » sur la densité du cermet à base de TiC [99].

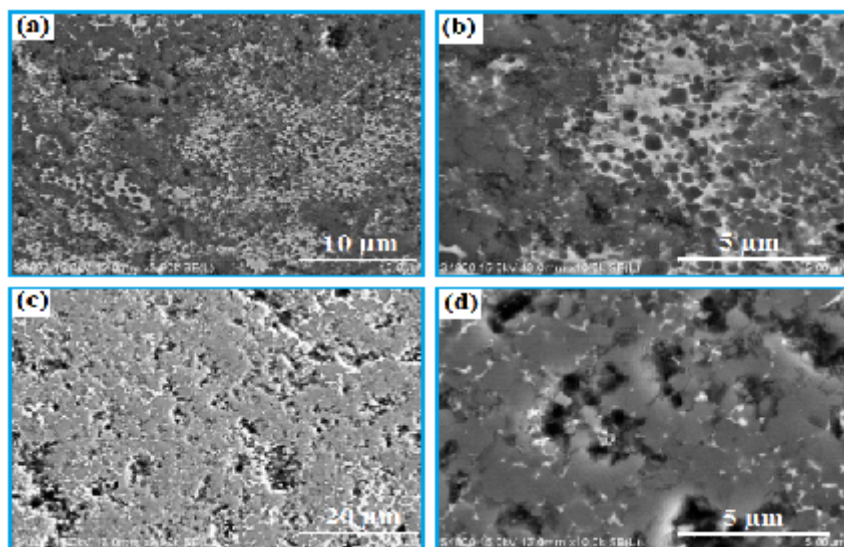


Figure I. 33 Micrographies MEB à différents grossissements de deux produits de frittage. Frittage à 1200°C (a et b) et 1300°C (c et d). Ni (zones claires) ; TiC (zones sombres) [99].

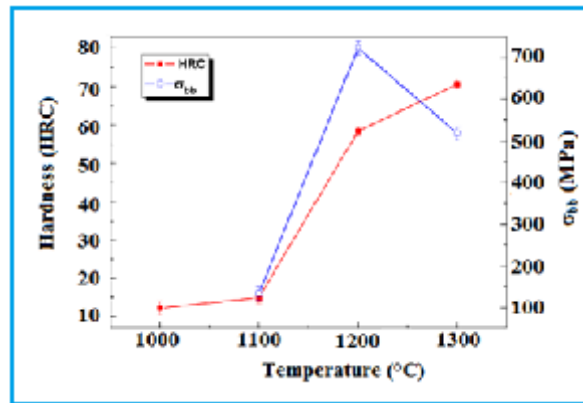


Figure I. 34 Effet du frittage sur les propriétés mécaniques du cermet à base de TiC [99].

La dureté accuse une nette augmentation à partir de 1100°C, contrairement à la résistance à la flexion qui atteint son maximum à 1200°C. A partir de cette température, la résistance à la flexion diminue sensiblement (**fig. I. 34**).

L'introduction des différents teneurs de Mo₂C dans les cermets (Ti, W)C-Ni produits par la technique SPS (Spark Plasma Sintering) conduit à des changements notables de la structure du matériau [100]. Il y a apparition d'une structure « core-rim » caractérisée par un noyau interne (core) blanc entouré d'un anneau externe de couleur grise (rim) (**fig. I. 35**).

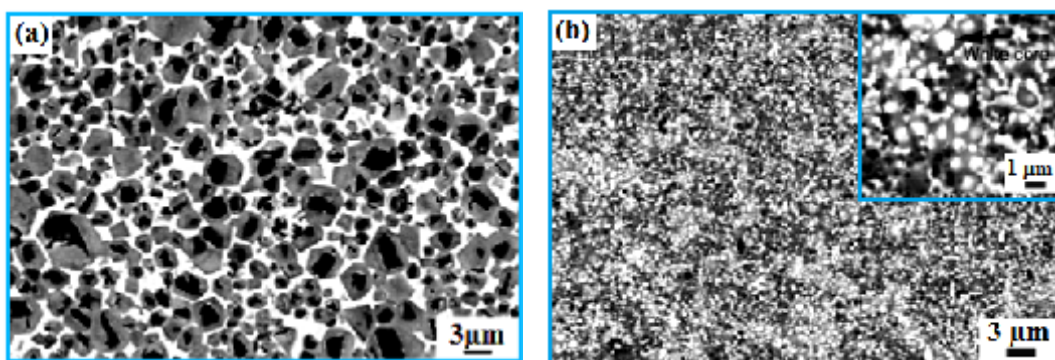


Figure I. 35 Microstructures des cermets à base de TiC avec différentes teneurs en Mo₂C (a) - 0%; (b) – 15% [100].

L'effet des additions de Mo₂C sur la structure, les dimensions des grains et sur la dureté du cermet est pratiquement indépendant de la technique d'élaboration du matériau. Ainsi, il a été également établi que les plus fortes teneurs en Mo, Ti et W ont été enregistrées dans la partie centrale ou core. Outre cela, ces ajouts de Mo₂C ont été à l'origine d'un

affinement de la microstructure et d'une amélioration de la dureté. Cependant, la ténacité du cermet décroît d'une manière monotone avec l'augmentation de la teneur en Mo_2C (fig. I. 36). Ces constatations ont été déjà faites pour le cas du frittage en phase liquide.

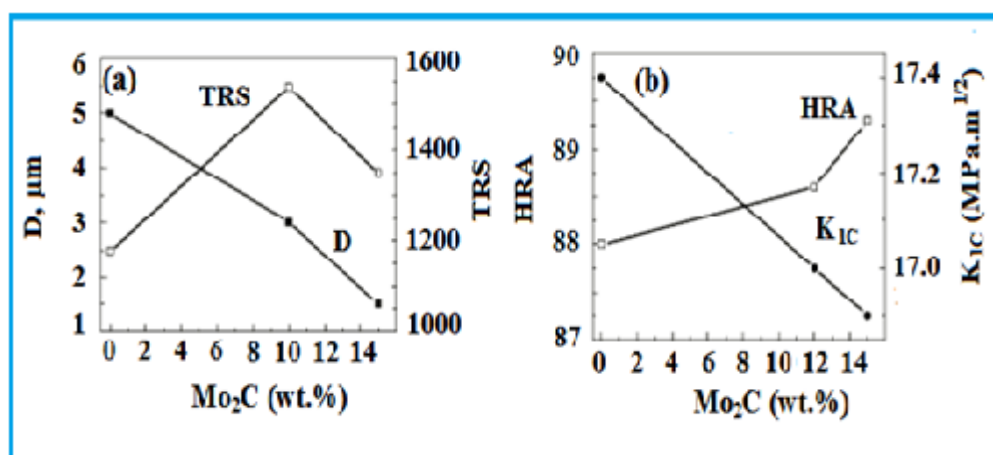


Figure I. 36 Evolution des dimensions du grain et des propriétés mécaniques des cermets à base de TiC en fonction de la teneur en Mo_2C [100].

La structure core-rim apparait souvent après un frittage en phase liquide des cermets à base de TiC-Ni, TiC-Co, Ti(C, N)-Ni, en présence de Mo_2C , de WC ou d'autres additions (fig. I. 37 a).

L'utilisation d'une solution solide de carbure de titane et de carbonitride de titane ($\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_{1-y}$) dans un procédé MSR (Mechanically induced Self-sustaining Reaction process), a permis la fabrication de cermets avec une microstructure spécifique. Les travaux de Chicardi et al. [101] ont montré que des cermets à base de solution solide (Ti, Ta) (C, N) avec le cobalt comme phase liante peuvent être synthétisés par un procédé de broyage en deux étapes.

La solution solide de carbonitrides de titane et de tantale (ou phase céramique) a été d'abord obtenue grâce à un procédé d'autocombustion induite mécaniquement par un broyage (MSR) à partir de mélange stœchiométrique de poudres de graphite, de Ti et de Ta dans une atmosphère d'azote.

Le cermet (Ti, Ta) (C, N)-Co a été quant à lui, élaboré par ajout du Co à la solution complexe (Ti, Ta)(C, N) et frittage en phase liquide à 1400 et 1600°C. Le résultat est un cermet complexe à base de (Ti, Ta)(C, N)-Co exhibant une microstructure caractérisée par une coalescence des grains, mais exempte de morphologie core-rim (**fig. I. 37 b**).

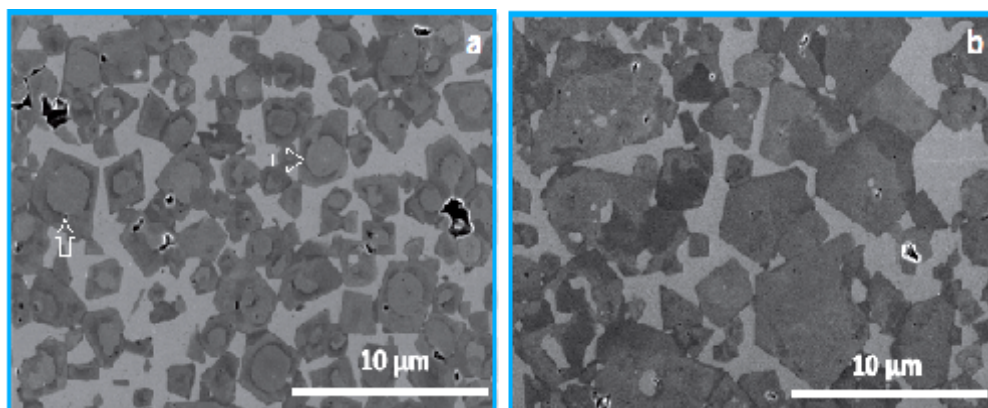


Figure I. 37 Micrographie MEB du cermet à base de $Ti_xTa_{1-x}C_yN_{1-y}$ (a) structure core-rim issue d'un mécanisme de dissolution-reprécipitation au cours du frittage; (b) structure sans morphologie core-rim caractérisée par une intense coalescence des grains [101].

Dans une étude parallèle réalisée par les mêmes auteurs [102], une solution solide des carbonitrides de titane et de tantale [(Ti, Ta)(C, N)] a été élaborée par MSR (Mechanically induced Self-sustaining Reaction). Le carbonitride complexe a servi de base à l'élaboration d'un cermet après addition de Co, broyage, compactage à froid et frittage en phase liquide. La structure obtenue selon cette procédure se distingue par une partie externe ou « rim » plus riche en titane, comparée à la partie centrale ou « core ». Cette structure est appelée « core-rim inverse » contrairement à la structure core-rim classique où le « core » est toujours plus riche en titane que le « rim ».

Le pressage isostatique à chaud a permis de fabriquer des cermets Mo-TiC hautement densifiés et sans fissures pour une large gamme de compositions, destinées aux centrales nucléaires [103]. La **figure I. 38** présente les micrographies MEB des cermets Mo-TiC avec des teneurs variables de TiC allant de 12,5 à 75% Pds. TiC.

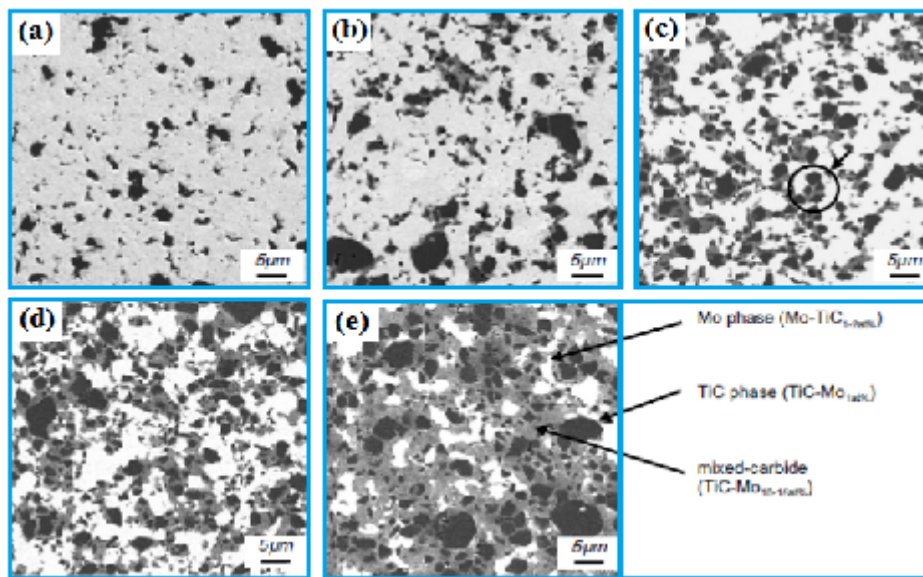


Figure I. 38 Micrographies MEB des cermets (a) Mo-12,5% TiC, (b) Mo-25% TiC, (c) Mo-37,5% TiC, (d) Mo-50% TiC, (e) Mo-75% TiC [103].

Au plan structural, l'enrichissement du cermet en carbure de titane conduit à un changement du rapport des phases formant la structure du matériau. A partir de 25%TiC, il y a apparition du carbure mixte (Ti, Mo)C, sans pour autant qu' il y ait formation d'une structure de type « core-rim ». L'évolution de la composition du cermet s'accompagne d'une amélioration notable de la dureté et du module d'Young, sans dégradation sensible de la ténacité.

La nature du liant métallique est souvent choisie selon les exigences dictées par les conditions de travail du cermet. Des cermets TiC-X% Ni₃Al (X= 20, 40) ont été élaborés par la technique d'infiltration [104] et destinés à l'emploi comme matériaux résistant à une usure intense. Les microstructures des cermets TiC-20% Ni₃Al et TiC-40% Ni₃Al présentent un caractère homogène et dense, preuve de la bonne mouillabilité des particules de TiC par Ni₃Al (fig. I. 39).

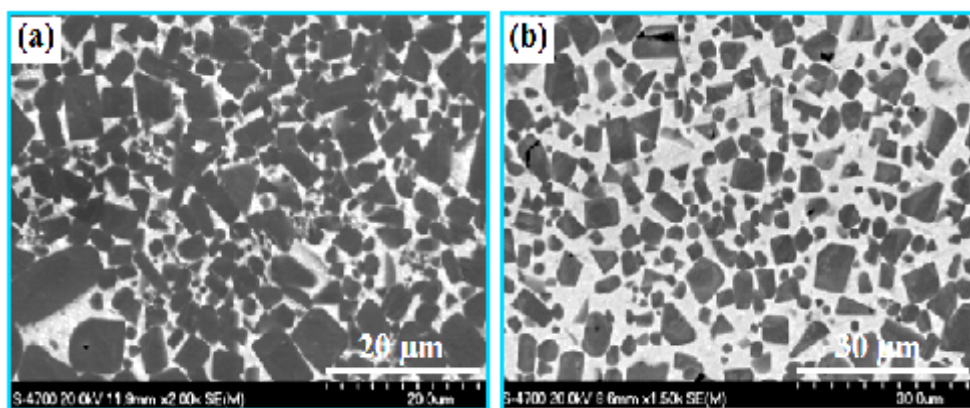


Figure I. 39 Microstructure MEB des cermet $TiC-Ni_3Al$ avec différentes teneurs en Ni_3Al : (a)-20% vol. et (b) 40% vol. [104].

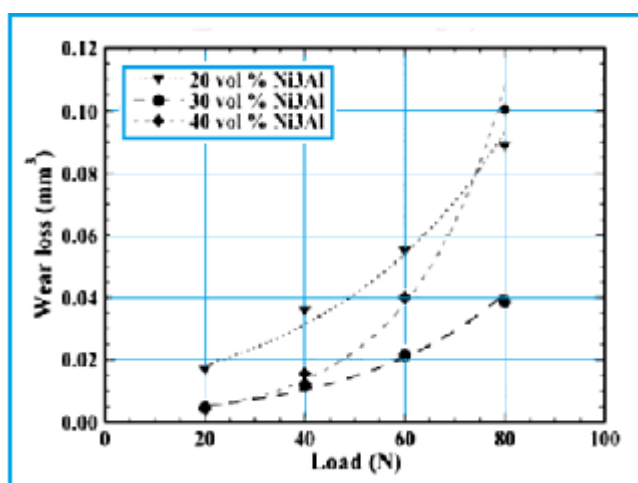


Figure I. 40 Influence de la charge et de la teneur en Ni_3Al sur les pertes volumiques lors de l'essai d'usure linéaire (durée - 2heures) [104].

Les essais d'usure linéaire ont montré une allure croissante des pertes volumiques avec l'augmentation de la charge appliquée (**fig. I. 40**). Les meilleurs résultats ont été enregistrés sur le cermet contenant 30% Ni_3Al .

I. 8 Synthèse de travaux récents sur les cermet à base de TiC

Les cermet à base de $TiC-Ni$, $(Ti, W)C-Ni$, $(Ti, Mo)C-Ni$ et $Ti(C, N)-Ni$ font l'objet d'une attention croissante [104, 105] ces dernières années en raison de leur extrême dureté, leur haute résistance à l'usure, ainsi que leur grande stabilité à haute température et leur inertie chimique [98, 105-107].

Les cermets sont particulièrement appropriés en tant que matériaux pour la confection d'outils de coupe et sont couramment produits selon les techniques de la métallurgie des poudres. Le procédé de fabrication comprend généralement une étape de frittage en présence d'une phase liquide permanente (liant fondu) [108], au cours de laquelle les cermets peuvent acquérir une structure caractéristique de type « core-rim » [109].

Plusieurs travaux sur le frittage en phase liquide de cermets à base de TiC-Ni et Ti(C, N)-Ni s'accordent sur le fait que la formation de la structure « core-rim » se fait selon un mécanisme de dissolution-reprécipitation [109-111]. Dans ce cas, la dissolution des particules de TiC ou de Ti (C, N) dans la phase liquide avec d'autres carbures secondaires, tels que Mo₂C, WC, TaC ou NbC, ajoutés souvent pour moduler la microstructure et les propriétés mécaniques des cermets, s'accompagne de la reprécipitation d'un carbure ou d'un carbonitride complexe (rim ou anneau) sur les particules de TiC ou de Ti(C, N) non dissoutes (core ou noyau).

Ainsi, le mécanisme de formation de la structure « core-rim » est conditionné par la présence d'une phase liquide permanente lors du frittage et d'une composition de départ de cermets favorisant l'apparition de cette microstructure spécifique. Certaines études suggèrent que l'apparition de cette structure commence par la formation d'un anneau (rim) interne, d'une épaisseur de quelques nanomètres provoquée par un processus de diffusion à l'état solide qui s'achève par la formation d'un second anneau (rim) externe par un mécanisme de dissolution-reprécipitation mentionnée précédemment [112-114].

Bien que des connaissances assez approfondies de la structure « core-rim » obtenue par frittage en phase liquide aient été acquises, les opinions sur l'influence de cette structure spécifique sur les propriétés du cermet ne sont pas toujours convergentes. Ainsi, il apparaît que l'anneau ou partie externe (rim) améliore la mouillabilité de la phase dure par le liant métallique et inhiberait le mécanisme de rapprochement des particules de Ti(C, N) l'une par

rapport à l'autre, lors de l'écoulement de la phase liquide, empêchant ainsi le grossissement des grains de Ti(C, N).

Comme mentionné dans la référence [114], un « rim » beaucoup plus complet renforcerait la cohésion entre les phases de la céramique et du liant, empêchant ainsi la propagation de la fissure dans les cermets. Cependant, selon ces mêmes auteurs, la résistance des cermets aurait tendance à diminuer fortement lorsque l'épaisseur de l'anneau ou « rim » est supérieure à 0,5 μm .

A l'inverse, d'autres auteurs ont affirmé qu'une dégradation importante de la ténacité du cermet peut être provoquée par la formation de l'interface core-rim générant des contraintes résiduelles qui accélèrent la propagation de la fissure [115]. Radjabi et al. [116] ont attiré l'attention sur l'état de contraintes de la structure « core-rim » et considèrent que l'augmentation de l'épaisseur du rim conduit à la diminution de la ténacité des cermets due au développement des contraintes de traction à l'interface entre le cœur (core) et l'anneau externe (rim).

D'autre part, comme TiC et Ti(C, N), ainsi que d'autres carbures de métaux de transition, peuvent être produits par un processus de combustion [117], de nombreux chercheurs ont appliqué cette technique pour le développement de cermets. La méthode de synthèse par combustion auto-propagée à haute température (SHS) a été largement employée [118-120] comparée à la méthode de l'explosion thermique (TE) [121].

La différence entre les deux modes de combustion est que lors de la combustion autopropagée ou Self heating high propagating temperature synthesis (SHS), la réaction exothermique est amorcée à partir d'une seule extrémité du comprimé réactif. Par contre, pour l'explosion thermique (TE), l'amorçage de la réaction se produit simultanément dans tout le volume du comprimé. Outre cela, la combustion activée par broyage à haute énergie, appelée

réaction d'autocombustion induite mécaniquement (MSR), a également été proposée pour produire de nouvelles compositions de cermet [122, 123].

Récemment, de nouvelles procédures combinant la combustion (SHS ou TE) et des méthodes de pressage ont été développées pour réaliser un processus de synthèse/densification en une seule étape [124-128]. Dans ces processus, une charge uniaxiale est appliquée juste après la réaction de combustion. Le principal avantage du régime proposé sera alors de raccourcir considérablement le cycle global de la production de cermets.

Jusqu'à présent, des compositions simples, principalement des mélanges Ti-C-Ni, ont été explorés. Cependant, il y a peu de travaux traitant de mélanges plus complexes, surtout s'ils contiennent des métaux de transition qui sont susceptibles de provoquer la formation d'une structure de type « core-rim ». Dans ces cas, cette structure peut également apparaître, mais selon un mécanisme différent relativement à celui mis en jeu lors du frittage en phase liquide classique. La phase liquide peut être alors transitoire et disparaître quelque temps après l'extinction de l'onde de combustion.

De nouvelles applications des cermets, autres que la résistance à l'usure, se profilent donc à l'horizon.

Les cermets, de par leur composition, présentent également un excellent comportement à l'oxydation et au fluage et peuvent être proposés comme matériaux réfractaires. De ce point de vue, en raison de leurs propriétés réfractaires, les cermets tels que WC-Co, TiC-Ni et Ti(C, N)-Ni ont souvent été considérés comme des matériaux destinés à la confection des outils de coupe. Dans ce cas, la partie active de l'outil est soumise à un échauffement rapide par friction dans lequel la température dépasse rarement 800°C [129].

Néanmoins, lorsque les cermets sont utilisés comme outils d'extrusion à chaud, la température de la partie de travail peut facilement atteindre 1050°C. De ce fait, des recherches récentes ont porté sur le comportement de cermets à base de carbure-liant métallique, à des

températures supérieures à 900°C. Il a été démontré que des paramètres tels que la température, la composition du matériau et l'activité thermodynamique de l'oxygène contrôlent la croissance de la couche d'oxydes, et la nature des oxydes complexes qui en résultent [45].

De plus, la croissance de la couche d'oxydes s'accompagne inévitablement de l'apparition et de l'accumulation de contraintes internes. Lorsque le niveau critique de ces contraintes est atteint, une fissuration ou même une dégradation de la couche d'oxydes par décollement a lieu [130]. Inversement, lorsque le matériau est simultanément soumis à des sollicitations complexes fluage-oxydation, la vitesse de croissance de la couche d'oxydes et sa structure peuvent être modifiées de manière significative [131].

Chapitre II MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous présentons dans ce chapitre, l'instrument principal autour duquel différentes techniques d'élaboration et de caractérisation ont été développées durant cette thèse.

En effet, nous commençons par donner les mélanges des poudres de départ utilisés pour la confection des matériaux, avec les compositions recherchées. Ensuite nous décrirons la méthode et la procédure de fabrication proposée pour l'obtention des cermets à base de TiC-Ni. Finalement, on passera en revue les techniques de caractérisation telles que : DRX, MEB, DSC, microdureté, nanoindentation, fatigue thermique-fluage, oxydation, tribologie, ...etc.

II. 1. Matériaux et procédure expérimentale

II. 1. 1. Matériaux

Les poudres de départ utilisées pour l'élaboration des cermets à base de TiC-Ni sont données par le **tableau II. 1**. On y retrouve les dimensions des particules, la pureté ainsi que le fournisseur de ces poudres.

Tableau II. 1 Caractéristiques des poudres de départ.

| Poudre | Dimension de la particule (µm) | Pureté (%) | Fournisseur |
|----------|--------------------------------|------------|-------------|
| Ti | < 44 | 99,5 | Aldrich |
| Cr | < 44 | 99,0 | Alfa Aesar |
| Mo | 2 | 99,9 | Good Fellow |
| W | 100 | 99,95 | Good Fellow |
| Ni | 3-7 | 99,9 | Alfa Aesar |
| Graphite | 1-2 | - | Aldrich |

Le **tableau II. 2** présente les compositions des mélanges de départ des cermets TiC-Ni élaborés pour cette étude au laboratoire de métallurgie des poudres du département de métallurgie et génie des matériaux (Université Badji Mokhtar d'Annaba), selon une procédure bien définie.

Tableau II. 2 Compositions initiales des mélanges de poudres et les compositions finales des cermets étudiés.

| Echantillon | Composition des mélanges de poudres (% Pds.) | Composition des cermets (% Pds.) |
|----------------|--|--|
| S ₀ | 70(80Ti+20C)+30Ni | 70TiC + 30Ni |
| S ₁ | 70[80(80Ti+20C)+20(86,67Cr+13,33C)]+30Ni | 70(80TiC+20Cr ₃ C ₂)+30Ni |
| S ₂ | 70[80(80Ti+20C)+20(94,12Mo+5,88C)]+30Ni | 70(80TiC+20Mo ₂ C)+30Ni |
| S ₃ | 70[80(80Ti+20C)+20(93,9W+6,1C)]+30Ni | 70(80TiC+20WC)+30Ni |

II. 1. 2. Elaboration des cermets

Les poudres sont d'abord séchées dans une armoire chauffante à 80 °C durant 24 h afin d'éliminer les molécules de gaz adsorbées (O₂, H₂O, ...) à la surface des particules puis pesées à l'aide d'une microbalance pour obtenir les compositions désirées.

Ces mélanges sont alors homogénéisés dans un broyeur à billes en acier inoxydable pendant 6 h afin d'éviter un mélange hétérogène. Des comprimés à vert d'un poids de 5,0 g, de diamètre 13 mm et d'une porosité moyenne de 50%, ont été, par la suite, confectionnés par compression uniaxiale à froid sous charge constante dans une matrice en carbure de tungstène.

Une fois les comprimés à vert des cermets à base de TiC-Ni préparés, ces derniers sont introduits dans une matrice en graphite, l'ensemble matrice – échantillon est placé dans la chambre d'une presse à chaud (modèle FCT 2000-50) (**fig. II. 1**), dans laquelle la combustion de l'échantillon en mode explosion thermique a lieu.

Le régime proposé et étudié pour l'élaboration de nos cermets (**fig. II. 2**) consiste à réaliser un chauffage des échantillons dans la chambre de la presse sous vide primaire avec une vitesse de 36 °C/min.



Figure II. 1 Vue générale de la presse de frittage sous charge

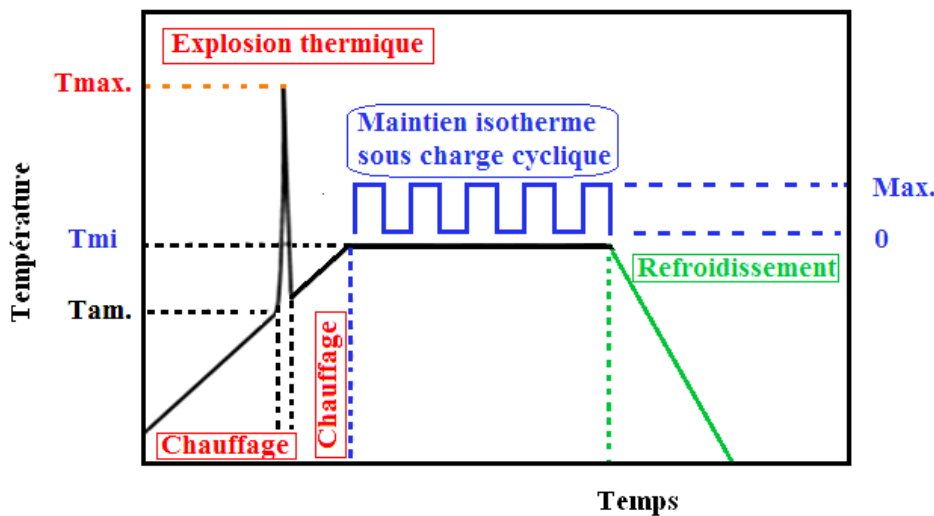
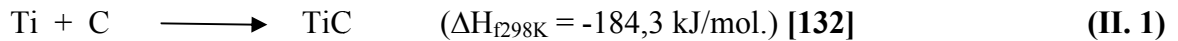


Figure II. 2 Représentation schématique du régime d'élaboration des cermets.

L'explosion thermique a lieu durant la montée en température (T_{am}) suite au déroulement de la réaction de synthèse de TiC, à caractère fortement exothermique:



Pratiquement, cette température se situe dans l'intervalle 900-1080 °C selon la composition du mélange réactif de départ (tabl. II. 2).

Dans les conditions expérimentales d'élaboration des cermets (fig. II. 2), la température d'amorçage de la réaction de synthèse (T_{am}) a été déterminée à partir des

variations de la courbe de pression de la chambre de combustion. L'augmentation brutale de la pression à l'intérieur du réacteur peut être attribuée à l'évaporation d'une faible quantité des poudres pures de départ et des impuretés volatiles durant le pic exothermique. Cela se traduit par l'apparition d'un pic sur la courbe de pression, à partir de laquelle il est facile de déduire la température d'amorçage du processus exothermique.

Par conséquent, la température d'amorçage de la combustion $T_{am.}$ peut être facilement déterminée à partir de la pression du réacteur. Par contre, la température maximale ou température adiabatique ($T_{ad.}$) atteinte par le processus exothermique, a été calculée selon la méthode développée par B. Holt et Z. A. Munir [132], principalement basée sur l'expression suivante:

$$\Delta H_{f298K} = \int_{298}^{T_{ad.}} C_p dT \quad (\text{II. 2})$$

Où : ΔH_{f298K} est l'enthalpie de la réaction, [kJ/mole]

$T_{ad.}$ est la température adiabatique, [K]

C_p est la capacité calorifique du produit solide [J/K. mole]

Après le pic exothermique, le chauffage de l'échantillon a été prolongé jusqu'à 1300 °C, suivi d'un maintien isotherme sous une charge de compression pendant 60 min. Pour réduire les pertes de métal dans l'entrejeu poinçon-matrice par écoulement visqueux et éviter l'altération de la densité des cermets, la charge de compression (3,2 kg/mm²) a été appliquée d'une manière cyclique chaque 5 min, durant le maintien isotherme (**fig. II. 2**).

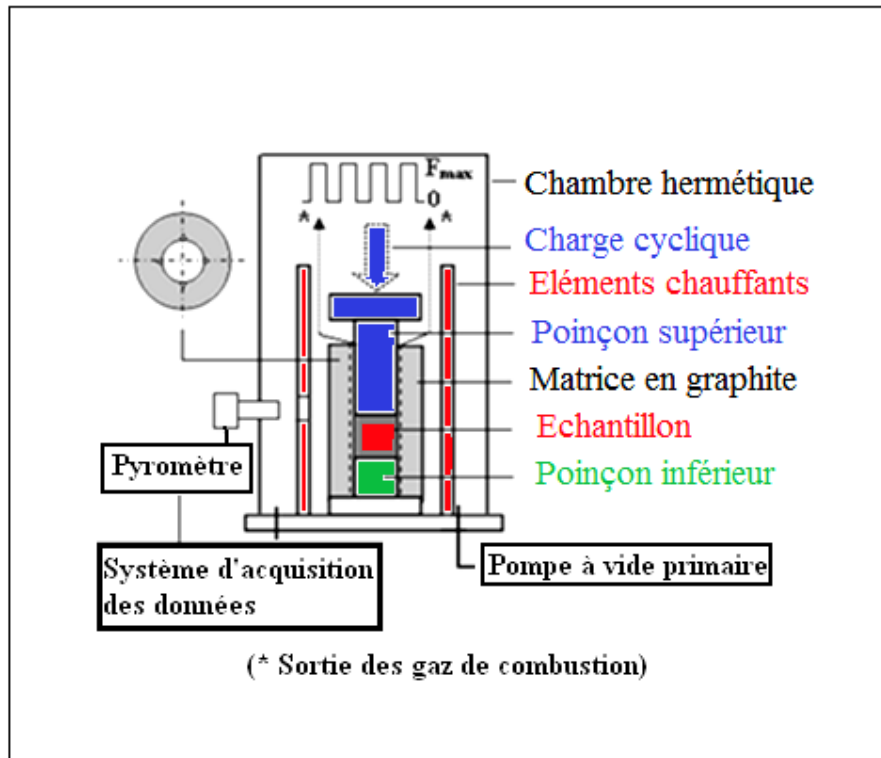


Figure II. 3 Représentation schématique du réacteur pour l'élaboration des cermets.

La réalisation du régime d'élaboration proposé, compte tenu des spécificités de la combustion en mode explosion, a nécessité la mise au point d'un assemblage complexe présenté par la **figure II. 3**. Après combustion et maintien isotherme sous charge (ET+CC), le refroidissement du produit a été assuré sous vide primaire, avec une vitesse de 7 °C/min. Une partie des échantillons a été élaborée selon un deuxième régime où la charge cyclique est appliqué durant le pic exothermique, en d'autres termes, l'explosion thermique et la densification de l'échantillon ont lieu simultanément (ET/CC). Les variantes des régimes étudiés sont présentées par la **figure II. 4**.

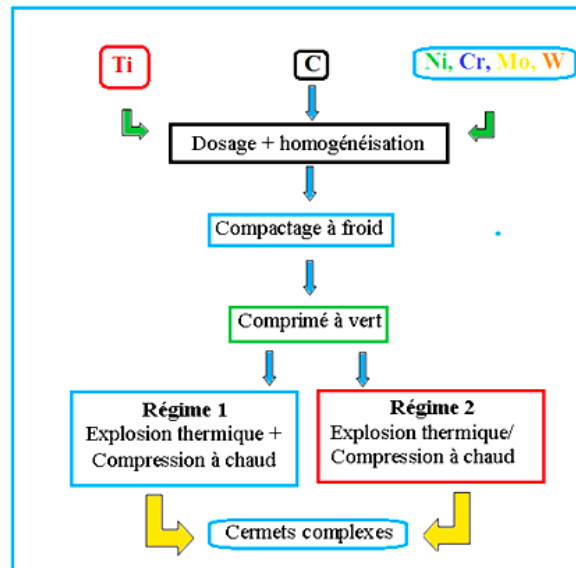


Figure II. 4 Représentation schématique des régimes d'élaboration.

D'autres échantillons de composition S_0 (70%Pds. TiC+30%Pds. Ni) ont été également préparés par frittage sous charge ou compression à chaud (CC) sur des comprimés à froid issus d'un mélange TiC-Ni. Le carbure de titane a été obtenu par réduction de TiO_2 au carbone. Cette variante de préparation du cermet TiC-Ni ne comporte pas l'étape de combustion.

Les cermets ainsi obtenus ont fait l'objet de plusieurs investigations.

II. 2. Techniques d'investigations

II. 2. 1. Densité relative et porosité

La détermination de la densité relative des comprimés à vert a été réalisée par calcul du volume de l'échantillon et par mesure de sa masse. Cependant, la densité du cermet complexe après combustion et compression à chaud (d_m) a été mesurée par immersion à l'aide d'une balance de type Mettler Toledo XS64.

La densité théorique (d_{th}) du cermet ou encore de notre alliage, sans aucune porosité, a été calculée selon la formule:

$$d_{th} = \frac{d_1 d_2 d_3 \dots d_n}{p_1 d_2 d_3 \dots d_n + p_2 d_1 d_3 \dots d_n + \dots + p_n d_1 d_2 \dots d_{n-1}} \cdot 100\% \quad (II. 3)$$

Où:

d_{th} est la densité théorique du cermet (en g/cm^3)

p_n est la proportion du composant (en %)

d_n est la densité théorique du composant (en g/cm^3)

La densité relative finale du cermet peut être calculée selon l'expression connue :

$$dr = \frac{d_m}{d_{th}} 100\% \quad (\text{II. 4})$$

Le calcul du taux de porosité « Θ_t » des différents cermets élaborés par la technique décrite ci-dessus est basée sur la formule suivante : $\Theta_t = 100 - dr$ (II. 5)

Sachant que Θ_t est exprimée en %.

II. 2. 2. Microdureté Vickers

La mesure de la microdureté est une préoccupation importante pour les métallurgistes. En effet, cette technique permet d'accéder aux propriétés des matériaux quelque soit la technique d'élaboration utilisée.

Dans notre cas, les tests de microdureté réalisés permettront de connaître l'influence des éléments d'additions (Cr, Mo et W) sur les propriétés mécaniques des différents cermets comparés au cermet de base (TiC – Ni). Ces mesures mettront en évidence également l'impact des structures de type «core-rim» formées après explosion thermique sous charge, sur les propriétés de ces cermets.

II. 2. 2.1. Principe

La dureté par indentation est une mesure de la résistance d'un matériau solide à la déformation lorsqu'une force de compression lui est appliquée.

Un essai de microdureté est un essai de dureté du matériau où une charge inférieure à 1 kg est appliquée. Dans notre cas, les mesures de microdureté Vickers (HV) ont été effectuées avec une charge de 200 g à l'aide d'un duromètre de type Innovatest 400. L'empreinte laissée par un diamant pyramidal (136°) chargé sous un certain poids sur le matériau est mesurée et le calcul de la dureté est alors donné par la relation suivante :

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (\text{II. 6})$$

où «P» est la charge appliquée en Newtons et «d» la longueur de la diagonale en microns.

Cette méthode relativement simple est utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques d'un volume relativement faible du matériau. Les valeurs mesurées en (MPa) sont le résultat d'une moyenne de 20 mesures.

II. 2. 3. Nanoindentation

Les essais de nanoindentation ont permis de connaître la dureté ainsi que le module d'Young pour chaque composition des cermets et cela à l'échelle de la particule. Les profondeurs de pénétration ainsi que l'allure des courbes charge-décharge seront des critères valables d'appréciation de la ténacité des cermets à base de TiC-Ni.

De même, l'influence de la charge appliquée sur les propriétés mécaniques des cermets sera établie de manière précise grâce à la réponse des différents constituants de la structure, à l'application de cette charge.

II. 2. 3. 1. Généralités

La nanoindentation est une technique qui permet de déterminer la dureté ou encore la résistance à la pénétration et les propriétés élastiques d'un matériau.

Les tests de nanoindentation sont souvent employés pour mesurer les propriétés mécaniques des films minces, des matériaux multiphasés (composite, cermet, ...etc.), des matériaux à structure nanocristalline, ... etc.

Elle consiste à faire pénétrer une pointe de géométrie connue au sein d'un matériau à étudier, sur une faible épaisseur et à suivre l'évolution de sa pénétration en fonction de la charge appliquée.

II. 2. 3. 2. Procédure d'essai

Lors de la réalisation d'un essai de nanoindentation, on applique en premier la charge provoquant un enfoncement de l'indenteur dans l'échantillon, induisant des déformations élastiques et plastiques dans la zone de contact. En seconde étape, l'indenteur est retiré et une empreinte résiduelle persiste alors à la surface de l'échantillon.

Les géométries de l'indenteur sont diverses, mais les plus couramment utilisées sont ceux dont la pointe est de type Berkovich (pyramide en diamant à base triangulaire) ou encore de type Vickers (pyramide en diamant à base carrée).

Au cours de l'essai de la nanoindentation, on enregistre donc de manière continue l'évolution de l'enfoncement de la pointe avec la charge d'indentation au cours des étapes de charge et de décharge afin d'observer la réponse élastique et plastique du matériau. Le résultat est la courbe charge-décharge (fig. II. 5) qui montre l'évolution de la charge appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de l'empreinte.

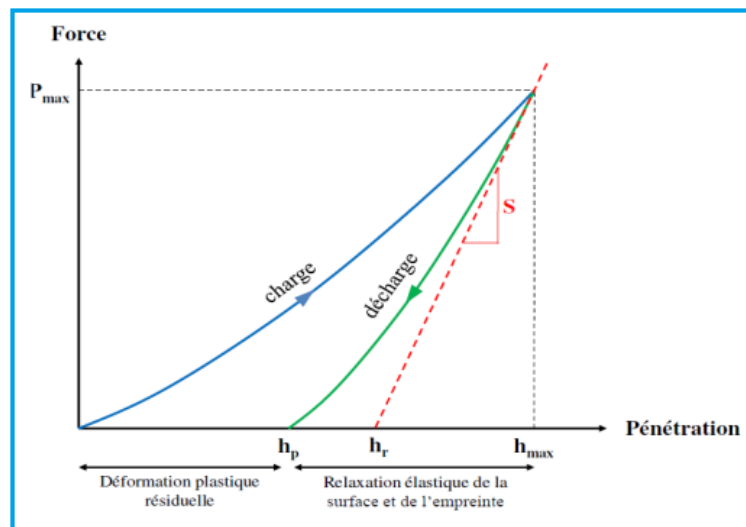


Figure II. 5 Courbe charge-décharge d'indentation instrumentée [133].

La dureté par indentation du matériau nommée H (en GPa) est définie par le rapport entre la charge maximale appliquée (P_{\max}) et l'aire de contact de l'empreinte projetée A_c (fig. II. 6) et peut être déterminée par la relation suivante :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (\text{II. 7})$$

L'aire de contact A_c (mm^2) entre l'indenteur et l'échantillon est définie comme une fonction de la profondeur de contact h_c (mm).

$$A_c = 24,56 h_c^2 \quad (\text{II. 8})$$

Avec
$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (\text{II. 9})$$

Puisque la profondeur totale d'indentation h_{max} (mesurée par le déplacement de la pointe) est la somme de la profondeur de contact h_c et de la profondeur h_s à la périphérie de l'indentation où le pénétrateur ne vient pas en contact avec la surface du matériau, c'est-à-dire,

$$h_{max} = h_c + h_s \quad (\text{II. 10})$$

comme représenté sur la **figure II. 6**. Le terme de déplacement de surface h_s est calculé selon la formule qui suit :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (\text{II. 11})$$

Sachant que ε est une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur Berkovich $\varepsilon = 0,75$

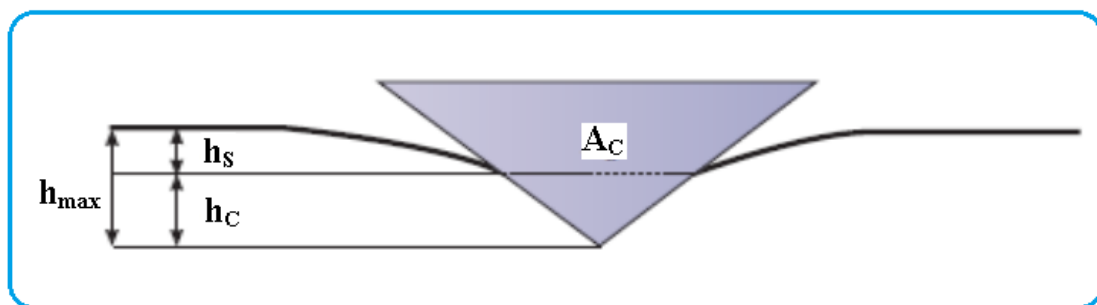


Figure II. 6 Schéma montrant la profondeur totale d'indentation h_{max} de la zone de contact A_c entre l'indenteur et le matériau [133].

Il faut noter que la courbe de décharge dépend du caractère élastique du matériau. De ce fait, le module d'Young peut être calculé en mesurant la rigidité du matériau (S) qui correspond à la tangente prise au sommet de la courbe de décharge (**fig. II. 5**). Selon le modèle de W. C. Oliver et G. M. Pharr [133] qui relie la rigidité (S) à l'aire de l'empreinte

(A_c) et au module d'Young réduit (E_r) du matériau, le module élasticité (E_r) est déduit des deux relations suivantes :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta E_r \sqrt{A_c} \quad (\text{II. 12})$$

Où : β est un coefficient de correction égal à 1,034 pour l'indenteur Berkovich.

De même, le calcul du module d'Young doit tenir compte de la déformation, même minime, de la pointe en diamant durant l'indentation. Il est donc possible de définir un module effectif ou encore un module apparent E_r .

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

ν_i - coefficient de Poisson de l'indenteur ($\nu_i = 0,07$).

E_i - le module d'élasticité de l'indenteur ($E_i = 1141$ GPa).

E_r - module d'élasticité réduit (en GPa).

ν - coefficient de Poisson de l'échantillon.

E - module d'élasticité de l'échantillon.

Les essais de nanodureté ont été réalisés sur un nano-indenteur de type XP-MTS dont la charge peut varier de quelques μN à 10 N, avec un indenteur Berkovich. Cet indenteur se trouve au laboratoire de mécanique, surfaces, matériaux et procédés (MSMP) de l'Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de Lille (France).

Les essais ont été effectués avec une charge maximale de 80 mN pour montrer l'impact de la morphologie «core-rim» sur les caractéristiques mécaniques des cermets à base de TiC-Ni. Les essais de nanoindentation ont également permis de connaître la dureté et le module d'Young pour chaque composition et cela, à l'échelle de la particule tout en mettant en exergue l'influence de la charge appliquée sur les propriétés mécaniques des cermets. Il faut noter que les résultats enregistrés sont une moyenne d'une série de valeurs.

II. 2. 4. Diffraction des rayons X

L'identification des phases formées lors de l'explosion thermique et du maintien isotherme a été possible grâce à l'analyse par diffraction de rayons X. L'analyse des différents spectres a permis aussi de révéler les transformations de phases qui s'opèrent dans la structure du cermet après chaque étape d'élaboration. L'évolution du paramètre de la maille cubique du carbure de titane, après combustion et, après combustion et maintien isotherme ainsi que l'état de contrainte ont été retenus comme paramètres d'appréciation des changements de phases.

Le comportement à l'oxydation à haute température des cermets a été révélé également par cette même technique.

II. 2. 4. 1. Principe

La diffraction des rayons X nommée (DRX) est destinée à caractériser les matériaux sans effets destructeurs. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide des phases pour une grande quantité d'échantillons cristallins.

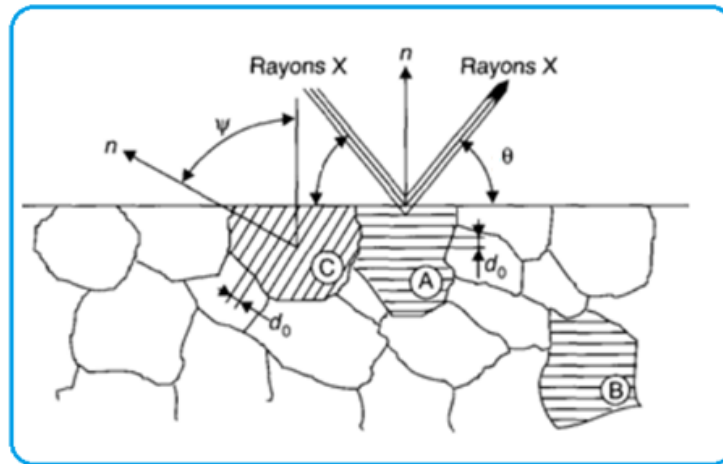


Figure II. 7 Principe de la diffraction des rayons X basé sur la théorie de Bragg [134].

II. 2. 4. 2. Procédure expérimentale et de calcul

L'identification et la caractérisation structurale des phases cristallines constituant nos cermets à base de TiC – Ni élaborés par la technique d'explosion thermique sous charge a été confirmée par la technique de diffraction (DRX). Les spectres de diffraction des rayons X obtenus ont été réalisés dans une chambre de diffraction appelé aussi diffractomètre de type Panalytical X Pert highscore (université de Béjaia), utilisant une anticathode en cuivre (Cu Kα avec $\lambda = 0,1540598$ nm). Les variations du paramètre "a" de la maille cubique de TiC ont été calculées à partir des raies de diffraction (111), (200), (220) et (311) en utilisant l'équation de Bragg (II. 14).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II. 14})$$

Où θ est l'angle de Bragg, λ est la longueur d'ondes des rayons X et d_{hk} est la distance interatomique qui est, dans notre cas :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II. 15})$$

Où "a" est le paramètre de la maille cubique du carbure de titane et (hkl) sont les indices de Miller des pics de diffraction considérés (cas des grains A et B). En observant la figure II.7 nous pouvons déduire l'existence de l'angle de rotation Ψ dont il faut tenir compte pour pouvoir respecter la loi de Bragg comme dans le cas du grain (C) orienté différemment.

Partant de l'hypothèse que tout changement de la structure s'accompagne d'un changement de l'état de contraintes du matériau, la méthode Hall-Williamson [135] a été utilisée pour connaître la nature des contraintes apparaissant à l'intérieur de la particule de TiC. Cette approche est basée sur la relation II. 16.

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (\text{II. 16})$$

L'équation de Hall-Williamson comprend le terme de taille de cristallite de Scherrer (D) et le terme de micro-contrainte (ε). Dans ce cas β est la largeur maximale à mi-hauteur des pics de diffraction considérés. La pente de la courbe $\beta \cos \theta$ par rapport à $4 \sin \theta$ quantifie la déformation résiduelle de l'échantillon.

II. 2. 5. Microscope électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière, elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à celles de la microscopie optique.

En ce qui nous concerne, cette dernière technique sera un outil incontournable pour l'analyse semi-quantitative des nouvelles structures des échantillons obtenues par explosion thermique et maintien sous charge. Cette étude permettra également d'exhiber la morphologie des faciès d'usure et des couches oxydées des cermets après différents tests.

II. 2. 5. 1. Description du microscope électronique à balayage

Les principaux éléments composant un Microscope Electronique à Balayage sont : la source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à

un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la **figure II. 8**.

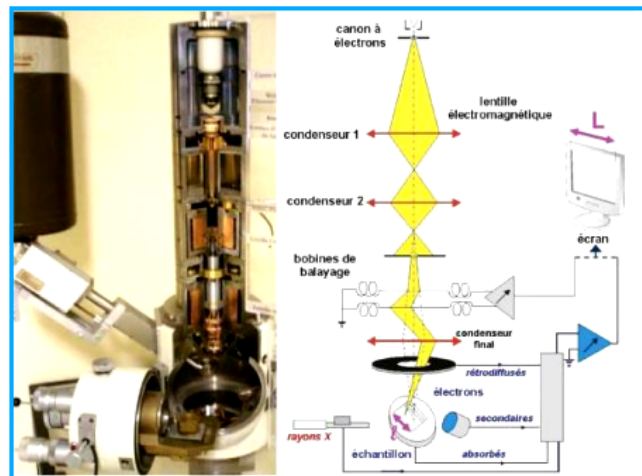


Figure II. 8 Photo de la coupe d'un MEB et son schéma de fonctionnement [136].

II. 2. 5. 2. Principe de la microscopie électronique à balayage

En microscopie électronique à balayage (MEB) ou encore en anglais (SEM) : Scanning Electron Microscopy), un fin faisceau d'électrons dont l'énergie peut varier de quelques centaines d'eV à 40 keV est focalisé à la surface de l'échantillon, qu'il balaye selon une trame de lignes parallèles. Sous l'impact de ce faisceau d'électrons, de diverses interactions électrons-matière résulte de l'émission de différents signaux. Ces derniers sont collectés pour former une image de la surface de l'objet à observer, ou pour faire une analyse chimique de cette même surface.

Les principaux signaux émis en SEM sont représentés à la **figure II. 9** avec leur zone de provenance dans le volume d'interaction électrons-matière. Les trois signaux généralement collectés sont les électrons secondaires (SE : Secondary Electrons) qui ont une énergie de 0 à 50 eV (contraste essentiellement topographique), les électrons rétrodiffusés (BSE : Backscatterd Electrons) qui ont une énergie élevée voisine de l'énergie du faisceau incident (contraste topographique et/ou chimique), et les photons X caractéristiques de la chimie de l'échantillon (analyse chimique).

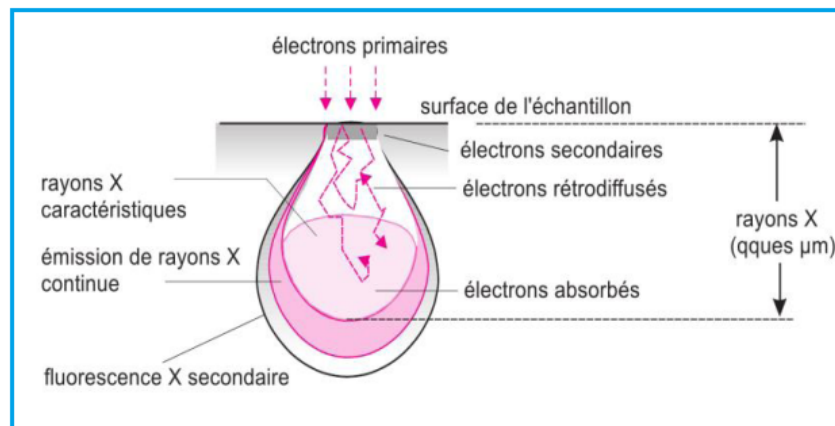


Figure II. 9 Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau [134].

Les analyses par microscopie à balayage (MEB) et quantitative (EDX) ont été réalisées sur des microscopes de type Philips XL30 (Université Paris-Sud 11- Saclay France), FEI Quanta-250 (ENSMM d'Annaba) et JEOL JSM-68-10LA (Université d'Oran USTO).

Les échantillons destinés aux observations sur microscope électronique ont été préalablement polis et nettoyés par immersion dans un bain ultrasonique (modèle Raypa-UCI-75), pendant 60 min afin d'éliminer toute trace d'impuretés à la surface.

Nous avons réalisé la microscopie électronique à balayage avec analyse quantitative dans le but suivant:

- Mise en évidence de la structure à fort grossissement pour détecter les spécificités microstructurales engendrées par les éléments d'addition.
- Confirmation de la nature des phases des cermets par appréciation quantitative (cartographie X et profils de concentration).
- Etude du caractère de dégradation du matériau lors des essais tribologiques.
- Etude structurale des couches oxydées des cermets.

II. 2. 6. Calorimétrie différentielle à balayage

Cette technique appelée (DSC) permet de déterminer la température et la chaleur échangée entre l'échantillon et l'environnement lorsque ce dernier est soumis à une variation

linéaire de température en fonction du temps. Dans notre étude, elle est exploitée pour déterminer la chronologie d'apparition des carbures en plus du carbure de titane et connaître les effets thermiques de leurs réactions.

II. 2. 6. 1. Principe

Le calorimètre différentiel à balayage est composé de deux creusets dont l'un est vide (référence) et l'autre contient l'échantillon à mesurer. La mesure de la différence du flux de chaleur nécessaire au maintien de l'échantillon à la même température que celle de la référence lors du chauffage (ou du refroidissement) est enregistrée. Les transformations qui interviennent se traduisent par un pic (endothermique ou exothermique) et l'intégration de ce pic par rapport au temps permet d'évaluer la chaleur de réaction mise en jeu quand le matériau est soumis à une variation de température linéaire sous atmosphère contrôlée (argon, hélium). Les échanges calorifiques qui se produisent sous pression constante reviennent à mesurer la différence d'enthalpie ($dH = dQ$) entre les deux creusets.

II. 2. 6. 2. Appareillage

Les mesures ont été effectuées avec un calorimètre DSC Q100 TA installé au laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides «LM2S» du département de Physique. Le déroulement des différentes réactions lors du chauffage des cermets est exécuté dans l'intervalle 20 à 1300 °C dans des creusets en alumine.

Les mélanges de départ sont comprimés à froid avant de les chauffer à la température indiquée. Les vitesses de chauffage choisies sont 4 °C/min et 10 °C/min, sous flux protecteur d'argon de 50 ml/min.

II. 2. 7. Etude du comportement tribologique

Les tests tribologiques des cermets élaborés dans le cadre de cette étude ont pour objectif de révéler leur comportement au frottement et à l'usure en régime sec. Ces informations ouvriront éventuellement des nouvelles perspectives d'applications.

II. 2. 7. 1. Dispositif expérimental

A-Taux d'usure

Le comportement tribologique des cermets a été étudié grâce aux tests d'usure qui ont nécessité la conception d'un montage expérimental adéquat, assemblé au laboratoire de métallurgie des poudres de l'université d'Annaba (**fig. II. 10**). Le principe d'appréciation du comportement à l'usure est basé sur la détermination des pertes de masse et le calcul du taux d'usure dans des conditions bien déterminées et cela pour un couple de matériaux donné.

Il s'agit d'appliquer une charge constante sur l'échantillon en contact plan avec un disque tournant en matériau abrasif (corindon) sans lubrification. Un échantillon en WC-Co a été pris comme référence.

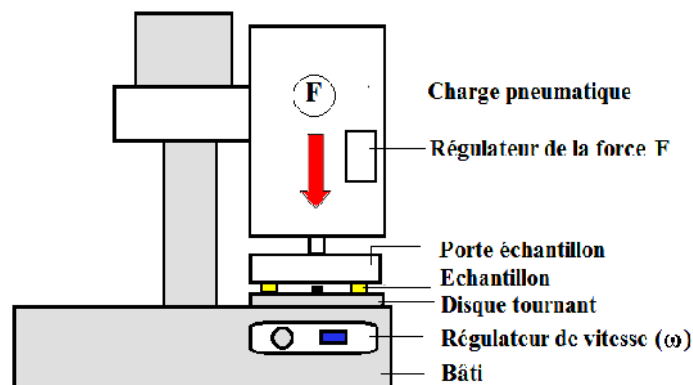


Figure II. 10 Schéma du montage du test d'usure

Les tests de détermination des pertes de masse sont des essais interrompus à chaque arrêt soit tous les 650 m, les débris d'usure générés par le frottement sont enlevés de la piste

d'usure et l'échantillon est nettoyé avec de l'éthanol, par contre le disque est soufflé avec de l'air comprimé. Après chaque arrêt, les échantillons sont pesés à l'aide d'une balance de type « Ohaus » avec une précision de 10^{-3} g. Les conditions de l'essai sont données par le **tableau II. 3**.

II. 3.

Tableau II. 3 Conditions des essais de frottement

| | |
|---|---------------------------------|
| Echantillon | Cermet |
| Disque | Corindon grade 60 (Al_2O_3) |
| Dureté du disque | 9 à l'échelle Mohs |
| Charge appliquée (N) | 10 |
| Distance parcourue totale (m) | 3900 |
| Distance parcourue après chaque arrêt (m) | 650 |
| Vitesse angulaire (tr/min) | 60 |
| Température d'essai ($^{\circ}C$) | 25 |
| Référence | WC-Co |

B-Coefficient de frottement

Les essais de frottement ont été effectués sur les différentes compositions des cermets en utilisant un tribomètre pion-disque «C.S.M instrument» (**fig. II. 11**) accompagné du logiciel TriboX.



Figure II. 11 Vue d'ensemble du tribomètre pion-disque.

Ce test tribométrique basé sur le frottement pour un couple de matériaux donné. Son principe consiste à appliquer une charge sur une bille immobile, dans le plan horizontal est en

contact avec la face plane d'un disque (échantillon), en rotation suivant l'axe vertical (**fig. II. 12**).

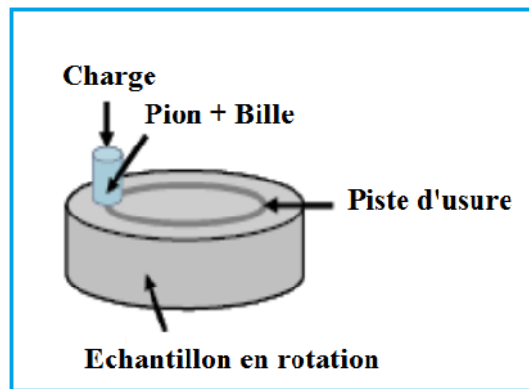


Figure II. 12 Schéma de principe du tribomètre «bille-disque».

Cet essai de frottement se déroule dans un environnement choisi et contrôlé.

Lors des essais, un échantillon en cermet constitue le disque du montage par contre le pion est une bille en alumine de diamètre 6 mm. Quant au choix de la bille, il ne se fait pas de manière aléatoire, en fait, la bille en céramique doit présenter une usure négligeable comparée à celle des cermets à base de TiC-Ni qui font l'objet de notre étude. Les caractéristiques principales de la bille sont données dans le **tableau II. 4**.

Tableau II. 4 Propriétés de la bille en alumine

| | |
|------------------------------|------|
| Diamètre (mm) | 6 |
| Dureté (kg/mm ²) | 1900 |
| Densité (g/cm ³) | 3,95 |
| Module d'Young (GPa) | 400 |

Avant chaque essai de frottement effectué sur le tribomètre, les échantillons sont polis à l'aide d'un papier abrasif pour assurer une même rugosité de surface pour tous les échantillons. Par la suite l'échantillon et la bille en alumine sont nettoyés et dégraissés à l'éthanol.

Les tests de détermination du coefficient de frottement sont des essais continus sur une distance de 50 m et les paramètres opératoires de ces essais tribologiques effectués sur nos cermet à base de TiC-Ni sont précisés dans le **tableau II. 5**.

Tableau II. 5 Conditions des essais de frottement.

| Pion | Bille en alumine (6mm) |
|------------------------------|------------------------|
| Charge appliquée (N) | 10 |
| Vitesse de glissement (cm/s) | 7,54 |
| Distance de glissement (m) | 50 |
| Température d'essai (°C) | 25 |
| Taux d'acquisition (Hz) | 10 |
| Lubrification | Frottement sec |

II. 2. 7. 2. Méthode de calcul

Lorsque deux corps en contact glissent l'un par rapport à l'autre, il se crée une force de frottement qui s'oppose au mouvement de glissement. On peut déduire donc le coefficient de frottement « μ » défini comme étant le rapport de la force tangentielle notée « F_t » sur la force normale supportée par le contact « F_n » :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (\text{II. 16})$$

Connaitre le comportement tribologique de deux corps en mouvement, revient à connaitre le phénomène d'usure entre ces deux corps qui est la conséquence directe de la friction se produisant au niveau de la zone de contact. Le taux d'usure est donc estimé en calculant le volume de matière usée selon l'approche de Lancaster suivante [137].

$$k = \frac{v}{P d} \quad (\text{II. 17})$$

Sachant que :

k – est le taux d'usure (en m^2/N).

V – est le volume d'usure (en m^3).

P – est la charge appliquée (en N).

d – est la distance de glissement (en m).

II. 2. 8. Essai d'oxydation

La cinétique d'oxydation à haute température des cermets complexes a été étudiée via les mesures des variations de la masse des échantillons dans l'intervalle 200-1100 °C. Ceci a permis de mettre au jour le comportement à l'oxydation de ces cermets à 800 °C et durant un long maintien t (108 h). L'évolution de la masse des échantillons a été appréciée selon la relation suivante :

$$G_m = \Delta m/S_0 \quad (\text{II. 18})$$

Où : G_m – gain de masse (g/mm^2),

Δm – variation de masse (g),

S_0 – surface de l'échantillon exposée à l'oxydation (mm^2).

Des modèles théoriques permettent de relier la vitesse d'oxydation aux mécanismes de formation de la couche d'oxydes. Quatre lois ont été utilisées à cet effet.

Loi parabolique : $K_P = (G_m)^2/t$

Loi logarithmique : $K_L = G_m/\text{Log}t$

Loi cubique : $K_C = (G_m)^3/t$

Loi linéaire : $K_L = G_m/t$

II. 2. 9. Essai de fatigue thermique-fluage

II. 2. 9. 1. Conception du montage

Un montage spécial (**fig. II. 13**) a été conçu et réalisé au laboratoire de Métallurgie des poudres de l'université d'Annaba pour étudier le comportement au fluage et à la fatigue thermique des cermets à base de TiC-Ni, élaborés au sein de ce même laboratoire.

Le montage est constitué d'un générateur assurant le chauffage de l'échantillon par effet Joule. Un cycle de chauffage-refroidissement est assuré par un système de contrôle de la température et de la pression d'air. La température est régulée par un thermocouple de type K, et par un pyromètre infrarouge. Le cycle de refroidissement est réalisé grâce à une électrovanne couplée à un compresseur et un système de commande électrique. Durant toute la période de l'essai l'échantillon est soumis à une charge de flexion.

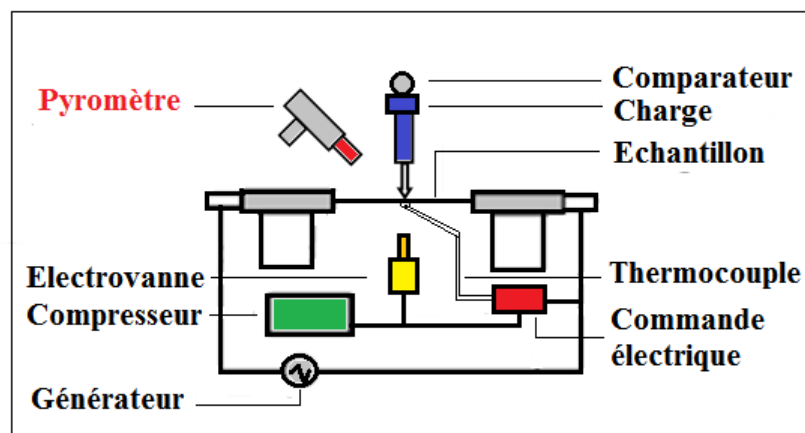


Figure II. 13 Représentation schématique du montage des tests de fatigue thermique – fluage

La figure II. 13 présente le schéma du montage expérimental pour les tests de fatigue thermique-fluage.

II. 2. 9. 2. Exécution des tests

La réalisation des tests a nécessité la conception d'échantillons adaptés au cycle proposé ci-dessus. Des éprouvettes ayant pour dimensions $2,5 \times 2,0 \times 30 \text{ mm}^3$ ont été découpées à partir des frittés élaborés par explosion thermique suivie d'un maintien isotherme sous charge. Pour l'exécution du test de fatigue thermique – fluage, l'échantillon, fixé des deux côtés, est chauffé par effet joule avec une vitesse de $72 \text{ }^\circ\text{C/s}$, grâce à un courant de forte intensité développé par un générateur (fig. II. 13). Durant l'essai, l'échantillon est constamment soumis à une charge de flexion de 10 N. Lorsque la température maximale est atteinte, le chauffage est interrompu et l'échantillon est alors refroidi rapidement par un jet

d'air comprimé sous une pression de 2 bars (83 °C/s). Le cycle de chauffage – refroidissement dans l'intervalle de température 300-850 °C ($\Delta T=550$ °C) est répété 4000 fois.

Ainsi, l'éprouvette subit le test de fatigue thermique-fluage dans l'intervalle 0 – 4000 cycles. Durant le cycle de chauffage-refroidissement, l'échantillon est alors soumis à un schéma complexe de contraintes qui peut être décrit comme suit :

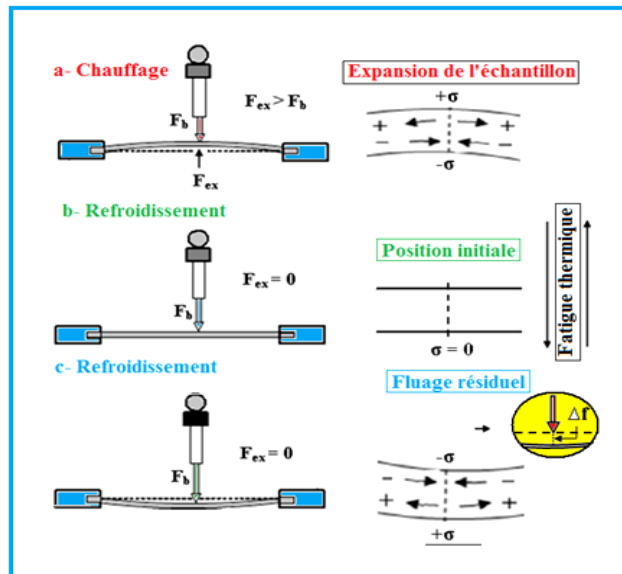


Figure II. 14 Illustration des sollicitations de l'éprouvette lors d'un cycle de l'essai de fatigue thermique - fluage.

Le chauffage génère des contraintes de traction dans la partie supérieure de l'échantillon ($+\sigma$) et des contraintes de compression dans sa partie inférieure ($-\sigma$); de ce fait, il y a apparition d'une force expansive F_{ex} qui tend à courber l'échantillon (**fig. II. 14a**). Durant le refroidissement (**fig. II. 14b**), l'échantillon retrouve sa forme initiale ($\sigma = 0$, $F_{ex} = 0$), il est ainsi soumis à un phénomène de fluage du fait de la charge de flexion F_f . Par conséquent, les contraintes de traction apparaissant initialement dans la partie supérieure de l'échantillon, changent de signe et se convertissent en contraintes de compression et vice-versa (**fig. II. 14c**). On peut alors retenir qu'après chaque cycle, l'échantillon accuse une déformation résiduelle permanente (Δf). La répétition du cycle chauffage-refroidissement (dilatation-contraction) génère donc un phénomène de fatigue thermique. Outre cela, la charge de flexion appliqué au cours des ces cycles engendre un fluage permanent de l'échantillon.

Ce paramètre a été mesuré tous les 150 cycles grâce à l'appréciation de la déformation résiduelle Δf (**fig. II. 14**).

CHAPITRE III. Etude de la microstructure des cermets à base de TiC-Ni élaborés par explosion thermique et maintien isotherme sous charge.

III. 1 Déroulement de la combustion en mode explosion thermique

III. 1. 1 Influence de la composition de départ et du régime d'élaboration

La synthèse combustion en mode explosion thermique a lieu pendant l'étape de chauffage lorsque la température d'amorçage ($T_{am.}$) de la réaction exothermique de formation du carbure de titane est atteinte ($\Delta H_{T298K} = -184,3$ kJ/mole [4]).

Cette température a été déterminée avec précision du fait que la réaction exothermique se traduit par l'apparition d'un pic brutal sur la courbe de pression contrôlée à l'intérieur du réacteur. Ce phénomène résulte de la libération instantanée de la chaleur et de l'évaporation des espèces volatiles tels que les gaz adsorbés à la surface des particules et les impuretés en insertion dans les mailles cristallographiques.

En raison de la chaleur de réaction, la température de l'échantillon atteint sa valeur maximale ($T_{max.}$) juste après l'amorçage, avant de reprendre la température du réacteur (**fig. II. 2**). Dans un travail antérieur utilisant une procédure basée sur la combustion en mode explosion thermique suivie d'une compression à chaud (ET + CC) et des conditions expérimentales similaires [126], il a été démontré expérimentalement qu'après le pic exothermique, l'échantillon, au terme d'une courte période, reprenait à nouveau la température programmée du four.

Par conséquent, dans le cas présent, bien qu'il n'ait pas été possible de mesurer directement la température de l'échantillon, on a supposé alors que cette température était effectivement de 1300°C durant le maintien isotherme, comme le montre la **figure III. 1a**. Dans les processus de combustion, la température maximale ($T_{max.}$) est toujours inférieure à la température adiabatique ($T_{ad.}$) en raison des pertes de chaleur. Cependant, comme dans notre

cas, le chauffage de l'échantillon est volumique (**fig. II. 3**), ces pertes sont réduites et les valeurs de la température adiabatique peuvent être prises comme une limite supérieure pas trop éloignée des valeurs réelles de T_{max} . En utilisant la méthode développée par B. Holt et Z. A. Munir [132], les valeurs de T_{ad} ont été calculées pour les différentes compositions.

Dans le **tableau III. 1** sont présentés les résultats de l'explosion thermique et les conditions expérimentales utilisées lors de l'élaboration des cermets étudiés.

Tableau III. 1. Conditions expérimentales et résultats de l'explosion thermique.

| Echantillon | Mélange de départ (%Pds.) | Régime appliqué | Explosion Thermique (TE) | | Compression à Chaud (CC) | | |
|-----------------|---------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|
| | | | T_{am}^* (°C) | T_{ad}^{**} (°C) | Temp. (°C) | Maint. Isot. (mn) | Charge Cycliq. (MPa) |
| S ₀ | 70(Ti + C) + 30Ni | ET + CC | 1008 | 2273 | 1300 | 60 | 32 |
| S' ₀ | 70(Ti + C) + 30Ni | ET | 1008 | 2273 | - | - | - |
| S ₁ | 70(Ti + C + Cr) + 30Ni | ET + CC | 1000 | 2137 | 1300 | 60 | 32 |
| S' ₁ | 70(Ti + C + Cr) + 30Ni | ET | 1000 | 2137 | - | - | - |
| S ₂ | 70(Ti + C + Mo) + 30Ni | ET + CC | 998 | 2057 | 1300 | 60 | 32 |
| S' ₂ | 70(Ti + C + Mo) + 30Ni | ET | 998 | 2057 | - | - | - |
| S ₃ | 70(Ti + C + W) + 30Ni | ET + CC | 995 | 1950 | 1300 | 60 | 32 |
| S' ₃ | 70(Ti + C + W) + 30Ni | ET | 995 | 1950 | - | - | - |
| S ₀₁ | 70(Ti + C) + 30Ni | ET/CC | 1008 | 2278 | 1300 | 60 | 32 |
| S ₀₂ | 70(Ti + C) + 30Ni | ET + CC | 1008 | 2273 | 1300 | 60 | 32 |
| S ₀₃ | 90(Ti + C) + 10Ni | ET + CC | 1080 | 2774 | 1300 | 60 | 32 |
| S ₀₄ | 60(Ti + C) + 40Ni | ET + CC | 998 | 1999 | 1300 | 60 | 32 |
| S ₀₅ | 70TiC + 30Ni | CC | - | - | 1300 | 60 | 32 |

*Mesurée, **Calculée (ET) + (CC)-Explosion Thermique suivie de la Compression à Chaud (ET)/(CC)- Explosion Thermique et Compression à Chaud associées

Il convient de noter que les paramètres de l'explosion thermique, T_{am} et T_{ad} (**tabl. III. 1**), sont fortement conditionnés par la nature des additions et par la composition des mélanges de départ. Lors de la synthèse de TiC, la valeur de T_{ad} est supérieure à 3000°C [132], mais diminue de manière significative lorsque le Ni est introduit dans le mélange de départ car il agit comme diluant, et une partie de la chaleur libérée est alors directement consommée par la fusion du liant. Pour l'échantillon S₀₃ contenant seulement 10%Ni, T_{ad} atteint 2774°C.

Lorsque la quantité de Ni dans le mélange augmente, T_{ad} diminue sensiblement pour atteindre 2273°C et 1999°C, valeurs calculées pour les cermets S_0 et S_{04} contenant respectivement 30 et 40% Ni. Les ajouts d'éléments réfractaires (Cr, Mo ou W) influent également sur l'équilibre thermique de la réaction de synthèse de TiC, suite à la formation de carbures secondaires tels que Cr_3C_2 , Mo_2C et WC. Lorsque le chrome est ajouté au mélange Ti-C-30% Ni (cermet S_1), T_{ad} diminue légèrement de 2273 à 2137°C. En présence de Mo (cermet S_2), T_{ad} ne dépasse pas 2057°C. La température adiabatique la plus basse (1950°C) a été enregistrée pour le cermet S_3 contenant des additions de tungstène.

Les valeurs données par le **tableau III. 1** montrent que l'impact de la composition de départ sur T_{am} est beaucoup plus faible que sur la température du processus adiabatique (T_{ad}). Ce comportement est dû au fait que T_{am} est conditionnée principalement par l'apparition d'une phase liquide à 942°C correspondant à l'eutectique Ti_{β} -NiTi₂ dans le système Ti-Ni [5].

Des études antérieures ont montré que les fines particules de graphite commencent à se dissoudre dans cette phase liquide Ti-Ni, ce qui conduit à la nucléation des premières molécules de TiC, libérant suffisamment de chaleur pour déclencher l'amorçage du processus de combustion et sa généralisation à l'ensemble du volume de l'échantillon [39, 126].

Outre cela, les résultats donnés par le **tableau III. 1** montrent clairement que la température d'amorçage de la réaction exothermique (T_{am}) diminue légèrement en présence des additions de Cr, de Mo ou de W, probablement du fait que ces métaux favorisent l'apparition des premières gouttes de la phase liquide à des températures plus basses (formation d'eutectiques à basse température de fusion).

Cependant, il a également été établi que la température du processus exothermique était beaucoup plus influencée par la teneur en Ni que par les autres additions. Pour les cermets contenant 10% Ni (S_{03}), la valeur mesurée de T_{am} est de 1080°C, tandis que lorsque la teneur en liant métallique croît jusqu'à 40% (S_{04}), T_{am} ne dépasse guère 998°C.

Ceci est la conséquence de la formation d'une plus grande proportion de phase liquide lors de l'augmentation de la teneur en Ni, favorisant la nucléation et la précipitation des premières particules de TiC comme expliqué ci-dessus.

La densité relative la plus élevée (96%) a été obtenue pour le cermet de base S_0 contenant TiC + 30%Ni, sans aucun ajout, et élaboré selon de la procédure ET + CC (**tabl. III. 2**).

Tableau III. 2. Evolution du diamètre moyen de la particule de TiC et de la densité relative du cermet en fonction de la composition et du régime appliqué.

| Echantillon | Régime appliqué | D_m particule de TiC (μm) | Porosité (%) | Densité relative (%) |
|-------------|-----------------|--|-----------------|-------------------------|
| S_0 | ET + CC | 1,92 | 4 | 96 |
| S_1 (+Cr) | ET + CC | 4,65 | 5 | 95 |
| S_2 (+Mo) | ET + CC | 1,70 | 10 | 90 |
| S_3 (+W) | ET + CC | 2,84 | 7 | 93 |
| S_{01} | ET/CC | - | 14 | 86 |
| S_{03} | ET + CC | - | 42 | 58 |

Où: (ET) + (CC)-Explosion Thermique suivie de la Compression à Chaud
(ET)/(CC)- Explosion Thermique et Compression à Chaud associées.

Cependant, lorsque la charge de compression est appliquée durant le pic exothermique, selon la procédure ET/CC (**tabl. III. 2**), la densité du cermet qui en résulte (S_{01}) accuse une valeur relativement faible (86%). Plusieurs phénomènes sont à l'origine de la porosité dans les matériaux issus d'un processus de combustion. Leurs causes ont été bien élucidées dans plusieurs travaux antérieurs parmi lesquels l'étude de K. Morsi et autres [137]. Il y a été clairement montré que la propagation du front de combustion dans les processus d'autocombustion (Self propagating High temperature Synthesis) ou SHS, s'accompagne toujours d'une augmentation de la pression due à la combustion des impuretés et à l'évaporation partielle des constituants de départ.

Ces observations restent également valables dans le cas d'une combustion en mode explosion thermique. Notons que dans le présent travail, c'est grâce à cette augmentation de

pression que l'on a pu détecter l'amorçage du processus exothermique dans la chambre du réacteur.

L'application de la charge lors de l'explosion thermique selon la procédure ET/CC, empêche l'échappement de ces espèces gazeuses. Ce phénomène bloque alors l'écoulement visqueux du liant et conduit ainsi à une faible densité et à la présence d'une porosité résiduelle importante dans le produit final.

D'autre part, il a été constaté que la réduction de la teneur en liant affecte négativement la densité relative des cermets, qui ne dépasse pas 58% lorsque la quantité de Ni n'est que de 10% (cermet S₀₃). Ce qui confirme le rôle primordial du liant métallique dans la formation et la densification de ce type de matériaux. De plus, les additions de Cr, de Mo ou de W ont également un effet négatif sur la densité relative des cermets. Les valeurs de porosité résiduelle observées sur les cermets S₁, S₂ et S₃ varient de l'ordre de 5 à 10% (**tabl. III. 2**).

III. 1. 2 Résultats des analyses par DRX

L'introduction des éléments d'addition (Cr, Mo, W) dans le mélange de départ (Ti+ C + Ni) conduit inévitablement des changements notables de la composition de la phase dure du cermet, du liant métallique et, finalement de toute la microstructure du produit final. Il s'ensuit alors une évolution sensible des propriétés du matériau, en étroite relation avec le régime d'élaboration.

La figure III. 1 présente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des cermets S'₀, S'₁, S'₂ et S'₃ obtenus par explosion thermique (ET), sans maintien isotherme sous charge et les cermets S₀, S₁, S₂ et S₃ élaborés par la procédure ET + CC, c'est-à-dire, par combustion en mode explosion thermique, suivie d'un maintien isotherme sous charge. Le spectre de diffraction de l'échantillon S'₀, avec la composition de base 70 (80Ti + 20C) + 30Ni, a révélé la présence de TiC et de Ni, mais aussi du carbone libre, ce qui signifie que la combustion est

demeurée incomplète (taux de conversion $\eta < 1$). Un léger décalage des pics de nickel a été aussi mis en évidence, probablement en raison de la dissolution d'une petite quantité de Ti dans la maille cristallographique du Ni, selon un mécanisme de substitution. Les pics de TiC et de Ni ont également été identifiées sur le spectre de l'échantillon S_0 ayant la même composition que S'_0 . Des pics de faible intensité de graphite libre ont persisté du fait que le temps de maintien à 1300°C peut s'avérer insuffisant pour assurer une dissolution complète. Pendant ce maintien isotherme, la plus grande partie du graphite n'ayant pas réagi est dissoute et a migré à travers le liant métallique jusqu'à la limite TiC-Ni, diffusant à travers l'interface et causant ainsi l'augmentation du rapport C/Ti de TiC. De plus, ce carbone réagit avec le Ti encore présent dans le liant, évitant la formation de phases intermétalliques après refroidissement.

Lorsque le Cr est introduit dans le mélange de départ, la synthèse de TiC s'accompagne de la formation de $Cr_{23}C_6$, comme révélé par le spectre de DRX du cermet S'_1 obtenu uniquement par explosion thermique (**fig. III. 1**).

Dans ce cas également, le nickel et le graphite n'ayant pas réagi durant la combustion, ont été nettement mis au jour sur le spectre de diffraction. Concernant l'échantillon S_1 , contenant le chrome, et élaboré selon le régime complet, c'est-à-dire ET + CC, l'analyse par DRX a révélé la présence de TiC et de Cr_3C_2 . Comme élucidé précédemment, l'étape du maintien isotherme conduit à la dissolution du graphite résiduel dans le liant métallique, ce qui se traduit par l'apparition d'un carbure plus riche en carbone, selon un mécanisme diffusionnaire.

Le processus de combustion en mode explosion thermique (ET) du mélange contenant le molybdène (S'_2) conduit à la synthèse de TiC et de Mo_2C , comme le montre clairement le spectre de DRX correspondant qui révèle la présence de ces carbures ainsi que du nickel et du carbone.

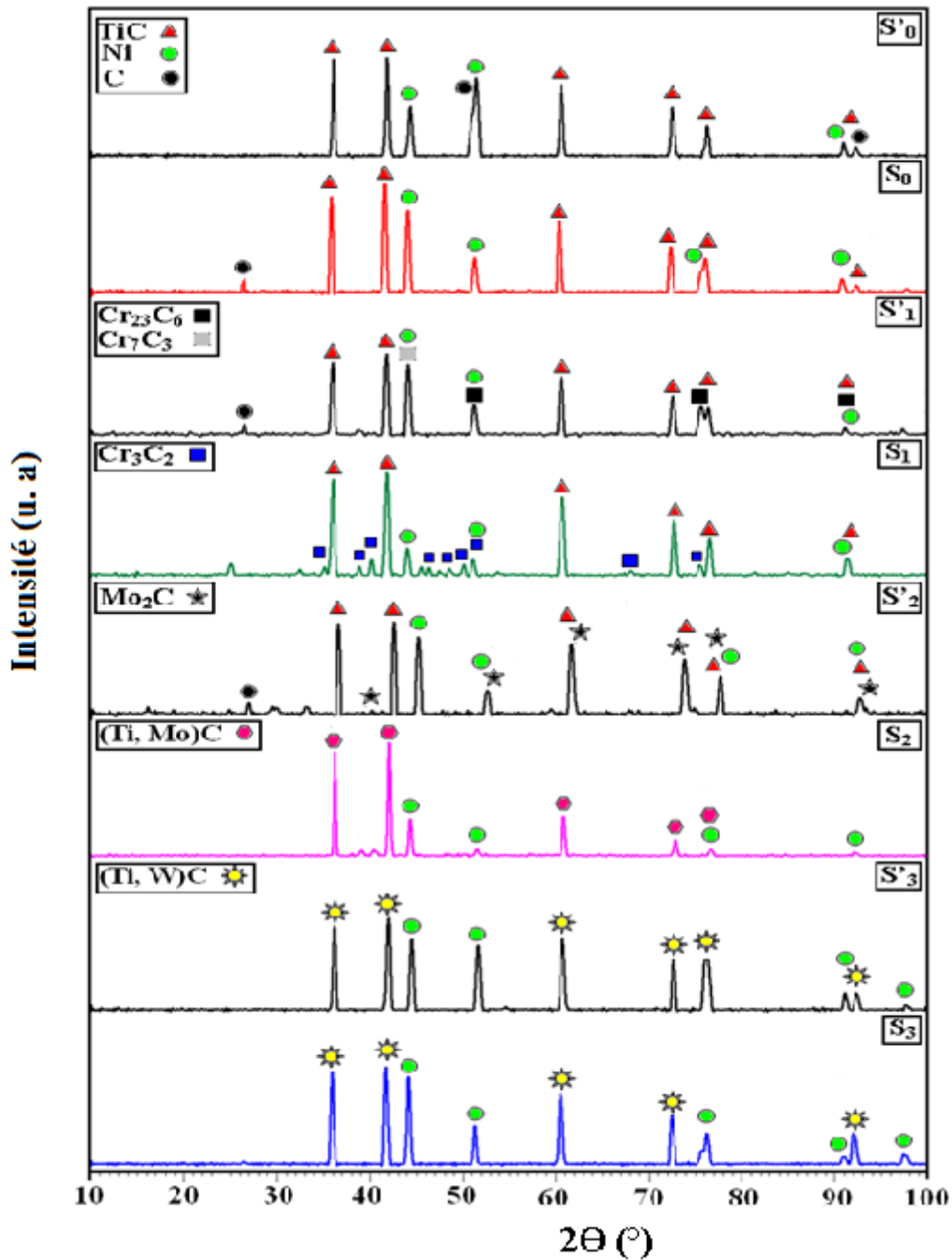


Figure III. 1 Spectres de diffraction des cermets obtenus par: Explosion thermique (S'_0 , S'_1 , S'_2 et S'_3) ou par explosion thermique et maintien isotherme (S_0 , S_1 , S_2 et S_3).

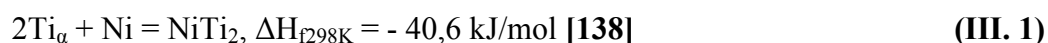
Le carbure de molybdène apparaît au cours du pic exothermique malgré sa faible enthalpie ($\Delta H_{f298K} = -45,6$ kJ/mole) [138]. La réaction de synthèse est fortement activée par l'excès d'énergie de surface des fines particules de Mo (tabl. II. 1). Lorsque cette composition (S_2) est soumise au régime ET + CC, un décalage de la position des pics de TiC est observée, ce qui suggère la conversion de Mo_2C en un autre carbure (MoC), propice à la

formation d'un carbure mixte complexe (Ti, Mo)C (**fig. III. 1**). Dans le cas des ajouts du tungstène, il y a synthèse directe du carbure mixte (Ti, W)C après combustion, même sans maintien isotherme.

III.1.3 Résultats des analyses par calorimétrie différentielle à balayage

Pour confirmer les résultats des analyses par DRX et pour mieux cerner les phénomènes se déroulant au cours du chauffage du comprimé à vert, et susceptibles d'influencer la cinétique de formation de la structure, avant et après l'amorçage du processus exothermique, des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées. La **figure III. 2a** présente la courbe obtenue à partir de l'échantillon du mélange de base (S_0), sans addition, enregistré dans l'intervalle 20-1300°C, avec une vitesse de chauffage de 4°C/min. A premier abord, le pic endothermique observé à 179°C peut être attribué à l'évaporation des gaz adsorbés à la surface des particules et qui seront, par la suite piégés à l'intérieur des pores en cours de la cicatrisation. L'élimination d'autres impuretés volatiles contenues dans le volume du comprimé de départ, peut également intensifier ce phénomène. Le deuxième pic visible à 400°C est exothermique et peut correspondre à la réaction d'oxydation d'une petite partie du graphite par l'oxygène piégé à l'intérieur de la structure poreuse, et causer ainsi la formation de CO.

Le pic le plus endothermique enregistré à 647°C pourrait être attribué alors à une éventuelle décomposition du monoxyde de carbone. Les autres pics observés également sur la courbe seront élucidés comme suit: lors du chauffage, la libération de la chaleur à 800°C résulte de la diffusion en phase solide entre les particules de titane et de nickel. L'interaction entre les atomes de titane et de nickel conduit à la formation de l'intermétallique NiTi₂, en accord avec le diagramme binaire Ni-Ti [5] et selon la réaction **III. 1**.



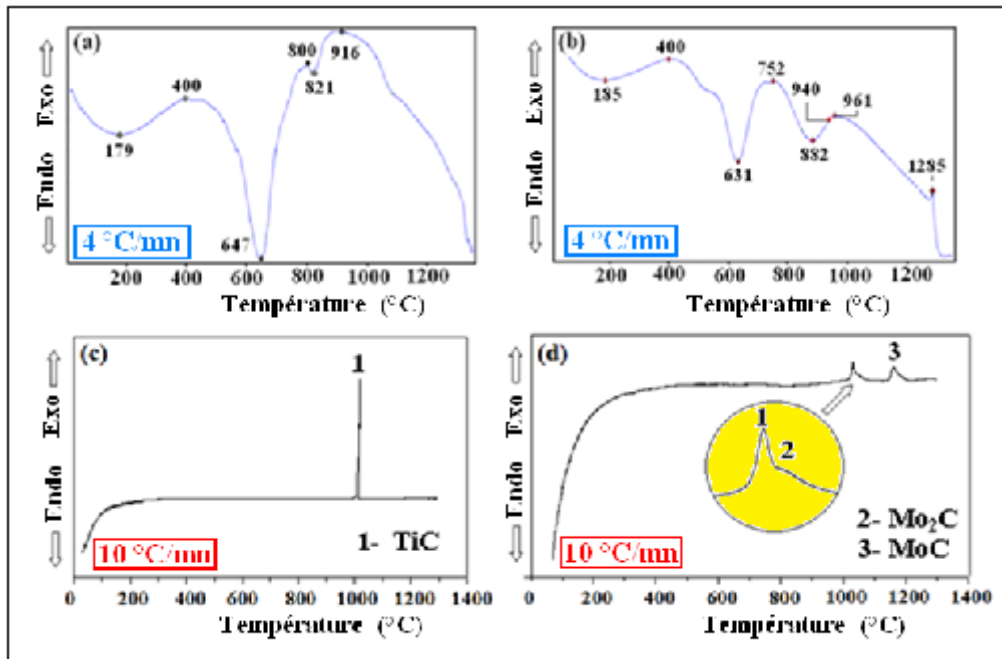


Figure III. 2 Résultats des analyses par calorimétrie différentielle à balayage des échantillons S_0 (a, b) ; S_1 (c, d).

Le pic exothermique enregistré à 821°C correspondant à une consommation de chaleur liée à la fusion de l'eutectique Ti_{β} -NiTi₂. L'excès d'énergie de surface due à la finesse de particules de Ti et de Ni favorise une fusion partielle et prématurée qui, normalement ne se produit pas avant 912°C [5]. La nucléation des premières molécules de carbure de titane commence par la dissolution de fines particules de graphite dans les gouttelettes fondues de l'alliage Ni-Ti et se poursuit par l'amorçage de la réaction exothermique entre les constituants NiTi₂-C ($\Delta H_{f298K} = -183,7\text{kJ/mole}$) [138, 139].

Une combustion sélective peut être favorisée par des mélanges de poudres de départ hétérogènes et par la disposition aléatoire des particules dans le volume de l'échantillon préalablement compacté à froid. La réaction exothermique est, par exemple facilement amorcée dans certaines zones où le rapport de massique C/Me est optimal. C'est pourquoi le pic exothermique observé à 916 °C peut être lié au processus de combustion du système (Ti-C), et par conséquent, attribué à la synthèse directe du carbure de titane (fig. III. 2a).

En résumé, trois zones ont été identifiées sur la courbe DSC de l'échantillon S_0 .

- L'étape 1, de la température ambiante à 647°C, montre l'effet de dégagement de la phase gazeuse

- L'étape 2, de 647°C à 821°C correspondant à la formation de l'eutectique liquide Ti_{β} -NiTi₂.

- L'étape 3 de 821°C à 916°C est attribuée à l'explosion thermique et à la synthèse de TiC.

La **figure III. 2b** montre la courbe de l'échantillon S₂ contenant le molybdène. On retrouve pratiquement les mêmes pics que ceux observés sur la courbe de l'échantillon S₀. Cependant, dans ce cas, l'effet thermique lié à la combustion est illustré par deux températures distinctes. Le premier pic exothermique à 940°C correspond à l'amorçage de la synthèse de la réaction du carbure de titane et le second exothermique qui se produit à 961°C est provoqué par la réaction entre le molybdène et le carbone.

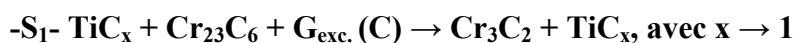
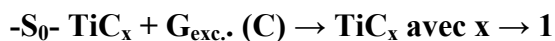
Deux carbures de molybdène, Mo₂C et MoC sont identifiés sur les spectres de DRX (**fig. III. 1**). Comme indiqué sur la courbe DSC, le pic observé à 961°C illustre l'effet thermique relatif à la synthèse de Mo₂C. Malgré sa faible enthalpie de formation ($\Delta H_{f298K} = -45,6\text{kJ/mole}$) [139, 140]. Il se forme grâce à la contribution de l'énergie de surface des fines particules de molybdène (2 μm). En présence de particules de faibles dimensions, la diffusion des atomes de carbone a lieu sur une courte distance à travers l'interface solide Mo-C grâce à la température élevée (2057°C) atteinte pendant le pic exothermique (**tabl. III. 1**).

Il est important de noter que pour une vitesse de chauffage de 10°C/min, on constate que les pics exothermiques sont particulièrement mis en évidence (**fig. III. 2c, d**). Par contre, les autres pics, notamment ceux illustrant les phénomènes endothermiques ne sont pas révélés.

Les résultats de l'analyse par DRX de l'échantillon S'₃ contenant le W ont confirmé l'apparition de carbure mixte (Ti, W)C, résultant de l'interaction entre TiC et WC,

monocarbures synthétisés simultanément lors du processus d'explosion thermique. Ce carbure complexe est donc obtenu directement lors du pic exothermique sans formation de carbure secondaire W_2C intermédiaire. Dans ce cas, le maintien isotherme ne conduira qu'à l'enrichissement en W du carbure mixte (Ti, W)C et à la formation d'une structure spécifique complexe (cermet S_3).

La nature des constituants durs des cermets à base de TiC-Ni est donc fortement influencée par les carbures secondaires formés au cours du processus d'élaboration et leur évolution durant le maintien, conformément aux diagrammes d'équilibre (Ti-C), (Cr-C), (Mo-C) et (W-C) [5]. Ces transformations peuvent être résumées comme suit :



Où G_{exc} : graphite en excès.

III. 1. 4 Etat de contraintes du cermet

Partant du principe que la formation de carbures mixtes conduit à des changements du paramètre « a » de la maille cubique de TiC, une évaluation de ce paramètre cristallographique a été entreprise à partir des résultats de la DRX (**fig. III. 1**). Le **tableau III. 3** montre les variations de ce paramètre en fonction du régime appliqué et de la nature des additions dans le mélange de départ.

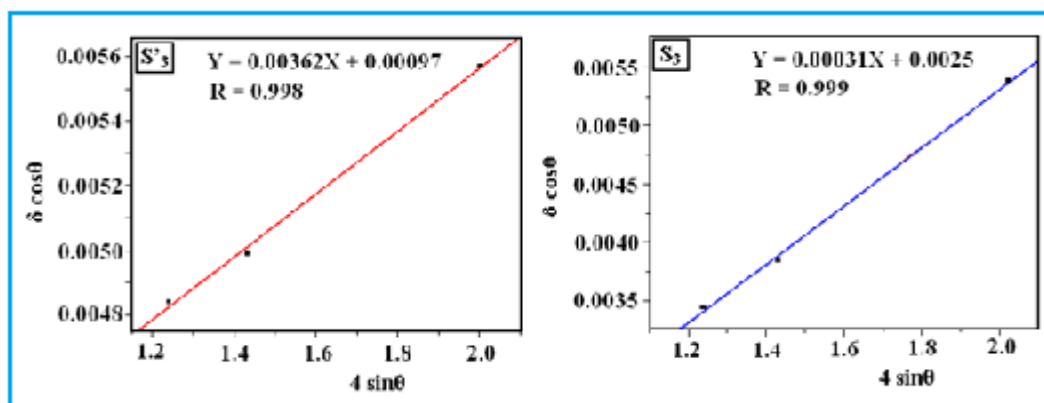


Figure III. 3 Courbes de Williamson-Hall des échantillons S'_3 et S_3

Il apparaît que les valeurs du paramètre de la maille cubique du carbure de titane après le processus d'explosion thermique sans maintien isotherme (échantillons S') sont toujours restées en dessous de la valeur théorique de TiC (4,328 Å) [4]. Il est bien connu que le TiC est un composé non stœchiométrique avec un intervalle d'homogénéité étendu [5] et que le paramètre du réseau diminue avec la diminution de la teneur en carbone.

Tableau III. 3. Influence de la composition des cermets et du régime appliqué sur le paramètre cristallographique de la maille de TiC et sur la valeur des microdéformations.

| Echantillon | Régime appliqué | Paramètre de la maille de TiC (Å) | Microdéformation (ϵ) x 10^{-4} (%) |
|-------------|---|-----------------------------------|---|
| S'_0 | Explosion Thermique (ET) | 4,31823 | +7,58 |
| S_0 | Explosion Thermique (ET) + Compression à Chaud (CC) (ET + CC) | 4,33823 | +4,93 |
| S'_1 | ET | 4,32524 | +31,1 |
| S_1 | (ET + CC) | 4,32262 | +14,4 |
| S'_2 | ET | 4,31986 | +20,8 |
| S_2 | (ET + CC) | 4,31696 | +13,1 |
| S'_3 | ET | 4,32448 | +36,2 |
| S_3 | (ET + CC) | 4,31461 | +3,11 |
| Ref. [28] | - | 4,32800 | |

Il devient très probable que le processus de combustion trop « fugace » produise une phase non stœchiométrique, si l'on tient compte que sur les spectres de diffraction de ces échantillons, on retrouve souvent les pics du graphite résiduel qui n'a pas réagi lors du pic exothermique. Outre cela, une augmentation du paramètre de maille a été observée pour le

cermet S_0 obtenu selon la procédure ET + CC, explosion thermique suivie d'un maintien isotherme à 1300°C, par rapport à l'échantillon S'_0 , produit uniquement par explosion thermique mais sans maintien isotherme (**tabl. III. 3**). Cet effet est dû à l'incorporation des atomes de C résiduel libre, n'ayant pas réagi durant le pic exothermique, dans la maille cubique de TiC et cela au cours de l'étape de maintien, augmentant ainsi le rapport C/Me.

Les écarts observés dans les valeurs du paramètre de la maille de TiC des cermets contenant des ajouts de métaux réfractaires peuvent également être liées à la formation de carbures mixtes, en particulier suite aux additions de Mo ou de W, et à la présence de carbures secondaires, tels que $Cr_{23}C_6$ et Mo_2C (**fig. III. 1**), qui ont tendance à extraire le carbone du mélange réactif.

Outre cela, l'existence d'une proportion élevée de Mo ou de W dans le réseau des carbures mixtes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C, révélés dans les échantillons S_2 et S_3 , peut être également l'origine de changements notables du paramètre de la maille cubique. Après le régime ET + CC, une diminution du paramètre de la maille cubique de TiC a été nettement mise au jour, pour les cermets S_2 (+Mo) et S_3 (+W), comparés aux échantillons S'_2 et S'_3 (**Tabl. III. 3**). La substitution des atomes de Ti par des métaux réfractaires pour former des carbures mixtes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C conduit à une légère contraction de la maille due à la différence de rayon atomique de Mo (0,1386 nm) et de W (0,1394 nm) par rapport à l'atome de Ti (0,1467 nm) [4]. D'autre part, lorsque le Cr est ajouté au mélange de base, la formation de carbures de chrome secondaires a été confirmée, et dans ce cas le paramètre de réseau de TiC demeure pratiquement constant, indépendamment du régime appliqué (échantillons S'_1 et S_1).

La substitution des atomes de titane par le Mo ou le W dans le réseau à base de TiC génère donc des distorsions dans l'édifice cristallographique, d'où l'apparition d'un état de contraintes spécifique de la particule de TiC. La méthode de Williamson Hall basée sur le

traitement des résultats de la DRX, a permis d'apprécier la nature et le niveau de ces contraintes et leur évolution en fonction des additions dans les mélanges départ (**fig. III. 3**).

Dans notre cas précis, l'état de contraintes peut également être affecté par le régime appliqué lors de la synthèse du matériau. Ainsi, après l'explosion thermique, le niveau des contraintes induites dans les particules de TiC s'est avéré plus élevé que celui généré par le processus complet comprenant une explosion thermique (ET) suivie d'une compression à chaud (CC) (**tabl. III. 3**). Ainsi, après la combustion, les contraintes sont plus intenses dans tous les échantillons, ce qui peut s'expliquer par le caractère brutal de l'explosion thermique qui régit la synthèse des particules de TiC. Cet état de contraintes est plus développé dans le cas des cermets S'₂ et S'₃, contenant respectivement le Mo ou le W. De plus, la formation de carbures mixtes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C après le maintien isotherme (échantillons S₂ et S₃), conduit à la diminution du paramètre de la maille cubique du carbure de titane et par conséquent, entraîne un abaissement du niveau des microdéformations (**tabl. III. 3**).

III. 2 Microstructure des cermets

Dans nos conditions expérimentales, la formation de la structure du cermet, quelle que soit sa composition, débute par le processus d'explosion thermique, période « fugace » pendant laquelle les échantillons atteignent la température maximale après l'amorçage de la réaction de synthèse et sont, par la suite, soumis au maintien isotherme à 1300°C. Comme le point de fusion de l'eutectique binaire dans le système TiC-Ni est de 1295°C [109], on peut supposer alors que la présence d'une phase liquide, même en petite quantité, existe pendant le maintien isotherme à 1300°C.

Les figures **III. 4** et **III. 7** présentent les micrographies obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) sous différents grossissements et pour différentes compositions. Une première analyse de ces micrographies, sous un faible grossissement, nous

a permis d'apprécier le caractère de la dispersion du constituant dur et de la porosité dans le liant mécanique, ainsi que de la morphologie de la particule de TiC. Le cermet de base S_0 (**fig. III. 4**), constitué uniquement de TiC et du Ni comme liant métallique, présente un caractère homogène tant du point de vue de la dispersion de la phase dure que de celle de la porosité.

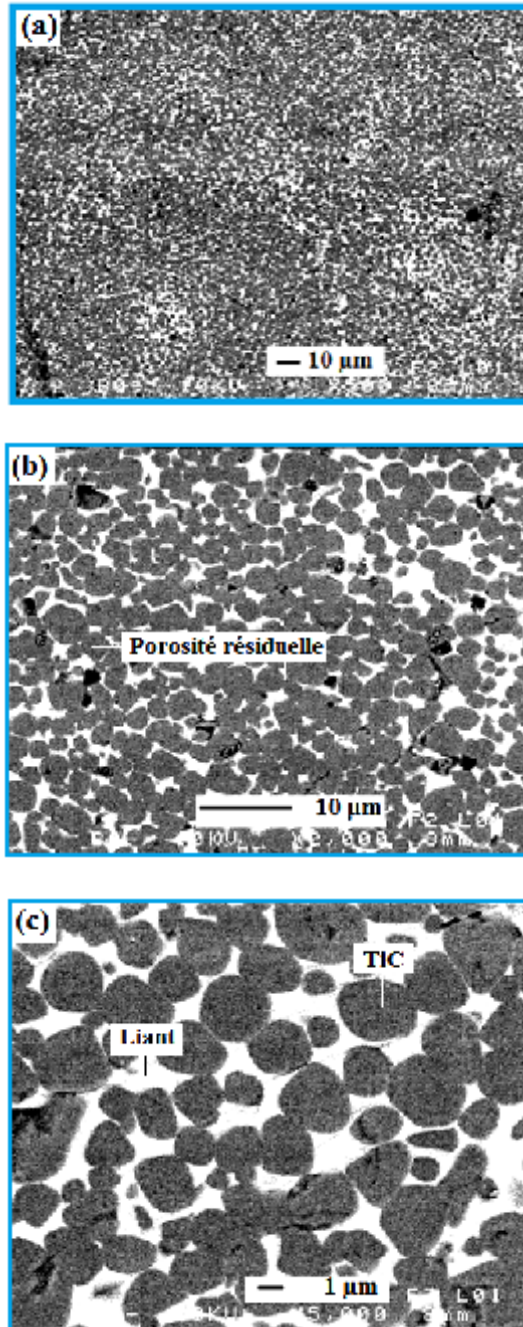


Figure III. 4 Micrographies MEB du cermet S_0 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c).

Il faut noter la forme sphérique de la particule de la phase dure, et l'excellente mouillabilité de cette dernière par le liant métallique. La structure se distingue surtout par un contact peu développé entre les particules de TiC. Cet état de la structure est susceptible de conférer au cermet une bonne ténacité.

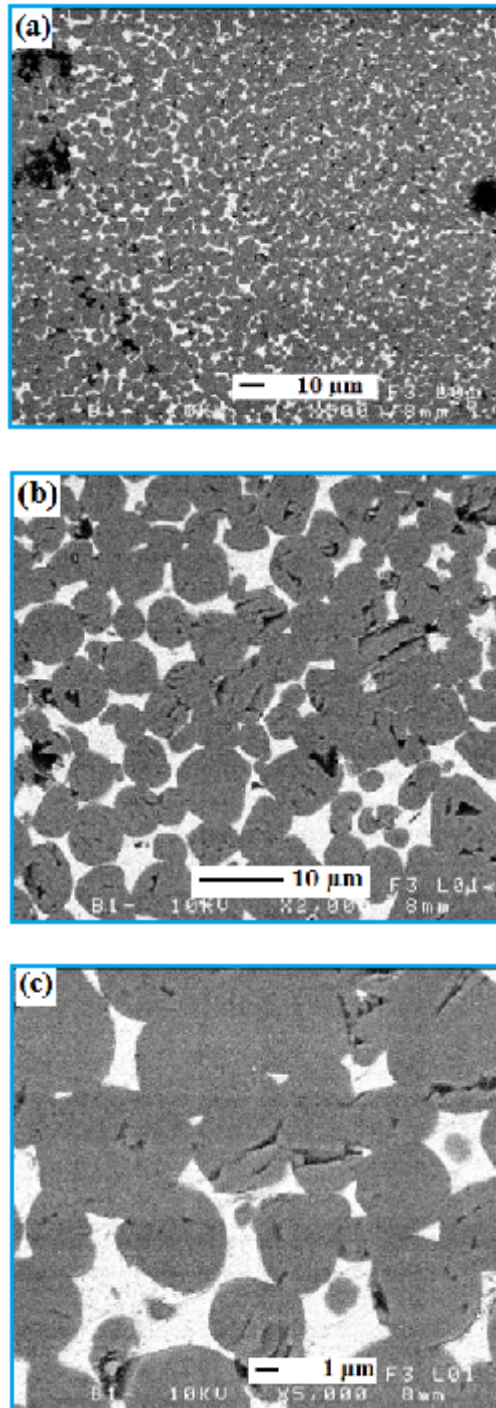


Figure III. 5 Micrographies MEB du cermet S_1 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c).

Les ajouts du chrome dans le mélange réactif de départ, conduit, après l'explosion thermique et le maintien sous charge à 1300°C, à une structure plus grossière (**fig. III. 5**). Ainsi, la particule de TiC acquiert également une forme sphérique mais accuse un net grossissement, d'où peu de contact entre les particules. Il est important de noter que cette même particule présente moins de perturbations, ce qui réduit les risques d'amorçage des fissures fragiles à partir de l'interface TiC-liant.

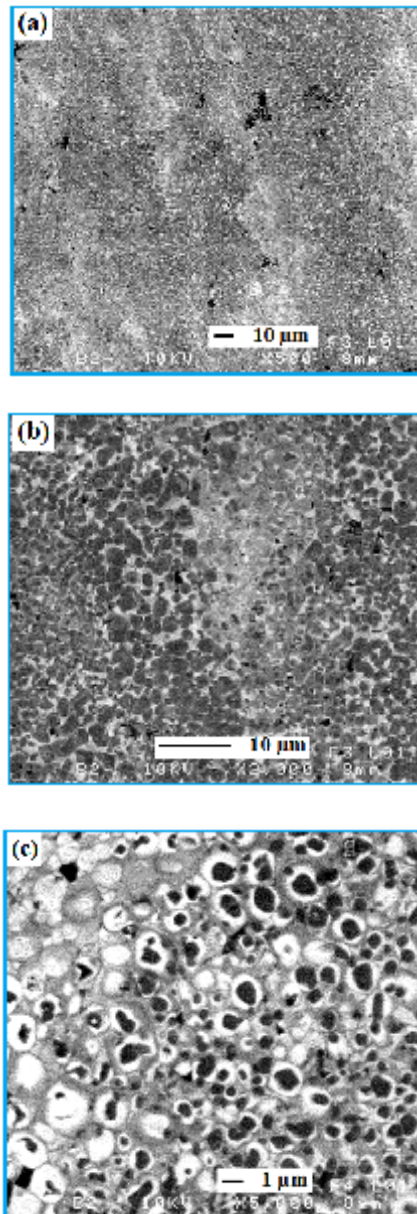
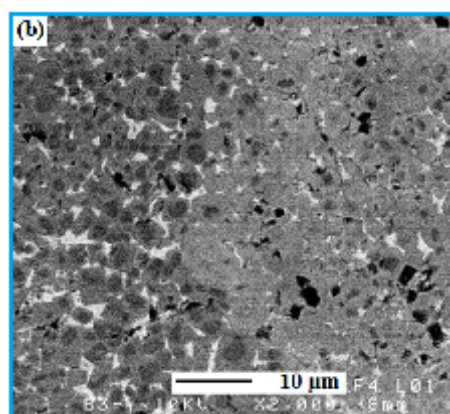
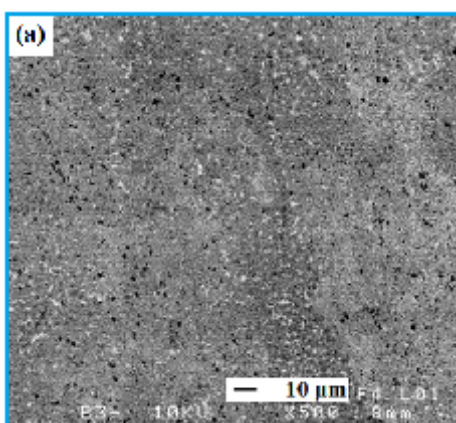


Figure III. 6 Micrographies MEB du cermet S_2 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c).

A premier abord, l'effet inverse est observé sur le cermet S₂ contenant le Mo. La particule de TiC, à tendance sphérique et relativement plus fine (**fig. III. a et b**), acquière plusieurs morphologies. Chaque particule est alors constituée de deux parties, un corps interne ou cœur sombre et un ou plusieurs anneaux plus clairs. Il s'agit en réalité d'une structure spécifique, observée parfois dans les cermets à base de carbure de titane et connue sous l'appellation de structure « core-rim » (**fig. III. 6 c**). Cette morphologie a été mise en évidence initialement dans les cermets base de carbonitride de titane [Ti(C, N)], comme le montrent de nombreux travaux sur les cermets [92, 94, 97, 98, 100, 102, 106]. Par contre, cette composition au molybdène se distingue par une dispersion moyenne de la porosité et de la phase dure. Certaines parties de la structure accusent un appauvrissement en liant (constituant clair), d'où le caractère hétérogène de la structure.



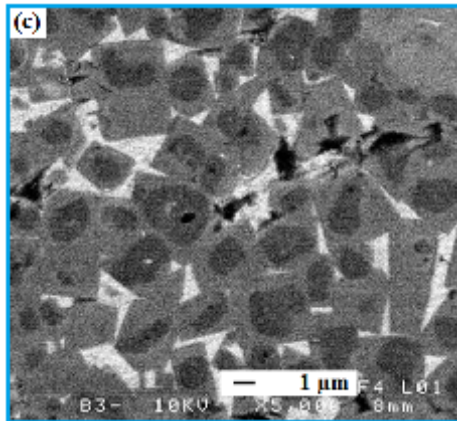
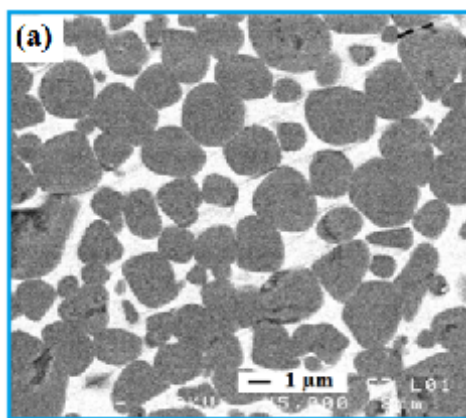


Figure III. 7 Micrographies MEB du cermet S_3 sous différents grossissements illustrant la dispersion des constituants du cermet (a), la porosité résiduelle (b) et la morphologie de TiC (c).

Des effets similaires ont été constatés sur la micrographie du cermet S_3 contenant le W. La structure demeure relativement fine et présente une particule de TiC avec une structure spécifique de type « core-rim » (**fig. III. 7**). Par contre, dans ce cas, la forme sphérique disparaît souvent au profit d'une particule quadratique. Aussi la phase dure est disposée en réseau et les particules sont nettement reliées les unes aux autres.

On retient donc que sous de forts grossissements, les cermets S_0 (base), S_1 (+Cr), S_2 (+Mo) et S_3 (+W) révèlent les détails de la microstructure, qui confirme une nette évolution de la forme des constituants du cermet. Chaque échantillon acquiert une morphologie spécifique qui se distingue par des changements notables dans la forme des particules de TiC, et particulièrement, par la formation de nouveaux constituants selon la composition des mélanges de départ.



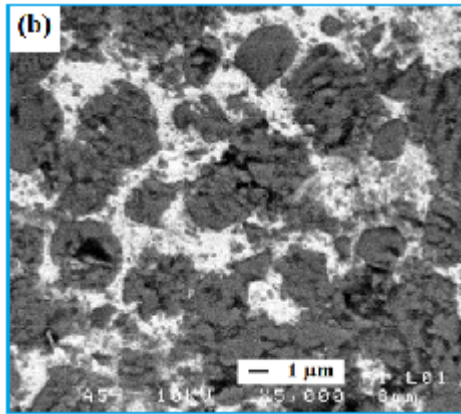


Figure III. 8 Influence du régime d'élaboration sur la morphologie de la particule de TiC du cermet de base: a-(ET + CC) ; b-(ET/CC).

La **figure III. 8a** montre la micrographie MEB de l'échantillon S_0 avec la composition de base (70TiC + 30Ni). La microstructure est constituée des particules de TiC sphériques d'un diamètre moyen d'environ 2 μm (**tabl. III. 2**) parfaitement entourées du liant métallique, attestant ainsi d'une très bonne mouillabilité des particules de la phase dure par le nickel. Cette microstructure contraste avec celle de l'échantillon S_{01} (**fig. III. 8b**), dans laquelle les particules de TiC sont caractérisées par une intense fissuration. L'application de la charge durant le pic exothermique génère malheureusement, une structure fortement perturbée, ce qui rend la procédure basée sur la réalisation simultanée de l'explosion thermique et de la compression à chaud (ET/CC) inefficace.

Une cartographie X (**fig. III. 9**) et des profils de concentrations des éléments, entrant dans la composition du cermet S_0 (**fig. III. 10**) ont été réalisés pour confirmer les résultats de l'analyse par DRX et par EDS. A partir des résultats de la cartographie X de l'échantillon S_0 illustrant la répartition des éléments tels que Ti, Ni et C, on peut retenir que le titane et le carbone sont regroupés principalement au sein de la particule de TiC, mais sont pratiquement inexistantes au niveau du liant métallique, constitué de nickel.

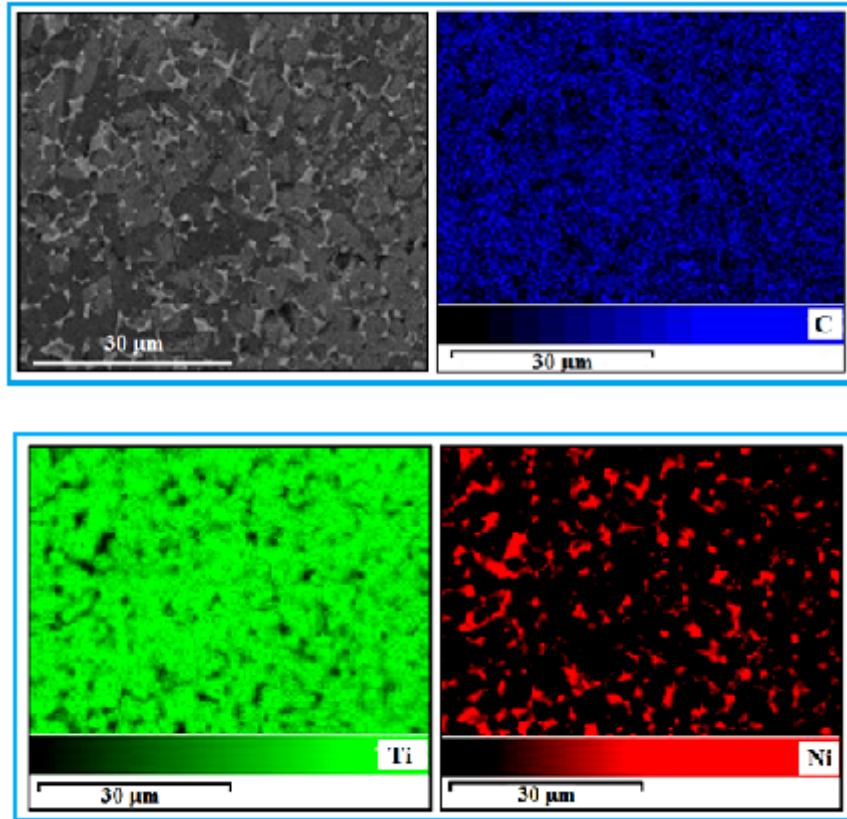


Figure III. 9 Cartographie X du carbone, titane et du nickel du cermet S_0 (70TiC + 30%Ni)

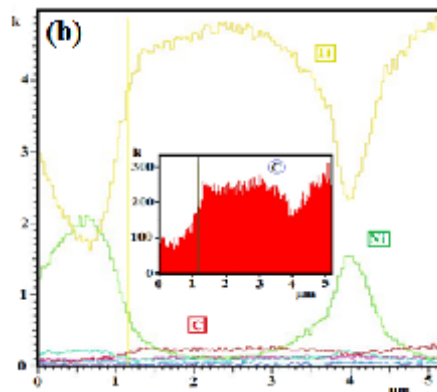
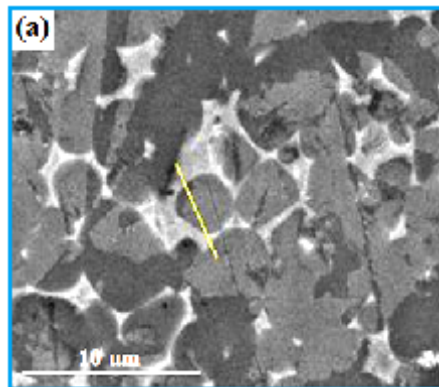


Figure III. 10 Micrographie MEB (a) et profils de concentration (b) du cermet S_0

Le profil du carbone montre bien que ce dernier est concentré essentiellement au niveau de la particule de TiC. Par conséquent, le liant métallique contient très peu de carbone, du fait de la très faible solubilité de ce dernier dans le nickel. Il faut noter aussi que le nickel ne se dissout que très peu dans la maille de TiC, comme le montre le profil concentration. Cependant, il n'est pas exclu qu'une faible quantité d'oxygène persiste en solution d'insertion dans la maille de TiC.

L'ajout du Cr au mélange de départ (échantillon S₁) a provoqué des changements significatifs dans la microstructure du cermet (**fig. III. 11a**). Un grossissement notable des particules de TiC a été observé, comparé au cermet de base S₀. L'observation au MEB associée à l'analyse par EDS (**fig. III. 11b**) montre que le cermet S₁ est constitué de trois phases bien distinctes: des particules de TiC sphériques avec 4,65 µm de diamètre en moyenne, (**tabl. III. 2**), entourées par le liant. La majorité partie du Cr est concentrée dans des régions, elles mêmes réparties aléatoirement dans la matrice métallique.

Les analyses EDS effectuées dans ces régions ont révélé une teneur en Cr dépassant 50 at.% [(**fig. III. 11a et b**), spectre 1], ont été associées à la présence de carbure Cr₃C₂.

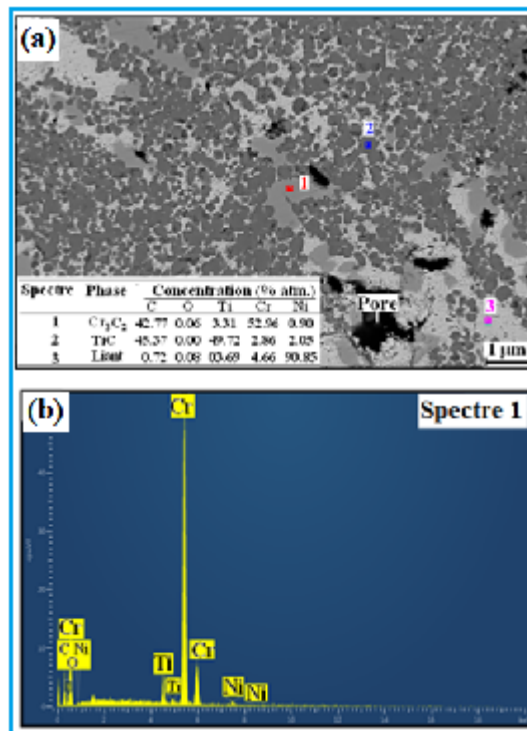


Figure III.11 Micrographie MEB et résultats de l'analyse quantitative Ponctuelle (EDS) du cermet S₁

Notons que cette phase a été déjà identifiée sur le spectre de diffraction correspondant à cet échantillon (**fig. III. 1**). L'analyse EDS a confirmé que le liant métallique consistait principalement en une matrice en Ni, avec de faibles teneurs en Cr et en Ti, dissoutes dans la phase liquide transitoire, formée pendant le processus d'explosion thermique. Aucune particularité de la structure de ce cermet n'a pas été observée, et les résultats demeurent en accord avec ceux de la littérature.

Pour une étude plus complète de la microstructure du cermet contenant le chrome, des cartographies X (**fig. III. 12**) et des profils de concentration (**fig. III. 13**) des éléments entrant dans la composition du cermet, ont été réalisés. La cartographie X a montré que le chrome est regroupé en amas dans la matrice métallique, correspondant en réalité au carbure de chrome (Cr₃C₂).

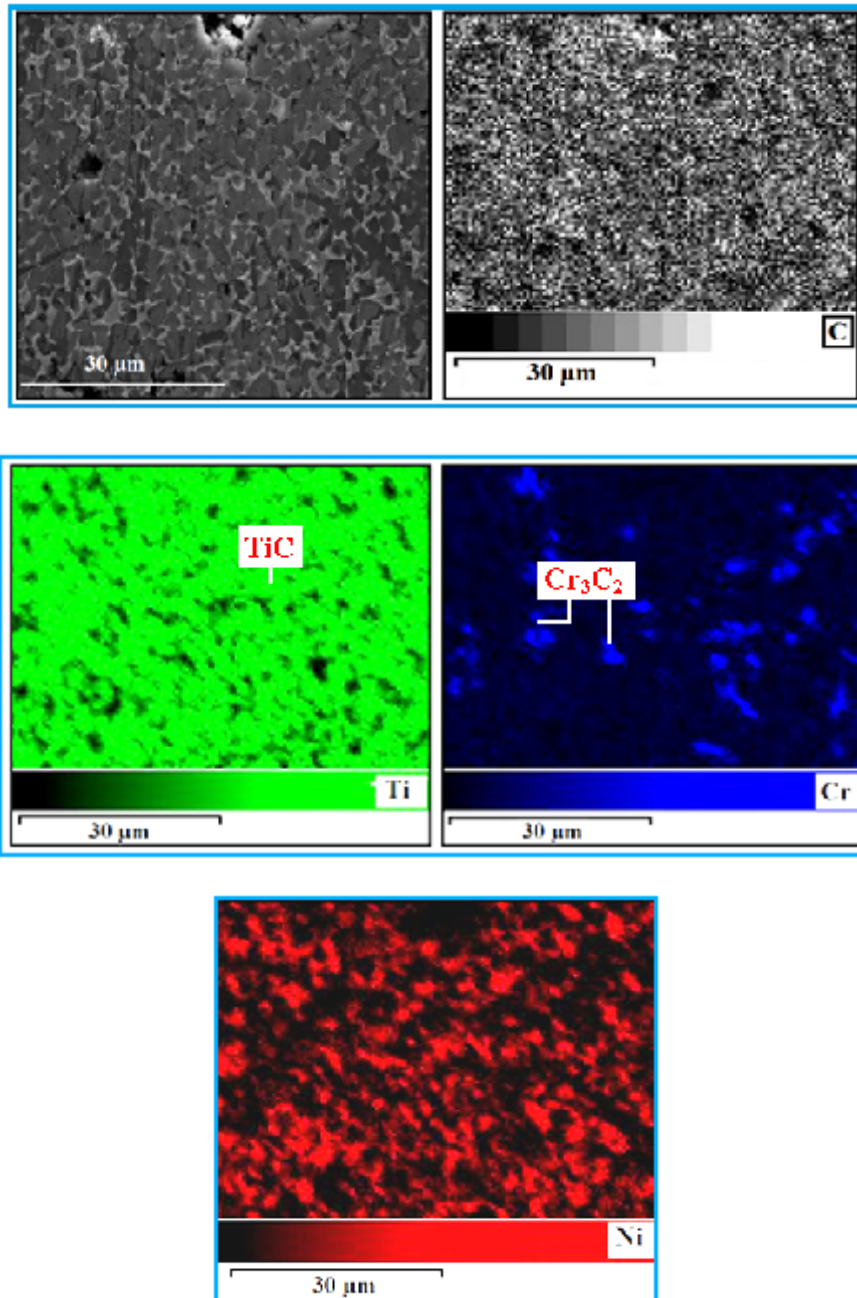
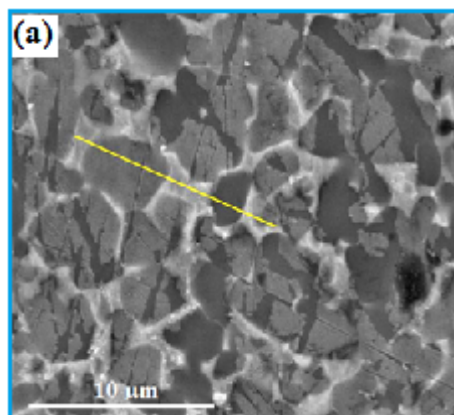


Figure III. 12 Cartographie X du C, Ti, Ni et Cr obtenue sur le cermet S_1 .



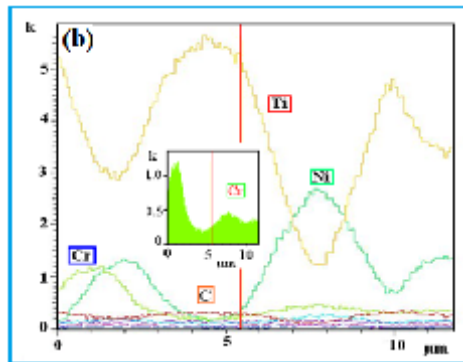


Figure III. 13 Micrographie MEB (a) et profils de concentration du Ti, Ni, Cr et C (b) du cermet S_1

L'addition de Mo au mélange en base est à l'origine de profonds changements dans la structure du cermet à base de TiC-Ni, comme l'illustre parfaitement la micrographie MEB de l'échantillon S_2 (**fig. III. 14 a**). Dans ce cas, une structure spécifique de type core-rim a été observée et les particules du carbure de titane ont adopté alors plusieurs morphologies. De plus, une microstructure plus fine s'est formée, avec une taille moyenne de la particule de 1,80 μm (**tabl. III. 3**).

Deux principaux types de particules de TiC ont pu être identifiés. Les particules de type A ont une structure core-rim dans laquelle la partie centrale sombre ou core, occupe la plus grande partie de la particule et, entourée d'une fine bordure ou rim. Cependant, dans les particules de type B, le rim est plus développé que le core et comprend plusieurs couches avec différents contrastes (**fig. III. 14 a**).

Les analyses EDS effectuées le long du rayon d'une particule de TiC sphérique (type B) ont permis d'identifier au moins trois zones distinctes dans la morphologie core-rim (**fig. III. 14 a et b**). Elles sont toutes constituées du carbure (Ti, Mo)C, mais avec des teneurs variables en molybdène. Dans ce cas, le rim intérieur (ou inner rim) est plus développé (en médaillon sur la **fig. III. 14a**) et se distingue par la teneur en Mo la plus élevée (25%Pds.), ce qui explique son aspect plus brillant par rapport au core et au rim externe (ou outer rim). Pour leur part, le core et le rim externe ont des compositions assez proches, même si le core possède une teneur en Ti plus élevée.

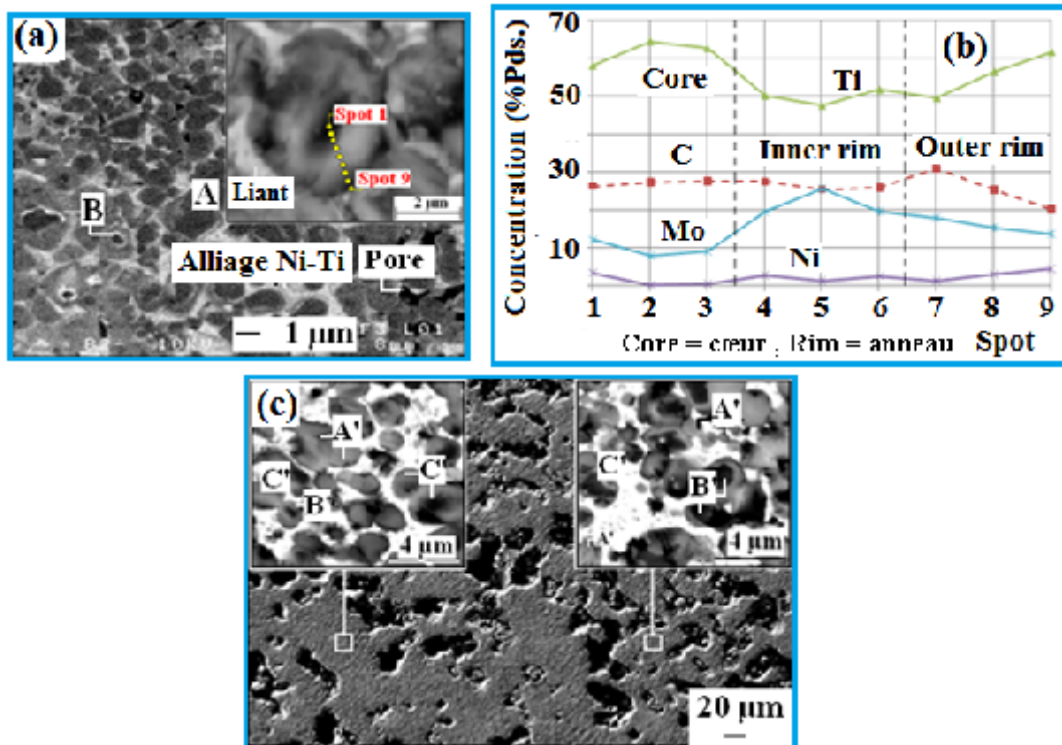


Figure III. 14 Micrographies MEB et analyse quantitative de la particule de TiC du cermet S_2 obtenu par ET + CC (a et b), et obtenu par CC (c).

Il est important de noter que le core (ou noyau interne), qui est une particule originale non dissoute issue de la nucléation des premières molécules dans la phase liquide, est également un carbure mixte (Ti, Mo)C. Ceci confirme la formation de cette solution solide de carbures lors du pic exothermique.

Pour une meilleure compréhension de l'évolution de la structure core-rim au cours du régime d'élaboration constitué d'une explosion thermique suivie d'une compression à chaud (ET + CC), plusieurs échantillons ont également été soumis uniquement à un processus d'explosion thermique, sans maintien isotherme (ET).

La **figure III. 14c** montre la microstructure de l'échantillon S'_2 contenant le Mo (**tabl. III. 1**) obtenu selon ce régime. Une porosité élevée a été observée qui est caractéristique, comme mentionné précédemment, des échantillons produits par combustion à partir de mélanges réactifs.

Les observations au MEB sous fort grossissement ont mis en évidence des différences intéressantes dans la microstructure comparée à celle du cermet S_2 . Pour le cermet S'_2 , la

microstructure est fortement hétérogène avec une structure core-rim mal définie et incomplète et avec des particules à base de TiC nanties de différentes morphologies.

Les particules ne possédant pas de morphologie core-rim sont prédominantes dans la structure (particule de type A'). Ces particules constituent en fait les précurseurs du core noir observés dans le cermet S₂. Il y a aussi moins de particules avec une structure core-rim entièrement développée (type B'), alors que d'autres particules (type C') semblent avoir une morphologie incomplète, montrant le core (ou noyau) souvent disposé d'une manière aléatoirement dans la particule, loin de son centre. En résumé, on peut retenir que lors de l'explosion thermique, le processus est très fugace et n'offre pas le temps nécessaire à la diffusion des atomes pour produire une microstructure homogène dans le cermet.

Compte tenu du fait que la solubilité des carbures dans le liant dépend non seulement de la nature de l'élément lourd, mais aussi de la température, la composition des carbures reprécipités doit varier en fonction du profil de température suivi par l'échantillon. Les particules à plusieurs couches (ou plusieurs rim) observées dans la structure du cermet S₂ devraient alors correspondre aux particules B' et C' dans S'₂ sur lesquelles une nouvelle couche est reprécipitée au cours du maintien isotherme.

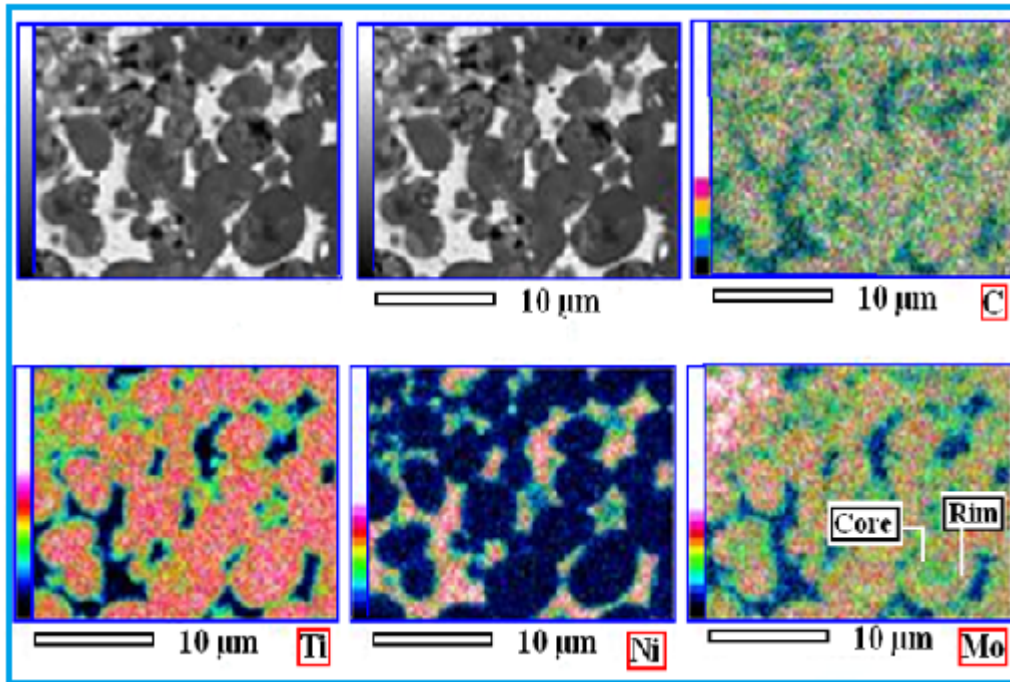


Figure III. 15 Cartographie X du Ti, C, Mo, et Ni entrant dans la composition du cermet S_2 . Illustration de la structure core-rim.

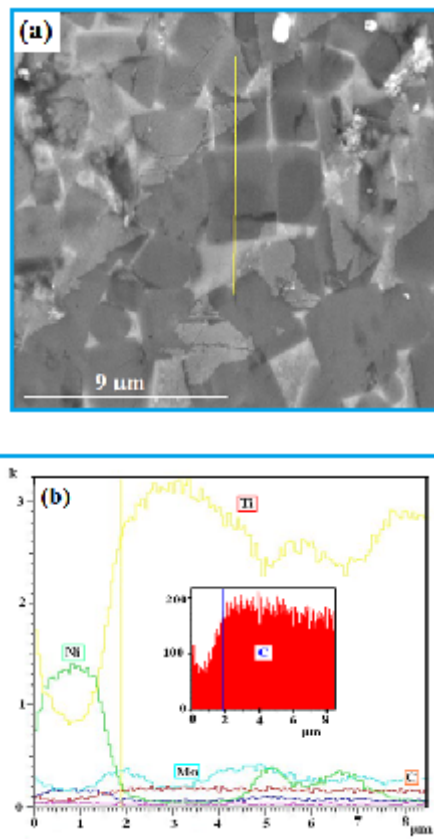


Figure III. 16 Micrographie MEB (a) et profils de concentration des éléments (b) du cermet S_2

Une analyse plus approfondie de l'échantillon S₂ ayant une structure entièrement formée a été réalisée grâce à la cartographie X (**fig. III. 15**) et les profils de concentration (**fig. III. 16**) du cermet S₂ (+Mo), avec une structure entièrement formée, ont révélé plus de détails concernant la structure spécifique de type core-rim.

Les effets des additions de W dans le mélange de départ ont été mis au jour par l'analyse au MEB de l'échantillon S₃ (**fig. III. 17a**). Par rapport à l'échantillon de base S₀, les particules de carbure de forme sphérique sont moins prédominante. Par contre, dans ce cas, la microstructure est également plus fine, avec une taille de particule de TiC similaire à celle de l'échantillon S₂ contenant le Mo (**tabl. III. 2**).

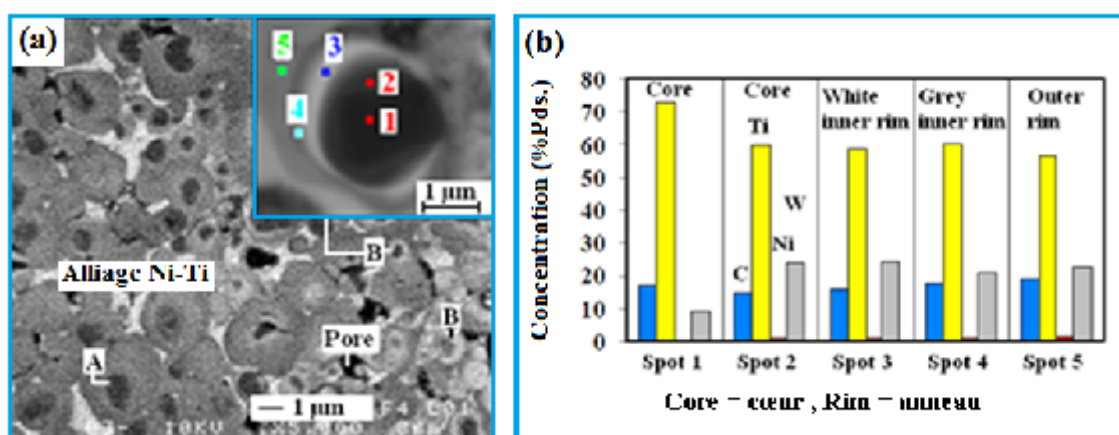


Figure III. 17 Micrographie MEB (a), analyse quantitative d'une particule de TiC (b) du cermet S₃.

La formation de la structure core-rim semble inhiber le grossissement des particules dures. Ces particules apparaissent sous deux formes A et B (**fig. III. 17 a**). Les particules de type A ont une structure core-rim, dans laquelle le core est également constitué du carbure mixte (Ti, W)C, avec cependant, une faible teneur en tungstène. Ainsi, comme dans le cas précédent, la composition du core confirme que la solution solide s'est formée lors de la synthèse par explosion thermique.

Les particules de type B sont caractérisées par la présence de plusieurs couches ou rim autour du core. Ces couches, bien qu'ayant avec la même structure, c'est-à-dire le carbure mixte (Ti, W)C, diffèrent en termes de teneur en W, comme le montre la différence de luminosité observée sur la micrographie MEB. La teneur minimale en W (8% Pds) a été enregistrée au centre du core (**fig. III. 17, spot 1**); bien que dans la périphérie une teneur élevée dépassant 20% Pds. a été enregistrée (**fig. III. 17, spot 2**). Les spots 3, 4 et 5 illustrent différents types de couches ou « rims ».

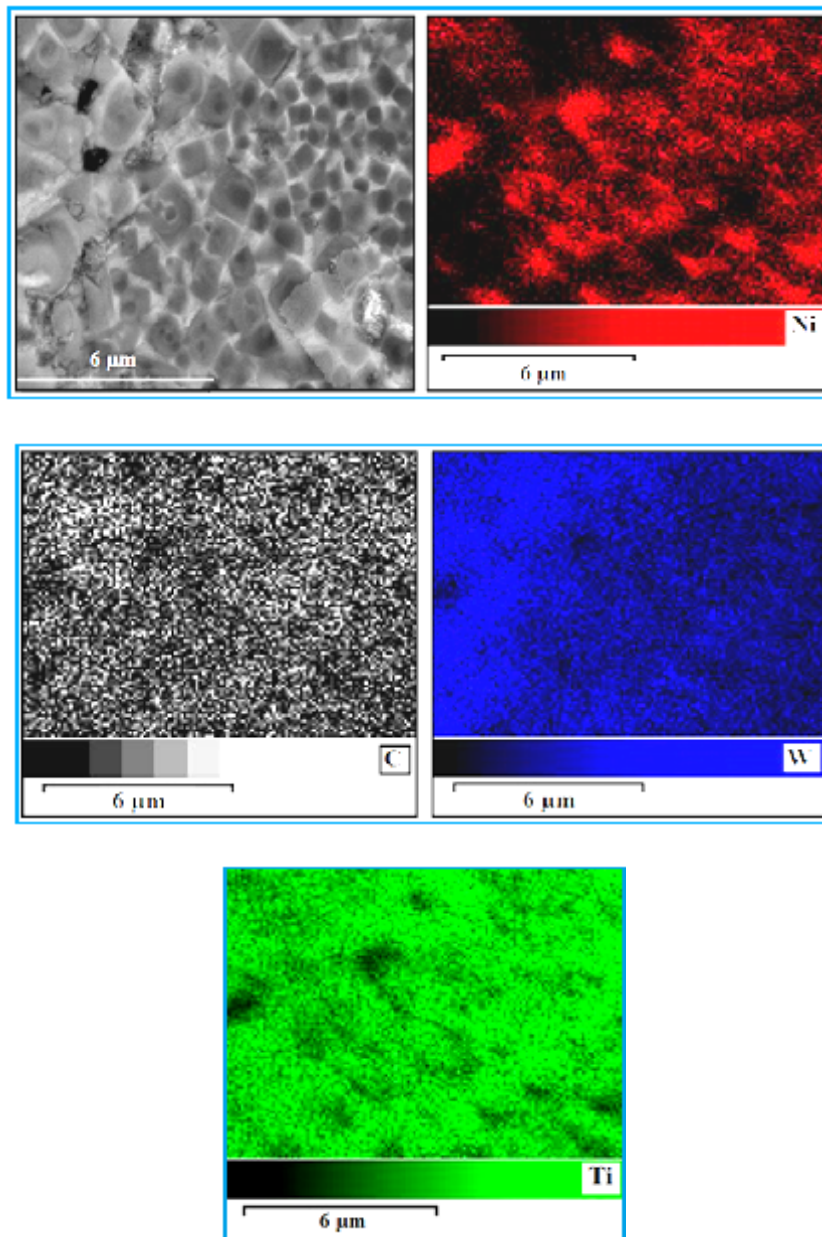


Figure III. 18 Cartographie X du C, Ni, Ti et W du cermet S₃.

Il est légitime de penser que la formation de la morphologie core-rim avec des franges ou « rims » multiples obéit à un mécanisme similaire à celui des carbures mixtes (Ti, Mo)C, enrichi en molybdène.

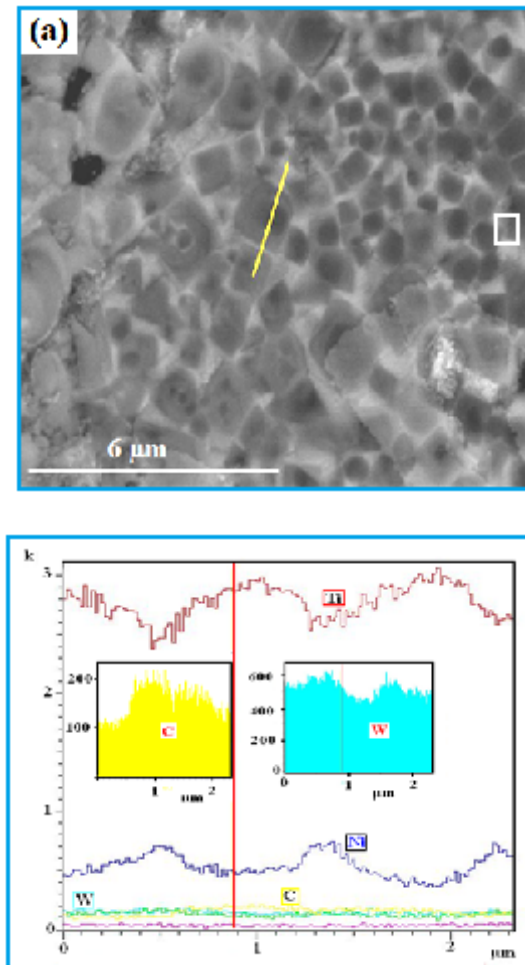


Figure III. 19 Micrographie MEB (a) et profils de concentration (b) du cermet S_3 .

Les profils de concentration du cermet S_3 , contenant le W, confirme l'apparition de la structure core-rim, c'est-à-dire la formation de carbures mixtes (Ti, W)C, avec différentes teneurs en W. La dissolution-reprécipitation est, comme dans le cas précédent, le principal mécanisme régissant la formation de cette structure spécifique.

En résumé, grâce aux résultats des investigations par diffraction des rayons X et par microscopie à balayage, nous proposons un schéma récapitulatif présentant les étapes probables du mécanisme de formation de la structure « core-rim » des cermets TiC-Ni-Mo (W) obtenus par explosion thermique suivie d'un maintien isotherme sous charge (fig. III. 20).

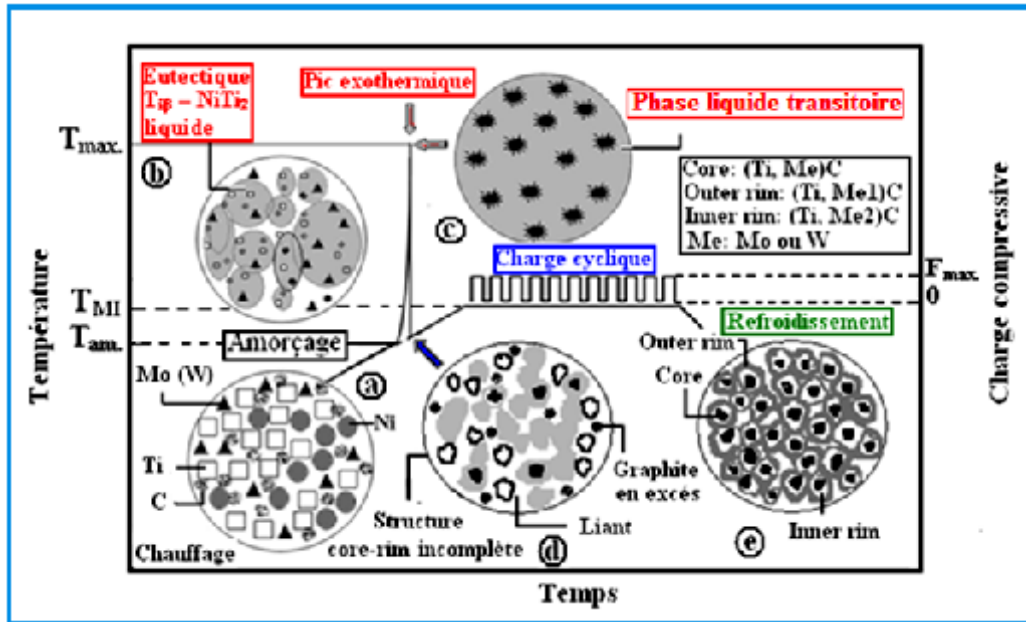


Figure III. 20 Représentation schématique des étapes gouvernant la formation de la structure core-rim lors de l'élaboration des cermets à base de TiC-Ni par explosion thermique-maintien isotherme sous charge.

Après le compactage à froid des mélanges réactifs de poudres [Ti-C-Ni-Mo (W)] (a), le chauffage de l'échantillon conduit à la formation de l'eutectique liquide Ti_{β} -NiTi₂ (b). La nucléation et la formation des premières molécules de TiC selon une réaction fortement exothermique, a lieu d'abord, dans cette phase et se généralise rapidement dans tout le volume de l'échantillon, d'où une brusque augmentation de la température (c). La conversion instantanée des réactifs en carbure de titane favorise l'incorporation d'atomes de Mo ou W dans la structure cubique de TiC pour former des carbures mixtes complexes [Ti, Mo (W)] C.

En même temps, en raison de l'excès de chaleur de la réaction de synthèse de TiC, il se produit également la formation de carbures secondaires, Mo₂C, W₂C ou WC. La dissolution des fines particules et de [Ti, Mo (W)] C, de Mo₂C, W₂C ou de WC dans la phase liquide

transitoire, suivie d'une re-précipitation sur les grosses particules non dissoutes lors de la chute de la température, conduit à l'apparition de particules avec une morphologie « core-rim » partiellement formée.

Du fait que le processus de combustion en mode explosion thermique est trop « fugace », la formation de la structure conventionnelle des cermets demeure hétérogène et incomplète **(d)**. La densification finale du matériau avec une structure « core-rim » bien développée a lieu pendant l'étape de maintien. Le matériau est alors le siège de transformations de type dissolution-re-précipitation, générant ainsi une structure complexe constituée de particules possédant, dans certains cas, plusieurs couches externes ou « rim » **(e)**.

CHAPITRE IV Propriétés des cermets à base de TiC-Ni

IV. 1 Influence de la nature des additions sur la dureté des cermets à base de TiC-Ni

IV. 1. 1 Dureté Vickers

La dureté des cermets est un des principaux facteurs régissant leur comportement dans différentes conditions de travail. La **figure IV. 1** présente les histogrammes comparatifs des cermets avec différentes additions. On note que le cermet de base (S_0) sans ajout, accuse une dureté Vickers de 11590 MPa, suite à la formation d'une structure constituée d'une matrice métallique à base de nickel renforcée par des particules de TiC, carbure principal.

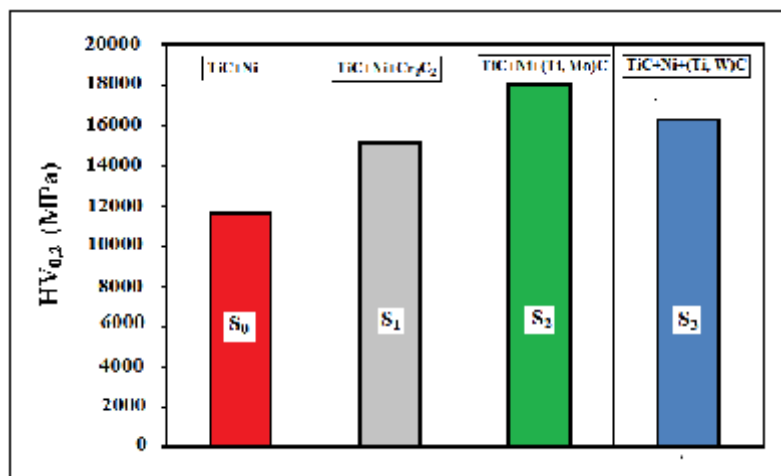


Figure IV. 1 Histogrammes comparatifs illustrant les variations de la microdureté en fonction de la composition des cermets.

La structure du cermet S_1 a révélé la présence de carbures secondaires qui se traduit par une augmentation sensible de la dureté. Ainsi, la formation de Cr_3C_2 , suite à l'ajout du chrome dans le mélange de départ, améliore la dureté Vickers du cermet, où elle passe de 11590 MPa, pour le cermet de base (S_0), à 15110 MPa pour l'échantillon S_1 contenant le chrome. Cette amélioration de la dureté s'explique par l'apparition du carbure Cr_3C_2 dans le liant métallique lors du maintien isotherme sous charge (**fig. III. 11**). Le carbure de chrome apportera une consolidation complémentaire à l'effet de TiC. D'autre part, une faible quantité

de chrome demeure en solution solide dans la maille c.f.c du nickel et contribue également au durcissement du liant métallique par effet de substitution et, par conséquent de tout le cermet.

Tableau IV. 1 Densité relative, porosité résiduelle et dureté des cermets obtenues par différentes techniques.

| Echantillon | Régime appliqué | D _m particule de TiC (µm) | Porosité (%) | Densité relative (%) | Dureté HV _{0.2} (MPa) |
|-----------------|-----------------|--------------------------------------|--------------|----------------------|--------------------------------|
| S ₀ | ET + CC | 1,92 | 4 | 96 | 11590 ± 1050 |
| S ₁ | ET + CC | 4,65 | 5 | 95 | 15110 ± 1161 |
| S ₂ | ET + CC | 1,70 | 10 | 90 | 18000 ± 1820 |
| S ₃ | ET + CC | 2,84 | 7 | 93 | 16320 ± 790 |
| S ₀₁ | ET/CC | - | 14 | 86 | - |
| S ₀₃ | ET + CC | - | 42 | 58 | - |

Les additions de Mo ou de W dans le mélange de départ conduisent à des améliorations notables de la dureté du cermet de base TiC-Ni. Ces changements sont le résultat de l'apparition d'une part, des carbures secondaires spéciaux et de la formation d'une morphologie spécifique de la phase carburigène (structure core-rim) (**fig. III. 14, III. 17**).

L'apparition des carbures mixtes (Ti, Mo)C et (Ti, W)C, issus de la solubilité entre TiC et respectivement MoC et WC, durant le maintien isotherme, conduit à une nette amélioration de la dureté Vickers. L'effet maximum est observé suite aux additions de Mo, la dureté passe alors de 11590 pour le cermet S₀, à 18000 et 16320 MPa, respectivement pour S₂ (+Mo) et S₃ (+W). Plusieurs auteurs [98, 100, 118] s'accordent à dire que l'amélioration des caractéristiques des cermets à base de TiC-Ni, Ti(C, N) et autres est due à des additions de Mo. Le molybdène agit souvent comme affineur du grain et améliore sensiblement les caractéristiques de résistance du matériau. Ceci confirme nos résultats concernant la dureté maximale observée sur le cermet S₂ allié au molybdène.

Il faut cependant noter que malgré cela, la dureté des ces cermets est affectée négativement par une porosité résiduelle de 5 à 10% (**Tabl. IV. 1**) qui diminue sa valeur intrinsèque et en augmentant la dispersion des résultats.

VI. 1. 2 Nanoindentation

Une investigation plus profonde de la structure et des propriétés des cermets a été entreprise grâce à la nanoindentation. La **figure IV. 2** regroupe les résultats des essais de nanoindentation illustrés par les valeurs du module d'Young et de la nanodureté. En partant de l'idée que cet essai, grâce son indenteur à surface triangulaire, est limité à une très faible superficie de l'échantillon, il ne concernera alors que la particule. Du fait de la prédominance du constituant dur dans la structure du cermet, les valeurs de la nanodureté peuvent donc être attribuées, sans risque d'erreur, uniquement à la dureté de la particule de la phase dure prédominante (carbure de titane).

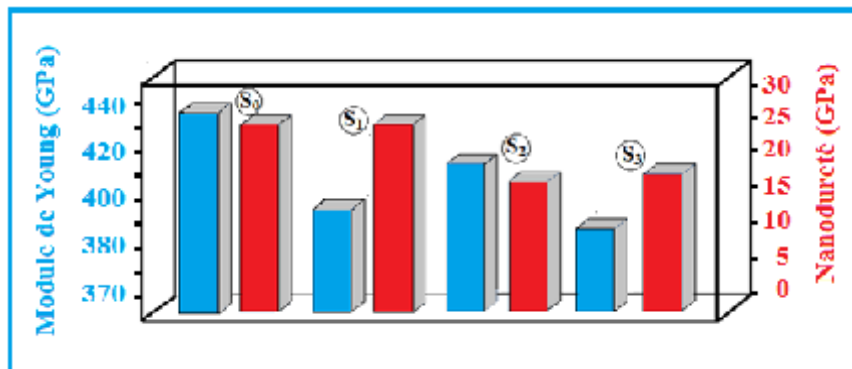


Figure IV. 2 Effets des additions sur le module d'Young et la nanodureté des cermets à base de TiC-Ni.

La même figure indique que l'introduction des éléments tels que le Mo ou le W dans le mélange de départ, s'accompagne d'une diminution sensible du module d'Young et de la nanodureté, particulièrement en présence du tungstène. On peut donc supposer que ces additions conduisent à des changements importants de la structure suite à l'apparition de nouvelles phases, et par conséquent à une évolution des propriétés des cermets. Pour le cermet S₀, sans ajout, la structure est essentiellement constituée de particules de TiC enrobées du liant métallique (**fig. III. 1 et III. 4**).

Lorsque le chrome est ajouté, la structure comprendra, outre le carbure de titane et le liant métallique, le carbure Cr₃C₂, phase répartie d'une manière aléatoire dans le liant métallique sans aucune liaison avec TiC (**fig. III. 11**). En conséquence, les ajouts de chrome

n'apporte pas de changement à la morphologie de la particule de TiC et modifie faiblement le rapport C/Me de la maille cubique de ce carbure. La formation des carbures Cr_{23}C_6 durant le pic exothermique et Cr_3C_2 lors du maintien isotherme, ne conduit pas à un appauvrissement important de TiC en carbone, puisque seule une petite partie du carbone libre est mobilisée pour former les carbures de chrome. En tenant compte des rapports atomiques des carbures formés, soient $\text{C}/\text{TiC} = 1$ pour TiC et $\text{C}/\text{Cr} = 0,66$ pour Cr_3C_2 , cette explication demeure très plausible. L'impact sur la nanodureté ne serait que faible, ce qui est justifié par les valeurs de la nanodureté du cermet S_1 , pratiquement identiques à celles de la dureté du cermet de base (S_0). Par contre, on note une diminution sensible de la nanodureté des cermets S_2 (+Mo) et S_3 (+W). Si pour S_0 et S_1 (+Cr), les valeurs de la nanodureté sont respectivement de 25,97 et 25,99 GPa, celles des cermets renforcés par les carbures mixtes (Ti, Mo)C et (Ti, W)C, ne dépassent pas 17,95 pour S_2 , et 18,99 GPa pour S_3 (**fig. IV. 2**).

Un schéma inverse a été observé pour la microdureté où les effets du molybdène et du tungstène sont beaucoup plus apparents. Ce sont les cermets S_2 et S_3 qui présentent les valeurs les plus élevées de la dureté (**fig. IV. 1**). L'explication la plus probable réside dans le fait l'introduction du Mo ou du W dans la composition du mélange réactif de départ, conduit, après l'explosion thermique et le maintien sous charge compressive à 1300°C, à la formation de la structure de type core-rim révélée et élucidée dans le chapitre précédent du présent travail.

Ainsi, l'apparition des carbures mixtes (Ti, Mo)C et (Ti, W)C possédant la morphologie core-rim s'accompagne de changements notables de la phase dure du cermet. A notre avis, la solution solide entre TiC et MoC d'une part, et de TiC et WC d'autre part, se distingue par la formation, dans chaque cas, d'une nouvelle liaison de type Mo-C ($\Delta G_{298\text{K}} = -23,5$ kJ/mole) ou W-C ($\Delta G_{298\text{K}} = -35,2$ kJ/mole) [138, 139], plus faibles d'un point de vue

énergétique comparée à la liaison majoritaire Ti-C ($\Delta G_{298K} = -180,5$ kJ/mole) [4], dans la maille cubique du carbure de titane.

Il serait donc légitime de penser que globalement, la liaison Me-C dans la maille cubique des carbures mixtes (Ti, Mo)C et (Ti, W)C serait relativement plus faible que celle établie dans la maille de TiC, exempte d'éléments de substitution. Ce qui expliquerait la chute de la nanodureté des cermets S₂ et S₃, et aussi le fait que lors de l'essai, l'indenteur ne peut toucher qu'un constituant de la structure core-rim, soit le core, soit le rim, tous deux formés de carbures mixtes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C. Le même raisonnement peut être avancé pour expliquer l'évolution du module d'Young (**fig. IV. 2**). Il faut cependant noter que l'évolution de la microdureté (**fig. IV. 1**) ne peut être élucidée de la même manière.

Dans ce dernier cas, les dimensions de l'indenteur dépassant largement l'échelle des constituants du core-rim, l'effet de cette structure n'apparaît pas, et les valeurs de la microdureté concernent une aire plus large, englobant plusieurs particules et même le liant métallique. On peut donc retenir qu'à l'échelle nanométrique, l'apparition de la morphologie core-rim dans la structure des cermets S₂ (+Mo) et de S₃ (+W), s'accompagne d'une amélioration non négligeable de la ténacité de ces cermets.

Les mesures des profondeurs de pénétration lors des essais de nanoindentation ont confirmé notre hypothèse. Ainsi, à partir de la **figure IV. 3**, présentant les courbes charge-décharge des cermets S₀, S₁, S₂ et S₃, on retient, à premier abord que la profondeur dépend de la composition du cermet.

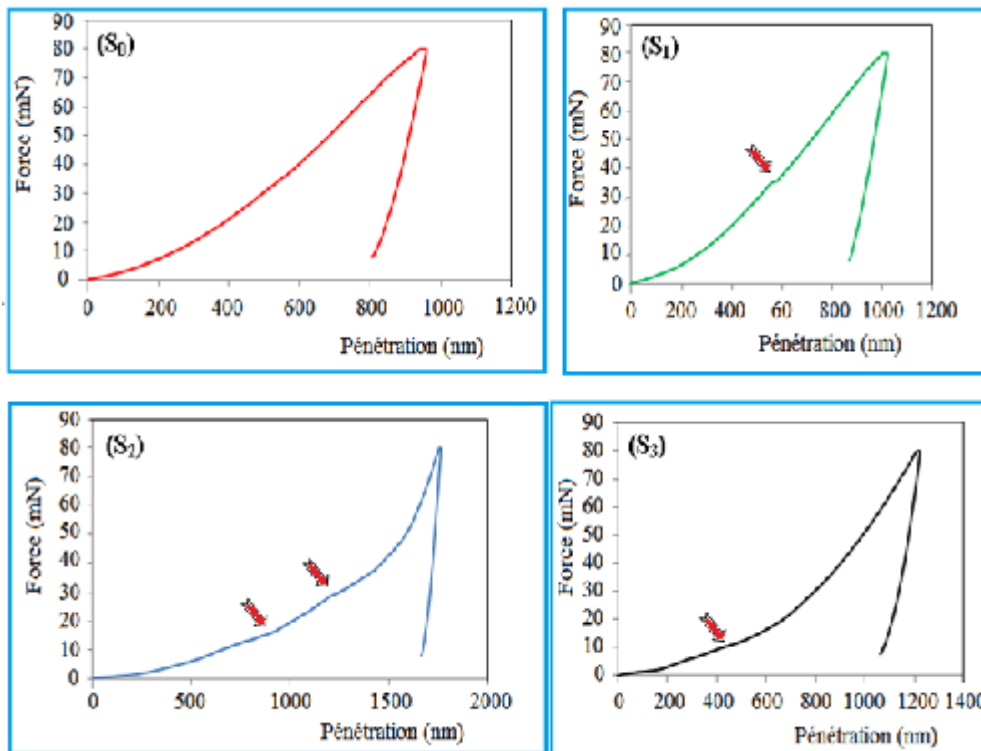


Figure IV. 3 Courbes charge-décharge obtenues sur les cermets TiC-Ni, S_0 (sans addition), S_1 (TiC + Ni + Cr_3C_2), S_2 [TiC + Ni + (Ti, Mo)C] et S_3 [TiC + Ni + (Ti, W)C].

La réalisation des essais de nanodureté ont permis de mettre au jour le comportement élasto-plastique des différents cermets à base de TiC-Ni élaborés par combustion en mode explosion thermique, suivie d'un maintien à 1300°C. On constate que la courbe du cermet de base S_0 , composé uniquement de TiC + 30%Pds. Ni, présente une profondeur de pénétration de 760 nm, sans perturbation notable de la courbe. Les ajouts de Cr au mélange de départ conduit à la formation, outre du carbure de titane mais également à celle de Cr_3C_2 (S_1). La courbe charge-décharge du cermet enrichi en Cr_3C_2 accuse une profondeur de pénétration de l'ordre de 830 nm, légèrement plus élevée que celle du matériau de base, avec cependant, la présence d'une nette perturbation.

A notre avis, celle-ci pourrait être attribuée, entre autre, au blocage des dislocations lors de la déformation plastique et une résistance à la pénétration due à un état contraintes résiduelles très développé. Il a été établi dans le précédent chapitre que le cermet S_1 (+ Cr_3C_2) comportait un niveau de contraintes résiduelles maximal (**tabl. III. 3**). Les cermets S_2 et S_3

contenant respectivement les carbures mixtes (Ti, Mo)C et (Ti, W)C et dotés d'une microstructure à morphologie core-rim, se distinguent par des empreintes relativement plus profondes (**fig. IV. 3**).

Ces résultats confortent à premier abord, notre précédente hypothèse selon laquelle l'acquisition par la phase dure d'une structure core-rim améliore la ténacité de ces cermets. Il faut cependant noter que les courbes des cermets S₂ et S₃ présentent également des perturbations, probablement en relation avec l'existence de microfissures ou de micropores dans la structure.

On retient donc que l'introduction du molybdène ou du tungstène dans le mélange réactif de départ engendre la formation d'une morphologie core-rim constituée de carbures complexes (Ti, Mo)C et (Ti, W)C. Cette structure spécifique a tendance à améliorer la ténacité en accentuant le caractère élasto-plastique de ces cermets.

IV. 1. 3 Comportement tribologique

L'utilisation des cermets dans la confection des outils de coupe ou autres pièces sollicitées à l'usure, exige une connaissance parfaite de leur comportement tribologique et à l'usure. Plusieurs facteurs tels que la technique d'élaboration, la granulométrie des poudres de départ, la composition chimiques, peuvent influencer grandement ces propriétés.

IV. 1. 3. 1 Influence du régime d'élaboration sur le coefficient de frottement

La technique de fabrication a une influence certaine sur la structure et les propriétés des cermets. Plusieurs variantes d'élaboration ont été spécialement testées dans cette partie du travail.

Les courbes illustrant l'influence du régime d'élaboration sur le coefficient de frottement du cermet de base (70%TiC-30%Ni, sont données par la **figure. IV. 4**. Il apparaît que le mode d'obtention du cermet influe nettement sur le coefficient de frottement lors des essais tribologiques.

L'échantillon S_{01} , de composition de base, obtenu par association de l'explosion et de la compression, accuse les valeurs les plus élevées du coefficient de frottement. Le coefficient change de 0,22 à 0,65 sur une distance de glissement de 50 m, avec une allure ascendante monotone, sans passer par la période de rodage. L'explication la plus probable réside dans le fait que la structure de l'échantillon révélée après l'élaboration se distingue par une intense fissuration de la particule de TiC (**fig. III. 8**). Un phénomène intense et continu de détachement des débris de particules dures, alimente constamment l'interface bille-surface, en troisième corps, d'où un frottement accentué et continu.

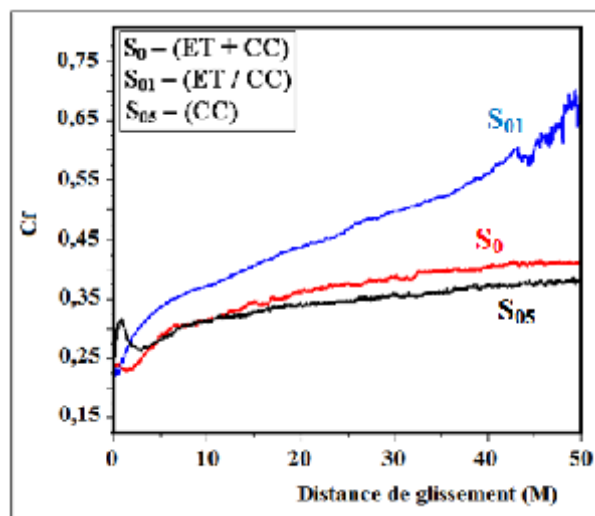


Figure IV. 4 Influence du régime d'élaboration sur le coefficient de frottement

Le plus faible coefficient de frottement a été enregistré sur le cermet de composition de base S_{05} , élaboré directement par frittage sous charge du mélange (30TiC + Ni), sans réaction de combustion, TiC étant obtenu préalablement par réduction (**tabl. III. 1**) (**fig. III.4**). Après la période de rodage, la courbe demeure pratiquement constant et la valeur du coefficient de frottement relativement basse (0,31).

A notre avis, ce comportement est le résultat d'une part, d'une bonne densification lors du frittage sous charge, assurant une faible porosité, et d'autre part, une mouillabilité des particules de TiC par le nickel. Une bonne liaison mécanique entre la particule de TiC et le

liant métallique se traduit par une structure stable et peu enclin au détachement des particules. Le cermet S_0 élaboré par explosion thermique sous charge, suivie d'un maintien isotherme montre un comportement pratiquement identique à celui du cermet S_{05} . Un coefficient de frottement stable (0,33) sur toute la distance de glissement, milite en faveur d'une bonne liaison entre la particule de TiC et le Ni.

L'effet de la granulométrie du titane dans le mélange réactif de départ est illustré par la **figure III. 5**. Les courbes du coefficient de frottement de deux cermets de base, obtenus à partir du titane de différentes granulométries, respectivement S_{02} ($<150 \mu\text{m}$) et S_0 ($<44 \mu\text{m}$).

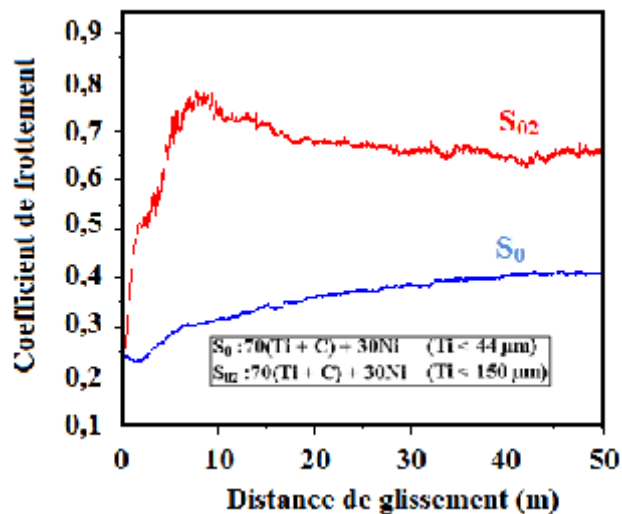


Figure IV. 5 Influence de la granulométrie du titane sur le coefficient de frottement.

Les deux cermets accusent des comportements nettement différents. Si S_0 présente une courbe stable avec une faible valeur du coefficient (0,33), celle du cermet S_{02} s'est s'avérée particulièrement perturbée, avec des valeurs du coefficient de frottement dépassant 0,65. L'explication la plus probable est la suivante: Les particules de TiC issues d'un mélange réactif de départ, avec une « grosse » particule de titane, sont elles mêmes grossières (coalescées) et forment un réseau continu de particules de la phase dure, chemin propice à la propagation de la fissure fragile, réduisant l'effet ductile du liant métallique (**fig. IV. 6**).

A l'inverse, le cermet S_0 de même composition mais élaboré à partir d'une particule de titane plus fine ($<44 \mu\text{m}$), se distingue par une phase dure dispersée uniformément dans la matrice métallique. Cette morphologie où les particules de TiC sont de forme sphérique et sans contact les unes avec les autres, assure une bonne résistance à la propagation de la fissure.

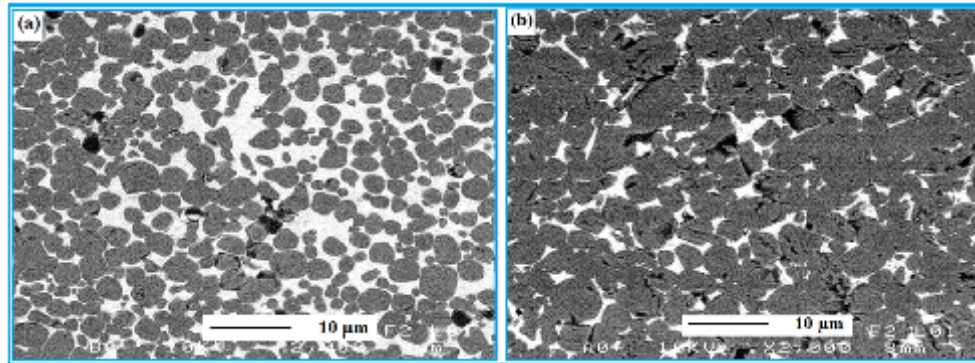


Figure IV. 6 Micrographies MEB des cermets S_0 (a) et S_{02} (b). S_0 : fines particules de TiC de forme sphérique, isolées à l'intérieur du liant ; S_{02} : particules grossières en réseau.

La conséquence directe pour l'échantillon S_{02} , est un phénomène intense de détachement des débris ou "troisième corps". Ce qui explique l'évolution du coefficient de frottement le long du parcours de glissement.

Les ajouts d'éléments d'addition dans le mélange de départ, modifient sensiblement le comportement à l'usure des cermets relativement au cermet de base (S_0) ne contenant des éléments d'addition. La **figure IV. 7** présente les courbes de variation du coefficient de frottement des cermets de différentes compositions. Il apparaît à premier abord, que l'échantillon S_3 contenant le carbure mixte (Ti, W)C accuse le plus mauvais comportement. Un coefficient de frottement élevé qui évolue dans l'intervalle 0,80 - 0,70 et une courbe présentant des perturbations continues. Pour les autres cermets S_0 , S_1 et S_2 , les valeurs du coefficient restent confinées dans un intervalle restreint (0,25 - 0,40). L'échantillon du cermet de base (S_0), possède le plus faible coefficient comparé aux autres échantillons. Partant du

principe que le comportement tribologique est étroitement lié à l'évolution de la structure des couches superficielles du matériau testé, une analyse au MEB des traces d'usure a été réalisée.

La **figure IV. 8** montre les micrographies MEB des traces d'usure cermets S_0 (base), S_1 (+ Cr_3C_2), S_2 [(Ti, Mo)C] et S_3 [(Ti, W)C].

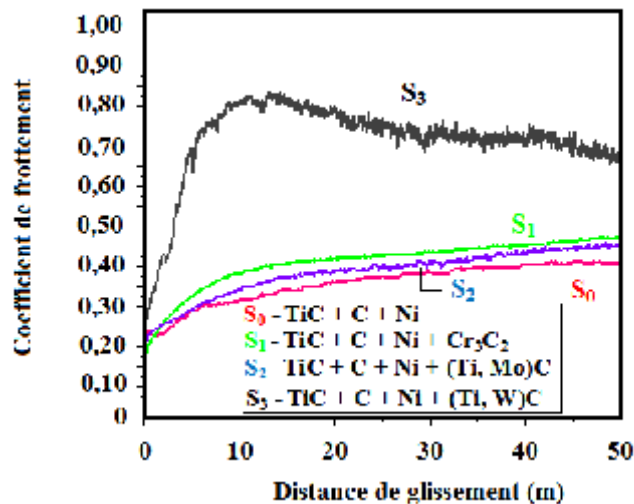


Figure IV. 7 Influence des additions sur l'évolution du coefficient de frottement des cermets étudiés

L'analyse de la micrographie de l'échantillon S_0 , constitué uniquement des particules de TiC à 70% et de Ni révèle un schéma de dégradation classique alternant les deux modes, adhésif et abrasif. Il n'est pas difficile de déceler les sillons ou rainures provenant de la pénétration de la bille et de la déformation plastique de la surface du matériau. Ce qui décrit le caractère abrasif de la dégradation. L'évolution de ce mode vers l'adhésion s'explique d'une part, par l'écrouissage ultérieur de la surface et d'autre part, par l'oxydation qui s'opère en même temps. Le résultat est un durcissement des couches superficielles qui se traduit par une rupture fragile et un écaillage. Ce phénomène s'accompagne souvent d'un "collage" des débris sur la surface de la bille.

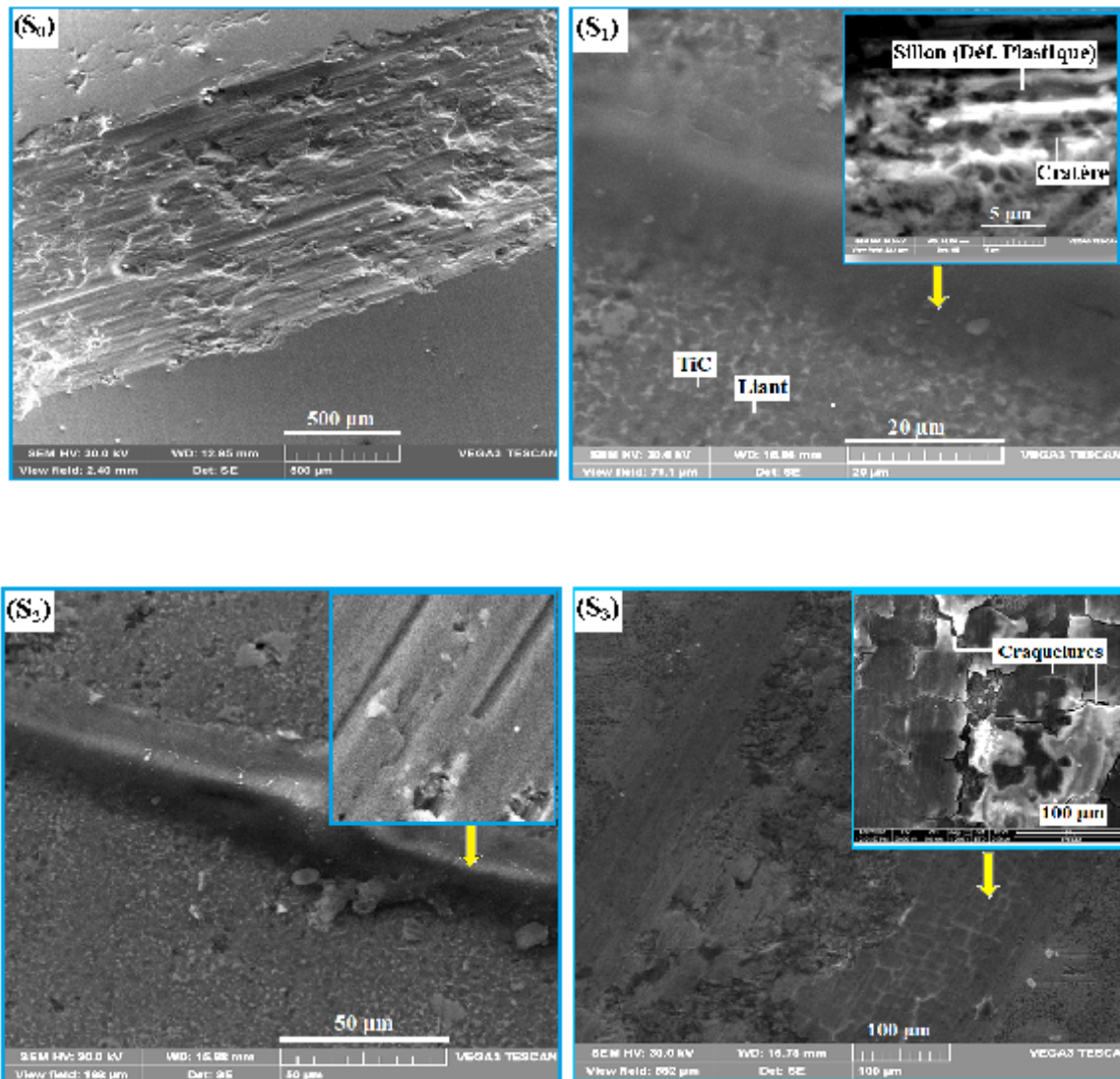


Figure IV.8 Micrographies MEB des traces d'usure des cermets S_0 , S_1 , S_2 et S_3 après les tests tribologiques

La dégradation des cermets S_1 , contenant le carbure Cr_3C_2 se distingue par l'apparition d'un autre phénomène basé sur le détachement des particules dures lors du labourage de la matière par la bille. La **figure III. 8** illustre très bien ce mécanisme de dégradation où les cratères issus du détachement des particules sont nettement visibles. Ces particules libres interviennent alors dans le schéma global de dégradation du matériau. A notre avis, les particules se détachant du corps du liant, pourraient être celles du carbure secondaire Cr_3C_2 , du fait que la morphologie complexe (en amas) de ce carbure (**fig. IV. 11**). Outre cela, une mouillabilité moyenne de ce carbure par le nickel, pourrait accentuer ce phénomène.

Le cermet S₂, dont la particule du carbure de titane adopte une morphologie « core-rim » (**fig. III. 14**) constituée du carbure mixte (Ti, Mo) C, présente un schéma de dégradation plus classique. Les traces d'usure observées au microscope à balayage révèlent des sillons dus au labourage de la surface, signe d'une usure abrasive peu développée (**fig. IV. 8**).

Le comportement tribologique du cermet S₃, présente certaines spécificités, bien que pourvu d'une structure « core-rim », identique à celle de l'échantillon S₂. Les valeurs relativement élevées du coefficient de frottement s'expliquent par la morphologie des traces où on note la formation d'un réseau de « craquelures », signes caractéristiques d'une fatigue thermique due à un échauffement important causé par les frottements. Cet état est aggravé par deux facteurs, d'une part la mauvaise conductibilité thermique des alliages contenant le tungstène ou le carbure de tungstène, et d'autre part, la formation d'oxydes de tungstène connus pour leur stabilité moyenne et parfois même faible. Ce « faïençage » constitue en réalité la première étape du processus de dégradation de la surface, le détachement de plaques entières de la surface du matériau, par adhésion en est la seconde étape. Il en résulte alors un volume excessif de débris libres ou troisième corps, ce qui conduit inévitablement à des valeurs élevées du coefficient de frottement.

IV. 1. 3. 2 Résultats du test d'usure sur une longue distance

Des tests d'usure dans des conditions plus sévères ont été réalisés dans le but de confirmer les résultats de mesure du coefficient de frottement. Il apparaît nettement que c'est le cermet S₃ qui accuse la plus mauvaise tenue à l'usure. Les causes les plus probables de ce comportement sont en premier, le mode de dégradation mis en évidence dans la partie précédente, qui est étroitement lié au faïençage généré par les contraintes thermiques et structurales. La deuxième cause est à mettre sur le compte du rôle néfaste de la porosité résiduelle. En effet, les valeurs données dans le **tableau III. 2** indiquent une porosité non négligeable de l'ordre de 7%. A notre avis, l'existence de pores dans la structure accentue le

détachement des plaques « découpées » par le faïençage. L'allure de la courbe en croissance monotone milite en faveur de cette hypothèse. Il faut noter qu'en ce qui concerne la dureté, celle-ci est, à premier abord acceptable, cependant l'effet des facteurs cités ci-dessus semble à notre avis, primordial.

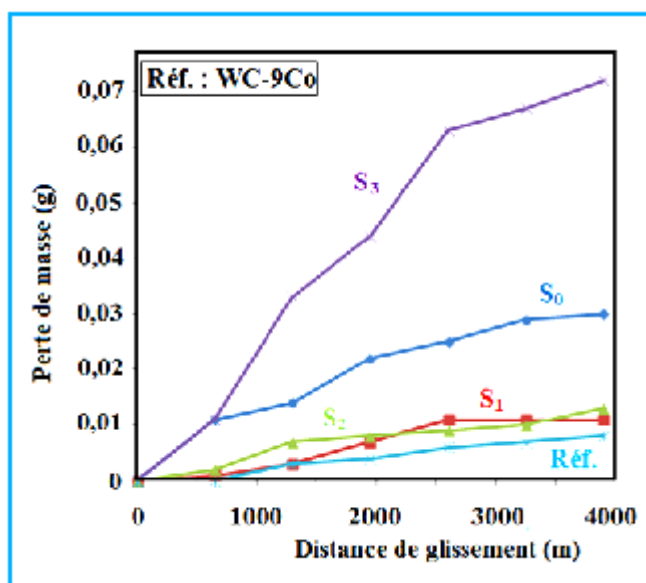


Figure IV.9 Courbes illustrant les pertes de masse des cermets S_0 , S_1 , S_2 et S_3 après des tests d'usure sur une longue distance de glissement.

La meilleure tenue à l'usure peut être attribuée aux cermets S_2 et S_1 . Les pertes de masse sont pratiquement identiques à celles de l'échantillon de référence. Des travaux antérieurs [98, 106, 113, 118] ont également montré l'influence positive des ajouts de Mo ou de Cr sur la résistance à l'usure. Le cermet de base, contenant 70%TiC et 30%Ni, montre un comportement intermédiaire.

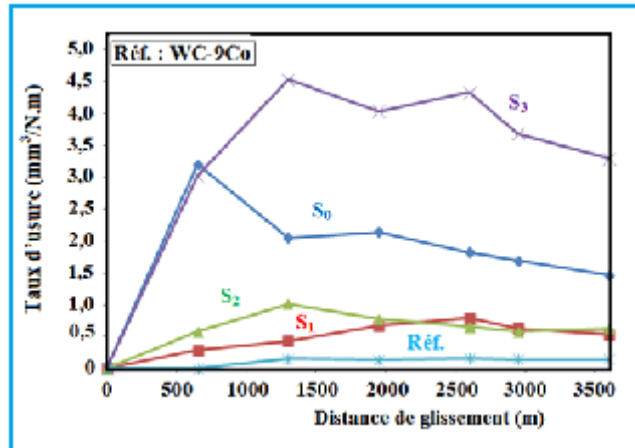


Figure IV. 10 Evolution du taux d'usure des cermets en fonction de la distance de glissement

L'évolution du taux d'usure (ou vitesse d'usure) reconduit le même comportement que les pertes de masse (**fig. IV. 10**). Les vitesses d'usure les plus faibles ont été enregistrées sur les cermets S₂ et S₁ contenant respectivement (Ti, Mo)C et Cr₃C₂. Les ajouts de W dans les cermets TiC-Ni altèrent sensiblement leur tenue à l'usure, comme le montre la courbe de l'échantillon S₃. Une courbe identique a été enregistrée pour le cermet S₀. On note cependant, une stabilisation de la vitesse d'usure particulièrement pour le cermet de base.

On retient donc que la morphologie « core-rim » a des répercussions positives sur la tenue à l'usure des cermets à base TiC-Ni, quand il s'agit des carbures mixtes de type (Ti, Mo)C. Par contre, même en présence du carbure mixte (Ti, W)C, cette morphologie n'a pas d'impact positif sur le comportement tribologique des cermets.

IV. 2. Comportement à chaud des cermets

IV. 2. 1 Comportement des cermets à l'oxydation

Les cermets à base de TiC-Ni, de par la nature de leurs constituants, peuvent présenter un comportement à chaud proche de celui des alliages réfractaires. D'où l'importance que revêt l'étude de la tenue à l'oxydation et le comportement à la fatigue-thermique des différentes compositions des cermets à base de TiC-Ni.

Les courbes de la **figure IV. 11** montrent les gains de masse des cermets étudiés, après des maintiens successifs dans l'intervalle de température 700-1100°C au cours du test d'oxydation à l'air libre.

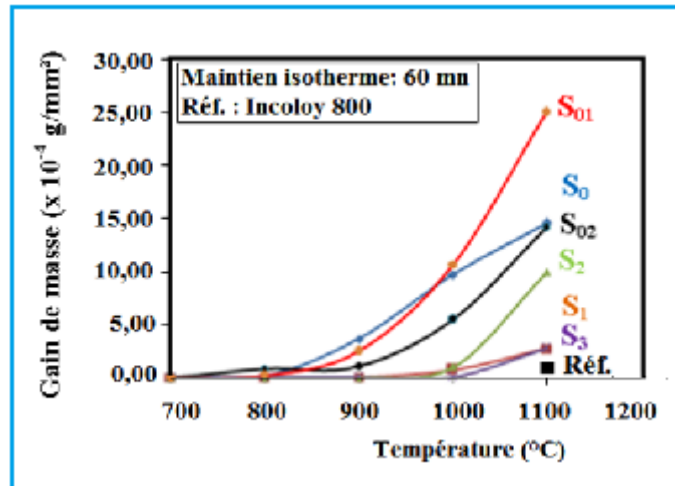


Figure IV. 11 Evolution des gains de masse des cermets en fonction de la température lors des tests d'oxydation.

On peut constater que jusqu'à 800°C, le phénomène d'oxydation demeure très faible et parfois même inexistant, indépendamment de la composition ou de l'état du cermet. Au partir de 1000°C, le comportement à l'oxydation change en fonction de la composition du cermet. Ainsi, les gains de poids restent relativement faibles pour les échantillons S₃, S₂ et S₁, contenant respectivement le tungstène, le molybdène ou le chrome.

Cependant, les échantillons S₀₁, S₀₂ et S₀ sans aucune addition ont une faible résistance à l'oxydation. On retient donc que l'introduction d'éléments réfractaires tels que Cr, Mo et W améliore significativement le comportement d'oxydation de ces cermets. Ainsi, les gains de masse enregistrés suite à l'oxydation des échantillons contenant le chrome (S₁) et le molybdène (S₂), ne sont décelables qu'au delà de 1000°C (**fig. IV. 11**).

Parmi les cermets étudiés, le meilleur comportement de l'oxydation est enregistré sur l'échantillon contenant le W (S₃), qui est pratiquement similaire au comportement de l'acier de référence (Incoloy 800). Ainsi, pour cette composition, le phénomène d'oxydation est pratiquement décelable au-delà de 1100°C. Pour l'échantillon sans additions (S₀), le

phénomène d'oxydation est initié à partir de 900°C, même si les gains de masse demeurent relativement faibles. Il faut noter aussi que la taille de particules de titane utilisé comme composant du mélange réactif de départ n'a aucune influence directe sur la tenue à l'oxydation.

Ainsi, les échantillons S₀₂ (Ti-150 µm) et S₀ (Ti-45 µm) ont révélé la même résistance à l'oxydation, leurs gains de masse sont pratiquement identiques jusqu'à 900°C. Par contre, lorsque l'explosion thermique est associée à la compression, c'est-à-dire lorsqu'une charge de compression est appliquée à l'échantillon pendant le pic exothermique, le produit qui en résulte est caractérisé par un comportement à l'oxydation sensiblement différent. Les gains de masse de l'échantillon S₀₁ restent faibles jusqu'à 900°C; au-delà de cette température, le cermet accuse un phénomène d'intense oxydation (**fig. IV. 11**) par rapport à l'échantillon S₀, pour lequel la pression est appliquée après l'explosion thermique (**tabl. III. 1**).

À notre avis, ce comportement pourrait s'expliquer par l'état de la structure du cermet obtenue selon ce régime. Les micrographies MEB révèlent une structure fortement perturbée (**fig. III. 8**), caractérisée par une fissuration intense des particules de TiC du fait que, dans ce cas, la pression d'agglomération a été appliquée à une température relativement basse. Bien que la température maximale du processus d'explosion thermique dépasse les 2000°C (**tabl. III. 1**), le pic exothermique est très « fugace ». Dans ces conditions, le carbure de titane, constituant principal du cermet, présentera une faible aptitude à la déformation plastique. La présence de ces fissures dans les particules de carbure de titane active sensiblement le mécanisme de diffusion de l'oxygène à partir de 1000°C et durant le reste du test d'oxydation. Une augmentation significative des gains de masse de l'échantillon est alors observée, ce qui conduit à une dégradation intense de la surface.

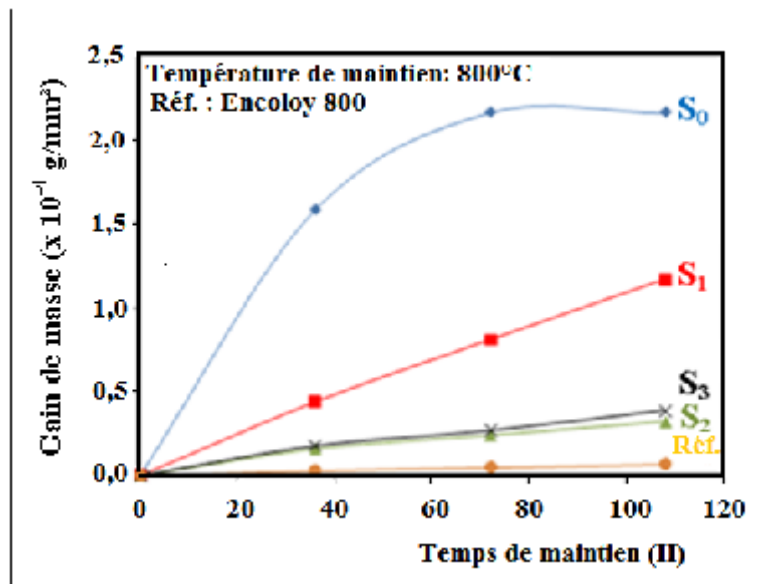


Figure IV. 12 Gains de masse des cermets en fonction du temps d'oxydation lors du test de longue durée.

La figure IV. 12 présente les courbes de gain de masse des cermets étudiés en fonction du temps de maintien, lorsque le test d'oxydation est réalisé à 800°C, en milieu oxydant. On note, en premier lieu que pour l'échantillon S₀ sans addition, les variations de masse sont significatives, comparées aux cermets S₁, S₂ et S₃ contenant respectivement le chrome, le molybdène ou le tungstène. Cet échantillon est caractérisé par une intense oxydation dans l'intervalle 0-72 heures. Au-delà, une passivation tardive de la surface se produit, de sorte que la masse de l'échantillon demeure, par la suite pratiquement invariable. Le meilleur comportement à l'oxydation après 108 h de maintien est obtenu suite à l'addition du molybdène ou du tungstène.

On peut conclure que la présence de W ou de Mo dans la composition des cermets ralentit significativement l'activité thermodynamique de l'oxygène lors de l'oxydation statique à 800°C, ce qui explique la faible augmentation de la masse de l'échantillon. Pour l'échantillon S₁, contenant chrome, les gains de masse ont été réduits de 50%, bien qu'ils restent supérieurs à ceux des échantillons S₂ et S₃. A notre avis, le comportement du cermet lors des essais d'oxydation dépend fortement de la nature des oxydes complexes formés à la

surface du matériau. En d'autres termes, ces oxydes complexes, en raison de leur densité et de leur grande stabilité à 800°C constituent un obstacle efficace à une diffusion future de l'oxygène dans la structure du matériau.

Lorsque le cermet de base TiC-30% Ni (S_0), ne comportant pas d'addition est soumis à l'oxydation à 800° C à l'air libre durant un long maintien, le nickel et le titane sont complètement oxydés pour former NiO et TiO₂.

Par la suite, NiO réagit avec TiO₂ ce qui conduit à la formation de l'oxyde complexe de NiTiO₃ (**fig. IV. 13a**). De même, l'échantillon S_1 contenant le chrome, testé dans les mêmes conditions que le cas précédent, présente un comportement similaire, avec également la formation d'oxydes de NiO et de TiO₂.

Le chrome présent dans le cermet est totalement oxydé, formant probablement un composé CrO, qui réagit avec TiO₂ et conduit à l'apparition de l'oxyde complexe CrTiO₃. Une petite quantité de NiTiO₃, également identifiée par DRX (**fig. IV. 13b**), persiste dans la structure.

Outre cela, les ajouts de molybdène (S_2) conduisent à la formation d'oxydes plus complexes tels que NiMoO₄ et TiMoO₅. Ces composés résultent de l'interaction entre l'oxyde de molybdène volatil et respectivement NiO et TiO₂. Cependant, une quantité de TiO₂ est maintenue à la surface de cermet oxydé. D'autres composés complexes à base d'oxydes de titane et de nickel, en particulier Ni₅TiO₇ et Ni₃TiO₅, ont été également identifiés (**fig. IV. 13c**).

Il est indispensable de noter que l'oxydation des cermets à l'air est souvent activée du fait de la présence d'une porosité dans le volume des cermets. L'activation de l'oxydation dépendra du caractère de la porosité, qui à son tour, conditionne le parcours des atomes d'oxygène.

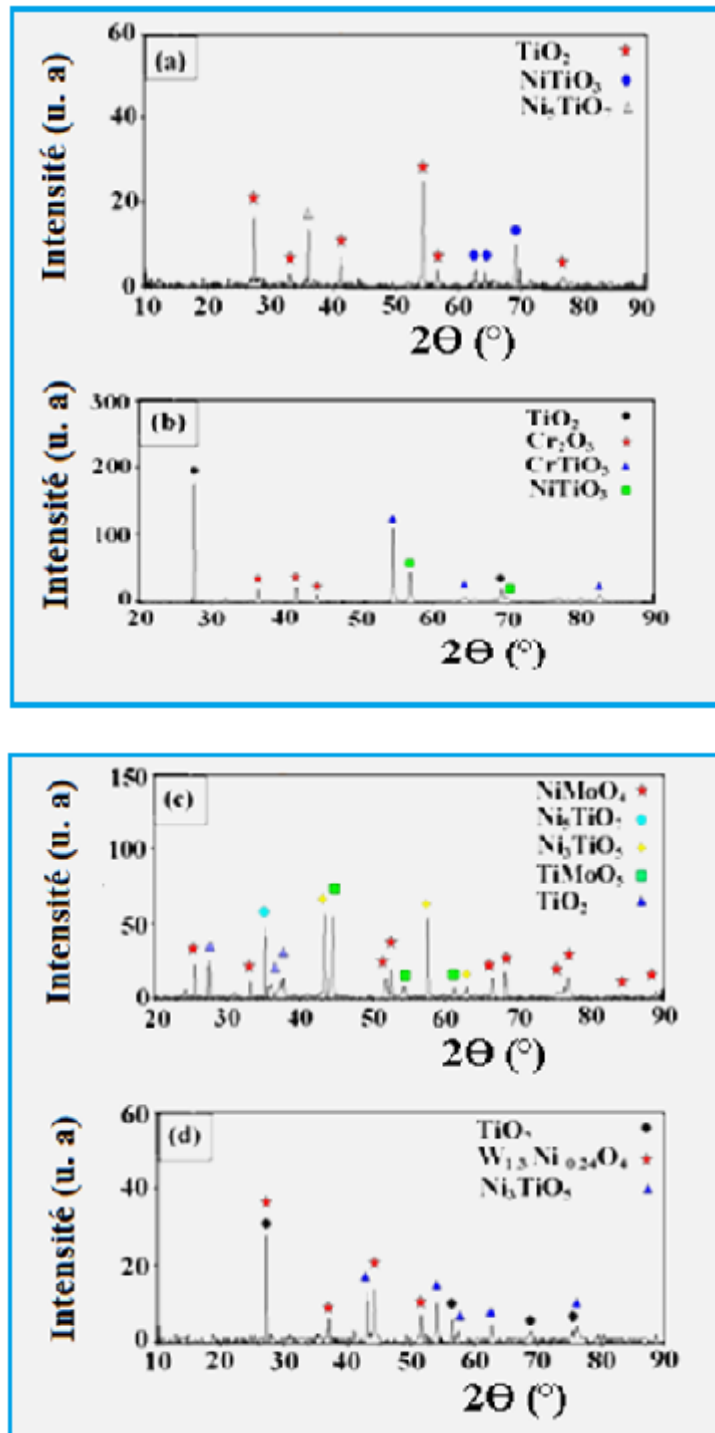


Figure IV. 13 Spectres de diffraction des rayons X des cermets S_0 (a), S_1 (b), S_2 (c) et S_3 (c) après une oxydation à l'air libre durant 108 h.

L'existence d'une porosité ouverte, totale ou en impasse, conduit les atomes d'oxygène à l'intérieur du matériau. Ce qui engendre une intense oxydation en profondeur (fig. IV. 14).

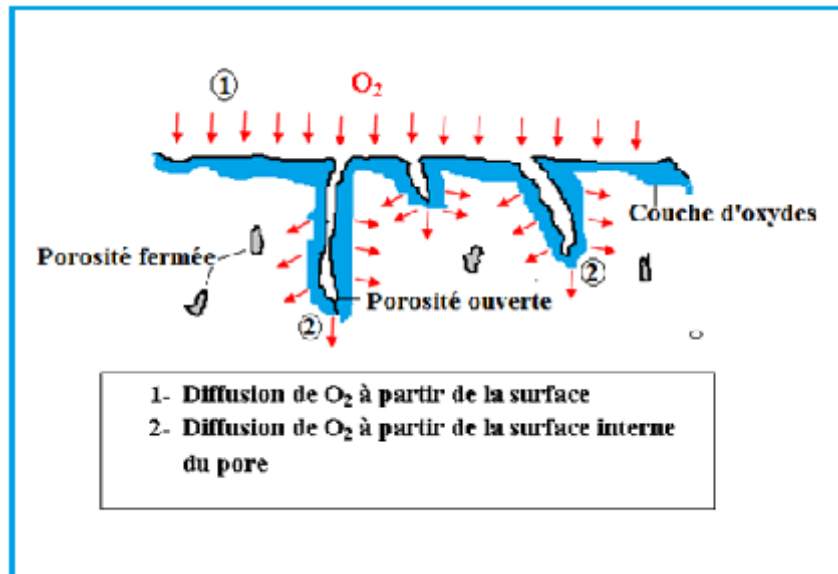


Figure IV. 14 Illustration des parcours de diffusion de l'oxygène dans un matériau poreux lors du test d'oxydation.

Les résultats de l'analyse par DRX de l'échantillon S₃ contenant le tungstène (**fig. IV. 13d**) confirment l'absence d'oxydes de tungstène simples, de sorte que l'on peut déduire que ce métal est oxydé pour former des oxydes volatiles pendant le maintien isotherme à 800°C. L'interaction de ces oxydes en phase gazeuse avec NiO et TiO₂ génère des oxydes complexes tels que W_{1,3}Ni_{0,24}O₄, qui sont clairement identifiés sur les spectres de DRX (**fig. III. 13d**). Cependant, l'oxyde complexe Ni₃TiO₅ résultant de la réaction entre TiO₂ et NiO a été révélé à cette température, ainsi que des résidus de TiO₂. Les résultats de l'analyse qualitative par DRX des couches obtenues sur les cermets S₀, S₂ et S₃ sont en accord avec ceux de Qingqing Y. & autres [140, 141]. Les principales phases mises au jour dans ce travail sur l'oxydation de haute température des cermets à base de Ti(C, N) à l'air libre, sont des oxydes complexes. La nature de ces oxydes est, en majeure partie, identique à celle établie dans notre travail. Les auteurs mettent particulièrement l'accent sur l'influence des éléments d'addition sur l'activité thermodynamique de l'oxygène. La stabilité de ces oxydes complexes a été retenue comme principale barrière à la diffusion et comme régulateur de ce phénomène.

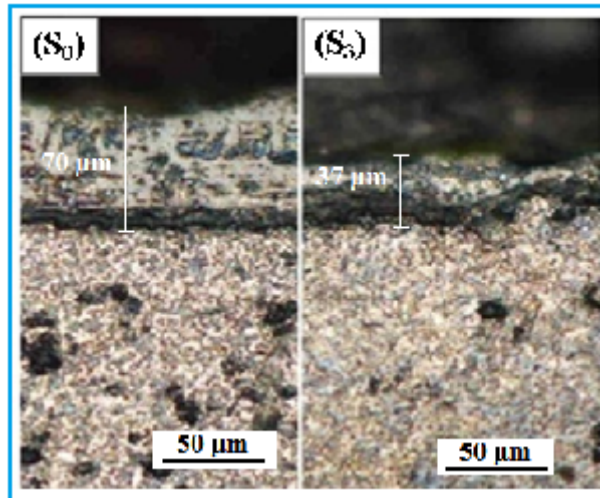


Figure IV. 15 Morphologies des couches d'oxydes formées à la surface des cermets S_0 et S_3 après un maintien de 108 h à 800°C.

La **figure IV. 15** illustre l'effet positif de l'addition de tungstène sur la résistance à l'oxydation du cermet TiC-30%Ni. Ainsi, l'épaisseur de la couche d'oxydes de l'échantillon S_0 sans addition, est d'environ 70 μm contre seulement 37 μm pour l'échantillon S_3 , contenant le tungstène. Il est important de noter que les couches d'oxydes peuvent présenter une porosité qui est attribuée à deux phénomènes distincts:

- La formation d'oxydes volatiles de chrome, de molybdène ou de tungstène au cours du maintien,
- L'oxydation du carbure de titane, libère l'atome de carbone qui, par la suite se combine avec l'oxygène pour produire des molécules de CO.

La porosité fermée observée dans la microstructure de la couche d'oxydes est donc provoquée par ces phases gazeuses. Ceci affecte sensiblement la résistance mécanique de la couche et accélère sa détérioration.

En regard de tous ces résultats expérimentaux, et malgré la complexité de la nature des oxydes formés lors des tests d'oxydation de longue durée, nous pouvons donner les premières informations sur le caractère de l'oxydation des cermets à base de TiC-Ni. Le **tableau IV. 2**, présente les valeurs de la constante k illustrant la vitesse d'oxydation. Le calcul des valeurs de k confirment les données par la **figure VI. 12**.

Tableau IV. 2 Valeurs de la constante k et allure de la courbe d'oxydation des cermets

| | 36 heures | | 72 heures | | 106 heures | | Tendance probable de la courbe |
|----------------|--|-------|--|-------|--|-------|--------------------------------|
| | $\Delta m/S_0$ [g/mm ²] | k | $\Delta m/S_0$ [g/mm ²] | k | $\Delta m/S_0$ [g/mm ²] | k | |
| S ₀ | 1,58 | 0,190 | 2,16 | 0,185 | 2,17 | 0,169 | Parabolique |
| S ₁ | 0,44 | 0,034 | 0,81 | 0,032 | 1,17 | 0,301 | Linéaire |
| S ₂ | 0,16 | 0,031 | 0,24 | 0,040 | 0,32 | 0,044 | Logarithmique |
| S ₃ | 0,18 | 0,002 | 0,27 | 0,002 | 0,36 | 0,003 | Parabolique |

Ainsi, la tendance parabolique des courbes d'oxydation des cermets S₀ (base) et S₃ (+W) et logarithmique de l'échantillon S₂ (+Mo) est bien confirmée, justifiant aussi leur bonne tenue à l'oxydation.

D'un autre côté, la tendance linéaire du cermet contenant le chrome (S₁) trouve son explication dans le fait que Cr₂O₃ peut se décomposer lors des longs maintiens en oxydes moins stables et volatiles. Ce qui entraîne une couche d'oxydes poreuse, susceptible de se désintégrer sous l'effet de la température et des phases gazeuses.

IV. 2. 2 Comportement à la fatigue thermique-fluage des cermets

Les résultats des essais de fatigue thermique-fluage sont présentés par la **figure IV. 16**. Les courbes décrivent les variations de la déformation permanente de l'échantillon en fonction du nombre de cycles chauffage-refroidissement.

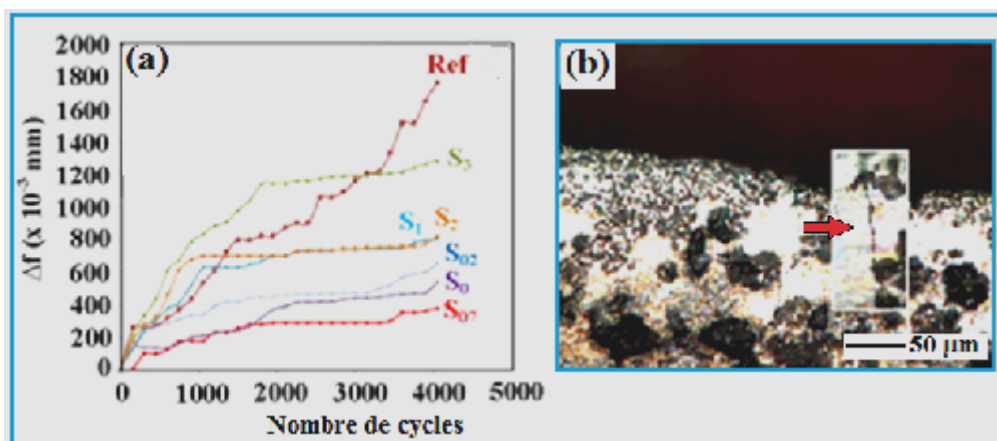


Figure IV 16 Résultats du test de fatigue thermique-fluage des cermets étudiés: a- variations de Δf en fonction du nombre de cycles, b- fissure de fatigue dans la couche d'oxydes de l'échantillon S₀ après 1650 cycles.

On peut constater que tous les cermets étudiés présentent un meilleur comportement au fluage par rapport à l'acier de référence (Incoloy 800), en raison de la présence de particules de carbure qui renforcent la matrice métallique du cermet à haute température en réduisant sensiblement son écoulement visqueux. Cependant, dans nos conditions expérimentales, les valeurs de Δf enregistrées dépendent de la nature des carbures formés lors du pic exothermique et du maintien isotherme sous charge à 1300°C. Il apparaît, à premier abord que chaque courbe présente plusieurs étapes bien distinctes.

La première étape montre la variation de Δf provoquée par la déformation plastique du liant métallique. En raison de la charge de flexion à température élevée, les cermets sont donc soumis à une contrainte importante (**fig. IV. 16a**). Cependant, l'ampleur de cette étape dépendra de manière significative de la composition de l'échantillon (**tabl. IV. 3**).

Tableau IV. 3 Résultats des tests de fatigue thermique-fluage.

| Ech. | Zone 1 | | Zone 2 | | Zone 3 | | Δf_{\max} |
|--------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------|
| | N_{cycles} | Δf (10^{-3}mm) | N_{cycles} | Δf (10^{-3}mm) | N_{cycles} | Δf (10^{-3}mm) | |
| S ₀₇ | 0-300 | 95 | 300-3350 | 302 | 3350-4050 | 380 | 380 |
| S ₀ | 0-200 | 145 | 200-2100 | 389 | 2100-4050 | 542 | 542 |
| S ₀₂ | 0-300 | 250 | 300-1250 | 400 | 1250-4050 | 600 | 600 |
| S ₁ | 0-1050 | 620 | 1050-3900 | 770 | - | - | 770 |
| S ₂ | 0-900 | 675 | 900-3900 | 770 | - | - | 770 |
| S ₃ | 0-1800 | 1147 | 1800-4050 | 1286 | - | - | 1286 |
| Incoloy 800 (Réf.) | | | (0-4050 cycles-fluage continu) | | | | 1760 |

Paradoxalement, il apparaît que l'ajout d'éléments réfractaires tels que le tungstène, le molybdène ou le chrome dans les mélanges de départ conduit à l'augmentation de Δf , par rapport au cermet de base S₀, ne comportant pas d'additions. Ainsi, le cermet contenant le tungstène (S₃) présente une courbe illustrant un écoulement plastique continu au cours de cette première étape dans laquelle l'échantillon atteint une intense déformation permanente de 1143 μm . Pour comparaison, la composition de base (S₀) contenant 70% en poids de TiC et 30%Ni accuse une déformation sensiblement plus faible (145 μm) durant cette même étape,

ce qui est 8 fois moins que pour l'échantillon S₃. Des remarques similaires pourraient être faites concernant le comportement des cermets S₁ et S₂. La déformation permanente Δf passe de 620 μm à 675 μm pour les échantillons S₁ et S₂ contenant respectivement le chrome et le molybdène.

La valeur minimale de Δf a été enregistrée sur l'échantillon S₀₇ élaboré par frittage sous charge de TiC-30%Ni, sans réaction de synthèse préalable. Quant à l'échantillon de référence (Incoloy 800), il présente une déformation permanente maximale de 1760 μm provoquée principalement par un écoulement plastique continu dans l'intervalle 0 à 4000 cycles (**fig. IV. 16a**).

A notre avis, le test de fatigue thermique-fluage des cermets est fortement influencé par leur résistance à l'oxydation à haute température lors de cette première étape. Il apparaît clairement que les cermets S₁, S₂ et S₃, qui présentent une plus grande résistance à l'oxydation à l'air libre (**fig. IV. 12**), accusent malheureusement la plus forte déformation permanente durant cette période (**fig. IV 16a**). Le comportement au fluage du matériau de référence confirme ces observations. On peut constater que durant cette période, l'échantillon est soumis à deux phénomènes: Une oxydation superficielle du cermet et un fluage permanent.

Dans un premier temps, on peut admettre que durant cette période, la formation rapide d'une fine couche d'oxydes stables inhibe manifestement la déformation à chaud de l'échantillon. Ceci est visible sur la courbe de fatigue thermique-fluage de l'échantillon S₀, qui ne contient que TiC + 30%Ni (**fig. IV. 16a**). A partir de l'analyse de la courbe décrivant la cinétique d'oxydation des cermets étudiés, on peut facilement constater que ce cermet montre une faible oxydation de surface après un maintien de 1h à 800 ° C à l'air libre (**fig. IV. 11**). Outre cela, la courbe de l'échantillon S₀ révèle que le mécanisme de fluage est fortement ralenti à la fin de la première étape (**fig. IV. 16a**).

Il est raisonnable de penser que la formation de fines couches d'oxydes réduit sensiblement le fluage du matériau. Cependant, pour l'échantillon contenant du carbure de tungstène (S₃), des phénomènes opposés sont enregistrés:

- une absence totale d'oxydation du cermet,
- un fluage intense de l'échantillon durant cette étape.

Comparé à l'échantillon S₃ contenant le tungstène, la surface du cermet de base S₀ a été consolidée grâce à formation d'une mince couche d'oxydes à la surface. On peut noter que c'est l'échantillon S₃ qui accuse la plus faible résistance au fluage parmi tous les cermets étudiés.

On retient donc que l'effet positif de la couche d'oxydes n'apparaît pas dans ce dernier cas. Sur la base des courbes présentées par la **figure IV. 15a**, on peut constater que pour les cermets S₀, S₀₂ et S₀₇ ayant la même composition (TiC + 30%Ni), mais élaborés selon différentes voies (**tabl. III. 1**), le phénomène prédominant dans la première étape est l'oxydation de la surface. En revanche, pour les échantillons S₁, S₂ et S₃ contenant respectivement, le chrome, le Mo ou le W, c'est l'écoulement visqueux du matériau qui prédomine.

Par conséquent, il est important de noter que lorsque la surface de l'échantillon est soumise à une faible oxydation, le flux visqueux du matériau à haute température devient plus intense durant cette période. Par contre, la consolidation bien illustrée lors de la deuxième étape, apparaît très tôt pour les cermets S₀, S₀₇ et S₀₂. Au cours de cette étape, ces échantillons sont faiblement affectés par le phénomène de fluage, de sorte que les déformations dues à la force de flexion aux températures élevées restent pratiquement inchangées et sont respectivement de 389, 302 et 400 μm (**tabl. IV. 3**).

Concernant les compositions contenant le Cr, le Mo ou le W, le palier de la courbe apparaît très tard lorsque le nombre de cycles atteint respectivement 1050, 900 et 1800 cycles

avec des valeurs de la déformation de 620 μm , 675 μm et 1147 μm . Ces observations confirment la mauvaise tenue au fluage de ces échantillons comparés aux cermets de base TiC-30%Ni, sans aucune addition.

Une troisième étape est clairement discernable sur les courbes (**fig. III. 15a**), où un redémarrage du phénomène de fluage est observé.

Cependant, cette étape nettement plus perceptible pour les échantillons S_0 , S_{07} et S_{02} , n'est pas révélée sur les courbes des échantillons S_3 (+W), S_2 (+Mo) et S_1 (+Cr), où les valeurs de Δf demeurent pratiquement constantes. À notre avis, lors du test de fatigue thermique, le phénomène de dégradation de l'échantillon, qui prédomine au cours de la première étape, dépend essentiellement de la composition initiale.

Les échantillons S_0 , S_{07} et S_{02} contenant uniquement du TiC + 30%Ni présentent au début une faible déformation à hautes températures, suivie directement d'une consolidation du matériau pendant la seconde période, suite de la formation d'une mince couche d'oxydes à la surface de l'échantillon.

En réalité, la fatigue thermique est impliquée dans la dégradation du matériau à partir de la zone 3 (**Fig. IV. 16a**). Ainsi, après un nombre critique de cycles de dilatation-contraction, l'épaisseur de la couche d'oxydes atteint une valeur maximale et acquiert un faible coefficient de dilatation par rapport à l'état initial des cermets. A ce moment, suite à l'accumulation des contraintes, la couche d'oxydes est soumise à un phénomène de fissuration (**fig. IV. 16b**), ce qui conduit inévitablement à la destruction de la couche dite de "consolidation du matériau".

Dans ces conditions expérimentales, et du fait que l'échantillon est constamment soumis à une charge à haute température, le phénomène de fluage recommence à la fin de la deuxième étape (**fig. IV. 16a**), c'est à dire, dès la destruction de la couche de consolidation.

Cependant, lors des essais de fatigue thermique-fluage, il a été constaté qu'au-delà de 4000 cycles, une fusion localisée de l'échantillon a été parfois observée. A notre avis, la fissuration ou la destruction de la couche d'oxydes conduit à la réduction d'une section chauffée par effet Joule. Par conséquent, une augmentation brutale de la température qui dépasse le point de fusion de la température du matériau est alors enregistrée (**fig. IV. 17**).

Ainsi, il convient de noter que dans l'intervalle 0 à 4000 cycles, une rupture réelle de l'échantillon par fatigue thermique-fluage n'a en aucun cas été observée, indépendamment de la composition de cermet.

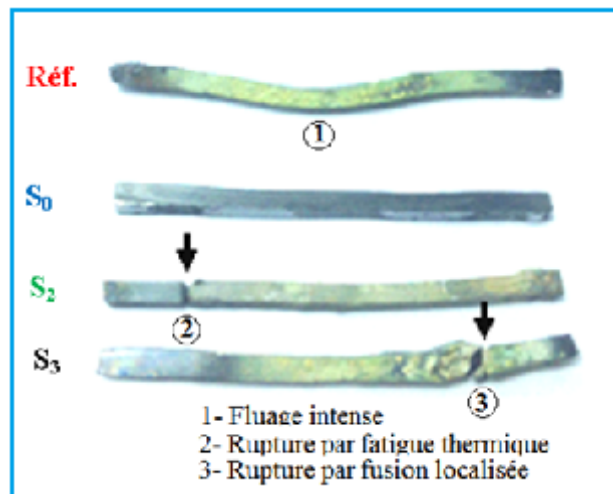


Figure IV. 17 Etat des échantillons de cermets après les tests de fatigue thermique-fluage.

On peut également déduire, à partir de la **figure IV. 16a**, que les cermets S_3 , S_2 et S_1 n'ayant pas de troisième période visible sur les courbes, accusent une résistance à l'oxydation relativement élevée mais un mauvais comportement au fluage, lors de la première étape. Par conséquent, la deuxième étape de ces courbes est plus développée car la couche d'oxydes reste résistante et conduit à un retard du phénomène de fissuration par fatigue thermique.

Il a été établi que lorsque le cermet de base (S_0) contient le chrome (S_1), le molybdène (S_2) ou le tungstène (S_3), de nouveaux carbures apparaissent dans la microstructure du produit final. En conséquence, un changement appréciable du comportement de fatigue thermique-fluage des cermets étudiés est enregistré.

Malgré la complexité des phénomènes engendrés par les différentes contraintes lors du test de fatigue thermique-fluage, plusieurs mécanismes de dégradation de l'échantillon peuvent être impliqués:

- L'oxydation de la surface l'échantillon,
- Le fluage de l'échantillon sous l'effet de la température et de la charge de flexion,
- La fatigue thermique générant la fissuration de la couche d'oxydes après un nombre critique de cycles.

Il est important de noter que nos résultats expérimentaux ont montré une étroite interdépendance entre ces mécanismes. L'oxydation de surface peut considérablement réduire le phénomène de fluage.

Concrètement, une formation rapide d'une fine couche d'oxydes est observée sur le cermet de base (S_0), ralentissant le mécanisme d'écoulement visqueux du liant pendant la première période de l'essai. De plus, au cours de la même période où le matériau présente une bonne résistance à l'oxydation (**fig. IV. 15**), le matériau est malheureusement soumis à un fluage intense après seulement quelques cycles. C'est le cas des cermets contenant du molybdène (S_2) et du tungstène (S_3) (**fig. IV. 15a**).

On peut également constater que ce sont les compositions avec ajout de molybdène ou de tungstène possédant une structure « core-rim » qui présentent une faible résistance au fluage. Cependant, plusieurs autres facteurs tels que la porosité résiduelle, la taille et la forme de la particule TiC, peuvent avoir une influence sur les propriétés du cermet.

De plus, il est intéressant de connaître leur impact sur le comportement au fluage et à la fatigue thermique de ces cermets. Les analyses micrographiques ont montré que la taille des particules de titane, dans le mélange de départ affecte la taille du carbure de titane après l'explosion thermique et modifie par conséquent, le comportement au fluage des cermets. Sur la **figure III. 16a**, il apparaît que le cermet S_{02} contenant des particules de TiC d'une taille

moyenne de 6 μm présente des valeurs de Δf légèrement supérieures à celles de l'échantillon S_0 avec un diamètre de la particule de carbure de titane ne dépasse pas 2 μm . Cependant, dans nos conditions expérimentales, il est difficile de déterminer l'impact direct de la taille des particules de la phase dure sur le comportement en fatigue thermique-fluage.

Ni le molybdène (S_2) ni le tungstène (S_3) n'affectent sensiblement les dimensions du carbure de titane, contrairement au chrome (S_1), qui génère une croissance sensible des particules de TiC (5-6 μm). Malgré cela, le cermet S_1 a montré un meilleur comportement à la thermique-fluage dans l'intervalle 0-4000 cycles, comparé aux compositions S_2 et S_3 .

L'effet de la taille de la particule de titane dans le mélange départ et la de porosité résiduelle des cermets obtenus par explosion thermique et compression à chaud a été également examiné (**tabl. IV. 3**). On peut constater que l'influence de la taille des particules de titane de départ et de la porosité résiduelle sur le comportement à la fatigue thermique-fluage des cermets n'apparaît pas clairement dans nos conditions expérimentales. Le comportement du cermet est principalement conditionné par la présence de la structure core-rim et par sa résistance à l'oxydation.

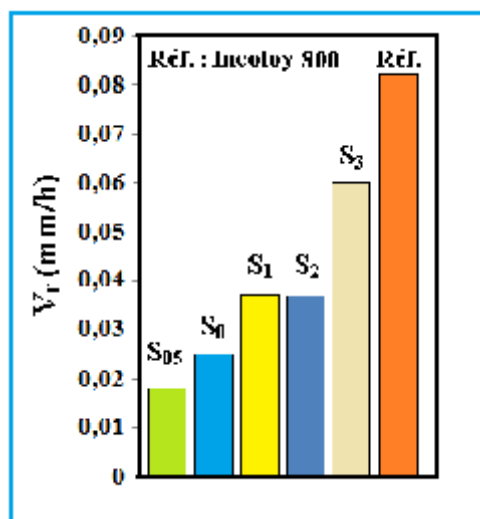


Figure IV. 18 Histogrammes comparatifs illustrant l'influence de la composition et de la structure des cermets sur la vitesse de fluage des cermets lors des tests de fatigue thermique-fluage

Les histogrammes de la **figure IV.18** mettent en exergue l'influence d'une part, des ajouts et d'autre part, le type de structure, sur la vitesse de fluage des cermets à base de TiC-Ni. Ce sont les cermets exempts d'additions qui présentent les plus faibles valeurs de fluage. L'échantillon S_0 , obtenu par combustion en mode explosion thermique suivie d'un maintien isotherme sous charge, et l'échantillon S_{02} élaboré par frittage sous charge sans combustion préalable, acquièrent une structure finale composée uniquement de particules de TiC dispersées dans le liant métallique. Cette structure se distingue par une bonne tenue au fluage. L'introduction du Mo ou du W dans le mélange réactif de départ conduit à la formation de la structure core-rim. Cette structure spécifique constituée principalement des carbures mixtes (Ti, Mo)C et (Ti, W)C, n'améliore pas, à premier abord, la résistance au fluage, comme en témoignent les résultats des cermets S_2 et S_3 (**fig. IV. 18**).

En conclusion, Cette étude concernant le fluage thermique-fluage des cermets développée dans ce travail, nécessite d'autres investigations pour répondre à plusieurs questions qui demeurent en suspens. D'autres études complémentaires sur l'influence de la taille des particules de TiC, de la porosité résiduelle et de la morphologie core-rim, sur les propriétés spécifiques des cermets à base de TiC-Ni obtenus par explosion thermique et pressage à chaud, doivent être entreprises.

Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude du développement de la structure « core-rim » des cermets complexes à base de TiC-Ni obtenus par explosion thermique suivie d'un maintien à chaud sous charge cyclique. L'essentiel des résultats peut être résumé comme suit:

- 1- Les températures d'amorçage ($T_{am.}$), et maximale ($T_{max.}$), enregistrées au cours du processus d'explosion thermique, dépendent des ajouts de Cr, Mo ou W. Si les effets de ces ajouts sur $T_{am.}$ sont pratiquement inexistantes, par contre, ils conditionnent fortement la température maximale atteinte lors du pic exothermique. $T_{am.}$ est alors beaucoup plus régie par l'apparition de la première phase liquide conformément au diagramme de phases Ti-Ni. Cependant, $T_{am.}$ diminue lorsque la teneur en liant métallique augmente, suite à la formation d'une plus grande proportion de phase liquide qui favorise la nucléation des premières particules de TiC, induisant ainsi l'amorçage de la réaction de synthèse.
- 2- La structure « core-rim » n'a été révélée que dans les cermets contenant le Mo ou le W. Le noyau de ces cermets ou « core » est constitué de carbures complexes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C, du fait que des atomes de Mo ou W ont été incorporés dans la maille cubique de TiC lors du pic exothermique et du maintien isotherme. Les couches externes ou « rim », formée par un processus de dissolution-reprécipitation, sont également constituées de carbures mixtes (Ti, Mo)C ou (Ti, W)C, avec cependant, une teneur plus élevée en métaux lourds.

- 3- La formation de la structure « core-rim » est régie par deux processus distincts de dissolution-reprécipitation. Le premier est très rapide et se produit suite à la dissolution de fines particules de carbure dans la phase liquide transitoire formée pendant le pic exothermique, suivie d'une reprécipitation sur les particules non dissoutes. Dans ce cas, la structure reste incomplète et hétérogène. Le deuxième processus a lieu pendant le maintien isotherme. Ces deux processus se déroulant à différents niveaux de température et de temps, donnent lieu à la formation de particules à plusieurs couches externes « ou rim ».

- 4- La structure « core-rim » génère dans la particule de TiC un état de contrainte qui évolue en fonction de la nature des additions et du régime appliqué. La valeur la plus élevée de la microdéformation a été enregistrée dans la particule du cermet contenant le chrome.

- 5- Les additions de Cr n'entraînent pas la formation d'une structure « core-rim », mais induisent par contre, un grossissement notable des particules de TiC. L'apparition de la structure « core-rim » en présence de Mo ou de W inhibe nettement la croissance des grains. Cependant, concernant la porosité résiduelle, l'effet inverse a été observé. En présence de Mo ou W, le cermet accuse une densité relative plus faible. Néanmoins, la valeur de dureté la plus élevée (18000 MPa) a été enregistrée pour le cermet TiC-Ni contenant le Mo. La dureté est de 16320 MPa et de 15110 MPa, respectivement pour les cermets avec des additions de W et de Cr.

- 6- Des tests de résistance à l'oxydation ont clairement montré que les additions Mo et W conduisant à la formation de la structure core-rim améliorent sensiblement la résistance à l'oxydation du cermet dans l'intervalle de température de 200 à 1000°C par rapport au cermet de base sans addition. Les gains de masse de ces cermets sont similaires aux valeurs enregistrées pour l'alliage de référence (Incoloy 800).
- 7- Les cermets contenant le Mo ou le W ont montré une faible résistance au fluage thermique par rapport aux cermets TiC-Ni de base sans additions. L'apparition d'une morphologie spécifique de type « core-rim », suite à l'addition des métaux réfractaires, affecte défavorablement la résistance à la fatigue thermique-fluage. Inversement, ces tests ont aussi clairement révélé l'influence positive des couches d'oxydes stables qui génèrent un effet de consolidation de la surface de l'échantillon.

Références bibliographiques

- [1]. M. Cartier, Guide d'emploi des traitements de surfaces appliqués aux problèmes de frottement. Technique et Documentation, Paris-2000.
- [2]. H. Holleck, V. Schier, Multilayer PVD coatings for wear protection. Surf. Coat. Technol., vol.76-77, 1995, pp. 328-336.
- [3]. H. Holleck, Materials selection for hard coatings. J.Vac, Sci. Technol.A, vol.4, 1986, pp. 2661-2669.
- [4]. H. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides- Properties, Characteristics, Processing and Applications. Noyes Publications, Westwood, New Jersey USA – 1996.
- [5] Alloy Phase Diagrams was published in 1992 as Volume 3 of the ASM Handbook
- [6] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer, Ti(C, N) Cermets-Metallurgy and Properties, Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials 13 (1995) 343-351.
- [7] Didier Bouvard, Métallurgie des poudres. Hermès Science – Lavoisier – Paris, 2002.
- [8] C.A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux. Editions - Septima. Paris 1990.
- [9] Philippe Boch, Matériaux et processus céramiques. Hermès Science Publications Paris, Janvier 2001.
- [10] W.D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to ceramics. Second edition by John Wiley and Sons, Inc – Canada, 1976.

- [11] Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Brechet, Pierre Combrade, *Métallurgie du minerai au matériau*. Masson Editeur. Paris – Décembre 1997.
- [12] Didier Bernache Assollant, *Chimie – physique du frittage*. Editions Hermès. Paris 1993.
- [13] Anderson, H. U., Influence of oxygen activity on the sintering of MgCr₂O₄. *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 34-37.
- [14] Hwang, S. L., Becher, P. F., and Lin, H. T., Desintering process in the gas-pressure sintering of silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 329-335.
- [15] Coble, R. L., Sintering of alumina : effect of atmosphere. *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 123-127.
- [16] Snow, G. S., Improvements in atmosphere sintering of transparent PLZT ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 479-480.
- [17] Johnson, D. L., New method of obtaining volume, grain boundary and surface diffusion coefficients from sintering data. *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 192-200.
- [18] Woolfrey, J. L., and Bannister, M. J., Nonisothermal sintering techniques for studying initial stage sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 390-397.
- [19] Boccaccini, A. R., Stumpfe, W., Taplin, D. M. R., and Ponton, C. B., Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering. *Mater. Sci. Eng. A* 219 (1996) 26-31.
- [20] Johnson, D. L., Ultra-rapid Sintering. *Mater. Sci. Res.* 10 (1984) 243-247.
- [21] Fang, Y., Agrawal, D. K., Roy, D., and Roy, R., Microwave sintering of hydroxyapatite ceramics. *J. Mater. Res.* 9 (1994) 180-189.
- [22] Birnboim, A., and Carmel, Y., Simulation of microwave sintering of ceramic bodies with complex geometry. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3024-3033.

- [23] Birnboim, A. et al., Comparative study of microwave sintering of zinc oxide at. 2.45, 30, and 83 GHz. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1493-2001.
- [24] Cheng, J., Agrawal, D., Roy, R., and Jayan, P. S., Continuous microwave sintering of alumina abrasive grits. *J. Mater. Process. Technol.* 108 (2000) 26-32.
- [25] Henrichsen, M., Hwang, J., Dravid, V. P., and Johnson, D. L., Ultrarapid phase conversion in beta-alumina tubes. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2861-2869.
- [26] Gao, L., Shen, Z., Miyamoto, H., and Nygren, M. Superfast densification of oxide/oxide ceramic composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1061-1069.
- [27] Takeuchi, L., Tabuchi, M., and Kageyama, H., Preparation of dense BaTiO₃ ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram.* 82 (1999) 939-943.
- [28] T., and Spriggs, R. M., Pressure sintering of ceramics, *Progress in ceramic Science*, Vol. 4, (1966) pp. 97-107, Burke, J., ed., New York : Pergamon Press.
- [29] Lutgard, C. De jonghe, Mohamed, N. Rahaman., Sintering of ceramics. *Handbook of Advanced ceramics-chapitre 4* (2003) Elsevier
- [30] Lange, F.F., and Terwilliger, G. R. (1973). The powder vehicle hot-pressing technique. *Bull. Am. Ceram. Soc.* 52 : 563-569.
- [31] Rigby, F., Development of hot pressing techniques at Springfelds Nuclear Laboratories. *Proc. Br. Ceram. Soc.* 31 (1981) 249-257.
- [32] Wilkinson, D. S., and Ashby, M. F. (1975). The development of pressure sintering maps. *Mater. Sci. Res. Vol. 10, Sintering and Catalysis*, pp. 473-478, Kuczynski, G., ed. New York : Plenum Press.
- [33] Zhang, G. J., Deng, Z. Y., Kondo, N., Yang, J. F., Ohji, and T., Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2330-2338.

- [34] Yanagisawa, K., Ioku, K., and Yamasaki, N., Formation of anatase porous ceramics by hydrothermal hot-pressing of amorphous titania spheres. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1303-1306.
- [35] He. Y. J., Winnubst, A. J. A., Verweij, A., and Burggraf, A. J. Sinter-forging of zirconia toughened alumina alumina. *J. Mater. Sci.* 29 (1994). 6505-6512.
- [36] Kondo, N., Suzuki, Y., and Ohji, T., Superplastic sinter-forging of silicon nitride with anisotropic microstructure formation. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1067-1073.
- [37] Saller, H., Paprocki, Dayton, R., and Hodge, E. (1964). A method of bonding. *Can. Patent* 680160.
- [38] E. L. Chvedkov, E. T. Denisenko, I. I. Kvenski, *Dictionnaire-aide mémoire en Métallurgie De Poudres*, Naoukova Doumka, Kiev 1982.
- [39] Maximilian Lackaner *Combustion Synthesis, Novel Routes to Novel Materials 2010* Bentham E books Austria.
- [40] Giorgi F. Tavadze • Alexander S. Shteinberg *Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Translated from the Russian Language* by Maria Rusanova Springer 2013.
- [41] E. Aslan, Experimental investigation of cutting tool performance in high speed cutting of hardened X210 Cr12 cold-work tool steel (62 HRC), *Materials & design*, 26 (2005) 21-27.
- [42] Z. Yao, J. J. Stiglich, T. Sudarshan, Nano-grained tungsten carbide–cobalt (WC/Co), *Mater Modif*, (1999) 1-27.
- [43] S.R. Maity, P. Chatterjee, S. Chakraborty, Cutting tool material selection using grey complex proportional assessment method, *Materials & Design*, 36 (2012) 372-378.

- [44] N. Liu, C. Han, H. Yang, Y. Xu, M. Shi, S. Chao, F. Xie, The milling performances of TiC-based cermet tools with TiN nanopowders addition against normalized medium carbon steel AISI1045, *Wear*, 258 (2005) 1688-1695.
- [45] Q. Yang, W. Xiong, S. Li, H. Dai, J. Li, Characterization of oxide scales to evaluate high temperature oxidation behavior of Ti (C, N)-based cermets in static air, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2010) 461-467.
- [46] R. Muhammad, N. Ahmed, A. Roy, V.V. Silberschmidt, Turning of advanced alloys with vibrating cutting tool, *Solid State Phenomena*, 188 (2012) 277-284.
- [47] M. Hotta, T. Goto, Spark plasma sintering of TiN-cubic BN composites, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118 (2010) 137-140.
- [48] C. Yeh, R. Li, Formation of $TiB_2-Al_2O_3$ and $NbB_2-Al_2O_3$ composites by combustion synthesis involving thermite reactions, *Chemical Engineering Journal*, 147 (2009) 405-411.
- [49] J. M. Córdoba, E. Chicardi, F. J. Gotor, Development of multicomponent–multiphase materials based on (Ti, Ta, Nb) C_xN_{1-x} carbonitride solid solutions, *Chemical Engineering Journal*, 192 (2012) 58-66.
- [50] X. Zhang, N. Liu, C. Rong, J. Zhou, Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN–Zr–WC–Ni–Co cermets, *Ceramics International*, 35 (2009) 1187-1193.
- [51] Y. Zheng, W. Xiong, W. Liu, W. Lei, Q. Yuan, Effect of nano addition on the microstructures and mechanical properties of Ti (C, N)-based cermets, *Ceramics International*, 31 (2005) 165-170.
- [52] Y. Zheng, S. Wang, M. You, H. Tan, W. Xiong, Fabrication of nanocomposite Ti (C,N)-based cermet by spark plasma sintering, *Materials chemistry and physics*, 92 (2005) 64-70.
- [53] B. Zou, J. Xu, Y. Wang, S. Zhao, X. Fan, Y. Hui, X. Zhou, W. Huang, X. Cai, S. Tao, Self-propagating high-temperature synthesis of TiC–TiB₂-based Co cermets from a Co–Ti–

B₄C system and fabrication of coatings using the cermet powders, *Chemical Engineering Journal*, 233 (2013) 138-148.

[54] Y. Li, J. Hu, H. Wang, Z. Guo, Study of TiC/Ni₃Al composites by laser ignited self propagating high-temperature synthesis (LISHS), *Chemical Engineering Journal*, 140 (2008) 621-625.

[55] A. Teber, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, N. Jouini, Fabrication, microstructure and mechanical properties of novel bulk binderless (Ti_{0.8}Zr_{0.2}) C carbides prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Ceramics International*, 38 (2012) 4929-4933.

[56] J. Russias, S. Cardinal, Y. Aguni, G. Fantozzi, K. Bienvenu, J. Fontaine, Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23 (2005) 358-362.

[57] N. Liu, Y. Xu, Z. Li, M. Chen, G. Li, L. Zhang, Influence of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets with nano-TiN modification, *Ceramics international*, 29 (2003) 919-925.

[58] N. Liu, M. Chen, Y. Xu, J. Zhou, M. Shi, Wettability and Bonding between Ni and Ti(C, N) with Multiple Carbide Additions, *Journal of Materials Science and Technology*, 21 (2005).

[59] C. Han, C. Den, D. Zhao, K. Hu, Milling performance of TiC–Ni cermet tools toughened by TiN nanoparticles, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 30 (2012) 12-15.

[60] P. Topka, J. Karban, K. Soukup, K. Jirátová, O. Šolcová, Preparation of Al–SBA-15 pellets with low amount of additives: Effect of binder content on texture and mechanical properties. Application to Friedel–Crafts alkylation, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 433-440.

[61] G. Upadhyaya, Materials science of cemented carbides-an overview, *Materials & Design*, 22 (2001) 483-489.

- [62] W. Zhang, X. Zhang, J. Wang, C. Hong, Effect of Fe on the phases and microstructure of TiC–Fe cermets by combustion synthesis/quasi-isostatic pressing, *Materials Science and Engineering: A*, 381 (2004) 92-97. 12
- [63] F. Arenas, C. Rondón, R. Sepúlveda, Friction and tribological behavior of (Ti, V) C–Co cermets, *Journal of materials processing technology*, 143 (2003) 822-826.
- [64] S. Cardinal, A. Malchere, V. Garnier, G. Fantozzi, Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27 (2009) 521-527.
- [65] J. Pirso, M. Viljus, K. Juhani, M. Kuningas, Three-body abrasive wear of TiC–NiMo cermets, *Tribology International*, 43 (2010) 340-346.
- [66] I.-J. Shon, I.-K. Jeong, I.-Y. Ko, J.-M. Doh, K.-D. Woo, Sintering behavior and mechanical properties of WC–10Co, WC–10Ni and WC–10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering, *Ceramics International*, 35 (2009) 339-344.
- [67] M. Zawrah, Synthesis and characterization of WC–Co nanocomposites by novel chemical method, *Ceramics international*, 33 (2007) 155-161.
- [68] J. Wang, Y. Wang, Y. Ding, W. Gong, Microstructure and wear-resistance of Fe–(Ti, V) C composite, *Materials & design*, 28 (2007) 2207-2209.
- [69] K. Chan, Y. Harada, J. Liang, F. Yoshida, Deformation behaviour of chromium sheets in mechanical and laser bending, *Journal of materials processing technology*, 122 (2002) 272-277.
- [70] R. Wadsack, R. Pippan, B. Schedler, Structural refinement of chromium by severe plastic deformation, *Fusion engineering and design*, 66 (2003) 265-269.
- [71] M. Mohammadpour, P. Abachi, K. Pourazarang, Effect of cobalt replacement by nickel on functionally graded cemented carbonitrides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 30 (2012) 42-47.

- [72] W. Song, J. Hu, Y. Zhao, D. Shao, J. Li, Efficient removal of cobalt from aqueous solution using cyclodextrin modified graphene oxide, *RSC Advances*, 3 (2013) 9514-9521.
- [73] M. C. Tucker, L. Cheng, L. C. DeJonghe, Inorganic binder-containing composite cathode contact materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 224 (2013) 174-179.
- [74] M. Kakade, S. Ramanathan, D. Das, Gel-combustion, characterization and processing of porous Ni–YSZ cermet for anodes of solid oxide fuel cells (SOFCs), *Ceramics International*, 37 (2011) 195-200.
- [75] B. Manoj Kumar, J. R. Kumar, B. Basu, Crater wear mechanisms of TiCN-Ni-WC cermets during dry machining, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25 (2007) 392-399.
- [76] A. Özer, W. M. Kriven, Y. K. Tür, The effect of 3mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ produced by a steric entrapment method on the mechanical and sintering properties of Cr₃C₂ based cermets, *Materials Science and Engineering: A*, 556 (2012) 878-884.
- [77] F. Yang, Z.M. Guo, J.J. Hao, Y.L. Shi, Self-Propagating High-Temperature Synthesis of TiB₂-Ti (C, N) Cermets Composite Powder, *Advanced Materials Research*, 468 (2012) 1247-1250.
- [78] O.A. Graeve, Z.A. Munir, The effect of an electric field on the microstructural development during combustion synthesis of TiNi–TiC composites, *Journal of alloys and compounds*, 340 (2002) 79-87.
- [79] H. Wang, Q. Jiang, B. Ma, Y. Wang, F. Zhao, Reactive infiltration synthesis of TiB₂–TiC particulates reinforced steel matrix composites, *Journal of alloys and compounds*, 391(2005) 55-59.
- [80] L. Zhan, P. Shen, Q. Jiang, Effect of nickel addition on the exothermic reaction of the Ti–C–BN system, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28 (2010) 324-329.

- [81] A. Saidi, M. Barati, Production of (W, Ti) C reinforced Ni–Ti matrix composites, *Journal of materials processing technology*, 124 (2002) 166-170.
- [82] I. Hussainova, Effect of microstructure on the erosive wear of titanium carbide-based cermets, *Wear*, 255 (2003) 121-128.
- [83] J. Wang, Y. Liu, P. Zhang, J. Ye, M. Tu, Effect of VC and nano-TiC addition on the microstructure and properties of micrometer grade Ti (CN)-based cermets, *Materials & Design*, 30 (2009) 2222-2226.
- [84] J. Qu, W. Xiong, D. Ye, Z. Yao, W. Liu, S. Lin, Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C_{0.5}N_{0.5})-WC-Mo-Ni cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28 (2010) 243-249.
- [85] M. Liu, Z.D. Liu, Effect of Molybdenum on the Microstructure and Mechanical Properties of TiC/Ni Cermet Cladding Layers, *Advanced Materials Research*, 177 (2011) 378-381.
- [86] G. Dong, J. Xiong, M. Yang, Z. Guo, W. Wan, Effect of Mo₂C on erosion–corrosion resistance behavior of Ti (C, N)-based cermets, *Wear*, 294 (2012) 364-369.
- [87] Y. Hwang, M. Kim, J. Kim, Fabrication of surface-treated SiC/epoxy composites through a wetting method for enhanced thermal and mechanical properties, *Chemical Engineering Journal*, (2014).
- [88] Y. Li, N. Liu, X. Zhang, C. Rong, Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade TiC–TiN–WC–Mo₂C–Co cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26 (2008) 190-196.
- [89] X. Guo, Y. Niu, L. Huang, H. Ji, X. Zheng, Microstructure and Tribological Property of TiC-Mo Composite Coating Prepared by Vacuum Plasma Spraying, *Journal of thermal spray technology*, 21 (2012) 1083-1090.

- [90] Y. Wang, S. Shu, F. Qiu, D. Zhou, J. Wang, Q. Jiang, Effect of W content on the compression properties and abrasive wear behavior of the $(\text{TiB}_2\text{-TiC}_x\text{N}_y)/(\text{Ni}+\text{W})$ composites, *Materials & Design*, 45 (2013) 286-291.
- [91] X. Chen, W. Xiong, J. Qu, Q. Yang, Z. Yao, Y. Huang, Microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Ta) C-xMo-Ni cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31 (2012) 56-61.
- [92] Xiaobo Zhang, Ning Liu, Chunlan Rong Effect of molybdenum content on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine Ti(C, N) based cermets, *Materials characterization* 59 (2008) 1690–1696.
- [93] Weicai Wan, Ji Xiong, Mengxia Liang Effects of secondary carbides on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Ti(C,N)-based cermets, *Ceramics International* xx (2016) xx xxxx <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.024>
- [94] Qingqing Yang, Weihao Xiong, Man Zhang, Bin Huang, Shan Chen, Microstructure and mechanical properties of Mo-free Ti(C,N)-based cermets with Ni-xCr binders, *Journal of Alloys and Compounds* 636 (2015) 270–274.
- [95] Qian Qi, Yan Liu¹, Hui Zhang, Jing Zhao, Linlin Gai¹ Yihua Huang, and Zhengren Huang, The formation mechanism of TiC particles in TiC/Ni composites fabricated by in situ reactive infiltration, *J Mater Sci* (2016) 51:7038-7045.
- [96] D. Vallauri, F. A. Deorsola, Synthesis of TiC–TiB₂–Ni cermets by thermal explosion under pressure, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1528–1533.
- [97] A. Rajabi, M. J. Ghazali, J. Syarif, A.R. Daud, Development and application of tool wear: A review of the characterization of TiC-based cermets with different binders, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 445–452.
- [98] S. Cardinal, A. Malchère, V. Garnier, G. Fantozzi, Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* 27 (2009) 521–527.

- [99] L. Ding, D .P. Xiang, Y. L. Pan, T. M. Zhang, Z. Y. Wu, In situ synthesis of TiC cermet by spark plasma reaction sintering, *Journal of Alloys and Compounds* 661 (2016) 136-140.
- [100] Chengliang Han, Changan Tian, Effetc of Mo₂C on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W)C–Ni cermet, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 53, Nos. 1-2, May, 2014 (Russian Original Vol. 53, Nos. 1-2, Jan.-Feb., 2014)
- [101] E. Chicardi, J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, F.J. Gotor, Absence of the core–rim microstructure in Ti_xTa_{1-x}C_yN_{1-y}-based cermets developed from a pre-sintered carbonitride master alloy, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 33 (2012) 38–43
- [102] E. Chicardi, J. M. Córdoba, M. J. Sayagués and F. J. Gotor, Inverse core-rim microstructure in (Ti,Ta)(C,N)-based cermets developed by a mechanically induced selfsustaining reaction, *International Journal of Refractory metals and Hard Materials* 31 (2012) 39-46.
- [103] Marion Le Flem, Alexandre Allemand, Stéphane Urvoy, Denis Cédat, Colette Rey, Microstructure and thermal conductivity of Mo–TiC cermets processed by hot isostatic pressing, *Journal of nuclear Materials* 380 (2008) 85–92.
- [104] S. Buchholz, Z.N. Farhat, G.J. Kipouros, K.P. Plucknett, The reciprocating wear behaviour of TiC–Ni₃Al cermets, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 33 (2012) 44–52
- [105] Lengauer W, Binder S, Aigner K, Ettmayer P, Guillou A, Debuigne J, et al., Solid state properties of group IVb carbonitrides, *J Alloys Comp* 1995;217:137–47.
- [106] A. Rajabi, M. J. Ghazali, A. R. Daud, Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet – A review *Materials and Design* xxx (2014) xxx–xxx
- [107] X. Ren, H. Miao, Z. Peng, A review of cemented carbides for rock drilling: An old but still tough challenge in geo-engineering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* 39 (2013) 61–77.

[108] N. Liu, S. Chao, H. D. Yang, Cutting performances, mechanical property and microstructure of ultra-fine grade Ti(C,N)-based cermets, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* 24 (2006) 445–52.

[109] L. M. Chen, W. Lengauer, P. Ettmayer, K. Dreyer, H. W. Daub, D. Kassel, Fundamentals of liquid phase sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides (FGCC), *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* 18 (2000) 307-322.

[110] S. Y. Ahn, S. Kang, Formation of core/rim structures in Ti(C, N)-WC-Ni cermets via a dissolution and precipitation process, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1489-94.

[111] P. Li, J. Ye, Y. Liu, D. Yang, H. Yu, Study on the formation of core rim structure in Ti(C, N)-based cermets, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat* 35 (2012) 27-31.

[112] Q. Yang, W. Xiong, S. Li, J. Li, Effect of partial substitution of Cr for Ni on densification behavior microstructure evolution and mechanical properties of Ti(C, N)-Ni-based cermets, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4828–34.

[113] Y. Li, N. Liu, X. Zhang, C. Rong, Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade TiC–TiN–WC–Mo₂C–Co cermets, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* 26 (2008) 190–96.

[114] H. O. Andren, Microstructures of cemented carbides, *Mater. Des.* 22 (2001) 491-8.

[115] O. Kruse, B. Janson, K. Frisk, Experimental study of invariant equilibria in the Co-W-C and W-C-M (M= Ti, Ta, Nb) systems, *J. Phase Equilib.* 22 (2001) 552-5.

[116] S. Kang, Cermets, In Vinid K. Sarin, editor, *Comprehensive Hard Materials*.vol.1, Elsevier, 2014, 139-81.

[117] E. Chicardi, J.M. Cordoba, M.J. Sayagués, F.J. Gotor, Absence of the core-rim microstructure in Ti_xTa_{1-x}C_yN_{1-y} based cermets developed from a pre-sintered carbonitride master alloy, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* 33 (2012) 38–43.

- [118] A. Rajabi, M.J. Ghazali, A.R. Daud, Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet-A review, *Mater. Des.* 67 (2015) 95–106.
- [119] G. Liu, J. Li, K. Chen, Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* 39 (2013) 90–102.
- [120] G. Xiao, Q. Fan, M. Gu, Z. Wang, Z. Jin, Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiC-Ni cermet, *Mat. Sci. Eng. A* 382 (2004) 132–40.
- [121] Y.F. Yang, H.Y. Wang, R.Y. Zhao, Y.H. Liang, L. Zhan, Q.C. Jiang, Effects of C particle size on the ignition and combustion characteristics of the SHS reaction in the 20 wt.% Ni-Ti-C system, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 276–82.
- [122] H. Boutefnouchet, C. Curfs, A. Triki, A. Boutefnouchet, D. Vrel, Self-propagating high-temperature synthesis mechanisms within the Ti-C-Ni system: A time resolved X-ray diffraction study, *Powder Technol.* 217 (2012) 443–50.
- [123] A. Azadmehr, E. Taheri-Nassaj, An in situ (W, Ti)C-Ni composite fabricated by SHS method, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3225–34.
- [124] X. Chen, W. Xiong, Z. Yao, G. Zhang, S. Chen, Q. Yang, A characterization of Ti-based solid solution cermets prepared by mechanically induced self-sustained reaction and subsequent pressureless sintering, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 523–9.
- [125] E. Chicardi, F.J. Gotor, V. Medri, S. Guicciardi, S. Lascano, J.M. Cordoba, Hot pressing of (Ti, Mt)(C, N)-Co-Mo₂C (Mt=Ta, Nb) powdered cermets synthesized by mechanically induced self-sustaining reaction, *Chem. Eng. J.* 292 (2016) 51-61.
- [126] S. Boudebane, S. Lemboub, S. Graini, A. Boudebane, A. Khettahe, J. Le Lannic, Effect of binder content on relative density, microstructure and properties of complex cemented carbides obtained by thermal explosion-pressing, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 235–42.

[127] E.R. Strutt, E.A. Olevsky, M.A. Meyers, Combustion synthesis quasi-isostatic pressing of TiC-NiTi cermets: processing and mechanical response, *J. Mat. Sci.* 43 (2008) 6513–26.

[128] H. Jie-Cai, X.H. Zhang, J.V. Wood, In-situ combustion synthesis and densification of TiC-xNi cermets, *Mat. Sci. Eng. A* 280 (2000) 328–33.

[129] Manoj Kumar BV, Bikramjit Basu, Mechanisms of material removal during high temperature fretting of Ti(C, N)-Ni based cermets, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* 2008; 26: 504–13.

[130] Myer Kutz. *Handbook of environmental degradation of Materials*. Second Ed. Boston : Elsevier; 2012.

[131] Huntz-Aubriot A. M, Pieraggi B. *Oxydation des matériaux métalliques-comportement à haute température*. Hermes Lavoisier.

[132] B. Holt, Z.A. Munir, Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment, *J. Mat. Sci.* 21 (1986) 251-9.

[133] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay et Wendlin J. Weight. *The science and engineering of materials-Sixth Edition-USA 2010*

[134] Frédéric Serna, Jean Lagneau, Jean-Marc Carpentier. *La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques*. *Chimie nouvelle* N° 116- Octobre 2014, pp 01-12.

[135] G.K Williamson, W.H Hall, Author links open the author workspace. X-ray line broadening from fided aluminum and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22-31.

[136] Laurent Marignet, Francine Roussel, Frédéric Charlot, Florance Robant [Principes de base et évolution de la microscopie électronique à balayage] -4^{ième} Journées Scientifiques et Techniques du Réseau des Microscopistes-Nov-2013-INRA Nancy.

[137] K. Morsi, The diversity of combustion synthesis processing: a review, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 68–92.

[138] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, seventh edition, Butterworth, 1992,

[139] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed., Boston Press Inc., 1991–1992

[140] Qingqing Yang, Weihao Xiong, Shiqi Li, Hongxia Dai, Jun Li, Characterization of oxide scales to evaluate high temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets in static air, *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 461–467.

[141] Wenyan Zhai, Yimin Gao, Liang Sun, Lin He, Yiran Wang, Improvement of high temperature oxidation behavior of Cr₃C₂-20 wt % Ni cermets by adding 1 wt % Mo, *Journal of Alloys and Compounds* 731 (2018) 271-278.