

DEFORMATION A HAUTE TEMPERATURE DES COMPOSITES WC-Co

THESE No 938 (1991)

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

DANIELE MARI

Ingénieur physicien diplômé EPFL
de nationalité italienne

acceptée sur proposition du jury :

Prof. W. Benoit, rapporteur
Prof. G. Fantozzi, corapporteur
Mr D. Gonseth, corapporteur
Prof. B. Ilchner, corapporteur
Dr R. Schaller, corapporteur

Lausanne, EPFL

1991

A mes parents

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
1 CONNAISSANCES ACTUELLES	5
1.1 Structure et Microstructure	5
1.2 Propriétés mécaniques: bibliographie	9
1.3 Position du problème	14
2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET PREMIERS RESULTATS	17
2.1 Introduction	17
2.2 Choix des matériaux	18
2.3 Flexion trois points	23
2.3.1 Essais de rupture	26
2.3.2 Distribution de Weibull appliquée à la rupture fragile du WC-Co	29
2.4 Techniques d'observation de la microstructure	32
2.5 Frottement intérieur	40
2.6 Interprétation phénoménologique	42
3 DEFORMATION PLASTIQUE DU WC-Co	47
3.1 Dispositif expérimental	48
3.2 Thermodynamique de la déformation	51
3.2.1 Généralités	51
3.2.2 Paramètres d'activation	54
3.2.3 Effet des contraintes internes	57
3.3 Essais à vitesse imposée	59
3.3.1 Effet de la taille des grains	61
3.3.2 Effet de la teneur en cobalt	64
3.3.3 Composition de la phase cobalt	66
3.4 Mesure du volume d'activation	70
3.4.1 Méthode de la relaxation des contraintes	70
3.4.2 Résultats expérimentaux	75
3.5 Mesure de l'énergie d'activation	82
3.5.1 Introduction	82
3.5.2 Mesure de l'énergie d'activation au stade de fluage stationnaire	83
3.5.3 Méthode des sauts de température	84
3.6 Résumé des essais de déformation	91

4	MESURE DES CONTRAINTES RESIDUELLES PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS	95
4.1	Introduction: contraintes résiduelles dans les composites	95
4.2	Diffraction de neutrons à haute température: montage expérimental	96
4.3	Résultats expérimentaux	100
4.4	Discussions des résultats	104
5	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	111
5.1	Introduction	111
5.2	Techniques expérimentales	113
5.3	Description des images de microscopie électronique	115
	5.3.1 Observations à température ambiante	115
	5.3.2 Observations "in situ" à haute température	119
5.4	Discussion	126
	5.4.1 Modélisation de l'interaction de fautes d'empilement	126
	5.4.2 Paramètres d'activation des mécanismes d'interaction de fautes	129
	5.4.3 Résumé des observations de la microstructure du cobalt dans le WC-Co	132
6	DISCUSSION, INTERPRETATION	133
6.1	Les domaines de température: phénoménologie de la déformation plastique	133
6.2	Discussion des paramètres d'activation	137
	6.2.1 Energie d'activation	137
	6.2.2 Volume d'activation	138
	6.2.3 Thermodynamique	139
6.3	Modèle de la déformation plastique du WC-Co	141
6.4	Perspectives futures pour les outils de coupe en WC-Co	151
	CONCLUSION	155
	BIBLIOGRAPHIE	157
	ANNEXE	161
	REMERCIEMENTS	165
	RESUME	167
	CURRICULUM VITAE	169

Introduction

Le carbure de tungstène-cobalt est un matériau composite de la classe des cermets, terme qui signifie "formé d'une céramique et d'un métal". Le cobalt forme la matrice métallique qui constitue le liant pour les particules céramiques de carbure de tungstène.

Aujourd'hui un nombre extraordinaire de nouveaux matériaux est constitué de matériaux composites. L'idée à la base de la fabrication de ces matériaux composites est d'associer les propriétés physiques des constituants, dans une proportion optimale.

Ainsi, dans le WC-Co, selon le pourcentage de cobalt, on pourra obtenir un matériau ayant des propriétés semblables à celles d'un alliage métallique renforcé par des particules, ou bien celles d'une céramique. Les composites WC-Co qui sont fabriqués industriellement contiennent entre 4 et 20% de cobalt: on vise à obtenir des matériaux durs.

Un peu d'histoire¹...

Le développement du WC-Co est lié à l'histoire de son application industrielle. Williams (1898) obtint le WC pour la première fois en chauffant un mélange d'oxyde de tungstène, carbone et fer. Dans le métal fondu le WC précipitait sous forme de petits cristaux. Après solidification, en attaquant le fer dans un bain de HCl, on pouvait séparer le WC du métal. C'était le processus du "menstruum" (soupe) de métal liquide qui sera utilisé plus tard pour préparer les carbures mixtes de tungstène et titane.

Au début le WC fut utilisé comme pure céramique, il était compacté et fritté à très haute température: 2700 °C environ. Il était employé pour la fabrication de moules de tréfilage pour les fils de tungstène chez Osram. Cependant, les moules étaient trop fragiles.

Connaissant le processus du "menstruum" il était naturel de penser à mélanger les poudres de céramique avec celles d'un métal ferreux (Fe, Ni, Co) pour obtenir un mélange qui pouvait être fritté à la température du métal liquide. Schroeter (1932) obtint

¹ D'après J. Sandford (1985).

ainsi en 1922 des pièces de très faible porosité et bonne ténacité. Des trois métaux précités celui qui donnait les propriétés optimales était le cobalt.

La chance du WC-Co vint de la hausse du prix du diamant qui était utilisé pour la fabrication des moules de tréfilage. Dans les années 1923 - 24 Osram remplaça complètement ses moules en diamant par ceux fabriqués avec un nouveau composite fritté appelé "Osram hartmetall". Si Osram était intéressé simplement au tréfilage, on réalisa bientôt la possibilité d'utiliser le WC-Co pour la fabrication d'outils de coupe. C'est ainsi que le plus grand groupe industriel métallurgique allemand: Fried-Krupp AG Essen acheta, en 1927, le brevet pour sa propre production et commercialisa le WC-Co sous le nom de Widia (wie Diamant). En effet, le WC possède le plus haut module élastique des céramiques commerciales (720 GPa) et se place juste derrière le diamant. Son utilisation principale, avant d'être employé dans la fabrication du WC-Co, fut d'abord de remplacer le diamant, là où il était possible, dans l'usinage.

Une autre étape significative dans le développement du WC-Co fut l'utilisation des carbures mixtes. En effet, le WC-Co se révélait idéal pour l'usinage des fontes. Il était toutefois moins efficace dans l'usinage des aciers car les copeaux incandescents d'acier, détruisaient rapidement l'arête de coupe: phénomène de "cratering". En 1930 Schroeter découvrit que, en ajoutant du carbure de tantale, on améliorait la résistance au "cratering". Le carbure de titane était encore plus efficace que le TaC (et moins cher!). Depuis lors, la plupart des nuances industrielles WC-Co sont fabriquées avec l'adjonction de carbures de titane et tantale.

Il vaut la peine de s'arrêter ici pour mettre en évidence un aspect fondamental dans le développement des outils de coupe en WC-Co, qui motive cette recherche: la tenue en température. Lorsqu'on mesure les propriétés mécaniques du WC-Co en vue de son application, il faut tenir compte de l'environnement de travail. L'usinage produit par frottement une grande quantité de chaleur. Ainsi l'arête de coupe peut atteindre plus de 1000 °C. Dans ces conditions, les propriétés chimiques et physiques d'un matériau sont complètement modifiées. On a déjà vu que le WC-Co est sujet au phénomène de "cratering". On sait aujourd'hui que cela est dû à l'oxydation. En effet, soit le cobalt, soit le WC s'oxydent très facilement; ce phénomène est naturellement plus rapide à haute température. On protège alors la surface par des recouvrements. Les techniques de Physical Vapour Deposition (PVD) et Chemical Vapour Deposition (CVD) permettent de maîtriser le problème. Aujourd'hui, presque toutes les nuances de carbure-cementé destinées aux outils de coupe sont recouvertes d'une couche de TiN-TiC résistante à l'oxydation, ce qui donne aux plaquettes leur couleur dorée caractéristique.

Si la protection chimique de la surface est actuellement maîtrisée par ces techniques, il reste à résoudre des problèmes concernant la résistance à l'usure mécanique et la déformation plastique du substrat. Premièrement, on peut s'attendre à ce que la couche de TiC soit érodée et que, après un certain temps, elle permette l'oxydation du WC-Co en dessous. Mais, en examinant des plaquettes déjà utilisées, on voit souvent que l'arête de coupe est déformée. Ceci est nuisible pour la précision de la coupe et pour l'état de surface de la pièce à usiner. La déformation du substrat entraîne aussi la fissuration de la couche protectrice et par conséquent son oxydation.

L'usinage d'aciers spéciaux et de matériaux durs à des vitesses de coupe de plus en plus élevées constitue aujourd'hui un objectif de grande importance pour les outils de coupe en WC-Co. Ce matériau reste encore très compétitif par rapport aux céramiques, au niveau des performances et au niveau économique. Toutefois, sa tenue en température est le problème le plus important à résoudre afin que ce matériau reste le leader sur le marché.

Ce travail vise à étudier le comportement mécanique à haute température du WC-Co avec une attention particulière aux phénomènes entraînant une déformation permanente du matériau. Puisque celle-ci est faible ou absente à des températures inférieures, la plupart des expériences ont été effectuées entre 600 et 1000 °C.

L'étude des mécanismes physiques à la base de la déformation devrait conduire à proposer des solutions pour l'amélioration de la tenue mécanique du WC-Co à haute température. En particulier, on étudiera la possibilité d'ajouter des éléments d'alliage dans la phase cobalt et/ou sa substitution par d'autres métaux.

Dans le chapitre 1 on présente une revue bibliographique des connaissances actuelles sur le matériau et ses propriétés mécaniques. Au chapitre 2 on donne une description des techniques expérimentales utilisées et, à partir des premiers résultats, une description phénoménologique du comportement mécanique à haute température. Au chapitre 3 on présente les résultats des expériences de déformation en flexion trois points. Le chapitre 4 concerne la mesure des contraintes internes par diffraction de neutrons. Le chapitre 5 montre les images de microscopie électronique à transmission réalisées lors d'expériences de déformation "in situ". Le chapitre 6 décrit un modèle capable d'interpréter les résultats obtenus et montre les perspectives de développement futur.

Chapitre 1

Connaissances actuelles

1.1 Structure et Microstructure

Le WC-Co est un produit typique de la métallurgie des poudres. Dans ce chapitre on décrira le processus de fabrication des pièces industrielles et la microstructure du composite qui est naturellement liée à ce processus.

Le WC-Co est fabriqué à partir de poudres de WC, obtenues par réduction de l'oxyde WO_3 , et de cobalt de haute pureté ($\%Co > 99$). Les poudres de WC sont polycristallines pour une taille des grains supérieure à $2 \mu m$ et essentiellement monocristallines pour des granulométries inférieures. Les poudres de cobalt se présentent sous formes d'amas de particules arrondies de $1 \mu m$ de diamètre. La structure cristalline du WC est hexagonale simple avec des plans de W et de C empilés alternativement selon la direction (001) dans les positions de la structure compacte (fig. 1a). Ceci donne aux cristallites la forme caractéristique de la figure 1.1b. Le cobalt est normalement de structure hexagonale compacte à température ambiante et passe à la structure c.f.c. à environ $405^\circ C$. Par contre, les poudres de cobalt sont dans la phase c.f.c. à température ambiante (Thölen 1986). Les propriétés des poudres de cobalt ne sont pas très importantes car elles seront profondément modifiées pendant le frittage en phase liquide.

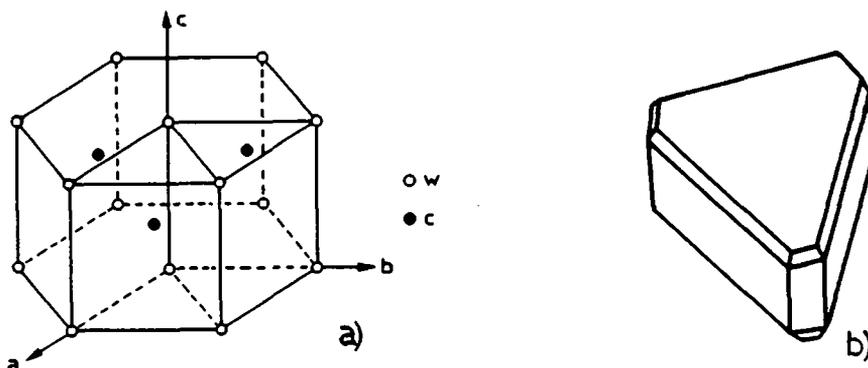


Fig. 1.1. Structure cristallographique du WC a) et forme des monocristaux b).

Les poudres de WC, de Co et d'autres constituants éventuels sont mélangées et broyées dans des moulins à billes (en acier ou WC-Co). Ce processus a pour but de défaire les agglomérats de poudre et de donner un mélange homogène. Après avoir obtenu le

mélange il est nécessaire de parafiner les poudres pour obtenir la cohésion nécessaire à la mise en forme. Celle-ci se fait par pressage ou extrusion. La parafine est éliminée lors du préfrittage à une température d'environ 800° C. Après le préfrittage on obtient des pièces compactes mais fragiles (bisquit) que l'on peut encore usiner et découper.

La structure du composite est une conséquence du procédé de frittage. Sur le diagramme de phase pseudo-binaire WC-Co (fig. 1.2) on peut remarquer l'eutectique à 1320° C. Au-dessus de cette température, le cobalt se trouve en phase liquide et le WC se dissout progressivement dans le Co. La précipitation qui suit influence fortement la croissance des grains de WC. Leur granulométrie est une caractéristique importante des composites WC-Co. On verra dans le chapitre 3 comment les propriétés mécaniques peuvent être profondément influencées par la taille des grains.

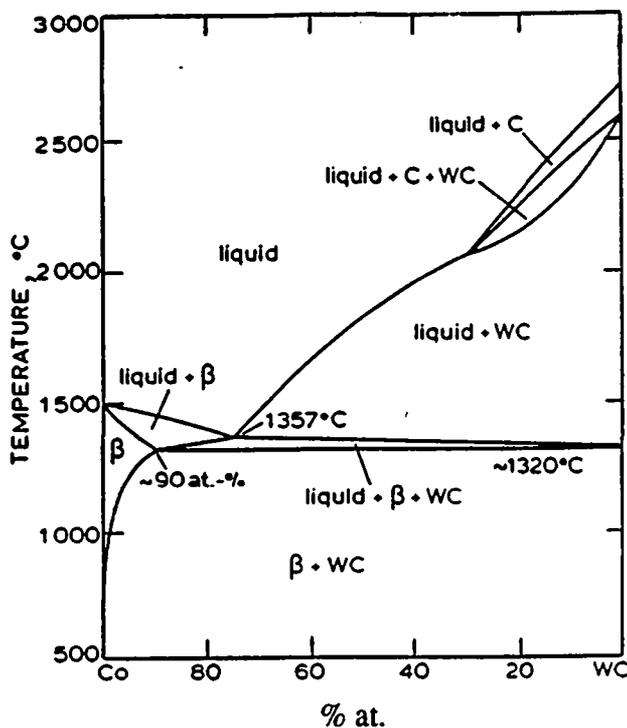


Fig. 1.2. Diagramme de phase WC-Co d'après Rautala et Norton (1952).

Au cours du frittage les grains de WC croissent et entrent en contact pour former ce que l'on appelle le squelette de WC, c.à d. une structure où les grains sont liés entre eux par des interfaces stables. L'existence ou non d'un squelette de carbure est encore aujourd'hui un sujet controversé. Dawihl et Hinnüber (1943) ont formulé pour la première fois l'hypothèse de l'existence d'un squelette continu de WC. Ceci était mis en évidence par le fait que, en attaquant le cobalt dans HCl bouillant, les échantillons gardaient leur forme. Toutefois, ils se réduisaient en poudre pour des quantités de Co supérieures à 11% poids. Celle-ci serait donc la quantité de cobalt maximale pour que

l'on forme le squelette de WC. D'autres auteurs prétendent qu'un squelette continu existe même pour des quantités de cobalt jusqu'à 30% (Exner 1979). Le paramètre qui définit quantitativement le degré de formation du squelette est la contiguité, c.à d. le rapport entre la surface totale des grains et la surface des joints de grain. Gurland (1959a) a montré que ce paramètre dépend fortement de la taille des grains et de la teneur en cobalt. Pour étudier la formation du squelette, il faudra tenir compte du type d'interfaces entre les grains. S. Lay (1986) a effectué une étude systématique des interfaces, montrant que, dans les carbures frittés on rencontre un nombre important de joints en coïncidence qu'on ne retrouve pas dans les poudres. Ces joints sont mécaniquement plus résistants que les joints sans relation de coïncidence particulière. De plus, ils contiennent moins de cobalt. Henjered (1986) a montré que les interfaces WC-WC contiennent toujours du cobalt, mais l'épaisseur de la couche de Co est env. 0.2 nm. Cela signifie que le cobalt se trouve dans les interfaces WC-WC sous forme d'atomes ségrévés, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'un squelette continu et contraire à l'existence d'un film mince de Co entre les grains de WC. Le problème de l'existence d'un squelette est fondamental pour l'étude de la déformation plastique. En effet, on ne pourra déformer le matériau au delà d'un certain seuil, qu'en déformant le squelette, soit par déformation des grains, soit par glissement ou par rupture des interfaces. L'observation de ces phénomènes constitue en effet le vrai critère pour décider de la présence ou non d'un squelette.

Dans la littérature on considère que le cobalt est la phase molle et déformable dans le composite. Le cobalt forme aussi un squelette continu. Hinnüber et Rudiger (1963) ont montré que, en attaquant dans un bain électrolytique du WC-TiC-6%Co, on obtenait un squelette solide formé de cobalt. La granulométrie du squelette de cobalt est très particulière. On peut observer par microscopie électronique à transmission (Ammann 1990) ou par attaque chimique (Suzuki 1979) que le cobalt forme des grandes régions (jusqu'à 100 μm) de même orientation cristalline, et cela même si la granulométrie de départ était de 1 μm . Pour expliquer cela, il faut rappeler que le matériau est fritté en phase liquide et recristallise complètement lors du refroidissement. Si l'on regarde en trois dimensions, les "lacs" de cobalt que l'on observe sur une micrographie (fig. 1.3) sont interconnectés, ce qui explique la présence de larges domaines monocristallins.

Les caractéristiques cristallographiques, chimiques et microstructurales du Co sont des particularités du composite qui ne se retrouvent pas dans le cobalt à l'état libre. Les grains de cobalt sont de structure c.f.c. même à température ambiante. On verra au chapitre 4 comment cela peut s'expliquer par la présence de contraintes internes dues à la différence des coefficients de dilatation entre la matrice et la céramique. La tendance du cobalt à se transformer en phase h.c. à température ambiante est mise en évidence par la présence

d'une grande quantité de fautes d'empilement (fig. 1.4). La phase hexagonale est présente sous forme de bandes parallèles aux fautes.

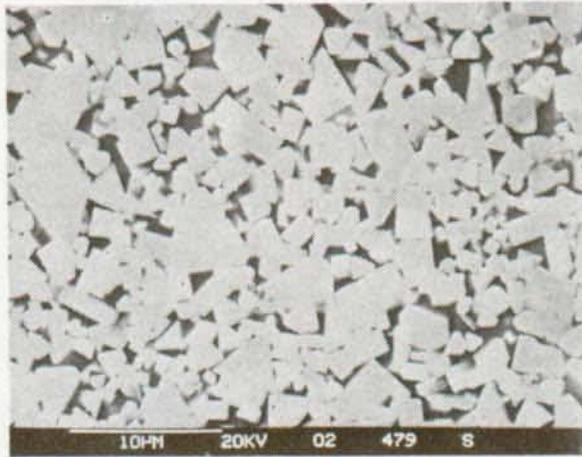


Fig. 1.3. Métallographie par microscopie électronique à balayage dans WC-11%Co poids.

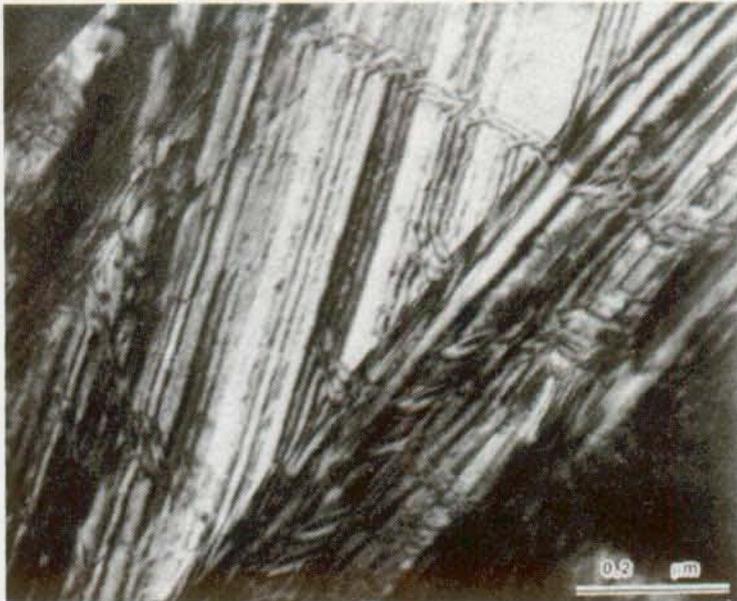


Fig. 1.4. Image par microscopie électronique à transmission de la phase cobalt.

La solubilité du carbure de tungstène dans le cobalt est grande et joue un rôle important dans les propriétés de la phase liante. Hoffmann et Mohs (1974) estiment que la solubilité à 1250° C du WC dans Co est environ 9.5% poids. Si la température baisse, la solubilité diminue. Elle atteint 6% à 800° C. L'attaque chimique du WC permet d'analyser la composition de la phase liante. Hinnüber (1963) trouve dans un échantillon WC-6%Co poids, la composition suivante (% poids): 90%Co 0.33 C, 4.75 W, 0.4 Ti, 1.4 Ta/Nb, 2.1 Fe, 0.7 Ni. Hellsing et Andrén (1986) ont mesuré le contenu en tungstène et carbone autour des grains de WC dans WC-20%Co par STEM/EDS. Ils trouvent un taux de tungstène de 8.8% poids ce qui correspond bien au taux de solubilité donné par le

diagramme de phase à 1250 °C (Hoffmann et Mohs 1974). On remarque que des quantités importantes d'impuretés restent en solution notamment le tungstène et le carbone.

Les atomes en solution peuvent donner lieu à des précipités de phases autres que le carbure et le cobalt. Si l'on observe le diagramme de phase ternaire W-C-Co (fig.1.5), on voit que la région où seulement les phases WC et Co c.f.c. sont présentes est extrêmement étroite.

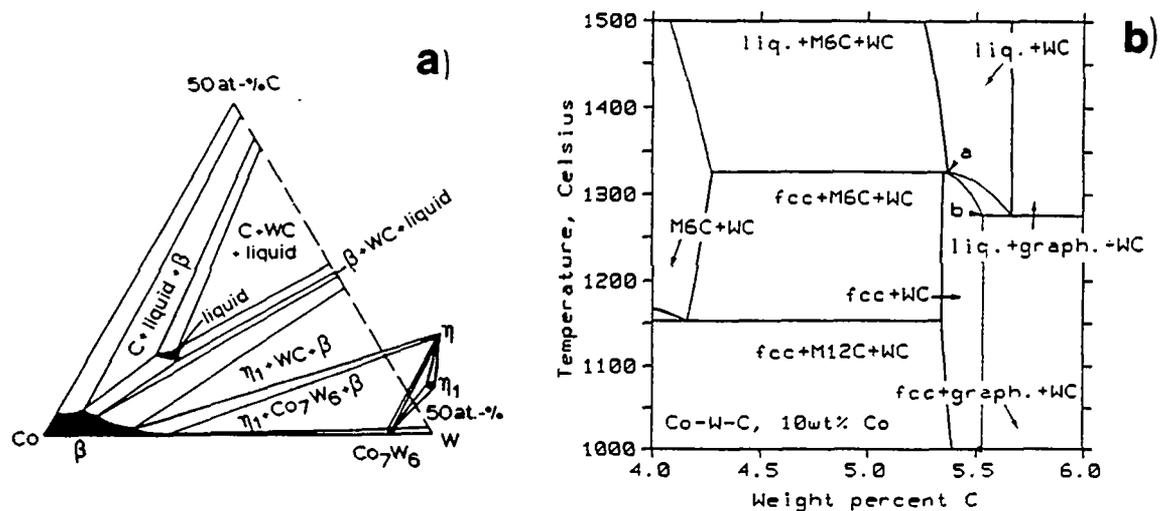


Fig. 1.5. a) Section isotherme à 1260 °C du diagramme de phase ternaire W-C-Co d'après Urhenius (1976). b) Diagramme de phase C-W à 10% poids Co d'après Guillermet (1989). La région où l'on obtient la composition WC+β-Co (c.f.c.) est en hachuré.

Le paramètre qui gouverne la composition de la phase liante est le carbone. Un excès de carbone donne lieu à des précipités de graphite et un défaut de celui-ci engendre des carbures mixtes sous-stoechiométriques en carbone (W_3Co_3C , W_6Co_6C) appelés phase η (Exner 1979). Ceux-ci sont généralement indésirables car ils augmentent fortement la fragilité du matériau. Les paramètres de frittage comme la température et le temps sont critiques pour la formation de ces composés.

1.2 Propriétés mécaniques: bibliographie

Pendant longtemps on a étudié les propriétés mécaniques du WC-Co à température ambiante. Ce n'est que vers la fin des années 70 que les besoins industriels ont poussé à étudier ces propriétés à haute température.

En effet, toute la gamme des températures est digne d'intérêt car, si l'arête de coupe d'une plaquette de tournage peut dépasser 1000 °C, les températures au centre de la plaquette sont inférieures à 400 °C.

L'effort étant distribué sur toute la plaquette, c'est sur toute la gamme de température que différents types de comportement sont observés simultanément. A température ambiante, on admet que le WC-Co a un comportement fragile mais il faudra préciser ce terme. En effet, cela dépend de différents facteurs, comme la teneur en cobalt et la taille des grains de WC (Doi 1974). En traction, la rupture apparaît, sans qu'il y ait déformation plastique, pour des teneurs en cobalt inférieures à 10%. La charge à la rupture est alors comprise entre 1500 et 2000 MPa (fig. 1.6).

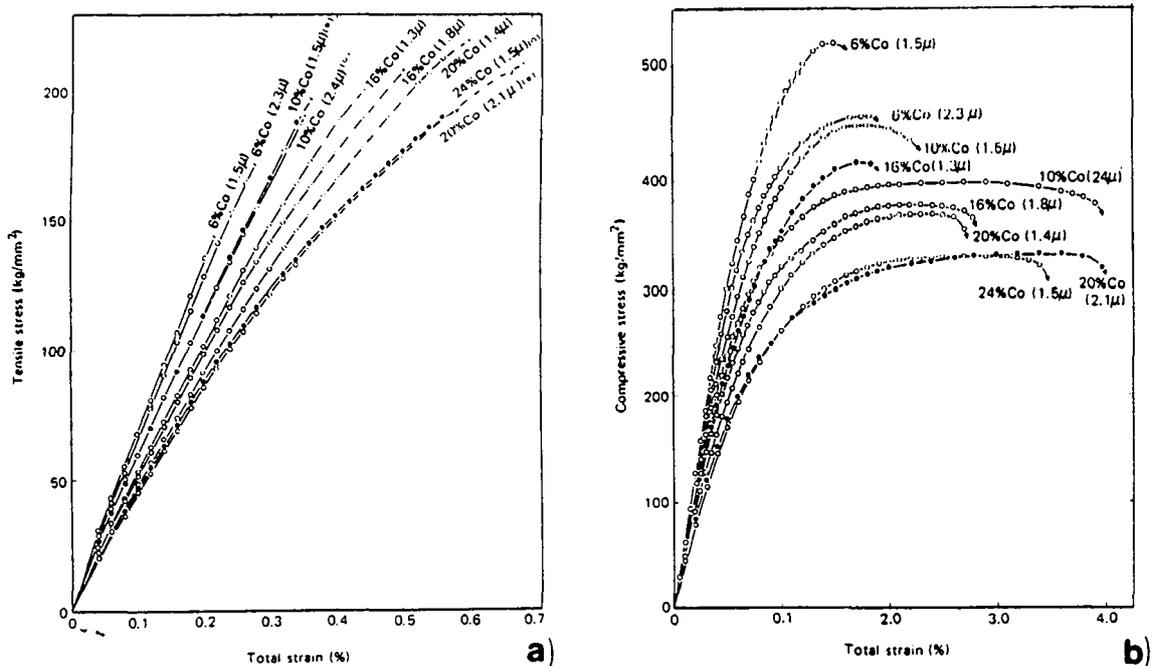


Fig. 1.6 Courbes contrainte-déformation à température ambiante en variant la teneur en cobalt et la taille des grains. a) en traction. b) en compression. D'après Doi (1974).

En compression, on observe une faible déformation plastique même pour des nuances à 6% Co. Alors la charge à la rupture est de 5 GPa. Pour des essais en flexion, où compression et tension opèrent simultanément, on observe essentiellement la rupture des parties sollicitées en tension. Ceci est important pour l'étude du problème industriel, car l'outil est soumis à des efforts en flexion pendant l'usinage et les nuances industrielles ont, en général, des teneurs en cobalt inférieures à 10%. Dans ce cas, on peut dire que la durée de vie de l'outil de coupe est limitée à basse température par la rupture fragile.

Une étape importante dans l'étude de la rupture est marquée par les travaux de Sigl et Exner (1987). Par une étude détaillée des surfaces de rupture ils montrent que la fissure est amorcée aux interfaces WC-WC. Derrière la fissure c'est le cobalt qui devra supporter toute la charge et qui va se déformer en absorbant de l'énergie. On dit que le cobalt forme des "multiligaments" dans une zone plastique derrière le front de fissure (fig. 1.7).

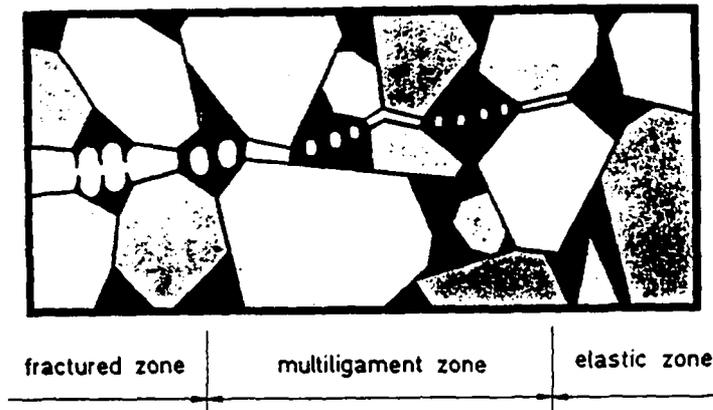


Fig. 1.7. Processus de rupture par "multiligaments". D'après Sigl, Fischmeister (1986).

L'analyse de ce processus permet de calculer la ténacité du matériau. Celle-ci est calculée par l'énergie nécessaire à séparer les surfaces de la fissure. L'énergie de rupture est donnée en sommant les énergies dissipées pendant la rupture selon les quatre modes de fissuration propres au composite qui sont: la rupture à travers le liant ou dans le liant près d'une interface liant/carbure, et la rupture fragile transgranulaire ou intergranulaire de la matrice. Ce calcul, qui donne la résistance à la rupture, généralise le concept de taux critique d'énergie libérée G_{IC} (Griffith 1920, Irwin 1957). Sigl et Fischmeister (1988) ont montré que la mesure de G_{IC} selon le concept classique de la mécanique de la rupture fragile s'applique bien au WC-Co. Cela est justifié par le fait que les zones plastiques dans la phase cobalt sont limitées à la surface fissurée et il n'y a pas de déformation plastique dans le volume.

Ces auteurs montrent que la résistance à la rupture est donnée principalement par la phase cobalt. Il est à noter que, dans leur modèle, le cobalt dans WC-Co a un comportement mécanique complètement différent que celui du matériau pur. On obtient un très bon accord avec les données expérimentales en considérant une phase cobalt extrêmement écrouie avec une limite élastique pouvant atteindre 3 GPa. Le mécanisme de durcissement invoqué est dû à l'intersection des nombreuses fautes d'empilement de la structure c.f.c. (Ashbee 1967).

Le modèle de Sigl prévoit une résistance à la rupture croissante en fonction de la teneur en cobalt. G_{IC} est aussi plus grand pour les échantillons à granulométrie grossière car, dans

ce cas, le parcours de la fissure à travers le cobalt augmente. Le modèle a été testé pour des teneurs en cobalt jusqu'à 15% poids.

Il est important d'insister sur le fait que la résistance à la rupture, calculée par G_{IC} , n'est applicable que si toute l'énergie est dissipée pour la propagation de la fissure, à l'exclusion de toute déformation plastique. Elle permet donc de caractériser la ténacité de matériaux fragiles. S'il y a plasticité, on peut avoir des échantillons qui supportent une charge à la rupture plus grande, même si leur résistance à la rupture, mesurée par G_{IC} , est plus faible. C'est ce que l'on observe sur la fig. 1.6: les échantillons à granulométrie fine supportent des charges à la rupture plus élevées même si leur résistance G_{IC} est plus petite, d'après Sigl, que celle des échantillons à gros grains. On voit que, dans le cas de rupture parfaitement fragile (WC-6%Co fig. 1.6a) c'est l'inverse.

Entre 600° et 800 °C Ueda et Doi (1977) observent une chute rapide de la charge à la rupture en flexion et l'apparition d'une déformation plastique de plus en plus importante. Ils introduisent l'idée d'une transition fragile-ductile dans cette région de température. Cette transition est caractérisée par une inversion de comportement à la rupture selon la taille des grains de WC. Au-dessus de 800 °C les échantillons à granulométrie fine (1.3 μ m) ont une charge à la rupture plus basse et une élongation plus grande que les échantillons à gros grains (2.5 μ m), alors qu'à basse température c'est l'inverse. La température de la transition varie selon la teneur en cobalt: elle est autour de 900 °C pour les échantillons à 6% Co poids et descend autour de 600 °C pour des teneurs de 20% Co.

Pour ce qui concerne la déformation plastique, les travaux de Suzuki (1982) mettent en évidence que, à partir de 800 °C, les échantillons à granulométrie fine (1.3 μ m) montrent une contrainte d'écoulement inférieure à celle des échantillons à granulométrie grossière (3.8 μ m), dans des essais en flexion à vitesse imposée constante. On a vu que c'est le contraire à basse température (fig. 1.6). Ceci montre que la charge à la rupture n'est pas une grandeur significative lorsqu'il y a déformation plastique.

L'aspect des facies de rupture est totalement différent selon la température (Schmid 1987). A basse température, on observe une surface de rupture lisse avec des rides qui se développent à partir de l'origine de la fissure. Ceci est caractéristique de la rupture fragile. L'observation d'une telle surface au microscope à balayage montre la formation de cuspides qui dénotent l'allongement des ligaments de cobalt. A haute température, la surface de rupture est rugueuse, ce qui caractérise le phénomène de "ramification" des fissures dans la phase cobalt. A plus petite échelle on observe la

formation de pores dans la phase cobalt situés aux points triples WC-WC-Co ou aux coins des grains de WC.

En résumé Ueda et Doi définissent trois domaines de température:

I) $T < 600$ °C: *domaine fragile*. La déformation à la rupture est purement élastique en flexion. La rupture est principalement intergranulaire.

II) $600 < T < 800$ °C: *domaine de transition*.

III) $T > 800$ °C: *domaine plastique*. Ce domaine est caractérisé par la formation de cavités dans la phase cobalt et de fissures toujours intergranulaires entre grains de WC. On observe la formation d'une région plastique étendue autour des fissures.

Ils proposent un modèle pour la déformation à haute température où le phénomène dominant est le glissement aux joints de grains WC-WC (fig. 1.8). Ceci provoquerait la formation des cavités dans le cobalt aux extrémités des facettes qui glissent.

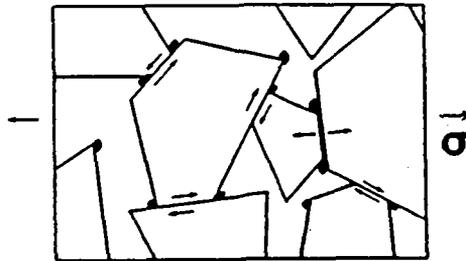


Fig. 1.8. Mécanisme de formation des cavités par glissement des joints WC-WC selon Ueda (1977).

De nombreux auteurs envisagent des modèles où les joints de grains WC-WC glissent. Osterstock (1980) et Lay (1986) proposent un modèle où les grains de WC eux mêmes se déforment par mouvement de dislocations. L'énergie d'activation mesurée d'après les courbes de fluage (5.6 eV) serait trop élevée pour des phénomènes plastiques dans le cobalt où l'énergie d'autodiffusion est 2.8 eV (Hässner 1965). F. Osterstock envisage deux mécanismes successifs liés à différents exposants de contrainte. Le premier, agissant à basse contrainte, caractérisé par un exposant de contrainte entre 2 et 3, serait dû à la montée des dislocations dans le grain de WC. Le deuxième, agissant à haute contrainte, caractérisé par un exposant tendant vers 1, serait dû à un processus de diffusion dans le WC et il déterminerait le glissement et l'accommodation des grains de WC. Il faut remarquer que ces observations sont relatives à des échantillons déformés au-dessus de 1000 °C, dans un domaine de température plus haut que celui qui nous intéresse directement. De plus, les observations de microscopie électronique qui montrent une structure de dislocations qui dérive manifestement de la déformation plastique du WC, ont été effectuées sur des échantillons déformés au-dessus de 1450 °C.

On trouve des énergies d'activation élevées chez de nombreux auteurs (Wirmark 1986, Santhanam 1986). Il n'existe pas une interprétation sûre de ces valeurs. En effet les énergies d'activation relatives au mouvement des dislocations dans le WC sont mal connues. Pour ce qui concerne la phase cobalt, toutes les valeurs d'énergie d'activation mesurées sont trop hautes pour des mécanismes simples comme la diffusion sous contrainte (Nabarro-Herring) ou le glissement de dislocations sur des plans compacts. Au chapitre 5 on verra comment la microstructure très particulière de cette phase permet d'envisager d'autres mécanismes liés à l'interaction entre dislocations partielles, ou entre partielles et fautes d'empilement.

Un problème dont il faut tenir compte dans la mesure de l'énergie d'activation est celui des contraintes internes et en particulier, celui des contraintes thermiques. Nous discuterons ce problème en détail au chapitre 4. On notera pour l'instant que le WC et le cobalt ont des coefficients de dilatation très différents. En refroidissant le matériau depuis le frittage, on peut développer des fortes contraintes dues à l'adaptation de la matrice à la céramique. Ces contraintes peuvent modifier totalement l'intensité de la contrainte effective locale lors d'un essai de fluage et il faudra en tenir compte lorsqu'on mesure l'énergie d'activation.

1.3 Position du problème.

Dans les paragraphes précédents, on a montré la nécessité d'une étude approfondie de la déformation plastique à haute température pour l'utilisation du WC-Co dans la fabrication d'outils de coupe. On a vu que les mécanismes de déformation envisageables dépendent du modèle de structure du composite. En particulier l'éventuel squelette de carbure constitue une structure rigide qu'il faut nécessairement déformer ou briser.

Les études menées jusqu'à présent donnent une description assez étendue des phénomènes à haute température mais les modèles physiques actuels restent encore qualitatifs. Les questions qui se posent à ce niveau peuvent être décrites en allant du macroscopique au microscopique.

Premièrement il faudra établir quelle phase se déforme. Dans le cas de la déformation du squelette de WC, il faudra établir clairement si la déformation intragranulaire est possible dans le domaine de température étudié (20 - 1000 °C) ou si ce ne sont que les interfaces entre les grains qui glissent.

Même si on observe la déformation du squelette céramique, il faudra encore établir quel est le rôle du cobalt et quels sont les mécanismes physiques de déformation d'une matrice métallique "coincée" dans la céramique.

Après avoir localisé la phase déformée, notre but est d'étudier les mécanismes microscopiques à l'origine du fluage et de les caractériser par des paramètres physiques tels que l'énergie et le volume d'activation.

En ce qui concerne les développements technologiques on veut étudier des solutions pour obtenir de nouvelles nuances de métal dur plus résistantes à haute température.

Chapitre 2

Techniques expérimentales et premiers résultats

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à une brève description des techniques utilisées dans cette recherche et à une présentation synthétique de l'ensemble des résultats. On peut ainsi décrire globalement le comportement mécanique du WC-Co, avant d'aborder plus spécifiquement l'analyse quantitative des phénomènes, en particulier de la déformation plastique. Quelques résultats complémentaires obtenus par d'autres techniques sont aussi présentés afin d'étayer les interprétations.

La phénoménologie du comportement mécanique du matériau sera étudiée en fonction de la température, de l'ambiante jusqu'à 1000 °C, afin de définir un domaine de température optimal pour les essais de déformation.

On peut diviser les techniques expérimentales en deux catégories: essais mécaniques et techniques d'imagerie. Dans les expériences mécaniques proprement dites, on étudie la réponse du système (échantillon) à une sollicitation mécanique (contrainte). Si on considère le frottement intérieur, le fluage et la mécanique de la rupture, on regarde les phénomènes physiques en passant de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Ainsi le frottement intérieur, qui mesure les propriétés anélastiques du matériau, donne des informations sur la mobilité des dislocations ou plus généralement des défauts de structure. Ces défauts sont soumis à des sollicitations qui n'apportent pas de modifications à la forme de l'échantillon (domaine élastique). Il s'agit de mouvements à courte distance. Le fluage permet d'étudier le mouvement à longue distance des défauts qui sont à l'origine de la déformation permanente du matériau. La mécanique de la rupture concerne des défauts plus macroscopiques comme les porosités et les microfissures qui sont à l'origine de la propagation de la fissure.

Lorsqu'il s'agit d'étudier des phénomènes physiques microscopiques, les essais mécaniques peuvent être considérés comme des méthodes indirectes: on étudie des effets sans en voir la cause. Au contraire, les techniques d'imagerie sont des méthodes d'observation directes des processus microscopiques. En partant de l'échelle du

nanomètre au millimètre, on peut citer la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie acoustique à balayage (MAB).

La MET permet de mettre en évidence le mouvement des dislocations et d'étudier la microstructure. La MEB peut être utilisée pour l'étude de la granulométrie. Ici, par une technique spéciale (technique des grilles 2.4), on l'utilisera pour détecter le glissement des joints de grain. Enfin la microscopie acoustique est une technique adaptée à la détection de porosités, même à l'échelle submicronique.

Aux techniques mentionnées ci-dessus il faut ajouter la cristallographie étudiée par diffraction de rayons X et de neutrons qui permettra non seulement d'analyser les structures du WC-Co et des composés intermédiaires, mais aussi de mesurer les contraintes résiduelles du matériau ce qui constitue un chapitre fondamental de ce travail (chapitre 4).

2.2 Choix des matériaux

Afin de limiter le nombre de paramètres dans l'étude fondamentale, les mesures ont été effectuées sur un composite pur WC-Co. La nuance choisie était WC-11%Co poids qui correspond à 18% en volume de cobalt. Il s'agit d'une nuance industrielle à teneur en cobalt relativement élevée utilisée pour le découpage des tôles. L'avantage de cette composition est que le pourcentage en cobalt est suffisamment haut pour permettre d'étudier sa structure et son influence sur le comportement mécanique, mais aussi suffisamment bas pour supposer que le WC forme un squelette comme dans les nuances à plus bas pourcentage de Co.

Dans le tableau 2.1 on présente les caractéristiques des échantillons employés dans nos recherches.

On a analysé la granulométrie et la composition de la phase cobalt. Ces paramètres sont contrôlés après frittage en mesurant le champ coercitif et l'aimantation spécifique à saturation, puisque le magnétisme du cobalt est influencé par la composition et la taille des domaines magnétiques.

Ainsi, l'aimantation spécifique à saturation est proportionnelle à la pureté du cobalt. Elle est mesurée par une balance magnétique. Dans une échelle que nous avons normalisée par

rapport à celle de nos fournisseurs (Stellram SA Nyon), 100% correspond à du cobalt sans impuretés en solution. Les valeurs normales à la production sont autour de 87%. Les valeurs sont rapportées à celle du cobalt pur qui est 160 [gauss cm³/g], ce qui correspond à une aimantation de 100% dans le tableau 2.1¹. L'aimantation spécifique est considérée par les fabricants de métaux durs comme un paramètre essentiel pour le contrôle des processus de production.

Le champ coercitif H_c est inversement proportionnel à la taille des domaines de Weiss. Ainsi une granulométrie fine des particules de WC correspondra à des domaines magnétiques aussi plus fins dans le cobalt. Qualitativement, un haut champ coercitif correspond à une taille des grains plus fine et vice versa. Le champ coercitif dépend en partie de la susceptibilité. Ces mesures ne donnent qu'une appréciation qualitative de l'état de l'échantillon après frittage mais elles sont très utiles pour détecter s'il y a eu une croissance anormale des grains.

La mesure des propriétés magnétiques du liant donne des méthodes simples et efficaces de contrôle de qualité. L'expérience montre que la composition de la phase liante et la taille des grains sont des paramètres essentiels pour les propriétés du métal dur. On verra, au cours de nos recherches, comment ces paramètres influencent les mécanismes microscopiques de déformation.

Une des difficultés dans la production de nuances contenant des métaux peu magnétiques est de trouver des méthodes de contrôle de qualité. On notera les valeurs basses et peu significatives de balance magnétique des nuances fabriquées à partir de Nickel ou avec adjonction d'éléments d'addition tels que Cr, Ru etc.

Les caractéristiques morphologiques comme la taille des grains de WC après frittage et le libre parcours moyen dans la phase cobalt ont été mesurées là où il était possible d'utiliser des méthodes d'analyse d'image.

Les conditions de frittage décrivent le temps de frittage et la technique utilisée. HIP signifie pressage isostatique à chaud après frittage, S-HIP signifie que le frittage lui-même a été effectué sous pression d'argon d'env. 40 bar.

¹ Exemple: un échantillon à 10.5% Co poids aura une aimantation spécifique de: $0.105 \cdot 160 = 16.8$ gauss cm³/g. Après frittage, donc dissolution d'impuretés, on obtient une aimantation de 11.91 gauss cm³/g, ce qui correspond à 74.07% Co libre.

Echantillon	Composition [% poids]			Taille des grains après frittage [μm]	Libre parcours moyen dans Co [μm]	Conditions de frittage	Densité [g/cm^3]	Champ coercitif [Oe]	Balance magn. [%]
	WC	Co	Autres						
GM 60	94	6	-	2.0 \pm 1.0	0.22 \pm 0.12	2 h 1400°C HIP 1200 bar	14.93	17.3	87.5
GM 110	89	11	-	2.2 \pm 1.0	0.33 \pm 0.20	2 h 1440°C HIP 1200 bar	14.45	101.1	91.2
GM 170	83	17	-	3.1 \pm 1.0	0.52 \pm 0.37	2 h 1400°C	13.87	67.8	94.2
GF 105	89.5	10.5	-	1.0 \pm 0.3	0.19 \pm 0.10	2 h 1400°C S-HIP	14.5	168	91.2
GG 105	89.5	10.5	-	3.1 \pm 1.0	0.48 \pm 0.29	2 h 1400°C S-HIP	14.49	81	92.1
BGM 105	89.5	10.5	-	2.5 \pm 1.1	0.37 \pm 0.20	2 h 1400°C S-HIP	14.59	131.1	73.6
HGM 105	89.5	10.5	-	2.4 \pm 0.9	0.28 \pm 0.19	2 h 1400°C S-HIP	14.49	101.1	93.1
GM 110 Ru15	87.5	11	Ru 1.5	1.8 \pm 0.7	0.33 \pm 0.19	1 h 1400°C	14.39	105.5	76.6
GM 110 CoCr	89.0	7.7	Cr 1.65 Mo,Ru,W	1.9 \pm 0.8	0.24 \pm 0.11	2 h 1490°C HIP 1500 bar	14.36	140.3	-
GM 110 CoNi	89.0	3.85	Ni 3.85 Cr 1.65 Mo,Ru,W	1.8 \pm 0.6	0.22 \pm 0.12	2 h 1490°C HIP 1500 bar	14.23	143.2	-
GM 110 CoFe	89.0	3.85	Fe 3.85 Cr 1.65 Mo,Ru,W	1.8 \pm 0.7	0.21 \pm 0.11	2 h 1490°C HIP 1500 bar	14.15	167.2	-
GM 110 Ni	89.0	-	Ni 11	1.9 \pm 0.8	0.33 \pm 0.26				
GM 110 Fe	89.0	-	Fe 11	2.11 \pm 0.9	0.26 \pm 0.18				

Tableau 2.1 Caractéristiques des échantillons.

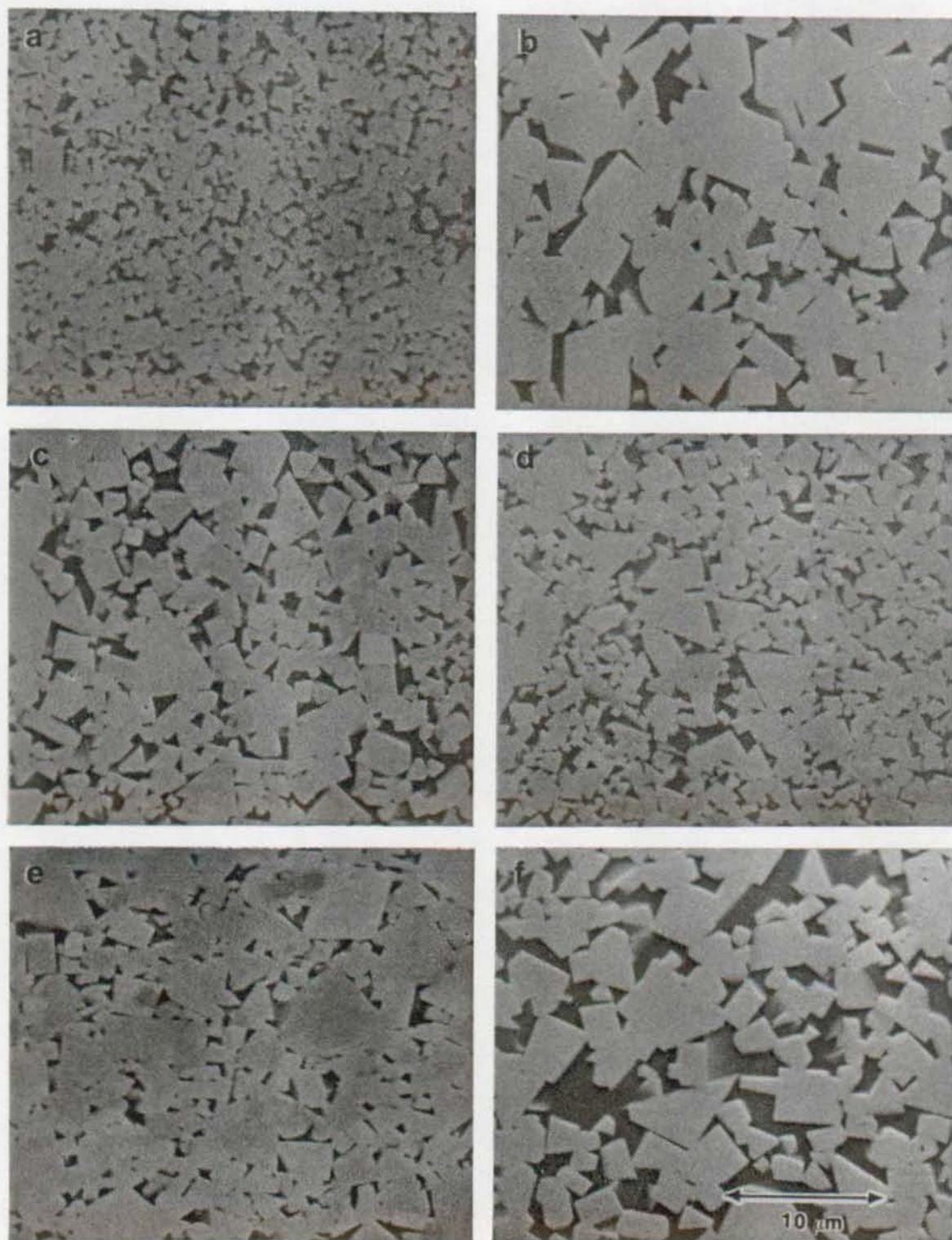


Fig. 2.1 Micrographies des échantillons: a) GF105, b) GG105, c) GM110, d) GM110Ru15, e) GM60, f) GM170.

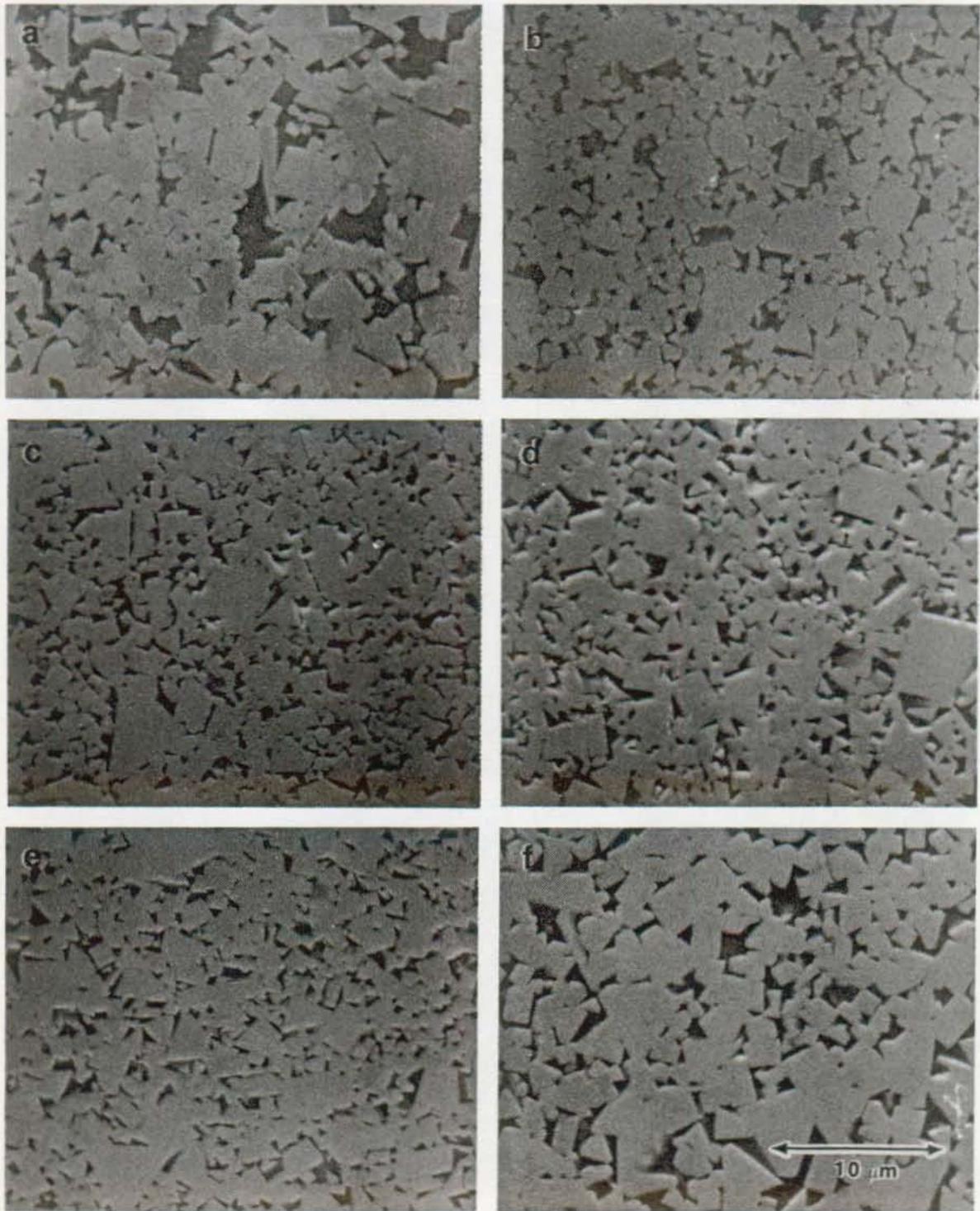


Fig. 2.2 Micrographies des échantillons: a) GM110Ni, b) GM1110Fe, c) GM110CoNi, d) GM1110CoFe, e) GM110CoCr, f) BGM105.

2.3 Flexion trois points

L'application d'une contrainte à l'échantillon et l'observation de son élongation est la technique la plus directe d'observation de la plasticité. Sur des échantillons monocristallins il est utile d'appliquer une contrainte uniforme pour déclencher des mécanismes activés pour une contrainte critique donnée ou pour solliciter des plans de glissement particuliers. Dans ce cas, les essais les mieux adaptés sont axiaux de traction ou de compression. Dans le cas du WC-Co, effectuer de tels essais présente des difficultés techniques importantes car il s'agit d'un matériau extrêmement dur et les efforts sur la machine sont très importants.

L'essai de flexion et en particulier celui de flexion trois points s'adapte particulièrement bien à la déformation des matériaux durs. Cet essai présente de nombreux avantages: compacité du montage (important pour monter à haute température), faible compliance de la machine, possibilité de comparer avec les données de la littérature, possibilité d'utiliser la même machine pour des tests de rupture. Le désavantage en est la non uniformité de la contrainte. On constate (2.2) que la contrainte est une fonction de x et de y mais elle ne dépend pas de z (fig. 2.3).

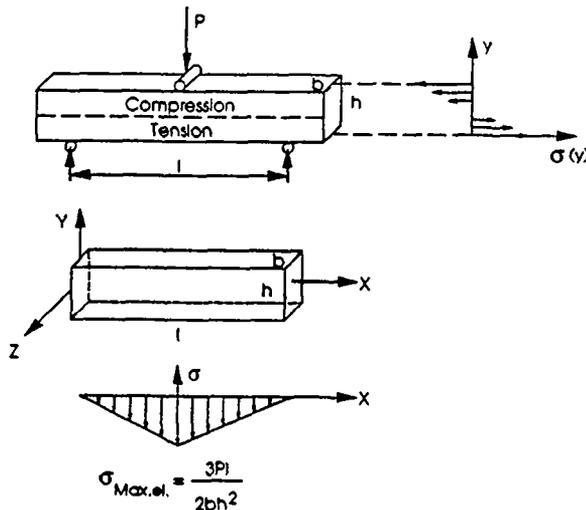


Fig. 2.3 Schéma des contraintes dans l'essai de flexion 3 points.

La théorie de la flexion des poutres (Timoshenko 1970) peut être utilisée pour calculer σ_x (composante selon la direction x de la contrainte) dont l'équation générale est donnée par:

$$\sigma_x(x,y) = \frac{M(x)}{I(x)} y \quad (2.1)$$

où M est le moment de flexion et I est le moment d'inertie géométrique. Dans la configuration de la flexion trois points, on obtient pour une charge appliquée P :

$$\sigma_{x,el.}(x,y) = 6 P xy / bh^3 \quad (2.2)$$

$$\left(0 < x < l/2, -\frac{h}{2} < y < \frac{h}{2}\right)$$

La contrainte maximale sera atteinte sur la surface inférieure en tension et sur la surface supérieure en compression. La valeur absolue est:

$$\sigma_{Max,el.} = 3 P l / 2 bh^2 \quad (2.3)$$

La distribution de la contrainte à la surface est montrée en fig. 2.3 selon l'équation suivante:

$$\sigma_{x,el.}(x) = 3 Px / bh^2 \quad (2.4)$$

$$0 < x < l/2 \quad y = -h/2$$

On observe que la distribution des contraintes est symétrique.

Dans le cas plastique la distribution des contraintes n'est plus nécessairement symétrique ni linéaire. En supposant que la vitesse d'élongation dépend de la contrainte selon une loi de puissance (loi de Norton):

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \quad (2.5)$$

Cohrt (1981) a montré que la contrainte σ_x est donnée par:

$$\sigma_x(y) = \sigma_{x,el.} \frac{2n+1}{3n} \left(\frac{2y}{h}\right)^{\frac{1}{n}} \quad x=l/2 \quad (2.6)$$

On remarque que l'on retrouve le cas élastique pour $n = 1$.

Souvent, les matériaux céramiques ont des comportements différents en traction et compression. Si l'on considère le rapport $S = \sigma_c/\sigma_t$ de la contrainte en compression σ_c et en traction σ_t , on peut calculer la nouvelle distribution des contraintes pour la même vitesse de fluage.

$$\begin{aligned} \sigma_{x,t}(y) &= \sigma_{x,el.}(y) \cdot \frac{2n+1}{6n} \cdot \left(1 + S^{-\frac{n}{n+1}}\right) \cdot \left(\frac{y}{h_t}\right)^{1/n} \\ \sigma_{x,c}(y) &= \sigma_{x,el.}(y) \cdot \frac{2n+1}{6n} \cdot \left(1 + S^{\frac{n}{n+1}}\right) \cdot \left(\frac{y}{h_c}\right)^{1/n} \end{aligned} \quad x=l/2 \quad (2.7)$$

ou $h_t/h_c = S^{n/n+1}$ décrit le rapport des distances de la fibre neutre aux surfaces.

On remarque que les grandeurs corrigées sont directement proportionnelles aux grandeurs calculées pour un milieu élastique idéal à un facteur géométrique près (si n est constant). Ceci permet de mesurer l'exposant de contrainte de la loi de Norton:

$$n = \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma}$$

sans tenir compte de la redistribution des contraintes, car (2.5), (2.7) donnent:

$$\ln \dot{\epsilon} = n \ln(\sigma_{X,el.}) + \text{constante.} \quad (2.8)$$

Lorsqu'on a une déformation plastique, la mesure de l'élongation relative ϵ est très difficile à mesurer de façon précise dans le cas de la flexion trois points. On peut supposer que la déformation $\epsilon = a d + b d^2 + c d^3$ où d est la déflection de l'éprouvette. Pour des petites déformations (c'est le cas dans WC-Co), ϵ est proportionnelle à la déflection de l'éprouvette d . L'erreur de mesure est alors de l'ordre de d^2 . Ainsi l'élongation reportée sur les courbes $\sigma - \epsilon$ est calculée par la théorie élastique qui donne une valeur directement proportionnelle à d :

$$\epsilon_{\text{Max,el.}} = \frac{6dh}{l^2}$$

ce qui nous permet de mesurer les paramètres d'activation (chapitre 3) et les exposants de contrainte.

Les premiers tests de déformation ont été effectués à vitesse de déformation constante. Les courbes $\sigma - \epsilon$ que l'on obtient permettent de comparer qualitativement la résistance à la déformation en faisant varier la température, la composition, la granulométrie etc. Une contrainte d'écoulement plus élevée signifie une résistance mécanique meilleure. Par ces courbes, on peut aussi obtenir la limite élastique et la contrainte à la rupture.

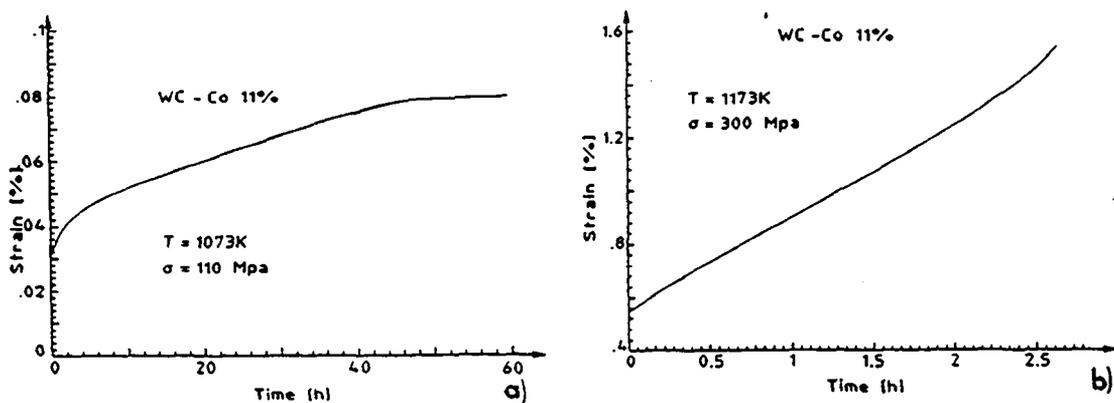


Fig. 2.4 Courbes de fluage à 1073 K (a) et 1173 K (b).

Les échantillons WC-Co11% analysés ne montrent aucune déformation plastique au-dessous de 800 K. Cela veut dire que la contrainte à la rupture en flexion est plus basse que la limite élastique. Au-dessus de cette température, le WC-Co montre une déformation rémanente.

Le comportement mécanique en fluage définit deux domaines de température correspondant aux figures 2.4 a) et b). Au-dessous de 1100 K, on obtient une vitesse de fluage toujours décroissante jusqu'à saturation de la déformation. Au-dessus de 1100 K, on obtient des courbes de fluage où l'on peut distinguer les stades classiques I (durcissement) et III en passant par un point d'inflexion. Il n'y a pas de stade II correspondant au fluage stationnaire

2.3.1 Essais de rupture

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, le WC-Co ne montre qu'une plasticité faible au-dessous de 800 K. A basse température, il est important de tester la résistance à la rupture des échantillons pour caractériser leurs propriétés mécaniques. Il faut encore préciser le critère à utiliser. Les critères de la mécanique de la rupture classique, comme le facteur d'intensité critique de contrainte K_{IC}^1 , sont valables dans le cas linéaire élastique, c.à d. de rupture fragile. Ils semblent bien adaptés au WC-Co.

Toutefois, on a vu (§ 1.2) qu'il existe une contradiction entre les résultats obtenus en mesurant le facteur d'intensité critique de contrainte K_{IC} et la contrainte à la rupture σ_r quand on regarde l'influence de la granulométrie. A température ambiante, les échantillons à granulométrie grossière montrent une contrainte à la rupture σ_r plus basse mais une ténacité, mesurée par K_{IC} , plus grande par rapport à des échantillons à grains fins. En effet, ces deux paramètres concernent deux propriétés différentes du matériau. Comme Almond et Roebuck (1977) l'ont montré, la contrainte à la rupture est influencée principalement par la porosité résiduelle de l'échantillon ou par des grains anormalement grands, c.à d. par des concentrateurs de contrainte, déjà présents dans l'échantillon, qui déclenchent un processus catastrophique de rupture. Par contre, K_{IC} mesure la contrainte critique de rupture lorsque les caractéristiques du concentrateur de contrainte qui amorce la fissure sont imposées et bien contrôlées en pré-fissurant l'échantillon.

¹ $K_{IC} = \sigma_r \sqrt{a} Y$ où σ_r est la contrainte à la rupture, a est la longueur de la fissure initiale et Y un facteur géométrique.

K_{IC} est proportionnel à G_{IC} qui mesure l'énergie élastique nécessaire à la propagation de la fissure². On peut dire que la charge à la rupture σ_r caractérise l'état de l'échantillon et surtout sa porosité, alors que K_{IC} caractérise plutôt la résistance spécifique du matériau à la propagation d'une fissure. Evidemment la mesure de K_{IC} peut être influencée par des défauts préexistants dans l'échantillon.

Si la rupture est fragile, elle est toujours déclenchée par un défaut préexistant qui donne lieu à un processus catastrophique. La densité de défauts critiques est donc déterminante pour la rupture. La mesure de la charge à la rupture permet, à notre avis, de mieux caractériser un matériau industriel qui présente facilement des défauts de fabrication, une porosité intrinsèque, des inhomogénéités. Pour cette raison, on a caractérisé nos échantillons par une méthode statistique qui se montre particulièrement adaptée à l'étude de la charge à la rupture en fonction des paramètres de frittage: la statistique de Weibull.

Par contre, lorsque la rupture est accompagnée par une dissipation d'énergie due à la déformation plastique, la caractérisation des phénomènes est plus complexe. On a vu (§ 1.2) que Sigl et Fischmeister ont obtenu de bons résultats en comparant les valeurs expérimentales de K_{IC} avec un modèle qui considère une plasticité de la phase Co limitée dans des régions situées près de la surface fissurée.

Lorsqu'il y a plasticité dans le volume, on devrait utiliser l'intégrale J dans le cas élasto-plastique (Rice 1968), et la résistance à la rupture R dans le cas viscoplastique ($\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$).

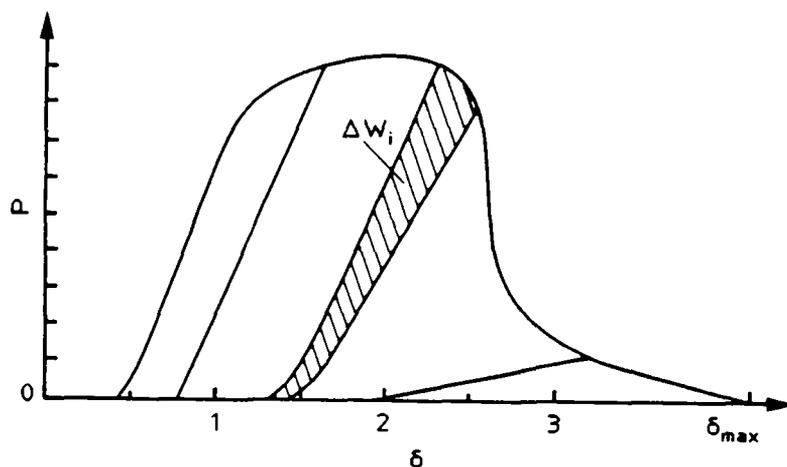


Fig. 2.5 Principe de calcul de \bar{R} sur une courbe charge (P)-déplacement (δ).

² $G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1-\nu)^2$ Le facteur $(1-\nu)^2$ où ν est le module de Poisson est introduit dans le cas de l'élongation plane par rapport au conditions de contrainte plane.

R est défini comme l'énergie ΔW dépensée pour ouvrir une surface de rupture ΔA . On peut mesurer R en faisant propager une fissure de manière contrôlée par charges et décharges successives (fig. 2.5). Ainsi le travail ΔW_i est donné par l'aire hachurée de la courbe force-déplacement. La résistance à la rupture moyenne \bar{R} est donnée par

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta W_i}{\sum_{i=1}^n \Delta A_i} \quad (2.9)$$

Où $\sum \Delta A_i$ est la surface totale de la fissure et le travail total est donné par:

$$\sum_{i=1}^n \Delta W_i = \int_0^{\delta_{max}} P d\delta \quad (2.10)$$

Si les courbes contrainte-déformation sont influencées par la vitesse, \bar{R} le sera aussi. On obtient ainsi le diagramme montré dans la figure 2.6 (Schmid 1987). On remarque que le début de la plasticité correspond à l'augmentation de la résistance à la rupture. \bar{R} n'est pas un bon paramètre pour caractériser les propriétés mécaniques à haute température, car même si on a une augmentation de la résistance à la rupture, le matériau supporte en vérité des charges de plus en plus faibles car il se déforme. En effet, l'énergie que l'on mesure est dissipée non seulement pour propager la fissure, mais aussi pour la déformation plastique du volume.

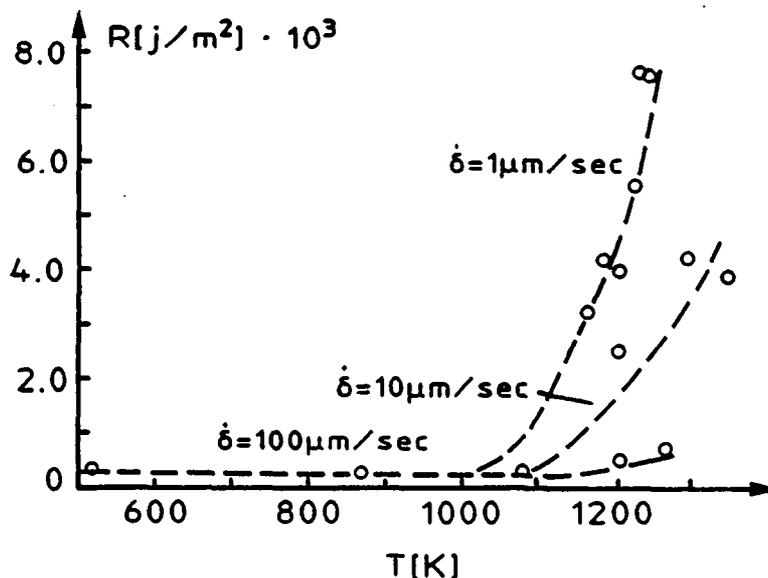


Fig. 2.6 Résistance à la rupture en fonction de la température d'après Schmidt (1987).

2.3.2 Distribution de Weibull appliquée à la rupture fragile du WC-Co

L'essentiel de nos travaux concerne la déformation à haute température. Toutefois, pour donner une description la plus complète possible du comportement mécanique du matériau, on a ajouté ce paragraphe qui concerne les tests effectués à température ambiante.

Les tests de rupture ont été effectués par flexion trois points. A température ambiante, nous avons trouvé un comportement toujours élastique et fragile. Dans ce cas, on fait l'hypothèse que la rupture est déterminée par la présence de défauts (microfissures, porosités). Lorsqu'une concentration de contraintes critique est atteinte au niveau du défaut le plus faible, on a la propagation catastrophique d'une fissure à travers le matériau. Sous cette hypothèse la statistique de Weibull (1951) est bien adaptée. Etant donnée une chaîne de n éléments liés ensemble, on suppose que la chaîne se cassera si une de ses liaisons (la plus faible) est brisée. On montre que la probabilité de rupture en fonction de la charge appliquée est donnée par:

$$P_r = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \sigma > \sigma_u \quad (2.11)$$

σ_u représente la contrainte minimale de rupture (généralement on la pose égale à zéro), σ_0 représente le point d'inflexion de la courbe (fig. 2.7), m caractérise la pente au point d'inflexion et donc la dispersion de la statistique.

La distribution de Weibull donne une estimation de la probabilité de rupture pour une charge donnée. De plus, elle permet de qualifier un matériau fragile par deux paramètres: la *charge moyenne à la rupture* σ_r et l'*exposant de Weibull* m , et d'en tirer ainsi des conclusions quant au comportement mécanique du matériau. Il est clair que plus la charge moyenne à la rupture σ_r est élevée plus le matériau est résistant. Mais, pour avoir un matériau fiable, il faut que la dispersion soit faible. Le paramètre m caractérise la dispersion: plus m est grand plus la dispersion est petite. On considère une céramique comme "fiable" pour $m > 15$. Une forte dispersion est le signe d'une distribution non uniforme de défauts. On peut avoir une inhomogénéité de la dimension des défauts ou de leur répartition dans le volume. Ainsi, dans l'essai en flexion, la charge variant de la surface à l'intérieur de l'éprouvette, on aura une statistique plus étalée si les défauts ne sont pas uniformément distribués dans le volume.

Analyse des résultats

Six séries d'échantillons ont été étudiées selon la composition, la température de frittage, et le traitement de surface. Les caractéristiques des échantillons sont exposées dans le tableau 2.2 à la page 32. Tous les échantillons ont une teneur en Cobalt de 11% (poids) sauf les séries B805 et B824 dans lesquelles on a ajouté 1.5% de Ruthénium. La taille des grains de WC est de 2.2 μm .

On peut interpréter les résultats des statistiques à partir des graphiques comparatifs des fig. 2.7-2.8 où l'on met en évidence les différents effets.

1) Effet de la rectification.

Sur la figure 2.7 on compare des échantillons qui diffèrent par le type de traitement de surface. Les échantillons B819, B818 sont rectifiés à la meule diamantée, tandis que les échantillons B820, B821 présentent une surface brute de frittage.

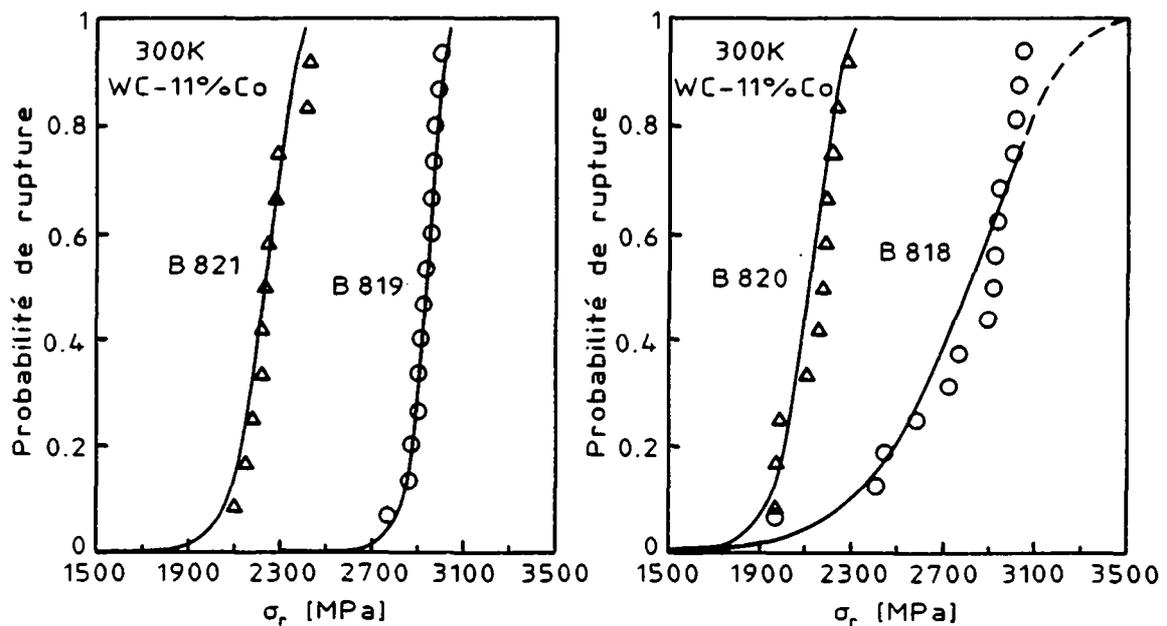


Fig. 2.7 Effet de la rectification: (a) échantillons frittés à 1440 °C, (b) échantillons frittés à 1400 °C. On observe une amélioration importante de la contrainte moyenne à la rupture des échantillons rectifiés: B818, B819 par rapport aux échantillons bruts de frittage.

On remarque d'abord la fiabilité exceptionnelle des échantillons B819 qui montrent une dispersion des valeurs de la charge à la rupture très petite. Pour la même nuance, mais sans rectification (B821), la charge moyenne à la rupture σ_r diminue de 700 MPa environ, tandis que la dispersion des valeurs reste faible.

Il est clair que dans l'essai de flexion les défauts les plus critiques sont ceux qui se trouvent là où la charge est maximale, donc à la surface. Il faut souligner l'ampleur de l'effet qui ne laisse aucun doute sur la nécessité de la rectification.

L'effet est confirmé dans les statistiques concernant les nuances B818 (rectifié) et B820 (non rectifié) frittées à 1400° C. On retrouve une chute de σ_r d'environ 700 MPa.

2) Effet du frittage

On peut noter l'effet de la température de frittage sur la fig. 2.8. On compare sur cette figure les séries B819 et B805 frittées à 1440 °C avec B818 et B824 frittées à 1400 °C.

On voit que le frittage à basse température conduit à une dispersion des charges de rupture (m petit) avec diminution de σ_r . Il faut noter que l'ajustement par moindres carrés de la statistique de Weibull n'est pas adapté à l'échantillon B818: on observe un certain nombre d'échantillons qui cassent à des charges inférieures à celles de B819 mais jamais à des charges plus hautes. La partie haute de la courbe (traitillé) ne correspond à aucune donnée expérimentale. L'interprétation des statistiques est simple. Le frittage tend à combler les porosités entre les grains de WC; un frittage à plus basse température laisse dans l'échantillon des défauts plus gros qui supportent des charges critiques plus faibles. La dispersion des valeurs est aussi plus forte.

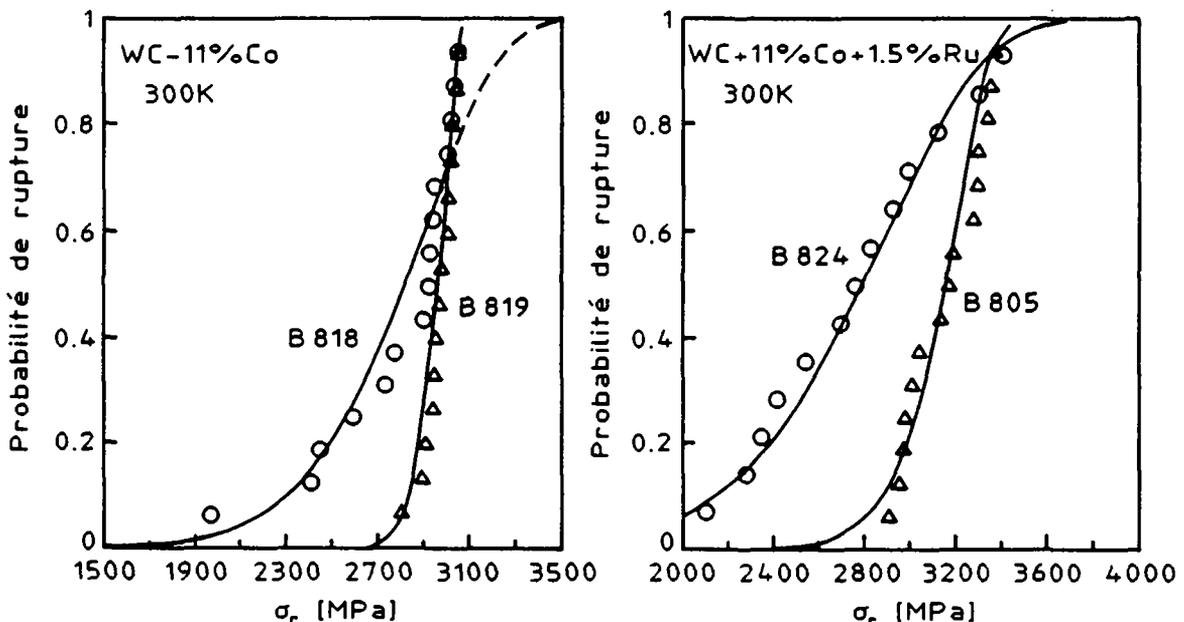


Fig. 2.8 Effet du frittage: (a) WC-11%Co poids, (b) WC-11%Co 1.5%Ru poids. Les échantillons frittés à 1440 °C (B819, B805) montrent une contrainte moyenne à la rupture supérieure à ceux qui sont frittés à 1400 °C: B818, B824.

L'écart entre les statistiques dû au frittage est encore plus grand en ce qui concerne les échantillons contenant du Ruthénium (fig. 2.8b). Comme le Ru limite la croissance des grains de WC pendant le frittage (Bonjour 1980), on peut supposer que la formation du squelette de WC en résulte ralentie. La présence d'interfaces WC-WC faibles est aussi une source de rupture. Les nuances avec Ru doivent être frittées à plus haute température par rapport aux échantillons sans Ruthénium.

NOM	FRITTAGE	RECTIFICATION	m	$\bar{\sigma}_r$ [MPa]
B818	1400 °C/1h	oui	9.5	2773 ± 300
B820	1400 °C/1h	non	20	2107 ± 108
B819	1440 °C/2h	oui	48.9	2932 ± 63
B821	1440 °C/2h	non	23	2231 ± 102
B805	1440 °C/2h	oui	21	3124 ± 102
B824	1400 °C/1h	oui	7	2748 ± 400

Tableau 2.2 Echantillons utilisés pour les statistiques de Weibull.

Les statistiques de Weibull montrent qu'une baisse de la température de frittage de 1440 °C à 1400 °C donne une baisse de la contrainte à la rupture. De la même façon une surface brute de frittage est source de rupture. On interprète facilement ces résultats par la présence de porosités résiduelles. On en déduit un certain nombre d'indications pratiques pour l'amélioration des échantillons et aussi des produits industriels.

- 1) Un frittage à 1440° C est optimal pour l'élimination des porosités résiduelles. Il donne des échantillons plus homogènes et tenaces.
- 2) La rectification permet d'éliminer une grande partie des défauts de surface et d'obtenir une bonne reproductibilité du comportement.
- 3) Les nuances avec Ruthénium donnent les meilleures performances.

2.4 Techniques d'observation de la microstructure

La possibilité de mettre en évidence de façon directe les mécanismes physiques responsables de la déformation est donnée par les diverses techniques d'imagerie microscopique. Celles-ci apportent une contribution à l'étude:

- 1) des paramètres morphologiques (granulométrie, distribution des phases, interfaces)

2) de la microstructure (réseau de dislocations, fautes d'empilement, précipités)

3) des défauts engendrés par la déformation (fissures, porosités)

En comparant l'état avant et après la déformation (ou éventuellement pendant) on observe les sources et les effets de la déformation.

Microscopie électronique à transmission (MET)

La MET permet une étude approfondie de la microstructure. Les défauts cristallins à l'origine de la déformation peuvent être étudiés dans la phase cobalt comme dans le WC. Un chapitre complet est consacré aux observations de MET.

Cependant la MET est limitée à l'observation de lames minces où les contraintes internes sont relaxées et où les dislocations peuvent migrer vers la surface. Il n'est pas sûr que les phénomènes que l'on observe correspondent bel et bien à des phénomènes dans le volume. On verra dans le chapitre 5, que ce problème peut être évité par une préparation adéquate des lames. La microstructure du WC-Co peut être gardée de façon stable.

On peut comparer la microstructure avant et après déformation et suivre, par des observations "in situ", l'évolution de la microstructure de l'ambiante jusqu'à 1000 K.

Microscopie électronique à balayage - analyse structurale

Le WC-Co étant un composite il est fondamental de caractériser la morphologie des deux phases: la taille des grains, l'état des interfaces entre les grains de WC.

La microscopie électronique à balayage est le moyen le plus puissant et complet d'imagerie de surface à haute résolution. Les sources du contraste sont doubles: la composition chimique et la topologie de surface. Donc, elle permet de distinguer très précisément les phases Co, WC et les interfaces. D'autre part on peut détecter la présence de microfissures et porosités même de très petites tailles.

La préparation des échantillons est faite par polissage mécanique. Des polissages successifs au diamant jusqu'au polissage de finition à la poudre de diamant de 1/4 μm , ont donné des résultats excellents.

Microscopie électronique à balayage - étude de la déformation

La MEB permet de caractériser la granulométrie de toutes les nuances utilisées dans les essais mécaniques (voir micrographies en fig. 2.1, 2.2). Elle permet aussi de comparer les modifications de la morphologie qui dérivent de la déformation plastique.

On peut distinguer deux modes de déformation bien différents. A basse température ($T < 1000$ K) l'aspect des facies de rupture est celui d'une rupture fragile, avec une surface lisse et des rides qui s'étalent depuis l'origine de la fissure. Les fissures sont peu nombreuses et bien droites. L'observation des fissures (fig. 2.9) montre des ruptures intergranulaires WC-WC dans la plupart des cas. Un certain nombre de ruptures transgranulaires sont aussi observées; elles permettent à la fissure de suivre un chemin droit. Le cobalt forme des ligaments à l'arrière de la fissure selon le modèle de Sigl. On remarquera les cupules caractéristiques, signe de la déformation plastique du cobalt (fig. 2.9a) sur la surface de rupture.

A haute température ($T > 1100$ K), on observe (fig. 2.11) selon le taux de déformation:

- 1) des cavités dans la phase cobalt situées en grande partie aux points triples WC-Co-WC
- 2) des microfissures déterminées par la décohésion des interfaces WC-WC
- 3) un grand nombre de fissures courtes et ramifiées qui apparaissent sur toute l'étendue de la région déformée (voir fig. 2.13). On n'observe plus de rupture transgranulaire et le cobalt est souvent décollé des grains de WC.

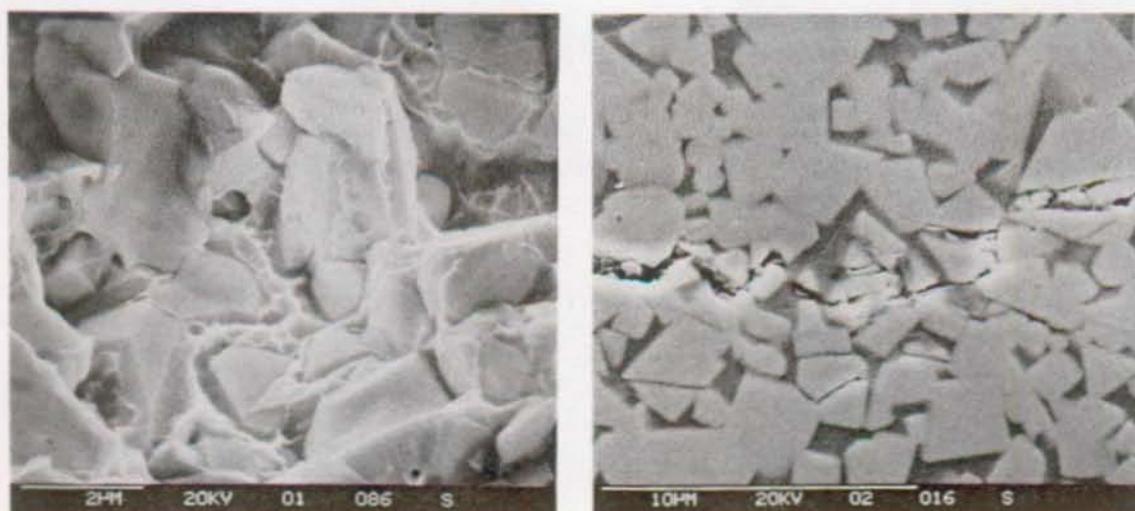


Fig. 2.9 Rupture fragile à température ambiante. a) ligaments de cobalt à la surface de rupture, b) Parcours de la fissure. (Micrographies: H. Schmid 1987).

A température intermédiaire (fig. 2.10) on a observé des parties des fissures formées par rupture fragile (avec rupture transgranulaire par exemple) suivies par des zones disséminées de cavités dans le cobalt.

Ainsi, même la déformation à haute température est accompagnée par des phénomènes de rupture (interfaces WC-WC). Toutefois, les défauts qui sont responsables de la fissuration ne sont pas présents à l'origine dans l'échantillon, comme dans le cas de la rupture fragile, mais ils sont la conséquence de la déformation des phases WC ou Co.

Il est important d'étudier le processus de formation de ces défauts (pores et microfissures) et d'observer dans quelle phase ils se situent. Pour cela on a utilisé deux autres techniques d'imagerie: la microscopie acoustique et les techniques des grilles.

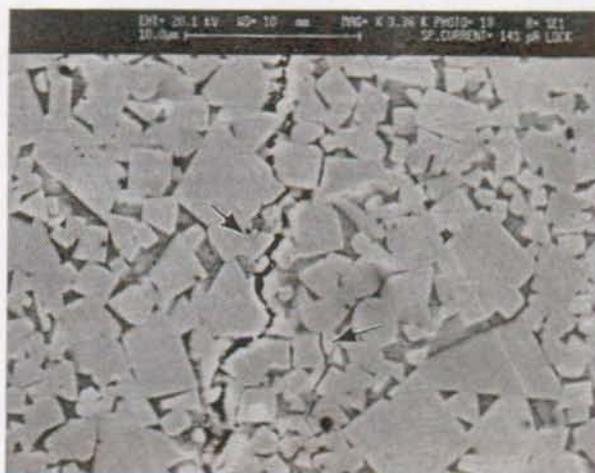


Fig. 2.10 Fissure après déformation à 1123 K. On observe encore des ruptures intragranulaires (flèches).

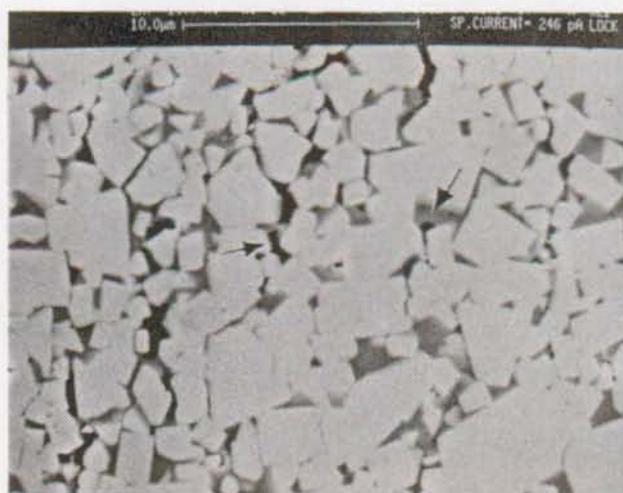


Fig. 2.11 Fissure après déformation à 1273 K. On observe des cavités dans le cobalt (flèches) et la décohésion des grains de carbure.

Microscopie acoustique à balayage (MAB)

La microscopie acoustique à balayage permet de construire des images de la surface d'un échantillon en utilisant la propagation d'ondes acoustiques de surface (ondes de Rayleigh). Cette technique est particulièrement sensible à la présence de défauts de surface comme des cavités et des microfissures.

Le coeur du microscope (fig. 2.12) est la lentille acoustique. Un transducteur piézoélectrique permet de convertir un signal électrique (une pulse sinusoïdale) en ondes acoustiques. Celles-ci sont focalisées sur l'échantillon par la lentille acoustique, elles traversent le milieu de couplage, généralement constitué par de l'eau, et elles sont réfléchies par l'échantillon. Le transducteur convertira l'impulsion de retour en signal électrique. Le contraste de l'image du MAB est donné par la superposition de l'onde acoustique réfléchi directement par l'échantillon et des divers modes acoustiques (longitudinal, transversal, de Rayleigh) retransmis à la lentille après avoir parcouru une partie de l'échantillon. La MAB est sensible à la topologie de la surface et aux caractéristiques de propagation des ondes acoustiques dans l'échantillon.

Lorsqu'une onde acoustique de surface rencontre un défaut comme une cavité ou une fissure, elle est réfléchi ou diffusée. Cela donne un changement d'intensité du signal reçu par la lentille.

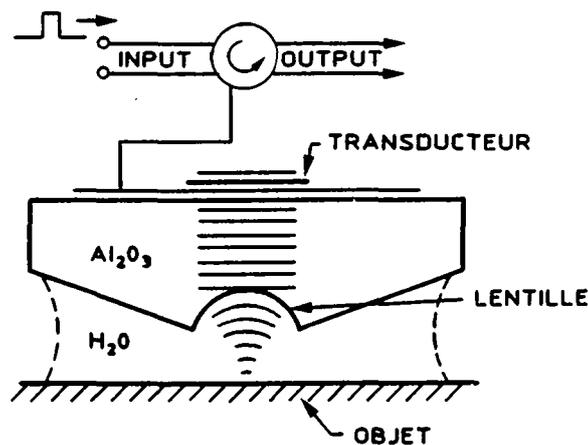


Fig. 2.12 Schéma de la propagation des ondes acoustiques dans le système lentille-couplant-échantillon.

Le pouvoir de résolution du microscope acoustique est de l'ordre de la longueur d'onde utilisée c.à d. 1 μm , mais grâce à des phénomènes d'interférence on peut mettre en évidence des fissures ayant une largeur jusqu'à 1/20 μm . Dans l'image du microscope les pores apparaissent agrandis par rapport à leur taille réelle.

Les échantillons de WC-Co destinés à la microscopie acoustique, après avoir été déformés à haute température sont finement polis pour mettre en évidence une section de l'éprouvette. Le couplant étant l'eau, on a dû protéger la surface contre l'oxydation en évaporant une couche mince (300 nm), donc non détectable, de chrome sur la surface à observer.

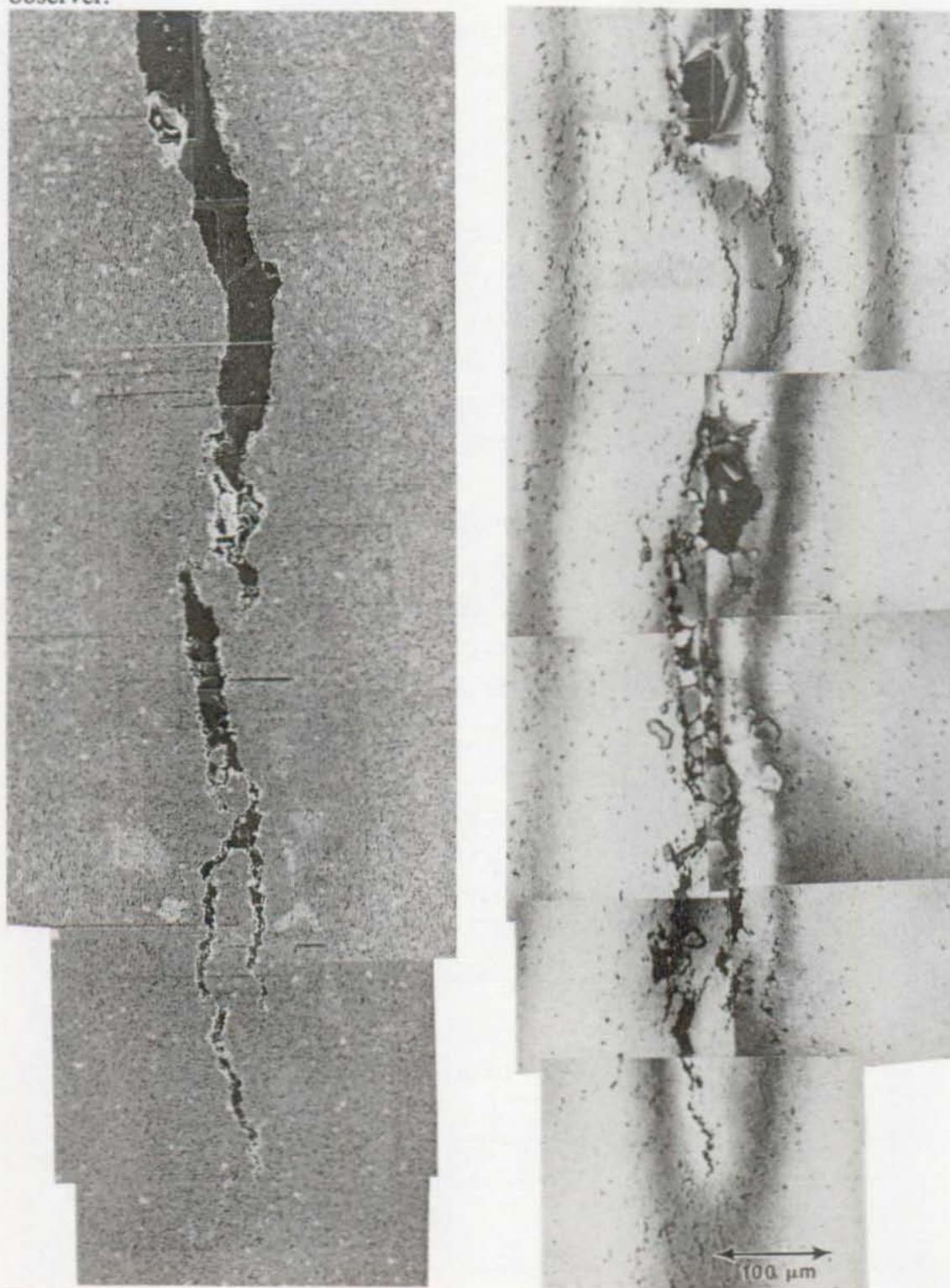


Fig. 2.13 Images par MEB (a) et par MAB (b) de la tête de fissure dans un échantillon WC-11%Co déformé de 1.5% à 1273 K.

La fig. 2.13 montre l'image de la surface d'un échantillon WC-Co11% poids déformé à 1273 K. La même région est observée par MEB et par MAB. On remarque que les cavités que l'on observe au microscope acoustique sont agrandies. Grâce au microscope acoustique on peut mettre en évidence le processus de formation des fissures. On voit qu'une fissure est toujours précédée d'une traînée de cavités. La coalescence des cavités situées dans le cobalt ainsi que la formation de microfissures entre grains de WC détermine la formation de fissures principales qui mènent à la rupture.

La technique des "grilles"

Si la déformation du cobalt se manifeste par la formation de cavités, on ne peut rien conclure à partir des observations précédentes en ce qui concerne la phase carbure: déformation plastique, décohésion ou glissement des interfaces? Pour vérifier ces hypothèses il était nécessaire de localiser la déformation plastique par une technique adéquate. Dans ce but, on a mis au point une nouvelle technique qui permet de marquer les grains de WC et d'étudier leur mouvement.

Cette technique consiste à déposer sur la surface polie des échantillons de WC-Co une grille métallique très fine, ayant un pas inférieur au diamètre moyen des grains de WC. Les mouvements des segments de la grille, solidaires avec les grains de WC, donneront ainsi une trace du mouvement relatif de ces grains s'il s'agit de glissement d'interfaces. Si les grains de WC se déforment on devrait observer la distorsion de la grille sur les grains.

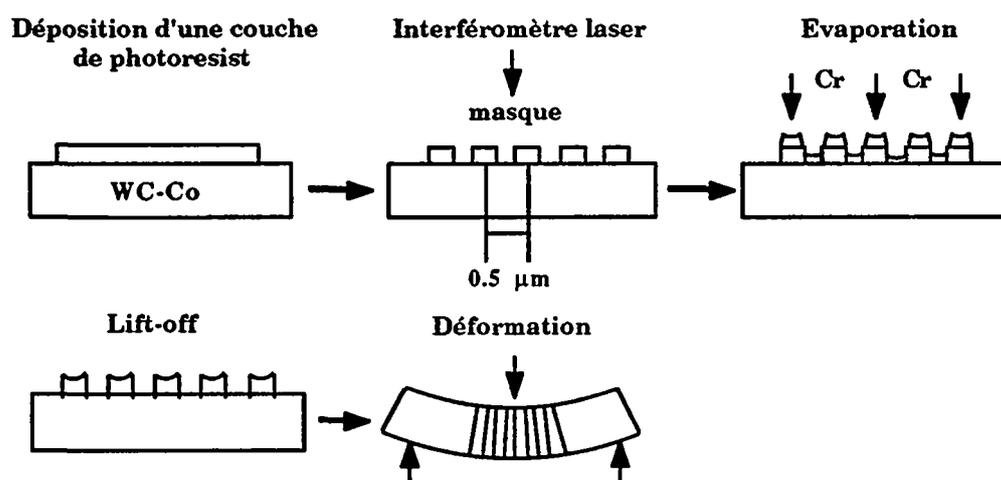


Fig 2.14 Schéma du procédé de dépôt des grilles.

Pour déposer une telle grille, on utilise une technique bien connue dans le domaine de la microélectronique qui a été développée dans l'Institut de Micro et Optoélectronique de l'EPFL. Nous l'avons appliquée à l'étude de la déformation des composites.

Un film photosensible (photoresist) déposé sur les échantillons de WC-Co est impressionné par les franges d'interférence de deux faisceaux laser. La lumière dépolymérise localement le photoresist qui peut être attaqué par un solvant adapté. On obtient ainsi un masque sur lequel on peut évaporer un métal (Au, Cr, etc.). Ensuite on dissout le masque avec un autre solvant et il reste un réseau de lignes métalliques déposées sur la surface de l'échantillon. L'épaisseur des lignes est d'environ 200 Å et le pas du réseau peut varier entre 1 et 0.1 µm.

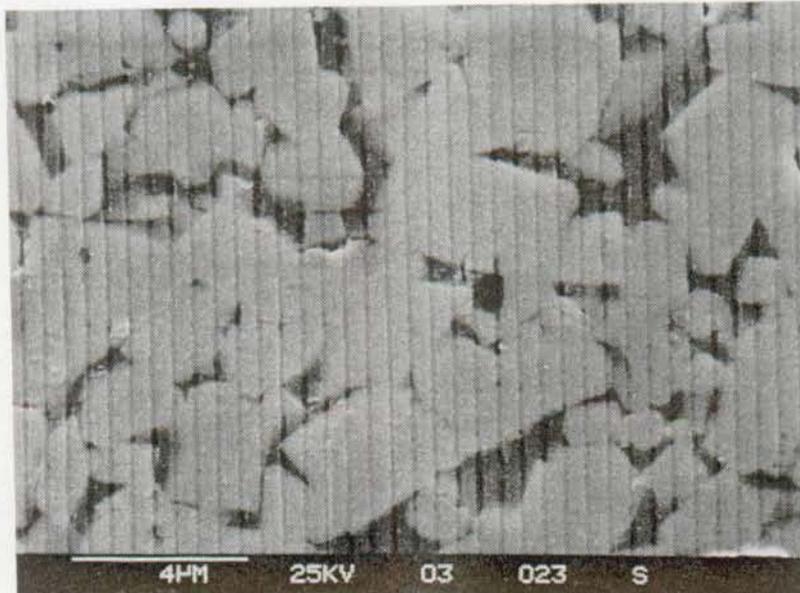


Fig. 2.15 Grille sur WC-Co avant déformation.

Cette technique a donné, lors des premiers essais, une contribution remarquable à la compréhension des mécanismes de déformation du WC-Co. On montre (fig. 2.16) deux images d'un échantillon déformé à 1270 K à vitesse constante. On peut observer la décohésion des grains de WC et la propagation de microfissures. On n'a pas observé de déformation des cristaux de WC pris individuellement. Dans la fig. 2.16b on montre un cas (rare) de glissement aux joints de grain WC-WC.

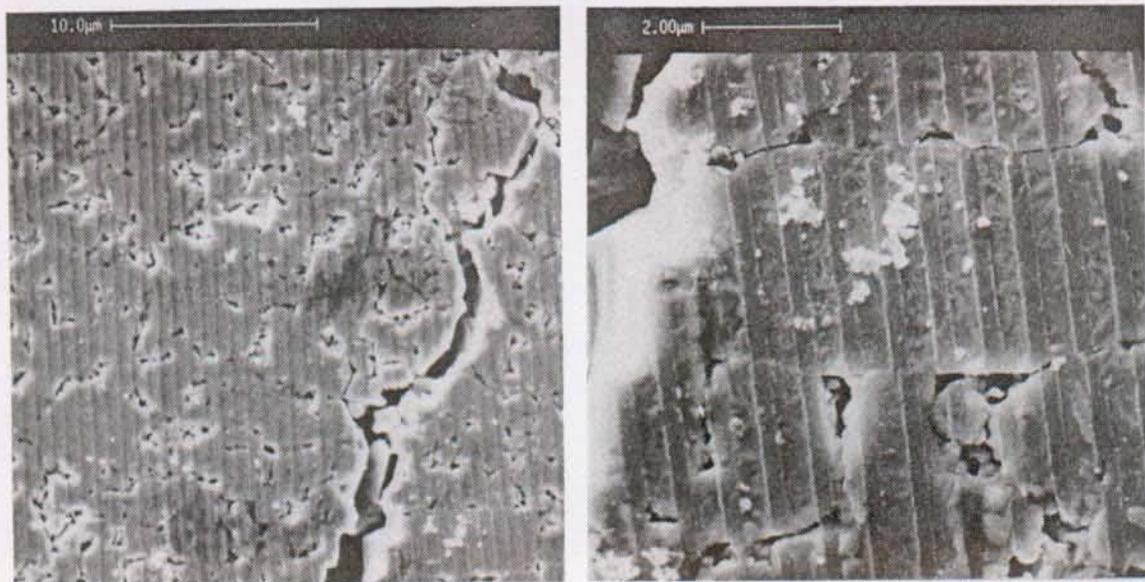


Fig. 2.16 Grille sur une surface déformée (T=1200 K). a) Décohésion des grains de WC. b) Glissement aux joints de grains.

2.5 Frottement intérieur

Les études de frottement intérieur, effectuées dans notre laboratoire au cours d'une thèse précédant celle-ci (Ammann 1990), méritent une attention particulière. On va les décrire brièvement dans ce paragraphe.

Les expériences consistent à exciter l'échantillon avec une contrainte oscillante $\sigma_0 \cos \omega t$ (dans un pendule de torsion par exemple) et observer la décroissance des oscillations. Le frottement intérieur est mesuré par:

$$F.I. = Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{A_i}{A_{i+n}}$$

où A_{i+n} et A_i sont les amplitudes de la (i+1)ième oscillation respectivement.

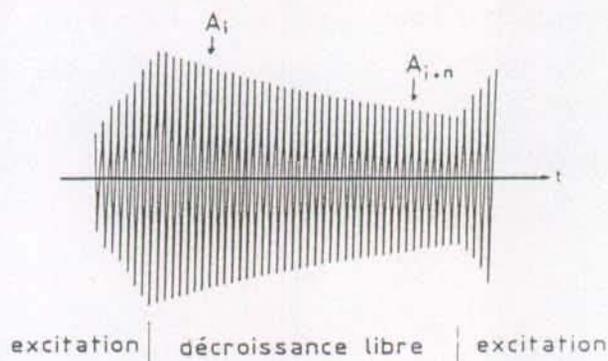


Fig. 2.17 Décroissance de l'amplitude des oscillations d'un pendule. L'amortissement a lieu entre deux phases d'excitation.

D'un point de vue microscopique les défauts de structure vont osciller d'une position d'équilibre définie à $\sigma = 0$, à un autre définie par $\sigma \neq 0$. La dissipation de l'énergie due à ce mouvement est responsable de l'amortissement de vibrations (fig. 2.17).

La mesure du frottement intérieur en fonction de la température donne un "spectre" caractéristique des divers mécanismes dissipatifs dans le matériau. Par exemple, l'apparition d'un pic dans le spectre, est le signe de la présence d'un mécanisme activé thermiquement dû au mouvement de dislocations, de défauts ponctuels, de joints de grain etc. (Nowick et Berry 1972).

Le WC-Co présente un spectre caractéristique formé d'un pic et d'un fond (fig. 2.18). Le pic est situé à 950 K dans WC+11%Co à 2.6 Hz: il est activé thermiquement. La fig. 2.18 montre aussi le spectre du squelette de WC mesuré sur un échantillon où le cobalt a été attaqué chimiquement dans un bain d'acide chlorhydrique bouillant. On observe que:

- 1) le squelette de WC est caractérisé par un F.I. très faible même à très haute température.
- 2) l'enlèvement du cobalt provoque une chute du module élastique (calculée à partir de la variation de la fréquence propre du pendule) de 36% env. (cf. annexe).

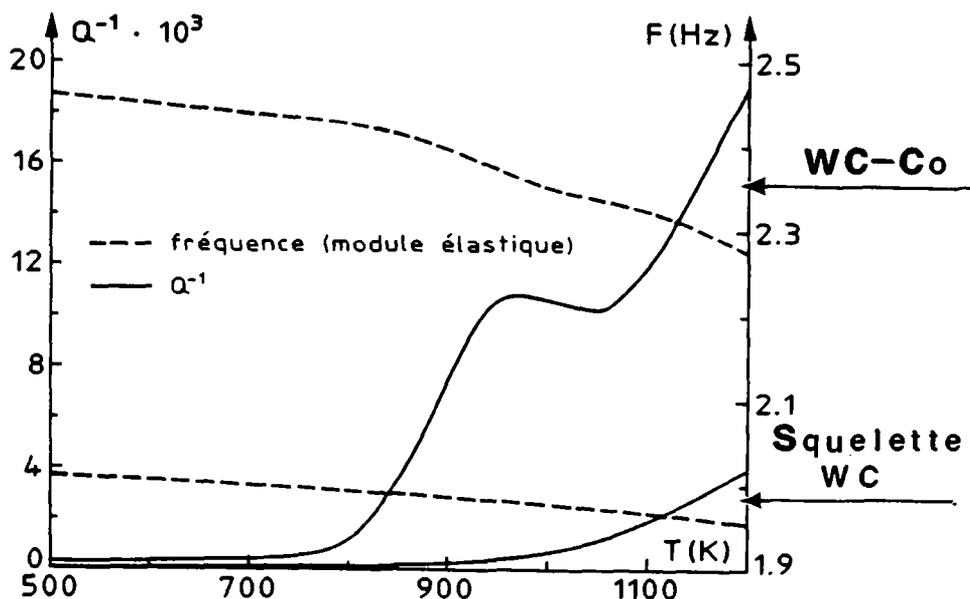


Fig. 2.18 Spectre de frottement intérieur du WC-11%Co et du squelette de WC d'après Ammann (1990). On reporte en traitillé la fréquence propre du pendule liée au module élastique de l'échantillon.

Nous résumons ici les conclusions des travaux d'Ammann. A basse température le fond de F.I. est extrêmement faible, à la limite de la résolution de l'appareillage. On peut dire qu'au-dessous de 800 K, il n'y a pas de mouvement des défauts de structure: les dislocations sont totalement bloquées dans WC et Co. Le spectre observé à $T > 800$ K est entièrement dû à la phase cobalt et au mouvement de dislocations. Le pic est dû à

l'interaction entre dislocations et impuretés en solution solide dans le cobalt, alors que la montée exponentielle du fond est due à un mouvement irréversible de dislocations responsables du fluage.

2.6 Interprétation phénoménologique

Dans un premier temps, nos recherches ont visé à donner une description phénoménologique du comportement mécanique du WC-Co. On a constaté une évolution de ce comportement en fonction de la température: en particulier on observe une transition fragile-ductile (pour des teneurs en cobalt inférieures à 11% poids) qui limite l'utilisation du WC-Co dans les outils de coupe à des températures de l'ordre de 800 °C.

En regardant les choses de plus près, l'évolution du comportement mécanique montre trois domaines de température aussi en accord avec d'autres auteurs (Ueda, Doi 1977). Pour caractériser ces trois domaines de température, nous considérons trois paramètres physiques.

Le spectre de F.I.

Il rend compte des variations de mobilité des dislocations dans la phase cobalt (Ammann 1990).

La résistance à la rupture.

Elle est une grandeur liée à la dissipation d'énergie par déformation plastique du cobalt.

Les contraintes résiduelles.

Par diffraction de neutrons, on mesure (chapitre 4) la variation des paramètres cristallins par rapport à leur valeur de référence mesurée dans un cristal libre de contraintes résiduelles. Dans la figure 2.19, on montre l'élongation relative selon la direction cristallographique (101) dans le WC. L'origine des contraintes résiduelles est la contraction de la phase cobalt, plus rapide que celle de la céramique. On a donc compression du WC et tension dans le cobalt.

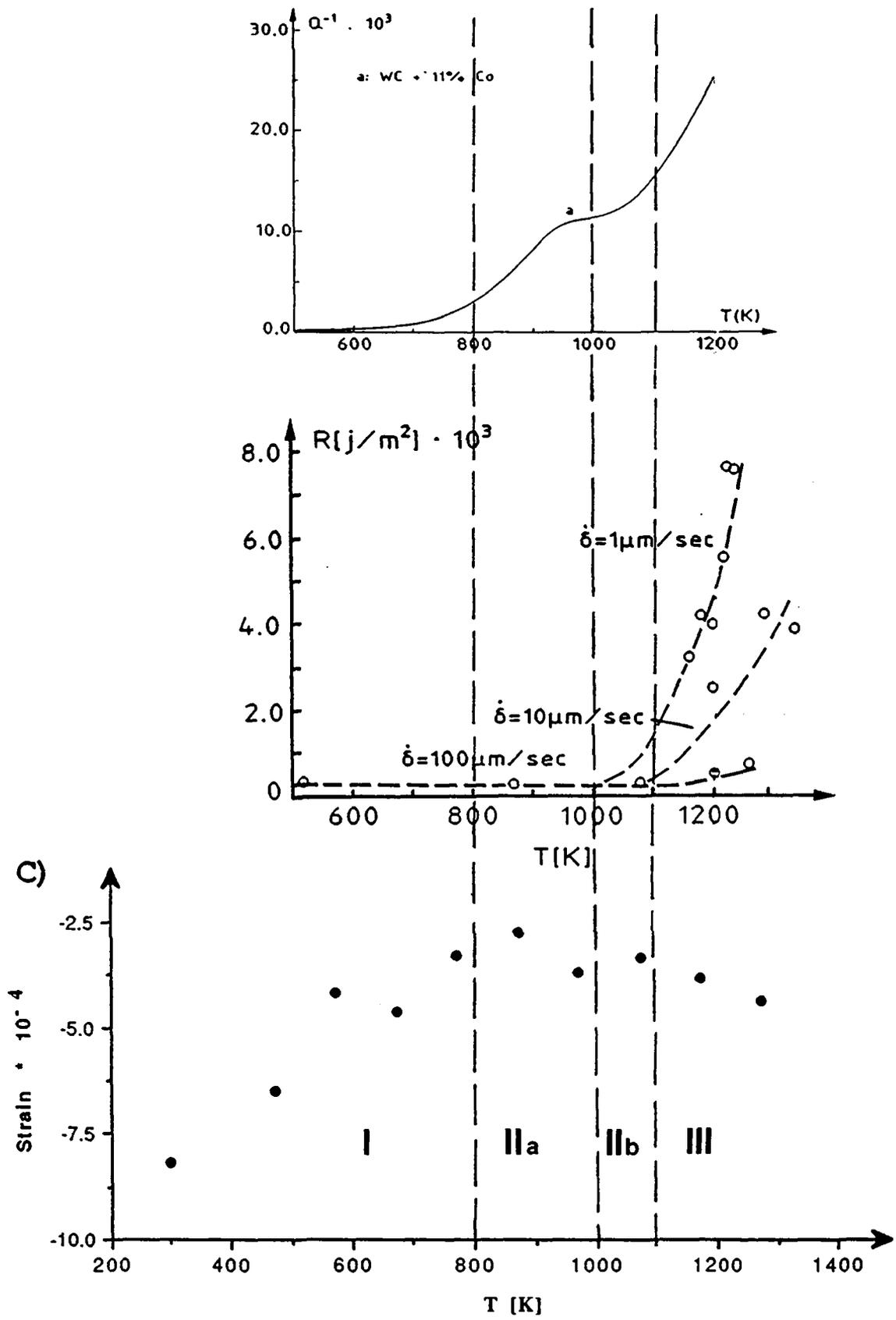


Fig. 2.19 Comportement mécanique du WC-Co en fonction de la température. a) Spectre caractéristique de frottement intérieur, b) Résistance à la rupture, c) Elongation relative dans la direction (101) du WC due aux contraintes thermiques résiduelles.

I) Domaine basse température fragile ($T < 800\text{ K}$)

Le frottement intérieur est très bas (de l'ordre de 10^{-4}), à la limite de la résolution des appareils. Cela veut dire qu'aucun mouvement des dislocations n'est possible. C'est en accord avec les tests de flexion où l'on observe un comportement fragile.

La qualité du matériau peut être testée par des expériences de la mécanique de la rupture. La résistance spécifique du matériau à la propagation de fissures est donnée par le mécanisme des ligaments de Sigl et Fischmeister (1988) qui permet de justifier les valeurs de K_{IC} , G_{IC} ou \bar{R} . On observe que, même si le comportement macroscopique est fragile, les mécanismes à l'origine de la ténacité sont plastiques et dissipatifs. Sigl et Fischmeister généralisent l'utilisation d'un paramètre typique de la mécanique de la rupture élastique-fragile (G_{IC}) en tenant compte, dans le calcul de l'énergie de séparation de surface de rupture, de la plasticité du cobalt. Cela est justifié par le fait que la plasticité est strictement limitée à la surface de rupture. Avec cette hypothèse, le mécanisme des ligaments, introduit au § 1.3, n'est pas contradictoire avec les résultats de F.I. qui montrent que les dislocations ne sont pas mobiles à température ambiante. En effet, il n'y a pas de plasticité de volume mais le cobalt devient plastique seulement lorsqu'il possède une surface libre. Cela justifie l'emploi de la contrainte à la rupture et de la statistique de Weibull pour caractériser les échantillons plutôt que K_{IC} : il faut une amorce de fissure pour qu'il y ait rupture. On a vu que la statistique de Weibull caractérise bien la présence de défauts résiduels après frittage: défauts de structure, porosités.

Du point de vue de la microstructure on observe une forte densité de fautes d'empilement dans la phase cobalt. Les nombreuses intersections de ces fautes peuvent amener à un réseau complètement bloqué (Ashbee 1967). On observe aussi la présence de nombreux verrous de Lomer-Cottrell.

IIa) Domaine de transition "tenace" ($800\text{ K} < T < 1000\text{ K}$)

Autour de 900 K, on observe une transition dans l'évolution des contraintes résiduelles. On atteint une valeur qui demeure constante jusqu'à des températures proches de celle de frittage. Ce plateau signifie qu'à partir de 900 K le cobalt n'arrive plus à "tirer" sur le WC. On peut supposer que la limite élastique du cobalt est atteinte par les contraintes résiduelles. Toute contrainte supérieure à cette limite serait relaxée par la déformation du cobalt. Il faut rappeler que, compte tenu du rapport des volumes des deux phases, les

contraintes résiduelles dans le cobalt devraient être env. 5 fois celles du WC (voir chapitre 4).

Effectivement on observe, entre 700 et 900 K dans des expériences "in situ", le mouvement des dislocations partielles bloquées à basse température et la disparition des fautes d'empilement. La résistance à la rupture commence à augmenter. Bouaouadja (1986) observe même un maximum pour G_{IC} et nous mesurons une déformation plastique macroscopique comprise entre 0.1 et 0.5%. La contrainte à la rupture est encore très haute ($\sigma_r > 1500$ MPa).

On peut appeler ce domaine de température le domaine "tenace" car, si on n'a pas encore une plasticité macroscopique, la plasticité locale augmente la résistance à la rupture.

Les résultats de frottement intérieur expliquent bien cette phénoménologie. On se trouve dans la région du pic de frottement intérieur, donc dans une région où l'amortissement est important., Ce pic est dû à un mouvement à courte distance des dislocations. Par contre, le fond de F.I. ne démarre que vers 1000 K. C'est là que l'on peut avoir mouvement à longue distance des dislocations et plasticité macroscopique.

IIb) Domaine de transition "plastique" (1000 K < T < 1100 K)

On observe dans ce domaine le début d'une montée de la résistance à la rupture. On a vu qu'elle correspond à la dissipation d'énergie dans le volume et non plus seulement lors de la séparation des surfaces de rupture. A l'inverse de ce qui se passe à basse température, où la résistance à la rupture est donnée par les ligaments derrière le front de la fissure, la propagation de la fissure est amortie dans une zone plastique en tête de fissure. Cette zone absorbe naturellement beaucoup plus d'énergie, ce qui provoque l'augmentation de la résistance à la rupture.

Il y a donc plasticité dans le volume et cette plasticité est clairement observée sur les courbes contrainte-déformation. La plasticité est encore limitée ($\epsilon < 0.6\%$ avant rupture) et les fissures peu nombreuses. La surface de rupture est encore lisse. A 1070 K, on observe "in situ" la disparition de toutes les fautes d'empilement alors que seules quelques rares dislocations parfaites (ou faiblement dissociées) restent.

III) Domaine haute température - cavitation ($T > 1100\text{ K}$)

La caractéristique principale de ce domaine est la structure des régions déformées. On observe un grand nombre de cavités dans la phase cobalt situées, pour la plupart, aux points triples WC-Co-WC. En général, on observe, à partir de ces cavités, la décohésion de l'interface WC-WC adjacente. On observe parfois, par la technique des grilles, le glissement aux joints de grain WC-WC.

Les fissures ramifiées que l'on observe dans la zone plastique donnent l'aspect rugueux aux surfaces de rupture. Le fond de frottement intérieur croît exponentiellement.

On se trouve dans une région ($0.7 T_f$ du cobalt) où la diffusion de lacunes dans le cobalt devient importante. Il est envisageable qu'un tel mécanisme soit à l'origine de la formation des cavités.

Sur la base de cette interprétation phénoménologique des mécanismes de déformation dans le WC-Co on va aborder dans le prochain chapitre une étude plus quantitative. Par les essais à vitesse de déformation constante on pourra comparer différentes nuances. On observera si, en faisant varier des caractéristiques de la phase cobalt seulement (taille des plages Co, composition) les propriétés mécaniques varient de façon significative. On pourra confirmer ainsi, si l'origine de la déformation est à situer dans cette phase. D'après ces indications on pourra interpréter les valeurs des paramètres d'activation obtenues par les essais de fluage.

Chapitre 3

Déformation plastique du WC-Co

Dans ce chapitre on présente les tests et les mesures relatives à la déformation plastique à haute température du WC-Co.

Tous les échantillons ont été déformés sur la même machine de traction. L'adaptation du montage pour les essais de flexion trois points est décrite dans la première partie du chapitre.

La thermodynamique de la déformation plastique est présentée au paragraphe 3.2. Ce paragraphe se base principalement sur des analyses théoriques classiques. On y développe aussi les formules de correction à apporter aux valeurs mesurées, afin d'obtenir les valeurs effectives des paramètres d'activation qui ont une signification plus physique.

La présentation des mesures se divise en trois parties.

Les essais à vitesse de déformation imposée permettent de comparer les nuances de WC-Co, différentes par des paramètres critiques comme la taille des grains de WC et la composition de la phase cobalt. Ces essais montrent que la phase cobalt est responsable de la déformation plastique du composite. On peut donc envisager l'étude thermodynamique de la déformation en utilisant les paramètres qui caractérisent le liant cobalt (module élastique, contraintes internes).

Le volume d'activation sera déterminé par les essais de relaxation de contraintes. On étudie aussi sa variation en fonction de la contrainte appliquée et de la température.

Les essais de fluage sont bien adaptés à la mesure des énergies d'activation. Une procédure originale exploitant des sauts de température très rapides nous permet d'obtenir des mesures où la microstructure peut être considérée comme stable.

3.1 Dispositif expérimental.

Schéma d'ensemble.

Le schéma bloc de l'appareillage est donné à la fig. 3.1.

Le système de mise en charge et le four sont situés dans une enceinte à vide où l'on peut travailler sous une pression de $1 \cdot 10^{-2}$ Torr à 1000° C. La machine de traction est une Instron 1261. La commande électronique de l'Instron 2) permet de travailler en contrôlant la charge ou la position.

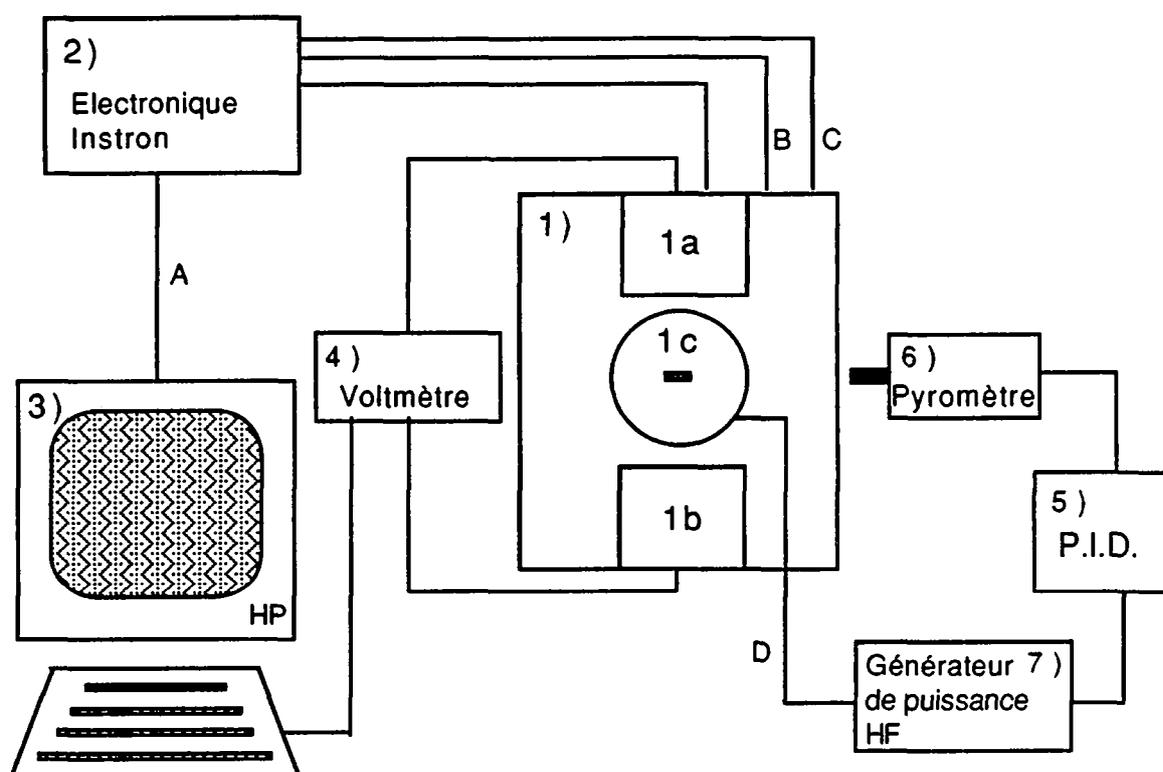


Fig. 3.1 Schéma de l'appareillage.

- 1) Enceinte à vide autour du montage de flexion trois points (fig. 3.2)
 - 1a) Cellule de charge
 - 1b) Palpeur inductif (position)
 - 1c) Four
 - 2) Unité de commande électronique de l'Instron
 - 3) Ordinateur HP
 - 4) Voltmètre digital pour l'acquisition des données
 - 5) Régulateur de température P.I.D.
 - 6) Pyromètre infrarouge
 - 7) Générateur de puissance KLN pour l'alimentation de circuit résonnant
- A) Interface HP GPIO pour commande automatique de l'Instron
B) Contrôle de la charge
C) Contrôle de la position
D) Puissance circuit LC

L'acquisition des données est effectuée via un voltmètre digital HP 3457A relié avec l'ordinateur HP 9920U par interface GPIB. La commande de la machine peut se faire automatiquement depuis l'ordinateur grâce à une interface HP GPIO. Naturellement, l'ordinateur sert aussi à tracer les courbes de fluage en temps réel et à analyser les résultats.

Montage de flexion.

Les essais de déformation sont tous effectués en flexion 3 points. Le système de mise en charge des échantillons est formé de deux pistons en acier auxquels sont fixées trois tiges en alumine. Elles constituent les couteaux entre lesquels on pose les éprouvettes de WC-Co. Ces dernières de dimension 3.5 x 7 x 35 mm sont obtenues par frittage et rectifiées à la meule diamantée.

La déflexion de l'éprouvette est mesurée par un palpeur inductif TESA TTD 30 avec une sensibilité de 0.1 μm . Le contact avec l'éprouvette est assuré par une tige en alumine. La charge est mesurée par une cellule Instron traction-compression de 10 KN livrant un signal de 0.053 mV/N.

Système de chauffage.

Dans les essais à haute température les échantillons sont chauffés par induction et par radiation. La bobine, faisant partie du circuit résonant alimenté à haute fréquence (30 KHz, 6 KW), entoure une cage en graphite qui va chauffer l'échantillon par radiation. A travers le four passent les tiges en alumine pour la mise en charge. Avec ce système l'échantillon peut être chauffé jusqu'à 1400° C. Le gradient de température à 900° C est de 6 °/cm le long de l'axe du four et de 1 °/cm perpendiculairement. Ceci est dû à l'enroulement irrégulier (traversée des tiges) des spires de la bobine. Si l'on augmente la température, le chauffage par radiation devient de plus en plus important et les gradients diminuent. L'inhomogénéité de la température n'est pas gênante pour les mesures car, dans l'essai de flexion, la déformation est concentrée dans la partie centrale de l'échantillon.

La régulation de la température est obtenue par une boucle de réglage. La mesure de température est effectuée, à travers une vitre de l'enceinte à vide, par un pyromètre infrarouge de type MAURER QPMR 85 fonctionnant sur le principe de la mesure du rapport de signal entre deux longueurs d'onde (0.95, 1.05 μm). Ainsi, on peut s'affranchir de la mesure du facteur d'émissivité qui est inconnu dans la plupart des cas.

La valeur mesurée est envoyée à un régulateur P.I.D. autoadaptatif de type Eurotherm P 818. L'avantage d'un tel régulateur est qu'il optimise lui même et de façon continue les paramètres P.I.D. La commande de réglage est ensuite envoyée à l'unité de puissance à haute fréquence. Le système permet une stabilité de température meilleure que ± 0.1 K à 1000° C. Il permet aussi d'effectuer des sauts de température de 20° entre deux niveaux stables en moins de 30 s. La faible inertie du four nous a permis d'envisager la méthode des sauts de température pour la mesure de l'énergie d'activation (§ 3.5).

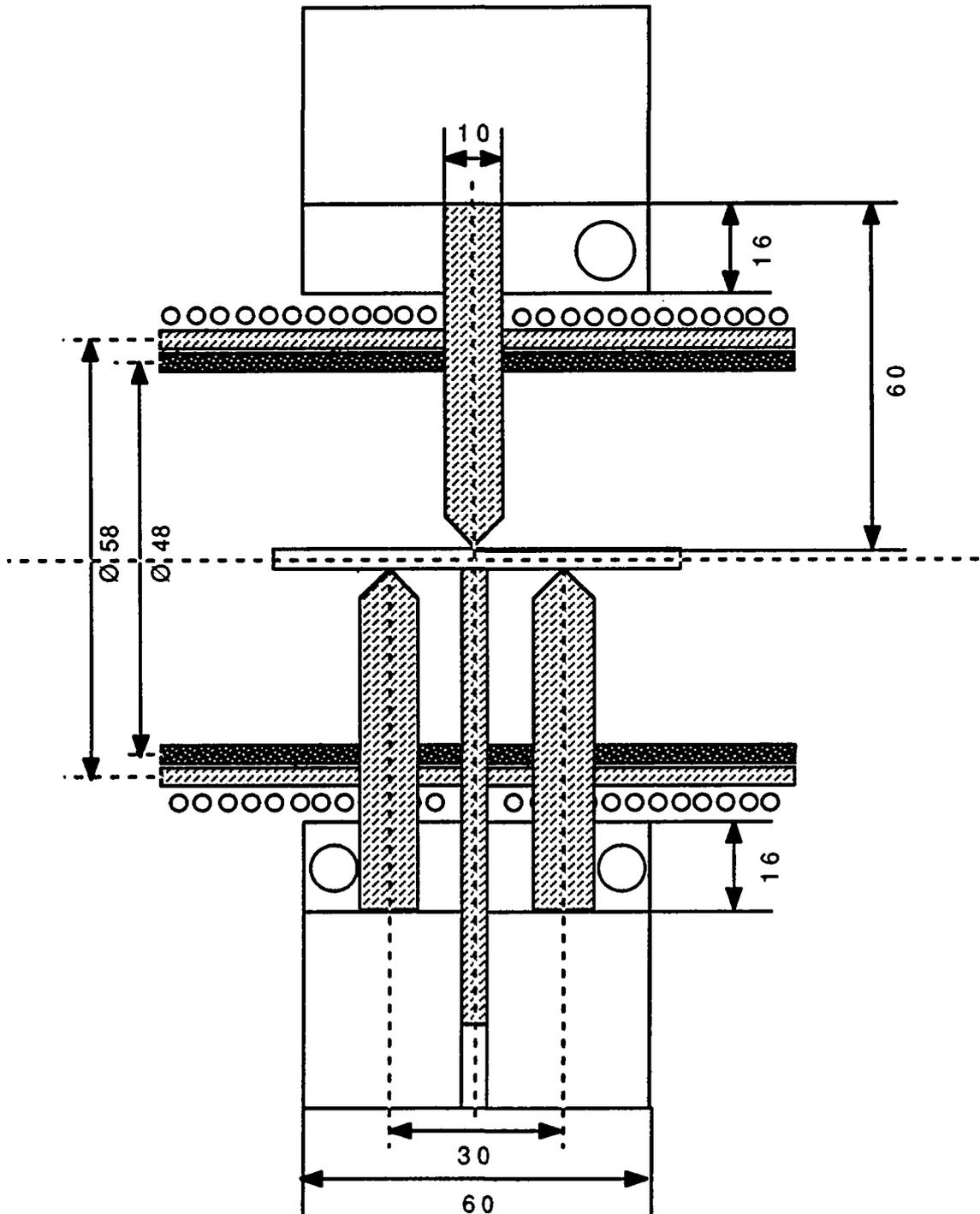


Fig. 3.2 Schéma du montage de flexion trois points.

3.2 Thermodynamique de la déformation

3.2.1 Généralités

Dans ce paragraphe, on donnera une description générale de la déformation plastique des solides, à partir de modèles microscopiques élémentaires et indépendamment du type d'essai (traction, flexion etc.).

Le modèle rhéologique le plus simple que l'on puisse envisager pour la déformation d'un solide est le modèle élasto-plastique. Il correspond à la traction d'un patin relié à un ressort avec frottement sec. Jusqu'à un certain niveau de contrainte le patin ne bouge pas (limite élastique), ensuite il se déplace à la vitesse imposée. La courbe contrainte-déplacement aurait l'allure de la fig. 3.3.

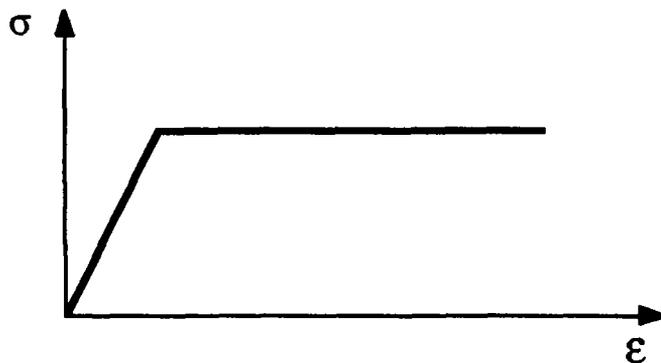


Fig. 3.3 Courbe contrainte-déplacement pour un matériau idéal élasto-plastique.

Ce modèle est peu réaliste car il ne tient pas compte du temps. Orowan (1940) fut le premier à mettre en évidence que les courbes σ - ϵ ne suffisent pas pour la description de la plasticité. Effectivement toute l'histoire de l'échantillon, ainsi que l'évolution lors de l'essai jouent un rôle non négligeable. Il faut alors bien contrôler les paramètres d'expérience et tenir compte de la vitesse d'écoulement en variant la température, la contrainte, l'état de déformation. Ainsi la description la plus générale de la déformation est donnée par l'équation constitutive:

$$f(\dot{\epsilon}, \sigma, T, P, y(\dot{\epsilon}, \epsilon)) = 0 \quad (3.1)$$

où $\dot{\epsilon}, \sigma, T, P$ sont les variables d'état du système et y représente les variables internes comme par exemple les contraintes internes (voir plus loin). Le temps n'est pas une variable d'état mais une coordonnée et il ne peut pas apparaître explicitement. Cette

équation peut être mise sous la forme $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}(\sigma, T, P, y)$ qui correspond, dans un cas plus particulier, à la loi de Dorn:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sigma^n e^{-Q/kT} \quad (3.2)$$

Cette équation phénoménologique dérive de l'expérience. Toutefois l'énergie d'activation Q et l'exposant de contrainte n peuvent être associés à des mécanismes physiques.

La déformation plastique dérive du mouvement de défauts cristallins. Essentiellement, on peut envisager trois types de défauts: les lacunes (défauts ponctuels), les dislocations (défauts linéaires) et les joints de grain (défauts bidimensionnels), ces derniers étant présents seulement dans les polycristaux.

Tous les mécanismes entraînant la déformation dans un régime stationnaire peuvent se ramener à la même équation qui décrit les phénomènes de transport. On peut considérer que la déformation plastique est contrôlée par le déplacement de vecteurs de déformation caractérisés par leur densité ρ , leur vitesse v et par un quantum d'élongation q . La vitesse d'écoulement sera donnée par

$$\dot{\epsilon} = \rho v q. \quad (3.3)$$

Dans le cas où les dislocations sont les vecteurs de la déformation plastique on obtient l'équation d'Orowan:

$$\dot{\epsilon} = \rho v b \quad \text{où } b \text{ est le vecteur de Burgers.} \quad (3.4)$$

A partir de cette équation, on peut donner une justification basée sur des modèles microscopiques de l'équation (3.2).

Dans un cristal parfait la vitesse des dislocations peut être très grande et atteindre la vitesse du son. Dans un cristal réel la vitesse des dislocations est limitée par la présence d'obstacles constitués par des défauts ponctuels, d'autres dislocations, des précipités etc. La vitesse moyenne de déplacement des dislocations v est proportionnelle à la fréquence de saut des obstacles V qui peut être exprimée, à pression constante, par une loi de Boltzman:

$$v = v_0 e^{-\Delta G/kT} \quad (3.5)$$

En particulier, pour chaque saut l'élongation sera lbd/V_c où l est la longueur de la dislocation, d est la distance entre deux obstacles et V_c le volume du cristal. On aura donc la formule classique:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\Delta G/kT} \quad (3.6)$$

$$\text{avec } \dot{\epsilon}_0 = \rho v_0 l d b^2/V_c. \quad (3.7)$$

Souvent on envisage une dépendance de ρ de la contrainte selon une loi de puissance $\rho = \sigma^n$. On justifie ainsi la loi de Dorn (3.2). La justification physique de cette loi n'est pas facile et sera discutée plus loin lorsque on introduira la notion de volume d'activation.

Dans le cas où les vecteurs de la déformation sont des défauts ponctuels comme les lacunes, le modèle de base est celui de Nabarro-Herring (Herring 1950, Nabarro 1967). On suppose que l'élongation d'un cristal est donnée par un flux de lacunes des régions en traction à celles en compression (on aura un flux d'atomes dans le sens opposé). Dans ce cas le quantum d'élongation est le volume atomique Ω . Le flux de lacunes peut être exprimé par l'équation:

$$J = \rho_1 v_1 = \frac{C_1 \alpha D_1 \sigma \Omega}{\Omega k T d^2} \quad (3.8)$$

Où C_1 est la concentration de lacunes et D_1 le coefficient de diffusion, σ est la contrainte appliquée, d est le diamètre des grains, α est un coefficient qui dépend de la forme des grains v_1 est donnée par la formule de diffusion d'Einstein. On obtient ainsi l'équation de transport:

$$\dot{\epsilon} = \rho_1 v_1 \Omega = \frac{\alpha \sigma \Omega D_{ad}}{k T d^2} \quad (3.9)$$

On remarque que l'exposant de contrainte vaut 1. L'activation thermique est contenue dans le coefficient d'autodiffusion $D_{ad} = C_1 D_1 e^{-\Delta G/kT}$.

Dans le cas du fluage par glissement aux joints de grain, les modèles sont aussi basés sur le transport de matière le long du joint et l'équation de transport est semblable à (3.9). L'exposant de contrainte reste égal à 1 et l'énergie d'activation dépendra de l'énergie d'autodiffusion dans le joint (Raj et Ashby 1971).

L'étude des modes de fluage précités (dislocations, lacunes, joints de grain) mérite une attention particulière car les paramètres qui leur sont associés sont directement liés avec les mécanismes physiques et ils permettent de les identifier. On va étudier en détail le mouvement de dislocations. Le mouvement d'autres défauts peut s'y rapporter.

3.2.2 Paramètres d'activation

Le paramètre qui détermine l'effet de la température sur la vitesse de fluage dans l'équation (3.6) est l'énergie libre de Gibbs ΔG . Un modèle simple pour la calculer a été donné par Schoeck (1965).

Celui-ci considère un système simplifié contenant une dislocation R_1 fixe et une autre mobile R_2 se mouvant dans le champ de contrainte de la première. R_1 engendre la contrainte interne σ_i . Le système est soumis à une force extérieure F_a associée à une contrainte appliquée σ_a . On montre que, pour un déplacement moyen Δx de R_2 la variation de l'énergie de Gibbs est donnée par:

$$\Delta G = \Delta G_0(\sigma_e) - \sigma_e l b \Delta x(\sigma_e) = \Delta G_0 - \sigma_e V \quad (3.10)$$

$\sigma_e = \sigma_a - \sigma_i$ est appelée la contrainte effective.

Ici la contrainte interne est le champ élastique déterminé par la sous-structure de dislocations (représentée par R_1 dans notre cas). Dans la plupart des cas, on suppose que la contrainte interne s'oppose au mouvement des dislocations¹ ce qui justifie le signe "-". On maintiendra cette supposition dans les développements mathématiques qui suivent et on discutera le rôle et l'origine de contraintes internes plus loin.

La grandeur $V = bl\Delta x$ est appelée volume d'activation et $l\Delta x$ est l'aire d'activation respective. On peut représenter les grandeurs introduites jusqu'ici par un diagramme énergie -distance (fig. 3.4) où l'on décrit le mouvement d'une dislocation à travers une barrière de potentiel qui peut être associée à la présence d'impuretés, d'autres dislocations etc.

Δx correspond à la distance entre le minimum d'énergie et le point de col de la barrière de potentiel, l est la longueur du segment de dislocation impliqué dans le mouvement à

¹ Le signe de la contrainte interne dépend du modèle physique. Par exemple, si le mouvement des dislocations est empêché par des obstacles localisés, alors $\sigma_e = (\sigma_a - |\sigma_i|)$, car les dislocations seront ancrées plus efficacement aux obstacles où la contrainte interne s'oppose à leur mouvement. Par contre, si le mouvement est régi par la formation de paires de décrochements pour dépasser la contrainte de Peierls, $\sigma_e = (\sigma_a + |\sigma_i|)$, car la formation de paires a lieu, de façon préférentielle, aux endroits où la contrainte interne aide la contrainte appliquée.

travers la barrière. En d'autres termes, il s'agit de la longueur du renflement critique de la dislocation nécessaire à dépasser l'obstacle. ΔG_0 est la hauteur de la barrière de potentiel à contrainte effective nulle.

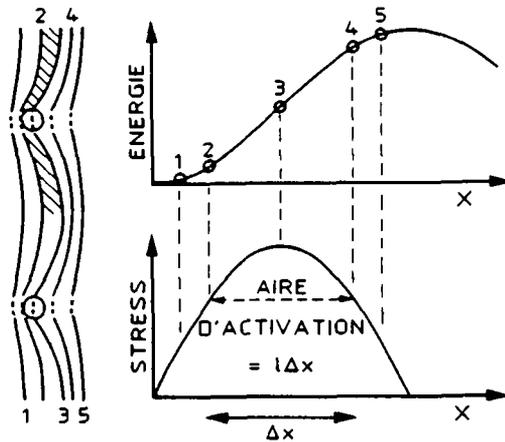


Fig. 3.4 Diagramme énergie-distance et contrainte-distance. En hachuré: représentation de l'aire d'activation.

A partir de (3.6) et (3.10) on peut définir le volume d'activation par:

$$V = - \frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_e} = k T \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma_e} \Big|_T \quad (3.11)$$

Dans la pratique on ne contrôle pas σ_e mais plutôt la contrainte appliquée et on mesure:

$$V_{\text{exp}} = k T \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \sigma_a} \Big|_T \quad (3.12)$$

L'énergie libre ΔG n'est pas mesurable directement par les expériences, car elle dépend de la température. On mesure en effet l'enthalpie d'activation ΔH . La liaison entre ΔH et ΔG est donnée par la formule:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (3.13)$$

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \Big|_{\sigma_a} \quad (3.14)$$

Dans la pratique on mesure, pour deux températures voisines T_1, T_2 , les vitesses de fluage respectives $\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2$ On obtient l'énergie d'activation apparente Q :

$$Q = -k \frac{\ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.15)$$

On mesure donc:

$$Q \approx -k \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} \right)_{\sigma_a} = k T^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma_a} \quad (3.16)$$

A partir de (3.6) on a:

$$\left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma_a, R_1} = \left(\frac{\partial (-\Delta G/kT)}{\partial T} \right)_{\sigma_a} = \frac{\Delta G}{kT^2} - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{\sigma_a} \quad (3.17)$$

Naturellement, ceci est vrai seulement si $\dot{\epsilon}_0$ (3.7) est constant, ce qui implique que la microstructure, représentée symboliquement par R_1 , reste constante.

En utilisant (3.14) (3.16) et (3.17) on obtient finalement:

$$Q \approx kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma_a} = \Delta G + T\Delta S = \Delta H \quad (3.18)$$

Relation entre enthalpie et volume d'activation

Il est possible d'écrire une loi générale qui relie l'enthalpie d'activation au volume d'activation mesuré V_{exp} (3.12).

L'existence d'une fonction (voir 3.1)

$$f(\sigma_a, T, \dot{\epsilon}) = 0$$

implique:

$$\left(\frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \sigma_a} \right)_T \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \left(\frac{\partial T}{\partial \ln(\dot{\epsilon})} \right)_{\sigma_a} = -1 \quad (3.19)$$

Donc, en utilisant (3.12) et (3.18), on obtient facilement :

$$\Delta H = -T V_{exp} \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \quad (3.20)$$

3.2.3 Effet des contraintes internes

On a vu que les dislocations ressentent un champ de contrainte effectif donné par $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_a - \sigma_i$. Toutefois, les quantités mesurables sont fonction de la contrainte appliquée. Dans ce paragraphe, on va étudier les corrections à apporter aux valeurs mesurées, dues aux contraintes internes.

Correction à apporter à l'énergie d'activation

On peut supposer de façon assez générale¹ que les variations de l'énergie avec la température dérivent de la variation du module de cisaillement μ et de la variation de la contrainte effective σ_e qui dépend de la contrainte interne σ_i .

Dans ce cas, on peut écrire:

$$\Delta G = \Delta G(\mu(T), \sigma_e(T)) \quad (3.21)$$

$$\Delta S = - \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right|_{\sigma_i} = - \left[\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{\sigma_i} + \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_e} \frac{\partial \sigma_e}{\partial T} \right|_{\sigma_i} \right] = - \left[\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{\sigma_i} + V \left. \frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right|_{\sigma_i} \right] \quad (3.22)$$

A partir de (3.13) on obtient l'énergie libre en fonction de ΔH :

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{\sigma_i} + V \left. \frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right|_{\sigma_i} \right] \quad (3.23)$$

On montre ci-dessous la solution proposée par Schoeck, dans le cas particulier où ΔG_0 et σ_i (formule 3.10) sont d'origine élastique et donc proportionnels au module de cisaillement μ . On suppose:

$\sigma_i = c\mu$ avec c indépendant de la température.

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial T} = c \frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\sigma_i}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \quad (3.24)$$

De la même façon:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \mu} = \frac{\partial \Delta G_0}{\partial \mu} = \frac{\Delta G_0}{\mu} \quad (3.25)$$

¹ Les développements présentés ici concernent des phénomènes dus au mouvement de dislocations. Ils ne sont pas valables, par exemple, lorsque il s'agit de phénomènes critiques tels que des transformations de phase.

A partir de (3.10, 3.23, 3.24 , 3.25) on obtient finalement:

$$\Delta G = \frac{\Delta H + \frac{T}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} (\sigma_a V)}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T}} \quad (3.26)$$

Correction à apporter au volume d'activation

En reprenant l'expression de ΔG (3.10) on remarque que sous l'hypothèse que ΔG_0 ne dépend pas de la contrainte:

$$V = - \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_e} \right|_T = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma_e} \right|_T = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma_a} \right|_T \frac{\partial \sigma_a}{\partial \sigma_e} \quad (3.27)$$

$$\left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial \sigma_e} \right|_T = \left. \frac{\partial \sigma_e}{\partial \sigma_a} \right|_T^{-1} = \left[1 - \left. \frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma_a} \right|_T \right]^{-1} \quad (3.28)$$

L'expérience nous fournit la quantité:

$$V_{\text{exp}} = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \sigma_a} \right|_T \quad (3.29)$$

Si $\dot{\epsilon}_0$ ne dépend pas de la contrainte, on obtient V en introduisant (3.28) et (3.29) dans (3.27):

$$V = V_{\text{exp}} \left(1 - \left. \frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma_a} \right|_T \right)^{-1} \quad (3.30)$$

Si le facteur préexponentiel $\dot{\epsilon}_0$ dépend de la contrainte, le volume d'activation sera modifié. Considérant (3.6), on observe que $\dot{\epsilon}_0$ dépend de la densité de dislocations. Dans le modèle de Schoeck, pour que le volume d'activation ait un sens physique, cette densité doit être constante, car la distance des obstacles et donc le volume d'activation en dépendent. Il est donc nécessaire de préciser que l'on travaille à microstructure constante.

La densité de dislocations est souvent considérée (Brown et Ashby 1980) comme dépendant de la contrainte appliquée suivant une certaine puissance n . Donc (3.7) peut être mise sous la forme:

$$\dot{\epsilon}_0 = A \sigma_a^n \quad (3.31)$$

Et le fluage suit une loi de Dorn (3.2):

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\Delta G/kT} = A \sigma_a^n e^{-\Delta G/kT}$$

Dans ce cas le volume d'activation (que nous allons appeler \tilde{V}) peut être difficile à mesurer.

$$\tilde{V} = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma_e} \right|_T = \quad (3.32)$$

Par contre, V_{exp} sera donné par:

$$V_{\text{exp}} = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon} / A)}{\partial \sigma_a} \right|_T = kT \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \sigma_a} \right|_T$$

On obtient la relation entre V_{exp} et \tilde{V} en développant l'expression (3.32):

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= kT \left[\left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon} / A)}{\partial \sigma_a} \right|_T - \left. \frac{\partial \ln \sigma_e^n}{\partial \sigma_a} \right|_T \right] \left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial \sigma_e} \right|_T = \\ &= \left(V_{\text{exp}} - \frac{nkT}{\sigma_a} \right) \left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial \sigma_e} \right|_T = \tilde{V}_e \left[1 - \left. \frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma_a} \right|_T \right]^{-1} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Il ne sera possible de mesurer le volume d'activation (où l'exposant de contrainte) que si l'un des deux termes $\left(V_{\text{exp}} \text{ ou } \frac{nkT}{\sigma_a} \right)$ dans \tilde{V}_e est dominant.

3.3 Essais à vitesse imposée

Dans les métaux, les essais de déformation à vitesse constante et les courbes contrainte-déformation obtenues, donnent accès à des paramètres physiques comme la limite élastique, le module élastique, le taux de durcissement. Ils permettent aussi de reconnaître les divers stades de déformation qui apparaissent selon le niveau d'érouissage.

Dans le WC-Co, on ne peut pas définir des stades de déformation. Les courbes contrainte-déformation montrent une contrainte toujours croissante jusqu'à la rupture et un taux de durcissement décroissant.

La limite élastique est mal définie dans l'essai de flexion car les contraintes ne sont pas homogènes. On peut toutefois considérer une limite élastique empirique définie comme la contrainte σ_y (yield stress) nécessaire à atteindre un certain taux de déformation

rémanente très faible. On considère habituellement une déformation plastique rémanente $\epsilon_p=0.2\%$ ($\sigma_{0,2}$). Cette valeur est trop élevée pour le WC-Co, car la structure du matériau est déjà modifiée et il est possible que l'on ait déjà apparition de microfissures. Les résultats montrent qu'une déformation de $\epsilon_p=0.04\%$ permet d'apprécier le début de la déformation plastique du matériau. De plus, les mesures du volume d'activation (§ 3.4) nous permettent de définir une contrainte critique qui semble bien corrélée avec la limite élastique définie ci-dessus.

Les essais de déformation à vitesse constante sont parfaitement reproductibles. Une courbe de déformation représente une sorte de signature pour une température et une vitesse données. Les essais de déformation à vitesse imposée sont importants comme mesure comparative de la résistance à la déformation de nuances différentes.

Ces mesures ont à priori le caractère d'un test et définissent qualitativement les caractéristiques mécaniques des échantillons de façon semblable aux statistiques de Weibull au chapitre 2. Toutefois, en comparant des nuances différant par leurs caractéristiques structurales et leur composition, il est possible de sélectionner les paramètres qui ont une influence sur la déformation plastique. En faisant varier de façon appropriée et bien contrôlée les caractéristiques microstructurales et la composition des échantillons, on peut obtenir des informations fondamentales sur la physique de la déformation plastique de ces matériaux. D'autre part, ces essais permettent de comparer des nouvelles nuances développées pendant nos recherches dans le but d'améliorer la résistance à la déformation à haute température. Il s'agit de tests importants en vue des développements futurs du matériau.

Dans les pages suivantes on montre l'effet de trois paramètres essentiels: la granulométrie, la composition de la phase liante, la teneur en cobalt.

Tous les essais, reportés sur un même graphique, ont été effectués avec des échantillons de la même taille et à la même vitesse de déformation: $2.3 \cdot 10^{-5} [s]^{-1}$. La température des tests la plus basse est 873 K. Au dessous de cette température la rupture fragile intervient pour des déformations très faibles (inférieures à 0.02%) et les courbes $\sigma - \epsilon$ sont alors peu significatives.

3.3.1 Effet de la taille des grains

Pour étudier l'effet de la granulométrie, on a mesuré plusieurs nuances en faisant varier la taille des grains de WC, mais en gardant constants les paramètres de frittage et surtout les caractéristiques du liant. Ainsi, on compare des échantillons qui ont des valeurs de balance magnétique très proches.

Dans la figure 3.5 on observe le comportement des nuances à grains fins (1 μm) GF105 et à gros grains (3 μm) GG105 (cf. tableau 2.1). Ces échantillons ont des granulométries très différentes comme on peut l'observer sur les micrographies (fig. 3.6).

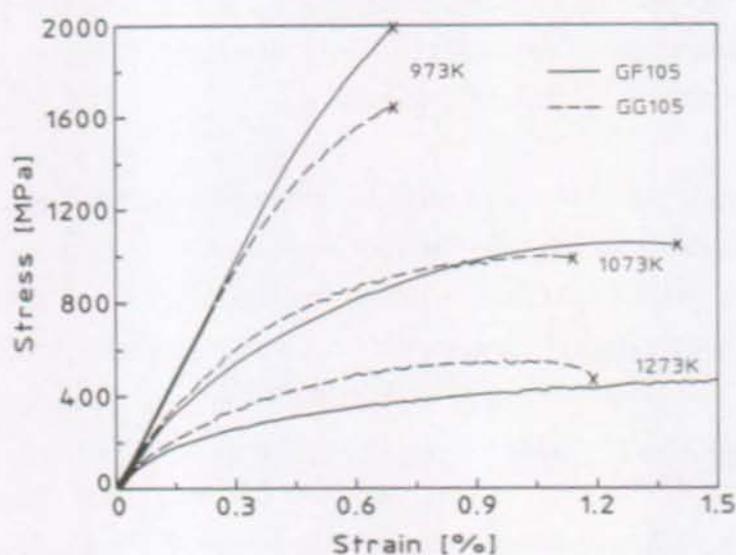


Fig. 3.5 Courbes de flexion de WC-10.5%Co à grains fins GF105 et grossiers GG105.

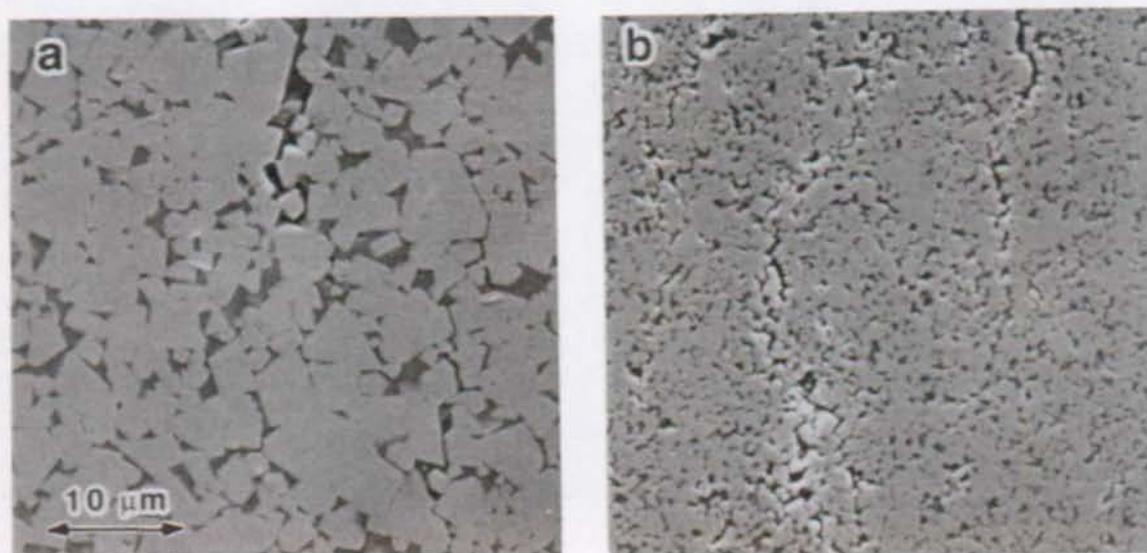


Fig. 3.6 Région déformée à 1273 K dans un échantillon à gros grains GG105 a) et un échantillon à grains fins GF105 b). Les échantillons ont été déformés à 1%. On observe une distribution des fissures beaucoup plus étalée dans l'échantillon à grains fins.

On remarque l'inversion de comportement avec la température dans le domaine plastique. La contrainte d'écoulement de la nuance grains fins GF105, qui est toujours supérieure à celle gros grains jusqu'à 1073 K, baisse très rapidement au dessus de 1100 K.

Le comportement des deux nuances à 1073 K, qui est à la limite de l'inversion de comportement, donne des indications pour une interprétation phénoménologique des courbes σ - ϵ à cette température. Les échantillons à gros grains ont une meilleure résistance à faible déformation; mais dès que des fissures commencent à se propager (instabilités sur la courbe), on atteint rapidement la rupture. Par contre, les échantillons à grains fins sont plus ductiles mais plus tenaces, ce qui amène à une contrainte à la rupture plus élevée. On peut expliquer ce comportement de façon qualitative par la compétition entre deux propriétés concurrentes: la ténacité et la ductilité.

Précisons d'abord la terminologie. Lorsqu'on parle de déformation du WC-Co, il ne faut pas oublier la nature composite du matériau. Nous parlons de déformation (plastique) au niveau macroscopique lorsqu'il y a modification (permanente) de la forme de l'échantillon en question. Cela n'implique pas qu'il y a déformation, au sens classique du terme, au niveau microscopique. Celle-ci peut être le résultat de la déformation de la phase molle mais aussi, et en même temps, de la rupture locale de la phase dure. On a vu (§ 2.4) que la déformation à haute température entraîne la formation de fissures et la décohésion des interfaces WC-WC. S'il n'y a pas de décollement d'interface entre WC et Co, il faut que la phase cobalt se déforme. On a "déformation fragile" du squelette dur dans la phase molle. Le caractère plastique ou fragile, au niveau microscopique, ne peut pas être détecté simplement par l'observation des courbes contrainte-déformation.

A $T < 1000$ K, les échantillons à grains fins résistent mieux à la déformation. La rupture a lieu au même taux de déformation que les échantillons à gros grains mais à une contrainte beaucoup plus élevée.

Dans la fig. 3.7, on compare la déformation élastique du squelette de WC avec celle du composite GG105 à température ambiante. Le cobalt confère au composite une résistance à la déformation non négligeable. On observe pour le squelette une baisse du module de 35% environ par rapport au composite; ce qui correspond bien aux résultats des mesures dynamiques du module élastique (§ 2.5). Un modèle simple de la structure du WC-Co permet de justifier une telle variation (voir annexe). Dans la fig. 3.8 on compare la déformation plastique du squelette avec celle du composite à 1000 K. En prolongeant la courbe de déformation élastique du squelette de WC jusqu'à l'intersection avec celle du

composite, on remarque qu'une déformation de 0.7% peut être entièrement justifiée par la déformation plastique du cobalt seulement. La rupture du WC-Co a lieu juste au moment où le WC ne peut plus être déformé de façon exclusivement élastique. A 1000 K, on n'observe pas de cavitation et la décohésion des grains de WC entraîne la rupture.

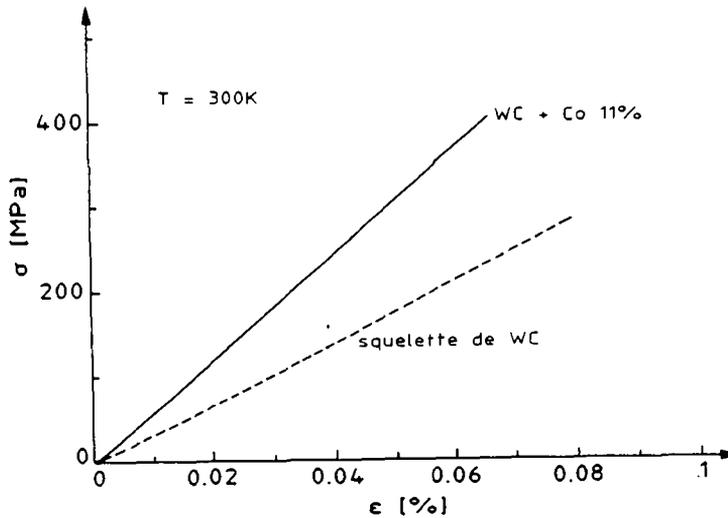


Fig. 3.7 Comparaison des courbes de flexion de WC-Co et du squelette de WC à 300 K. La déformation est élastique.

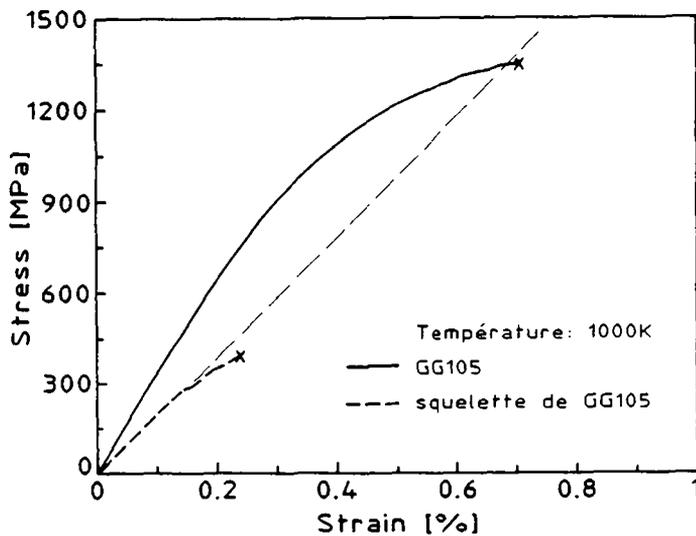


Fig. 3.8 Comparaison des courbes de flexion de WC-Co et du squelette de WC à 1000 K

A partir de ces résultats, il apparaît que la déformation au-dessous de 1000 K est contrôlée en grande partie par la matrice de cobalt. Or, une granulométrie fine entraîne des

plages de cobalt plus petites et un durcissement dû à l'empilement des dislocations contre les joints de grains (Hall 1951, Petch 1956).

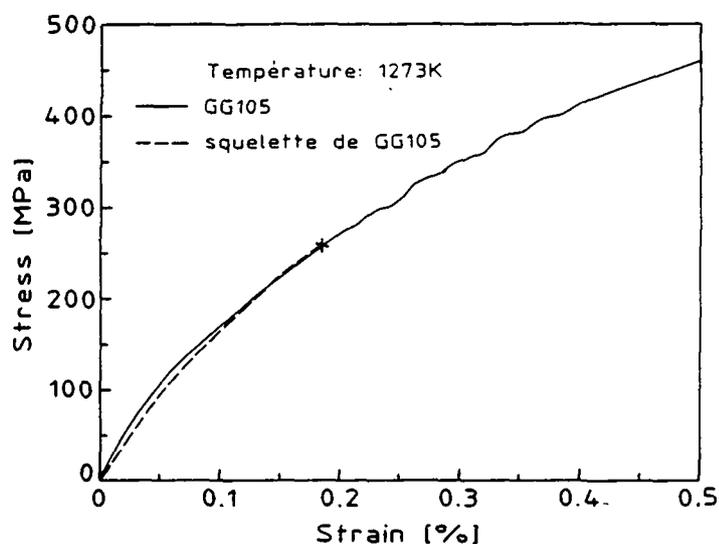


Fig. 3.9 Courbes de flexion de GG105 et de son squelette à 1273 K. Le squelette est plus fragile, mais on n'observe pas de différence sur la contrainte d'écoulement.

A $T > 1100$ K, il semble intervenir un mécanisme de déformation qui se montre d'autant plus efficace que le libre parcours moyen dans le cobalt diminue. On observe que la déformation à haute température est associée à la formation d'un grand nombre de fissures. Ainsi la ductilité plus grande des échantillons à grains fins est caractérisée par une distribution plus étalée de la zone endommagée.

En comparant les courbes de déformation d'échantillons GG105 et du squelette de GG105 à 1273 K (fig. 3.9), on peut affirmer que la déformation des échantillons composites est pratiquement identique à celle du squelette, mise à part la baisse de ténacité. Le cobalt semble donner une résistance à la déformation presque nulle.

3.3.2 Effet de la teneur en cobalt

Dans des échantillons à grains moyens, on a étudié des nuances dont la teneur en cobalt se situe entre 6 et 17% poids. Sur les fig. 3.10, 3.11 on observe les courbes contrainte-déformation à différentes températures pour les nuances GM60, GM110, GM170. Dans toute la gamme de température observée, une augmentation de la proportion de cobalt correspond à une baisse de la contrainte d'écoulement.

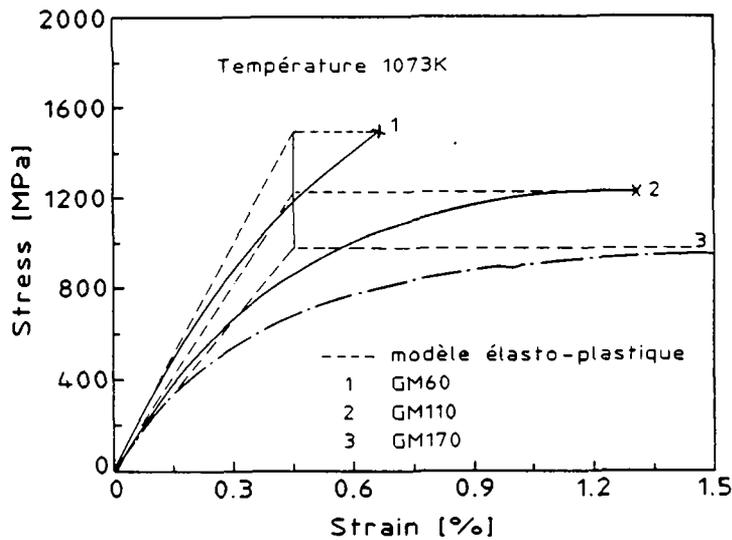


Fig. 3.10 Courbes de flexion de WC-Co à 1073 K avec différentes teneurs en cobalt.

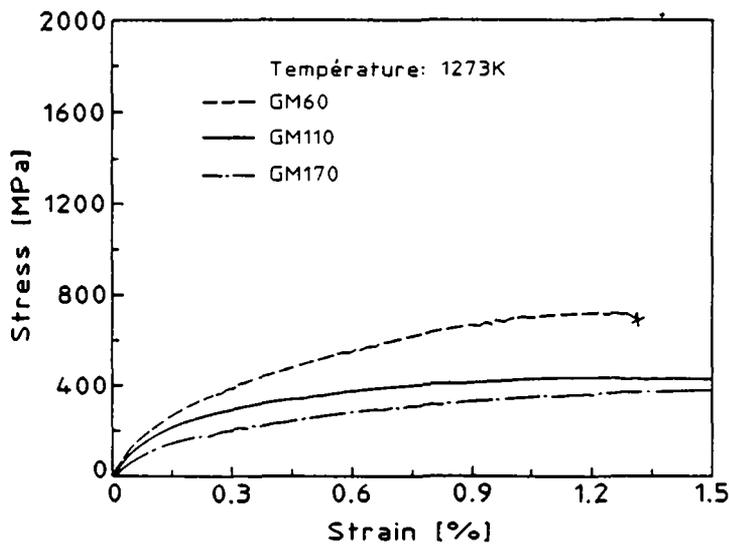


Fig. 3.11 Courbes de flexion de WC-Co à 1273 K avec différentes teneurs en cobalt .

On remarque (fig. 3.10) que la déformation du cobalt jusqu'à la rupture à 1073 K peut être représentée par une phase de déformation élastique suivie par une phase de déformation plastique (§ 3.2.1). Dans un tel modèle la teneur de cobalt détermine:

- 1) le module élastique
- 2) la limite élastique

3) la déformation à la rupture. L'échantillon casse quand le cobalt ne peut plus se déformer. On arrive à la même conclusion qu'avec les essais comparant la déformation du squelette avec celle du composite (§ 3.3.1).

A 1273 K, la limite élastique est trop faible pour pouvoir détecter une partie élastique de la courbe contrainte-déformation et effectuer la même analyse des résultats qu'à 1073 K.

3.3.3 Composition de la phase cobalt

Effet du tungstène en solution solide

Il est bien connu qu'en variant les conditions de frittage on peut varier le contenu d'atomes en solution solide dans la phase cobalt (Exner 1979). Il s'agit essentiellement du tungstène, car le carbone est évacué en grande partie sous forme de CO_2 , en éliminant en même temps les oxydes de cobalt.

La pureté de la phase cobalt est mesurée par balance magnétique (voir paragraphe 2.2). Les valeurs de balance magnétique dépendent linéairement de la quantité d'atomes de tungstène en solution, par contre elles ne sont pas influencées par le taux de carbone (Roebuck 1984). On rappelle qu'on obtient l'aimantation maximale pour du cobalt pur.

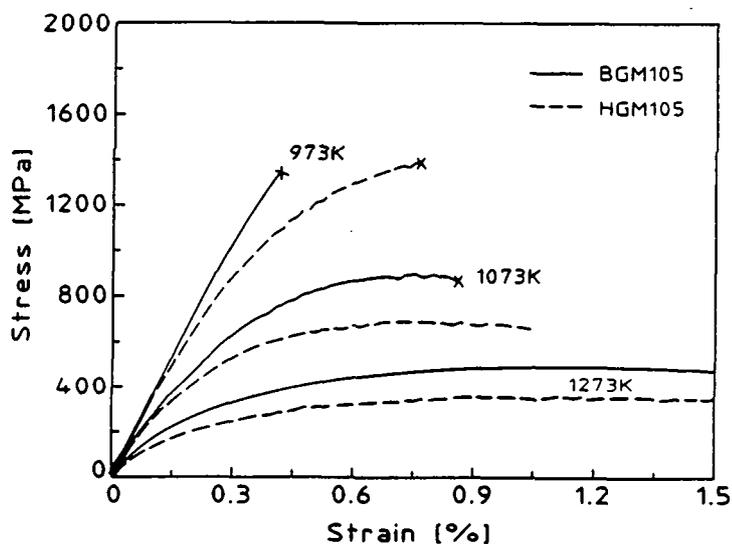


Fig. 3.12. Comparaison de nuances WC-10.5%Co pour différentes valeurs de balance magnétique. HGM105: balance magnétique haute, BGM105: balance magnétique basse.

On montre ici deux nuances type GM105 ayant des valeurs de balance magnétique très différentes. La nuance BGM105 a un pourcentage de cobalt magnétique de 73 - 74% et HGM105 se situe à 93.1% (voir tableau 2.1).

Les échantillons ayant des valeurs de balance magnétique basses, et donc plus de tungstène en solution, montrent systématiquement une meilleure résistance à la déformation. A $T < 1000$ K ils ont un comportement purement fragile.

La phase cobalt semble jouer un rôle fondamental dans la déformation plastique du composite, car en variant les valeurs de balance magnétique on agit essentiellement sur la phase cobalt. L'effet durcissant du tungstène en solution solide dans le cobalt limite la déformation plastique du composite.

Effet de l'addition de Ruthénium

Les résultats obtenus avec l'adjonction de Ruthénium sont plus difficiles à interpréter car il faut tenir compte de deux effets.

D'abord, le Ru est un inhibiteur de croissance des grains de WC pendant le frittage (Bonjour 1980). Les échantillons avec Ruthénium ressortent avec une granulométrie plus fine à condition de frittage égale (tableau 2.1, fig. 2.1). Deuxièmement, il se trouve sous forme de solution solide dans la phase cobalt et il peut la durcir. Il est nécessaire de donner ces précisions car on compare ici des échantillons qui ont des granulométries et microstructures différentes, même s'ils ont été fabriqués dans les mêmes conditions.

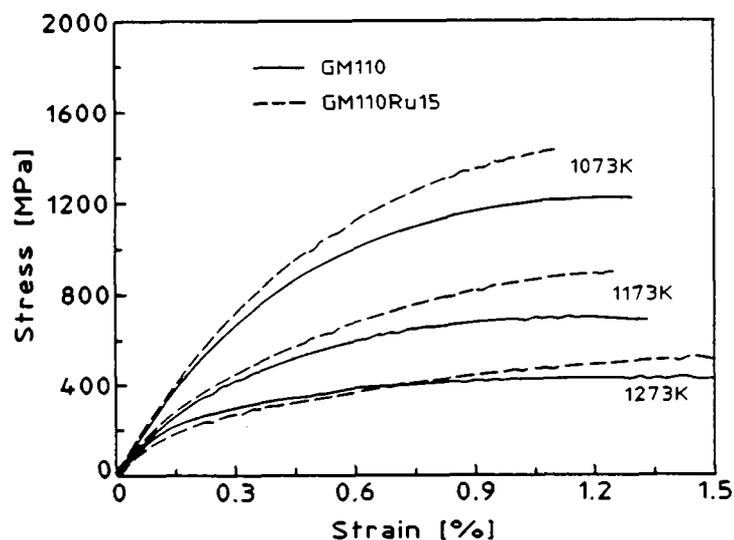


Fig. 3.13. Comparaison de WC-11%Co avec WC-11%Co-1.5%Ru.

Dans toute la gamme de température mesurée, les échantillons avec Ruthénium ont une meilleure résistance à la déformation que les nuances à grains moyens. D'autant plus que la quantité de liant dans ces échantillons est légèrement supérieure aux autres (13.5% poids). A 1273 K, les courbes de déformation sont pratiquement équivalentes, toutefois, si on tient compte du fait que les échantillons à granulométrie fine sont plus ductiles à haute température, on peut considérer les échantillons avec Ru comme plus performants. D'autre part, la ténacité à l'ambiante est également supérieure dans les échantillons avec adjonction de Ruthénium (§ 2.3).

Liants spéciaux - métaux ferreux

Le cobalt est un métal cher et d'importance stratégique. Il est intéressant pour l'industrie de chercher à le remplacer par des métaux plus communs. Il est évident que les premiers candidats sont les autres deux métaux ferreux qui ont des propriétés physico-chimiques semblables: le nickel et le fer.

Si l'on observe les courbes contrainte-déformation à haute température (fig. 3.14) on voit que les échantillons avec cobalt sont toujours les plus résistants. Ceci est aussi dû au frittage. En comparant les micrographies de ces échantillons (fig. 2.1, 2.2), on observe que les interfaces WC-WC sont bien formées dans WC+Co et donnent un squelette continu; de plus les grains sont bien recristallisés. Par contre, les échantillons avec fer ou nickel montrent souvent un film de liant entre les grains. Aussi la forme des grains est proche de celle des poudres avec des cristaux arrondis et liés en amas.

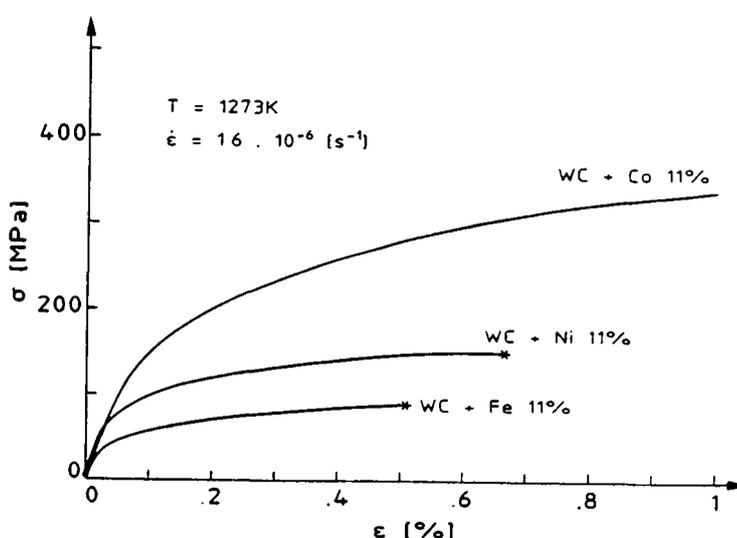


Fig. 3.14 Courbes contrainte-déformation de composites avec liants affins au cobalt: Ni,Fe.

Liants spéciaux - alliages à base de cobalt

Dans les but d'améliorer les propriétés mécaniques du liant on a testé aussi des alliages à base cobalt, cobalt-nickel, cobalt-fer. La composition, plus complexe, est donnée dans la tableau 2.1. Sur les fig. 3.15-3.16-3.17 on montre les courbes contrainte-déformation de ces échantillons contenant toujours 11% poids de liant avec un WC-Co 11% standard à grains moyens.

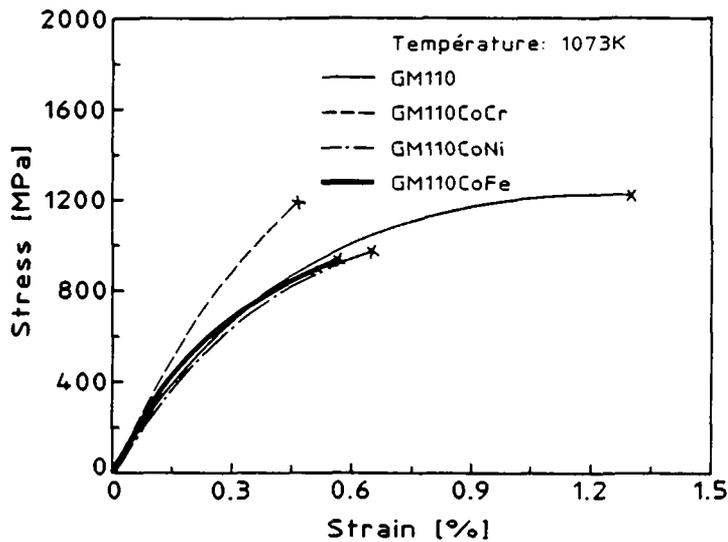


Fig. 3.15 Comparaison de nuances spéciales avec liant formé d'alliages de cobalt à 1073 K.

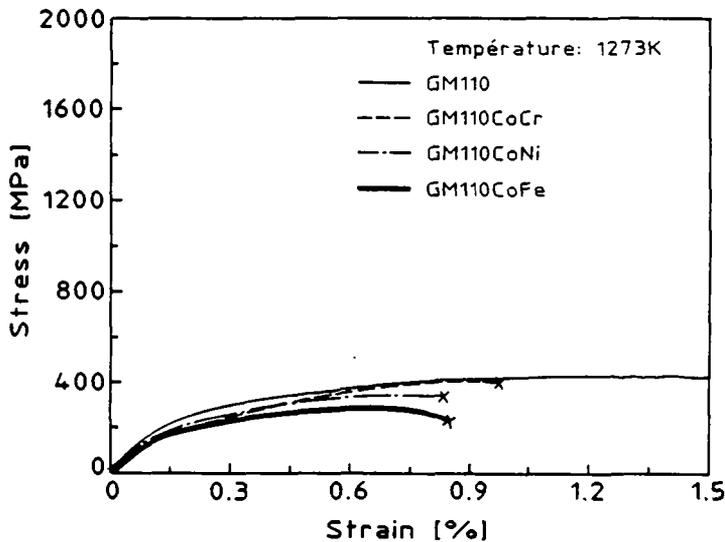


Fig. 3.16 Comparaison de nuances spéciales avec liant formé d'alliages de cobalt à 1273 K.

On remarque que les échantillons sont en général plus fragiles que le WC-Co pur. Par contre, on observe une amélioration spectaculaire de la résistance à la déformation dans la

nuance GM110CoCr au moins jusqu'à 1200 K (fig. 3.17). Cette nuance est comparable au WC+6%Co même si elle contient 11% de liant.

On remarque encore une fois que le durcissement de la phase liante, influence de façon considérable la résistance à la déformation du composite. Ce durcissement peut être attribué, d'une part au durcissement en solution solide du cobalt, d'autre part à la formation de carbures de chrome.

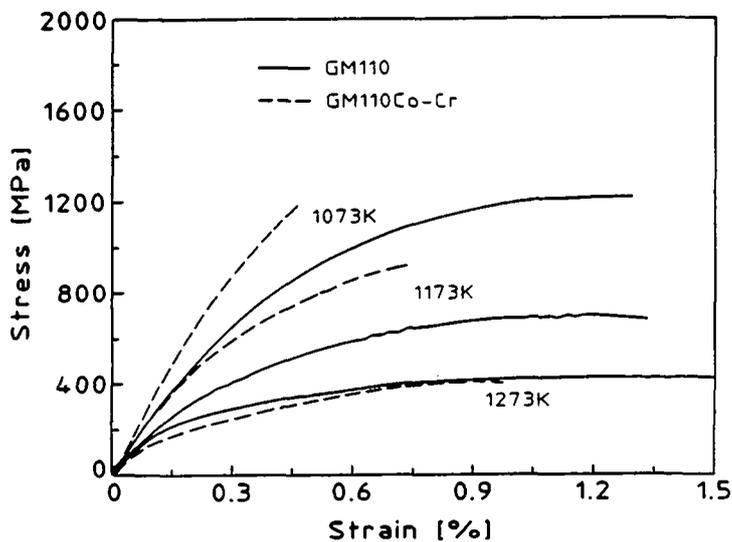


Fig. 3.17 Comparaison de la nuance GM110CoCr avec le composite standard GM110.

3.4 Mesure du volume d'activation

3.4.1 Méthode de la relaxation des contraintes

La méthode expérimentale consiste à bloquer le piston de la machine de traction pendant un essai à vitesse de déformation constante. La contrainte élastique atteinte à ce moment, produit une certaine déformation plastique qui permet à la contrainte de se relaxer. L'évolution de la contrainte en fonction du temps permet de mesurer le volume d'activation relatif aux mécanismes de déformation activés.

La théorie de l'essai de relaxation se base sur l'étude faite par Kubin (1974) et son développement par Bonneville (1985). D'un point de vue microscopique on suppose que la déformation de l'échantillon est donnée par le nombre de dislocations mobiles, défini par une densité $\rho_m(A_i)$, qui sont disponibles lorsqu'on bloque le piston (A_i défini sur la

courbe $\sigma(\epsilon)$, fig. 3.18). Cette quantité varie avec la contrainte appliquée et donc $\rho_m = \rho_m(\sigma_a)$. La déformation plastique est donnée par $\epsilon_p = \rho b L$ (Poirier 1985) où L est le libre parcours moyen d'une dislocation.

Le durcissement plastique $\chi = \partial\sigma/\partial\epsilon$ dépendra de la variation de ρ_m car $d\epsilon_p = d\rho_m b L$. On peut alors définir sur la courbe de relaxation, un état A tel que, entre A_i et A, un certain nombre de dislocations est devenu mobile par activation thermique. Alors $\Delta \epsilon_p (A) = d\rho_m(A)b L$.

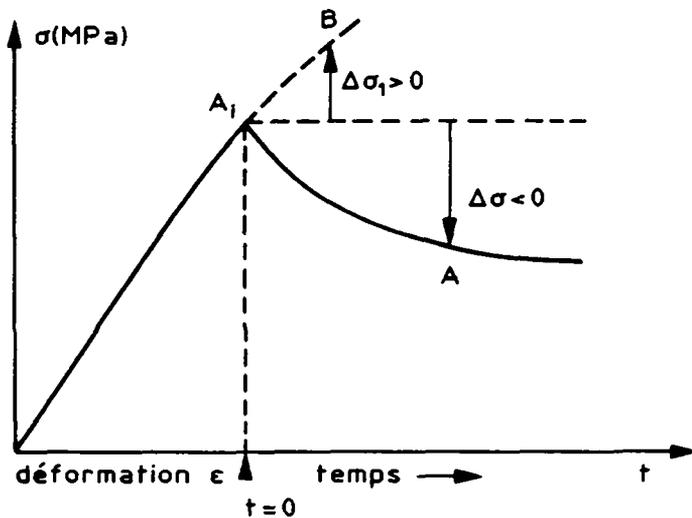


Fig. 3.18 Schéma d'un essai de relaxation.

L'idée de base est de faire correspondre un état A de la courbe de relaxation à un état B de la courbe contrainte-déformation. Ces états sont tels que $\Delta\epsilon_p (B) = \Delta\epsilon_p (A)$. Les états A et B sont dits correspondants et le durcissement plastique est celui de l'essai de référence

$$\chi = \left. \frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon_p} \right|_{\dot{\epsilon}}$$

L'hypothèse que l'on utilise dans les développements mathématiques ultérieurs est que les états A et A_i (B et A_i) sont suffisamment voisins pour que $\chi(A_i) = \chi(B)$.

Si le processus est activé thermiquement on a vu que:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \tag{3.34}$$

Appliquons la formule à l'état A. Pendant l'essai de relaxation on aura:

$$\dot{\epsilon} (A) = \dot{\epsilon}_0 e^{-\frac{\Delta G(A)}{kT}} \tag{3.35}$$

avec les hypothèses précédentes, on peut développer ΔG en fonction de la contrainte:

$$\Delta G(A) = \Delta G(B) + (\sigma_A - \sigma_B) \frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma} \quad (3.36)$$

D'après la définition du volume d'activation en posant:

$$\sigma_A - \sigma_B = \sigma_A - \sigma_{A_i} + \sigma_{A_i} - \sigma_B = \Delta\sigma - \Delta\sigma_1 \quad (3.37)$$

$$\Delta G(A) = \Delta G(B) - V(\Delta\sigma - \Delta\sigma_1) \quad (3.38)$$

En supposant $\dot{\epsilon}_o(A) = \dot{\epsilon}_o(B)$ on obtient:

$$\dot{\epsilon}(A) = \dot{\epsilon}(B) \exp\left(\frac{V}{kT} (\Delta\sigma - \Delta\sigma_1)\right) \quad (3.39)$$

on relie ainsi la vitesse de déformation en A à celle dans l'état B.

Afin de calculer $(\Delta\sigma - \Delta\sigma_1)$ on peut exploiter ce que l'on connaît d'un essai à vitesse imposée constante $\dot{\epsilon}_c$:

$$\epsilon_{\text{plastique}} + \epsilon_{\text{élastique}} = \Delta\epsilon_p + \frac{\Delta\sigma}{M} = \dot{\epsilon}_c t \quad (3.40)$$

où M représente le module de l'ensemble machine échantillon.

Lors d'une relaxation $\dot{\epsilon}_c = 0$ donc (3.40) devient simplement:

$$\Delta\epsilon_p + \frac{\Delta\sigma}{M} = 0 \quad (3.41)$$

ceci nous permet de relier $\Delta\sigma$ et $\Delta\sigma_1$

$$-\frac{\Delta\sigma}{M} = \Delta\epsilon_p = \int_{\alpha(A_i)}^{\alpha(B)} \frac{\partial \epsilon_p}{\partial \sigma} d\sigma = \int_{\alpha(A_i)}^{\alpha(B)} \frac{d\sigma}{\chi} = \frac{\Delta\sigma_1}{\chi}$$

$$\text{donc } \Delta\sigma_1 = -\frac{\chi}{M} \Delta\sigma \quad (3.42)$$

En dérivant par rapport à t l'expression (3.40), on peut écrire:

$$\dot{\epsilon}_p + \frac{\dot{\sigma}}{M} = \dot{\epsilon}_c \quad (3.43)$$

$$\chi = \frac{d\sigma}{d\varepsilon_p} = \frac{\dot{\sigma}}{\dot{\varepsilon}_p} \quad (3.44)$$

$$\text{donc } \dot{\varepsilon}(B) = \frac{M}{\chi(B) + M} \dot{\varepsilon}_c \quad (3.45)$$

on obtient en reportant (3.42) et (3.45) dans (3.39)

$$\dot{\varepsilon}(A) = \dot{\varepsilon}_c \frac{M}{M + \chi} \exp\left[\frac{V\Delta\sigma}{kT} \left(1 + \frac{\chi}{M}\right)\right]$$

ou plus simplement

$$\dot{\varepsilon}(A) = \alpha \exp\left(\frac{V^*\Delta\sigma}{kT}\right) \text{ avec } V^* = V\left(1 + \frac{\chi}{M}\right) \quad (3.46)$$

Lors d'une relaxation $\dot{\varepsilon}_c = 0$ et en dérivant par rapport à t l'équation (3.41) on a:

$$\dot{\varepsilon}_p = -\frac{\dot{\sigma}}{M}$$

ce qui nous permet d'exprimer (3.46) en fonction de la contrainte σ uniquement

$$\alpha \exp\left(\frac{V^*\Delta\sigma}{kT}\right) = -\frac{\dot{\sigma}}{M}$$

et d'intégrer par rapport à t avec $\Delta\sigma = 0$ en $t = 0$. On obtient:

$$c \exp\left(-\frac{V^*\Delta\sigma}{kT}\right) = t + c \quad c = \frac{kT}{M\alpha V^*}$$

ce qui donne:

$$V^* = -\frac{kT}{\Delta\sigma} \ln\left(\frac{t+c}{c}\right) \quad (3.47)$$

le volume d'activation non corrigé peut être obtenu par ajustement d'une fonction logarithmique sur courbe de relaxation.

Le volume d'activation V peut être déduit de V^* en mesurant le terme $V\chi/M$. Kubin (1974) a montré que lors d'une série de relaxations successives dans le même intervalle de contraintes

$$\Delta t_n = \Delta t_1 \exp\left[-(n-1) \frac{V\chi}{M} \frac{\Delta\sigma}{kT}\right] \quad (3.48)$$

La méthode de la relaxation des contraintes nous donne une mesure simple et fiable du volume d'activation. La qualité de la mesure est donnée par la précision de l'ajustement logarithmique de la courbe de relaxation.

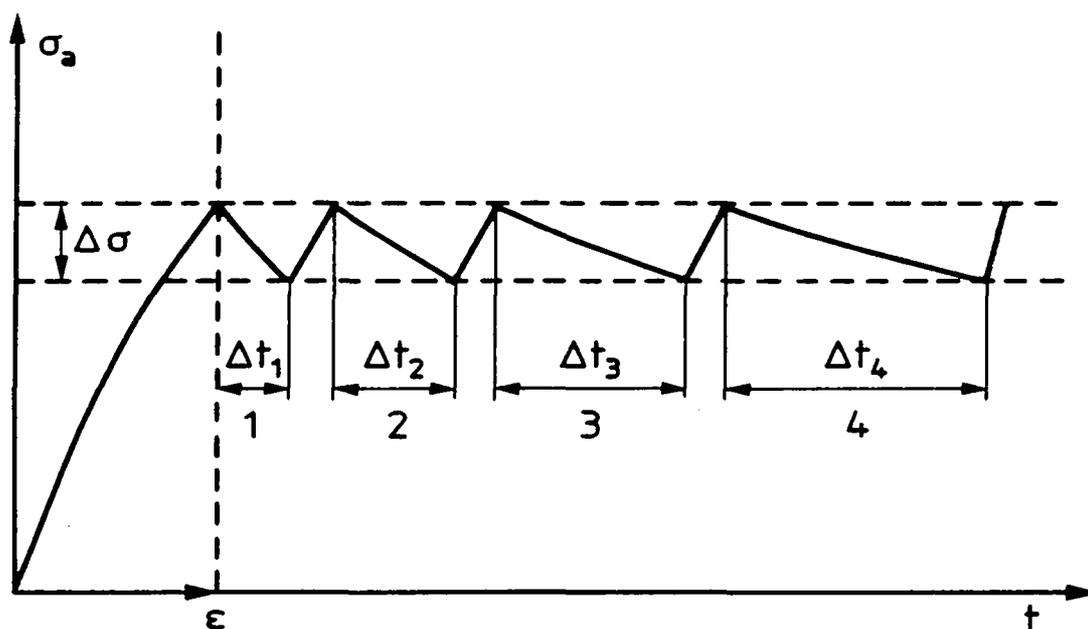


Fig. 3.19 Schéma de relaxations successives pour la mesure des corrections à apporter au volume d'activation (formule 3.48).

On peut montrer que le durcissement plastique $\chi = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_p}$ dépend en effet de la contrainte

interne selon la relation: $\chi = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_p}$. Par conséquent V^* , défini en (3.46) et V_{exp} , défini en (3.30), sont équivalents.

Nous rappelons ici les définitions de V_{exp} et de V^* :

$$V^* = V \left(1 + \frac{\chi}{M} \right)$$

$$V_{exp} = V \left(1 - \frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma_a} \right)$$

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma_a} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_p} \frac{\partial \epsilon_p}{\partial \sigma_a} = \chi \frac{\partial \epsilon_p}{\partial \sigma_a} \quad (3.49)$$

Pendant une relaxation:

$$\dot{\epsilon}_p = - \frac{\dot{\sigma}_a}{M}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \sigma_a} = -\frac{1}{M} \quad \text{donc:} \quad \frac{\partial \dot{\varepsilon}_p}{\partial \sigma_a} = -\frac{1}{M} \quad (3.50)$$

De (3.49) et (3.50) on obtient:

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \sigma_a} = -\frac{\chi}{M} \quad \text{cqfd.}$$

Le facteur de correction mesuré avec des relaxation successives nous donne une estimation de la variation des contraintes internes avec la contrainte appliquée.

3.4.2 Résultats expérimentaux

Les volumes d'activation sont mesurés dans les échantillons WC-10.5%Co avec deux granulométries différentes: celles des séries GF105 et GG105. La déformation des échantillons était effectuée à vitesse constante de $1.13 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ pour tous les échantillons. Sur la fig. 3.20, on montre une courbe expérimentale montrant une relaxation de la contrainte en fonction du temps. L'ajustement logarithmique selon (3.47) est excellent..

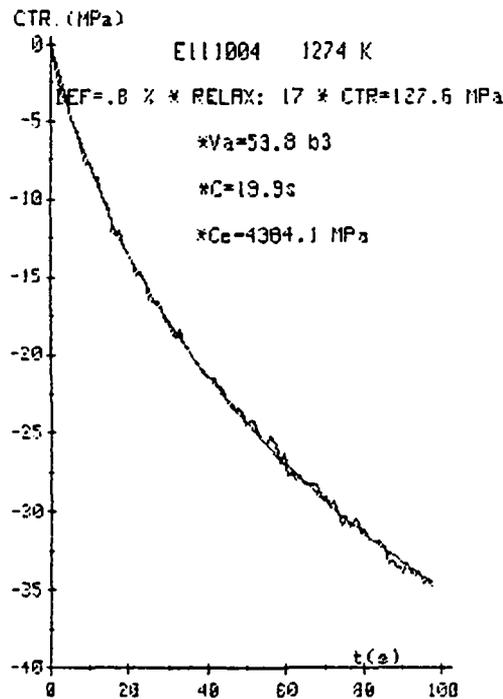


Fig. 3.20. Courbe expérimentale de relaxation de la contrainte en fonction du temps. La courbe expérimentale et théorique (3.47) coïncident bien.

On mesure le volume chaque 100 MPa: cela permet de retrouver la contrainte d'écoulement sur la courbe contrainte-déformation (fig. 3.21). Pour obtenir les corrections dues au durcissement χ on a effectué 4 relaxations successives à chaque niveau de contrainte. Les intervalles de contrainte pour les relaxations successives étaient choisis de façon à obtenir des temps de relaxation entre 100 et 400 s. Dans la fig. 3.21 on reporte comme exemple une courbe déplacement-contrainte et les volumes d'activation qui s'y réfèrent.

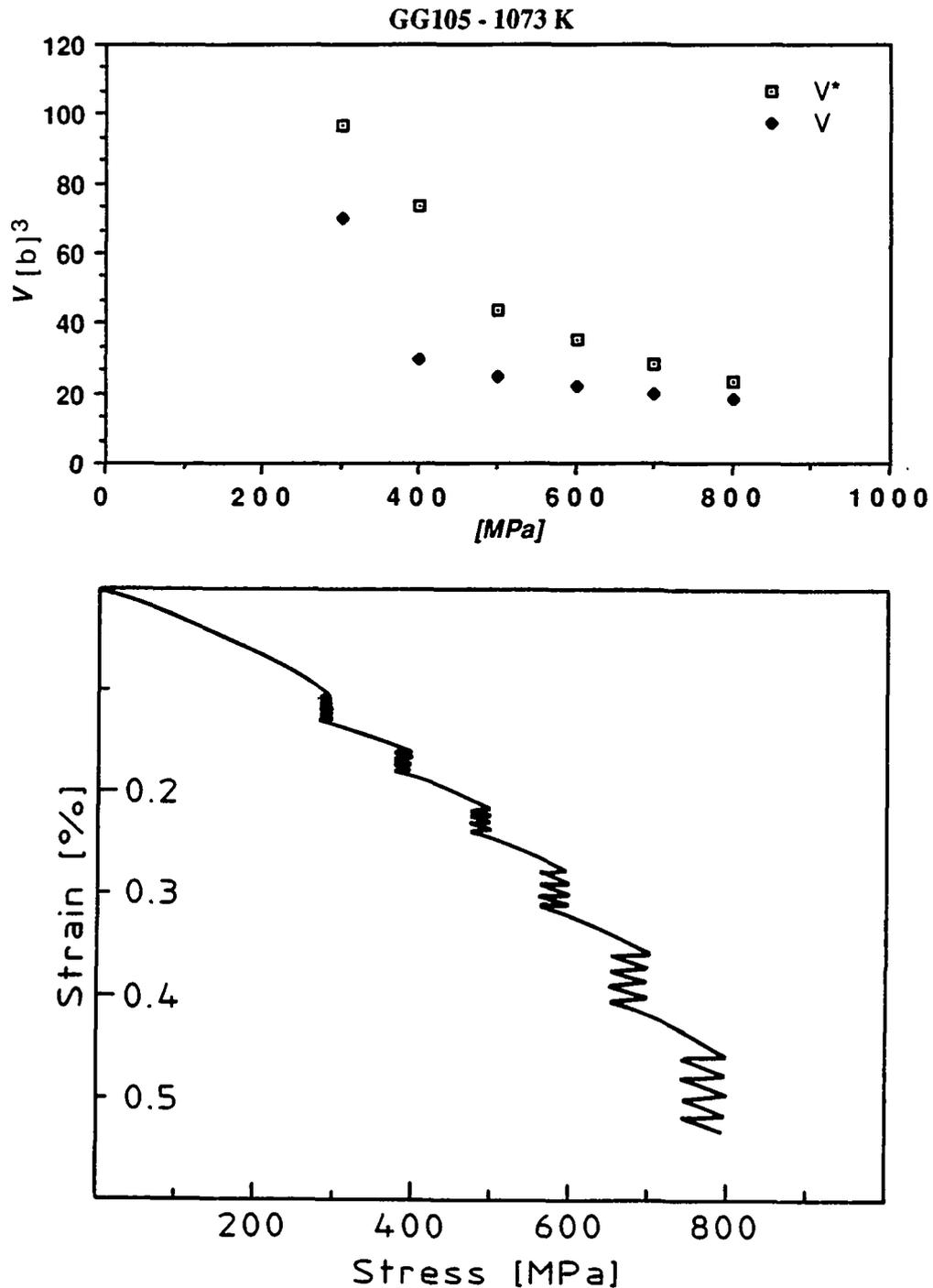


Fig. 3.21. Volumes d'activation et courbe contrainte-déformation correspondante.

Dans la fig. 3.22 on reporte les valeurs des volumes non corrigés V^* et des volumes corrigés selon la formule (3.48). Les valeurs sont exprimées en unités de b^3 avec $1b^3 = 15.78 \text{ \AA}^3$ (b est le vecteur de Burgers $\frac{1}{2}(01\bar{1})$ de la phase cobalt c.f.c). Les valeurs de V et V^* sont des valeurs moyennes, on reporte aussi l'écart type.

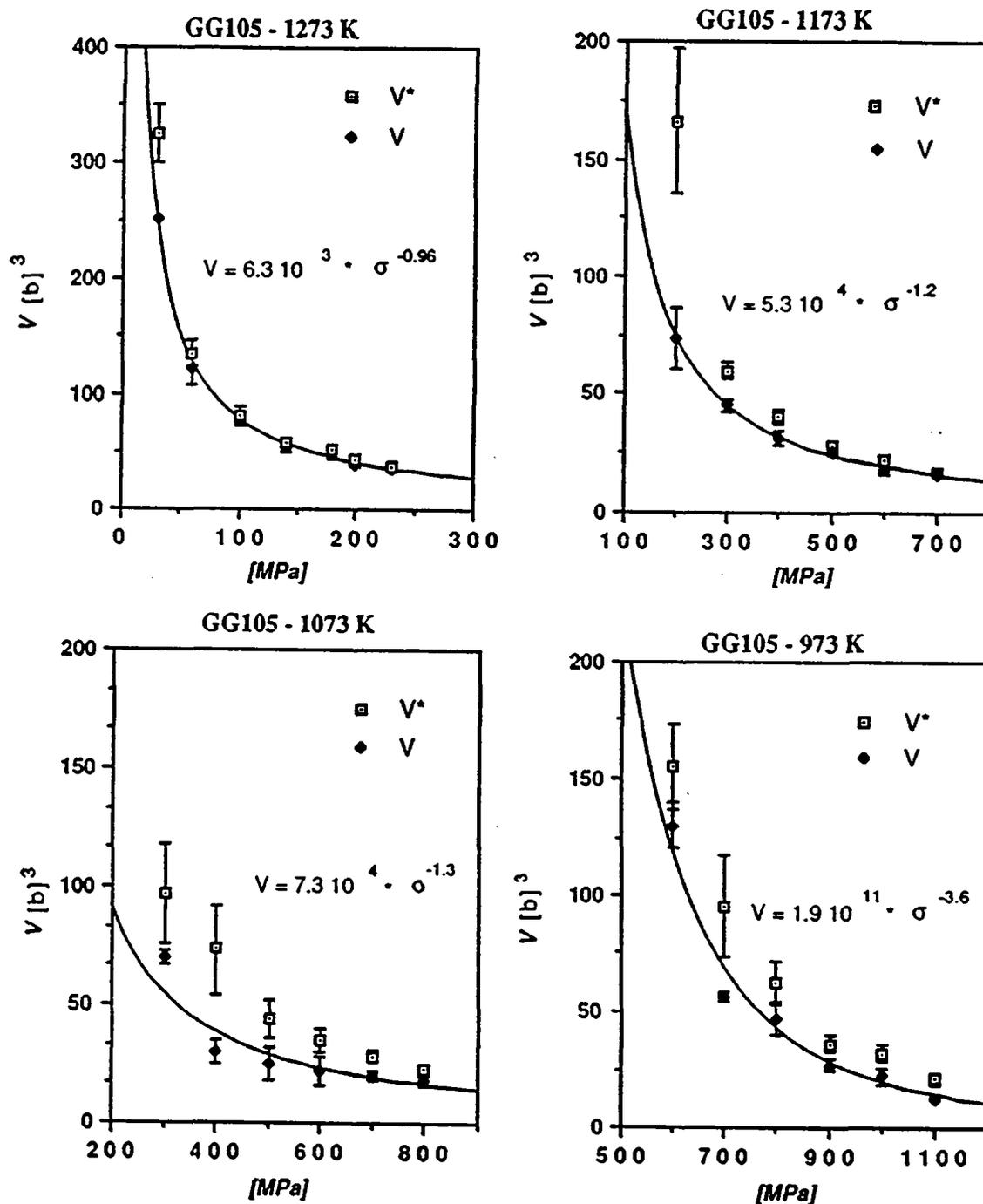


Fig. 3.22 Volumes d'activation apparentes (V^*) et corrigés à diverses températures. Echantillon à gros grains.

On observe une dispersion assez importante des valeurs de V^* surtout sur les mesures à basse contrainte. Il ne s'agit pas vraiment de dispersion car pendant des relaxations successives les volumes évoluent de la valeur plus grande à la plus petite à chaque relaxation successive. La dispersion reste faible sur les valeurs de V obtenues par $V = V^* - V\chi/M$. La diminution de V^* , pendant des relaxations successives, est due à une diminution du durcissement χ qui entre dans le facteur de correction $V\chi/M$. Dans le modèle de Kubin, on suppose que χ ne dépend que de la contrainte. Le fait que χ tende à diminuer au cours des relaxations successives, montre que la microstructure se relaxe pendant les relaxations successives.

On observe que le durcissement mesuré par relaxation successive est plus faible à haute température ou à haute contrainte. C'est bien ce qu'on attend à partir des courbes contrainte-déformation.

L'évolution du volume d'activation montre la dépendance habituelle comme fonction inverse de la contrainte (Balasubramanian 1970). Nous reportons sur la fig. 3.22 le meilleur ajustement correspondant à l'évolution du volume d'activation avec la contrainte appliquée. On note que l'exposant est exactement -1 à 1273 K et qu'il augmente à des températures plus basses.

En reprenant la formule (3.33), on observe qu'une variation du volume d'activation en $1/\sigma$ peut dériver d'une loi de fluage du type (loi de Dorn, formule 3.2):

$$\dot{\epsilon}_0 = A\sigma_a^n$$

Il faut rappeler que volume d'activation n'est pas mesurable si $\sigma_a V \approx n k T$ (voir 3.33). On compare dans le tableau 3.1 les valeurs du produit $\sigma_a V$ (on néglige l'effet des contraintes internes) avec kT à différentes températures.

T [K]	GF105 σV [eV]	GG105 σV [eV]	kT [eV]
973	3.6±2.4	3.7±2.2	0.08
1073	1.8±0.27	1.5±0.33	0.09
1173	1.2±0.13	1.3±0.11	0.10
1273	0.77±0.06	0.81±0.05	0.11

Tableau 3.1 Produit $\sigma_a V$ en fonction de la température.

On observe qu'à très haute température le terme $n k T$ peut être non négligeable par rapport à $\sigma_a V$ pour $n > 1$. Pour vérifier si c'est le cas nous avons mesuré l'exposant de

contrainte à 1273 K par saut de contrainte¹ entre 40 et 50 MPa. Nous avons mesuré $n = 3 \pm 0.1$. A très haute température $n \approx 0.4$ et le volume d'activation ne peut pas être mesuré avec précision.

La fig. 3.23 résume les résultats. On reporte les volumes d'activation corrigés de 973 à 1273 K: l'évolution des valeurs est semblable.

Les différences entre échantillons à grains fins et grossiers ne sont pas notables. Ceci fait penser que la taille des grains ne change pas le mécanisme de déformation. Dans les essais de déformation on a observé une influence importante de la taille des grains sur le comportement mécanique et une inversion des performances entre échantillons à grains fins et grossiers. L'absence de différences en ce qui concerne le volume d'activation fait penser que, quelle que soit la taille des grains et donc le libre parcours moyen dans le cobalt, le mécanisme qui contrôle la déformation reste le même.

On observe que l'évolution du volume d'activation en fonction de la contrainte ne présente pas une allure régulière. Les valeurs diminuent rapidement à basse contrainte pour se stabiliser ensuite entre 10 et 20 b³. Entre deux, il est possible de mettre en évidence une rupture de pente. Si l'on compare l'évolution du volume d'activation avec la courbe contrainte-déformation correspondante (fig. 3.21), on observe que cette rupture de pente correspond à la limite élastique macroscopique. Les contraintes relatives à la rupture de pente sont reportées dans la fig. 3.24. Sur cette figure on reporte aussi les valeurs de la limite élastique $\sigma_{y 0.04}$, mesurées en flexion. On peut estimer une erreur sur $\sigma_{y 0.04}$ de ± 50 MPa.

¹ Dans le cas où la loi de fluage est du type de la loi de Dorn (formule 3.2):

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sigma^n e^{-Q/kT}$$

l'exposant de contrainte n est donné par:

$$n = \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right|_T$$

On peut obtenir n en mesurant la vitesse de fluage avant et après un saut de contrainte instantané.

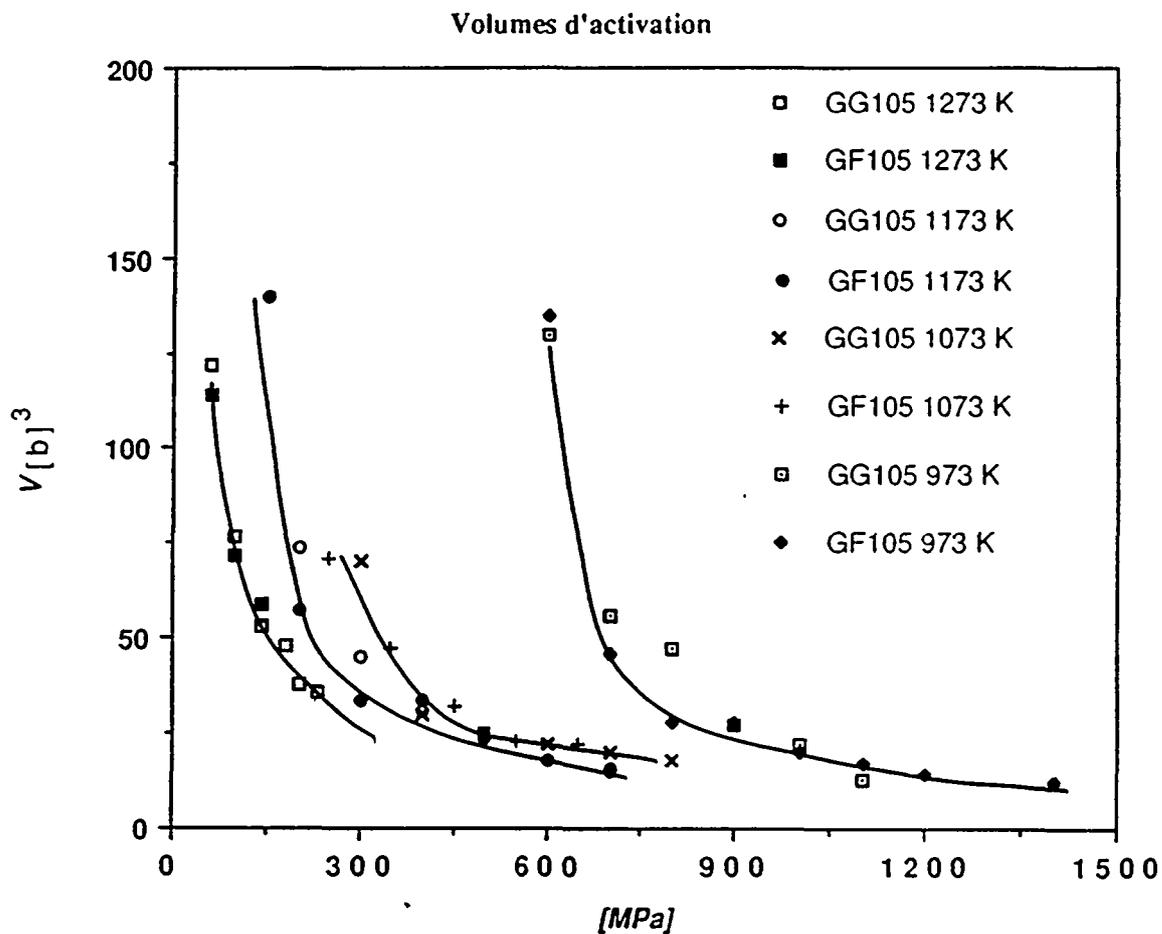


Fig. 3.23 Volumes d'activation dans WC-Co11% en fonction de la contrainte appliquée et de la température. Résumé des tests effectués.

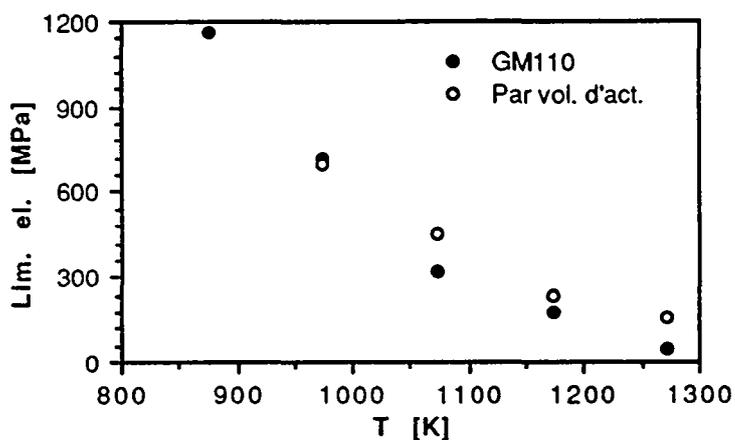


Fig. 3.24 Pseudo-limite élastique obtenue au changement de pente des courbes volume d'activation-contrainte.

Les mesures du volume d'activation nous amènent à définir une région pré-plastique pour une elongation relative $\epsilon_p < 0.04\%$ et une région plastique à $\epsilon_p > 0.04\%$. Ceci justifie à posteriori le choix de la limite élastique $\sigma_{0,04}$ (§ 3.3).

V diminue rapidement avec la contrainte dans la région pré-plastique. Le volume d'activation dans la région plastique se situe entre 50 et $10 b^3$ diminuant lentement avec la contrainte. On peut se demander si cette diminution signifie que V tend vers zero à très haute contrainte. Dans nos essais nous sommes limités à des déformations très petites. A $T < 1100$ K la rupture empêche de monter à des contraintes trop élevées. A haute température la cavitation rend peu significatifs les résultats obtenus pour une elongation supérieure à 1%.

Il faut noter qu'au-dessous de la limite élastique macroscopique plusieurs facteurs peuvent fausser la mesure du volume d'activation.

1) L'effet anélastique peut donner une contribution importante au-dessous de la limite élastique. Rosset (1983) montre que cet effet tend à augmenter les valeurs du volume d'activation.

2) L'effet de la distribution des contraintes dans l'éprouvette en flexion sera d'autant plus important que l'on se trouve près de la limite élastique macroscopique. Seulement une partie de l'éprouvette près de la surface est déformée plastiquement mais la relaxation est provoquée par la déformation élastique de tout l'échantillon.

3) L'évolution de la microstructure dans le domaine pré-plastique. Une diminution du volume d'activation dans la région pré-plastique a été observé dans le cuivre par Bonneville (1985). Le volume d'activation dépend de la microstructure et il ne peut être associé à un mécanisme précis que s'il est mesuré au début d'un stade de déformation ou à la limite élastique.

3.5 Mesure de l'énergie d'activation

3.5.1 Introduction

L'énergie d'activation est une grandeur caractéristique des mécanismes microscopiques de déformation. On a vu (§ 1.3) que les valeurs que l'on retrouve dans la littérature sont très différentes et souvent contradictoires. Souvent, on trouve des valeurs assez hautes par rapport à l'énergie d'autodiffusion du cobalt (2.8 eV). Certains auteurs optent pour un mécanisme présent dans la phase céramique (Lay 1986). Au contraire, nous avons vu dans les paragraphes précédents que le cobalt joue un rôle fondamental dans la déformation.

Dans ce paragraphe nous allons montrer d'abord que la mesure de l'énergie d'activation nécessite une recherche de conditions optimales d'expérience. Ensuite nous étudierons les corrections à apporter aux valeurs d'énergie d'activation, en se basant sur l'hypothèse que le mécanisme dominant a lieu dans la phase cobalt.

La mesure de l'énergie d'activation dans WC-Co présente diverses difficultés. Il ne faut pas oublier que nous étudions un matériau composite. Pour pouvoir mesurer des paramètres significatifs, il faut qu'un seul mécanisme de déformation soit prédominant. En particulier, il faut que la déformation plastique d'une seule phase contrôle la déformation du composite. On a vu que le cobalt contrôle clairement la déformation plastique jusqu'à 1100 K. Il n'est pas encore bien établi si c'est aussi le cas à température plus haute. Lors de la discussion il faudra vérifier la cohérence des valeurs obtenues avec un modèle microscopique de la déformation qui est basé sur la déformation d'une seule phase.

Il est nécessaire de rappeler ici que nous mesurons expérimentalement l'enthalpie d'activation:

$$\Delta H = -k T^2 \left(\frac{\partial \ln(\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)}{\partial T} \right)_{\sigma_a, R_l}$$

Il s'agit donc de mesurer la vitesse de fluage en variant la température, à contrainte appliquée et microstructure constante. La constance de ce dernier paramètre est fondamentale mais peu contrôlable. Il s'agira de choisir la méthode de mesure qui donne les meilleures garanties envers le contrôle de la microstructure. On discutera dans les paragraphes suivants trois méthodes que notre installation nous a permis de mettre en oeuvre.

3.5.2 Mesure de l'énergie d'activation au stade de fluage stationnaire

Traditionnellement, les mesures d'énergie d'activation se font en comparant la vitesse d'écoulement à différentes températures lorsqu'on atteint une vitesse $\dot{\epsilon}$ stationnaire. Dans ce cas on admet comme hypothèse que la microstructure est stable (Ahlquist 1970).

Dans WC-Co, il est difficile de repérer un état stationnaire dans les courbes de fluage. Comme on l'a déjà vu au paragraphe 2.6, on passe d'une situation de fluage logarithmique à basse température, à un état où la courbe de fluage présente un point d'inflexion entre le stade I de durcissement et le stade III qui conduit à la fissuration de l'éprouvette. Nous avons mesuré les vitesses d'écoulement à différentes températures en ce point qui est caractéristique. Entre 1173 et 1273 K, nous avons obtenu des enthalpies d'activation de 5.9 eV avec une contrainte de 300 MPa et 3.4 eV avec une contrainte de 200 MPa. Au-dessous de cette gamme de température, on devrait comparer des courbes à fluage logarithmique avec des courbes qui présentent un stade de fluage stationnaire. Il est difficile de trouver un critère de comparaison. Cependant on peut mesurer l'exposant de contrainte selon la loi $\dot{\epsilon} = A \sigma^n$ (tableau 3.2). Si on a un fluage logarithmique (1073 K), on comparera des vitesses de fluage obtenues au même taux de déformation $\dot{\epsilon}$.

T [K]	σ [MPa]	n	A [s ⁻¹] [MPa ⁻¹]
1073	170	1	3.0.10 ⁻¹⁵
1073	240	0.8	1.4.10 ⁻¹³
1173	240	1.9	7.8.10 ⁻²¹
1273	90	3.3	6.9.10 ⁻³¹

Tableau 3.2 Exposants de contrainte mesurés en fluage.

On observe que l'exposant de contrainte augmente avec la température.

Les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par la méthode ci-dessus présentent grande incertitude expérimentale. D'autre part, il est gênant de ne pouvoir donner une justification physique au choix de la vitesse au point d'inflexion comme vitesse caractéristique, car il n'est pas sûr que l'on retrouve en ce point la même microstructure à différentes températures. C'est pourquoi nous avons choisi une autre méthode expérimentale.

3.5.3 Méthode des sauts de température

Le problème des expériences précédentes est de comparer des vitesses de fluage en gardant l'état de la microstructure constant. On peut alors utiliser une autre méthode. Pendant un essai de fluage on effectue un saut de température suffisamment rapide pour que l'évolution de la microstructure soit négligeable pendant le saut de température. On compare les vitesses de fluage $\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2$ avant et après le saut respectivement. Ces vitesses sont mesurées dans un intervalle de temps pendant lequel la microstructure peut être considérée stable. Si la variation de température est petite on a une mesure de l'enthalpie d'activation:

$$\Delta H = k T^2 \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \approx k T^2 \frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta T} = k T^2 \frac{\ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}{T_2 - T_1}$$

Une condition essentielle à l'application de la méthode est que le durcissement varie lentement. Plus précisément il faut que $\frac{\partial \dot{\epsilon}}{\partial t}$, mesuré pendant le fluage avant et après le saut, soit négligeable par rapport à la variation de vitesse due au saut lui-même. L'observation de $\frac{\partial \dot{\epsilon}}{\partial t}$ nous donne aussi une estimation des variations de la microstructure.

Si la condition ci-dessus est réalisée on a l'avantage de pouvoir effectuer sur le même échantillon plusieurs sauts. On peut donc étudier l'évolution des valeurs de l'énergie en fonction de la température, de la contrainte, de la vitesse de fluage et de la déformation.

Dans le cas du WC-Co, une deuxième condition s'ajoute. La déformation doit être inférieure à 1.5 % qui est le seuil après lequel on observe la cavitation à haute température.

A cause de la première condition il faut laisser fluer l'échantillon suffisamment longtemps pour stabiliser la vitesse de fluage. Toutefois si $\dot{\epsilon}$ est inférieur à $1 \cdot 10^{-7}$, les instabilités du montage et de la régulation de la charge deviennent trop importantes. En conclusion, on ne peut laisser fluer l'échantillon que dans un domaine limité de vitesses. Cela limite les combinaisons de charge et température pendant les essais de fluage.

Il a été possible de réaliser ce type d'expérience grâce à la faible inertie de notre système de chauffage et au réglage automatique de la température. Nous pouvons faire des sauts de température de 20 K en moins que 30 s avec une température finale stable.

Nous présentons ici deux méthodes: l'une avec des sauts de température positifs ($\Delta T > 0$) et l'autre avec des sauts négatifs ($\Delta T < 0$). La comparaison de ces deux méthodes permet de trouver les conditions d'expérience optimales pour avoir une microstructure stable pendant les sauts de température.

Dans la figure 3.25, on peut comparer le fluage pendant des sauts de température à $\Delta T > 0$ et $\Delta T < 0$. Si, après un saut à $\Delta T > 0$, on observe une variation rapide de la vitesse d'écoulement, on se trouve par contre dans une situation tout à fait stable dans le cas d'un saut à $\Delta T < 0$. Ainsi la mesure des vitesses d'écoulement aux deux températures est plus précise car elle peut être effectuée sur des périodes beaucoup plus longues (30 min. au moins), en évitant l'influence des instabilités dues à l'adaptation du montage.

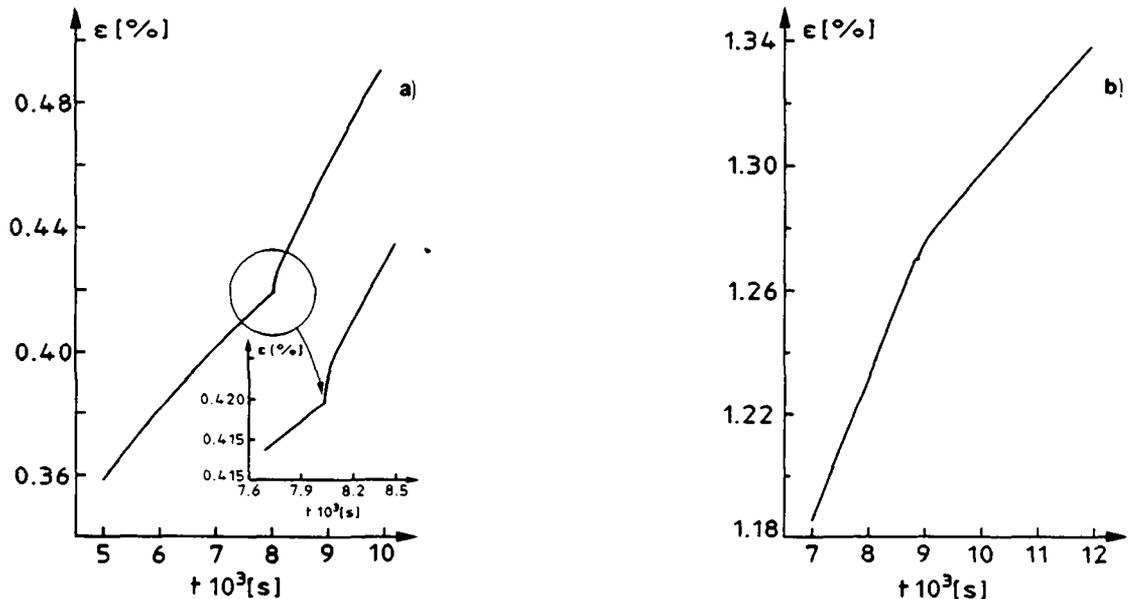


Fig. 3.25 Détail de la courbe de fluage pendant un saut de température. a) température croissante, b) température décroissante.

Les mesures d'énergie d'activation par sauts de température positifs ont deux sources d'incertitude:

- 1) L'adaptation du montage est beaucoup plus lente dans le cas de sauts à $\Delta T > 0$ (env. 120 s).
- 2) La courbe $\epsilon(t)$ que l'on observe après un saut de température à $\Delta T > 0$ montre un durcissement beaucoup plus important que celle qu'on obtient après un saut à $\Delta T < 0$ qui est pratiquement rectiligne.

En effet, avec un saut à $\Delta T > 0$ on passe d'une vitesse plus petite à une plus grande donc d'un état à évolution lente à un état à évolution rapide. Avec un saut de température à

$\Delta T > 0$, on favorise l'évolution de la microstructure. Par contre, si l'on effectue des sauts en faisant décroître la température on passe, après chaque saut, à des conditions qui ralentissent l'évolution de la microstructure.

D'après ces considérations, il est difficile de mesurer la pente de la courbe $\epsilon(t)$ après un saut à $\Delta T > 0$ afin d'obtenir la vitesse de fluage. La mesure de l'énergie d'activation par sauts de température positifs est à priori moins fiable. Les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par les deux méthodes sont présentées dans le prochain paragraphe.

Méthode des sauts de température à $\Delta T > 0$

Sur la fig. 3.26, on observe sur une courbe de fluage typique les effets des sauts de température successifs. On remarque que l'enthalpie d'activation augmente avec la température.

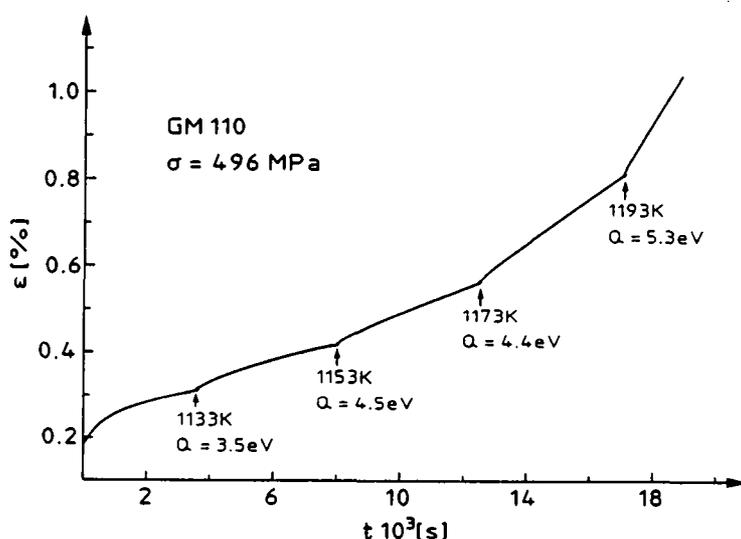


Fig. 3.26 Courbe de fluage avec sauts de température positifs.

Cette tendance à évoluer est observée surtout à $T < 1100 \text{ K}$. Sur la fig. 3.27 on montre les valeurs obtenues dans les mesures par sauts de température ($\Delta T > 0$) sur divers échantillons. On reporte le type d'échantillon et la contrainte appliquée. Sur chaque échantillon, on effectue plusieurs mesures comme présentées à la fig. 3.26. Si l'on compare des expériences commencées à températures différentes, on ne retrouve pas des valeurs bien reproductibles pour une même température. Les valeurs de l'enthalpie d'activation dépendent de la déformation et de la contrainte. On observe une évolution qui est claire: l'enthalpie d'activation passe de 2 eV environ à des valeurs stables entre 6 et 7 eV au-dessus de 1100 K.

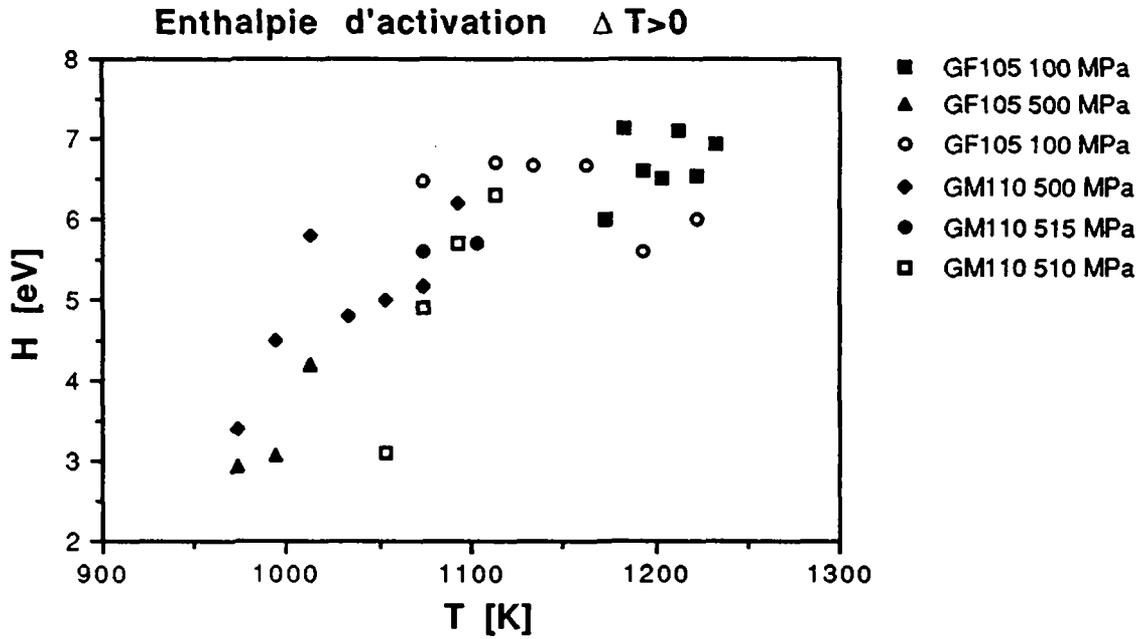


Fig. 3.27 Energie d'activation apparente mesurée par sauts de température ($\Delta T > 0$).

Méthode des sauts de température à $\Delta T < 0$

Nous avons vu que la mesure de l'énergie d'activation par sauts de température à $\Delta T > 0$ présente une incertitude expérimentale non négligeable due à un durcissement rapide juste après le saut: Cette évolution de la microstructure pourrait expliquer la variation des valeurs de l'enthalpie d'activation.

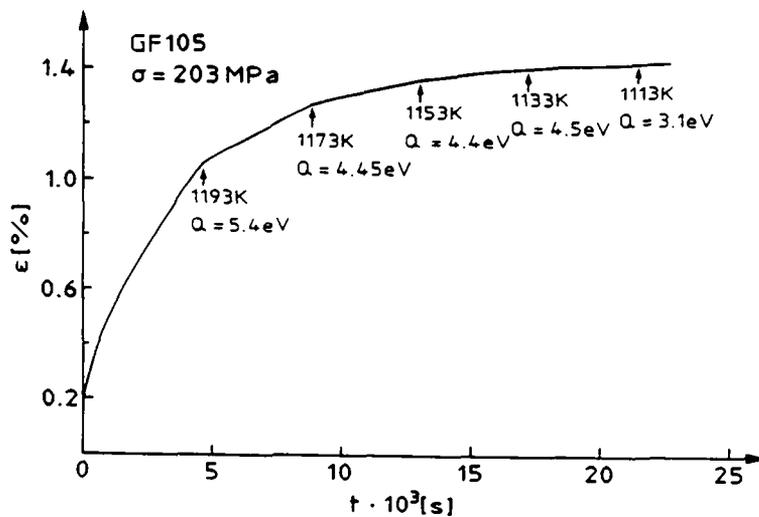


Fig. 3.28 Courbe de fluage avec sauts de température négatifs.

La fig. 3.28 montre les enthalpies d'activation que l'on obtient pendant un essai par sauts de température à $\Delta T < 0$: on remarque qu'il existe toujours une évolution pendant des sauts de température successifs. Les enthalpies ont tendance à décroître en diminuant la température.

On peut affirmer que la variation des valeurs de l'enthalpie d'activation n'est pas due à l'évolution de la déformation car l'enthalpie augmente avec la température aussi bien lors de sauts à $\Delta T < 0$ que lors de sauts à $\Delta T > 0$. Donc cette évolution n'est due qu'à la température. Ceci est confirmé par l'expérience suivante (fig. 3.29): on effectue une série de sauts de température entre 1273 et 1253 K avec $\Delta T > 0$ ou $\Delta T < 0$ alternativement. On observe que, en tenant compte de l'incertitude expérimentale (± 0.5 eV), les enthalpies d'activation ne dépendent pas de la déformation. Par contre, on remarque que les valeurs obtenues avec des sauts de température positifs sont systématiquement plus élevées que celles mesurées à $\Delta T < 0$. Etant donné que les mesures de vitesse sont prises sur des périodes de l'ordre de 1000 s, il est probable que l'adaptation du montage influence la mesure sur un temps plus long que 120 s comme on pourrait l'estimer par la courbe de la fig. 3.25.

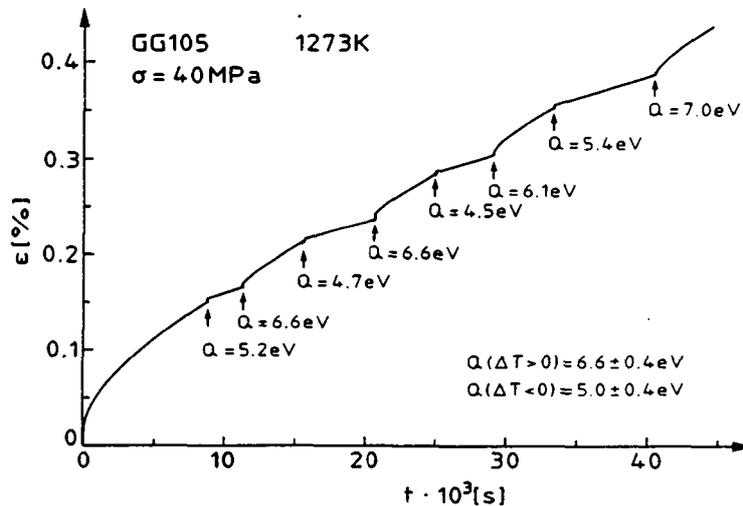


Fig. 3.29 Courbe de fluage à 1273 K avec sauts de température alternés entre 1273 K et 1253 K. L'enthalpie d'activation ne dépend pas de l'écroutissage. On reporte les enthalpies d'activation moyennes pour les sauts à $\Delta T > 0$ et $\Delta T < 0$.

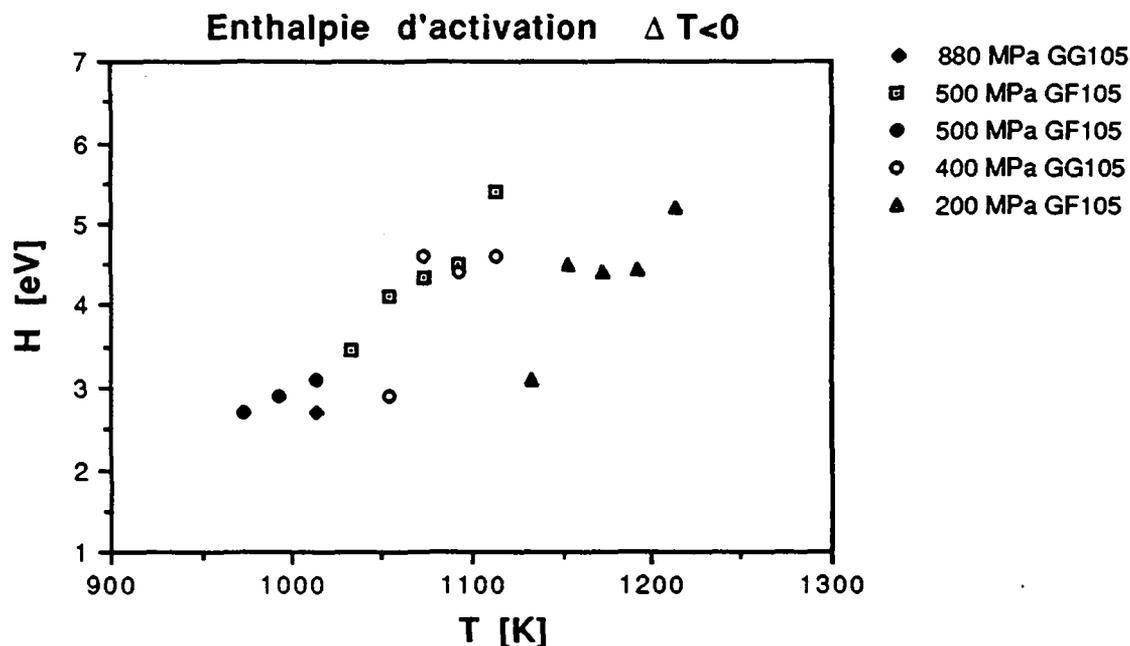


Fig. 3.30 Energie d'activation apparente mesurée par sauts de température ($\Delta T < 0$).

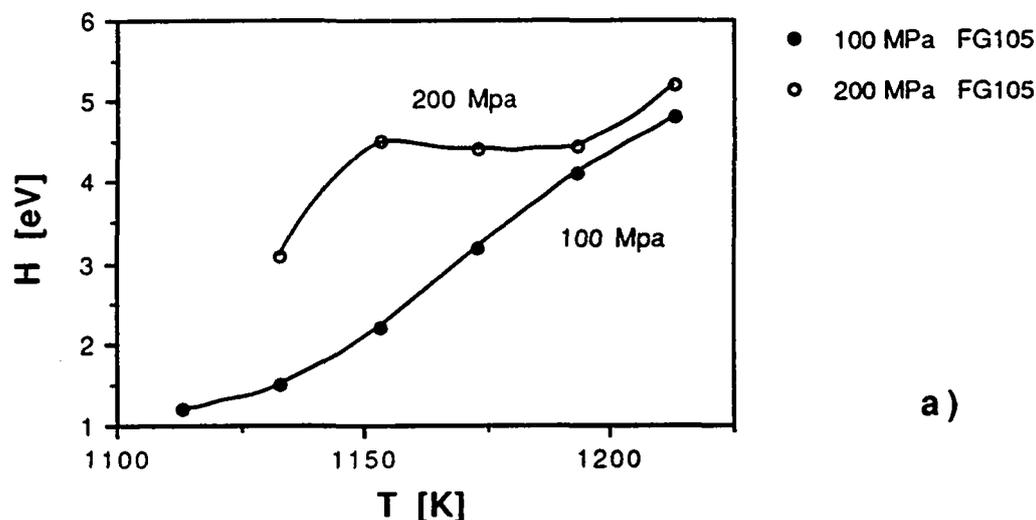
Considérant l'ensemble des valeurs obtenues (fig.3.30), comme pour des sauts de température à $\Delta T > 0$, on observe le passage d'un niveau d'énergie caractéristique pour $T > 1100$ K à un niveau caractéristique des basses températures.

L'enthalpie d'activation à haute température se situe entre 5.4 et 4.5 eV. La différence entre ce niveau et celui que l'on observe pour des sauts à $\Delta T > 0$ (fig. 3.27) correspond bien à la différence aux enthalpies mesurées dans l'essai à sauts de température alternés ($\Delta T > 0$ et $\Delta T < 0$) de la fig. 3.29. Après un certain nombre de sauts on observe une diminution rapide de la vitesse de fluage et des énergies autour de 3 eV (GF105 à 200 MPa et GG105 à 400 MPa dans la fig. 3.30).

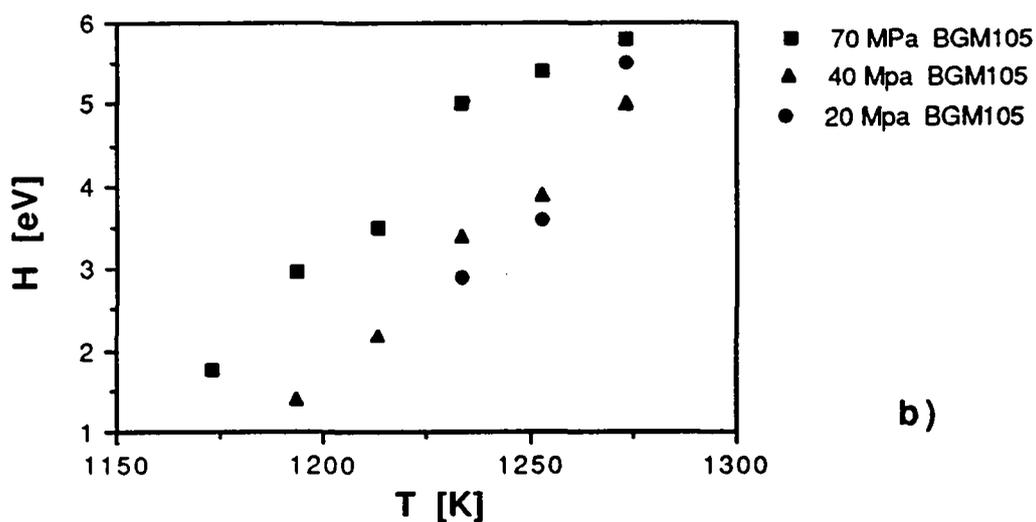
A basse température, les valeurs de l'enthalpie tendent vers 2.5 eV indépendamment de la contrainte de fluage (500-880 MPa). Cette valeur est très proche de l'énergie d'autodiffusion du cobalt (2.8 eV, Badia 1969) et de l'énergie de diffusion du tungstène dans le cobalt (2.5 eV, Davin 1963).

A $T > 1100$ K, on observe une variation très rapide des valeurs de l'énergie comme le montrent les essais effectuées à très haute température (fig. 3.31).

Les essais effectués à $T > 1150$ K sont reportés dans des graphiques séparés. A très haute température on ne peut appliquer que des contraintes faibles ($30 < \sigma < 70$ MPa) pour ne pas avoir rapidement de la cavitation ($\epsilon > 1.5\%$).



a)



b)

Fig. 3.31 Essais de fluage à haute température. a) La diminution des valeurs de l'enthalpie d'activation est liée au niveau de contrainte. b) Les contraintes applicables autour de 1200 K donnent toujours des valeurs croissantes avec la température.

Dans ce cas, on observe une diminution rapide des valeurs de l'enthalpie et en même temps de la vitesse de fluage. Le mécanisme activé au début de l'essai de fluage semble bloqué. On passe alors à un mécanisme caractérisé par une enthalpie d'activation plus basse (env. 1 eV) mais qui permet des vitesses de fluage beaucoup plus faibles, ce qui est à priori contradictoire. Dans la fig. 3.31, on peut comparer plusieurs essais de fluage effectués sur des échantillons de type GF105 3.31a) et BGM105 3.31b). Dans le cas de

l'échantillon à grains fins on observe un niveau constant pour une contrainte appliquée de 200 MPa, tandis que pour une contrainte de 100 MPa on observe des valeurs qui croissent avec la température. A très haute température on a des valeurs toujours croissantes avec la température pour les charges appliquées dans nos essais.

Il est intéressant d'étudier les valeurs de l'enthalpie d'activation en fonction de la déformation ϵ et de la vitesse $\dot{\epsilon}$ (fig. 3.32). Les conditions expérimentales qui donnent des valeurs stables ou décroissantes permettent de définir deux régimes de fluage:

- I) régime stable caractérisé par des enthalpies d'activation de 5 ± 0.5 eV que l'on obtient à vitesse de déformation $\dot{\epsilon} > 5 \cdot 10^{-5} [s^{-1}]$
- II) régime transitoire caractérisé par des enthalpies d'activation décroissantes lors de sauts de température à $\Delta T < 0$, jusqu'à 1 eV.

Les valeurs d'enthalpie au-dessus de 4.5 eV sont obtenues à haute vitesse de déformation ($\dot{\epsilon} > 5 \cdot 10^{-5} [s^{-1}]$).

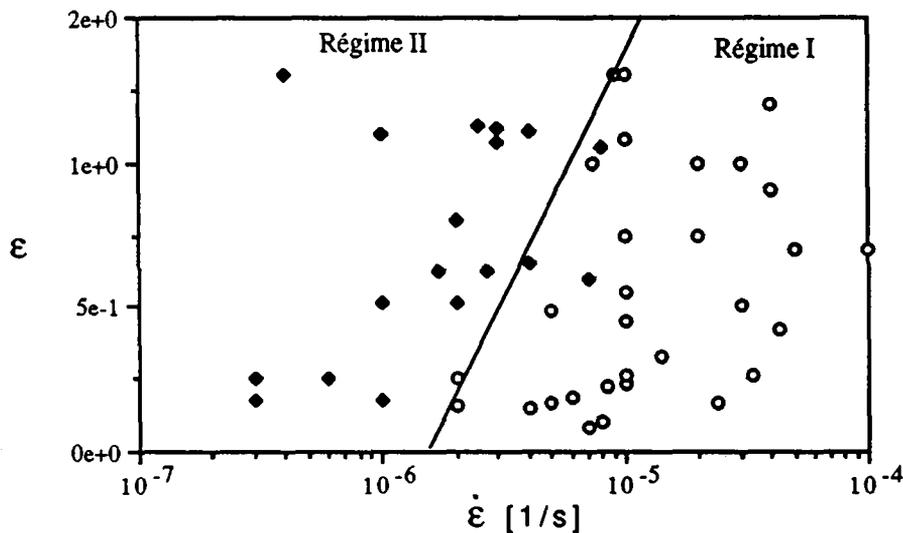


Fig. 3.32 Régimes de fluage selon les valeurs d'enthalpie d'activation. Régime I: haute enthalpie d'activation. Régime II: transitoire.

3.6 Résumé des essais de déformation

Les essais de flexion à vitesse de déformation constante permettent de déterminer quelle phase contrôle la déformation à haute température du WC-Co. Les courbes σ - ϵ sont en effet une sorte de signature du matériau pour une composition, température et vitesse de déformation données. Leur comparaison, en faisant varier les caractéristiques chimiques

et microstructurales des échantillons, permet d'identifier quels facteurs peuvent limiter la déformation plastique. Les essais de flexion apportent une contribution fondamentale pour la détection des mécanismes de déformation et pour le développement de nouvelles nuances qui peuvent être facilement confrontées aux nuances de base WC-Co.

D'après ces essais il apparaît clair que le cobalt contrôle la déformation à haute température. La mise en solution dans cette phase d'éléments déjà présents dans le composite comme le tungstène, ou ajoutés, comme le ruthénium, peut limiter nettement la déformation du WC-Co. A très haute température (domaine III, § 2.4), la déformation est associée à la cavitation et alors l'effet des impuretés semble être moins important.

L'étude de l'influence de la taille des grains nous apporte des informations supplémentaires sur les mécanismes de déformation.

Jusqu'à 1100 K (domaines I, II), une granulométrie fine, et donc des plages de cobalt aussi plus fines, limite la déformation plastique. Si les vecteurs de la déformation sont les dislocations du cobalt, limiter la taille des grains signifie durcir le matériau par empilement de dislocations selon la loi de Hall-Petch (Hall 1951, Petch 1956).

A haute température (domaine III), c'est une granulométrie grossière qui est avantageuse si l'on veut limiter la déformation. La température de transition (≈ 1100 K) se situe dans le domaine IIb. Lors de la modélisation des mécanismes de déformation, il faudra envisager des processus où la vitesse de déformation est inversement proportionnelle à la taille des grains.

Sur la base de ces considérations, on a développé une nouvelle nuance qui possède une granulométrie fine et une matrice formé d'un alliage à base de Cobalt-Chrome. Les performances de cette nuance en ce qui concerne la résistance à la déformation plastique sont très bonnes pour des températures jusqu'à 1200 K.

Les mesures en flexion donnent des informations très importantes mais toujours qualitatives. On vise à définir des mécanismes de déformation précis par la mesure des paramètres d'activation.

Le volume d'activation varie de façon inversement proportionnelle à la contrainte. La courbe volume-contrainte est marquée par une rupture de pente qui semble bien corrélée avec la limite élastique macroscopique. Il semble que, dans un domaine pré-plastique, le volume diminue très rapidement pour se stabiliser ensuite vers des valeurs entre 40 et

20 b³. On peut considérer ces valeurs comme valeurs caractéristique du (des) processus de déformation dans WC-Co.

La mesure de l'énergie d'activation présente des difficultés expérimentales importantes. La difficulté principale est celle de comparer des échantillons ayant la même microstructure. On a trouvé des conditions expérimentales où cette condition peut être vérifiée pendant la mesure c.-à-d. pendant les sauts de température. Nous avons montré que des sauts de température à $\Delta T < 0$ donnent les meilleurs résultats. Les valeurs de l'enthalpie d'activation au-dessus de 1100 K dépendent des conditions d'expérience. A vitesse de déformation $\dot{\epsilon} > 5 \cdot 10^{-5}$ nous trouvons des valeurs de 5 ± 0.5 eV. A vitesse de déformation plus basse, on observe des valeurs qui diminuent si on descend en température ($\Delta T < 0$) et tendent vers 1 eV.

Chapitre 4

Mesure des contraintes résiduelles par diffraction de neutrons

4.1 Introduction: contraintes résiduelles dans les composites

Un matériau composite développe nécessairement des contraintes résiduelles. En effet l'introduction de particules dans une matrice engendre une distorsion du réseau cristallin qui doit s'adapter à la forme de l'inclusion. Naturellement, la distorsion élastique ne suffit pas pour une adaptation parfaite. L'interface sera une source de dislocations qui vont relaxer les contraintes en propageant la distorsion à l'intérieur du cristal.

Les contraintes résiduelles les plus importantes proviennent du procédé de fabrication. Les composites céramique-métal associent des matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique très différents. En abaissant la température à partir de la température de frittage, la matrice métallique voit son volume diminuer plus rapidement en comprimant les inclusions de céramique. Cela limite le choix des combinaisons métal-céramique. En effet, souvent, les contraintes provoquent la décohésion des interfaces. De là, naît l'importance d'utiliser des matériaux qui ont une bonne adhésion des interfaces. Dans le cas du WC-Co cette adhérence est excellente. Le Co mouille parfaitement le WC (Ramqvist 1965). On doit s'attendre au développement de contraintes résiduelles d'origine thermique très élevées et sans décohésion d'interfaces.

Les contraintes résiduelles sont une source de déformation plastique. Les défauts de structure (lacunes, dislocations) peuvent relaxer ces contraintes. La mobilité des défauts étant une fonction de la température, il est important d'étudier l'évolution des contraintes résiduelles avec la température. D'une part, cela nous donne une indication de la mise en mouvement des défauts de structure. D'autre part, la mesure des contraintes résiduelles est importante pour déterminer quelles sont les contraintes effectives dans le matériau, afin de mesurer correctement les paramètres d'activation.

4.2 Diffraction de neutrons à haute température: montage expérimental

Les mesures de diffraction ont été effectuées dans un diffractomètre à neutrons conventionnel situé au Laboratoire National de Risø (DK).

Le diffractomètre considéré utilise le caractère ondulatoire des neutrons. Ceci est différent des spectromètres à temps de vol qui en utilisent le caractère de particule. Il est donc très semblable à un diffractomètre pour rayons X. Les avantages de l'utilisation des neutrons sont les suivants:

1) La profondeur de pénétration des neutrons est environ 1000 fois supérieure à celle des rayons X dans les métaux. Ainsi on peut avoir accès aux contraintes résiduelles du "bulk". L'état de contrainte de la surface peut avoir une influence sur la résistance à la rupture du matériau, toutefois, ce sont les contraintes dans le matériau qui influencent la déformation plastique et donc le comportement à haute température. Les rayons X se révèlent inefficaces dans ce cas.

2) Les neutrons thermiques qui sortent d'un réacteur nucléaire à fission ont un spectre de vitesses, et donc d'énergie, assez large. On peut, à l'aide d'un monochromateur choisir la longueur d'onde qui s'adapte le mieux au matériau choisi, à la géométrie du diffractomètre etc.

3) La pénétration des neutrons facilite aussi la construction d'une enceinte à vide pour des mesures à haute température. Le Laboratoire National de Risø dispose d'un montage très simple fixé au diffractomètre pour des mesures à haute température jusqu'à 2000 °C. Pour les mesures à haute température, les échantillons sont entourés par une feuille en tantale qui sert de résistance électrique. Le four est placé à l'intérieur d'une boule de quartz où l'on a un vide de 10^{-4} Torr.

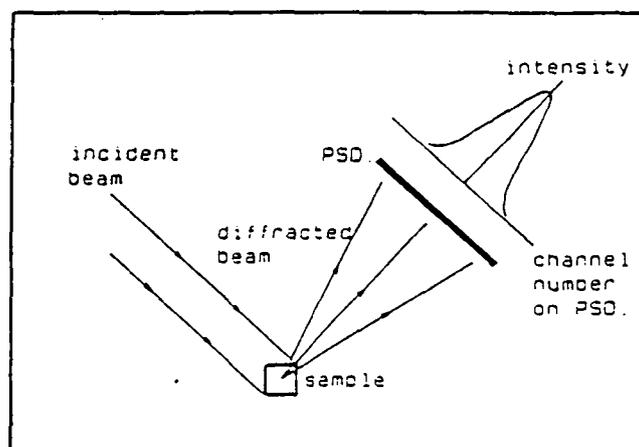


Fig. 4.1 Schéma du montage expérimental.

Un schéma du montage expérimental est montré à la fig. 4.1. Un monochromateur en graphite nous permet de sélectionner la longueur d'onde. Toutes les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde de 3.089 Å. La détection des neutrons diffractés se fait par un détecteur PSD (position sensitive detector) à décharge capacitive. Ce genre de détecteur, maintenant assez répandu, permet de collecter en même temps tous les neutrons diffractés entre deux angles distants de environ 6°. Cette méthode remplace le balayage avec une fenêtre les angles de diffraction en mesurant l'intensité en chaque point. Avec de tels détecteurs on réduit énormément les temps d'acquisition d'un spectre. Dans notre cas, les pics étaient mesurés durant une période de 5 à 10 minutes afin d'obtenir une résolution satisfaisante.

Les pics sont approximés par la méthode des moindres carrés par une courbe gaussienne (fig. 4.2). Ceci permet de donner la hauteur, la position et la largeur à mi-hauteur de chaque pic de diffraction. De la position on dérive, par la loi de Bragg, l'espacement des plans associés à un pic de diffraction.

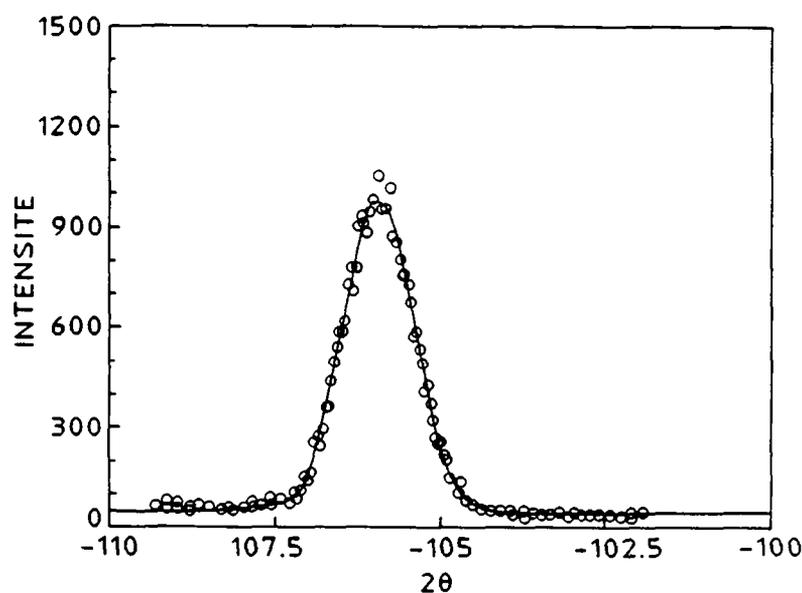


Fig. 4.2 Pic de diffraction et approximation gaussienne (trait continu).

La température est mesurée par un thermocouple Chromel-Alumel (type K) placé dans un trou au centre des échantillons. La température est réglée par un régulateur P.I.D. Eurotherm 818P (voir § 3.1) qui permet une stabilité meilleure que ± 1 °K. Les mesures de diffraction sont effectuées tous les 200 K, après stabilisation de la température (pendant 20 minutes). La vitesse de chauffage est constante: 20 K / min.

Un programme de température est montré à la fig. 4.3. Nous n'avons pas remarqué de changements importants des positions des pics de diffraction entre la montée et la descente en température. Pour cette raison, on a choisi d'effectuer une mesure tous les 200 K. Au paragraphe suivant, les points expérimentaux obtenus en chauffant et en refroidissant sont reportés sur le même graphique. Dans la plupart des échantillons on a commencé les mesures à 773 K.

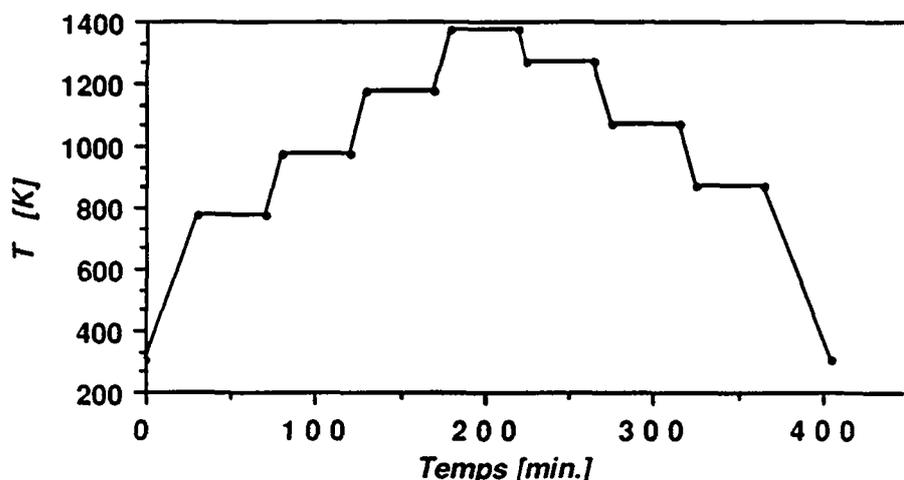


Fig. 4.3 Programme de température standard. Les mesures sont effectuées pendant les paliers de température.

Méthode de mesure

L'allongement élastique en tension (ou compression) est mesuré en comparant la variation de la distance $d_{(hkl)}$ entre les plans d'une famille $\{hkl\}$ par rapport à la distance de référence dans le matériau sans contraintes $d_{o(hkl)}$. Cette référence est mesurée sur des poudres. Ainsi

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{(hkl)}(T) - d_{o(hkl)}(T)}{d_{o(hkl)}(T)} \quad (4.1)$$

Nous n'avons pu mesurer que les neutrons diffractés par le WC. Le signal dû au cobalt est très faible à cause de sa faible concentration et d'une section efficace petite. Les contraintes dans le cobalt peuvent être estimées à partir de l'équation d'équilibre (Noyan et Cohen 1987):

$$V_{Co} \sigma_{Co} + V_{WC} \sigma_{WC} = 0 \quad (4.2)$$

où V_{Co} et V_{WC} sont les volumes des deux phases.

On a considéré les réflexions des familles de plans {100} et {101} dans WC. A partir de la mesure de $d_{(100)}$ et $d_{(101)}$ on peut obtenir les paramètres de la maille hexagonale du WC (fig.1.1).

$$a = d_{100} * \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (4.3)$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d_{101}^2} - \frac{4}{3} \frac{1}{a^2}}} \quad (4.4)$$

Les distances de référence ont été obtenues, à température ambiante, par diffraction de neutrons sur les poudres utilisées pour la fabrication de nos échantillons. A haute température on a utilisé les données les plus récentes de diffraction X (Touloukian 1977) et de neutrons (Krawitz 1989a). Les paramètres que nous avons mesuré à température ambiante par diffraction de poudres sont:

$$a = 2.9064 \text{ (2.9062)}^1$$

$$c = 2.8430 \text{ (2.8376)}$$

Après avoir obtenu l'élongation relative on peut calculer le tenseur des contraintes σ_i ($i=1,6$) par:

$$\sigma_i = C_{ij} \epsilon_j \quad (4.5)$$

où C_{ij} est le tenseur des constantes élastiques en notation à 2 indices et 6 composantes. Les valeurs des composantes de C_{ij} ont été obtenues par Lee et Gilmore (1982) et sont données dans le tableau 4.1.

Composante	Constantes élastiques [GPa]
C_{11}	720
C_{33}	972
C_{44}	328
C_{12}	254
C_{13}	267

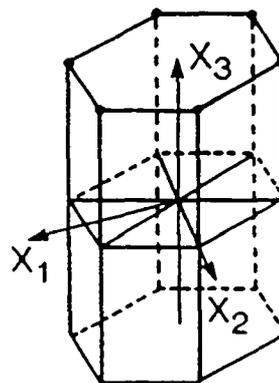


Tableau 4.1 Constantes élastiques d'un monocristal de WC (notation à deux indices) et système de coordonnées choisi (d'après Lee et Gilmore 1982).

¹ Entre parenthèse on a les valeurs standard des tables: Powder Diffraction File JCPDS, Ed. Intern. Center for Diffraction Data (1988). La bonne corrélation de ces valeurs avec les nôtres est une vérification de la calibration du spectromètre effectuée initialement sur le pic (101) de Al_2O_3 .

En mesurant les contraintes dans WC-Ni, Krawitz (1989b) a montré que les contraintes de cisaillement dans WC étaient négligeables. Avec cette supposition le tenseur ϵ_i est réduit à ses premières 3 composantes. Ainsi en considérant la symétrie hexagonale et les valeurs du tableau 4.1 nous obtenons par la formule (4.5):

$$\sigma_a = (267 \epsilon_a + 974 \epsilon_c) \text{ [GPa]} \quad (4.6)$$

$$\sigma_c = (534 \epsilon_a + 972 \epsilon_c) \text{ [GPa]} \quad (4.7)$$

4.3 Résultats expérimentaux

A la fig. 4.4 est reporté à titre d'exemple la distance entre les plans cristallins de la famille $\{101\}$ mesurée dans l'échantillon à grains fins GF105.

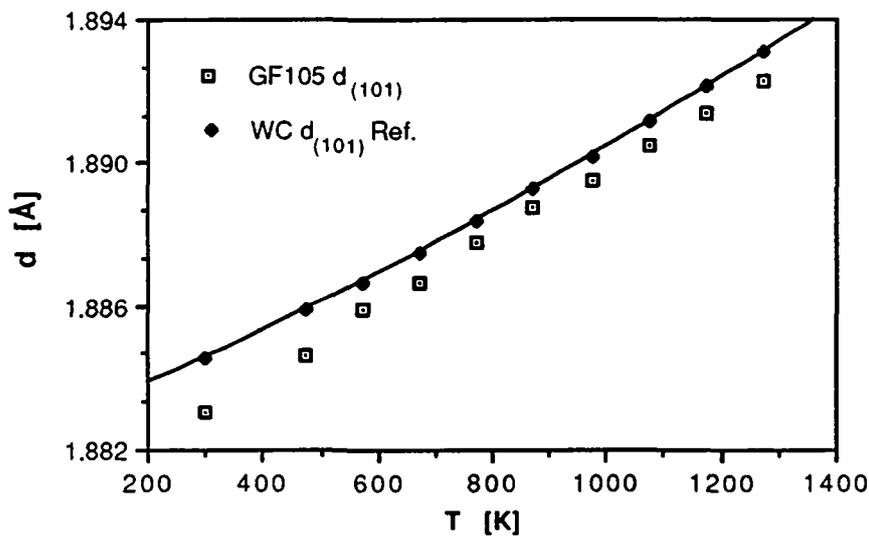


Fig. 4.4 Distance des plans $\{101\}$ dans WC mesurée dans des poudres, supposées libres de contraintes résiduelles, et dans WC-Co.

A la figure 4.5, est réportée l'élongation relative selon la direction $[101]$ pour tous les échantillons. On observe un comportement commun aux différentes nuances: l'élongation, qui dérive de la compression à température ambiante, diminue en valeur absolue jusqu'à 900 K. Ensuite elle reste constante pour des températures plus élevées. Nous ne disposons pas de mesures entre 400 et 600 K que sur l'échantillon GF105. Par les mesures effectuées dans cet échantillon, on peut confirmer que l'élongation suit une courbe continue et sans sauts.

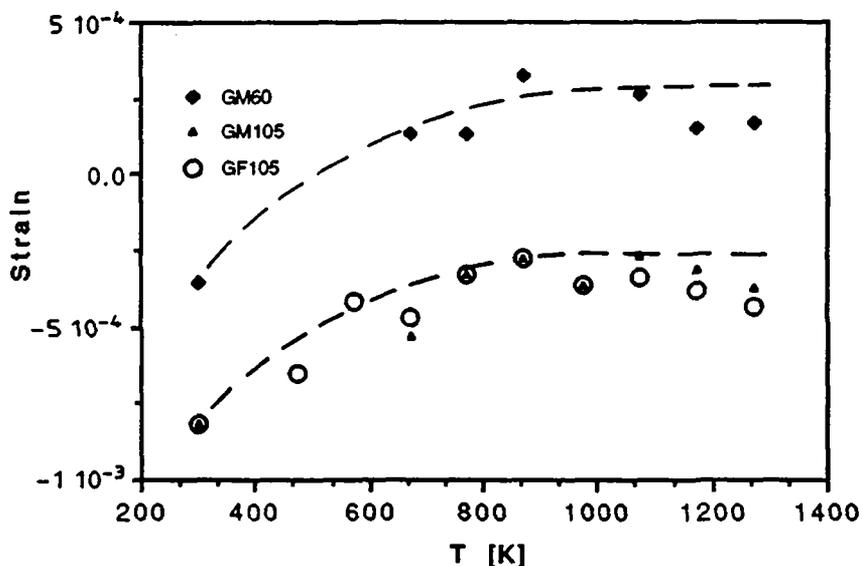


Fig 4.5 Elongation relative dans WC selon la direction [101] pour tous les échantillons étudiés.

A partir des mesures de l'élongation relative on a calculé les contraintes selon les directions cristallographiques principales du WC (axes a et c). Les contraintes sont réportées sur les figures 4.6 et 4.7. Le WC est en forte compression à température ambiante, les contraintes diminuent en valeur absolue jusqu'à atteindre un plateau vers 900 K. L'effet de la taille des grains est négligeable ainsi que l'effet d'un recuit de 6 h à 1273 K (pas reporté).

Un résultat, à priori étonnant, est l'anisotropie observée entre les deux axes principaux. A haute température, les contraintes selon l'axe c passent de la compression à la tension, ce qui est aussi surprenant. Une erreur relative de $\pm 200 \text{ MPa}^1$ estimée à partir de mesures

¹ Cette erreur peut paraître grande mais le module élastique du WC est tellement élevé qu'une petite variation des paramètres du réseau entraîne des variations de contrainte extrêmement importantes. L'erreur estimée sur l'élongation est en effet de $\pm 7.10^{-4} \text{ \AA}$, ce qui correspond à $\pm 3.5.10^{-4}$ d'allongement relatif.

successives à la même température n'est pas suffisante pour justifier les différences.

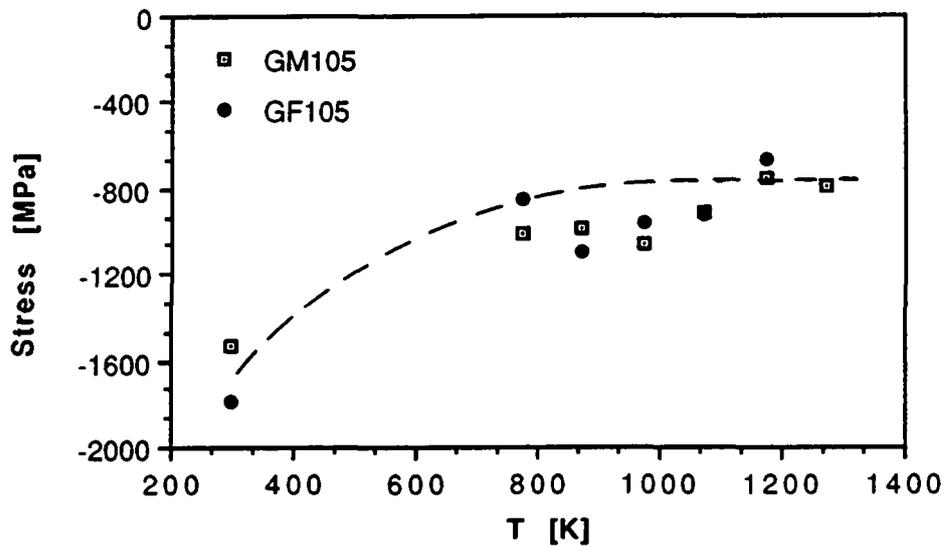


Fig. 4.6 Contraintes résiduelles dans WC selon l'axe cristallographique a.

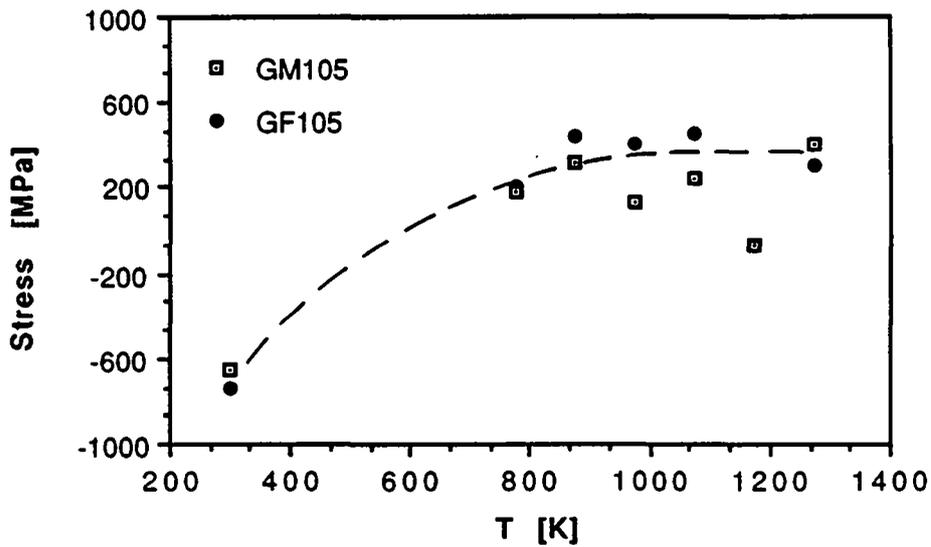


Fig. 4.7 Contraintes résiduelles dans WC selon l'axe cristallographique c.

Si l'on compare les contraintes mesurées dans WC-6%Co (fig. 4.8) avec les précédentes (échantillons avec 10.5%Co poids) on observe un déplacement moyen des contraintes vers la tension dans les échantillons à 6%Co. Selon l'axe c on obtient des contraintes en tension jusqu'à 1000 MPa.

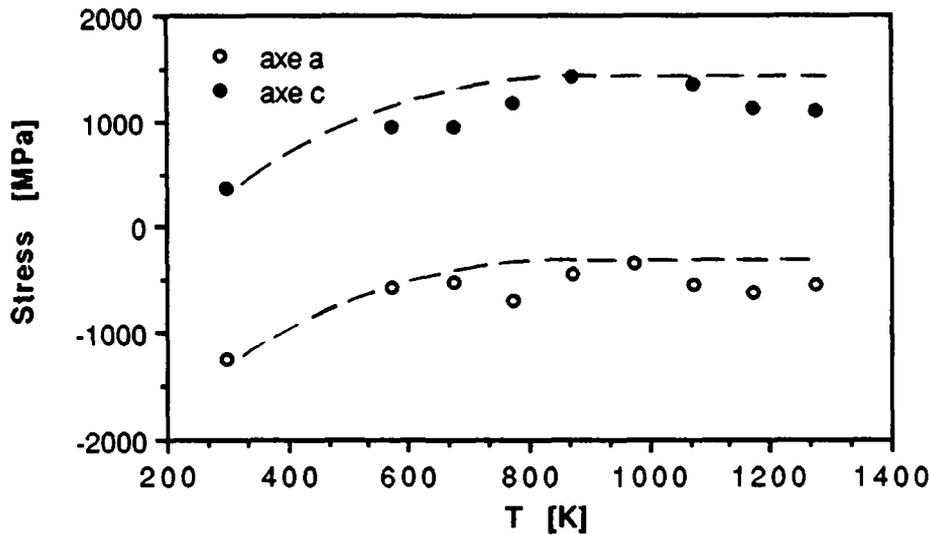


Fig. 4.8 Contraintes résiduelles dans WC+6%Co poids.

Pour montrer que c'est bel et bien le cobalt qui est responsable des contraintes de compression sur les grains de WC, nous avons mesuré les contraintes résiduelles dans un échantillon GM110 et nous avons ensuite attaqué le cobalt dans HCl bouillant durant 15 heures (Dawihl et Hinnüber 1943). Plus de 75% du cobalt était attaqué par ce traitement chimique. Seule une petite quantité restait au centre de l'échantillon et entre les grains de WC. Comme le montre la fig. 4.9, on observe une chute de la contrainte à basse température après avoir enlevé le cobalt. Le niveau atteint est gardé (avec une certaine dispersion) même à haute température. Il faut noter que soit les contraintes en tension soit celles en compression sont réduites.

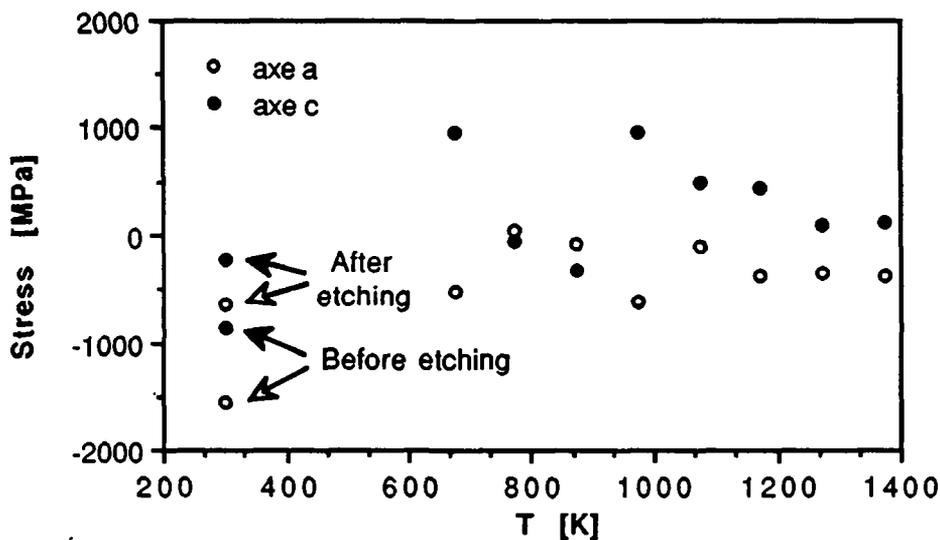


Fig. 4.9. Contraintes résiduelles dans GM110 après avoir attaqué chimiquement le cobalt.

4.4 Discussion des résultats

Dans ce paragraphe on donne une interprétation phénoménologique aux contraintes résiduelles mesurées par diffraction des neutrons. En particulier, il faut expliquer l'évolution de ces contraintes avec la température et l'anisotropie selon les directions cristallographiques du WC.

A température ambiante, toutes les expériences montrent que les grains de WC sont en compression. Par conséquent le cobalt doit se trouver en tension en accord avec l'équation d'équilibre (4.2). C'est bien ce que l'on attend si l'on considère la différence de coefficients de dilatation thermique. Par contre, on s'attendrait à observer une relaxation totale des contraintes à haute température, ce qui n'est pas le cas. Les contraintes résiduelles sont stables entre 1370 K et 900 K avec des valeurs assez élevées. Au-dessous de 900 K jusqu'à l'ambiante, la compression sur les grains de WC augmente.

A partir de ces résultats, il semble que deux phénomènes déterminent les contraintes résiduelles. On peut définir deux domaines de température avec une transition autour de 900 K: le domaine haute température est caractérisé par un niveau de contrainte constant et celui à basse température par des contraintes de compression qui augmentent lorsque T diminue.

Les contraintes résiduelles à haute température sont probablement la conséquence du frittage. En effet, dans l'intervalle de température compris entre 1700 K (frittage) et 1373 K (température maximale de mesure), la différence entre la dilatation thermique du WC et du Co ne peut pas justifier le niveau des contraintes résiduelles. Or, les contraintes résiduelles dans le WC sont bel et bien dues à la présence du cobalt puisqu'elles ont tendance à disparaître quand le cobalt est attaqué chimiquement, mais l'action du liant est plus complexe.

Premièrement, il faut tenir compte de la transformation du cobalt de l'état liquide à l'état solide. Le diagramme de phase WC-Co à la fig. 1.2 montre que cette transition a lieu autour de 1600 K. Au-dessus de cette température le cobalt est liquide. L'effet de la solidification du cobalt a été étudiée par Gurland (1959b). Les mesures de dilatométrie sur WC-Co montrent, en refroidissant depuis la température de frittage, une contraction abrupte entre 1630 et 1580 K.

L'adhérence des interfaces entre le cobalt et le WC est maintenue car les échantillons frittés ne montrent pas de porosité résiduelle. Il faut aussi se rappeler que le cobalt mouille parfaitement le WC. Cela signifie que les forces capillaires sont très fortes et que pendant la transition liquide-solide l'adhérence du cobalt au squelette de carbure reste parfaite. Ainsi on peut s'attendre à un changement abrupt des contraintes dû à la contraction du cobalt pendant sa solidification.

Entre 1400 et 900 K, on n'observe pratiquement pas de variation des contraintes résiduelles. Le cobalt, que l'on a vu être responsable de ces contraintes, est plastique dans ce domaine de température et peut, par sa déformation, relaxer toute contrainte supplémentaire. Au-dessous de 900 K, il semble que cela ne soit plus possible et la compression de la phase carbure (tension dans le Co) augmente en abaissant la température.

L'évolution des contraintes résiduelles entre 900 K et l'ambiante peut être justifiée par un modèle théorique simple qui rend compte des contraintes moyennes. Dans ce domaine de température, on observe à peu près les mêmes variations de contrainte dans les deux directions cristallographiques *a* et *c*. Pour cette raison nous ne tenons pas compte de l'anisotropie qui semble plutôt liée aux phénomènes qui ont lieu à haute température.

On considère un cristal de WC entouré d'une matrice ayant les caractéristiques du WC-Co. On suppose que les contraintes résiduelles donnent lieu à une pression hydrostatique uniforme *p*. La variation relative du volume du cristal est donnée par (Nye 1979):

$$\frac{\Delta V}{V} = \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i = -p S_{iik} \quad S_{iik} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (4.8)$$

S étant le tenseur des compliances. A partir des valeurs du tableau 4.1 et en sachant que

$$S = C^{-1} \text{ on obtient: } S_{iik}^{-1} = K = 435 \text{ GPa}$$

$$\text{Or } \varepsilon_i = (\alpha - \alpha_c) \Delta T \quad (4.9)$$

α_c étant le coefficient de dilatation thermique selon l'axe *i* et α celui du composite

Avec les données du tableau 4.2 et en considérant une variation de température ΔT de 600 K on obtient par (4.8) et (4.9) les valeurs de contrainte montrées dans le tableau 4.3. On peut comparer ces valeurs avec celles obtenues par l'expérience. Les contraintes moyennes hydrostatiques de la fig. 4.10 sont obtenues en introduisant les ε_i mesurés par diffraction dans (4.8).

La variation de contrainte mesurée entre 300 et 900 K est en bon accord avec la variation de pression calculée pour le même intervalle de température.

Matière	α [10^{-6} K]	E [GPa]	K [GPa]	ν
WC	4.4 ¹	705	435 ²	0.23
axe a	3.7 ¹			
axe c polycr.	4.2 ¹			
β -Co (c.f.c.)	15 ¹	206	191 ³	0.32
WC-11%Co	5.2 ⁴			
WC-6%Co	4.7 ⁴			

Tableau 4.2 Caractéristiques physiques des constituants du composite.

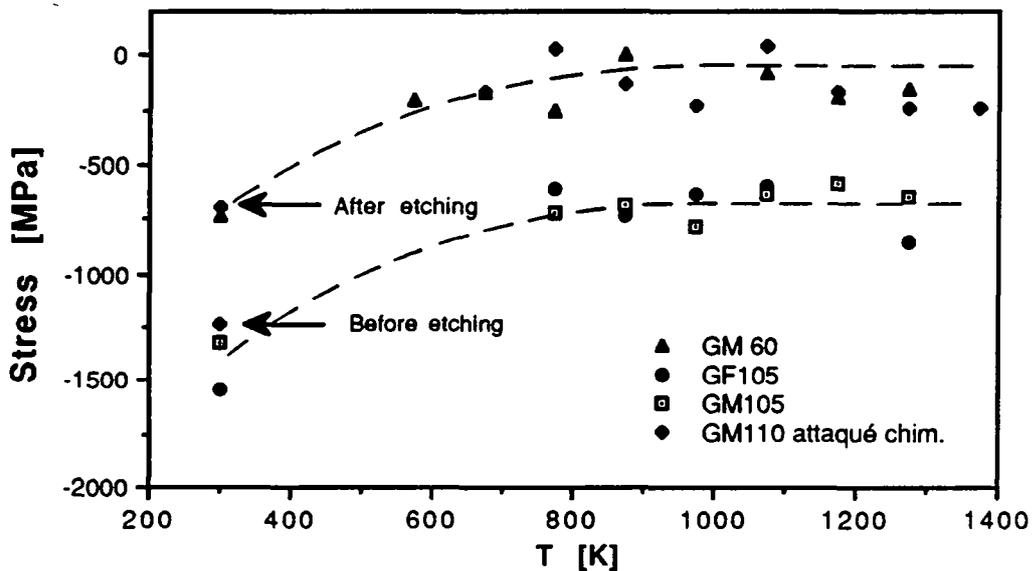


Fig. 4.10 Contraintes résiduelles hydrostatiques.

¹ Données relatives aux tables des coefficients de dilatation thermique (Touloukian 1977) obtenus par diffraction X. Ces valeurs sont prises à 600 K qui est une température intermédiaire dans le domaine considéré.

² Calculé d'après les constantes élastiques mesurées par Lee et Gilmore (1982).

³ Calculé d'après les constantes élastiques données dans β -Co par Fuller et Weston (1974).

⁴ Le coefficient de dilatation thermique du composite est déterminé par la formule (Krawitz 1988):

$$\alpha = \frac{\alpha_{WC}K_{WC}V_{WC} + \alpha_{Co}K_{Co}V_{Co}}{K_{WC}V_{WC} + K_{Co}V_{Co}}$$

La valeur obtenues correspondent bien aux valeurs expérimentales Touloukian (1977).

pour $\Delta T = 600$ K	WC-11%Co	WC-6%Co
$\epsilon_1 = \epsilon_2$	$-4.34 \cdot 10^{-4}$	$-1.72 \cdot 10^{-4}$
ϵ_3	$-8.45 \cdot 10^{-4}$	$-5.82 \cdot 10^{-4}$
Δp [MPa]	-746	-403

Tableau 4.3 Allongement relatif et pression hydrostatique calculés d'après les données relatives aux dilatations thermiques de WC et Co.

On peut faire le même calcul pour estimer l'effet de la contraction du composite pendant la solidification du cobalt. Les travaux de Gurland (1959a,b) montrent une contraction linéique de env. 0.17% dans WC-10%Co poids pendant le refroidissement entre 1630 et 1580 K. Cela donne une variation relative du volume $\frac{\Delta V}{V} = -0.51\%$. En considérant un module de compressibilité $K = 365$ GPa (extrapolé pour le WC à 1600 K d'après les travaux d'Ammann 1990), on devrait avoir sur un grain de WC une pression hydrostatique $p = -1864$ Mpa, ce qui est bien au-dessus des valeurs que nous avons mesuré. Dans ce qui suit, nous montrons qu'en introduisant l'anisotropie des contraintes mesurées à haute température, on peut obtenir des valeurs beaucoup plus proches de l'expérience.

Nous considérons une particule cuboïdale homogène de module élastique E et coefficient de Poisson ν . On suppose qu'elle subit une contraction $\epsilon_1 = \epsilon_2$ selon les axes x_1, x_2 ¹ sous l'action des contraintes σ_1, σ_2 , et une contrainte uniforme σ_3 selon x_3 . Les contraintes σ_1, σ_2 peuvent être calculées par la formule classique:

$$\epsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (4.10)$$

Dans le cas homogène le tenseur des compliances S_{ij} prend seulement deux valeurs non nulles:

$$S_{ii} = \frac{1}{E}, \quad S_{ij} = -\frac{\nu}{E} \quad i \neq j \quad \text{pour } i, j = 1, 2, 3; \quad S_{ij} = 0 \quad \text{pour } i, j > 3.$$

avec les hypothèses précédentes on obtient:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{\nu}{1-\nu} \sigma_3 + \frac{E}{1-\nu} \epsilon_1. \quad (4.11)$$

En introduisant les paramètres du WC: $\nu = 0.23$, $E = 605$ GPa (extrapolé à 1600 K d'après les mesures de Ammann), avec $\sigma_3 = 350$ MPa (mesure de la contrainte selon l'axe c qui est en tension) et $\epsilon_1 = -0.17\%$, on obtient:

¹ Les axes x_1, x_2, x_3 correspondent à ceux du tableau 4.1.

$$\sigma_1 = 134 - 1336 \approx -1200 \text{ MPa} .$$

Si l'on admet une certaine relaxation des contraintes de la part du cobalt, on arrive assez près de la valeur de 1000 MPa qui est la contrainte de compression sur le WC selon la direction (100) dans WC-11%Co à 1400 K.

La comparaison des modèles théoriques avec les données expérimentales entraîne deux importantes conclusions:

1) La différence de dilatation thermique entre cobalt et WC justifie la variation des contraintes résiduelles entre 900 K et la température ambiante. Le cobalt ne se déforme pas et se contracte thermiquement sans relaxer les contraintes.

2) La solidification du cobalt peut déterminer un niveau des contraintes résiduelles très élevées déjà à 1500 K. L'anisotropie des contraintes entre les deux principales directions cristallographiques du WC est déjà présente à cette température et probablement elle est aussi une conséquence de la solidification. Nous donnons ici des explications possibles du fait que les faces perpendiculaires à l'axe *c* sont soumises, à basse température, à des contraintes de compression toujours plus faibles que celles formées par les plans prismatiques, et passent en tension à haute température.

Tout d'abord, l'effet ne peut pas être expliqué par l'anisotropie de la dilatation thermique du WC. Si nous considérons uniquement le squelette de carbure, les contraintes devraient être en compression selon la direction *c* et en tension selon la direction *a* (Schultrich et Kreher 1986), car le coefficient de dilatation thermique selon l'axe *a* est plus grand (tableau 4.2).

Il est possible que, contrairement à ce que l'on a supposé, les contraintes de cisaillement ne soient pas négligeables. Toutefois on retrouve la même anisotropie dans d'autres composites à base de WC. Dans un composite WC-15%Ni, Krawitz (1989b) montre que le WC est en compression de 20 jusqu'à 1000 K. Les contraintes sont plus faibles selon la direction *c*. On note que dans ces mesures l'auteur a pu estimer les contraintes de cisaillement.

Une explication peut être avancée en considérant la structure du squelette de WC. S. Lay a montré que, entre les cristaux de WC, on retrouve essentiellement deux types de joints de grain. D'une part, on observe souvent des interfaces entre deux plans prismatiques de type {110} tournés de 90° l'un par rapport à l'autre. Cette configuration donne une relation de coïncidence $\Sigma=2$. D'autre part, ils existent des joints sans relation de

coïncidence particulière. Les joints en coïncidence sont plus stables et glissent difficilement. Si ces interfaces sont relativement fréquents, les contraintes seront concentrées sur les plans prismatiques. Les joints en coïncidence sont observés seulement dans le composite fritté et non pas dans les poudres de WC. Ceci fait penser que le WC, après être passé en solution dans le cobalt, reprécipite de préférence sur les plans prismatiques. Ce résultat est cohérent avec la forme des cristaux de WC qui croissent en forme de prismes à base triangulaire (fig. 1.1) avec une épaisseur petite par rapport à la largeur de la base (Sandford et Trent 1947). Cette anisotropie de croissance du WC entraîne trois conséquences:

1) Si les grains de WC croissent plus rapidement sur les faces formées par des plans prismatiques, ces faces vont être en contact avec d'autres grains de WC plus rapidement. Par conséquent, le cobalt va se déposer plutôt sur les plans de base (001). Si, comme on peut le supposer, le squelette de WC est déjà formé au moment de la transition liquide-solide, les plans de base (001) seront mis en tension par le cobalt qui se contracte, tandis que l'on aura cisaillement ou compression sur les plans prismatiques.

2) Pendant le refroidissement les atomes de W + C en solution dans le cobalt vont précipiter sous forme de carbure. Cela entraîne une déplétion de la phase cobalt en atomes solutés. Si la précipitation de WC a lieu de façon préférentielle sur les plans prismatiques on aura une diffusion d'atomes depuis les régions du cobalt situées au-dessus des plans (001) du WC vers les plans prismatiques. Cela entraîne une contraction du cobalt plus forte lorsqu'il se trouve au dessus des plans (001) du WC, qui seront mis en tension.

3) La forme aplatie des cristaux de WC doit déterminer des contraintes de compressions plus grandes sur les faces des plans prismatiques (Withers 1989).

Comme les contraintes dans la phase cobalt n'ont pas pu être mesurées, on ne peut en donner qu'une estimation théorique. Si l'on considère la relation d'équilibre (4.2) on obtient un rapport $\sigma_{Co}/\sigma_{WC} \cong 5$ dans WC-11% Co poids. Cela donnerait des contraintes 6.5 GPa à température ambiante, ce qui est probablement trop élevé. Toutefois, il faut tenir compte de la microstructure particulière du cobalt caractérisée par une grande densité de fautes d'empilement (chapitre 5). Ce réseau de fautes peut bloquer le mouvement des dislocations. On peut donc envisager une limite élastique beaucoup plus haute que celle du cobalt libre, sans squelette de WC.

Il faut rappeler que les résultats concernant les contraintes résiduelles sont compatibles avec le spectre de frottement intérieur montré en chapitre 2. La relaxation des contraintes

que l'on observe autour de 900 K correspond à l'apparition du pic de frottement intérieur et de l'effet \dot{T} qui marque le début de la mise en mouvement des dislocations dans le cobalt.

Sur la base des résultats obtenus on peut proposer un premier modèle qui sera reconsidéré dans la discussion générale au chapitre 6.

Pendant le frittage on forme le squelette de WC. Un premier niveau de contrainte est atteint lors de la transition liquide-solide du cobalt. Les interfaces entre plans prismatiques des grains de WC sont plus stables et fréquentes ce qui détermine une anisotropie des contraintes. Jusqu'à 900 K, la contraction du cobalt ne provoque pas d'augmentation des contraintes résiduelles car la limite élastique du cobalt est trop basse: le cobalt se déforme. Autour de 900 K l'écroutissage du cobalt est tel que sa limite élastique correspond au niveau des contraintes résiduelles. Au dessous de cette température le cobalt ne peut plus relaxer les contraintes. La différence entre la contraction thermique du cobalt et celle du WC est responsable de l'augmentation des contraintes résiduelles. On a compression de la phase carbure et le liant est par conséquent en tension.

Chapitre 5

Microscopie électronique à transmission

5.1 Introduction

Ce chapitre nous amène à identifier les mécanismes microscopiques à la base de la déformation de WC-Co.

Nos résultats montrent que la phase cobalt joue un rôle important dans les propriétés mécaniques du WC-Co dans tous les domaines de température. Donc, les observations de microscopie électronique à transmission (MET) seront concentrées sur la phase cobalt.

Rettenmayr (1988) résume bien l'état des connaissances actuelles de la microstructure de la phase cobalt. Il observe dans la phase cobalt quatre types de défauts:

1. Dislocations
2. Fautes d'empilement
3. Macles
4. Régions à structure hexagonale.¹

Les dislocations parfaites sont relativement rares. A cause de la faible énergie de faute², elles ont tendance à se dissocier, donnant lieu à des fautes d'empilement. Ce sont les défauts que l'on rencontre le plus souvent dans le cobalt.

Rettenmayr trouve des régions à très haute densité de fautes (jusqu'à 1 faute tous les 7 plans atomiques) alternées avec des régions à basse densité. Dans ces régions, on observe souvent des intersections de fautes. Il observe aussi des régions à structure hexagonale.

Il y a beaucoup d'évidences pour attribuer la transformation de phase du cobalt au mouvement de dislocations partielles (Bidaux 1988). Théoriquement, la transformation c.f.c. -> h.c. peut

¹Il faut rappeler encore une fois que le cobalt est c.f.c. dans WC-Co.

²Dans la phase h.c. l'énergie de faute est de 31 mJ/m². Dans la phase c.f.c. l'énergie de faute est de 13 mJ/m² à 773 K et de 18 mJ/m² à 983 K (Ericsson 1966).

avoir lieu par la formation d'une faute d'empilement chaque trois plans denses. Il faut se demander si la présence d'un grand nombre de fautes dans le cobalt c.f.c. marque sa tendance à se transformer en phase hexagonale à température ambiante, ou bien si cela est le mode propre de déformation du cobalt sous l'action des contraintes internes.

On observe rarement des macles dans le cobalt. Ceci contrairement à d'autres métaux c.f.c. où le maillage constitue un mode de déformation fréquent.

L'observation de lames minces en microscopie électronique à transmission (MET) demande toujours une grande prudence; d'une part, la préparation de la lame peut entraîner une modification de la microstructure, d'autre part, dans la lame mince, les contraintes internes peuvent se relaxer, donnant ainsi des configurations de dislocations qui ne sont pas celles que l'on trouverait dans le volume.

N'observant aucune différence entre les échantillons déformés et les échantillons d'origine, Rettenmayr (1988) conclut que la microstructure observée au microscope est le fruit de la préparation des lames.³

Notre recherche se différencie des précédentes par les techniques utilisées. Celles-ci visent à préserver le plus possible la microstructure dans le volume d'une part, mais aussi à observer directement les processus de déformation.

Ainsi l'originalité de notre travail se base sur:

1. La préparation des lames effectuée par voie électrochimique plutôt que mécanique.
2. Les observations MET "in situ" avec porte-échantillon de traction chauffant. Ces observations permettent de filmer le mouvement des défauts dans la phase cobalt en fonction de la température.

³ Les lames étaient polies au diamant jusqu'à 100 μm d'épaisseur, ensuite meulées jusqu'à 20 μm et à la fin amincies jusqu'à perforation par bombardement ionique.

5.2 Techniques expérimentales

Les échantillons utilisés pour la préparation des lames minces sont en majorité du type GM110, donc à 11% poids cobalt et grains moyens. Un échantillon à grains fins GF105 a été observé afin de comparer la microstructure.

Le granulométrie du WC et le volume du Co de la nuance GM110 permettent d'avoir des plages de cobalt suffisamment grandes pour l'observation et l'étude cristallographique. En même temps, le squelette du WC est suffisamment compact pour conserver les contraintes résiduelles. Même si le niveau des ces contraintes n'est probablement pas aussi élevé que celui que l'on aurait dans le WC-Co massif (chapitre 4), les contraintes thermiques résiduelles peuvent être la force motrice pour la mise en mouvement de dislocations à haute température. Comme il n'a pas été possible d'effectuer des essais de traction pendant les observations "in situ", on peut exploiter les fortes contraintes thermiques résiduelles du composite pour étudier la déformation de la phase cobalt.

Dans la préparation des échantillons, il est nécessaire de perturber le moins possible la microstructure et aussi de préserver l'état des contraintes internes (au moins bidimensionnel) dans des plages de cobalt complètement entourées de grains de carbure. Pour cela, on a choisi une technique d'amincissement qui n'impose pas de contraintes mécaniques: l'amincissement électrolytique.

Les échantillons ont été découpés d'abord en disques de 3 mm de diamètre et 0.5 mm d'épaisseur. Les disques ainsi obtenus ont été amincis jusqu'à la perforation dans une machine à jet Tenupol. La formule du bain électrolytique est la suivante: 20g NH_4Cl , 75g acide tartrique, 20g NaOH , 40g Na_2CO_3 et 5g NaNO_2 par litre d' H_2O (Lehtinen 1968). Le polissage a été effectué avec une tension de 22V à 18°C; ce qui donne une densité de courant de: 40 mA/mm².

Dans ces conditions, nous obtenons un amincissement homogène des deux phases (fig. 5.1 a,b). Evidemment, le cobalt a toujours tendance à partir plus vite mais restent beaucoup de plages transparentes avec du cobalt bien entouré de grains de carbure (fig 5.1 c).

Pour enlever la fine couche d'oxyde qui se forme pendant le traitement, les échantillons sont soumis à quelques heures de bombardement ionique.

Les observations ont été effectuées sur un microscope Hitachi H700 à 200 KV. On a utilisé un porte-échantillon standard double-tilt pour les observations à température ambiante. Les observations "in situ" à haute température étaient effectuées avec un porte-échantillon chauffant-

traction construit dans notre laboratoire (Carrard 1983). Le porte-échantillon peut opérer jusqu'à 1000 K. Toutes les opérations étaient filmées par une caméra vidéo. Les photos sont prises de l'écran vidéo. L'expérience qui nous a permis d'observer la microstructure jusqu'à 1073 K était effectuée sur un microscope Philips EM 100 opérant à 100 KV avec un porte-échantillon chauffant standard.

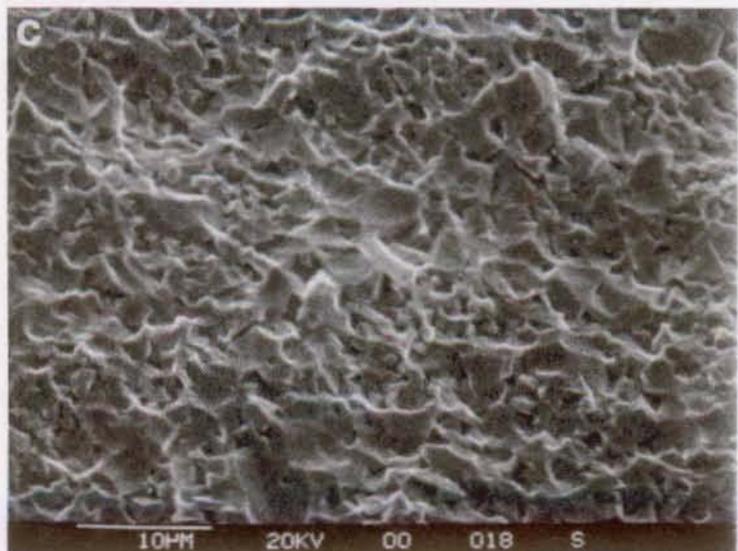
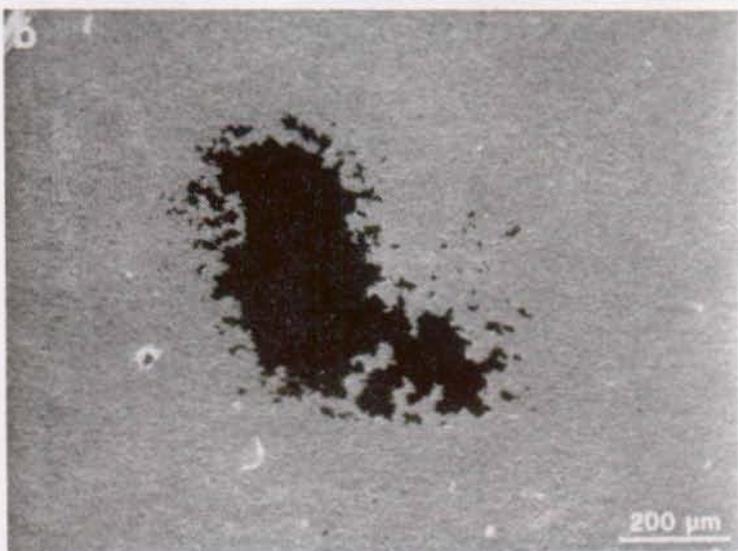
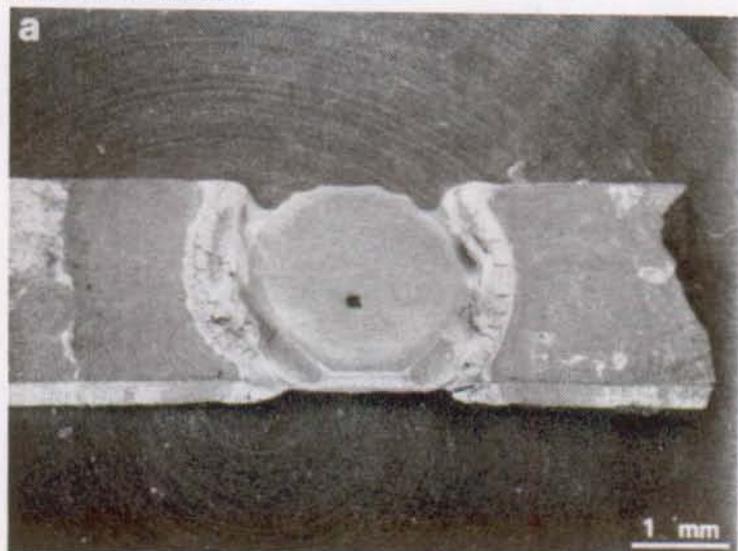


Fig. 5.1 Images par MEB des éprouvettes destinées à la microscopie à transmission. a) Epreuve pour les observations "in situ". b) Trou central: les plages minces d'observation sont nombreuses. c) Détail de la surface: le cobalt et le WC sont attaqués de façon homogène.

5.3 Description des images de microscopie électronique

5.3.1 Observations à température ambiante

Des exemples typiques de la microstructure du Co dans le composite sont montrés dans la fig. 5.2.

Dans la fig. 5.2b, on observe une région de cobalt entourée de grains de WC. La photo prise en champ sombre sur la tache ($\bar{1}010$) montre des bandes de cobalt hexagonal (en clair). L'image de diffraction correspondante (5.2a) permet de mettre en évidence clairement la présence des deux phases. On peut estimer que le volume de la phase hexagonale est entre 10 et 20% de la totalité du cobalt.

La caractéristique la plus importante des régions c.f.c. est la présence de fautes d'empilement. Leur densité varie d'une région à l'autre. Dans les fig 5.2c et d, on peut comparer une région à haute densité à une à basse densité. Les fautes traversent souvent toute la plage de cobalt d'un grain de WC à l'autre, ou bien elles s'arrêtent à l'intersection avec une autre faute. Dans les régions à haute densité de fautes on observe souvent des intersections⁴ (fig. 5.2c).

On peut parfois observer les deux partielles limitant une faute d'empilement comme en fig. 5.2d. Chaque partielle inverse le contraste par rapport à la faute au-dessous. En on déduit que les deux dislocations P_1 et P_2 sont des partielles bordant une faute d'empilement (Nishiyama 1962).

La figure 5.2e est une image en champ sombre prise de la tache (111) de la plage Co c.f.c. On observe des larges plages hexagonales en blanc. Dans la phase c.f.c., les fautes d'empilement étendues sont du même type que celles de la fig. 5.2d. On observe aussi des petites fautes dont les franges sont bien parallèles. Les partielles s'arrêtent probablement contre d'autres fautes appartenant à une autre famille de plans compacts. A noter les quelques partielles visibles près de la phase hexagonale (flèches).

Les dislocations parfaites sont rares et isolées. Dans la fig 5.2f, on peut observer un exemple d'une longue dislocation parfaite dans une région où on n'observe que deux fautes d'empilement.

⁴ Photo J.J. Ammann (Thèse 1990).

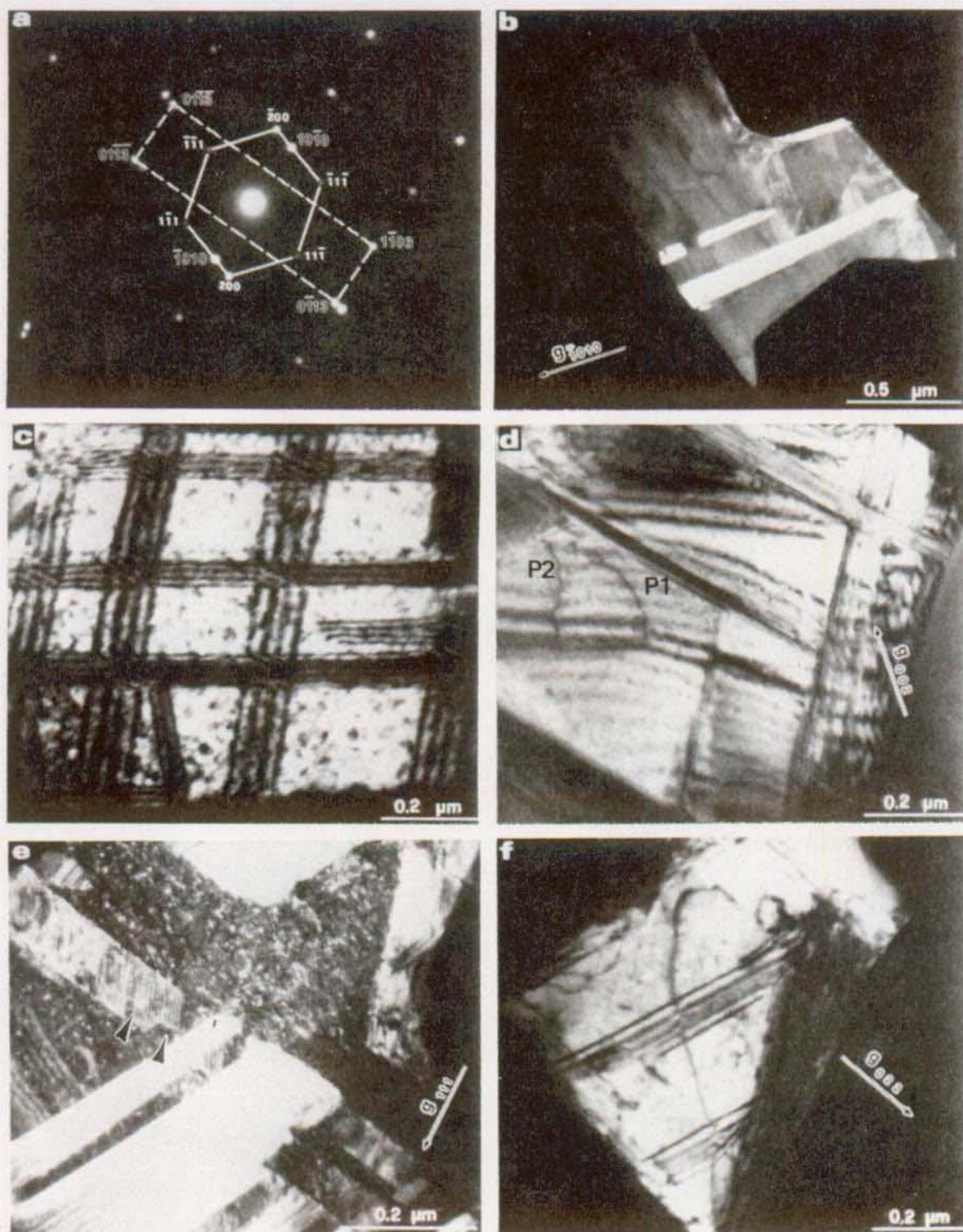


Fig. 5.2 Exemples de la microstructure du cobalt dans WC-Co. Observations à température ambiante sur des échantillons non déformés. a,b) Région de cobalt c.f.c. avec des bandes de phase hexagonale (en clair). c) Intersections de fautes d'empilement. d) On peut observer deux dislocations partielles (P1, P2) bordant une faute. e) Phase hexagonale (en clair) et fautes d'empilement superposées: quelques dislocations partielles sont visibles (flèches). f) Dislocation parfaite dans le cobalt.

Le cliché de diffraction dans la fig. 5.3a a été pris dans la région correspondante à l'image 5.2d. En plus des taches correspondantes aux phases c.f.c. et h.c. on observe des raies (streaks) associées à des fautes d'empilement étendues. L'image de diffraction en 5.3b correspond à la figure 5.2e. Ici nous avons des fautes d'empilement courtes et très denses. En plus des réflexions de la phase hexagonale on observe la présence d'arcs d'anneaux de Debye. Ceci est un indice de la présence de désordre local dans la phase cobalt (Murr 1970 p. 241).

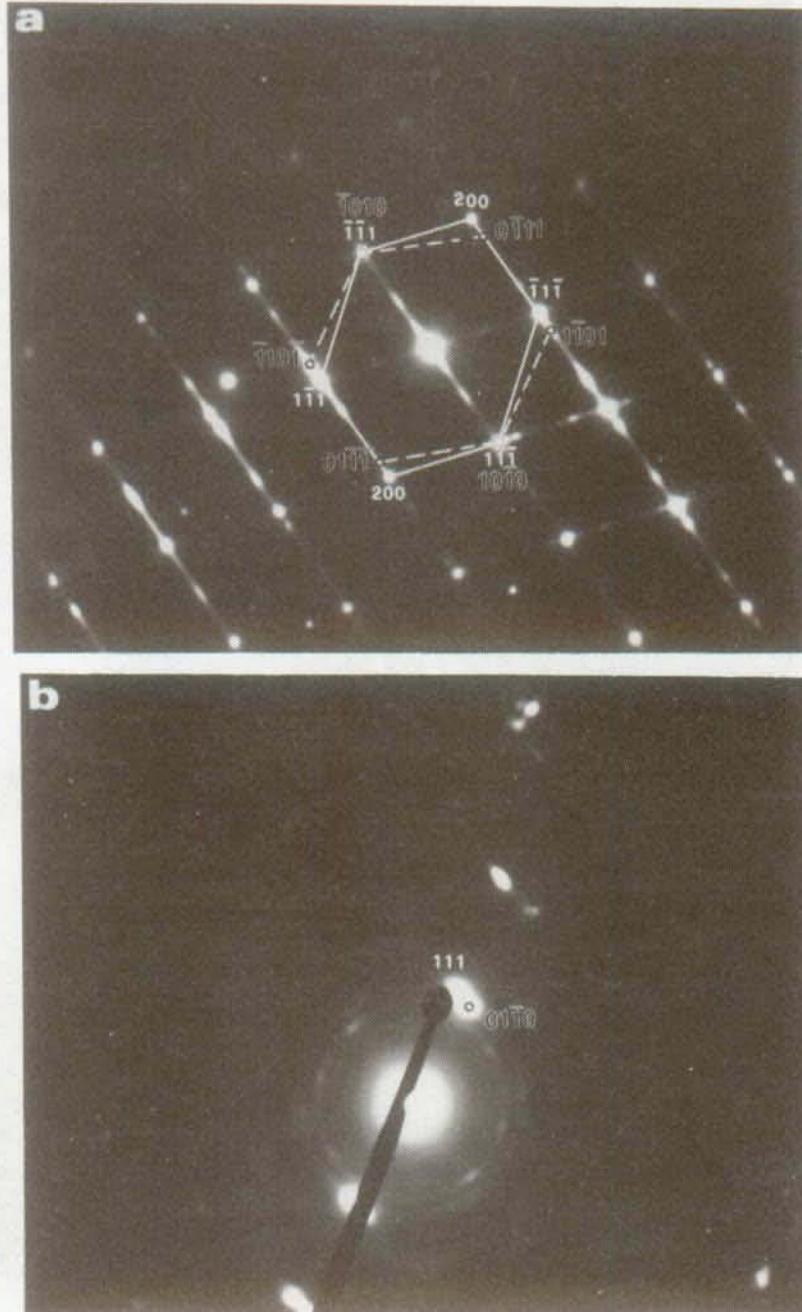


Fig. 5.3 Images de diffraction dans le cobalt. On observe les taches de diffraction correspondantes aux phases c.f.c. et h.c. et des stries liées à la présence de fautes d'empilement. Dans b) on observe l'image de diffraction correspondante à la région en fig. 5.2e. Les anneaux marquent une zone désordonnée soumise à des fortes contraintes internes.

Dans la fig. 5.4 on peut observer la microstructure du cobalt dans un échantillon à grains fins. On remarque que le cobalt est très déformé et que la densité des fautes est plus grande par rapport à celle des échantillons à grains moyens (fig. 5.2). On observe aussi un grand nombre d'intersections de fautes (5.4b).

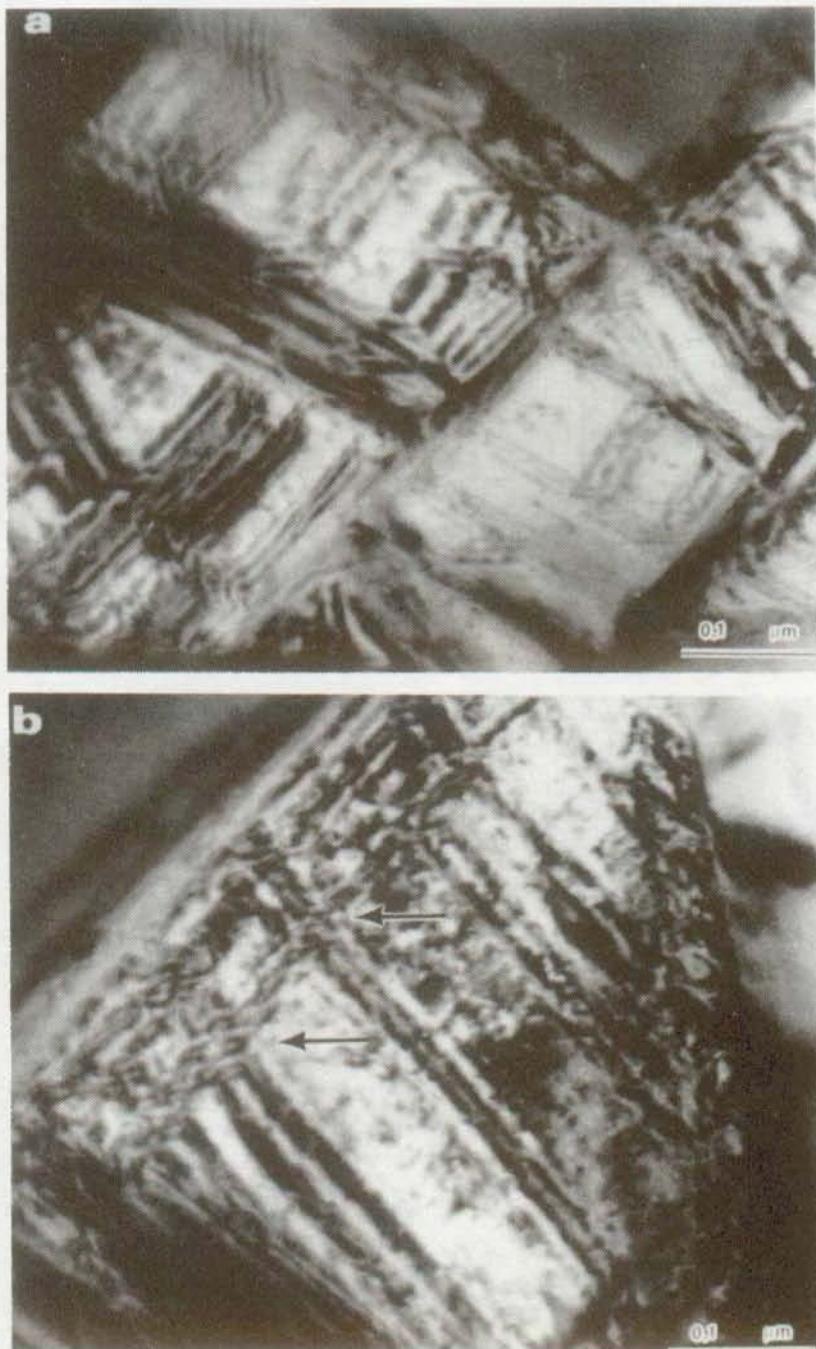


Fig. 5.4 Microstructure du cobalt dans un échantillon à grains fins GF105. On observe une grande densité de fautes. En b) on peut observer des intersections de fautes (flèches) (v. § 5.4)

5.3.2 Observations "in situ" à haute température

Les exemples montrés dans ce paragraphe permettent de suivre le mouvement des dislocations dans le cobalt à haute température. Aucune contrainte externe n'est appliquée. Le mouvement est la conséquence des contraintes thermiques dues à la différence de dilatation entre Co et WC. Pour obtenir le plus grand effet on a toujours choisi des phases du cobalt complètement entourées de grains de WC.

Pour identifier les intersections des fautes d'empilement toutes les images ont été prises avec la direction du faisceau parallèle à (001) du cobalt.

Tous les phénomènes observés concernent le mouvement de dislocations partielles et la réduction de fautes d'empilement, c'est pourquoi nous allons étudier les différents types d'interaction entre fautes par des exemples significatifs.

Le premier type d'interaction est l'intersection entre deux fautes avec simple appui d'une partielle sur la faute. Un exemple est montré dans la figure 5.5. On observe la réduction réversible des trois fautes F_1 F_2 F_3 en fonction de la température. F_1 , F_2 sont dans le plan (1,1,1) et F_3 dans $(\bar{1},1,1)$. La disposition des fautes est visible sous un autre angle d'observation sur la fig. 5.6.

Jusqu'à 650 K rien ne bouge. Puis, soudainement (5.5b), les partielles de tête de F_1 , F_2 qui étaient appuyées sur la faute F_5 (1, $\bar{1}$,1) se retirent comme aussi la faute F_3 en haut de la photo. La fig. 5.5c montre le retrait maximum à 776 K. A ce moment on redescend en température et les partielles reviennent en arrière. Ceci avec une certaine hystérèse car le retour à la position initiale (5.5e) n'a lieu qu'à température ambiante. On a observé exactement les mêmes mouvements pendant trois cycles de température. Il faut noter que la faute F_4 ne bouge pas car sa partielle de tête a formé une dislocation sessile de Lomer-Cottrell ("stair rod") avec la partielle d'une autre faute parallèle à F_5 visible en 5.5c. Ce phénomène de blocage est fondamental. Il est décrit plus en détail dans la figure 5.7.

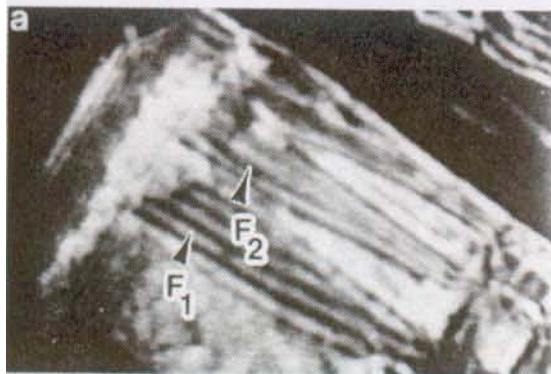


Fig. 5.5 Interaction de fautes d'empilement. Les parties de tête de F_1 et F_2 sont arrêtées par la faute F_5 . On observe leur mouvement pendant un cycle de température. a) $T= 300$ K. b) $T= 713$ K. c) $T= 776$ K. d) $T= 473$ K. e) $T=300$ K.

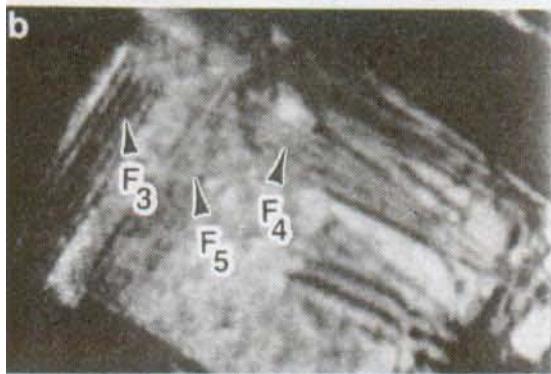


Fig. 5.6 Même région que 5.5 sous une autre orientation de la lame. On remarque la configuration des fautes F_2 et F_4 .

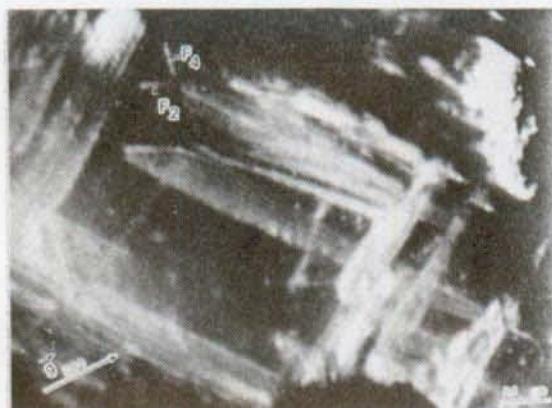
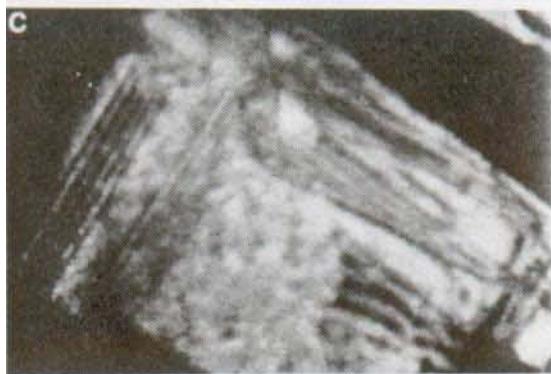
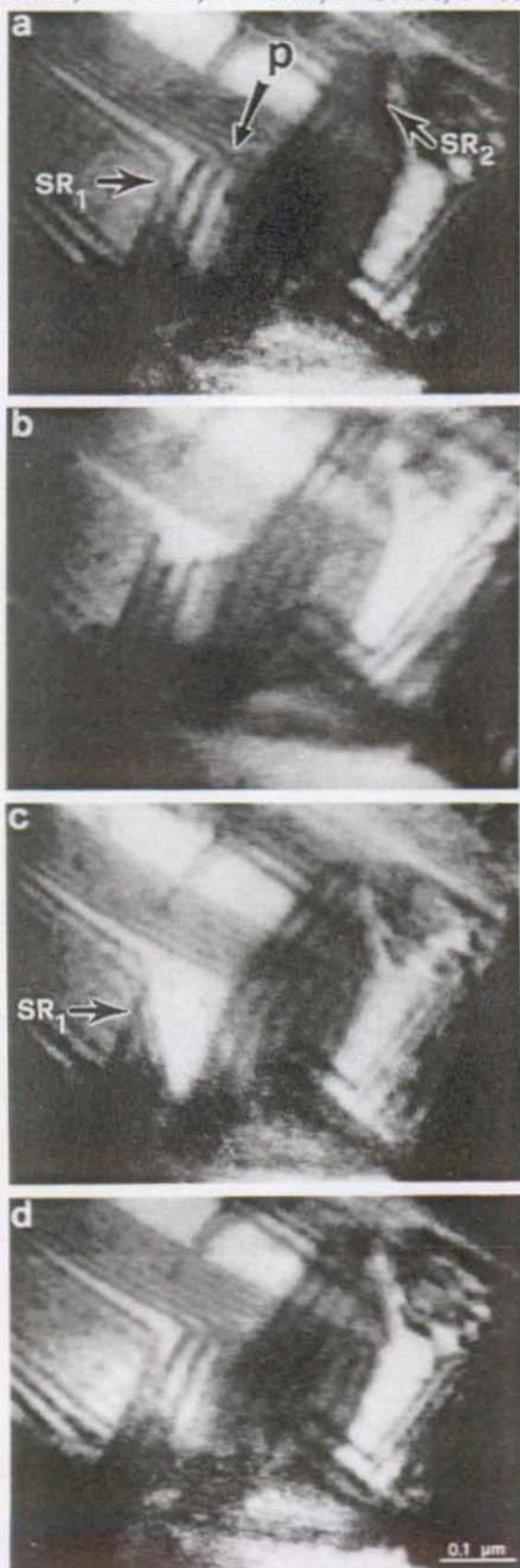


Fig. 5.7 Mouvement d'une dislocation partielle (P) et réduction de la faute d'empilement associée. Les fautes qui se joignent sur les "stair rod" SR₁ et SR₂ sont stables. a) T=300K. b) T=718K. c) T=738K. d) T=458K.



Ci-dessous on reporte le modèle représentant la configuration des fautes visibles dans 5.7 selon leur plan de glissement.

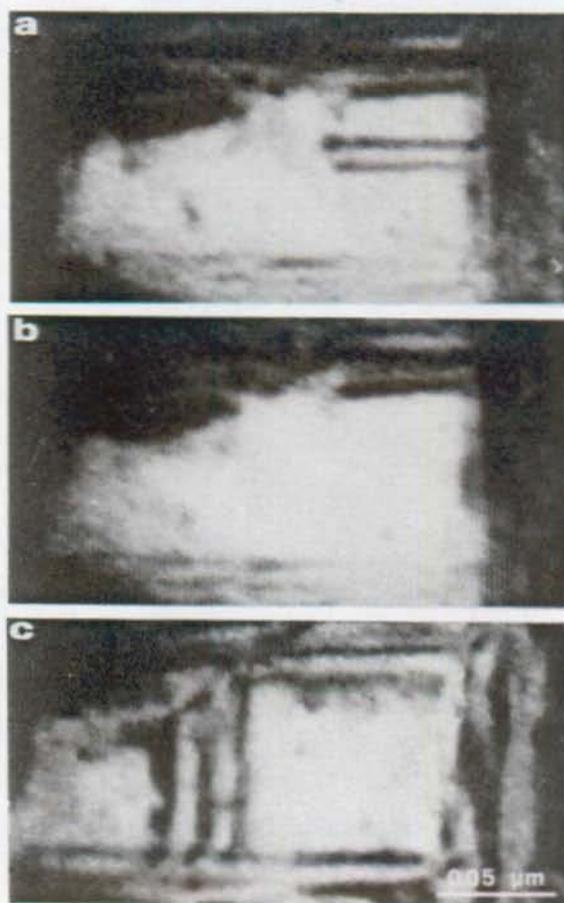
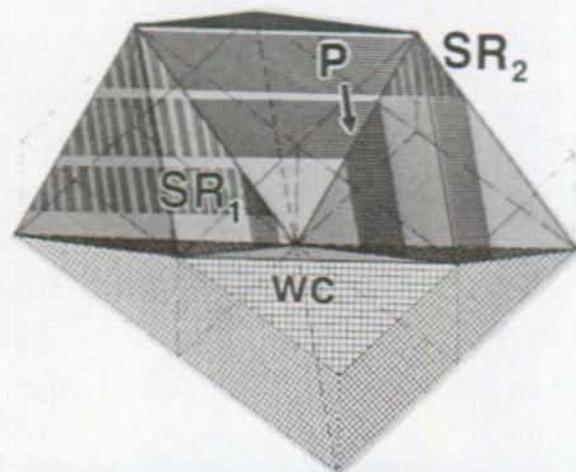


Fig. 5.8 Contrairement aux exemples précédents, la faute visible de l'ambiante (a) jusqu'à 800 K (b) ne revient plus à sa position initiale à basse température (c). La dislocation parfaite, obtenue après recombinaison des partielles, pourrait avoir glissé à la surface de la lame.

Dans la fig. 5.7, on observe un autre exemple de mouvement réversible d'une dislocation partielle P. A $T=300$ K elle est appuyée sur la faute d'empilement F. A $T=718$ K la partielle commence à reculer vers le bord du grain de WC (5.6b). A $T=738$ K la faute a complètement disparu en formant une dislocation parfaite (ou faiblement dissociée) au joint de grain WC-Co (5.6c). Lorsqu'on baisse la température jusqu'à 458 K, on voit réapparaître la faute d'empilement: la dislocation parfaite, formée à haute température, se dissocie (5.7d). On note la stabilité des deux dislocations "stair-rod" (SR_1 et SR_2).

Ces observations sont toujours reproductibles lors de cycles de température successifs. Toutefois la recombinaison totale des partielles qui forment une faute d'empilement donne une dislocation parfaite qui est glissile. Dans la fig. 5.8, on observe un exemple de la recombinaison irréversible d'une faute. Après sa disparition (5.8b), on n'a plus observé la faute visible de la température ambiante jusqu'à 800 K (5.8a). Ceci même en revenant à nouveau à température ambiante (5.8c). On peut supposer avoir formé, à haute température, une dislocation parfaite. Cette dislocation peut glisser facilement (probablement à la surface de la lame).

A haute température la plupart des fautes se recombinaison complètement. Dans la fig. 5.9 on observe l'évolution de la microstructure jusqu'à 1080 K. La fig. 5.9c qui montre la microstructure après retour à l'ambiante est significative. La plupart des fautes ont disparu. Les taches grises sont des microcristaux de cobalt qui a commencé à sublimer au-dessus de 1000 K. On remarque que les bandes de phase hexagonale (stries) sont stables même à si haute température. Sur la photo 5.9b prise à 980 K on observe deux partielles (P_1, P_2) se recombinaison. P_1 est déjà visible sur la fig. 5.9a.

La figure 5.10 montre un système de fautes avec des interactions complexes. Trois systèmes de fautes d'empilement situées sur des plans compacts sont concernés: A, B, C. On remarque les nombreux croisements entre les systèmes de fautes B et C qui laissent des stries (S_1) perpendiculaires à g_{002} . Le quatrième système de plans compacts n'est pas visible mais il laisse des stries de croisement sur le système C (S_2). Sur le système B on observe clairement une partielle (B_3) qui s'est retirée de son appui sur le système de fautes A.

Sur la fig. 5.11, on peut suivre le mouvement des fautes observées à la fig. 5.10, en fonction de la température. Les fautes sont numérotées selon leur système de glissement: A, B, C. On observe la réduction de la faute B_1 , qui est en appui simple sur A_1 , déjà à 733 K (5.11b). Ensuite la faute A_2 (triangle clair) se détache de son appui sur la faute B_2 (5.11c). La photo 5.11c a été prise à 838 K qui est la température maximale que l'on a atteint dans cette

expérience. Les fig. 5.11d, e, f ont été prises en descendant en température. On observe le retour de la faute formant le triangle clair (5.11e) et ensuite, à 408 K (5.11f), aussi B_1 revient à la position initiale. Le fait que ces deux événements soient toujours enchaînés, à la montée comme à la descente en température, fait penser qu'il sont corrélés.

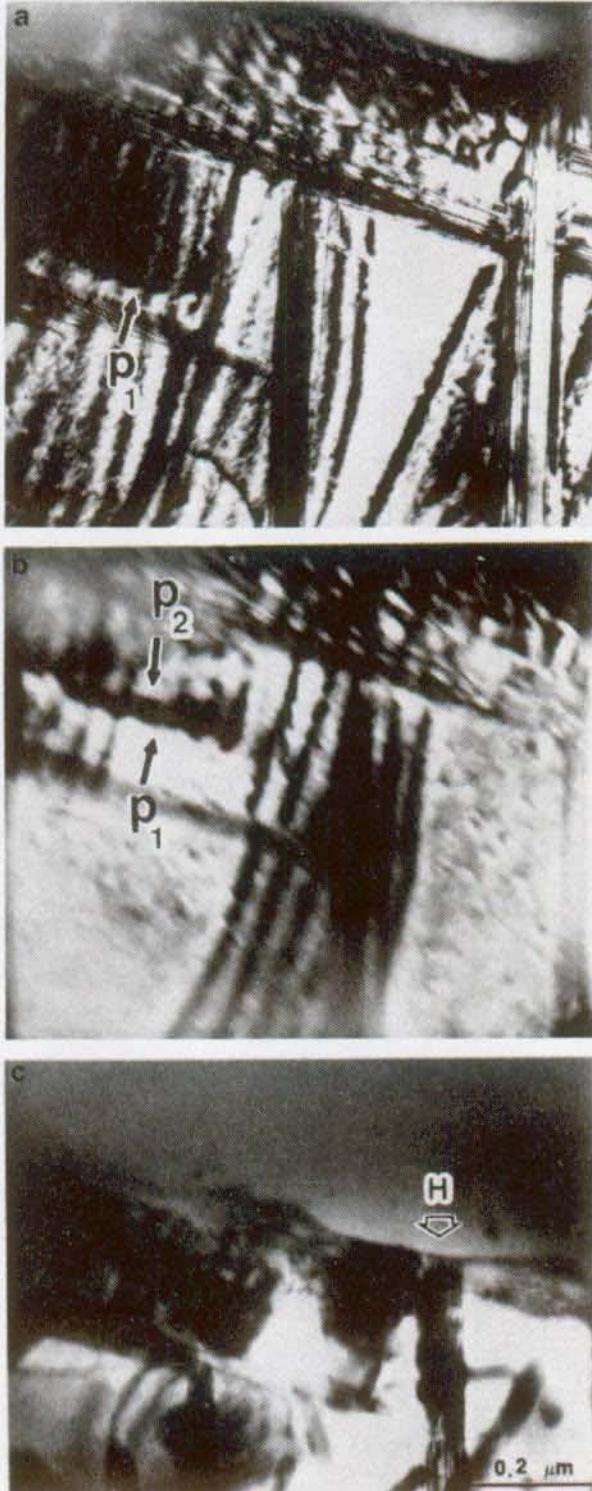


Fig. 5.9 Evolution de la microstructure de l'ambiante (a) jusqu'à 1080 K (c). Les fautes d'empilement disparaissent progressivement. Les bandes de Co hexagonal (H) semblent stables même à haute température. On observe la recombinaison de deux dislocations partielles P1, P2 à 980 K.

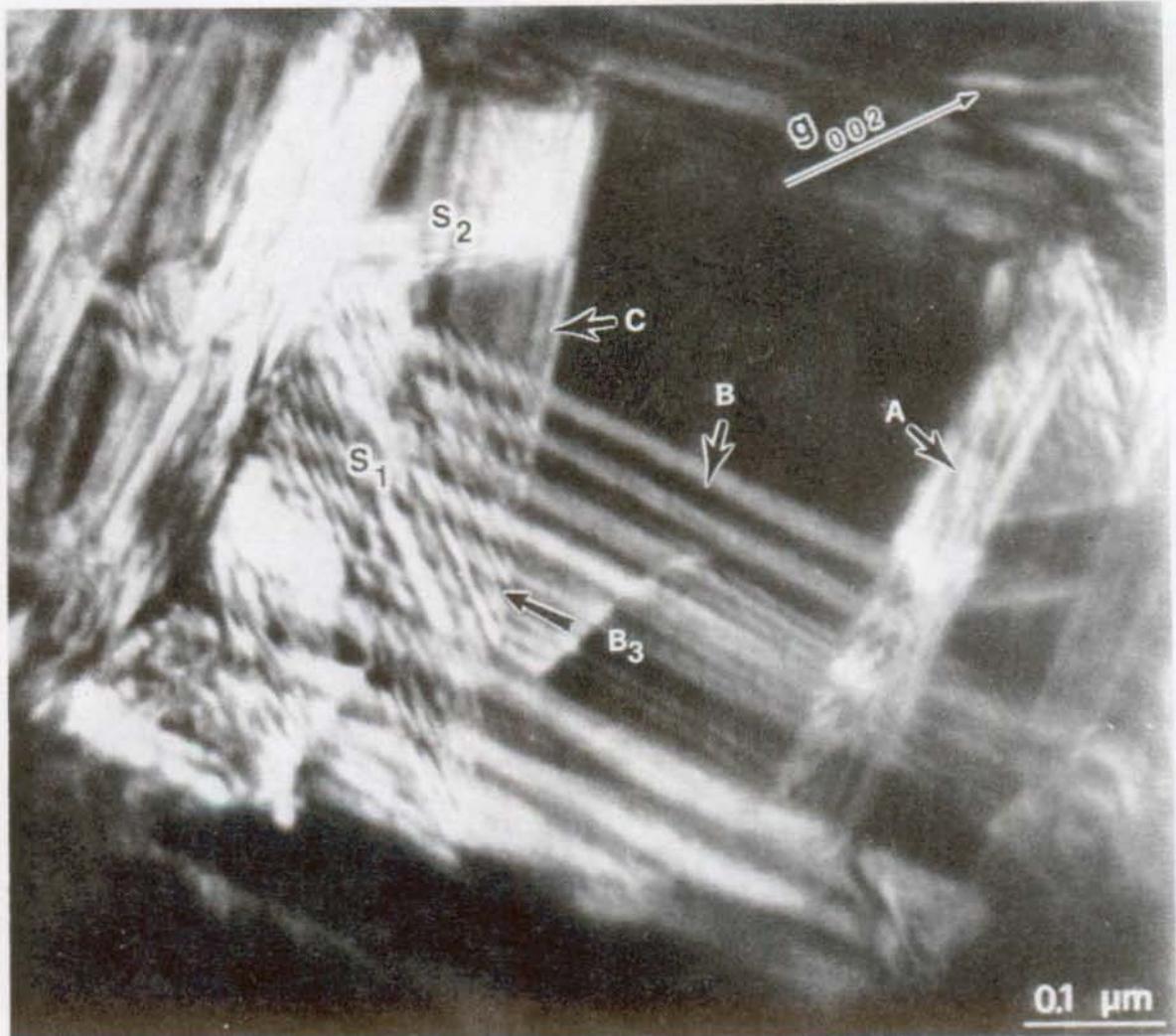


Fig. 5.10 Interactions entre fautes d'empilement. Trois systèmes de fautes, associés à des plans compacts, sont visibles: A, B, C. Sur chacun on peut observer plusieurs fautes superposées. Les intersections des fautes sont marquées par des stries: S_1 et S_2 . On observe que la partie de tête de la faute B3 a reculé par rapport à sa position initiale (appui sur le système de fautes A). Elle est stable car la microstructure n'évolue plus après de nombreux cycles de température: relaxation des contraintes résiduelles. La photo est prise à température ambiante.

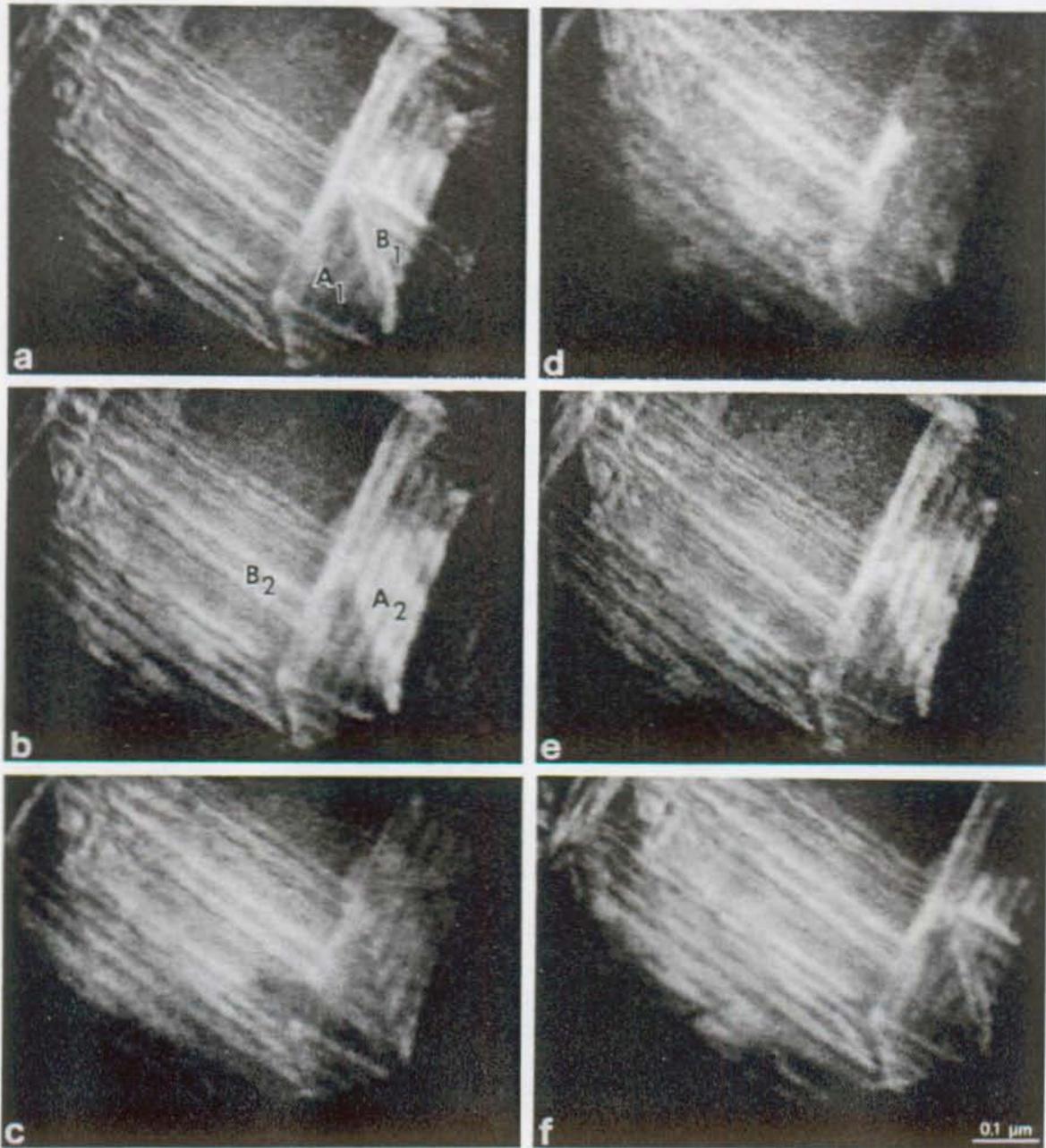


Fig. 5.11 Même ensemble de fautes que dans la fig. 5.10. a) $T=300$. K. b) $T=733$ K: on observe la disparition de la faute B_1 appuyée sur A_1 . c) $T=838$ K: la faute A_2 appuyée sur le système de fautes B a disparu à 838 K. On observe la restauration de la faute A_2 entre 468 (d) et 465 K (e) et de la faute B_1 à 408 K (f)

5.4 Discussion

5.4.1 Modélisation de l'interaction de fautes d'empilement

D'après les observations de microscopie électronique les défauts dominants de la microstructure du cobalt sont les fautes d'empilement. Les mécanismes de déformation plastique sont à interpréter en termes d'interaction de fautes et de dislocations partielles. Dans ce paragraphe nous allons décrire brièvement les différents cas possibles, en donnant aussi l'estimation de l'énergie d'activation des mécanismes d'interaction.

Interaction de dislocations partielles

A part l'interaction élastique entre partielles, un autre phénomène observé souvent dans le WC-Co est la formation de barrières de Lomer-Cottrell. Le mécanisme est bien connu. Considérons deux dislocations parfaites sur deux plans compacts adjacents qui se dissocient en partielles de Shockley. Pour simplifier les notations on utilise celles de Thompson (fig. 5.12).

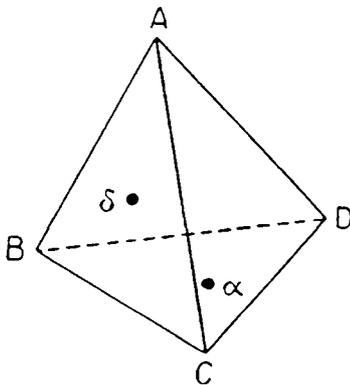


Fig. 5.12 Plans compacts dans c.f.c. Tétrahèdre de Thompson.

Disons alors que l'on a :

$$\overrightarrow{AC} = \overrightarrow{A\delta} + \overrightarrow{\delta C} \text{ sur le plan } d$$

$$\overrightarrow{CD} = \overrightarrow{C\alpha} + \overrightarrow{\alpha D} \text{ sur le plan } a$$

Ainsi au croisement des deux plans on peut avoir la recombinaison de $\overrightarrow{\delta C} + \overrightarrow{C\alpha} = \overrightarrow{\delta\alpha}$.

Cette dislocation est sessile et constitue une barrière par le mouvement des autres dislocations.

Les fautes d'empilement d'un côté et de l'autre de la dislocation forment un angle aigu, ce qui donne le contraste en forme de triangle là où les fautes sont superposées; d'où le nom de "stair-

rod" (tringle d'escalier). Les stair-rods peuvent être formées aussi entre plans qui forment un angle obtus. Dans ce cas la stair-rod est de type:

$$\overrightarrow{AB/\gamma\delta}, \overrightarrow{\delta D/C\gamma}, \overrightarrow{\delta\alpha/CD}$$

Les réactions de type stair-rod sont énergétiquement favorables. On aura donc tendance à former des stair-rods lorsque la densité de fautes est élevée.

Les stair-rods ne sont pas visibles au microscope, car leur vecteur de Burgers est petit et donc le produit $g \cdot b$ aussi.

Interaction dislocation-faute d'empilement

Lorsqu'une partielle rencontre une faute d'empilement qui coupe son plan de glissement, cela constitue un obstacle pour son chemin. En effet, la faute introduit une marche sur le plan de glissement de la dislocation. C'est pourquoi on rencontre souvent des partielles arrêtées en face de fautes d'empilement. C'est le cas de la fig. 5.5, où les partielles sont simplement appuyées sur une faute.

Mais d'autres réactions sont possibles. La description ci-dessous est basée sur les travaux de Jouffrey, Daniel et Escaig (1966).

Une dislocation partielle peut réagir avec la faute en la modifiant. Suivant la configuration du dessin ci-dessous nous supposons qu'une partielle de vecteur $\vec{b} = \vec{C\alpha}$ bordant une faute dans le plan a , rencontre une faute dans le plan d . Supposons aussi que les fautes sont intrinsèques. La dislocation peut se dissocier sur le plan d suivant la réaction:

$$\vec{C\alpha} \rightarrow \vec{C\delta} + \vec{\delta\alpha}$$

Si $\vec{C\delta}$ glisse dans le plan d immédiatement voisin de celui de la faute rencontrée, elle y introduit soit une faute extrinsèque (si elle glisse à angle aigu) soit une faute intrinsèque (si elle glisse en faisant un angle obtus). Dans le premier cas, la faute préexistante va passer de extrinsèque à intrinsèque et les deux parties vont être séparées par une stair-rod (fig. 5.13a). Au microscope, il apparaîtra un changement de contraste entre ces deux parties et les franges noires vont devenir blanches et vice versa. Dans le deuxième cas, la partielle $\vec{C\delta}$ va effacer partiellement la première faute en laissant une configuration de type stair-rod. On peut montrer que si la faute croisée est extrinsèque on aura la configuration de la fig. 5.13b.

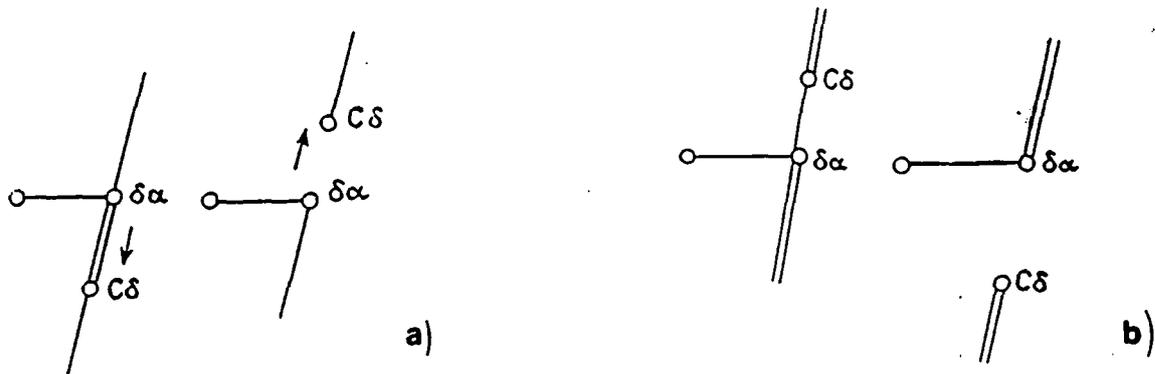


Fig. 5.13 Schéma d'interaction entre une partielle de Shockley et une faute d'empilement. a) Croisement d'une faute intrinsèque. b) Croisement d'une faute extrinsèque.

Interaction entre fautes d'empilement

On observe dans le WC-Co des nombreux croisements de faute d'empilement. Ce phénomène peut avoir lieu via le mécanisme d'interaction suivant: la dislocation partielle $\vec{C}\delta$ résultant de la réaction $\vec{C}\alpha \rightarrow \vec{C}\delta + \delta\alpha$ vue précédemment, peut, après avoir glissé légèrement dans le plan d , se redissocier: $\vec{C}\delta \rightarrow \vec{C}\alpha + \alpha\delta$

La dislocation $\vec{C}\alpha$ continuera son chemin en laissant derrière elle un dipôle de stair-rods ($\vec{\delta}\alpha, \alpha\delta$) (fig.5.13).

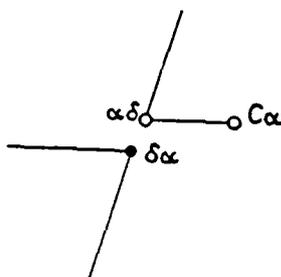


Fig. 5.14 Schéma d'intersection entre deux fautes d'empilement. Les fautes se croisent laissant à l'intersection un dipôle de stair rods.

Un dernier cas à examiner est celui de glissement dévié d'une partielle de tête d'une faute d'empilement. Ce modèle a été proposé par Fleischer (1959) et développé par Vanderschaeve et Escaig (1983).

Le mécanisme est semblable à celui proposé au paragraphe précédent. Ainsi, on suppose qu'une partielle $\vec{C}\alpha$ glissant dans \mathbf{a} dévie sur \mathbf{d} en laissant derrière elle une stair-rod:

$$\vec{C}\alpha = \vec{C}\delta + \delta\alpha$$

Cette fois ce n'est pas l'intersection avec une autre faute qui impose la déviation mais le champ de contrainte local.

Il faut noter que la stair-rod $\delta\alpha$ va attirer la deuxième partielle de la faute, $\overline{\alpha\beta}$ par exemple. Nous supposons que les partielles sont suffisamment dissociées pour que cette interaction soit négligeable: cette hypothèse est tout à fait justifiée dans le cas du cobalt qui a une énergie de faute très faible (Ericsson.1966).

5.4.2 Paramètres d'activation des mécanismes d'interaction de fautes

On a vu que le mécanisme de recombinaison de partielles donnant une stair-rod est énergétiquement favorable et il n'a pas besoin d'être activé thermiquement.

Jouffrey a calculé l'énergie d'activation pour les mécanismes d'interaction des fautes décrits précédemment. On ne montrera que les résultats. L'idée de base est de considérer la configuration d'équilibre de la partielle qui a dévié sous l'action de la contrainte appliquée, en tenant compte de l'interaction avec la stair-rod et de l'énergie de faute. Il faut préciser que le calcul donne l'enthalpie d'activation et non pas l'énergie libre.

L'énergie de la position d'équilibre instable (au delà de laquelle la dislocation va continuer à glisser) est donnée par

$$W = 0.13 \mu b^3 I(S) \tag{5.1}$$

$$S = 8 \pi \left[\frac{\sigma}{\sqrt{3} \mu} + \frac{\gamma}{\mu b} \right] \tag{5.2}$$

$I(S)$ est une fonction décroissante de S .

L'énergie d'activation du glissement dévié (Vanderschaeve et Escaig 1983) se calcule exactement avec la même formule dans le cas de déviation sur des plans qui forment un angle

aigu, elle est deux fois plus grande dans le cas de déviation sur des plans qui forment un angle obtus.

Dans le cas de croisement de fautes d'empilement l'énergie est approximée par la formule:

$$W = \frac{1}{162} \frac{\mu^2 b^3}{\left(\sigma - \frac{\gamma^3}{b}\right)} \quad (5.3)$$

Nous avons appliqué ces calculs théoriques au cobalt, tenant compte de la variation du module de cisaillement en fonction de la température. Par les mesures d'Ammann (1990) sur le cobalt, on obtient un module dynamique⁵ $\mu = \mu_0 (1 - 6 \cdot 10^{-4} (T - T_0))$ où $\mu_0 = 704$ GPa est le module de cisaillement mesuré à $T_0 = 750$ K (après la transformation h.c -> c.f.c. du cobalt). On observe que, pour une énergie de faute de 18 mJ/m² (Ericsson 1966), $\gamma/b = 11$ MPa, ce qui est négligeable par rapport aux contraintes appliquées dans nos mesures.

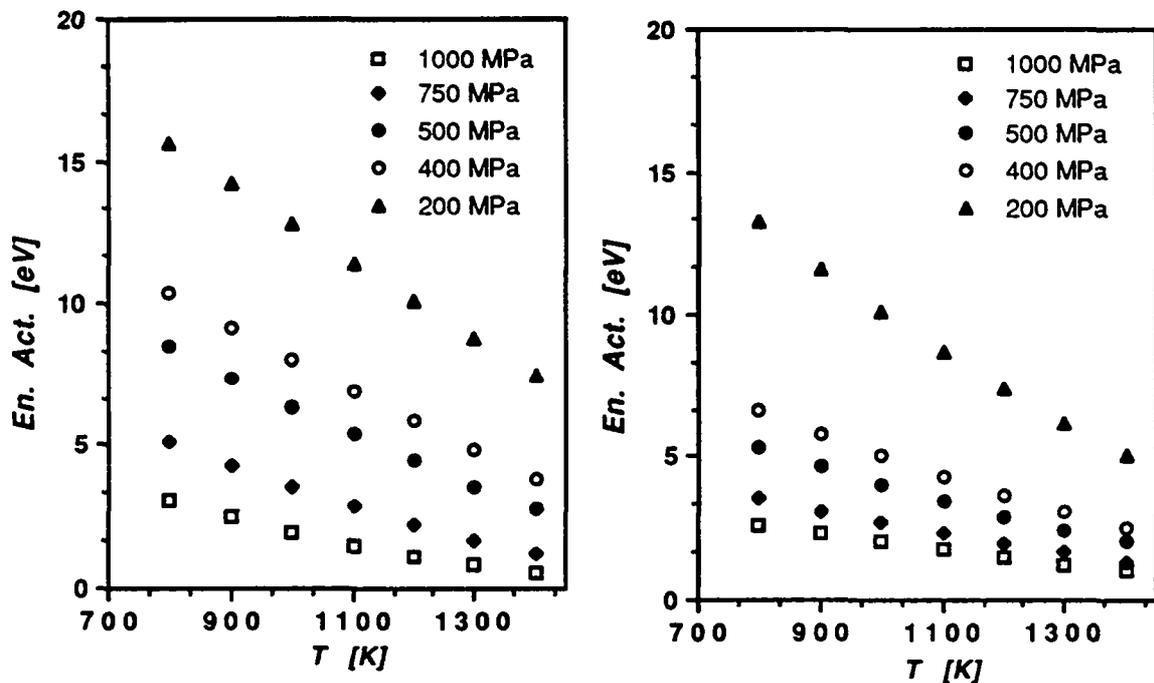


Fig. 5.15 Energie d'activation en fonction de la température et de la contrainte pour a) le mécanisme de déviation (formule 5.2) et b) celui de l'intersection de fautes (formule 5.3).

⁵ Comme il s'agit de mesures dynamiques la variation du module élastique est surestimée si le frottement intérieur est important (Nowick et Berry 1972).

Les énergies d'activation prévues pour les mécanismes d'interaction de fautes présentés ici (fig. 5.15) sont grandes, mais pour des contraintes assez élevées, ou sous l'action de fortes contraintes résiduelles, le phénomène peut avoir lieu même au dessous de 1000 K.

On remarque que le mécanisme d'intersection donne des énergies d'activation plus basses que celui de déviation à contrainte inférieure à 500 MPa. Pour des contraintes supérieures on a le croisement des courbes à haute température. Il est donc possible qu'il y ait alternance de ces deux mécanismes selon le niveau de contrainte.

Nous avons aussi calculé les volumes d'activation dans les deux cas en dérivant par rapport à la contrainte 5.1 et 5.3. Ces formules nous donnent des enthalpies d'activation. Le calcul n'est donc pas tout à fait exact car:

$$V = - \frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma}$$

Toutefois si l'entropie d'activation dépend peu de la contrainte $\frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma} \approx \frac{\partial \Delta H}{\partial \sigma}$

Dans le cas du mécanisme de déviation on a effectué le calcul numériquement. Les résultats sont présentés dans la fig. 5.16.

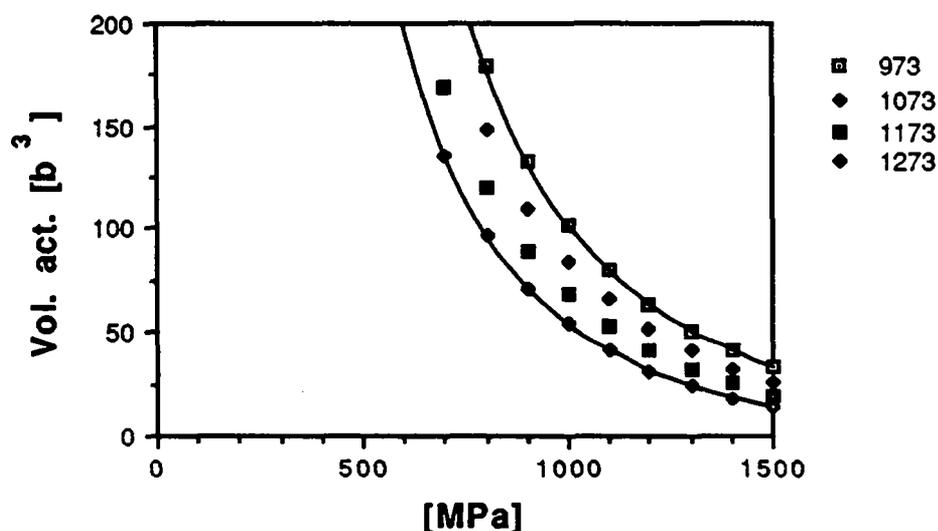


Fig. 5.16 Volumes d'activation calculés pour le mécanisme de déviation de fautes.

Dans le cas du mécanisme d'intersection on obtient:

$$V = \frac{1}{162} \frac{\mu^2 b^3}{\sigma^2} \quad (5.4)$$

et les volumes d'activation calculés entre 973 et 1273 K sont présentés dans la fig 5.17.

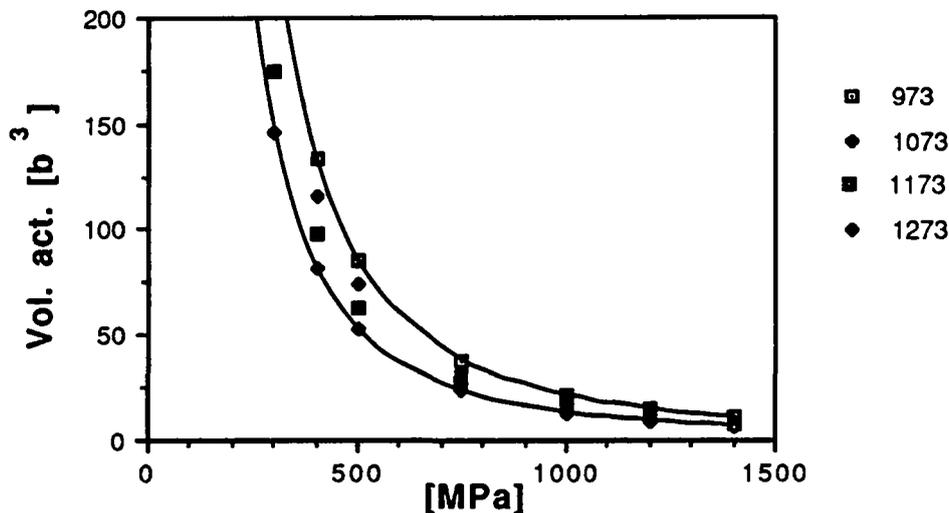


Fig. 5.17 Volumes d'activation calculés pour le mécanisme d'intersection de fautes (formule 5.4).

5.4.3 Résumé des observations de la microstructure du cobalt dans WC-Co

Les observations de microscopie électronique à transmission montrent que, à basse température, le réseau de fautes d'empilement dans le cobalt est stable. Les dislocations partielles de Shockley sont arrêtées à l'intersection des fautes d'empilement.

Au-dessus de 700 K les dislocations partielles sont mobiles et les fautes se réduisent. Le mouvement est réversible lorsqu'on descend à nouveau à basse température.

Les mécanismes d'interaction de fautes sont caractérisés par des hautes énergies d'activation, donc ils sont peu probables. Toutefois, l'énergie d'activation dépend fortement de la contrainte et du module élastique ($W \approx \mu^2$). La diminution du module élastique à haute température et la présence de fortes contraintes résiduelles rendent ces mécanismes possibles dans le WC-Co. L'observation de nombreuses intersections de fautes dans le cobalt prouve que, sous l'action des contraintes résiduelles, les dislocations partielles peuvent traverser les fautes. Il est possible que le mécanisme d'intersection permette la déformation plastique du cobalt dans WC-Co à haute température.

Chapitre 6

Discussion, interprétation

Dans ce chapitre on présente une synthèse des résultats obtenus dans chaque domaine de température afin de proposer une interprétation de la déformation du composite.

Dans une première partie, on présente la phénoménologie de la déformation plastique et les modèles de déformation possibles. Ensuite, on définit les paramètres d'activation caractéristiques de chaque domaine de température. Dans la troisième partie de ce chapitre on présente un modèle global de la déformation plastique du WC-Co capable d'interpréter l'évolution du comportement mécanique en fonction de la température. Enfin, on pourra donner des solutions possibles pour limiter la déformation plastique à haute température et pour développer des composites à base WC-Co plus performants.

6.1 Les domaines de température: phénoménologie de la déformation plastique

Nous avons mis en évidence, par l'observation directe de la déformation (technique des "grilles" § 2.4) et par les essais de déformation (chapitre 3), que le liant cobalt contrôle la déformation du WC-Co dans tout le domaine de température étudié (20 - 1300 K).

L'observation de la microstructure du cobalt et l'étude de la déformation plastique permettent de caractériser chaque domaine de température par une phénoménologie bien définie. Nous reprenons ici la classification des phénomènes observés déjà présentée au § 2.6.

Domaine I - "basse température" ($T < 800$ K)

Entre l'ambiante et 800 K le comportement du WC-Co en flexion est fragile comme le montrent les essais de rupture au § 2.4.

Les observations de microscopie électronique montrent que la phase cobalt est caractérisée par une forte densité de fautes avec des croisements donnant lieu à des

dislocations stair-rods sessiles (chapitre 5). De nombreuses dislocations partielles sont appuyées sur des fautes qui sont des obstacles pour leur mouvement.

Les mesures des paramètres cristallins par diffraction de neutrons (chap. 4) montrent que le cobalt est à l'origine des contraintes résiduelles sur le squelette de WC. Le cobalt est en tension dans le WC-Co et le WC en compression. Les contraintes diminuent avec la température jusqu'à 900 K.

Le F.I. mesuré jusqu'à 600 K est très faible ce qui signifie que les dislocations sont pratiquement immobiles.

Domaine IIa - "tenace" ($800 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$)

Ce domaine marque le début de la déformation plastique du WC-Co. La déformation est toutefois limitée à $< 1\%$ avant rupture.

On observe que la vitesse de déformation est fortement influencée par la présence d'impuretés dans le cobalt. La présence de W, Cr ou Ru en solution solide limite la vitesse de fluage.

Par microscopie électronique à transmission, on observe la mise en mouvement de dislocations partielles et la réduction des fautes d'empilement dans le cobalt.

Autour de 900 K, on observe une transition dans l'évolution des contraintes résiduelles avec la température. Au-dessus de 900 K, les contraintes résiduelles mesurées sur le squelette de WC restent constantes (§ 4.3).

La comparaison de la déformation du squelette de carbure et du composite WC-Co montre que la déformation du composite peut être obtenue en déformant le squelette de carbure de façon purement élastique (fig. 3.8).

La taille des grains de WC et, par conséquent, la taille des domaines de cobalt, influencent la déformation: la vitesse de fluage est directement proportionnelle à la taille des grains.

Domaine IIb - "transition" ($1000 \text{ K} < T < 1100 \text{ K}$)

On observe, par microscopie électronique à transmission, la disparition progressive des fautes d'empilement.

La résistance à la déformation d'échantillons à grains fins et grossiers est équivalente. Le domaine IIb est un domaine de transition en ce qui concerne le comportement mécanique en fonction de la taille des grains.

Domaine III - "haute température" ($T > 1100 \text{ K}$)

Dans ce domaine la déformation plastique devient importante ($> 1\%$) avant rupture.

On a une inversion du comportement mécanique en fonction de la taille des grains. Dans le domaine III, la vitesse de déformation est inversement proportionnelle à la taille des grains.

On observe la formation de cavités aux points triples WC-Co-WC et la décohésion des grains de WC, mise en évidence par une technique appropriée (technique des grilles § 2.4). Par contre, aucune déformation n'est observée sur les grains de carbure.

A partir des essais de déformation, il apparaît que le cobalt apporte une résistance à la déformation très faible au-dessus de 1100 K. En effet, les courbes contrainte-déformation du WC-Co et du squelette sont identiques à 1273 K (mise à part la charge à la rupture qui est beaucoup plus faible dans le squelette). Aussi, l'adjonction d'éléments en solution solide dans le cobalt joue moins d'importance à 1273 K qu'à température plus basse. On remarque que la présence de W ou Ru en solution solide dans le cobalt limite la vitesse de déformation (§ 3.3.3). Par contre, l'alliage Co-Cr, qui se montre très efficace dans le domaine II, n'apporte pas d'amélioration par rapport à une nuance WC-Co 11% standard.

Mécanismes de déformation possibles

Domaine I

Le réseau des fautes d'empilement présent dans le cobalt est stable et empêche tout mouvement des dislocations. La seule possibilité de déformation serait un mécanisme de transformation de phase h.c.-> c.f.c. (Vasel 1985): accroissement de la densité de fautes

d'empilement. Le franchissement des fautes serait possible par le mécanisme d'intersection présenté au § 5.4 mais les énergies d'activation sont très élevées à basse température.

Domaine II

Le mécanisme qui contrôle la déformation est situé dans la phase cobalt.

Le mouvement des dislocations partielles dans le cobalt peut débloquer progressivement le réseau de fautes. Le libre parcours moyen des dislocations, éventuellement parfaites, augmente fortement.

La vitesse des dislocations dans le cobalt peut être contrôlée par la diffusion des atomes en solution dans le cobalt. On s'attendrait, dans ce cas, à des enthalpies d'activation proches de l'énergie de diffusion de l'impureté dans le Co (par exemple 2.5 eV pour la diffusion du tungstène).

Le mécanisme d'intersection de fautes donne des enthalpies d'activation entre 5 et 2.5 eV pour des contraintes entre 500 et 1000 MPa. Ces enthalpies d'activation sont de l'ordre de celles que nous avons mesurées. Les volumes d'activation prévus théoriquement (fig. 5.17) sont très proches des valeurs expérimentales (fig. 3.23).

Domaine III

Le domaine III est caractérisé par des mécanismes qui impliquent un rôle important des interfaces. La cavitation met en évidence que des mécanismes liés au mouvement de lacunes sont possibles.

On peut envisager deux mécanismes:

1) Diffusion de lacunes (montée de dislocations) dans le cobalt qui engendrent des cavités aux points triples WC-Co-WC. Les cavités sont des concentrateurs de contrainte qui déterminent la rupture des interfaces WC-WC.

2) Glissement et décohésion des joints de grain WC-WC. Une fois que deux grains de WC sont séparés, ils déchirent la matrice de Co qui est ductile; ce qui fait apparaître des cavités dans le cobalt.

Les deux mécanismes sont possibles car ils justifient la dépendance du fluage en fonction de la taille des grains, et la faible influence des atomes en solution dans le cobalt, pour limiter la déformation.

Il faut noter que nous n'avons observé que rarement le glissement des joints de grain WC-WC. Par la technique des "grilles" (§ 2.4) on observe, dans la plupart des cas, la décohésion des interfaces. Le glissement des joints de grain est donc un phénomène secondaire comme le montrent aussi les mesures d'Ammann (1990). Il observe (fig. 2.18) un frottement intérieur très bas dans le squelette de carbure (qui garde les interfaces WC-WC), alors qu'on sait que le F.I. est particulièrement sensible au mouvement des joints de grains.

6.2 Discussion des paramètres d'activation

Les paramètres d'activation, volume et énergie, caractérisent les mécanismes microscopiques de déformation. Dans ce paragraphe, on présente une synthèse des valeurs expérimentales et une analyse des relations entre volume et énergie d'activation.

6.2.1 Energie d'activation

Dans le **domaine I** la déformation plastique est absente et nous n'avons pas de mesures d'énergie d'activation jusqu'à 950 K.

Domaine IIa

Entre 950 K et 1000 K on mesure des enthalpies d'activation entre 2.5 et 3 eV pour des contraintes entre 500 et 900 MPa.

Domaine IIb

Autour de 1000 K on observe une brusque augmentation de l'enthalpie d'activation vers des valeurs de 5 ± 0.5 eV. Cette valeur caractérise le fluage dans le **domaine III**.

Domaine III

A haute température on observe deux régimes de fluage:

- 1) Régime de fluage "rapide". Il est caractérisé par des enthalpies d'activation de l'ordre de 5 eV. On obtient de telles valeurs pour des vitesses de fluage $\dot{\epsilon} > 5 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$.
- 2) Régime de fluage "lent". Pendant une série de sauts de température à $\Delta T < 0$, on observe une brusque diminution de la vitesse de fluage accompagnée par une diminution des énergies d'activation. L'énergie diminue jusqu'à 1 eV pour des vitesses de fluage de l'ordre de $\dot{\epsilon} \approx 10^{-7} \text{ [s}^{-1}\text{]}$.

6.2.2 Volume d'activation

Les volumes d'activation montrent, dans tous les domaines de température où le WC-Co se déforme (domaines II et III), une évolution en fonction de la contrainte caractérisée par:

- 1) une variation inversement proportionnelle à la contrainte $V \sim (1 / \sigma^m)$
- 2) une discontinuité (rupture de pente) de la courbe "volume - contrainte" située entre 40 et 20 b³. Cette discontinuité correspond à la limite élastique macroscopique $\sigma_{0.04}$ et marque le début de la déformation plastique. Les volumes d'activation caractéristiques du mécanisme de déformation sont ceux que l'on mesure après la rupture de pente.

Domaine IIa

Les volumes d'activation varient rapidement en fonction de la contrainte $V \sim \sigma^{-3.6}$. Cette loi est approximative car la rupture de pente est très accentuée. On observe aussi un fort durcissement au cours des relaxations successives (fig. 3.22).

Domaine IIb

La dépendance du volume en fonction de la contrainte devient moins forte que dans le domaine II. On a $V \sim \sigma^{-1.3}$ à 1073 K. Ce domaine marque la transition entre une loi $V \sim \sigma^m$ ($m > 1$), dans le domaine IIa, à une loi $V \sim \sigma^{-1}$, dans le domaine III:

Domaine III

Le volume d'activation est inversement proportionnel à la contrainte $V \sim 1/\sigma$. La discontinuité sur la courbe "volume - contrainte" est peu accentuée. Le volume d'activation n'est pas mesurable précisément (Tableau 3.1) à 1273 K et la relation entre la vitesse de déformation et la contrainte peut être exprimée par une loi de Dorn:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sigma^n e^{-\Delta G/kT} \text{ avec } n = 3.$$

6.2.3 Thermodynamique (domaine III)

Le but de ce paragraphe est de montrer que le mécanisme de déformation à haute température (domaine III) est caractérisé par une limite élastique, un volume d'activation et une énergie d'activation bien définis.

Si l'on considère la relation 3.20 on a:

$$\Delta H = - T V_{\text{exp}} \left. \frac{\partial \sigma_a}{\partial T} \right|_{\dot{\epsilon}} \quad (6.1)$$

Si la limite élastique σ_y est associée à un processus activé thermiquement caractérisé par un volume et une enthalpie d'activation, toutes les quantités de la relation 6.1 sont bien définies en σ_y :

$$\Delta H = - T V_{\text{exp}} \left. \frac{\partial \sigma_y}{\partial T} \right|_{\dot{\epsilon}} \quad (6.2)$$

Entre 1073 et 1273 K (§ 3.4) on observe une variation de la limite élastique en fonction de la température $d\sigma_y / dT = - 1.3 \text{ MPa} / \text{K}$ (fig. 6.1).

En considérant le volume d'activation mesuré à la limite élastique $V_{\text{exp}} = 35 b^3$, on obtient (à 1200 K) $\Delta H = 5.6 \text{ eV}$. Cette valeur correspond à l'enthalpie d'activation mesurée dans le régime de fluage rapide.

On a vu au § 6.2.1 que la transition entre régime de fluage "lent" et régime de fluage "rapide" dépend de la contrainte appliquée. Dans la fig. 6.2, on reporte la température de transition entre fluage "rapide" et "lent" en fonction de la contrainte appliquée pendant l'essai de fluage.

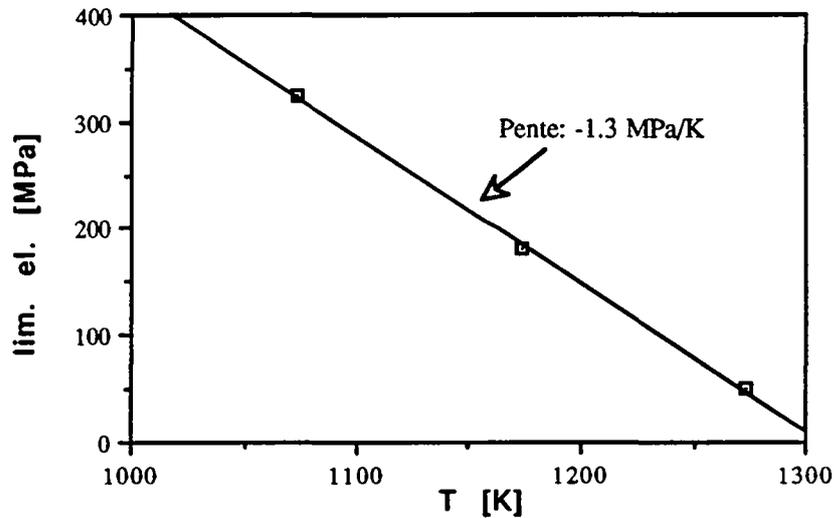


Fig. 6.1 Limite élastique en fonction de la température dans le domaine III.

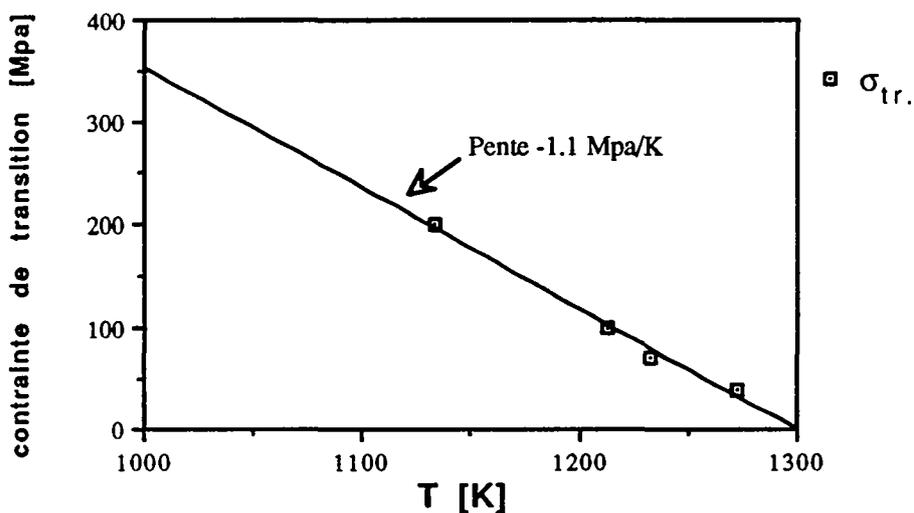


Fig. 6.2 Diagramme de la température de transition "régime lent"- " régime rapide" en fonction de la contrainte de fluage.

On observe une pente de - 1.1 MPa / K, très proche de celle mesurée par la variation de la limite élastique. On peut supposer que la transition entre régime de fluage "lent" et régime "rapide" a lieu à la limite élastique.

On déduit l'enthalpie d'activation du processus (formule 6.2)

- par les mesures de limite élastique: $\Delta H = 5.6$
- par la mesure de la température de transition régime "lent"- "rapide": $\Delta H = 4.8$.

L'enthalpie d'activation mesurée par fluage dans le régime "rapide" (5 ± 0.5 eV) est en bon accord avec l'enthalpie à la limite élastique (6.4).

Les essais de déformation à vitesse imposée et les essais de fluage montrent la même transition d'un stade pré-plastique à un stade plastique.

Le stade pré-plastique est caractérisé

- en *fluage* par:

le régime de fluage "lent"
une enthalpie d'activation décroissante entre 4.5 et 1 eV

- dans les *essais de flexion à vitesse imposée* par:

un volume d'activation décroissant

Le stade plastique est caractérisé:

- en *fluage* par:

le régime de fluage "rapide" $\dot{\epsilon} > 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
une enthalpie d'activation de $5 \pm 0.5 \text{ eV}$

- dans les *essais de flexion à vitesse imposée* par:

un volume d'activation entre 40 et 20 b^3

La limite élastique et le volume d'activation à la limite élastique ($V=35 b^3$) définissent la transition entre les deux domaines.

Les énergies d'activation mesurées dans le stade pré-plastique n'ont pas de signification physique précise car il n'y a pas de fluage global de l'échantillon.

6.3 Modèle de la déformation plastique du WC-Co

Domaine I ($T < 800 \text{ K}$)

A basse température, le réseau de fautes d'empilement présent dans le cobalt bloque complètement le mouvement des dislocations. La microstructure du cobalt écroui et

"coincé" parmi les grains de carbure lui donne des propriétés mécaniques tout à fait différentes de celles du métal libre.

On peut ainsi justifier une limite élastique du cobalt de 2 - 3 GPa. Au delà de cette limite le cobalt se déforme par propagation de fautes d'empilement qui interagissent avec d'autres fautes (mécanisme d'intersection de fautes, § 5.4), ou par transformation martensitique (accroissement de la densité de fautes, Vassel 1985).

Comme il n'est pas possible de déformer le cobalt ni le squelette de carbure, la rupture en flexion est fragile (§ 2.3).

On peut interpréter par ce modèle les mesures de ténacité de Sigl et Fischmeister (§ 1.3). La ténacité du matériau est bel et bien donnée par la déformation plastique des ligaments de cobalt, mais ces ligaments ne se déforment qu'à partir d'une limite élastique très élevée: 2 - 3 GPa.

La limite élastique du WC-Co que Doi (fig. 1.6) mesure en compression à température ambiante se situe autour de 3 GPa dans des nuances ayant une teneur en cobalt entre 6 et 16% Co poids. Cette limite élastique provient de la déformation du cobalt.

Domaine IIa ($800 < T < 1000$ K)

Les vecteurs de la déformation plastique dans ce domaine de température sont les dislocations partielles dans le cobalt. A partir de 800 K, les fautes d'empilement se réduisent. Le libre parcours moyen des dislocations partielles augmente et on a le début de la plasticité.

Deux mécanismes de déformation contrôlent la déformation du cobalt ainsi que celle du composite selon le niveau de contrainte.

A $\sigma > 700$ MPa le mécanisme d'intersection (§ 5.4) des fautes est actif. Ce mécanisme permet d'interpréter les volumes d'activation obtenus à 973 K. Sur la fig. 6.3 sont comparées les valeurs expérimentales avec les prédictions du modèle d'intersection des fautes. On remarque que, à $\sigma > 700$ MPa, c-à-d au-dessus de la rupture de pente, l'accord est bon. La rupture de pente correspond à la limite élastique macroscopique.

L'enthalpie d'activation mesurée dans le domaine IIa (fig. 6.4) est en accord avec le mécanisme d'intersection en ce qui concerne la mesure à 880 MPa, donc dans le domaine de contrainte $\sigma > 700$ MPa.

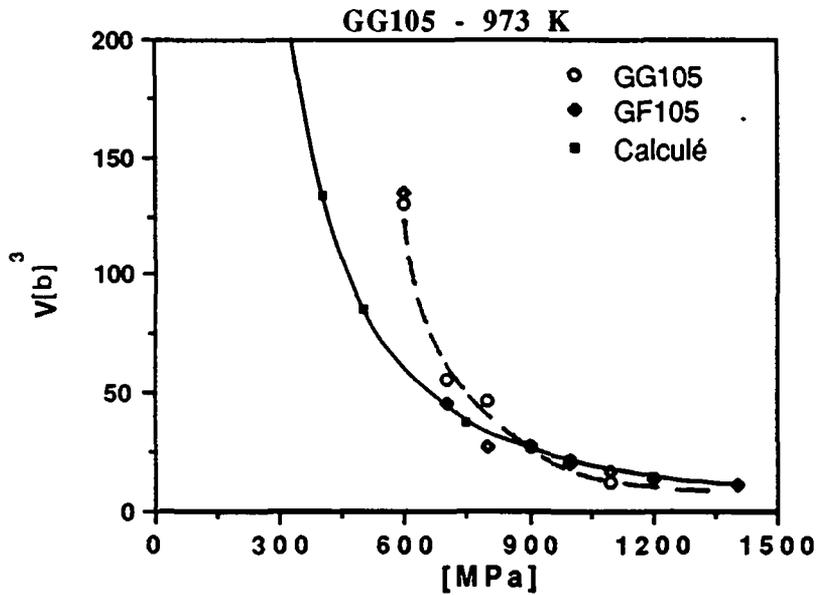


Fig. 6.3 Comparaison entre valeurs expérimentales du volume d'activation et les prédictions du modèle d'intersection de fautes d'empilement (trait continu), $T = 973$ K.

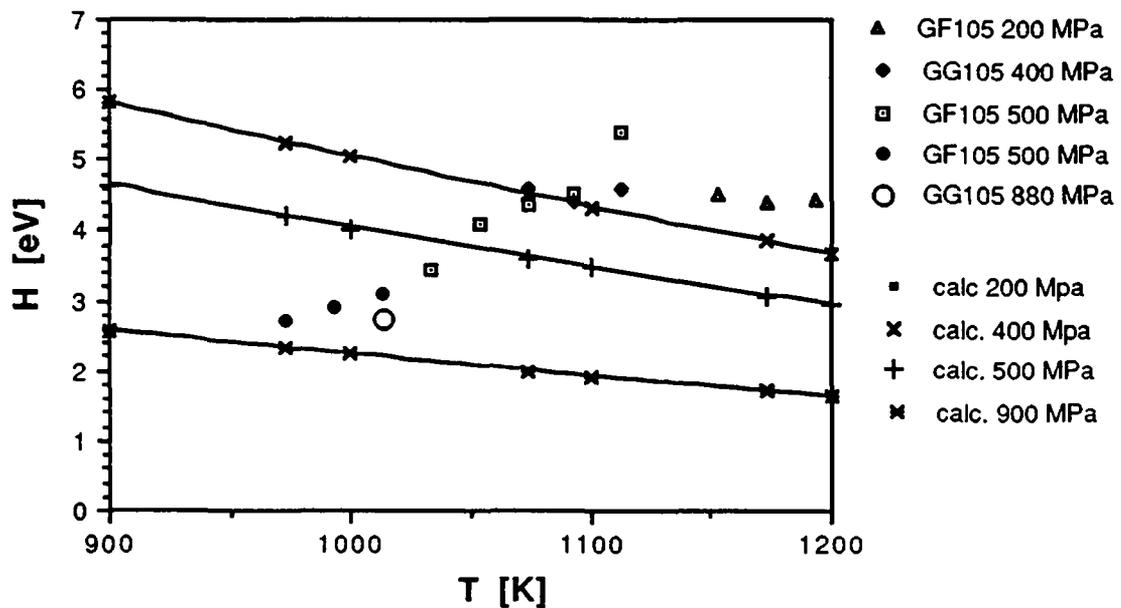


Fig. 6.4 Comparaison des énergies d'activation mesurées avec les valeurs calculées par le modèle d'intersection de fautes.

A $\sigma < 700 \text{ MPa}$, on est au-dessous de la limite élastique macroscopique, c-à-d dans le stade pré-plastique (§ 3.4). La déformation est donnée par le mouvement de dislocations partielles dans le cobalt. Leur vitesse est contrôlée par la diffusion d'impuretés dans le cobalt.

A partir de ce modèle on peut interpréter les valeurs de l'enthalpie d'activation dans le domaine IIa.

A 500 MPa, on mesure des valeurs autour de 3 eV, correspondant à l'énergie d'autodiffusion du cobalt (2.8 eV: Badia et Vignes 1969) et à l'énergie de diffusion du tungstène dans le cobalt (2.5 - 2.9 eV: Davin 1963, Kovenskii 1961).

A 880 MPa, l'enthalpie d'activation mesurée (2.7 eV) est proche de celle prévue par le modèle d'intersection (fig. 6.3).

Effet de la taille des grains

Ce modèle permet aussi d'interpréter le durcissement déterminé par la diminution de la taille des grains.

Les observations de MET montrent que les échantillons à granulométrie fine possèdent une densité de fautes plus importante (fig. 5.4) que les échantillons à grains moyens. Le réseau de fautes est donc plus serré et le libre parcours moyen des partielles dans le cobalt est réduit.

On peut expliquer une densité de fautes plus importante dans des échantillons à grains fins, si les sources de dislocations sont les interfaces WC-Co. En effet, on observe (chap. 5) que la plupart des fautes se terminent sur les grains entre carbure et cobalt.

Effet des impuretés

L'effet du tungstène en solution solide est double.

1) Le traînage de W freine les dislocations. On remarque à ce propos que le coefficient de diffusion du W dans Co est plus bas que celui de l'autodiffusion du Co.

En effet, à 1273 K, on a :

$$D_W^{Co} = 8 \cdot 10^{-3} e^{-Q/kT} \quad Q = 2.5 \text{ eV}^1$$

$$D_{Co}^{Co} = 23 \cdot 10^{-2} e^{-Q/kT} \quad Q = 2.8 \text{ eV}^2$$

Les coefficients de diffusion sont:

$$D_W^{Co} = 2.26 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{Co}^{Co} = 1.30 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

2) Le W peut former des précipités qui ancrent les dislocations. Suzuki et Kubota (1966) ont montré que le W en solution dans le cobalt forme des précipités de WCo_3 au-dessous de 1100 K. On peut donc s'attendre à la présence de tels précipités dans les échantillons à balance magnétique basse. Ces échantillons montrent une amélioration de résistance à la déformation par rapport à la nuance WC-Co11% standard (§ 3.3.3).

L'effet du Ruthénium est plus complexe. Premièrement l'adjonction de Ru limite la croissance des grains (Bonjour 1980). Dans le domaine Π_a une taille de grains petite réduit la vitesse de fluage.

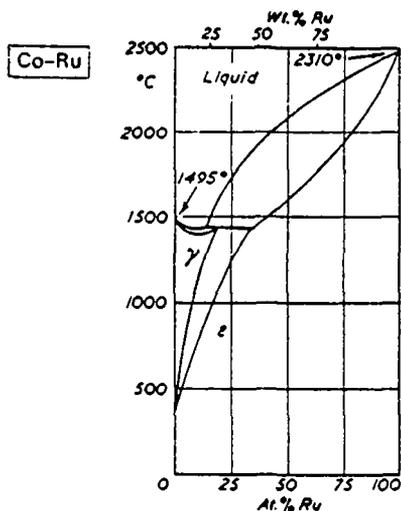


Fig. 6.5 Diagramme de phase Co-Ru (Smithells 1983).

¹ Davin (1963).

² Badia et Vignes (1969).

D'autre part on peut supposer que le Ru stabilise la phase hexagonale (ϵ) si l'on se réfère au diagramme de phase Ru-Co (fig. 6.5). On aura donc un réseau de fautes d'empilement plus stable qui bloque la déformation.

Contraintes résiduelles

La relaxation des contraintes résiduelles autour de 900 K est due à la déformation plastique du cobalt. On remarque que la disparition des fautes dans le cobalt est associée à la transformation martensitique h.c.->c.f.c. Cette transformation implique un cisaillement et une dilatation (Bidaux 1988): le cobalt peut relaxer les contraintes en se déformant et en fournissant une dilatation supplémentaire à la dilatation thermique.

On note que la présence d'une structure c.f.c. à température ambiante peut être interprétée comme un effet dû aux contraintes résiduelles car la tension sur le cobalt favorise la phase qui occupe le volume majeur.

Domaine IIb ($1000 < T < 1100$ K)

Il s'agit du domaine de transition entre les mécanismes de déformation à basse température et à haute température.

Plusieurs mécanismes peuvent agir dans ce domaine de température et les paramètres d'activation n'ont pas une valeur bien déterminée.

Du point de vue microscopique les dislocations partielles se recombinent et forment des dislocations parfaites.

Domaine III ($T > 1100$ K)

En ce qui concerne la déformation à très haute température, nous proposons ici un modèle de la déformation basé sur la décohésion des interfaces WC-WC favorisé par l'action des dislocations dans le cobalt.

Après recombinaison des partielles de Shockley, on aura dans le cobalt un certain nombre de dislocations parfaites.

Ces dislocations peuvent glisser ou monter. Le mouvement des dislocations est limité par les interfaces avec les grains de carbure. Les points triples WC-Co-WC jouent le rôle

d'entonniers pour les dislocations du cobalt. L'accumulation des dislocations à ces points triples détermine une concentration de contraintes suffisante pour casser les interfaces entre grains de WC: on atteint des grandes déformations car on détruit le squelette de WC.

Interprétation des paramètres d'activation

La vitesse de déformation du composite est contrôlée par le mouvement des dislocations dans le cobalt. On a montré que le mécanisme de déformation à haute température est caractérisé par une enthalpie d'activation de 5 eV et un volume d'activation de $35 b^3$.

Cette enthalpie est très différente de celle d'autodiffusion du cobalt. Il faut donc envisager des mécanismes plus complexes que ceux associés à la diffusion de lacunes. En effet, comme le cobalt doit adapter sa déformation à la géométrie imposée par le squelette de carbure, les dislocations doivent pouvoir glisser dans plusieurs directions. Pour cela, elles doivent être en condition de monter ou dévier, elles doivent donc être parfaites ou faiblement dissociées.

Dans le cobalt, la réduction des fautes et donc la formation de dislocations parfaites est associée à la transformation martensitique (Bidaux 1988). Cette transformation a lieu normalement autour de 700 K, mais nous avons observé, dans le WC-Co, des fautes et de la phase hexagonale même à très haute température (fig. 5.9). Il est donc possible que, même à haute température, les dislocations restent faiblement dissociées.

On observe une analogie importante entre la variation de la contrainte de transformation martensitique du cobalt et la variation de la limite élastique

D'après le § 6.2 3 on a:

$$\frac{d\sigma_y}{dT} \approx -1.1 \text{ [MPa/K]}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle que Nelson et Altstetter (1964) mesurent sur un monocristal cobalt: 0.33 [MPa/K]

Il faut noter que ces auteurs considèrent la contrainte résolue sur un plan compact (111).

La valeur qu'ils mesurent est une borne inférieure de $\frac{d\sigma_t}{dT_t}$. Etant donné que nous n'avons pas une orientation cristallographique précise, il est tout à fait raisonnable d'envisager

une variation de la contrainte de transformation plus importante dans le cas du cobalt dans WC-Co.

On a vu dans ce paragraphe que la traction sur le cobalt favorise la phase c.f.c. Donc, la contrainte appliquée favorise la réduction des fautes dans la phase c.f.c.¹

Nous supposons que l'activation du mécanisme de déformation à haute température a lieu par recombinaison de deux partielles dissociées sur une aire correspondante à l'aire d'activation. Le segment de dislocation parfaite qui en résulte peut ensuite monter ou glisser.

Pour qu'il y ait recombinaison, la contrainte appliquée doit dépasser la contrainte nécessaire à la transformation martensitique locale de la région du cristal correspondante à une faute d'empilement. Or, il est bien connu que la température d'une transformation martensitique dépend de la contrainte appliquée. Ainsi on peut interpréter la limite élastique de la façon suivante. Les dislocations ont tendance à se dissocier même à haute température. Tant que la contrainte appliquée est suffisante pour les recombinaison, elles peuvent glisser ou monter librement. Quand, en abaissant la température, (phase hexagonale plus stable), la contrainte appliquée ne peut plus empêcher leur dissociation (transformation c.f.c.->h.c.), le matériau ne peut plus se déformer: limite élastique.

La contrainte de transformation σ_t , est équivalente à la limite élastique σ_y à la température de transformation T_t donc:

$$\frac{d\sigma_t}{dT_t} \approx \frac{\partial \sigma_y}{\partial T} \quad (6.3)$$

Effet de la taille des grains

Dans les échantillons à granulométrie fine, on observe que la distance entre les fautes est plus petite que celle dans des échantillons à grains moyens (chapitre 5). On a donc une densité de dislocations partielles plus importante. Les mêmes dislocations qui, à basse température, durcissent le cobalt en formant le réseau de fautes, sont les vecteurs de la déformation à haute température. En conséquence, les échantillons à grains fins qui sont

¹ Dans les essais de flexion on constate que c'est le coté en traction qui est le plus déformé. En moyenne, l'échantillon se déforme en traction.

plus durs à basse température (domaine II), deviennent les plus ductiles à haute température.

Les dislocations parfaites formées à haute température déterminent la déformation du cobalt et la rupture du squelette en s'appuyant aux points triples. On peut prévoir que la décohésion du squelette lui-même donne une contribution à la déformation macroscopique de l'échantillon. Comme on l'a vu au § 3.3.1 on ne peut pas faire de distinction, au niveau macroscopique, entre la déformation plastique effective et la déformation apparente due à la décohésion d'interfaces.

A haute température, même si le processus contrôlant la vitesse de déformation se situe dans le cobalt, la déformation est aussi déterminée par la séparation des interfaces WC-WC.

On peut écrire que la déformation est déterminée par deux contributions agissant en série

$$\varepsilon = \varepsilon_{Co} + \varepsilon_{wc} \quad (6.4)$$

La déformation ε_{wc} étant due uniquement à la décohésion du squelette, elle dépend de la quantité de dislocations accumulées aux points triples et donc de la déformation du cobalt.

$$\varepsilon_{wc} = \varepsilon_{wc}(\varepsilon_{Co})$$

La vitesse de déformation du cobalt contrôle la vitesse de déformation du composite:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{Co} \left(1 + \frac{\partial \varepsilon_{wc}}{\partial \varepsilon_{Co}} \right) \quad (6.5)$$

Nous montrons dans la suite par un modèle simple, que ε_{wc} dépend de la taille des grains.

On suppose que l'échantillon soumis à une contrainte de traction contient un certain nombre de fissures ellipsoïdales (fig. 6.6).

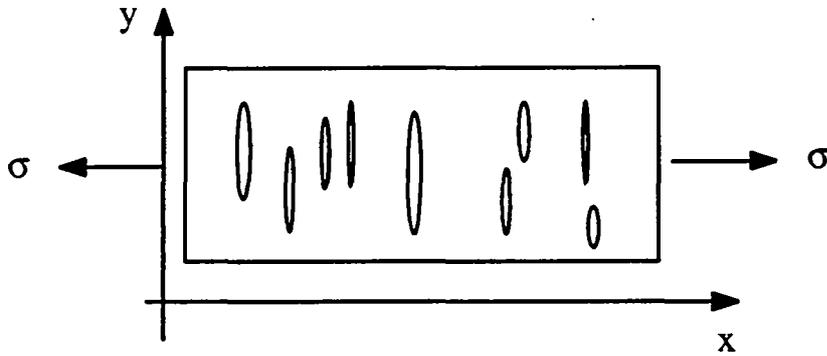


Fig. 6.6 Schéma de la déformation par formation de fissures.

L'élongation donnée par chaque fissure est proportionnelle à sa longueur l . Donc une fissure produit une élongation de l'échantillon $\Delta l = \alpha l$. L'allongement moyen λ total sera:

$$\lambda = \sum_{\Delta l} N(\Delta l) \Delta l \quad (6.6)$$

où $N(\Delta l)$ est le nombre de fissures rencontrées sur une droite orientée selon l'axe de traction.

L'allongement relatif ϵ_{wc} sera donné par λ/L ou L est la longueur de l'échantillon:

$$\epsilon_{wc} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{d\lambda}{dx} dx \quad (6.7)$$

Donc, à partir de 6.6 et 6.7

$$\epsilon_{wc} = \frac{1}{L} \int_0^L \int_0^{l_{max}} \frac{dN}{dx} \alpha l dx \quad (6.8)$$

dN/dx est donc le nombre de fissures par unité de longueur. On suppose que l'échantillon est homogène et donc dN/dx indépendant de x . Pour effectuer l'intégration, nous supposons que la déformation du cobalt produit des fissures de même longueur \bar{l} , \bar{l} dépend uniquement de la déformation totale de l'échantillon.

En intégrant,

$$\epsilon_{wc} = \frac{dN}{dx} \alpha \bar{l} \quad (6.9)$$

Ce qui différencie une granulométrie fine d'une granulométrie grossière est le nombre d'interfaces cassées du squelette, qui est proportionnelle au nombre de points de contact WC-Co-WC.

\bar{l} est proportionnel au nombre d'interfaces cassées dans une direction perpendiculaire à l'axe de traction et à la longueur de chaque interface qui dépend du diamètre moyen des grains d .

$$\bar{l} \sim \frac{dN}{dy} \cdot d \quad (6.10)$$

$$\frac{dN}{dx} = \frac{dN}{dy} \sim \frac{1}{d} \quad (6.11)$$

Il en résulte que \bar{l} est indépendant du diamètre des grains

Par contre:

$$\epsilon_{wc} = \frac{dN}{dx} \propto \bar{l} = \frac{\text{constante}}{d} \quad (6.12)$$

Ceci est confirmé par les observations des régions déformées dans GG105 et GF105 à 1273 K (fig. 3.6).

6.4 Perspectives futures pour les outils de coupe en WC-Co

La modélisation des mécanismes de fluage du WC-Co permet d'envisager des solutions possibles pour augmenter la durée de vie des outils de coupe fabriqués en WC-Co. Le point fondamental qui ressort de ce travail est le rôle du cobalt qui apparaît comme la phase contrôlant la déformation même à très haute température. La structure du squelette et surtout la granulométrie interviennent de manière indirecte dans les performances des outils de coupe en modifiant la microstructure du cobalt.

Comme le comportement mécanique et les mécanismes de déformation du WC-Co varient en fonction de la température, on pourra optimiser les performances des outils de coupe en fonction de leur température de travail.

Le cobalt dans le WC-Co résiste à la déformation à basse température grâce à sa microstructure tout à fait particulière dans le composite. Limiter la déformation dans ce

domaine de température signifie favoriser la présence de fautes d'empilement afin d'obtenir, si possible, un réseau croisé de ces fautes.

Si l'outil de coupe doit travailler au-dessous de 1000 K, on aura intérêt à fabriquer des nuances à grains fins qui présentent une densité de fautes importante. On pourra aussi chercher à favoriser la formation de fautes en stabilisant la phase hexagonale.

Le Ruthénium joue dans ce cas un rôle tout à fait privilégié car, d'une part il limite la croissance des grains de WC et d'autre part, il a tendance à stabiliser la phase Co h.c. comme on l'observe sur le diagramme de phase Co-Ru (fig.6.5).

L'adjonction d'éléments en solution dans le cobalt limite aussi la vitesse de déformation. Nous avons montré que l'utilisation d'alliages de Cobalt à base de Co-Cr peut donner des performances remarquables même si la ténacité est à améliorer.

La ténacité du WC-Co est une de ses qualités les plus importantes. Limiter le fluage ne doit pas réduire sa résistance à la rupture. On observe que, dans le domaine de température que nous avons défini "tenace" ($800 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$) la plasticité est encore limitée mais le matériau peut dissiper de l'énergie à cause du mouvement réversible de dislocations partielles. Dans ce domaine de température, le WC-Co a des bonnes performances mécaniques.

Le fluage du cobalt semble limiter l'utilisation du WC au dessus de 1200 K. Les dislocations s'empilent aux points triples WC-Co-WC jusqu'à la rupture de l'interface de carbure. A très haute température, les échantillons à grains fins (diamètre des grains inférieur à $1 \mu\text{m}$) se déforment plus que les échantillons à gros grains ($2-3 \mu\text{m}$). En effet, ils sont caractérisés par une haute densité de dislocations dans le cobalt et un nombre d'interfaces plus grand. On peut réduire le fluage en augmentant la taille des grains.

La présence de W en sursaturation (balance magnétique basse) donne une meilleure résistance à la déformation par précipitation de WCo_3 , toutefois ces précipités se dissolvent à 1100 K. Pour améliorer les performances de l'outil de coupe il faudra introduire des précipités stables à haute température

Etant donné que le mécanisme de déformation à très haute température semble lié à la transformation martensitique du cobalt, l'adjonction d'éléments qui favorisent la phase hexagonale comme le Ru peut donner des meilleures performances.

De ces considérations il résulte que l'optimisation des performances de l'outil de coupe est possible dans des domaines de température spécifiques. La fabrication de plaquettes composites ayant une structure en couches, chaque couche étant adaptée à un domaine de température, peut être une solution pour optimiser l'exploitation des propriétés de nuances WC-Co différentes.

Conclusion

Les carbures cémentés WC-Co présentent un comportement mécanique qui varie avec la température selon trois principaux domaines.

- I) De la température ambiante à 800 K, le WC-Co est fragile et élastique. Les propriétés mécaniques peuvent être décrites par les critères classiques de la mécanique de la rupture (K_{IC} , Statistique de Weibull).
- II) Entre 800 K et 1100 K, on observe une augmentation de la ténacité mais la déformation plastique est limitée.
- III) Au-dessus de 1100 K, le WC-Co est plastique. On observe le fluage associé à des phénomènes de cavitation.

Les résultats de la présente recherche montrent que le "liant cobalt" contrôle les propriétés mécaniques du composite dans toute la gamme de température étudiée.

A basse température (domaine I), le cobalt est de structure c.f.c. et contient un réseau dense de fautes d'empilement de structure h.c. L'intersection de ces fautes d'empilement conduisant parfois à la formation de stair-rods sessiles bloque complètement la déformation plastique.

A température intermédiaire, les fautes se réduisent. Les mouvements à courte distance des dislocations partielles confèrent au cobalt une plasticité limitée. Ce mouvement des partielles est contrôlé essentiellement par la diffusion des impuretés en solution dans le Co. L'énergie d'activation du fluage est donc proche de celle de la diffusion du W dans le Co. A forte contrainte, les dislocations partielles peuvent même traverser les fautes d'empilement. Cependant, la déformation du composite est limitée car le squelette reste élastique jusqu'à la rupture.

Dans le domaine haute température, la réduction des fautes produit des dislocations parfaites qui peuvent monter ou glisser. Cependant, le mécanisme de fluage est complexe car caractérisé par une enthalpie d'activation de 5 eV. Un mécanisme lié à la recombinaison de dislocations partielles (nécessaire à la montée ou au glissement dévié) pourrait expliquer cette valeur élevée. Cette recombinaison est liée à la transformation martensitique du cobalt. L'empilement des dislocations parfaites aux points triples WC-Co-WC engendre une forte concentration de contraintes qui conduit à la décohésion des interfaces WC-WC et à la destruction du squelette.

A partir de ces résultats, on peut améliorer les performances des outils de coupe à haute température en jouant sur le durcissement de la phase cobalt. Il faut cependant optimiser ce durcissement pour ne pas perdre la ténacité du composite.

De la température ambiante jusqu'à environ 1000 K, là où commence la plasticité, on peut chercher à maintenir le réseau de fautes d'empilement en stabilisant la phase hexagonale du cobalt. Une taille de grains petite conduit à une forte densité de fautes d'empilement, ce qui durcit fortement le matériau. Par exemple, la présence de Ruthénium dans le cobalt limite la croissance des grains et favorise la phase hexagonale. L'adjonction de cet élément est un moyen très efficace pour augmenter la limite élastique.

A haute température, les nuances à grains fins se déforment plus que les nuances à gros grains. La déformation est due à la décohésion des interfaces, provoquée par l'empilement des dislocations dans la phase cobalt aux joints Co-WC. Or, les échantillons à grains fins sont caractérisés par une densité élevée d'interfaces et il favorisent une forte densité de dislocations dans le cobalt. On réduit donc le fluage en augmentant la taille des grains. En outre, le mouvement des dislocations parfaites dans le cobalt peut être freiné par l'introduction de précipités stables à haute température.

Bibliographie

- Ada Y., Philibert J. (1966). *La diffusion dans les solides*. Presses Universitaires de France, Paris.
- Ahlquist C. N., Gasca-Neri R., Nix W. D. (1970). *Acta Metall.*, **18**, 6, 663.
- Almond E. A., Roebuck B. (1977). *Metal Science* **10**, 458.
- Ammann J.J. (1990). Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.
- Ammann J.J., Mari D., Schaller R., Bonjour C. (1988). *Mechanical and Physical Behaviour of Metallic and Ceramic Composites*. Ed. S.I. Andersen, M. Lilholt, O.B. Pedersen, Risø National Laboratory, Roskilde, Danemark.
- Ashbee K. H. G. (1967). *Acta Metall.*, **15** 7, 1129.
- Badia M., Vignes A. (1969). *Acta Metall.*, **17**, 177.
- Balasubramanian N., Li J. C. M. (1970). *J. Mater. Sci.*, **5**, 434.
- Bidaux J. E. (1988). Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.
- Bonjour C. (1980). *Wear*, **62**, 83.
- Bonneville J. (1985). Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Bouaouadja N. (1986). Thèse, INSA, Lyon, France.
- Brown A. M., Ashby M. F. (1980). *Scripta Metall.*, **14**, 1297.
- Carrard M., Guisolan B., Martin J. L. (1983). *J. Sci. Instrum. (J. Phys. E)* **16**, 480.
- Cohrt H., Grathwohl G., Thümmeler F. (1981). *Res Mechanica Lett.*, **1**, 159.
- Davin A., Leroy V., Coutsouradis D., Habraken L. (1963). *Rev. Metall.*, **60**, 275.
- Dawihl W., Hinnüber J. (1943). *Kolloid Z.*, **104**, 233.
- Doi H. (1974). *Elastic and Plastic Properties of WC-Co Composite Alloys*, Ed. J. Baruck, Freund Publishing House Ltd., Haifa, Israel.
- Ericsson T. (1966). *Acta Metall.*, **14**, 853.
- Exner H. E. (1979). *Int. Metals Rev.*, **4**, 149.
- Fleischer R. L. (1959). *Acta Metall.*, **7**, 134.
- Fuller E. R., Weston W. F. (1974). *J. App. Phys.*, **45** 9, 3772.
- Griffith A. A. (1920). *Phil. Trans. R. Soc.*, **A221**, 163.
- Guillermet A. F. (1989). *Z. Metallkde*, **80** 2, 83.
- Gurland J. (1959a). *Trans. Met. Soc. AIME*, **215**, 601.
- Gurland J. (1959b). Thèse, MIT, Boston, USA.

- Hall E. O. (1951). Proc. Phys. Soc. London, **B64**, 747.
- Hart E. W (1976). J. Eng. Mater. Tech., **98**, 193.
- Hässner A., Lange W. (1965). Phys. Stat. Sol., **8**, 77.
- Hellsing M., Andrén M.O. (1986). *Science of Hard Materials*, Ed. E. A. Almond, C. A. Brookes, R. Warren, Ed. Adam Hilger Ltd., Bristol p. 311.
- Henjered A., Hellsing M., Andrén M.O., Norden M. (1986). Mater. Sci. Tech., **2**, 847.
- Herring C. (1950) J. App. Phys., **21**, 437.
- Hinnüber J., Rudiger O. (1963). Cobalt, **19**, 57.
- Hoffmann A., Mohs R. (1974). Metall, **28**, 663.
- Irwin G. R. (1957). Trans. of ASME J. App. Mech., **24**, 361.
- Jouffrey B., Daniel A., Escaig B. (1966). J. Physique, **27-C3**, 114.
- Kovenski I. I. (1961). Sov.Phys., **3 2**, 252.
- Krawitz A. D., Crapenhoft M. L., Reichel D. G., Warren R. (1988). Mater. Sci. Eng., **A105/106**, 275.
- Krawitz A. D., Reichel D. G., Hitterman R. H. (1989a). J. Am. Ceram. Soc., **72 3**, 515.
- Krawitz A. D., Reichel D. G., Hitterman R. H. (1989b). Mater. Sci. Eng., **A119**, 127.
- Kubin L. P. (1974). Phil. Mag., **30**, 705.
- Lay S., Nouet G., Vicens J. (1986). J. Microsc. Spectrosc. Electron., **11**, 179.
- Lee M., Gilmore R. S. (1982). J. Mater. Sci., **17**, 2657.
- Lehtinen B. (1968). J. Sci. Instrum. J. Phys E, **1 2**, 673.
- Murr L. E. (1970). *Electron Optical Applications in Materials Science*. McGraw Hill, New York.
- Nabarro F. R. N. (1967). Phil. Mag., **16**, 231.
- Nelson J. O., Altstetter C. J. (1964). Trans. Metall. Soc. AIME, **230 12**, 1577.
- Nishiyama Z., Kajiwara S. (1962). Trans. Japan Inst. Metals, **3**, 127.
- Nowick A. S., Berry B. S. (1972). *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York.
- Noyan J. C., Cohen J. B. (1987). *Residual Stress*. Springer Verlag, New York.
- Nye J. F. (1979). *Physical properties of crystals*. Oxford Univ. Press, Oxford.
- Orowan E. (1940). Proc. Phys. Soc., **52**, 8.
- Osterstock F. (1980). Thèse de doctorat d'Etat, Université de Caen, France.
- Petch N. J. (1956). Phil. Mag., **1**, 186.
- Poirier J.P. (1985). *Creep of Crystals*. Cambridge University Press.
- Raj R., Ashby M.F. (1971). Metall. Trans., **2 4**, 1113.
- Ramqvist L. (1965). Int. J. Powder Metall., **1 4**, 2.
- Rautala P., Norton T. (1952). Proc. 1st Plansee Seminar (Reutte, Planseewerke) p.303.

- Rettenmayr M., Exner H. E., Mader W. (1988). *Mater. Sci. Tech.*, **4**, 984.
- Rice J. R. (1968). *Trans. ASME J. App. Mech.*, **35**, 379.
- Roebuck B., Almond E. A., Cottenden A. M. (1984). *Mater. Sci. Eng.*, **66**, 179.
- Rosselet A., Benoit W. (1983). *Res Mechanica*, **9**, 137.
- Rudiger O. (1967). *Proc. Int. Conf on Metallurgy*, Vol. 1, Proskow Crakow p. 196.
- Sandford E. J., Trent E. M. (1947). *The Iron and Steel Inst., Spec. Rpt.*, **38**, 84.
- Sandford J. (1985). *J. Hard Mater. Sci.*, **19**, 1, 85.
- Santhanam A. T., Mizgalski K. P., Mc Coy W. C. (1986). *Science of Hard Materials*, Ed. E.A. Almond, C. A. Brookes, R. Warren, Ed. Adam Hilger Ltd., Bristol p. 679.
- Sargent P. H., Malakoundaiah G., Ashby M. F. (1983). *Scripta Metall.*, **17**, 625.
- Schmid H. G. (1987). *Materials Forum* , **10** 3, 184.
- Schoeck G. (1965). *Phys. Stat. Sol*, **8**, 499.
- Schroter K. (1922). *Rapport Privé de Studiengesellschaft Hartmetall No 65/213*.
- Schultrich B., Kreher W. (1986). *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 389.
- Sigl L. S., Exner H. E. (1987). *Metall. Trans.*, **18A** 7, 1299.
- Sigl L. S., Exner H. E., Fischmeister H. F. (1986). *Science of Hard Materials*, Ed. E. A. Almond, C. A. Brookes, R. Warren, Ed. Adam Hilger Ltd., Bristol p. 631.
- Sigl L. S., Fischmeister M. F. (1988). *Acta Metall.*, **36** 4, 887.
- Smithells C. J. (1983). *Metals reference book*. Ed. E. Brandes, Butterworths, London.
- Suzuki H., Hayashi K., Taniguchi J., Matsubara H. (1982). *Trans. Japan Inst. Metals*, **23** 2, 77.
- Suzuki H., Hayashi R., Tanigucki J. (1979). *Planseeber. Pulvermet.*, **27**, 215.
- Suzuki H., Kubota H. (1966). *Plauseeber. Pulvermetall.*, **14**, 96.
- Thölen A. R. (1986). *Phil. Mag. A*, **53** 2, 259.
- Timoshenko S., Goodier J.N. (1970). *Theory of Elasticity*. McGraw Hill, New York.
- Touloukian Y. S., Kirby R. K., Taylor R. E., Lee I. R. (1977). *Thermal Properties-Nonmetallic solids*. New York, IFI/Plenum.
- Ueda F., Doi H., Fujiwara F., Masatomi H. (1977). *Trans. Japan. Inst. Metals*, **18**, 247.
- Urhenius B., Carlson B., Franzén T. (1976). *Scand. J. Metall.*, **5**, 49.
- Vanderschaeve G., Escaig B. (1983). *Phil. Mag.*, **48** 2, 265.
- Vasel C. H., Krawitz A. D., Drake E. F., Kenik E. A. (1985). *Met. Trans.*, **16A**, 12.
- Weibull W. (1951). *J. App. Mech.*, **51-A6**, 293.
- Williams P. (1898). *Comptes Rendus*, **126**, 1722.
- Wirmark G., Chatfield C., Dunlop G. L. (1986). *Science of Hard Materials*, Ed. E. A. Almond, C. A. Brookes, R. Warren, Ed. Adam Hilger Ltd., Bristol p. 669.
- Withers P. G., Stobbs W. M., Pedersen O. B. (1989). *Acta Metall.*, **11**, 3061.

Annexe

Nous utilisons le modèle de structure proposé par Ammann (1988) qui considère le WC-Co formé par deux squelettes interpénétrés. La fig. A1 montre une image des deux squelettes. Ce modèle permet un calcul du module élastique du composite qui correspond très bien aux résultats expérimentaux.

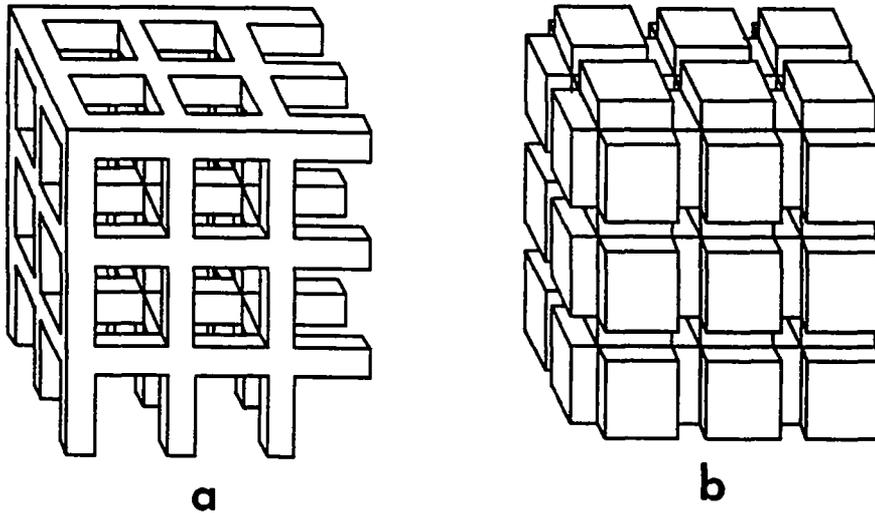


Fig. A1 Modèle de structure du WC-Co. a) Squelette de Co. b) Squelette de WC.

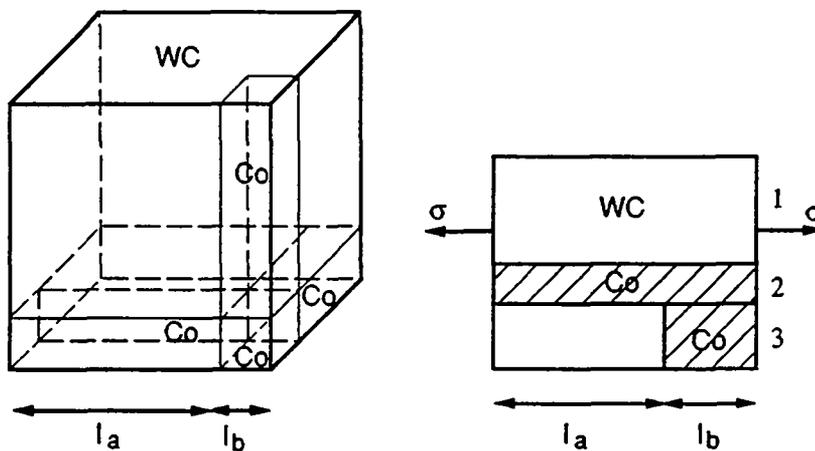


Fig. A2 Cellule élémentaire contenant 3 éléments: 1) WC, 2) Co, 3) mixte en série.

Si l'on considère la cellule élémentaire de cette structure (fig. A2) on observe qu'elle est formée de trois types d'éléments en parallèle: WC pur, cobalt pur, élément mixte en série.

Si l'on applique une contrainte uniforme la force sera répartie dans les trois éléments selon la loi:

$$F = \sigma S = E \varepsilon S = \sum_{i=1}^3 F_i = \sum_{i=1}^3 \sigma_i S_i = \sum_{i=1}^3 E_i \varepsilon_i S_i \quad (1)$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon \Rightarrow F = \varepsilon \sum_{i=1}^3 E_i S_i$$

ou E_i sont les modules élastiques apparents de chaque élément, S est la surface de traction, E est le module élastique du composite, ε est l'élongation. On néglige les contractions latérales.

Pour l'élément 3 on aura:

$$\Delta L = \varepsilon L = \varepsilon_a l_a + \varepsilon_b l_b = \frac{\sigma_a}{E_a} l_a + \frac{\sigma_b}{E_b} l_b$$

$$L = l_a + l_b$$

$$\sigma_a = \sigma_b = \sigma_3$$

$$\varepsilon / \sigma = E_3^{-1} = \frac{l_a}{L E_a} + \frac{l_b}{L E_b} \quad (2)$$

En revenant à (1)

$$F = \sigma S = E \varepsilon S = \varepsilon \left(E_1 S_1 + E_2 S_2 + \left(\frac{l_a}{L E_a} + \frac{l_b}{L E_b} \right)^{-1} S_3 \right)$$

$$E = \frac{1}{S} \left(E_1 S_1 + E_2 S_2 + \left(\frac{l_a}{L E_a} + \frac{l_b}{L E_b} \right)^{-1} S_3 \right) \quad (3)$$

$$\frac{S_1}{S} = \frac{l_a^2}{L^2}$$

$$\frac{S_2}{S} = \frac{l_b^2}{L^2}$$

$$\frac{S_3}{S} = \frac{2 l_a l_b}{L^2}$$

Par un calcul simple sur les dimensions de la cellule élémentaire on a:

$$l_a + l_b = L$$

$$\frac{l_a^3 + 3 l_a^2 l_b}{l_b^3 + 3 l_b^2 l_a} = \frac{V_a}{V_b} \quad (4)$$

ce qui donne pour WC-Co11% poids, c-à-d 18%vol.

$$\frac{l_a}{L} = 0.75, \quad \frac{l_b}{L} = 0.25$$

En introduisant ces valeurs dans (3) avec les valeurs des modules élastiques ci-dessous

$$E_1 = E_a = E_{WC} = 720 \text{ GPa}$$

$$E_2 = E_b = E_{Co} = 210 \text{ GPa}$$

on obtient:

$$E(WC-11\%Co) = 586 \text{ GPa}$$

en posant $E_{Co} = 0$ on obtient le module apparent du squelette E (squelette) = 405 GPa

Cela donne une chute de module $\frac{\Delta E}{E(WC-Co)} = 32 \%$

qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Génie Atomique de l'EPFL sous la direction du Prof. W. Benoit. J'aimerais lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire. J'ai toujours eu avec lui des discussions très enrichissantes et marquées d'un grand intérêt.

J'aimerais aussi remercier très vivement R. Schaller pour son encouragement, et pour avoir suivi mon travail avec beaucoup de passion.

Je remercie également mon ami J.J. Ammann avec qui j'ai partagé 4 ans de recherche sur le WC-Co et beaucoup d'autres choses.

Les photos de microscopie électronique à transmission ont été réalisées par M. Maamouri qui a donné une contribution importante à ce travail. J'aimerais remercier également B. Senior pour la microscopie à balayage et S. Sathish pour la microscopie acoustique. Je remercie aussi très vivement U. Marti qui a permis de mettre en oeuvre la technique des "grilles".

J'exprime ma gratitude à D. Juul-Jensen et T. Lorentzen qui m'ont permis de réaliser les expériences de diffraction de neutrons à Risø.

Je remercie également H. Schmid qui m'a introduit à la mécanique de la rupture au début de ce travail.

Cela fut un vrai plaisir de travailler avec A. Kulik, M. Longchamp, et A. Ichino, qui ont collaboré aux parties informatique, mécanique et électronique de ce travail.

Je remercie aussi J. Hägi et Ph. Bugnon pour l'aide sympathique dans la préparation des échantillons.

Ce manuscrit a été réalisé grâce au concours de S. Lovato et C. Jaquat qui m'ont aidé avec beaucoup de disponibilité et gentillesse.

Mais, c'est enfin à toute l'équipe de l'IGA que je dis un grand merci pour l'ambiance chaleureuse et l'atmosphère familiale qui m'ont fait passer de très bons moments.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans le concours de C. Bonjour et T. Viatte de la maison Stellram S. A. Nyon qui ont fabriqué les échantillons. La maison Stellram S. A. et la Commission d'Encouragement de la Recherche Scientifique ont supporté financièrement cette recherche.

Résumé

Le comportement mécanique de matériaux composites WC-Co est étudié entre la température ambiante et 1300 K, par différentes techniques expérimentales.

Une installation de flexion trois-points, permettant de travailler de l'ambiante jusqu'à 1400°C, a été construite pour les essais mécaniques: essais de rupture et essais de déformation à contrainte ou vitesse imposée. Le bon asservissement de la contrainte et de la température permet de déterminer précisément volumes et énergies d'activation des mécanismes de déformation.

L'évolution des contraintes résiduelles du matériau en fonction de la température a été déterminée par la mesure des paramètres cristallins. Cette mesure a été effectuée par diffraction de neutrons.

Différentes techniques de microscopie ont aussi été utilisées pour étudier la microstructure de déformation. La microscopie acoustique permet de mettre en évidence la formation de cavités de déformation. Une nouvelle technique de marquage de la surface des échantillons (technique des "grilles") permet, par l'observation des surfaces déformées, de détecter le mouvement relatif des grains et leur déformation à l'échelle de 0.1 μm . La microscopie électronique à transmission permet d'étudier la microstructure de la phase cobalt dans WC-Co à température ambiante et en fonction de la température ("in situ").

On montre que le comportement mécanique varie avec la température selon trois domaines principaux, et que le cobalt joue un rôle important dans les trois domaines.

I) Domaine "basse température" ($T < 800 \text{ K}$)

Le WC-Co est fragile et élastique. Les propriétés mécaniques sont bien décrites par la statistique de Weibull de la contrainte à la rupture. Le caractère fragile est dû à la sous-structure de la phase cobalt constituée d'un réseau de fautes d'empilement fortement imbriquées. La mesure des contraintes résiduelles montre que le cobalt est en tension et reste élastique.

II) Domaine "tenace" ($800 \text{ K} < T < 1100 \text{ K}$)

On observe une augmentation de ténacité du matériau accompagnée par une déformation plastique limitée. On mesure une énergie d'activation du fluage de 2.5 e V et un volume d'activation décroissant en fonction de la contrainte. Les observations de microscopie électronique à transmission montrent la mise en mouvement de dislocations partielles et la réduction des fautes d'empilement dans le cobalt. Autour de 900 K on observe une transition dans l'évolution des contraintes résiduelles. Au-dessus de 900 K, les contraintes résiduelles sur le WC restent constantes.

III) Domaine "haute température" ($T > 1100 \text{ K}$)

La déformation plastique devient importante ($\epsilon > 1\%$) avant rupture. On observe la formation de cavités dans le cobalt aux points triples WC-Co-WC. Toutefois, la technique des grilles montre qu'il n'y a pas de déformation des grains de WC, mais seulement décohésion. Les fautes d'empilement observées à basse température dans le cobalt ont disparu. L'énergie d'activation qui caractérise le fluage est de 5 ± 0.5 e V et le volume d'activation de $35 b^3$ ($b =$ vecteur de Burgers du cobalt). Cette enthalpie élevée pourrait être expliquée par un mécanisme lié à la recombinaison de dislocations partielles. L'empilement de dislocations recombinaison aux points triples WC-Co-WC détermine une concentration de contraintes suffisante pour casser les interfaces WC-WC: on détruit le squelette de WC.

Curriculum Vitae

Daniele MARI

Né le 2 Juin 1961 à Milano (Italie)

- | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1975 - 1980 | Etudes secondaires au Lycée Scientifique A. Tosi - Busto Arsizio (Varese-Italie).
Maturité Scientifique. |
| 1980 - 1981 | Cours de Mathématiques Spéciales à l'EPF-Lausanne. |
| 1981 - 1986 | Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
Diplôme d'ingénieur-physicien en Janvier 1986. |
| 1986 - 1991 | Assistant à l'Institut de Génie Atomique, EPFL. |

- Enseignements:
- Assistant aux cours de Mécanique Générale et de Thermodynamique.
 - Assistant aux Travaux Pratiques de Physique.

