

Apport de la technique « Mechanical Alloying » à la production de composites WC-Co

Fabriqué par la métallurgie des poudres, un *alliage dur fritté* consiste en une masse de particules de carbures durs consolidées par un métal (ou liant) ductile et tenace. La consolidation s'effectue par un traitement thermique de frittage, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants, dans le but notamment de diminuer sa porosité pour augmenter ses propriétés mécaniques.

L'objectif de ce travail de thèse consiste en l'amélioration de la production des alliages durs WC-Co nanostructurés. Les améliorations visées sont principalement situées au niveau des propriétés mécaniques (dureté, ténacité) et au niveau technologique (temps de fabrication raccourci tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques), notamment par l'utilisation de techniques de frittage rapide (SPS).

Pour atteindre l'objectif du projet, le choix de la technologie s'est arrêté sur le « Mechanical Alloying » ou « Alliage Mécanique » car les installations utilisées sont plus simples. De plus, les matières premières sont facilement disponibles et ne réclament pas de conditions spéciales de stockage ni de préparation. Parmi les autres avantages de cette technique, notons l'absence de produits secondaires du processus et un risque très faible de contamination de la poudre. La production du carbure de tungstène nanométrique par broyage a été étudiée.

La production de WC par alliage mécanique à partir de trioxyde de tungstène étudiée lors de ce travail de thèse est innovante. Une étude des conditions thermodynamiques et la modélisation des paramètres technologiques nécessaires ont été réalisées. La température nécessaire pour convertir l'oxyde de tungstène en carbure est de 621°C. La conversion complète du trioxyde de tungstène en carbure de tungstène est atteinte après 75 heures de broyage avec un taux de remplissage du bol de broyage de 20% et en utilisant des billes de broyage de 12 mm de diamètre, avec une vitesse de rotation de 700 rpm.

L'utilisation du cobalt sous forme dopée avec un inhibiteur de croissance est également un aspect innovant de la thèse dans le domaine des alliages WC-Co. En effet, l'ajout des inhibiteurs de croissance sous forme de carbures cubiques (de V, Cr, Ta, etc.) se fait généralement au moment de la préparation du mélange, ou parfois sous forme d'oxyde du métal respectif ajouté à l'oxyde de tungstène et réduit en même temps que celui-ci. Le dopage du liant par broyage a été réalisé dans les limites d'addition des inhibiteurs dans les compositions classiques, entre 0,5 et 2 % en poids. L'utilisation du liant dopé (le cobalt dopé avec du carbure de chrome dans le cas présent) comme méthode d'introduction de l'inhibiteur de croissance des grains de carbure de tungstène dans la fabrication des composites WC-Co est une première mondiale.

L'utilisation d'un liant dopé permet d'augmenter l'homogénéité du composite WC-Co, l'incorporation de cobalt étant facilitée par l'augmentation de sa dureté liée à la présence de l'inhibiteur. Dans certaines conditions de frittage SPS (température de maintien plus basse), l'utilisation d'un liant dopé est utile pour améliorer la densification et les propriétés mécaniques des composites frittés. L'étude d'autres paramètres de frittage SPS, comme par exemple la pression appliquée, peut apporter des améliorations supplémentaires.

Contribution of mechanical alloying to the production of WC-Co composites

Manufactured by powder metallurgy, cemented carbide consists of a mass of hard carbide particles consolidated by a ductile and tenacious metal (or binder). The consolidation is carried out by a sintering heat treatment, with or without melting of one or more of its constituents, for the purpose of reducing its porosity in order to increase its mechanical properties.

The objective of this thesis is to improve the production of nanostructured WC-Co hard alloys. The targeted improvements are mainly located in terms of mechanical properties (hardness, toughness) and at the technological level (shortened manufacturing time while retaining good mechanical properties), using fast sintering techniques (SPS).

To achieve the goal of the project, the choice of technology stopped on the "Mechanical Alloying" or "Mechanical Alloy" because it does not require complex and expensive facilities. In addition, the raw materials are readily available and do not require special conditions of storage or preparation. Other advantages of this technique include the absence of by-products and a very low risk of powder contamination. The production of nanoscale tungsten carbide by milling has been studied.

The production of WC by mechanical alloy from tungsten trioxide was studied for the first time during this thesis work. A study of the thermodynamic conditions and the modeling of the necessary technological parameters was carried out. The temperature required to convert the tungsten oxide to carbide is 621°C. The complete conversion of tungsten trioxide to tungsten carbide is achieved after 75 hours of grinding with a 20% bowl filling rate and using 12 mm diameter balls, with a rotation speed of 700 rpm. At this level, the temperature reached inside the milling bowl exceeds 200°C.

The use of cobalt that is doped with grain growth inhibitor is an innovative aspect in the field of WC-Co alloys. In fact, the addition of growth inhibitors in the form of cubic carbides (V, Cr, Ta, etc.) is generally done at the time of preparation of the mixture, or sometimes in the form of the oxide of the respective metal added to the tungsten oxide and reduced conjointly. Doping of the binder was carried out within the limits of addition of the inhibitors in conventional compositions: between 0.5 and 2% by weight. The use of the doped binder (cobalt doped with chromium carbide in the present case) as a method of introducing the tungsten carbide grain growth inhibitor into the manufacture of WC-Co composites is a world first.

The use of a doped binder makes it possible to increase the homogeneity of the WC-Co composite, the incorporation of cobalt being facilitated by the increase of its hardness related to the presence of the inhibitor. Under certain SPS sintering conditions (lower temperature), the use of a doped binder is useful for improving the densification and mechanical properties of the sintered composites. The study of other SPS sintering parameters, such as applied pressure, can provide additional improvements.