

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTÈRE DÉLEGUÉ AUX UNIVERSITÉS

UNIVERSITÉ DE CONSTANTINE

INSTITUT DE PHYSIQUE



**THESE**

présentée par

**M. MAHTALI**

pour obtenir

**Le Grade de Magister  
en Physique du Solide**

Option : Métallurgie Structurale

MAH  
2193

**Sujet**

**ELABORATION DE MATERIAUX A  
PHASE DISPERSÉE PAR  
METALLURGIE DES POUDRES**

Soutenue le 12 Septembre 1990 devant la Commission d'Examen

— MM. D. HAMANA	-	Président
G. CIZERON	-	Rapporteur
A. LACHTER	-	Examineur
K. LOUDJANI	-	Examineur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTÈRE DÉLÉGUÉ AUX UNIVERSITÉS

UNIVERSITÉ DE CONSTANTINE

INSTITUT DE PHYSIQUE

**THESE**

présentée par

**M. MAHTALI**

pour obtenir

**Le Grade de Magister  
en Physique du Solide**

Option : Métallurgie Structurale

**Sujet**

**ELABORATION DE MATERIAUX A  
PHASE DISPERSÉE PAR  
METALLURGIE DES POUDRES**

Soutenue le 12 Septembre 1990 devant la Commission d'Examen

— MM. D. HAMANA	-	Président
G. CIZERON	-	Rapporteur
A. LACHTER	-	Examinateur
K. LOUDJANI	-	Examinateur

A la mémoire de mon  
frère **ANDREAZIZ**



## R E M E R C I E M E N T S

*Ce travail a été effectué alternativement au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Constantine et au Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques de l'Université Paris-Sud Centre d'Orsay.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur G.CIZERON, Professeur à l'Université Paris-Sud et à l'I.N.S.T.N. de Saclay, qui a bien voulu diriger ce travail. J'ai beaucoup apprécié la compétence et la gentillesse avec lesquelles il m'a prodigué aide et conseils.*

*Je remercie vivement Monsieur D.HAMANA, Maître de Conférence à l'Université de Constantine d'avoir accepté la présidence du Jury.*

*Je remercie également Messieurs A.LACHTER et K.LOUDJANI d'avoir eu l'obligeance de participer au Jury de cette Thèse.*

*Je ne saurais remercier assez Madame BOIS et Monsieur MAZEL du Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques à l'Université Paris-Sud Centre d'Orsay pour l'aide et les encouragements qu'ils m'ont apportés.*

*Enfin, je voudrais exprimer mes remerciements à tous mes collègues du L.P.S. pour leur amicale collaboration.*

# TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	
<u>MATERIAUX UTILISES ET PREPARATION DES AGGLOMERES</u>	5
I-1-MATERIAUX UTILISES	6
I-1-1-Poudre de fer	6
I-1-2-Poudre de carbure de niobium	6
I-2-PREPARATION DES MELANGES ET MISE EN FORME DES AGGLOMERES	7
<u>CHAPITRE II</u>	
<u>METHODES EXPERIMENTALES</u>	9
II-1-Dilatométrie	10
II-2-Essais radiocristallographiques	10
II-3-Thermogravimétrie	11
II-4-Traitements thermiques	11
II-5-Examens micrographiques	11
II-6-Etude par microscopie à balayage	12
II-7-Dosage du carbone	12
II-8-Extraction électrolytique	13
<u>CHAPITRE III</u>	
<u>LE CARBURE DE NIOBIUM: CARACTERISATION ET COMPORTEMENT DE LA POUDRE DE DEPART</u>	15
III-1-CARACTERISATION DU CARBURE DE NIOBIUM	16
III-1-1-Diagramme de phases Nb-C	16
III-1-2-Propriétés physiques	18
III-1-3-Analyse du matériau utilisé	19
III-1-3-1-Composition chimique	19
III-1-3-2-Etude de la combustion de NbC dans l'oxygène pur	19
III-1-3-3-Dosage de CO et CO <sub>2</sub> présents dans l'atmosphère du four de frittage	21
III-1-3-4-Diagramme de diffraction X	22
III-2-ETUDE DU FRITTAGE DE LA POUDRE DE CARBURE DE NIOBIUM SOUS ATMOSPHERE D'ARGON	23
III-2-1-Etude dilatométrique	23

III-2-2-Etude thermogravimétrique	25
III-2-3-Discussion	25

## CHAPITRE IV

### ETUDE DU FRITTAGE DES MELANGES PULVERULENTS

#### FER + CARBURE DE NIOBIUM

27

#### IV-1-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT LE SYSTEME Fe-Nb-C

28

#### IV-2-ESSAIS DILATOMETRIQUES SOUS ARGON

30

##### IV-2-a-Fer pur

30

##### IV-2-2-Echantillon du type (Fe + xNbC)

32

##### IV-2-3-Echantillon du type (Fe + 0,03% graphite)

37

##### IV-2-4-Echantillon du type (Fe + xNb)

38

#### IV-3-ESSAIS THERMOGRAVIMETRIQUES

43

#### IV-4-ETUDE DE LA MISE EN SOLUTION DU CARBURE DE NIOBIUM DANS LA MATRICE DE FER

44

#### IV-5-DISCUSSION ET INTERPRETATION DES COMPORTEMENTS OBSERVES

50

##### IV-5-1-Cas des mélanges pour lesquels l'addition de NbC est limitée à 5% mass.

50

##### IV-5-2-Cas des mélanges pour lesquels l'addition de NbC est comprise entre 5 et 15% mass.

53

##### IV-5-3-Comportement des frittés au refroidissement

55

##### IV-5-4-Examens micrographiques

55

##### IV-5-5-Prévision du comportement des frittés (Fe + xNbC) à partir du diagramme ternaire Fe-Nb-C traduisant l'équilibre des phases dans les alliages correspondants

57

#### IV-6-MESURE DE DENSITE

63

#### IV-7-MESURE DE DURETE

64

#### IV-8-LES MATERIAUX A PHASE DISPERSEE: POSSIBILITES D'ELABORATION

68

#### IV-9-CONCLUSION PARTIELLE

70

### CONCLUSION GENERALE

72

### BIBLIOGRAPHIE

76

## **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Dans le domaine des aciers de construction, l'intérêt des producteurs s'est tourné depuis quelque temps déjà vers les possibilités de durcissement offertes par l'addition d'éléments du type dispersoïde. Il leur est ainsi possible de relever sensiblement les propriétés mécaniques des produits finis(1).

Aussi, les avantages auxquels conduisent de petites additions de niobium, vanadium ou titane sont essentiels. En effet, en formant des nitrures, des carbures ou des carbonitrures, ces éléments d'addition agissent, soit en affinant le grain ferritique, soit en durcissant la matrice.

Différents auteurs(2)(3) ont insisté sur l'effet durcissant d'une faible addition de niobium dans le cas d'aciers à bas carbone. Au cours du refroidissement, le niobium remis en solution - à haute température- précipite sous la forme de carbure NbC finement dispersé à l'interface des grains ferritiques, en relation d'orientation avec la matrice. Ces fins précipités peuvent jouer le rôle de barrières freinant le déplacement des dislocations lorsqu'on déforme ce type de matériau.

De là, on a cherché à tirer avantage d'un effet de renforcement pour élaborer des matériaux à phase dispersée par métallurgie des poudres(4)(5). Depuis, des carbures ont été utilisés pour renforcer des matrices métalliques. Cependant, cet effet de durcissement est subordonné à la température de remise en solution des précipités car, il y a intérêt à ne pas dissoudre les précipités au chauffage. C'est pourquoi les carbures des types  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $Mo_2C$  et WC, nettement plus solubles et moins stables sont susceptibles de mise en solution totale et sont moins intéressants que NbC, VC et TiC. De fait, les carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  se dissolvent entre 950 et 1100°C tandis que les carbures  $Mo_2C$  se décomposent vers 1175°C, de même que les carbures WC commencent à passer en solution au dessus de 1200°C. Ils ne peuvent donc pas apporter les effets escomptés.



Restent les carbures TiC, VC et NbC. En ce qui concerne ces carbures, Aronsson(6) constate que la solubilité de Nb, Ti et V en présence de carbone ou d'azote est relativement faible (fig.1). La solubilité de TiC ou de VC étant nettement plus élevée que celle de NbC, ces carbures ne peuvent agir efficacement pour limiter le grossissement du grain à haute température. En fait, la température de mise en solution de ces carbures limite leur emploi au delà de 1250°C. D'après une étude effectuée sur le frittage d'une matrice ferrique renforcée par du carbure de vanadium(7), il ressort que la redissolution totale du carbure par traitement au dessous de 1300°C est même susceptible de favoriser le grossissement du grain.

Pour ces différentes raisons, notre choix s'est porté sur l'utilisation du carbure de niobium pour renforcer une matrice de fer jusque vers 1300°C. D'emblée, nous pouvons envisager deux possibilités quant au matériau élaboré:

- ou bien NbC ne se dissout pas dans les conditions de traitement et, seule la distribution initiale va jouer.
- ou bien NbC se dissout un peu à haute température et on peut espérer une re-précipitation lors du refroidissement final.

La présente étude tentera de répondre à cette préoccupation en essayant d'évaluer et d'apprécier les processus mis en jeu lors du frittage des mélanges pulvérulents. Pour ce faire, une caractérisation des matériaux de départ est indispensable, notamment en ce qui concerne les propriétés du carbure de niobium. Après quoi, nous serons amené à aborder le frittage des agglomérés NbC afin d'étudier le comportement de la poudre de carbure utilisée.

Dans une deuxième étape, nous essayerons de suivre l'évolution par frittage des mélanges (Fe + xNbC) et d'analyser les processus mis en jeu à la faveur de traitements sous atmosphère d'argon. Une comparaison sera faite avec les mélanges (Fe + xNb) afin de définir les rôles respectifs du carbone et du niobium.

Parallèlement à cela, nous avons effectué des dosages de CO et CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère de traitement et des essais de thermogravimétrie afin de juger de la décarburation des échan-

tillons, à la faveur des traitements appliqués.

Enfin, à la lumière des résultats obtenus nous essayerons de préciser les conditions d'élaboration des matériaux du type : matrice de fer contenant une phase dispersée du type NbC.

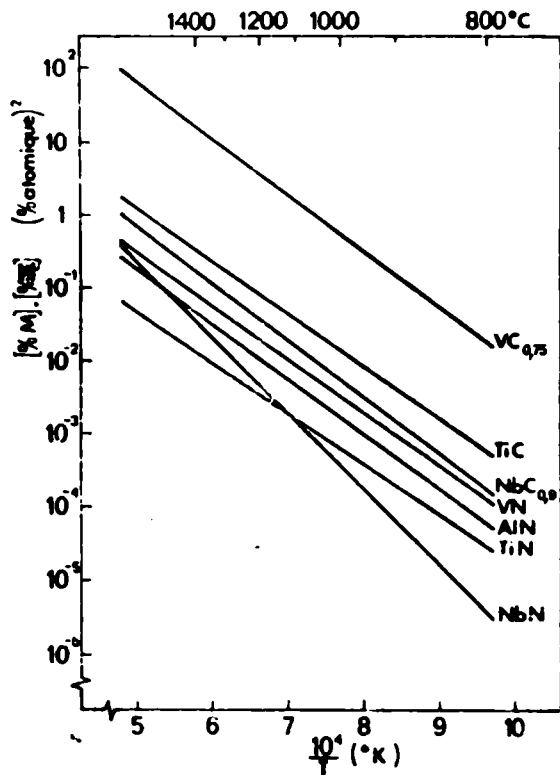


Fig.1 : Variation du produit de solubilité pour quelques carbures et nitrures dans l'austénite (d'après Aronsson(6)). (x=C ou N)

**CHAPITRE I**

**MATERIAUX UTILISES ET  
PREPARATION DES AGGLOMERES**

## CHAPITRE I

### MATERIAUX UTILISES ET PREPARATION DES AGGLOMERES

#### I-1-Matériaux utilisés

##### I-1-1-Poudre de fer

Elaborée par la société Baudier, cette poudre ex-carbonyle se présente sous la forme de granules sphériques de surface lisse, dont le diamètre est compris entre 1 et 4 $\mu$ m. L'analyse chimique a conduit à la composition suivante :

Elément	Fe	C	O	N
% mass.	99,8	0,026	0,13	0,01

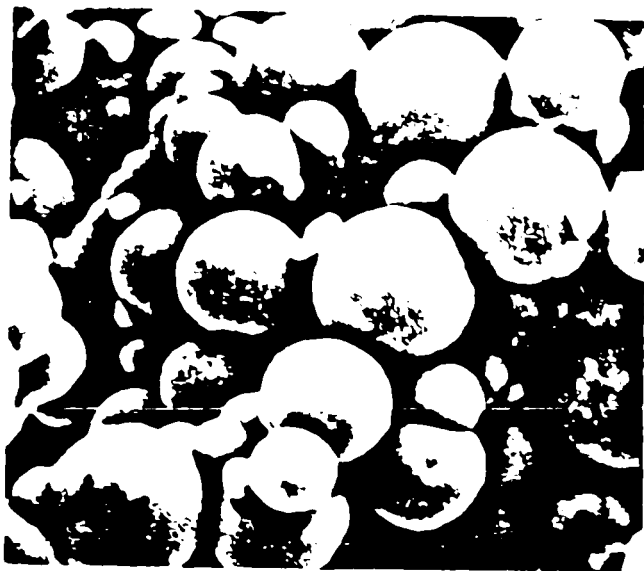


Fig.1.1 : Poudre de fer Baudier x 5000

##### I-1-2-Poudre de carbure de niobium

La poudre de carbure de niobium a été élaborée par la société UGICARB MORGAN. Elle est constituée de granules

de forme tourmentée dont le diamètre moyen mesuré par la méthode "Fischer" est de 3,0 $\mu$ m.

Mode d'élaboration :

-----

La poudre de carbure de niobium a été préparée à partir de l'oxyde Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> provenant des usines qui traitent le minerai correspondant: la colombite. Généralement, une seule opération de réduction-carburation permet de transformer l'oxyde en carbure par chauffage, sous hydrogène ou sous vide, entre 1700 et 2000°C, du mélange (oxyde + noir de fumée).

L'analyse chimique de la poudre de carbure de niobium obtenue a donné les résultats :

Elément	Nb	C	S	O	N
% mass.	88,15	11,61	0,015	0,129	0,093

Nous discuterons ultérieurement de la stoechiométrie de ce carbure.

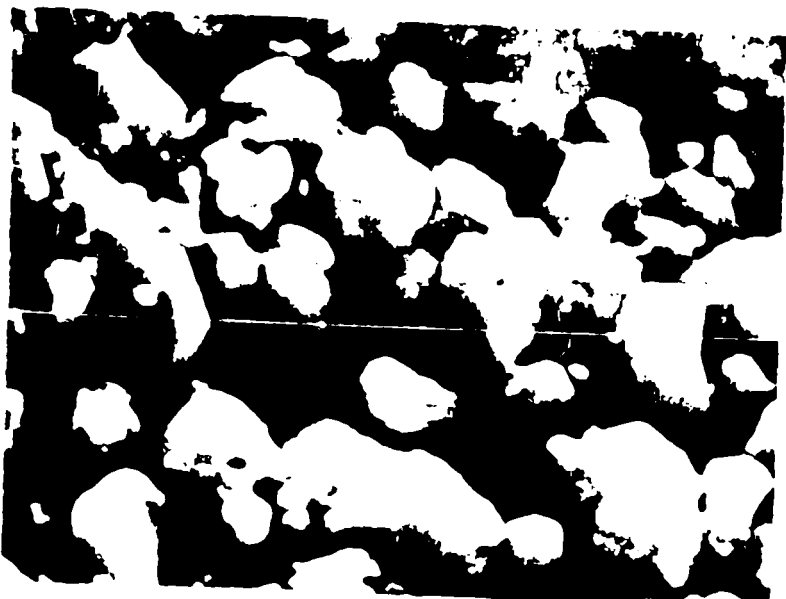


Fig. I.2 : Poudre de carbure de niobium x 5000

## I-2-Préparation des mélanges et mise en forme des agglomérés

-----

L'élaboration de matériaux à phase dispersée par métallurgie des poudres suppose définies les conditions de préparation des mélanges et celle de mise en forme des agglomérés.

à ce stade, il convient de ne pas perdre de vue l'emploi prévu pour le matériau et les propriétés que l'on souhaite lui conférer. Il est donc essentiel que les mélanges soient rigoureusement homogènes afin d'éviter une trop grande hétérogénéité de distribution de la phase céramique. Pour ce faire, les mélanges pulvérulents ont été malaxés pendant 2 heures dans un appareil du type Turbula. il est probable que si l'on opère par frittage conventionnel (et non sous charge) le retrait susceptible d'être manifesté par les agglomérés risque d'être limité; Enfin, il importe de mettre en oeuvre une pression de compaction telle que la densité des comprimés soit déjà suffisamment élevée.

La compression à froid des mélanges pulvérulents a été réalisée dans des matrices (en acier trempé et revenu) soigneusement polies. La cohésion des comprimés a été obtenue par contact direct des granules entre eux, sans adjonction d'aucun liant.

Les agglomérés mis en forme étaient, soit parallélépipédiques de volume égal à  $(20 \times 5 \times e) \text{ mm}^3$  avec  $e$  variant de 3 à 5 mm, soit cylindriques de volume égal à  $(\pi 10^2 \times e) \text{ mm}^3$ . Ces échantillons ont été élaborés à partir des mélanges  $(\text{Fe} + x\text{NbC})$  avec  $x = (0,2, 3,5,7,10 \text{ et } 15\%)$  massiques. Leur mise en forme a été effectuée par compression uniaxiale en matrice flottante sous une pression de 500 à 600 MPa.

**CHAPITRE II**

---

**METHODES EXPERIMENTALES**

## CHAPITRE II

### METHODES EXPERIMENTALES

#### II-1-Dilatométrie:

Le but essentiel de cette méthode d'analyse thermique est de suivre les variations dimensionnelles des échantillons. Celles-ci sont liées aux évolutions qui affectent la structure des métaux et alliages lorsque l'on fait varier leur température.

Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé un dilatomètre ADAMEL, type DHT 60 modèle II, travaillant à haute température (température maximale 1450°C). Grâce à un programmeur Coreci RY200, nous avons pu contrôler la puissance transmise au four pour régler les vitesses de chauffage et de refroidissement, ainsi que les durées de maintien isotherme. Il est possible de travailler, tant en condition isotherme qu'en condition anisotherme. Un thermocouple Pt/Pt-10%Rh, dont la soudure chaude est placée juste en dessous de l'échantillon permet de mesurer les variations de température. Quant aux variations dimensionnelles, elles sont enregistrées grâce à un trépied optique actionné par un poussoir en alumine, lui-même en contact avec l'échantillon. Compte-tenu des phénomènes observés, nous avons utilisé un coefficient d'amplification égal à 300. Tous les essais ont été effectués sous argon.

#### II-2-Essais radiocristallographiques:

Nous avons enregistré des diagrammes de diffraction à l'aide d'un diffractomètre D 501 Siemens implanté sur un générateur Kristalloflex IV Siemens. Le montage comporte en particulier :

- un compteur proportionnel.
- une anticathode de cuivre fonctionnant sous 30KV et 30 mA.
- un monochromateur arrière en graphite.

La vitesse d'exploration a été fixée à  $0,5^{\circ}\text{mn}^{-1}$ .



### II-3-Thermogravimétrie :

-----

La thermogravimétrie permet de suivre les variations de masse, le plus souvent liées à des phénomènes de réduction, d'oxydation, à des dégagement gazeux, etc.. qui accompagnent les traitements thermiques imposés aux échantillons.

Nous avons utilisé une thermobalance ADAMEL TH59, modèle II équipée d'un four dont la température maximale est de l'ordre de 1000°C. Les essais ont été menés sous argon dynamique avec des vitesses de chauffage et refroidissement de 300°C/h. La température a été relevée grâce à un thermocouple Pt/Pt-10%Rh.

### II-4-Traitement thermique :

-----

Afin d'analyser les processus qui interviennent au cours du frittage d'agglomérés du type (Fe + xNbC) et de pouvoir préciser les conditions à respecter pour élaborer des matériaux suffisamment densifiés et présentant des propriétés mécaniques convenables, nous avons utilisé deux types de four:

- un four ADAMEL type TRC 50 H2 dont la température maximale est de 1400°C, permettant de travailler sous atmosphère protectrice d'argon.

- un four ADAMEL type T5 permettant d'opérer jusqu'à 1000°C, également sous atmosphère protectrice d'argon

### II-4-Examens micrographiques :

-----

C'est à l'aide d'un microscope métallographique Reichert MEF II, travaillant par réflexion, que nous avons procédé à l'examen de la surface des échantillons frittés. Les prélèvements ont été effectués en sectionnant transversalement les éprouvettes. Une fois enrobés dans de la résine polymérisable, les échantillons sont polis sous eau, avec du papier abrasif (n°80, 120, 240, 320, 400, 500, 600, 700, 800 et 900) et ensuite sur feutres arrosés par une suspension d'alumine (3, 12 et 24 heures).

Pour l'observation métallographique, nous avons utilisé deux attaques chimiques :

- du nital à 4% de  $\text{HNO}_3$  pour la plupart des alliages.
- du picrate de sodium composé de 2g d'acide picrique, de 25g de soude et  $100 \text{ cm}^3$  d'eau.

Cependant, il convient de remarquer qu'en raison de l'état poreux de nos échantillons, nous avons été amené assez souvent, à alterner polissage et attaque afin d'éliminer les produits d'abrasion qui ont tendance à se loger dans les pores et les obturer.

#### II-6-Etude par microscopie à balayage :

-----

L'appareil utilisé est un microscope à balayage de marque Philips, type PSEM 500. Sans balayage le faisceau d'électrons irradiant l'échantillon intéresse une surface d'impact de l'ordre de  $10 \mu\text{m}^2$  environ; par contre, l'aire balayée sur les échantillons avait des dimensions variant de  $(0,1 \times 0,1) \mu\text{m}^2$  à  $(1 \times 1) \text{mm}^2$ .

A partir des électrons secondaires on peut obtenir un signal qui est amplifié et envoyé à un oscilloscope cathodique dont le déplacement du faisceau est synchrone avec celui du faisceau primaire d'électrons dans le microscope.

Le grandissement varie de 20 à 20000. La profondeur de champ atteint  $10 \mu\text{m}$ , alors que la résolution théorique est de  $100 \text{Å}$ .

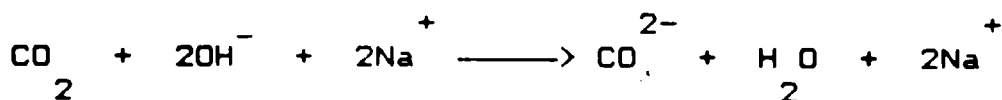
#### II-7-Dosage du carbone :

-----

Le dosage du carbone s'impose quant il s'agit de comprendre les mécanismes du frittage ou du moins les anomalies qui apparaissent lors des traitements que l'on fait subir à des agglomérés de type (NbC ou  $\text{Fe} + x\text{NbC}$ ).

Ce dosage a été effectué par combustion sous courant d'oxygène pur, les méthodes par voie humide étant pratiquement abandonnées. Pour ce faire, nous avons utilisé deux types d'appareil :

- le Carmographe 12 Wöstoff, équipé d'un four type IRSID (1400°C) où se réalise la combustion sous courant d'oxygène pur. Dans cet appareil, le dosage se fait par conductimétrie(7)(8). En effet, le gaz de combustion contenant le dioxyde de carbone est homogénéisé et fractionné avant d'arriver à la cellule de mesure remplie, comme la cellule de référence, de soude M/200. La différence de conductibilité entre les ions OH<sup>-</sup> et les ions CO<sup>2-</sup> résultant de la réaction



permet de déterminer la teneur en carbone dans l'échantillon étudié. Par ailleurs, la différenciation entre les diverses formes sous lesquelles peut se trouver le carbone peut être établie à partir du fait que le carbone libre brûle à une température beaucoup plus basse que le carbone combiné sous forme de carbure.

- l'analyseur LECO CS 244, équipé d'un four à induction pouvant atteindre des températures de l'ordre de 1700°C, qui permet le dosage d'échantillons, même massifs. L'appareil de détection comporte une source infra-rouge qui envoie son rayonnement dans deux chambres, l'une renfermant une atmosphère de référence (oxygène, azote, ...) et l'autre le mélange qui sort du four de combustion. La présence de dioxyde de carbone provoque une augmentation de la température de la chambre contenant le mélange. Cette différence de température entre les deux chambres est proportionnelle à la teneur en dioxyde de carbone contenu dans le mélange.

## II-8-Extraction électrolytique :

-----

Afin de préciser le degré de dissolution du carbure de niobium, et conjointement à l'analyse chimique des matériaux à l'état de poudre, nous avons procédé à l'extraction du carbure contenu dans la matrice à base fer d'échantillons ayant subi, au préalable, différents traitements thermiques.

La séparation est basée sur le principe de la dissolution anodique d'une éprouvette. Celle-ci est disposée dans une cellule du type Koch-Sunderman(9) contenant un électrolyte dont la composition est la suivante :

- acide chlorhydrique 3%.
- acide citrique 3%.
- éthanol absolu 73,5%.
- eau 20,5%.

Le potentiel d'attaque a été fixé à -150 mV par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS). Les conditions d'extraction ont été déduites de la comparaison des courbes potentiocinétiques respectivement tracées pour chaque échantillon (matrice + carbure) et pour le carbure mis en oeuvre.

24h après, l'éprouvette est retirée de la cellule et le produit de l'extraction séparé au moyen d'une agitation par ultrasons. Filtré, lavé, puis séché à l'étuve, ce dernier est alors soumis à l'analyse par diffraction X.

## CHAPITRE III

LE CARBURE DE NIOBIUM  
Caractérisation et  
comportement de la  
poudre de départ

CHAPITRE III

LE CARBURE DE NIOBIUM: CARACTERISATION ET COMPORTEMENT DE LA  
POUDRE DE DEPART

III-1-Caractérisation du carbure de Niobium

III-1-1-1-Diagramme de phases Nb-C

Le diagramme d'équilibre Niobium-Carbone représenté ci-dessous (fig.III.1) dérive des travaux de Rudy et Brukl(10), ainsi que de Storms, Calkin et Yncha (11). Les données concernant les structures cristallographiques des phases  $\beta$  et  $\beta'$  sont tirées de Pearson(12); les données relatives aux phases  $\gamma$  et  $\gamma_2$  sont celles proposées par Hutgren et Al (13).

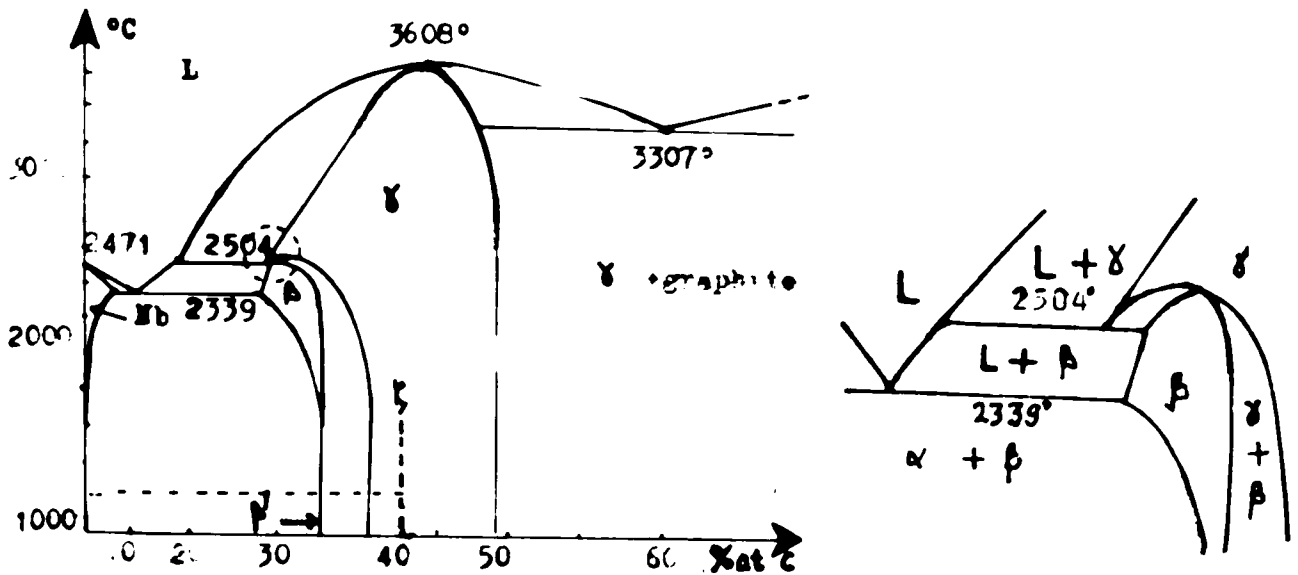


Fig.III.1 : a) Diagramme de phases du système NbC(d'après STORMS(16)).

Fig.III.1 : b) detail .

Sur ce diagramme, on distingue essentiellement deux phases:

- la phase  $\beta'$  "Nb<sub>2</sub>C", de structure hexagonale, du type Fe<sub>2</sub>N- $\gamma_2$  stable à basse température; elle se transforme à partir de 1200°C pour donner la phase  $\beta$  "Nb<sub>2</sub>C", de structure hexagonale aussi, mais de type Fe<sub>2</sub>Nb- $\epsilon$ . Si tous les auteurs sont unanimes quant à l'existence de ces phases, il n'en demeure pas moins que des désaccords persistent encore-tant en ce qui concerne la température de transition  $\beta' \rightarrow \beta$ -que la composition de la structure réelle des phases à l'équilibre. Selon Rudy et Brukl (14), à la suite d'expériences

d'analyse thermique et de mesures par rayons X, la température de transition  $\beta \longrightarrow \beta$  serait de 1200°C. Il semblerait que ce résultat soit confirmé par les travaux de Storms. En ce qui concerne les paramètres de réseau de la phase  $\beta$  "Nb<sub>2</sub>C", certains auteurs(15) proposent les valeurs suivantes :

$$3,119 < a(\text{Å}) < 3,126 \quad \text{et} \quad 4,956 < c(\text{Å}) < 4,968$$

lorsque la composition varie de 31 à 35% at Nb.

- la phase  $\gamma$  (NbC) de structure B<sub>1</sub>(NaCl) (fig.III.3). D'après Brauer(16), ce composé peut être fortement sous-stoechiométrique en carbone, c'est à dire que sa formule est plutôt du type NbC<sub>1-x</sub>. Concrètement on pourrait évoluer de NbC<sub>1,00</sub> à NbC<sub>0,68</sub>, soit de 50 à 40% at C; le paramètre de maille varie parallèlement de a = 4,432Å pour x = 0,32 à 4,466Å pour x = 0. Les atomes de niobium forment un réseau compact CFC; les atomes de carbone se placent dans les sites octaédriques. Dans un modèle de sphères dures, ils sont en contact avec les atomes Nb premiers voisins avec r<sub>C</sub>/r<sub>Nb</sub> = 0,54, puisque cette valeur correspond à la taille des sites interstitiels pour les composés MX dits de Hägg (r<sub>X</sub>/r<sub>M</sub> = 0,59) dont les écarts à la stoechiométrie peuvent être importants. Les sites laissés vacants par les atomes de carbone peuvent se répartir de façon aléatoire.

Par ailleurs, nous pouvons encore citer d'autres valeurs trouvées pour le paramètre du carbure NbC.

a=4,470 Å	Duwez	(17)
a=4,479 Å	Norton	(18)
a=4,457 Å	Novotny	(19)
a=4,450 Å	Krainer	(20)
a=4,478 Å	Koval'ski	(21)
a=4,469 Å	Eggers	(22)
a=4,467 Å	Mac Kenna	(23)

Une phase  $\zeta$  a été identifiée; elle serait semblable à celle des systèmes Ta-C et V-C dont la structure détaillée n'est pas connue. Sa composition serait du type NbC<sub>0,67</sub>.

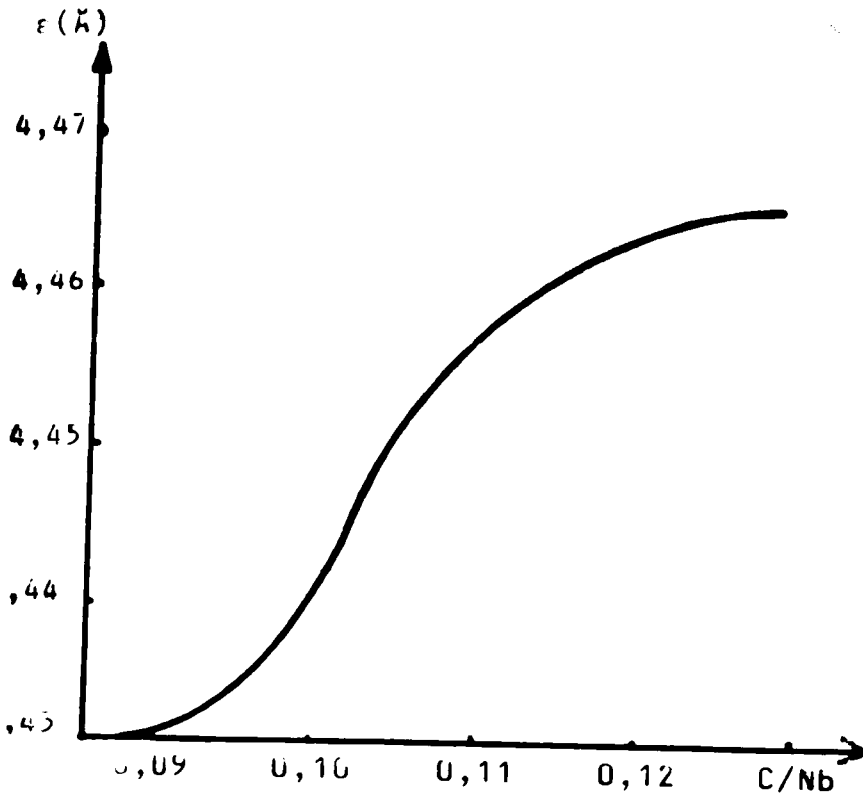


Fig.III.2 : Variation du paramètre de  $NbC_{1-x}$  en fonction de la composition

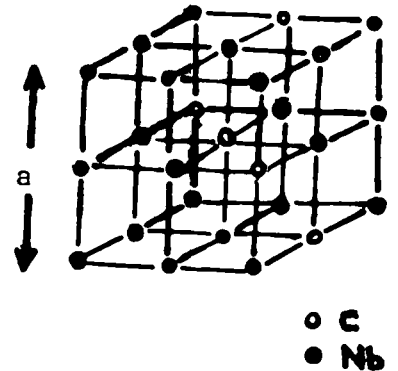


Fig.III.3: structure de  $\gamma NbC_{1-x}$

### III-1-2-Propriétés physiques

-----

La densité de NbC serait de  $7820 \text{ Kg/m}^3$  (24), la densité calculée d'après les diagrammes RX:  $7850 \text{ Kg/m}^3$  (25). Ce carbure a une microdureté de  $2470 \text{ Kg/mm}^2$  (26) ou  $2400 \text{ Kg/mm}^2$  (27).

Le point de fusion est de  $3730-3830^\circ\text{C}$  (Friedrich et Settig) (28) ou de  $3500^\circ\text{C}$  (Agte et Alterthum) (29). Le point d'ébullition apprécié d'après des observations de spectres d'arc serait de  $4300^\circ\text{C}$  (Mott) (30). NbC perdrait partiellement son carbone quand on le porte à température élevée.

Le carbure de Niobium conduit bien le courant électrique. D'après Friedrich et Settig (31), sa résistance spécifique est de  $147 \cdot 10^{-9} \Omega\text{cm}$  à  $20^\circ\text{C}$  et de  $254 \cdot 10^{-9} \Omega\text{cm}$  un peu en dessous du point de fusion. Schwarzkopf et Sindeband (32) ont



fait également des mesures à ce sujet. NbC devient supra-conducteur en dessous de 10(K), ou de 6(K). Sa conductivité thermique est de 0,034 Cal/cm/cm<sup>2</sup>/sec/°C(33).

IL est insoluble dans les acides; chauffé fortement au contact de l'air, il brûle avec formation de pentoxyde de niobium(34).

### III-1-3-Analyse du matériau utilisé

-----

#### III-1-3-1-Composition chimique

-----

Le dosage du carbone dans la poudre de carbure de niobium a conduit à la valeur de 11,61% en masse de carbone. Selon le diagramme d'équilibre du système Nb-C, une telle teneur semble bien correspondre à la limite supérieure du domaine d'existence du composé sous-stoechiométrique NbC<sub>1-x</sub>. Nous savons, par ailleurs, que ce composé peut évoluer de NbC<sub>0,99</sub> à NbC<sub>1,00</sub> soit une teneur maximale admissible en carbone égale à 11,44% mass. On en conclut donc que la poudre de carbure utilisée contient un excès de carbone sous forme de graphite libre situant le matériau dans le domaine (NbC + C).

Nous avons mesuré la teneur en carbone libre en utilisant une méthode directe basée sur le dosage du carbone par conductimétrie en réalisant au préalable la combustion du carbure dans l'oxygène à 800°C, ce qui a conduit à une teneur de 0,18% massique. Si maintenant on calcule la différence entre la valeur obtenue après dosage du carbone total à 1700°C et le pourcentage théorique de carbone dans NbC(11,44%), on obtient un écart de 0,1% en carbone libre. À la précision des mesures, on peut donc dire que la teneur en carbone libre dans la poudre de "NbC" utilisée est sensiblement de 0,18% mass.

#### III-1-3-2-Etude de la combustion NbC dans l'oxygène pur

-----

Nous avons réalisé la combustion de la poudre de carbure de niobium dans l'oxygène purifié à différentes températures. Le dioxyde de carbone formé par oxydation du carbone contenu dans la poudre étudiée a été dosé par conductimétrie. Nous déterminons ainsi la teneur en carbone dans l'échantillon de départ.

Une combustion à 1350°C montre qu'à cette température

la combustion n'est pas totale; seulement 9,36% de carbone a brulé . Nous n'avons pas réalisé d'étude à une température plus élevée car le four IRSID utilisé ne peut monter à une température supérieure à 1400°C.

Par contre, nous avons effectué la combustion de cette même poudre dans le four à induction (1700°C) du doseur de carbone LECO CS.244. Le pourcentage de carbone trouvé est alors de 11,61%. Cette teneur est légèrement supérieure à la teneur théorique (11,44%), ce qui corrobore le fait que l'échantillon contient du carbone libre mélangé au carbure de niobium.

Nous avons poursuivi notre étude en réalisant la combustion de la poudre NbC à diverses températures (500,600, 700,800,900,1000,1150,1250 et 1350°C) puis en dosant le CO<sub>2</sub> libéré par conductimétrie.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus:

Temp. de combustion en °C :	%mass. de C :
500	0,1785
600	0,1792
700	0,1803
800	0,1831
-----	
900	0,1907
1000	0,7366
1150	2,3544
1250	3,4276
1350	9,3622

Ainsi, a pu être évalué le degré de combustion de NbC à différentes températures (Fig.III.4).

De ce tableau se dégagent les résultats suivants :

- jusqu'à 800°C, le carbure de niobium ne brûle pas; c'est seulement le carbone libre qui se transforme en CO<sub>2</sub>, soit : 0,18%mass.; ceci correspond au carbone libre qui se trouvait en excès dans la poudre.

- à partir de 900°C, commence la combustion effective

du carbure de niobium, mais cette dernière reste relativement faible jusqu'à la température de 1250°C.

- entre 1250 et 1350°C, la presque totalité du carbone contenu dans le carbure de niobium brûle.

- enfin, l'essai effectué à 1700°C (grâce au four à induction) montre que tout le carbone, soit 11,61% mass est converti en CO<sub>2</sub>.

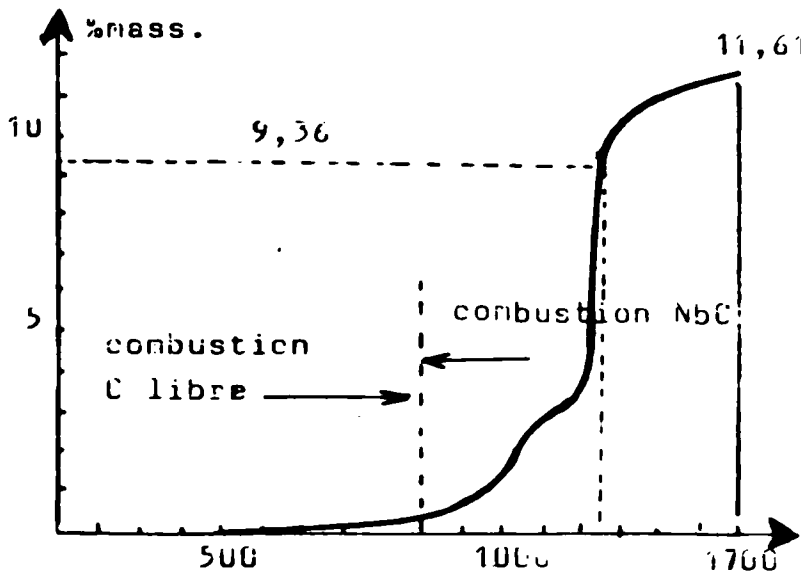


Fig.III.4. Etude de la combustion de NbC<sub>1-x</sub> dans l'oxygène: courbe de dosage du carbone en fonction de la température

III-1-3-3- Dosage de CO et CO<sub>2</sub> présents dans l'atmosphère du four de frittage

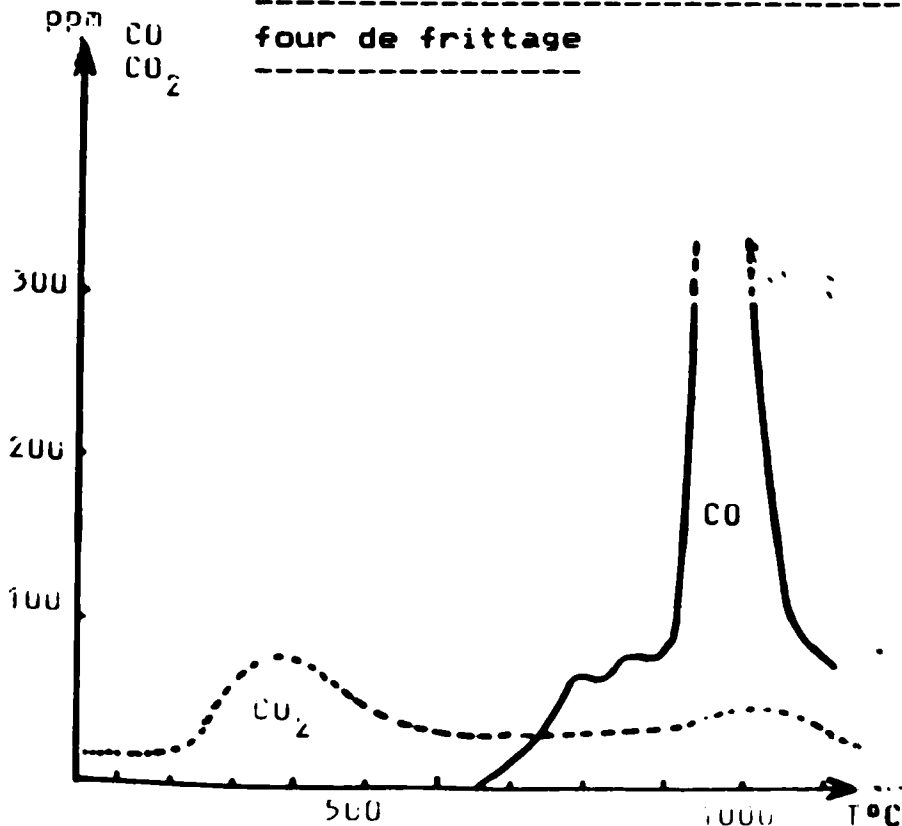


Fig.III.5: Dosage de CO et CO<sub>2</sub>.

C'est grâce à un doseur CO et CO<sub>2</sub>, type Leybold-Heraeus branché à la sortie du four du dilatomètre, type DHT 60, que nous avons effectué le dosage de CO et CO<sub>2</sub> libérés durant les traitements thermiques anisothermes appliqués à des agglomérés de poudre de carbure de niobium (fig.III.5). Ces échantillons ont été portés à des températures de 1250°C et traités sous atmosphère d'argon dynamique. Les vitesses de chauffage étaient de l'ordre de 300°/h. Sur la fig.III.5. ont été reportés, en abscisses la température et, en ordonnées les dégagements de CO et CO<sub>2</sub> exprimés en ppm .

L'examen des courbes obtenues montre que la réaction avec l'oxygène contenu, soit dans la poudre initiale, soit dans l'atmosphère de traitement, donne lieu à des dégagements gazeux qui s'effectuent en deux étapes d'inégale importance :

- d'une part, jusqu'à 500°C, les courbes font apparaître un dégagement de CO<sub>2</sub> qui se traduit par un pic de faible intensité culminant à 362°C. Ce phénomène peut être relié à la réduction des oxydes superficiels par le carbone libre qui brûle ainsi à basse température (Chap.III.3.2).

- d'autre part, à partir de 670°C, la fig.III.5 montre que le dégagement de CO<sub>2</sub> reste encore faible tandis que celui de CO va croissant et se matérialise par trois pics successifs. Les deux premiers, de moindre importance, se situent vers 790 et 875°C; un troisième, beaucoup plus important, présente un extrêum à 950°C avec une valeur dépassant 300 ppm. Ce deuxième dégagement est sans doute lié à la réaction de l'oxygène présent dans l'atmosphère de traitement avec le carbure de niobium qui ne commence à réagir qu'à des températures relativement plus élevées.

#### III-1-3-4-Diagramme de diffraction X

-----

Nous avons enregistré un diffractogramme à l'aide du montage décrit précédemment. Le dépouillement du spectre nous a permis d'identifier les raies correspondant d'une manière rigoureuse, à la phase (NbC<sub>1-x</sub>) de structure du type NaCl. Cette phase a déjà été signalée par Brauer (35). Le calcul du paramètre a conduit à la valeur  $a = (4,468 \pm 0,001) \text{ \AA}$ , qui est sensiblement voisine de celle donnée par cet auteur, soit  $a = 4,466 \text{ \AA}$ .

### III-2-Etude du frittage de la poudre de carbure de niobium sous ----- atmosphère d'argon -----

Les essais dilatométriques ont été réalisés sous atmosphère d'argon "U". Le choix d'une telle atmosphère a été dicté par le souci de minimiser, d'une part les phénomènes de décarburation classiquement observés sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub> par exemple), d'autre part l'oxydation du carbure de niobium lorsqu'il est traité sous vide primaire, même à basse température (compte-tenu de l'affinité de ce carbure pour l'oxygène).

Les vitesses de chauffage et de refroidissement programmées étaient de 300°/h, la température maximale atteinte était de 1360°C, c'est à dire inférieure à la température de fusion du matériau.

#### III-2-1-Etude dilatométrique -----

L'examen de la fig. III.6, nous permet de constater que jusqu'à 620°C, température seuil de frittage, la courbe dilatométrique différentielle ne traduit que la simple expansion thermique de l'échantillon. Ensuite, le retrait s'amorce, mais d'une manière peu significative. A partir de 980°C, nous observons une anomalie sur la courbe dilatométrique. Celle-ci se traduit par une contraction assez nettement marquée qui se développe jusqu'à 1040°C environ. A 1180°C, le retrait s'accélère et devient beaucoup plus significatif à mesure que l'on tend vers la température maximale de traitement (T=1360°C) et ce, en particulier à compter de 1350°C

Au refroidissement, le retrait anisotherme se poursuit quelque peu jusqu'à 1260°C; ensuite, aucune anomalie particulière n'est à signaler. Le retrait total acquis au terme d'un cycle n'est que de l'ordre de 0,75%. Cette valeur est assez faible quand on la compare à celle que nous évoquerons ultérieurement pour le fer pur ou les mélanges (Fe + xNbC). Autrement dit, le carbure se comporte comme une phase passive, notamment aux basses températures, d'où un très faible retrait des agglomérés mis en forme à partir de la poudre de carbure de niobium. Le carbure manifeste ainsi une très mauvaise aptitude à la densification à basse température en frittage conventionnel, et ceci quelle que soit la pression appliquée lors de la compaction à froid préalable.

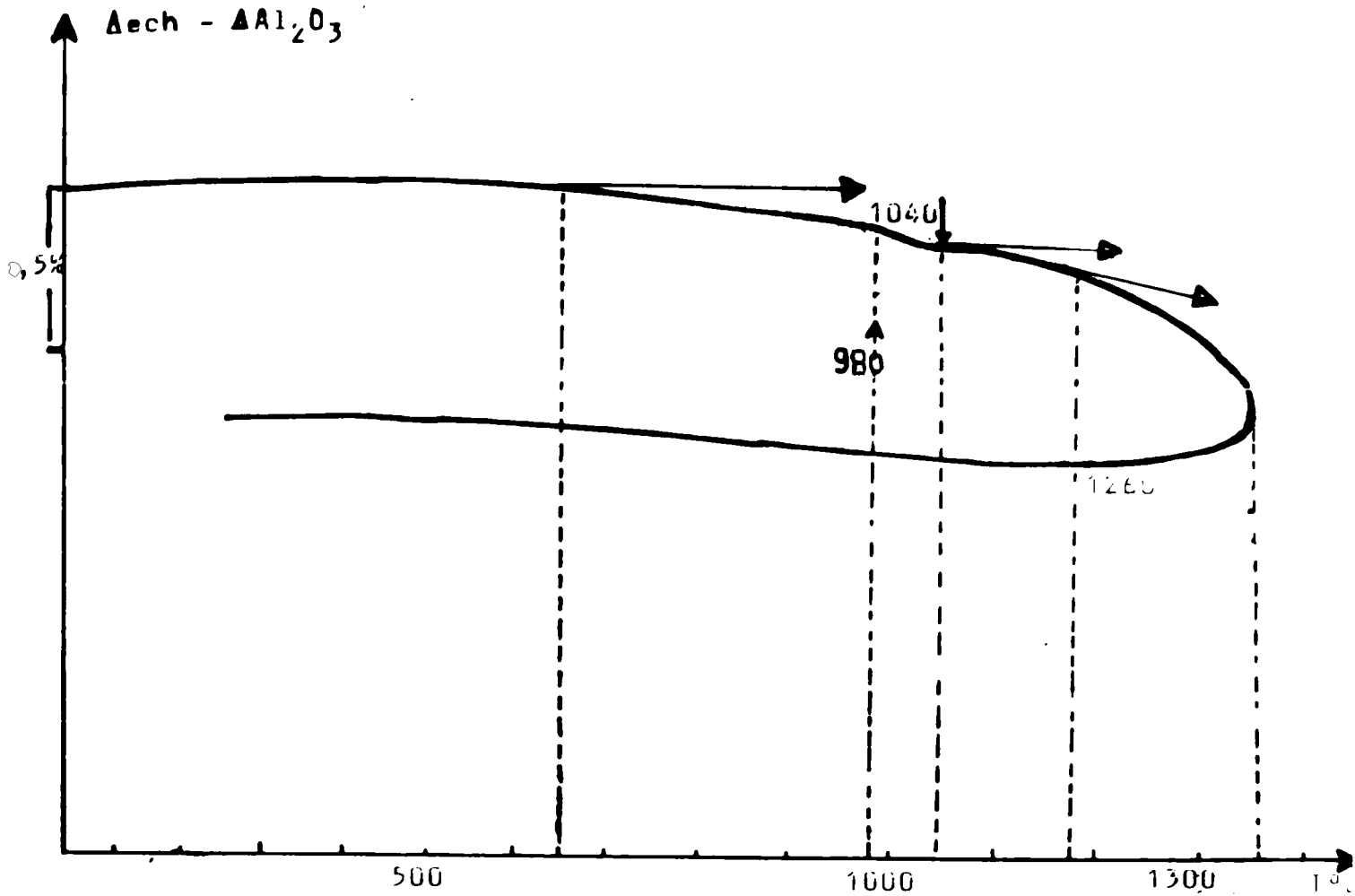


Fig.III.6: Courbe dilatométrique, sous argon, de NbC<sub>1-x</sub>

Par ailleurs, à la sortie du four, le gaz circulant dans l'enceinte laboratoire a été analysé à l'aide d'un doseur CO/CO<sub>2</sub>. Le dégagement de CO<sub>2</sub> observé vers 350°C sur la courbe de dosage ne se traduit pas par une anomalie sur la courbe de retrait, sans doute parce que la porosité interconnectée -encore importante durant les premiers stades du frittage- permet l'élimination aisée du faible dégagement gazeux qui est le résultat de la réduction des résidus d'oxyde de niobium et des constituants adsorbés, par le carbone libre (ou simplement l'oxydation de ce carbone par l'impureté oxygène contenue dans l'atmosphère de traitement). Par contre, la contraction observée à partir de 980°C coïncide exactement avec le dégagement plus important de monoxyde de carbone CO, qui débute à compter de cette température et se poursuit jusqu'à 1060°C environ. Après chauffage et refroidissement, le dosage du carbone résiduel dans l'échantillon ainsi traité montre que ce dernier a été le siège d'une perte globale égale à 1,03% mass. (la teneur nominale initiale du carbone étant égale à 11,61%). Par suite, le carbure est désormais devenu sous-stoechiométrique avec pour formule NbC<sub>0,915</sub> (soit x=0,085 dans la notation NbC<sub>1-x</sub>)

### III-2-2-Etude thermogravimétrique

-----

Afin de compléter la caractérisation des phénomènes se manifestant aux températures inférieures à 1000°C sur les courbes dilatométriques, nous avons procédé à l'analyse thermogravimétrique d'agglomérés mis en forme à partir de la poudre de carbure de niobium.

Les essais ont été effectués sous atmosphère d'argon, en mettant en oeuvre des vitesses de chauffage et de refroidissement égales à celles appliquées en dilatométrie. A l'examen des courbes obtenues -telle celle de la fig.III.7.- on constate d'abord qu'il se produit un gain de masse entre 50 et 150°C environ; puis, entre 150 et 510°C l'échantillon est le siège d'une perte de masse. De 510 à 700°C aucune évolution sensible n'est observée tandis qu'au delà de 700°C intervient de nouveau une perte de masse.

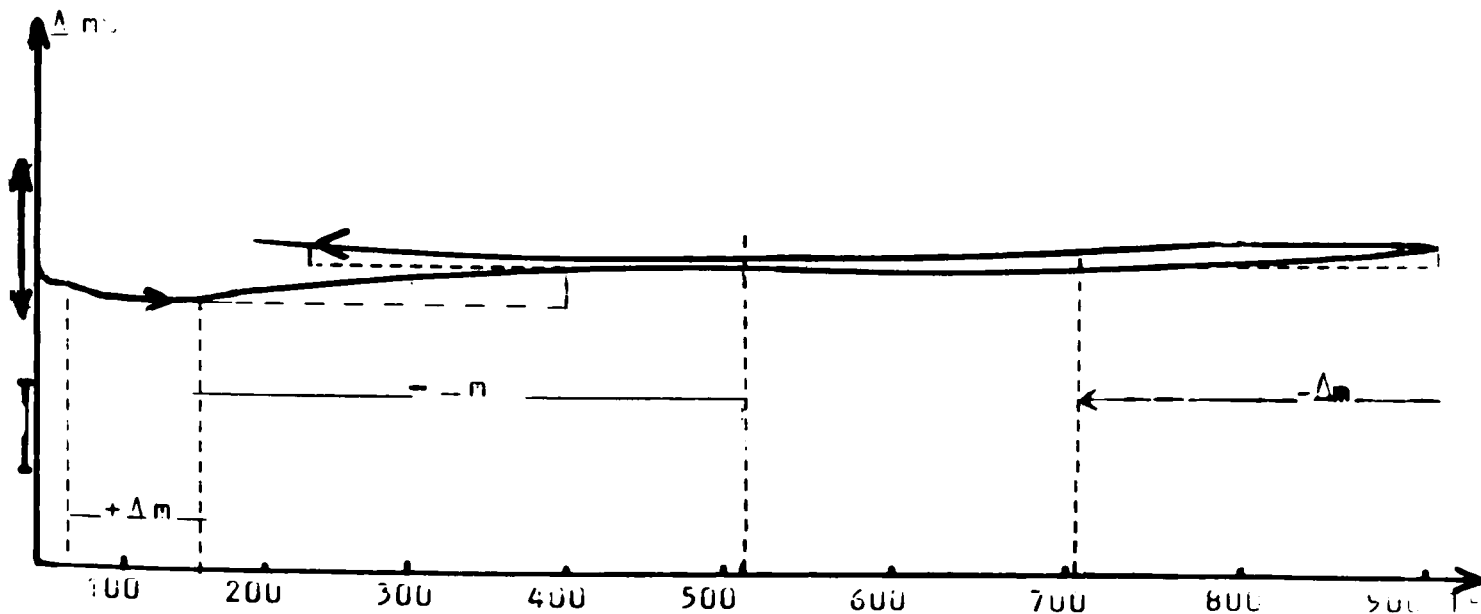


Fig.III.7: Courbe thermogravimétrique, sous argon, d'un échantillon de NbC.

### III-2-3-Discussion

-----

L'étude relative au comportement au chauffage de la poudre de carbure de niobium-essentiellement par dilatométrie, thermogravimétrie et analyse des gaz en aval du four de

traitement -a révélé qu'un certain nombre de processus se manifestent; ces derniers sont susceptibles d'avoir des effets significatifs sur le comportement au frittage des mélanges (Fe + xNbC) que nous étudierons par la suite.

D'après la littérature (36)(37), il est établi qu'il est difficile d'éliminer complètement la présence d'oxygène dans la poudre de carbure de niobium, et ceci indépendamment du mode de préparation retenu. Cet oxygène résiduel est vraisemblablement combiné sous forme de  $Nb_2O_5$  non réduit dans la poudre de NbC. De ce fait, l'analyse chimique de la poudre de NbC indique une teneur de 0,129%mass. de  $O_2$ . Par ailleurs, à basse température ( $<150^\circ C$ ), l'impureté oxygène contenue dans l'argon utilisé comme atmosphère de traitement peut être en partie fixée dans l'échantillon par insertion dans le monoxyde Nb(CO) également présent à la surface des granules de la poudre de carbure. Ce dernier phénomène est susceptible d'expliquer le faible gain de masse observé entre 50 et  $150^\circ C$ . Lors du chauffage -entre 150 et  $500^\circ C$ - l'excès de carbone libre contenu dans la poudre va réagir avec l'oxygène adsorbé ainsi qu'avec l'oxyde  $Nb_2O_5$  résiduel, pour donner du dioxyde de carbone (d'où le pic correspondant observé sur la courbe d'analyse des gaz aval et la perte de masse constatée en thermogravimétrie).

lorsque la température est élevée au dessus de  $700^\circ C$ , la décomposition du monocarboxyde de niobium Nb(CO) va donner lieu à un dégagement de CO (traduit par des pics sur la courbe d'analyse des gaz sortant de l'enceinte de traitement): ce dégagement justifie la deuxième perte de masse observée en ATG.

Ces différentes réactions concourent à abaisser la teneur en carbone dans la poudre utilisée et à la rendre sous-stoechiométrique. Nous noterons en outre que, malgré cette épuration du matériau, son aptitude au frittage reste fort limitée, du moins dans l'intervalle des températures explorées (c'est à dire  $<1360^\circ C$  au maximum). Ceci justifie que, par la suite, nous serons amené à utiliser-en ce qui le concerne- le le vocable de phase "passive".



## CHAPITRE IV

ETUDE DU FRITTAGE DES  
MELANGES PULVERULENTS  
FER + CARBURE DE NIOBIUM

#### IV-ETUDE DU FRITTAGE DES MELANGES PULVERULENTS (Fe + carbure de Niobium

Le but essentiel de cette partie de l'étude était de tenter d'élaborer, par métallurgie des poudres, des matériaux à matrice de fer au sein de laquelle se trouvera dispersée la phase céramique NbC; ce qui est irréalisable par métallurgie conventionnelle. En effet, les carbures des éléments appartenant aux sous-groupes IVa et Va du tableau de Mendéléiev sont pratiquement insolubles dans la ferrite ou l'austénite. A cette fin, nous avons étudié le comportement au frittage des mélanges pulvérulents (Fe + xNbC) dont la teneur x en carbure a varié de 2 à 15% massique.

Dans cette perspective, nous avons été amené- dans un premier temps- à examiner le comportement dilatométrique d'agglomérés de fer pur avant de considérer celui de mélanges (Fe + xNbC). Ceci, nous a permis de comparer le frittage de la matrice à celui des mélanges (Fe + xNbC) suivant la valeur de l'addition x de carbure.

Des techniques complémentaires, telles que la thermo-gravimétrie, la micrographie et la diffraction X ont été utilisées afin d'interpréter les divers phénomènes mis en jeu lors du frittage. De là, nous avons ensuite été conduit à suivre la mise en solution des carbures ainsi que la décarburation des échantillons, facteurs essentiels pour fixer les possibilités d'élaboration de ces matériaux à phase dispersée.

Tous les essais ont été, exclusivement, effectués sous atmosphère inerte d'argon "U", afin précisément de limiter le phénomène de décarburation des échantillons.

#### VI-1-Rappels bibliographiques concernant le système Fer-Niobium-Carbone.

Le système Fer-Niobium-Carbone a été principalement étudié par Eggers et Peter(38). Selon ces auteurs, en présence de carbone, le niobium est pratiquement insoluble dans le fer .

Le niobium et le carbone ayant une grande affinité l'un pour l'autre il se forme, en particulier, un carbure du type NbC(39) Pour autant Eggers et Peter, ont mis en évidence un autre carbure de formule Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; mais il ne s'agirait, en fait, que d'un composé contenant un excès de niobium, c'est à dire qu'il y a facilement sous-stoechiométrie en carbone, soit NbC<sub>1-x</sub>(40). Lorsque la quantité de carbone est supérieure à celle nécessaire pour former les carbures de niobium, il y a formation de cémentite. Par contre, des teneurs importantes en niobium donnent lieu à la formation de la phase Fe<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>.

En présence de fer, on peut observer les composés Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>; le fer austénitique peut dissoudre aussi une certaine quantité de niobium (1,4%at Nb à 1260°C)

De tels composés résultent des réactions invariantes suivantes:

- à 705°C  $\gamma \longrightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Nb}_4\text{C}_3$ . (réaction eutéctoïde ternaire)
- à 920°C  $\gamma + \text{Fe}_3\text{Nb}_2 \longrightarrow \alpha + \text{Nb}_4\text{C}_3$ . (réaction de type quasi-péritectoïde)

Par contre, à température ambiante, on ne peut observer que deux types de systèmes polyphasés:

- $\alpha + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{Nb}_2$  pour les faibles teneurs en C
- $\alpha + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$  pour des teneurs plus élevées en C

Cependant, l'existence des phases Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub> reste fort douteuse. D'après Thomas(41), dont nous reproduisons une coupe du diagramme d'équilibre Fe-C-Nb(fig.IV.1), il semblerait que les deux composés sus-cités ne soient autres que NbC et Fe<sub>2</sub>Nb. Par ailleurs, en nous basant sur les différents diagrammes d'équilibre du système binaire Fe-Nb(fig.IV.7.(42)(43) et fig.IV.7.bis(44)(45), nous pouvons-dès à présent-apporter une légère modification quant aux phases figurant sur les coupes ternaires(fig.IV.13 a, b et c)proposées par Peter et Eggers et que nous aurons à examiner par la suite, à savoir que nous ne retiendrons comme phases probables que: Fe<sub>2</sub>Nb (au lieu de Fe<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>) et NbC<sub>1-x</sub> (au lieu de Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>).

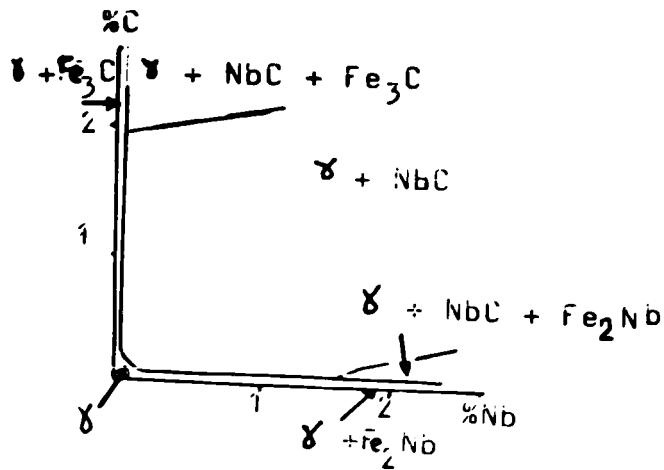


Fig.IV.1: Diagramme Fe-Nb-C. Coupe schématique correspondant à une température située entre 900 et 1300°C (d'après Thomas(41)).

#### IV-2-Essai dilatométrique sous argon

-----

Nous avons effectué des essais en condition anisotherme avec des vitesses de chauffage et refroidissement égales à 300°/h. la température maximale atteinte était de 1360°C. Dans l'enceinte du four, l'atmosphère de traitement était constituée d'argon purifié circulant de manière continue.

Afin d'interpréter les anomalies qui apparaissent sur les courbes dilatométriques enregistrées à partir des échantillons de (Fe+xNbC), avec x=2,3,5,7,10 et 15% mass., nous avons effectué des essais complémentaires sur les échantillons suivants:

- Fe pur.
- Fe + 0,03% graphite.
- Fe + xNb avec x=5,6 et 11% mass.

#### IV-2-1-Fer pur:

-----

Après examen de la courbe dilatométrique (fig.IV.2), il y a lieu de constater que :

- jusqu'à la température de 400°C, seuil apparent de frittage, seule se manifeste la dilatation thermique de l'échantillon.

- à partir de 450°C, l'échantillon commence à se contracter; ceci correspond au retrait résultant du frittage en phase  $\alpha$ .

- au delà de 550°C, le retrait s'amplifie de plus en plus, ce qui traduit la bonne aptitude du fer ex-carbone au frittage.

- à 910°C, il se produit une contraction brusque ab, quasi-isotherme qui correspond à la transformation  $\alpha \longrightarrow \gamma$ ; elle est suivie d'une dilatation progressive bc qui correspond essentiellement à l'expansion thermique de l'austénite, laquelle se développe jusqu'à 1200°C. A partir de cette température, le retrait reprend, mais d'une manière toujours peu importante.

au refroidissement, la seule particularité qu'il faut signaler est la transformation inverse  $\gamma \longrightarrow \alpha$  qui se développe avec une légère hystérèse (900°C au lieu de 910°C). Enfin, nous remarquons qu'il n'y a pas de retrait acquis au refroidissement; en fait, la différence des pentes des portions bc et cd montre qu'il n'y a pas réversibilité et donc qu'un frittage limité est intervenu dans le bas du domaine  $\gamma$ , durant le chauffage.

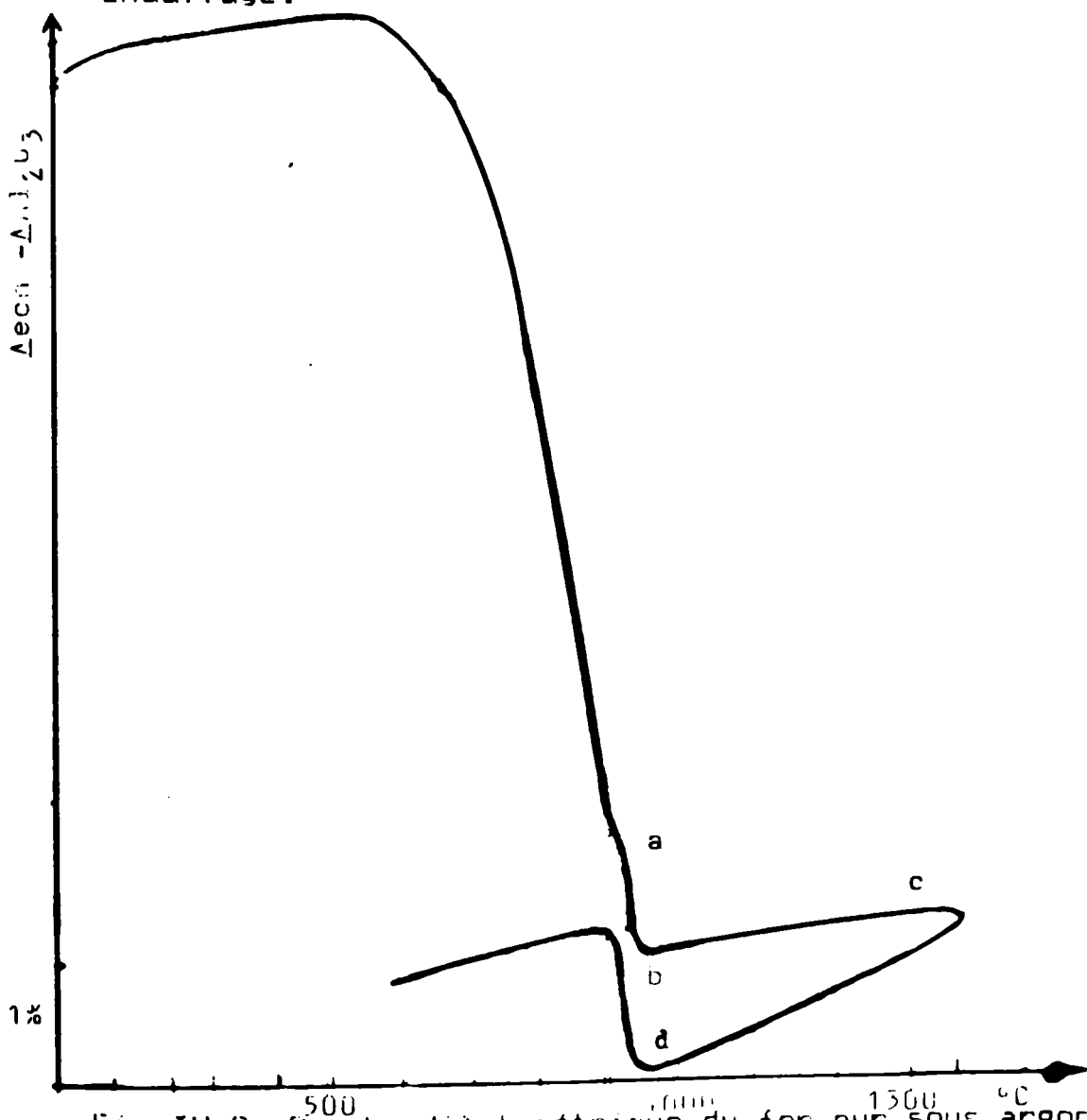


Fig.IV.2: Courbe dilatométrique du fer pur sous argon.

IV-2-2-Echantillon du type (Fe + xNbC)  
-----

a) mélanges dont la teneur varie 2 à 5% mass. de carbure de niobium.

L'examen des courbes dilatométriques (fig.IV.3.) permet de faire les constatations suivantes:

\* le seuil apparent de frittage, qui était à 400°C pour le fer pur, va progressivement évoluer jusqu'à la température de 450°C quand la teneur en carbure de niobium augmente jusqu'à 5% mass. Parallèlement, on note de faibles dégagements de CO et CO<sub>2</sub> vers 200°C - relevés par dosage des gaz en aval dans le cas de l'essai avec l'échantillon (Fe + 5NbC) - la teneur en CO<sub>2</sub> étant supérieure à celle de CO contrairement à ce qui va se produire par la suite

\* à partir de 430°, va s'initier le retrait d'où une contraction des échantillons; ce retrait va se poursuivre de façon monotone sensiblement jusqu'à 800°C; on notera que ce retrait est inférieur à celui observé dans le cas du fer pur dans la même zone de température. Parallèlement, on observe de nouveaux dégagements gazeux (CO et CO<sub>2</sub>), qui sont maximum à 530°C dans le cas du mélange (Fe + 5NbC)

\* lorsque la température continue d'augmenter jusqu'à 910°C, on constate une sorte de gonflement, lequel n'empêche pas-pour autant- la poursuite du retrait. Toutefois, ce dernier tend à regresser à mesure que la quantité de NbC ajoutée s'accroît.

\* lorsqu'on passe en dessous de 910°C, le fer a acquis la structure  $\chi$  peu favorable à la poursuite du frittage, du moins tant que l'on ne dépasse pas 1250°C. Par contre, les mélanges contenant du NbC recommencent à fritter à compter de 1050°C environ et ce, d'autant plus que la quantité de NbC est élevée

Pour mieux visualiser l'évolution du retrait en fonction du pourcentage de NbC et de la température atteinte, nous avons mesuré les retraits acquis à différentes températures sur les diverses courbes dilatométriques; pour ce

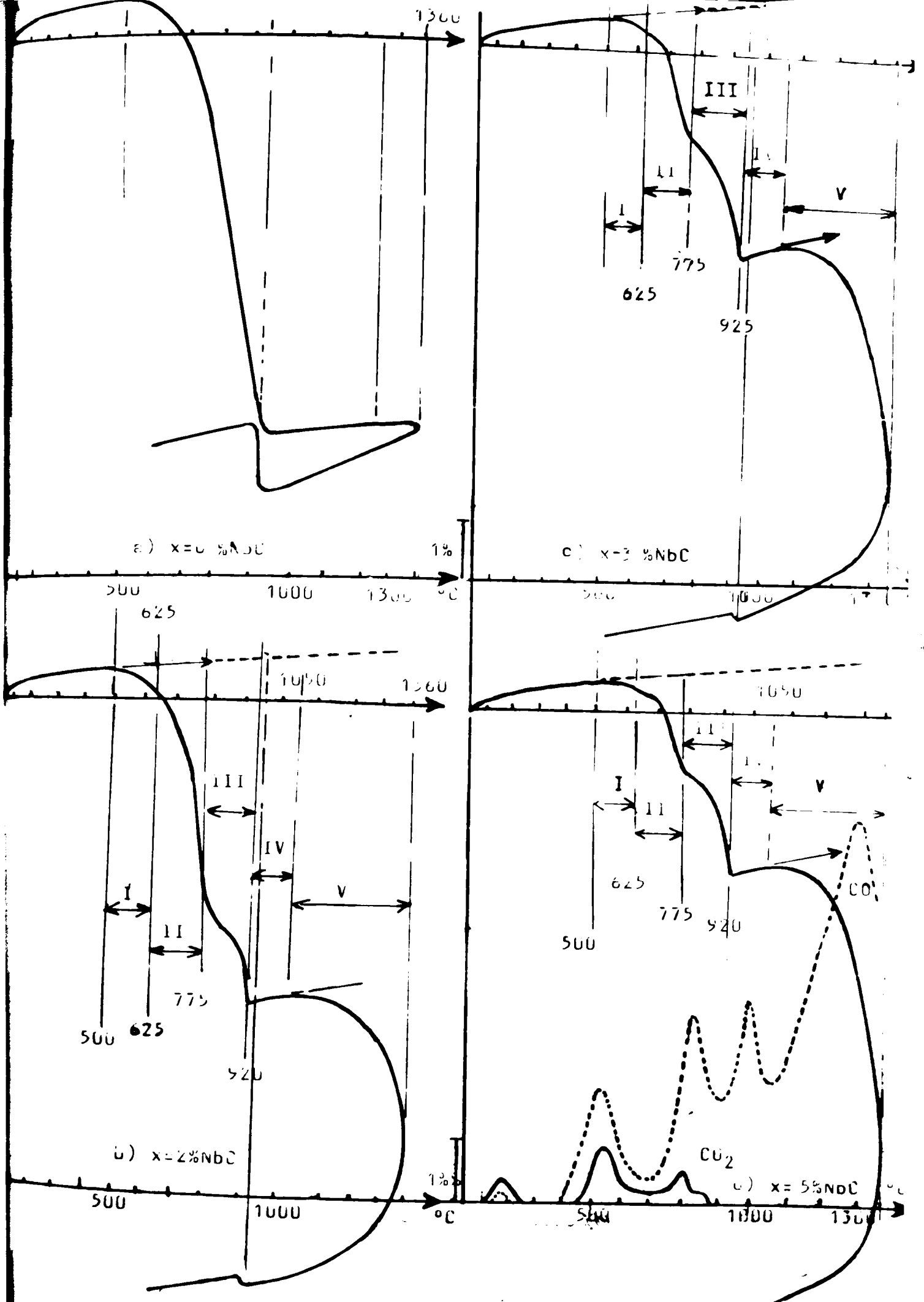


Fig.IV.3 : Courbes dilatométriques sous argon de (Fe + xNbC);  
a) x=0; b) x=2; c) x=3; d) x=5% massique.

faire, nous avons pris comme référence la courbe de dilatation thermique qu'auraient présenté les échantillons s'ils n'étaient le siège d'aucun frittage (courbe en pointillé). On obtient alors le graphe de la fig.IV.4. On remarque alors que l'ajout de NbC tend à favoriser le retrait acquis, tant que la température atteinte ne dépasse pas 800°C et que la teneur en NbC est au plus de 2%mass. Par contre, pour les les ajouts supérieurs, cette activation du frittage disparaît: l'augmentation de la fraction volumique de phase "passive" NbC expliquant ce comportement. Ceci signifie qu'une faible quantité d'un des constituants du système peut activer le frittage tant que la fraction de phase "passive" NbC n'est pas trop grande: nous verrons ultérieurement que c'est le carbone libéré par la décomposition partielle de la poudre de carbure qui intervient. Par ailleurs, le frittage en phase  $\gamma$  est activé, surtout entre 1100 et 1300°C, puisque le retrait acquis entre entre ces deux températures est très largement supérieur à celui que présente le fer pur. Enfin, une trop grande addition en NbC est défavorable car le rôle de la phase "passive" exercé par ce constituant devient alors dominant.

retrait:  $\Delta L/L$

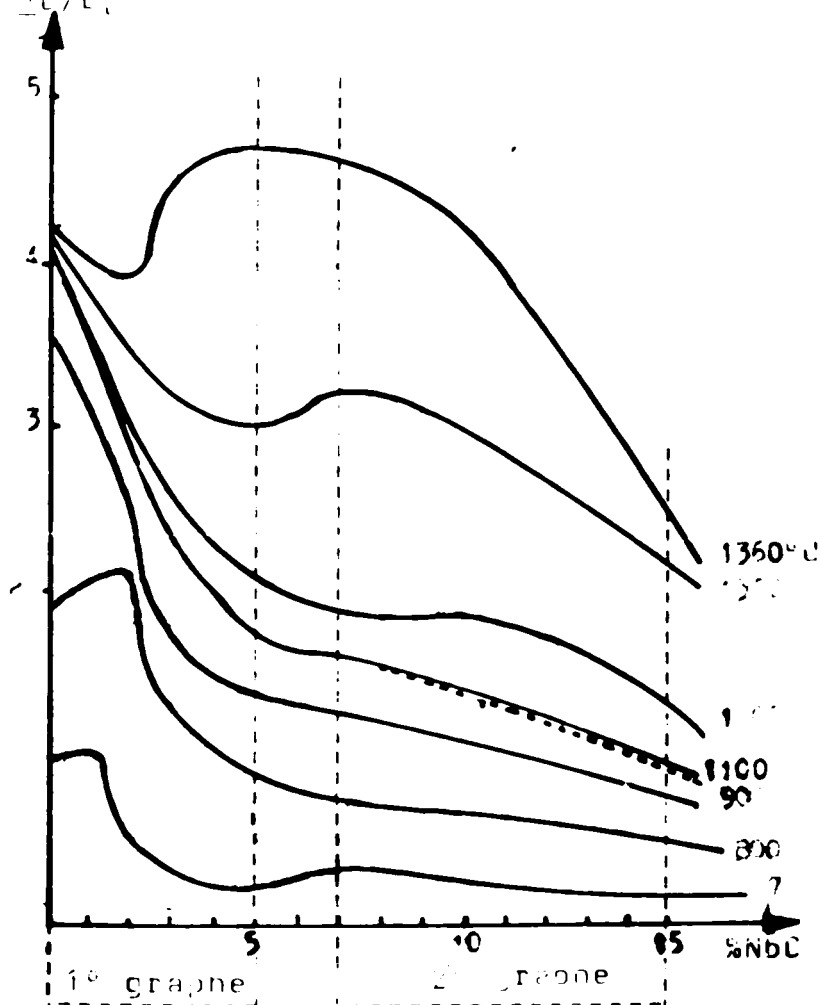


Fig.IV.4. Courbe de retrait mesuré à différentes températures en fonction du pourcentage de NbC.



Par ailleurs, nous avons relevé que, dans l'intervalle des températures comprises entre 700 et 1360°C, les dégagements gazeux sont plus conséquents: on observe trois pics successifs relatifs à CO d'inégales amplitudes, respectivement à 800, 980 et 1300°C; par contre, le dernier pic de CO<sub>2</sub> (d'ailleurs faible) se situe vers 800°C.

b) mélanges dont la teneur varie de 7 à 15% mass. de carbure de niobium.

l'examen des courbes dilatométriques (fig. IV.5.) permet de faire les constatations suivantes:

\* jusqu'aux températures de 480°C pour le mélange (Fe + 7NbC), 530°C pour le mélange (Fe + 10NbC) et 550°C pour le mélange (Fe + 15NbC), seule intervient la dilatation thermique. Nous pouvons constater que l'allure des courbes, au delà des températures seuil de frittage, accuse de plus en plus le phénomène perturbateur intervenant vers 750°C: l'anomalie observée est d'autant plus nette que le mélange considéré est plus chargé en carbure de niobium. Dans l'intervalle des températures comprises entre 400 et 700°C, nous observons des dégagements conjoints de CO et CO<sub>2</sub> pratiquement identiques à ceux du premier groupe.

\* si le retrait est presque constant à 600°C, quelle que soit la teneur en carbure de l'échantillon, il n'en est pas de même à 800°C; il semblerait que le retrait des échantillons diminue lorsque l'ajout de NbC augmente. Cette tendance s'accroît nettement à 900°C (voir fig. IV.4.).

\* à partir de cette température, le retrait va s'interrompre momentanément; de ce fait les courbes de retrait aux températures de 1000 et 1100°C sont pratiquement confondues. Par contre, les dégagements de CO augmentent de façon plus substantielle. Le retrait ne reprend plus significativement qu'à partir de 1100°C; il est maximal pour (Fe + 7NbC) à 1300°C. De fait, pour de plus fortes quantités de NbC, le retrait est d'autant plus faible que les mélanges sont plus chargés. De même, le pic correspondant au dégagement de CO à haute température demeure de grande amplitude.

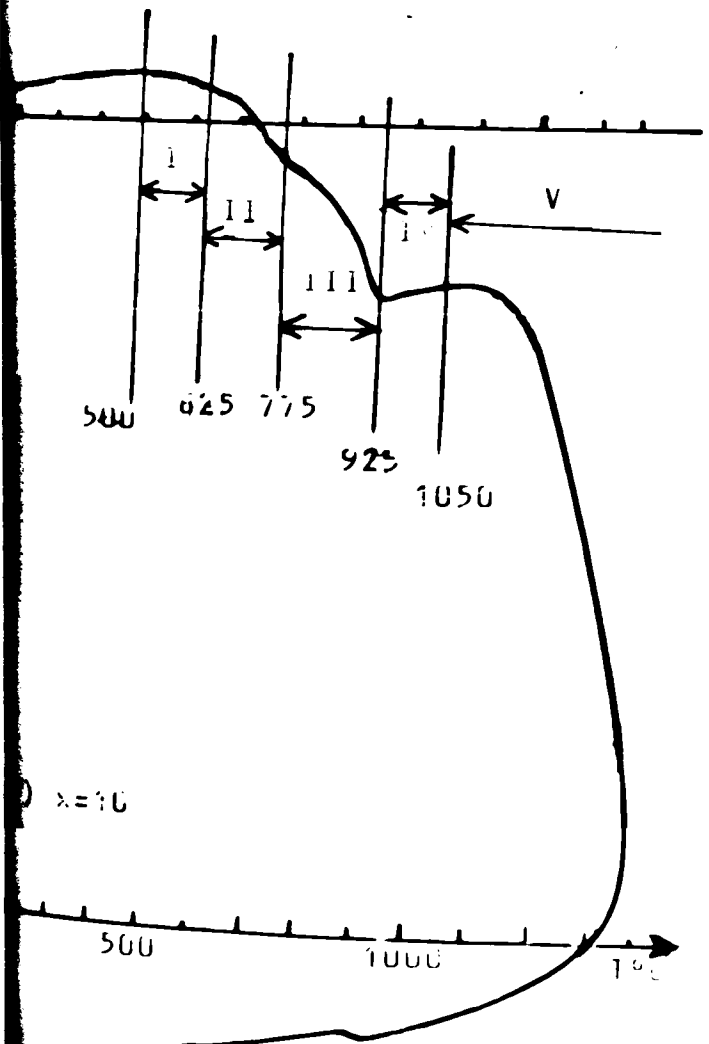
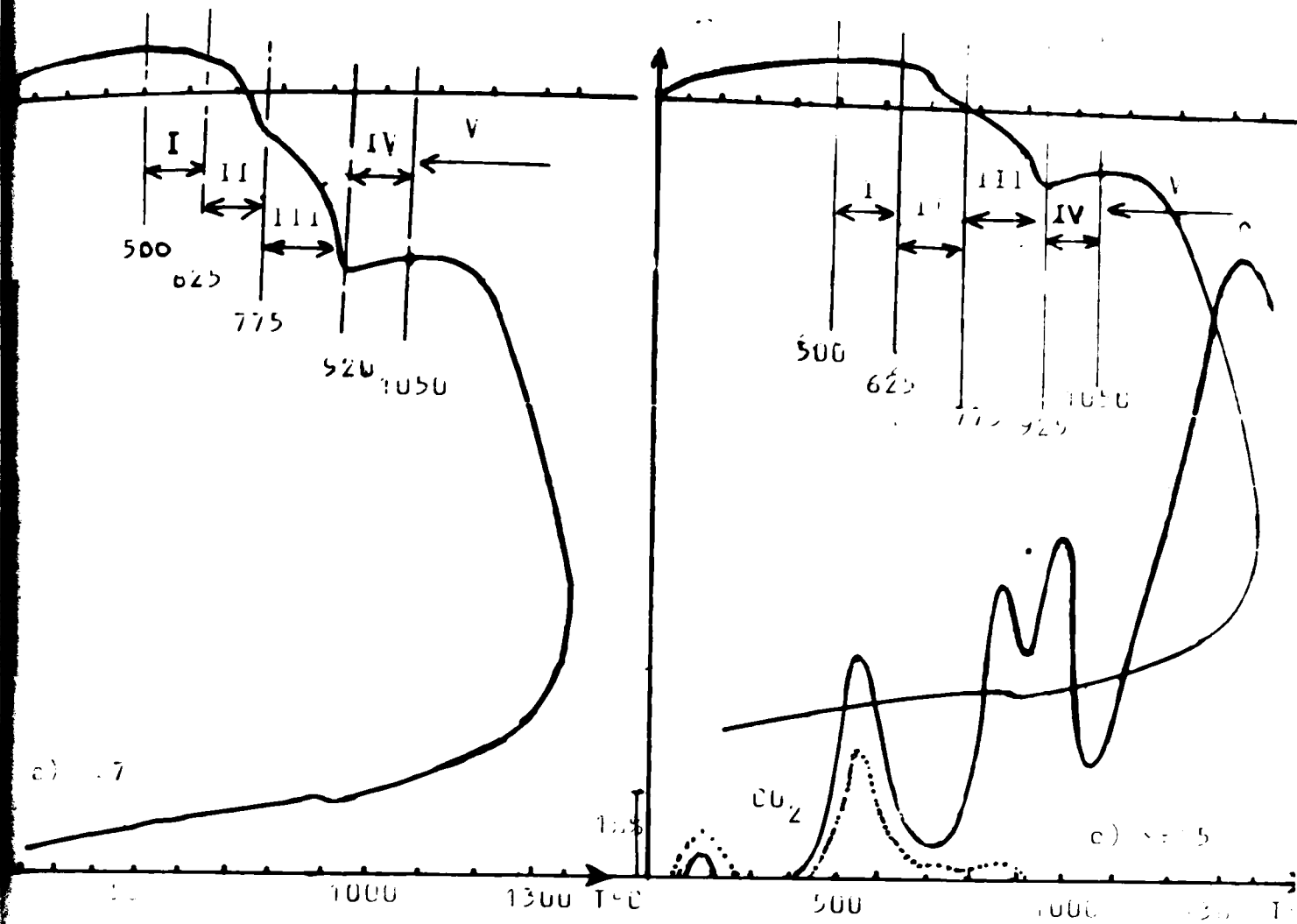


Fig.IV.5 : Courbes dilatométriques sous argon de ( Fe + xNbC )  
 a)  $x=7$  ; b)  $x=10$  ;  
 c)  $x=15\%$  massique.

dant à cet extremum étant de 52% mass. Un deuxième eutectique est observé pour 67%Nb à 1560°C. Cet eutectique associe la phase  $\xi$ (Fe<sub>2</sub>Nb) et une autre phase de composition pratiquement égale à celle du niobium pur (selon Vogel et Ergang). Par ailleurs, l'addition de niobium conduit à un eutectoïde qui se situe à 1220°C, le pouvoir alphasé du niobium ayant pour effet d'augmenter le domaine d'existence de la phase  $\delta$  : à cette température, la phase  $\delta$  se décompose en ( $\gamma + \xi$ ), la teneur eutectoïde étant de 1,6% mass Nb. Le même caractère alphasé du niobium conduit à une réaction péritectoïde; la solubilité maximale du niobium au sein du fer  $\gamma$  pouvant atteindre 1% mass Nb au palier péritectoïde. En ce qui concerne la solubilité dans la maille CFC du fer  $\gamma$ , elle serait de 0,6% environ à 990°C et atteindrait 1,1% à 1220°C. Dans le fer  $\delta$ , cette même solubilité présente une valeur maximale égale à 4,5% à 1360°C.

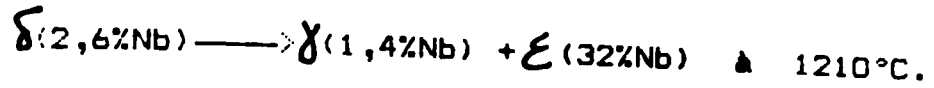
Nous devons signaler qu'il existe aussi, un autre diagramme (fig. IV.7.bis) dû à Hansen, Elliot et Shunk (49) entre 0 et 45%Nb, lequel a été complété par Raman (50) en ce qui concerne la phase  $\delta$ . La comparaison des deux diagrammes permet de souligner les points suivants:

- \* il existe un décalage systématique en ce qui concerne les paliers eutectique, eutectoïde et péritectoïde. Cette différence est de l'ordre de 10°C pour les deux premiers paliers et un peu supérieure pour le troisième.
- \* le domaine d'existence de la phase  $\xi$  est nettement plus large (entre 32 et 54%Nb).
- \* le deuxième eutectique se situe désormais à 1572°C et à 57% mass Nb. Par ailleurs ce second eutectique associe la phase  $\xi$ (Fe<sub>2</sub>Nb) à une phase  $\mu$  contenant 60% mass Nb - soit sensiblement la composition (FeNb)-
- \* enfin il existe un troisième eutectique caractérisé par  $L \longrightarrow \mu + (Nb)$  à 1502°.

(teneur du liquide eutectique :  $\approx$  70% mass Nb).

- \* les caractéristiques des transformations invariantes à l'état solide sont désormais les suivantes:

- transformation eutectoïde:



- transformation péritectoïde:

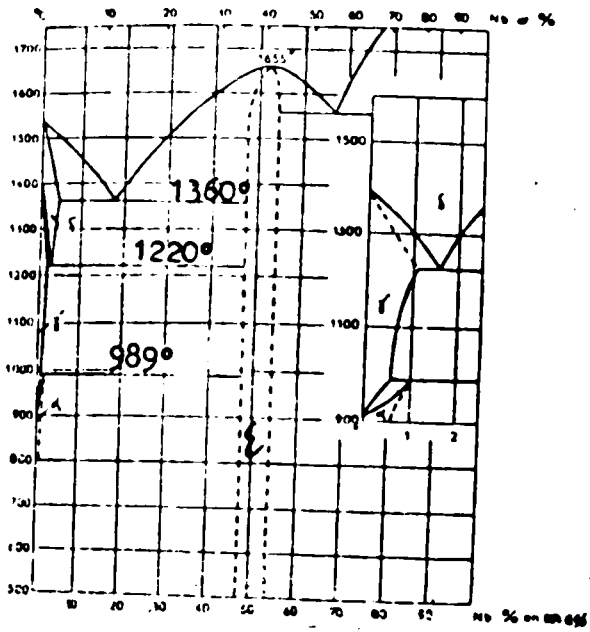
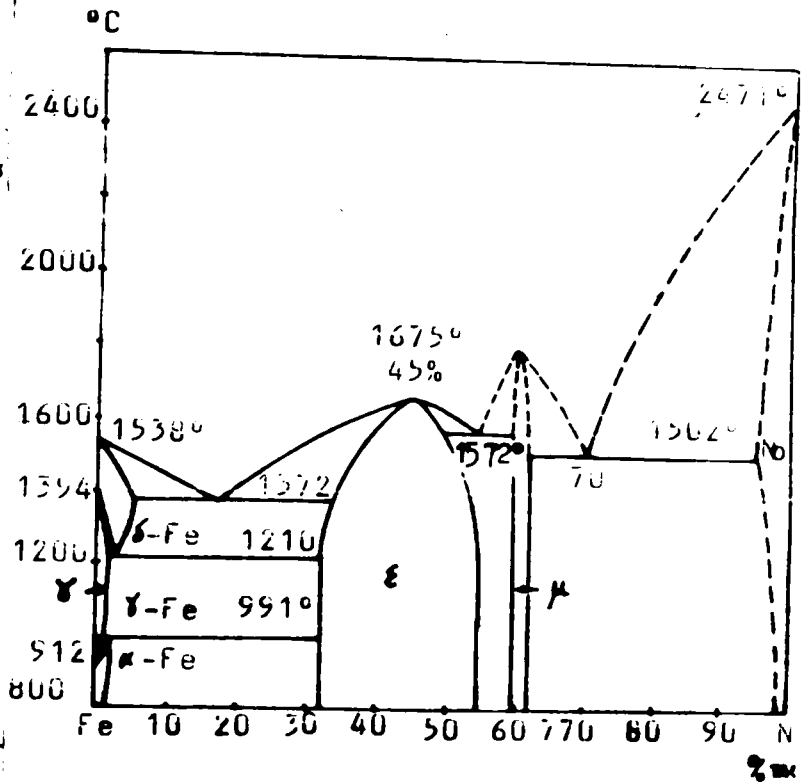
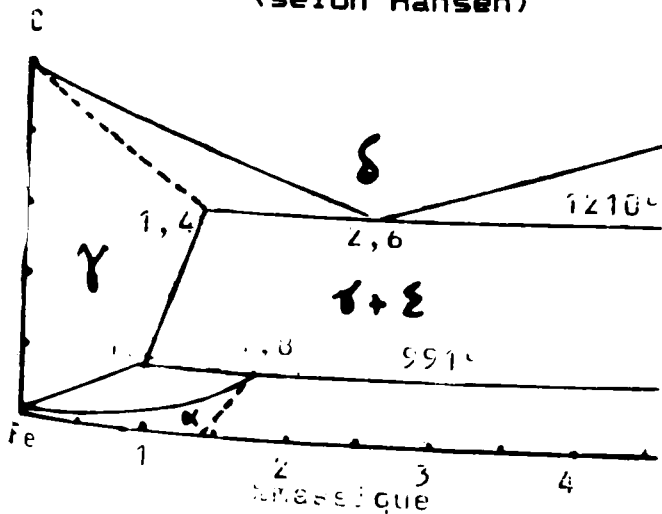


Fig.IV.7. Diagramme d'équilibre du système Fer-Niobium (selon Eggers)

Fig.IV.7.bis. Diagramme d'équilibre du système Fer-Niobium (selon Hansen)



**b) étude dilatométrique de quelques mélanges**

**(Fe + xNb).**

Nous avons essentiellement porté notre intérêt sur des teneurs en niobium comparables à celles en carbure de niobium qui ont conduit à favoriser au mieux le frittage des mélanges (Fe + xNbC) étudiés précédemment.

Les courbes dilatométriques enregistrées dans le cas des mélanges (Fe + x Nb) - avec x=5 et 10% mass-sous atmosphère d'argon - montrent (fig.IV.8.) :

- dans le cas de l'échantillon à 5% mass Nb, le seuil apparent est réhaussé à 530°C, alors qu'il se situe à 400°C dans le cas du fer pur et à 450°C pour le mélange (Fe + 5NbC). Le retrait débute à compter de 560°C et se poursuit sans anomalie très notable jusqu'à la transformation  $\alpha \longrightarrow \gamma$ , par comparaison, dans le cas du mélange (Fe + 5NbC), le retrait est perturbé par un premier gonflement qui se manifeste entre 630 et 700°C, puis un second qui intervient entre 750 et 850°C. La transformation austénitique n'est pas sensiblement modifiée par rapport à ce qui a été observé avec le mélange (Fe+5Nb). Du fait de cette transformation, le retrait est momentanément interrompu. Si l'on revient au cas de l'échantillon (Fe + 5Nb), la reprise du retrait ne devient significative qu'à partir de 1250°C; on observe enfin une expansion à compter de 1300°C environ, température à laquelle la solution solide austénitique se transforme en solution solide cubique centrée. Jusqu'à la température de 1360°C, on n'observe ensuite que la dilatation thermique de cette solution solide  $\delta$ . Au refroidissement, la transformation  $\delta \longrightarrow \gamma$  n'a lieu qu'à température beaucoup plus basse (1120°C), tandis que la transformation  $\gamma \longrightarrow \alpha$  s'opère vers 920°C. Enfin, nous pouvons constater qu'au refroidissement, et comme dans le cas des mélanges (Fe + xNbC) faiblement chargés, le retrait est pratiquement négligeable.

- dans le cas de l'échantillon à 10% mass Nb, il y a lieu de faire la même remarque en ce qui concerne le seuil apparent de frittage, puisque ce dernier passe de 530°C pour (Fe + 5Nb) à 550°C quand x=10%Nb. Le retrait s'amorce à 580°C, mais il est ralenti dès 640°C, température pour laquelle se manifeste un net gonflement. A partir de 800°C, on peut observer un deuxième gonflement; ce dernier est suivi de la transformation  $\alpha \longrightarrow \gamma$  qui a lieu à 900°C. Dans l'intervalle (900-1000°C), le retrait est momentanément arrêté; il ne redeviendra significatif qu'à partir de 1100°C. enfin, le retrait nettement plus faible que celui développé dans le cas du mélange (Fe + 5NbC).

Par delà son aspect descriptif, le présent expose suscite quelques remarques susceptibles d'orienter la suite de ce travail. Il convient tout d'abord de constater que, quelle que soit la nature du mélange ( $Fe + xNbC$ ) ou ( $Fe + xNb$ ), et pour peu que  $x > 5\%$  mass., les gonflements observés dans l'intervalle de température [850-900°C], sont à peu près similaires. Ces phénomènes de gonflement s'accompagnent d'un effet perturbateur du retrait d'autant plus marqué que l'addition de Nb est plus importante. Ceci, nous autorise à penser que pour ce pourcentage  $x=10\%$  une quantité plus élevée de cet élément se dissout dans le fer, d'où la nette perturbation du retrait dans le domaine ferritique. De même, en phase austénitique, il y a lieu de remarquer que le retrait total acquis est relativement plus important pour le mélange à 10%Nb par rapport à 5%Nb. Cependant, pour une telle quantité, il semblerait que l'on se rapproche de l'allure générale de la courbe de retrait du carbure de niobium (fig.III.6). Autrement dit, le retrait global va régresser très vite pour devenir insignifiant pour un ajout supplémentaire. Notons, toutefois, que ce retrait est plus précoce pour les mélanges plus chargés. Enfin, nous relevons que, en dépit du ralentissement du retrait observé dans le domaine ferritique, l'échantillon à 5%NbC représente un retrait notable après un cycle complet de frittage, ce qui démontre, par conséquent, l'effet activateur exercé par le niobium quand cet élément est dissout en quantité relativement plus élevée.

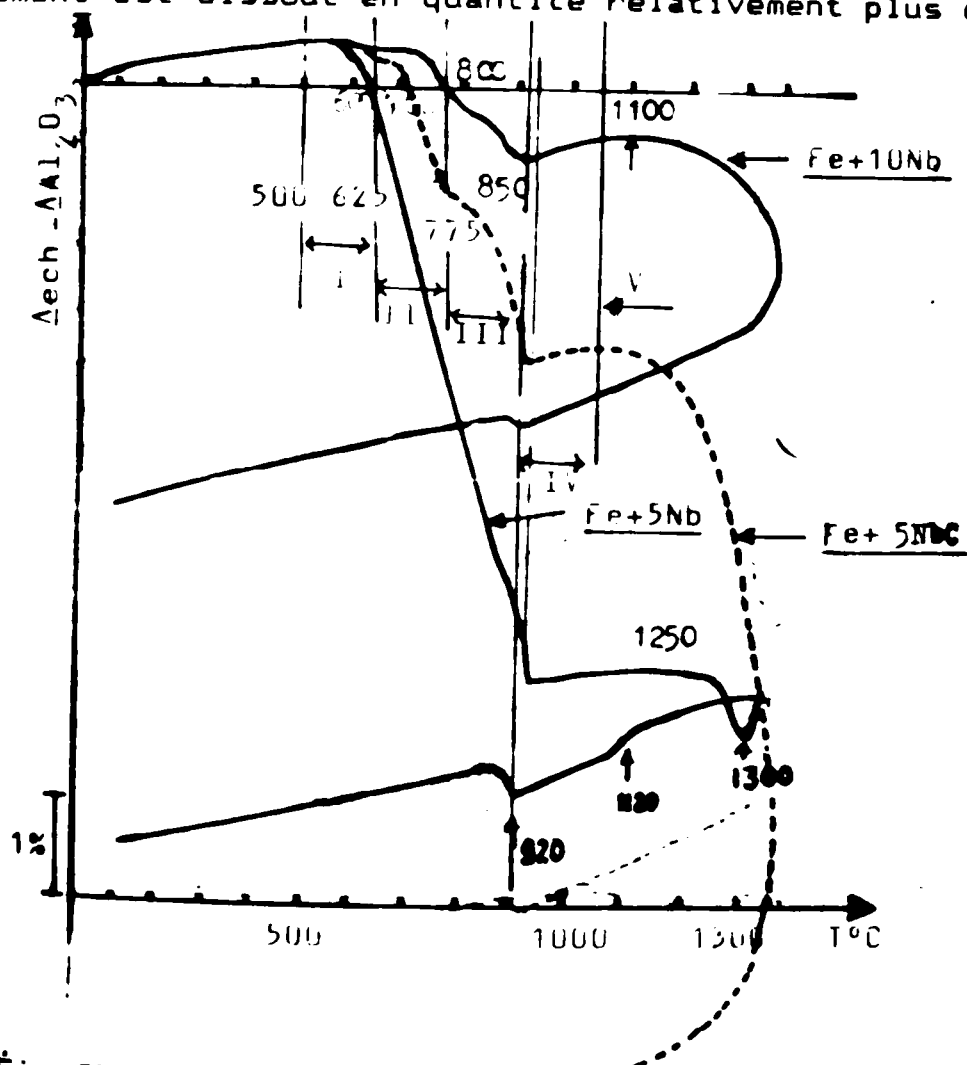


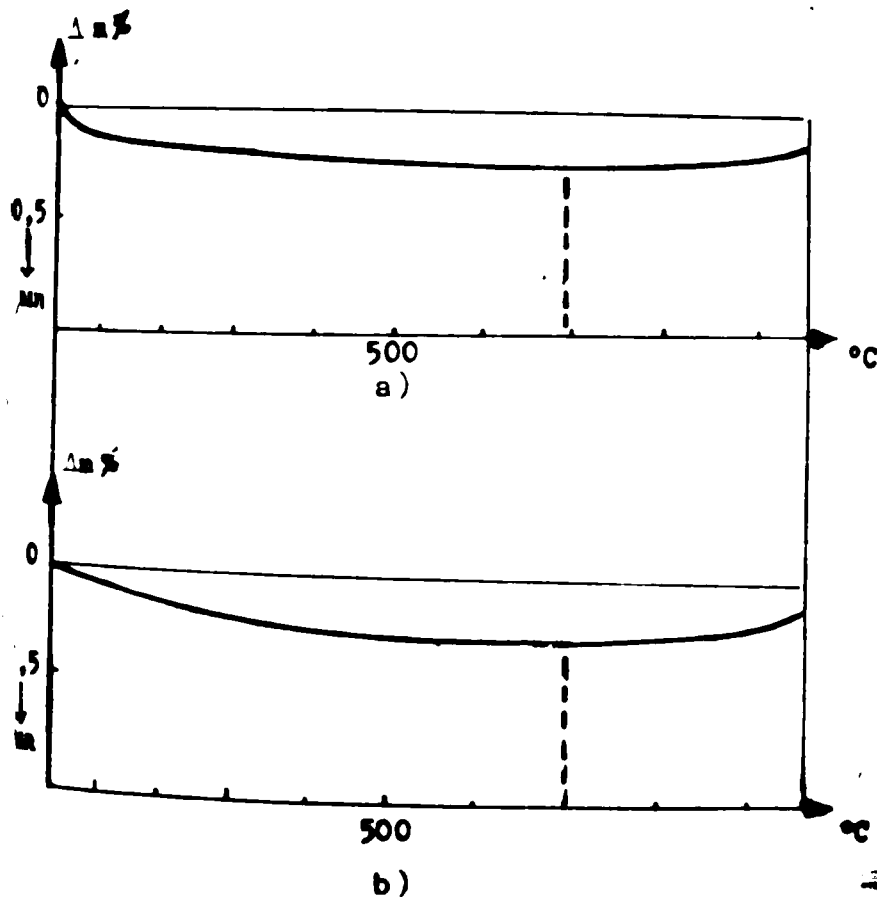
Fig.IV.8 : Courbes dilatométrique sous argon de deux mélanges ( $Fe + xNb$ ); comparaison avec la courbe du mélange ( $Fe + 5NbC$ ).

### IV-3-Essais thermogravimétriques

Ces essais ont été entrepris dans le but de mieux préciser les rôles respectifs du carbone et de l'oxygène au cours des phénomènes d'oxydation et de réduction, lesquels se développent lors du frittage des mélanges (Fe + xNbC).

A cet effet, nous avons enregistré des courbes thermogravimétriques sous argon à partir d'échantillons contenant respectivement 10 et 15% mass. de carbure de niobium.

De l'examen des courbes obtenues (fig. IV.9), il ressort qu'il se produit majoritairement une oxydation des échantillons, laquelle se marque par des gains de masse respectivement égaux à  $\Delta m = +0,25\%$  pour (Fe + 10NbC) et  $\Delta m = +0,35\%$  pour (Fe + 15NbC) à  $700^\circ\text{C}$ . A température plus élevée, et en raison des processus de réduction qui s'enclenchent à partir de  $700^\circ\text{C}$  environ, les échantillons sont le siège de pertes de masse, en sorte qu'ils se retrouvent pratiquement dans le même état pondéral qu'au départ, une fois atteinte la température de  $1000^\circ\text{C}$ .



A ce stade, nous pouvons établir une corrélation étroite entre les pics traduisant les dégagements gazeux observés antérieurement et les variations de masse présentement évoquées. En effet, nous avons pu constater que, jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , ne se manifestent que de faibles dégagements gazeux essentiellement constitués de  $\text{CO}_2$ ; le processus dominant est, par contre, l'oxydation qui se développe parallèlement dans cet intervalle de température ( $20-400^\circ\text{C}$ ). A partir de  $800^\circ\text{C}$ , on observe la reprise des dégagements gazeux notamment de  $\text{CO}$ , et il est

Fig. IV.9. Courbe thermogravimétrique sous argon de (Fe+xNbC); a) x=10%; b) x=15%

donc normal de constater en ATG une perte de masse assez nette. Un essai effectué à une température relativement plus élevée aurait, sans aucun doute, permis de mettre en évidence une perte de masse plus conséquente des échantillons.

#### IV-4-Etude de la mise en solution du carbure de niobium dans la ----- matrice de fer -----

Selon Kieffer, Benesovsky et Lux (51), lors du frittage du carbure de niobium (carbure sous-stoechiométrique à 10,67% mass. de carbone combiné) dans une matrice d'acier au carbone, on peut dissoudre jusqu'à 1% de carbure de niobium à 1250°C.

Par ailleurs, nous avons vu (au paragraphe IV-1) que le carbure de niobium est pratiquement insoluble dans la ferrite. C'est pourquoi, en ce qui concerne les aciers au niobium, les traitements thermiques effectués dans le but de mettre en solution le carbone et l'azote s'opèrent en phase austénitique. Du fait de leur forte affinité pour le carbone et l'azote, les éléments qui précipitent sont, soit des carbures MC de structure type  $B_1$  (NaCl), soit des nitrures du type MN (52). Ces carbures et ces nitrures peuvent former une série continue de solutions solides : c'est ce que montre la section isotherme à 1240°C du système ternaire Nb-NbC-NbN (fig. IV.10.) (53).

Par suite, dans le cas des aciers au niobium, le nitrure NbN et le carbure NbC forment, par interaction, un carbonitrure (54) dont la composition dépend du rapport  $[C]/[N]$  (55). Dans le cas des aciers à bas carbone, certains auteurs (56) suggèrent que si  $[C]/[N] < 5$ , il se forme un carbonitrure du type  $NbC_{0,82}N_{0,14}$ . Par contre, si  $[C]/[N] > 5$ , il se forme uniquement du carbure de niobium du type  $NbC_{0,85}$  (57).

A la faveur de ces rappels bibliographiques nous allons calculer la teneur de niobium dissous dans l'austénite.



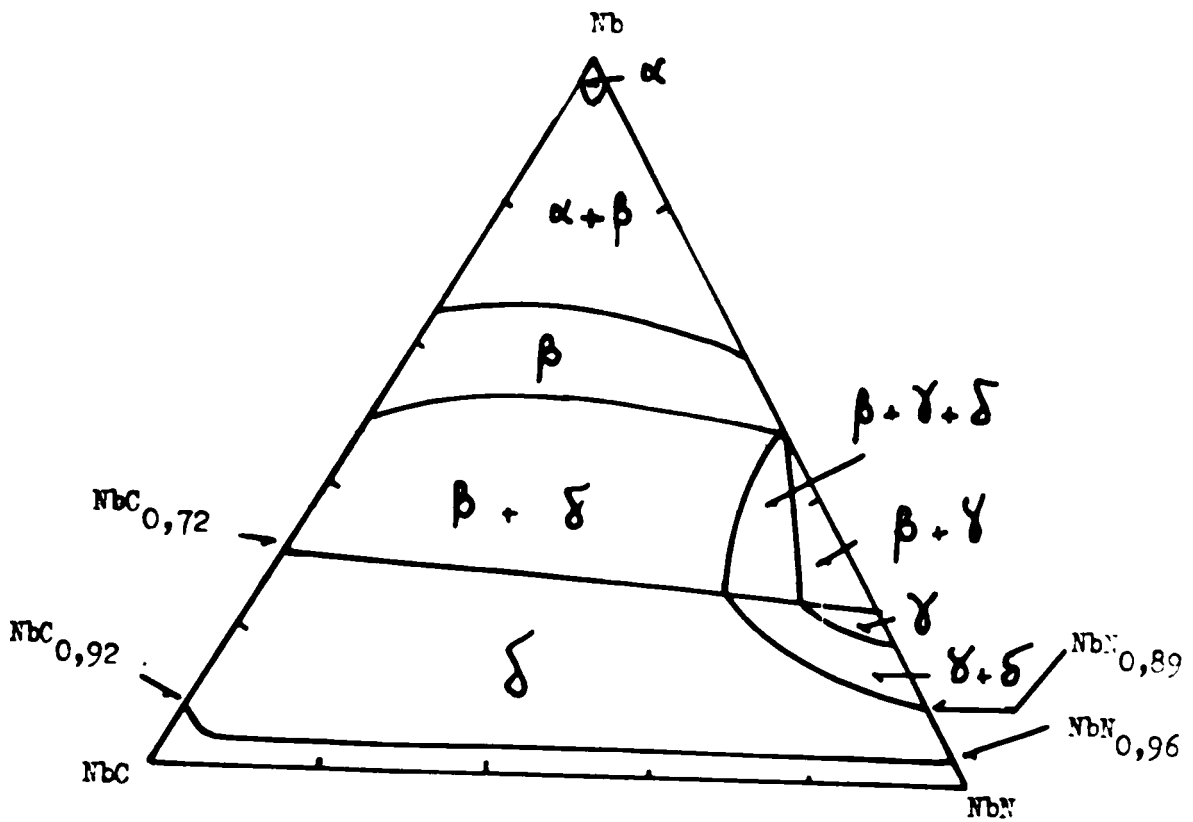


Fig.IV.10 : Coupe isotherme (1250°C) du diagramme ternaire Nb-NbC-NbN.

-----  
Calcul de la teneur en niobium dissous dans  
-----  
l'austénite en fonction de la température,  
-----  
dans le cas de la formation du carbure NbC .  
-----  
-----0,85-----

Si nous assimilons nos comprimés frittés à des échantillons massifs d'acier au niobium, les teneurs en carbone et en azote donnent un rapport  $[C]/[N] > 5$  (voir page 46). Le produit de solubilité  $K_s$  du carbure de niobium, donné par certains auteurs (58), va nous permettre d'évaluer la quantité de niobium dissous dans la matrice. Ce  $K_s$  s'exprime de la manière suivante:

$$\text{Log } K_s = \text{Log } [Nb][C] = -A/T + B \quad (\text{A et B étant des constantes})$$

Les coefficients A et B ont été déterminés par différents auteurs (59) dans le cas des carbures. De ces études, il ressort que le produit de solubilité peut être exprimé comme suit:

$$K_s = [Nb][C]^{0,85}$$

et

$$\text{Log } K_s = 2,96 - 7510/T \quad \text{avec T en (K).}$$

Les concentrations sont exprimées en pourcentages massiques des éléments constituant en solution dans l'austénite.

La formule du carbure va nous permettre de calculer les teneurs massiques des différents constituants:

$$[Nb] = 0,9010 \text{ \% mass.}$$

$$[C] = 0,0989 \text{ \% mass.}$$

Par ailleurs, l'analyse chimique de la poudre de carbure utilisée a donné :

$$[\text{Nb}]_T = 88,153\% \text{ mass.}$$

$$[\text{C}]_T = 11,61\% \text{ mass.}$$

$$[\text{N}]_T = 0,093\% \text{ mass.}$$

Nous savons que la dissolution du carbure, lors du frittage, libère une assez faible quantité de niobium et ceci, quelle que soit la température du traitement appliqué. Aussi allons-nous, au cours de ces calculs, considérer des mélanges (Fe + xNbC) dont la teneur en carbure est relativement faible de sorte que nous puissions rester dans le domaine des aciers à bas carbone, à savoir les échantillons pour lesquels x=2 et 3%mass. Dans ces conditions, et en tenant compte des teneurs respectives en C et N présents dans la poudre de fer, soit :

$$[\text{C}] = 0,026\% \text{ mass.}$$

$$[\text{N}] = 0,011\% \text{ mass.}$$

les teneurs nominales en Nb, C et N des mélanges considérés seront les suivantes :

Elément	Nb	C	N	[C]/[N]
x=2%mass.	1,7630	0,2576	0,0125	20,6
x=3%mass.	2,6446	0,3535	0,0134	27,8

auparavant :

$$[\text{C}]_{\text{précipité}} = 0,109 [\text{Nb}]_{\text{précipité}}$$

$$[\text{C}]_T = [\text{C}] - [\text{C}]_{\text{précipité}}$$

$$[\text{Nb}]_T = [\text{Nb}] - [\text{Nb}]_{\text{précipité}}$$

$$[C]_{\gamma} = [C]_T - 0,109 ([Nb]_T - [Nb])$$

$$[C]_{\gamma} = [C]_T + 0,109 [Nb]_{\gamma} - 0,109 [Nb]$$

$$x=2\%mass; \text{LogK} = \text{Log} [Nb]_{\gamma} + 0,85 \text{Log} (0,109 [Nb]) + 0,0657$$

$$x=3\%mass; \text{LogK} = \text{Log} [Nb]_{\gamma} + 0,85 \text{Log} (0,109 [Nb]) + 0,0652$$

d'où le tableau suivant :

	°C	950	1000	1100	1200	1300
[Nb] <sub>γ</sub>	x=2%mass	0,298	0,359	0,494	0,643	0,802
	x=3%mass	0,299	0,360	0,495	0,644	0,804

A la faveur de ces résultats, on est conduit à constater les faits suivants :

- l'ordre de grandeur des teneurs obtenues est en accord raisonnable avec celui relevé sur les diagramme Fe-Nb et Fe-C-Nb.

- la fraction de niobium dissous, même à haute température reste faible : ceci confirme le fait que la limite de solubilité de cet élément dans le fer  $\gamma$  est faible.

- la quantité de niobium dissous est une fonction croissante de la température. Autrement dit, si l'on veut dissoudre plus de niobium, il y a intérêt à opérer à des températures suffisamment élevées. Toutefois, l'augmentation de la teneur en carbure n'entraîne pas

une variation significative de la fraction de niobium dissous dans l'austénite.

En résumé, nous pouvons retenir que, jusqu'à 1100°C, la fraction de niobium dissous dans l'austénite est pratiquement négligeable. A 1300°C le mélange titrant 2%<sub>mass</sub>.NbC, soit une teneur nominale de 1,74%<sub>mass</sub>. en Nb, ne dissout que 0,802%, soit la moitié de la quantité de départ. Il est donc tout à fait certain que pour de telles teneurs la dissolution du carbure ne pourra être que partielle et ceci, quelle que soit la température du traitement appliqué.

#### IV-Discussion et interprétation des comportements observés:

---

L'étude préliminaire effectuée, tant sur le carbure de niobium que sur les mélanges (Fe + xNbC) ou (Fe + 0,03%C), va nous permettre - compte tenu des résultats obtenus - de proposer des interprétations en ce qui concerne les divers phénomènes intervenant lors du frittage de ces mélanges. De même, l'examen des structures micrographiques relatives à des échantillons traités à différentes températures va nous permettre d'apprécier l'évolution de ces mélanges au cours de leur frittage sous argon. De là, seront envisagées les possibilités d'élaboration de matériaux à phase dispersée.

Les résultats précédemment établis, nous conduisent à distinguer deux types d'évolution suivant la quantité de carbure de niobium introduite au départ:

- d'une part, les mélanges à faible teneur en carbure (NbC < 5%).
- d'autre part, les mélanges relativement plus chargés en carbure (NbC > 5%).

#### IV-5-1-Cas des mélanges pour lesquels l'addition de NbC est limite à 5%mass.

---

le comportement le plus clair est observé dans le cas du mélange (Fe + 5NbC) qui sera donc pris comme base de la discussion. On peut distinguer cinq intervalles de température où se développent des processus différents (fig.IV.3.); ils sont précédés de l'intervalle 20-500°C dans lequel:

- le comportement dilatométrique est monotone ( simple expansion thermique des échantillons ).
- il se produit de faibles dégagements gazeux de CO et CO<sub>2</sub> résultant de la réduction des oxydes présents à la

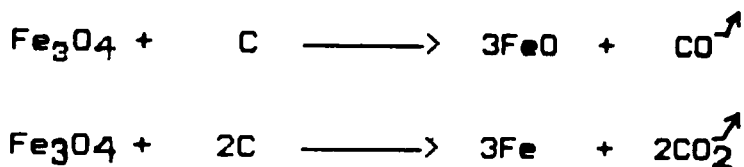
surface des granules de fer et de l'élimination de certains des produits adsorbés à la surface des granules de carbure. L'agent réducteur est, d'une part le carbone dissous dans la poudre de fer, d'autre part le carbone en excès dans la poudre de carbure.

- pour autant, l'analyse thermogravimétrique révèle qu'il se développe une faible oxydation d'ensemble (marquée par un gain de masse); ce processus résulte essentiellement du transfert partiel de l'oxygène contenu dans l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  vers le carbure de niobium.

A température supérieure à  $500^\circ C$  on distingue les domaines suivants:

Domaine I ( $500 < \theta < 625^\circ C$ )

Les échantillons commencent par être le siège d'un retrait limité, ce qui signifie que le frittage entre granules de fer s'opère. Par ailleurs, les dégagements gazeux s'accroissent, surtout celui du monoxyde de carbone; ils correspondent à la poursuite de la réduction de  $FeO$  selon les réactions:



Domaine II ( $625 < \theta < 775^\circ C$ )

Un premier phénomène perturbateur affecte le retrait, sous la forme d'un gonflement. L'anomalie correspondante est assez peu marquée dans le cas des mélanges ( $Fe + xNbC$ ); par contre, elle est nettement visible pour les deux autres types de mélanges; si l'on se réfère à la fig. IV.8, on constate qu'une anomalie similaire se manifeste, dans le même intervalle de température, dans le cas du mélange ( $Fe + 10Nb$ ) et sensiblement pas avec le mélange ( $Fe + 5Nb$ ). Par ailleurs, la fig. IV.6 montre qu'un ajout de 0,03% de graphite n'introduit pas d'effet perturbateur sur les courbes dilatométriques, dans cet intervalle de température. De là, on peut conclure que:

- le carbone libre présent dans la poudre de carbure n'est pas à l'origine du premier gonflement observé.
- par contre, ce gonflement implique qu'une fraction, même faible, de carbure de niobium se décompose pour libérer Nb et C. Vu la faible proportion de niobium disponible, il est probable que c'est le carbone con-

joitement rendu libre qui provoque le gonflement observé. De fait, ce carbone peut réagir avec le FeO encore présent (issu de la transformation de l'oxyde  $Fe_3O_4$  en wüstite en delà de  $580^\circ C$ ) pour donner du CO selon la réaction:



Le monoxyde ainsi formé ne se dégage pas immédiatement, d'où le gonflement constaté entre  $625$  et  $700^\circ C$  environ

Au delà de  $700^\circ C$ , le retrait tend à nouveau à l'emporter.

### Domaine III ( $725 < \theta < 920^\circ C$ )

A compter de  $775^\circ C$ , un deuxième phénomène perturbateur se manifeste sous forme d'un nouveau gonflement. Comme le montrent clairement les courbes de la fig. IV.8, relatives au frittage des mélanges contenant aussi bien 5 que 10% Nb, l'effet perturbateur est dû au niobium libéré par la décomposition de NbC. Ce niobium diffuse à la fois en surface des granules de fer et dans les joints des cristallites constituant ces granules: la mobilité des atomes de niobium étant supérieure à celle des atomes de fer, il se produit un effet Kirkendall, lequel permet d'expliquer le gonflement dont l'aggloméré est le siège. On remarque en outre que ce phénomène est d'autant plus probable que le rayon atomique du niobium est égal à  $1,43 \text{ \AA}$ , nettement plus grand que celui du fer ( $r = 1,24 \text{ \AA}$ ): il est donc clair que la substitution partielle d'atomes de fer par des atomes de niobium (pour donner une solution solide Fe-Nb) ne peut que s'accompagner d'une expansion.

### Domaine IV ( $920 < \theta < 1050^\circ C$ )

Entre  $910$  et  $920^\circ C$ , on observe la transformation allotropique du fer non encore affecté par les phénomènes d'interdiffusion; en fait, les solutions solides  $\alpha$  formées entre le fer et le niobium - qui sont peu chargées en niobium - se transforment également en solutions solides austénitiques: compte tenu de l'allure du diagramme d'équilibre Fe-Nb (fig. IV.7.), ceci ne peut que provoquer un étalement de la transformation  $\alpha \longrightarrow \gamma$  vers les températures plus élevées puisque, dans le domaine des concentrations peu notables en niobium, on observe une réaction peritectoïde à  $990^\circ C$ : à cette transformation du type  $\alpha \longrightarrow \gamma + \xi$  est



associé un grossissement du grain qui va limiter l'aptitude au retrait; de même, le coefficient de diffusion en volume du fer et celui  $D_{Fe/Nb}$  des solutions solides chute brusquement quand on passe de la symétrie CC à la symétrie CFC. Enfin, la solubilité du carbone est bien plus grande dans la structure austénitique : l'insertion de carbone dans  $\gamma$  ne peut s'accompagner que d'une expansion. Toutes ces raisons font que, dans le domaine IV, on n'observe pas de retrait, mais une dilatation de l'échantillon en fonction de la température. Un remarque qu'il se produit dans l'intervalle de température considéré - un nouveau dégagement de CO: ce dernier doit plutôt être associé au début de décomposition du carboxyde Nb(CO) présent à la surface des granules de NbC.

Domaine V (1050 < T < 1360 °C)

A compter de 1050 °C, le retrait reprend. D'après les courbes de la fig. IV.8., on voit que ce comportement ne peut être imputé au niobium mis en solution; par suite, la différence de comportement entre l'aggloméré de fer et ceux contenant NbC, doit être associée au rôle exercé par le carbone partiellement libéré par la fraction de NbC antérieurement dissoute. Les observations micrographiques que nous évoquerons ultérieurement confirmeront ce fait. Sur le plan des dégagements gazeux, on notera le développement d'un assez fort dégagement de CO entre 1100 et 1300 °C: il s'agit là de la fin de la décomposition du monocarboxyde Nb(CO) qui intervient en même temps qu'une légère décarburation des échantillons, par réaction avec l'oxygène polluant l'argon utilisé comme atmosphère de frittage (cet argon, bien que de bonne pureté, contient néanmoins plus de 5 ppm d'oxygène). Le phénomène essentiel qui caractérise ce domaine V est l'importance du retrait (surtout si l'on se réfère au comportement du fer pur). En se basant toujours sur les courbes de la fig. IV.8, on voit que c'est surtout le carbone qui en est responsable puisqu'il y a réduction de la taille finale du grain pour des teneurs élevées en NbC.

IV-5-2-Cas des mélanges pour lesquels l'addition de NbC est  
-----  
comprise entre 5 et 15% NbC:  
-----

Pour l'essentiel, l'allure générale des courbes dilatométriques (fig. IV.5) est similaire à celle des courbes de la

fig.IV.3; seules les amplitudes des retraits acquis dans les différents domaines II à V sont quelque peu différentes. Deux points sont à souligner:

- dans le domaine III, on constate que le retrait diminue très fortement en fonction de la teneur croissante en NbC; ceci signifie que, si davantage de NbC se décompose libérant plus de niobium, il en résulte un effet Kirkendall de plus en plus marqué (ceci se vérifiera sur les observations micrographiques).

- dans le domaine V le retrait acquis entre 1100 et 1300°C commence par augmenter avec le pourcentage de NbC, puis il régresse: c'est ce que traduit la fig.IV.11 dans laquelle on voit que le retrait maximum développé dans le domaine  $\gamma$  est observé pour  $x$  compris entre 5 et 7% mass NbC. En fait, c'est surtout ce dernier comportement qui nous a incité à distinguer deux groupes de mélanges dans la discussion. La régression du retrait pour  $x > 7\%$  NbC est essentiellement liée au pourcentage croissant de phase passive NbC.

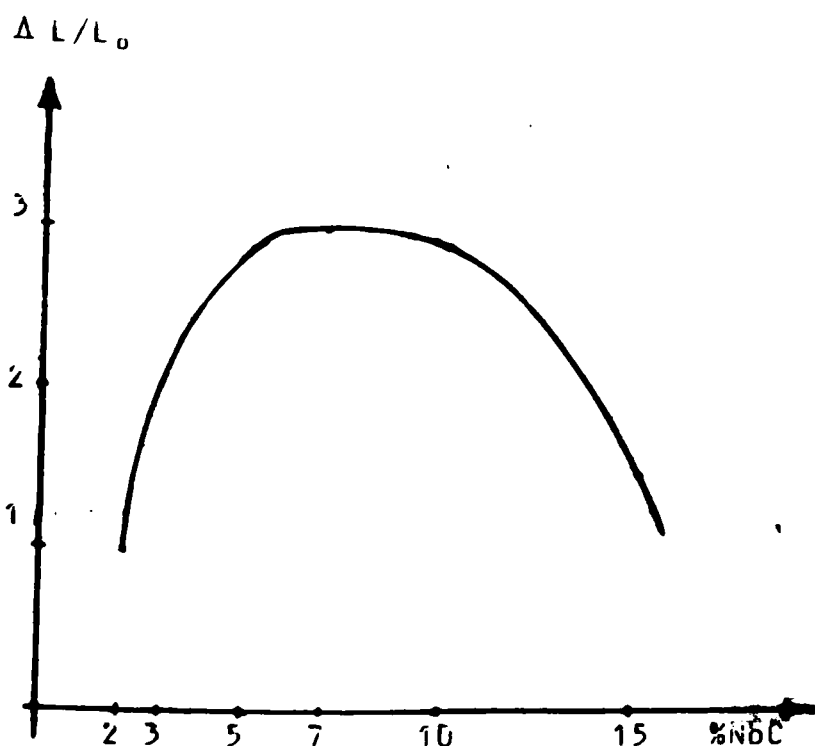


Fig.IV.11: Courbe de retrait en fonction du %NbC entre 1100 et 1300°C.

#### IV-5-3-Comportement des frittés au refroidissement ;

-----

Quelle que soit la teneur en NbC, on n'observe au refroidissement qu'une transformation du type  $\gamma \longrightarrow \alpha$  débutant vers 960-950°C. Ceci montre que les solutions solides (Fe-Nb) $\gamma$  ou (Fe-NbC) $\gamma$  formées à haute température sont peu enrichies en niobium : on a donc peu de chance de couper le palier péritectique à 990°C et il y a seulement traversée du domaine ( $\gamma + \alpha$ ) situé au dessous du point A du fer.

3

Par ailleurs, on a vu qu'il était possible de dissoudre un peu de NbC dans  $\gamma$  à haute température. Inversement, au refroidissement, et surtout après la transformation  $\gamma \longrightarrow \alpha$ , la solubilité régresse fortement : par suite, on doit reprécipiter du NbC dans  $\alpha$  aux basses températures (voire un peu de Fe<sub>3</sub>C). Cependant, ces phénomènes de précipitation ne s'accompagnent pas de variations dimensionnelles notables (surtout aux amplifications utilisées sur le dilatomètre), ce qui explique qu'ils n'aient pas été observés.

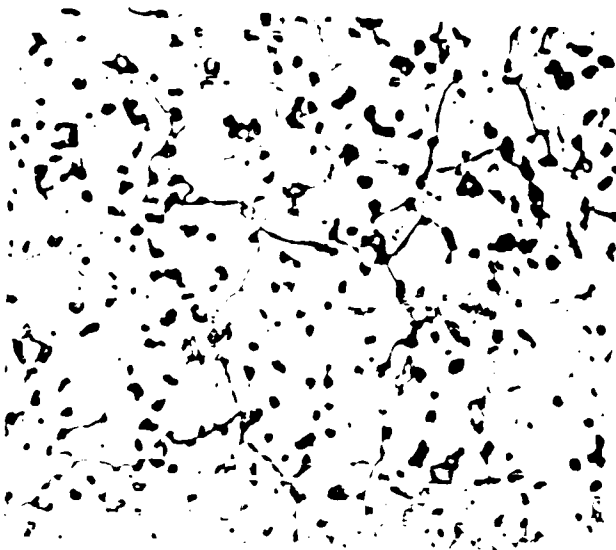
#### IV-5-4-Examens micrographiques

-----

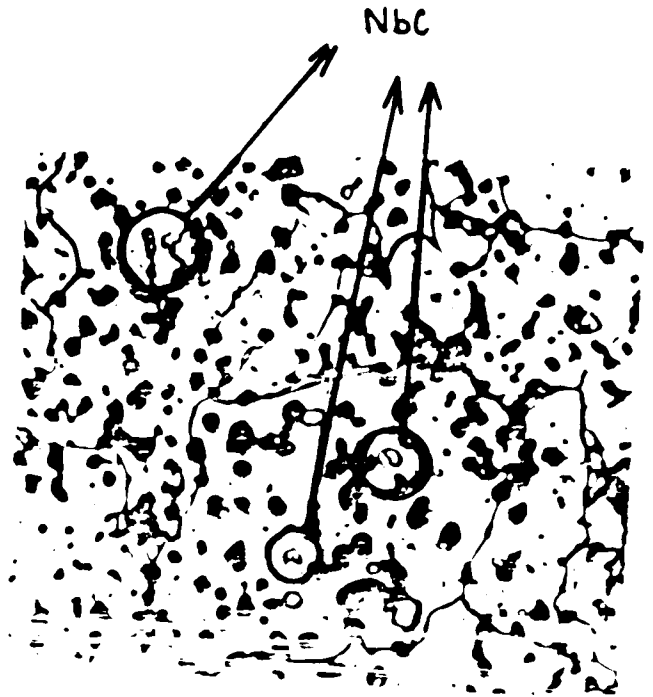
L'évolution de la structure des frittés au terme du cycle thermique imposé ( $\theta_{max} = 1360^\circ\text{C}$ ) met en évidence les faits suivants :

- dans le cas du fer pur ou du mélange à 2% NbC on note surtout l'important grossissement du grain ; ce phénomène s'est développé lors de la transformation  $\alpha \longrightarrow \gamma$ , s'est maintenu - sinon exacerbé en  $\gamma$  - et s'est trouvé perpétué par "hérédité structurale" lors de la transformation inverse  $\gamma \longrightarrow \alpha$ . Par ailleurs, la dispersion de NbC est régulière, ce constituant étant distribué essentiellement intragranulairement (fig. IV.12). La porosité n'est pas excessive, ce qui est dû au fait que l'on a atteint des températures élevées en  $\gamma$  d'où une élimination non négligeable des pores.

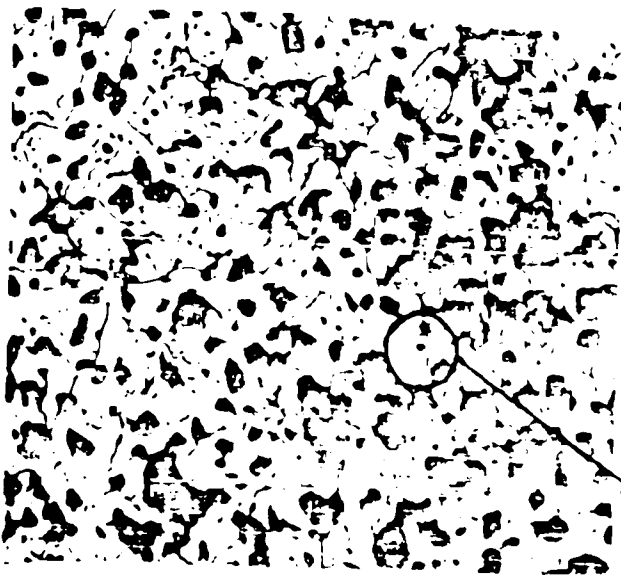
- dans le cas des autres mélanges (5, 10 et 15% NbC), on constate d'abord une réduction de la taille finale du grain, d'autant plus conséquente que la teneur en NbC est élevée. Ceci démontre bien le rôle exercé par le carbone sur la limitation de la taille du grain austénitique (et, toujours par "hérédité structurale", sur



Fe pur; nital 5%; G=400



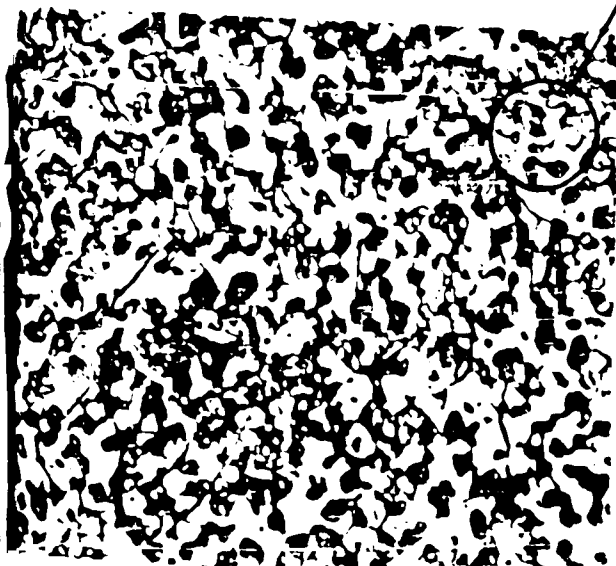
Fe + 2NbC; nital 5%; G=500



Fe + 5NbC; nital 5%; G=500



Fe + 10NbC; nital 5%; G=500



Fe + 15NbC; nital 5%; G=500

Fig.IV.12 : Micrographies de (Fe + xNbC)

la taille du grain  $\alpha$  final). Par ailleurs, on observe que, si la répartition de NbC tend à rester assez homogène il se forme des agglomérations de cette phase pour  $x=15\%NbC$ . Enfin, et surtout, il est important de souligner que ces échantillons assez chargés en NbC contiennent une très forte porosité; comme la dilatométrie a montré que le retrait en  $\gamma$  était notable, il faut bien en conclure que les échantillons ont été le siège d'un fort effet Kirkendall (notamment entre 800 et 900°C) provoque la formation classique d'une porosité de deuxième espèce venant s'ajouter à la porosité initiale (dite de première espèce). Cette porosité de deuxième espèce est assez grossière, ce qui la rend très difficile à éliminer, même par traitement à haute température.

IV-5-5- Prévision du comportement des frittés (Fe + xNbC) à  
-----  
partir du diagramme ternaire Fe-Nb-C traduisant  
-----  
l'équilibre des phases dans les alliages correspon-  
-----  
dants.  
-----

Etant donné les différences fondamentales, tant en ce qui concerne la constitution que les techniques d'élaboration, existant entre les matériaux respectivement obtenus, les uns après frittage à l'état solide, les autres après fusion et solidification, il est impossible de prévoir des comportements rigoureusement identiques. Dans le cas des aciers alliés au niobium, les éléments en présence peuvent interagir séparément au cours d'un traitement thermique appliqué. Par contre, les matériaux frittés se présentent au départ sous la forme de mélanges pulvérulents de fer et de carbure de niobium; ils se comporteront en fonction de la manière dont va se dissoudre ce carbure particulièrement stable qu'est NbC. Si l'on admet qu'une faible fraction de NbC peut se dissoudre au cours du chauffage -et c'est ce qui ressort des anomalies observées sur les courbes dilatométriques des mélanges (Fe + xNbC)- le niobium et le carbone libérés pourront interagir dans les limites de leurs solubilités respectives conformément à ce qui est prévu par le diagramme ternaire Fe-Nb-C.

Nous allons considérer d'abord des mélanges dont la teneur en carbure conduit à un titre nominal en niobium assez proche de la limite de solubilité de cet élément dans le fer. Par la suite, nous essayerons de généraliser notre interprétation à des mélanges relativement plus chargés.

D'après Kieffer, Benesovsky et Lux(51), le fer peut dissoudre au plus 1%mass. de NbC à 1250°C; à cette quantité de carbure correspondent des teneurs nominales respectives de 0,9%mass.Nb et 0,1%mass.C. Remarquons en premier lieu que cette concentration en Nb est en accord raisonnable avec celle déduite du calcul de la quantité de niobium susceptible d'être mise en solution dans le cas d'un acier faiblement allié en cet élément.(cf p.46).

Par ailleurs, en ce qui concerne les faibles teneurs en Nb, on dispose :

- de la coupe isotherme du ternaire pour  $\theta=20^\circ\text{C}$  (fig.IV.13a)
- des coupes verticales de ce même ternaire pour 1,5 et 3%mass.Nb.(fig.IV.13 b et c)

Si l'on considère, à titre d'exemple, les mélanges contenant nominaleme nt 2 et 3%mass. de NbC, le calcul montre que les teneurs en Nb et C correspondantes sont les suivantes:

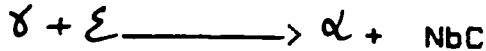
- ° mélanges Fe+2%NbC: 1,67%mass.Nb et 0,23%mass.C (S)<sub>1</sub>
- ° mélanges Fe+3%NbC: 2,64%mass.Nb et 0,39%mass.C (S)<sub>2</sub>

Compte tenu des valeurs des titres respectifs en Nb, on peut donc raisonner à partir des coupes verticales précédemment évoquées. D'autre part, les sections I et II ont été figurées sur la fig.a; de même, les points figuratifs des systèmes (S)<sub>1</sub> et (S)<sub>2</sub> ont été représentés sur cette même figure

Si l'on compare les figures IVb et c, on constate d'abord qu'elles ont même allure générale. Toutefois, quand la coupe correspond à un plus fort pourcentage de NbC on note :

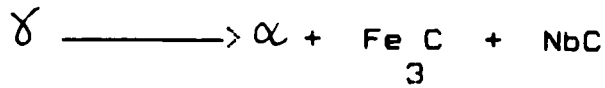
- un rétrécissement du domaine ( $\alpha$  + NbC)
- un déplacement du point eutectoïde ternaire de 1,2 vers 1% mass C. Par ailleurs, deux réactions invariables caractérisent essentiellement le comportement des matériaux ternaires Fe-Nb-C, à faibles teneurs en Nb et en C:

- une réaction quasi-péritectoire à 920°C :



( avec  $\frac{\epsilon}{2}$  # Fe Nb ayant incorporé du carbone en insertion)

- une réaction eutéctique ternaire à 705°C :



—> Dans le cas d'un mélange (Fe + 2%NbC) chauffé à température supérieure à 1000°C et maintenu un temps suffisant à cette température on devrait aboutir à un système binaire ( $\gamma + \epsilon$ ), pour lequel la phase  $\gamma$  serait relativement peu enrichie en carbone. Au refroidissement, la phase  $\epsilon$  devrait rejeter à la fois du Nb et du C de façon à précipiter NbC; ensuite, la réaction quasi-péritectoire intervenant à 920°C forme du  $\alpha$ . Il y a peu de chance qu'après retour à l'ambiante, la structure soit celle prévue par la fig.IV.13b, à savoir ( $\alpha + \text{NbC} + \text{Fe}_3\text{C}$ ) et ceci, essentiellement pour deux raisons: 3

. à haute température, une certaine décarburation se produit, tendant donc à déplacer le point figuratif du système vers la gauche,

. la réaction quasi-péritectoire ne peut être qu'incomplète, ce qui laissera persister de la phase  $\epsilon$ , tandis que les éléments de volume évolueront en  $\alpha$ .

Finalement, il y a toute chance que le matériau à 2%NbC nominal soit constitué-après retour à 20°C- des trois phases  $\alpha$ ,  $\epsilon$  et NbC.

—> Dans le cas d'un mélange (Fe + 3%NbC) chauffé également à température supérieure à 1000°C, le système doit par contre

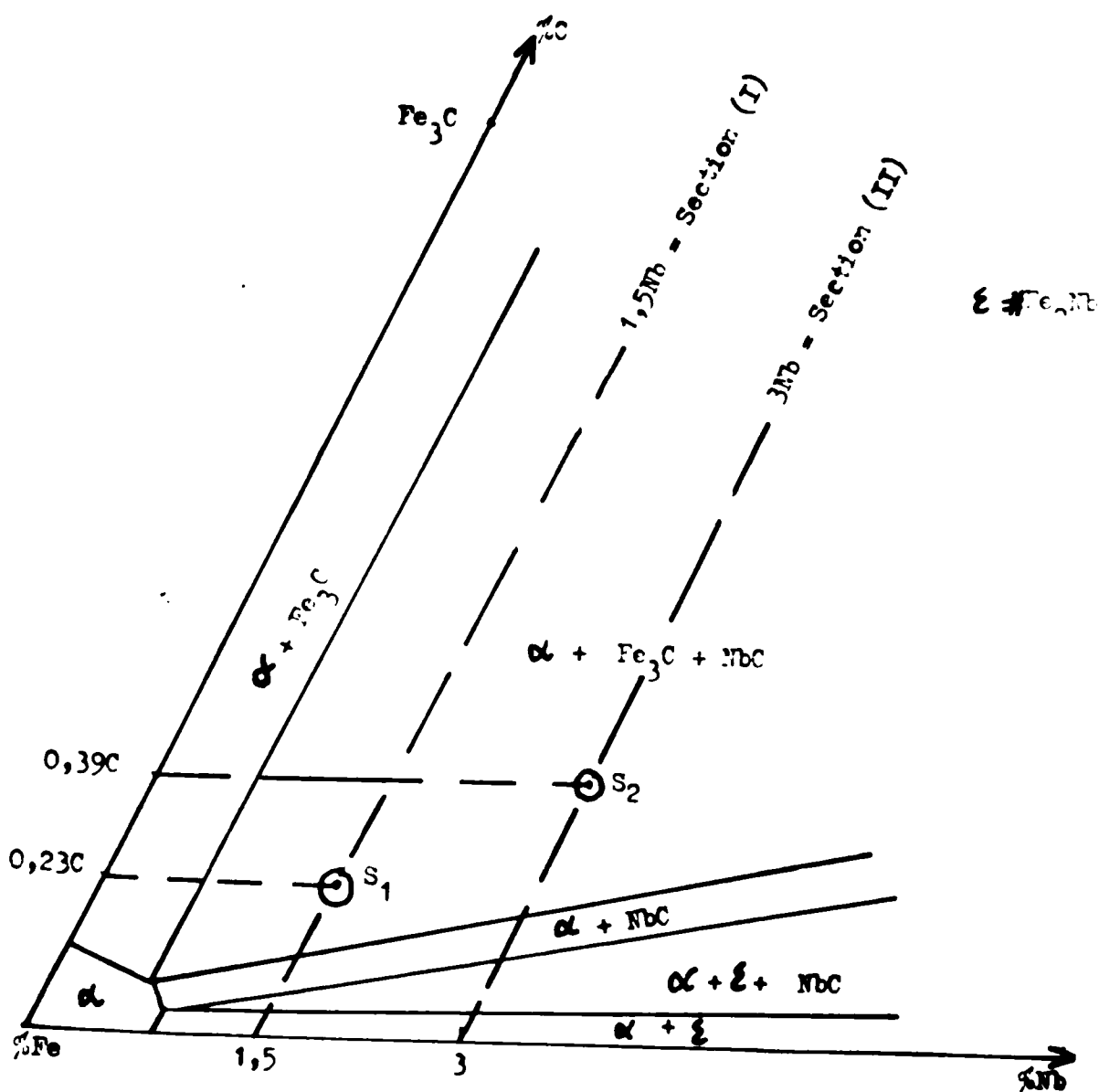


Fig.IV.13 a) Coupe schématique du diagramme Fe-Nb-C pour  $\theta=20^{\circ}\text{C}$  (Eggers et Peter (38))



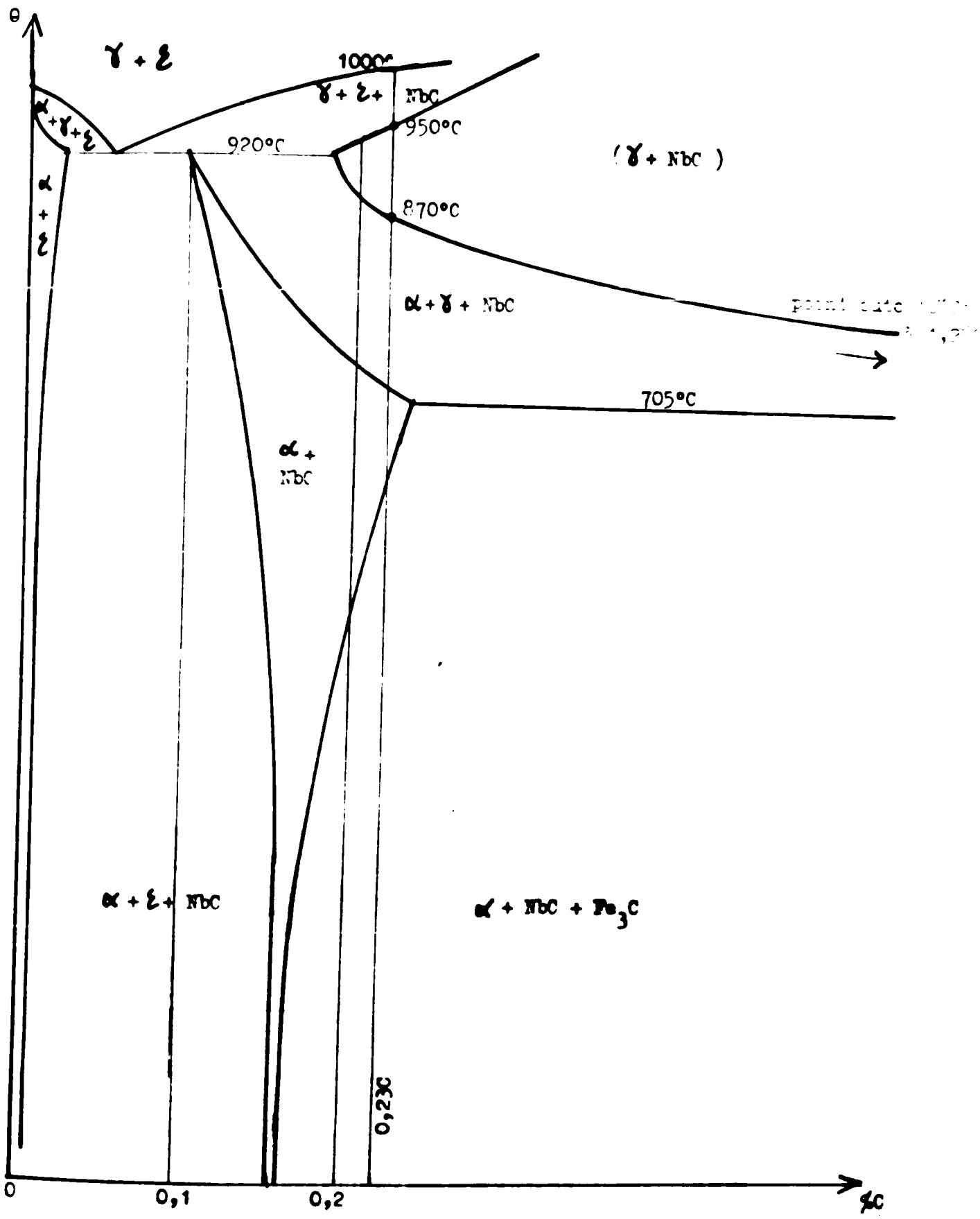


Fig.IV.13 b) Section (I) du digramme Fe-Nb-C pour 1,5%Nb.

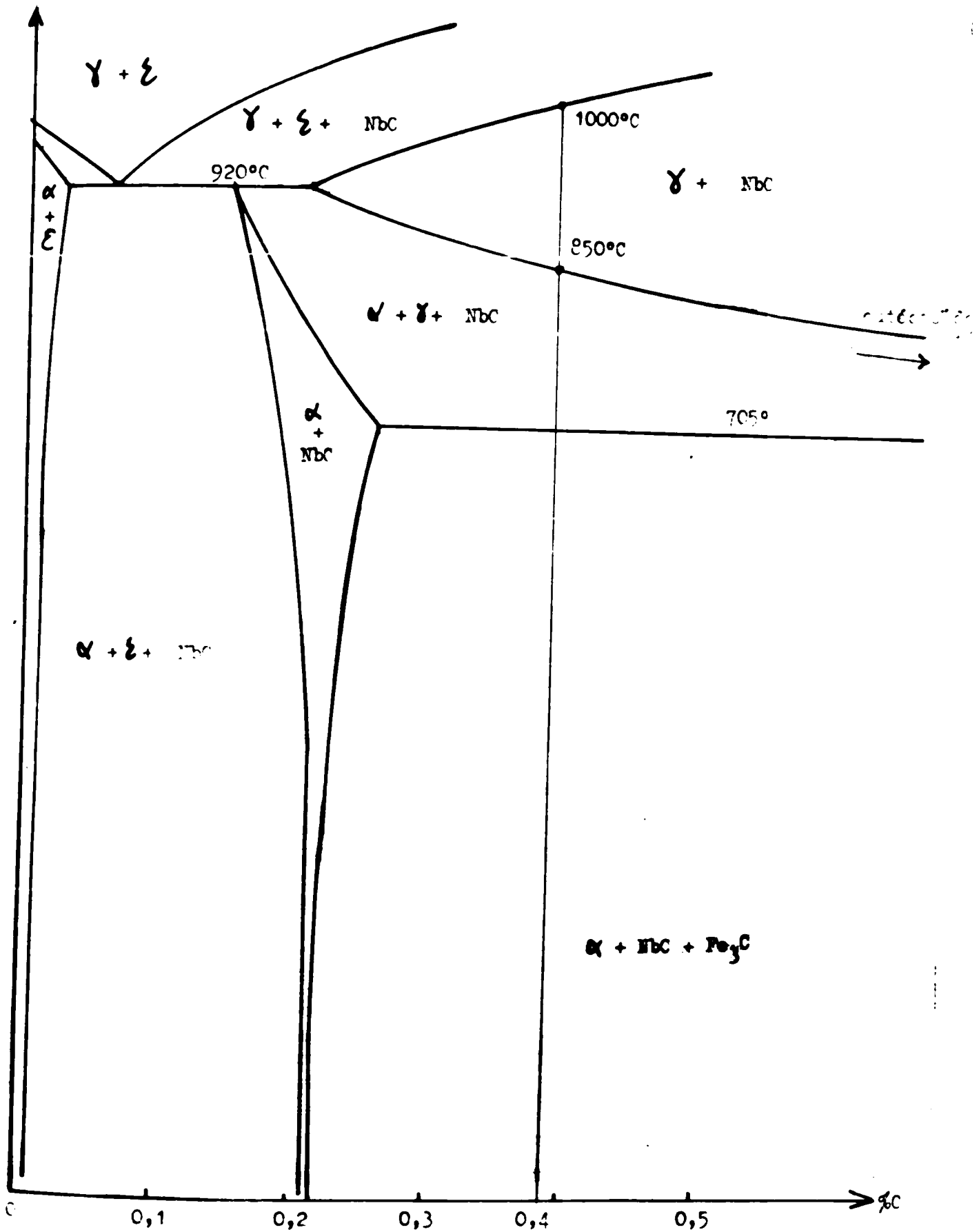


Fig.IV.13 c) Section (II) du diagramme Fe-Nb-C pour 3%Nb.

être triphasé ( $\gamma + \xi + \text{NbC}$ ). Au refroidissement, la phase  $\xi$  doit complètement disparaître, pour l'essentiel au profit d'une augmentation de la fraction de carbure NbC précipité. La phase  $\alpha$  devrait apparaître à compter de 850°C, tandis qu'à 705°C, la réaction eutectoïde ternaire doit donner naissance, en particulier, à de la cémentite légèrement substituée au niobium. En définitive, après retour à l'ambiante, ce type de matériau présentera une structure consistant en une matrice ferritique au sein de laquelle sera dispersé le carbure NbC, tandis que -localement- on pourra trouver des plages de type perlitique; globalement, le matériau sera constitué, cette fois, des trois phases  $\alpha$ , NbC et Fe C.

3

—> Dans le cas des mélanges plus chargés (Fe + xNbC) avec  $x > 4\%$  ce qui vient d'être évoqué demeure valable; il est cependant logique de prévoir que la fraction de phase  $\text{Fe}_3\text{C}$  susceptible de se former va être d'autant plus conséquente que x sera élevé.

#### IV-6-Mesures de densité

-----

Nous avons mesuré les masses volumiques des échantillons au terme des traitements thermiques appliqués et nous les avons comparées aux valeurs théoriques calculées pour chaque composition nominale des mélanges (à partir des masses volumiques respectives du fer et du carbure de niobium). Ci-dessous sont regroupées les valeurs trouvées:

(d/d <sub>th</sub> ) x 100	Fe + 2NbC	Fe + 7NbC	Fe + 15NbC
après 1h	78,1	76,4	63,5
après 3h	79,2	76,9	75,7
après 6h	79,4	79,5	76,4

L'examen de la fig.IV.15 nous permet de constater que, d'une manière générale, la densité relative augmente en fonction de la durée croissante de maintien. Par contre, elle diminue d'autant plus que la quantité de carbure de niobium ajouté est élevée. Si la densité diminue en fonction de la teneur en NbC, cela confirme que l'addition de carbure de niobium est à l'origine de la création de pores de seconde espèce (effet Kirkendall), ainsi que nous l'avons déduit des micrographies des échantillons traités (fig.IV.12). Un traitement isotherme ne peut que faciliter l'élimination de la porosité: le fait d'augmenter la durée de traitement de 1 à 6 heures n'a pas d'action très marquée sur la densification des systèmes contenant jusqu'à 7%NbC; par contre, il y a amélioration notable de  $d/d_{th}$  en fonction du temps dans le cas des mélanges à 15% NbC, probablement parce que l'effet Kirkendall a été plus conséquent dans le cas de ce type de mélange et qu'il y avait donc davantage de pores à éliminer.

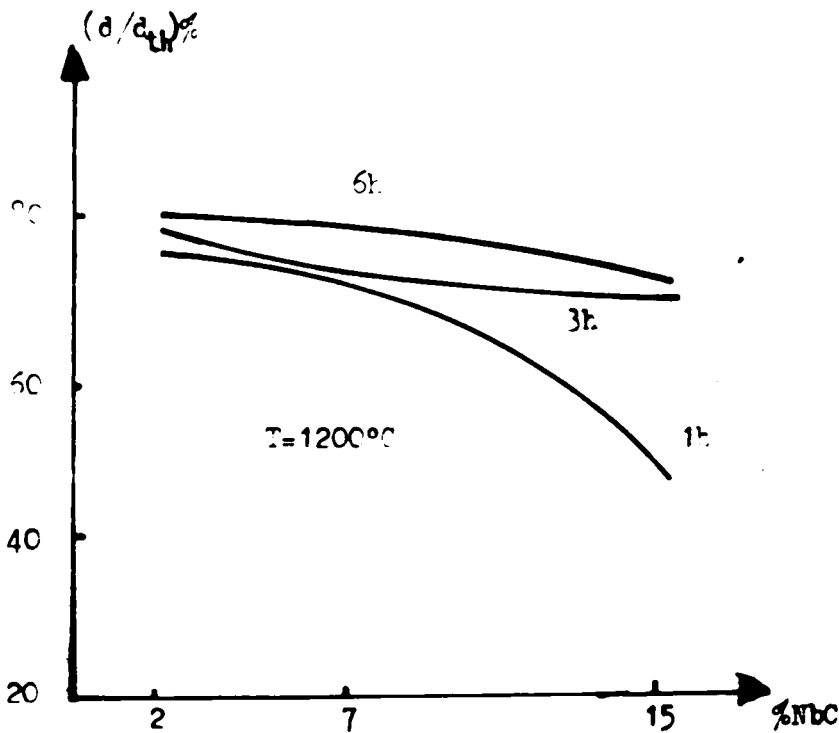


Fig.IV.15: Densité relative des frittés en fonction du %NbC ajouté (traitements isothermes à  $1200^{\circ}\text{C}$ )

#### IV-7-Mesure de dureté

Nous avons également effectué des mesures de dureté sur les échantillons frittés jusqu'à  $1360^{\circ}\text{C}$ , puis refroidis à la vitesse de  $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ . Les valeurs de microdureté ont été déterminées sous un effort de 1N, chaque valeur donnée résultant de la moyenne de cinq mesures. Ci-dessous sont regroupées les valeurs trouvées:

%NbC	0	2	3	5	7	10	15
Hv 1N	80	125	145	200	240	327	440

A partir de ces valeurs, nous avons tracé la courbe de variation de la dureté en fonction du %NbC mass.(fig.IV.16)

Du tableau précédent, il ressort que:

- la dureté augmente de façon sensiblement linéaire en fonction de la teneur croissante en carbure ( de 0 à 15%NbC).

- l'augmentation de la quantité de carbure a un effet notable sur le durcissement d'ensemble du matériau puisque l'on passe de 80HV pour le fer pur à 440HV pour x=15%NbC. Cependant, cette augmentation est loin d'être suffisamment élevée compte-tenu des caractéristiques mécaniques que l'on espérait conférer au matériau étudié.

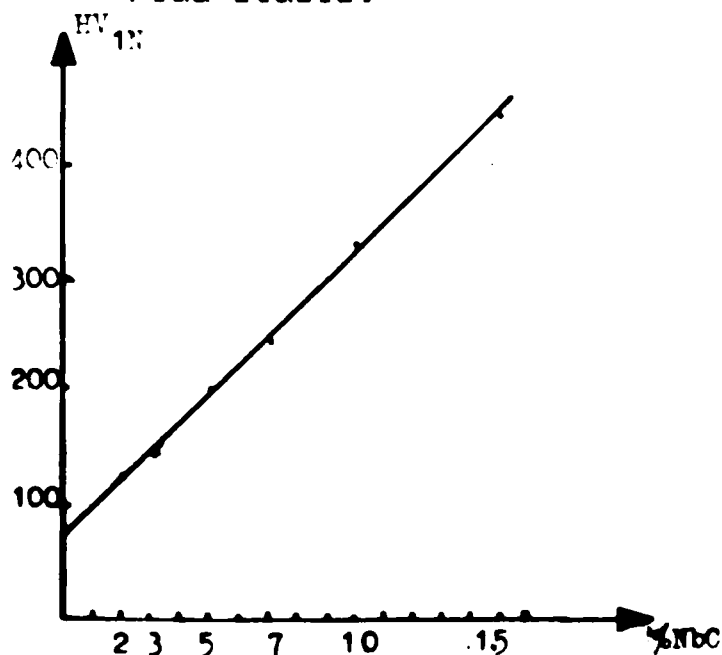


Fig.IV.16 : Dureté Vickers des mélanges (Fe + xNbC) frittés à 1360°C

Nous avons, par ailleurs, mesuré la microdureté de frittés contenant 10%NbC, ayant subi un traitement de maintien pendant 1 heure à différentes températures. En fin de traitement, les échantillons ont été trempés à l'eau. Les mesures de microdureté relevées sont reportées dans le tableau suivant:

Temp. (°C)	700	800	900	1000	1100
Dureté HV 1N	100	112	118	130	160

Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que:

- les traitements de maintien imposés aux comprimés n'apportent pas d'amélioration notable quant au durcissement de la matrice ferritique et ce, tant que les températures de traitement restent inférieures à 900°C.

- pour des températures supérieures à 900°C, on constate une augmentation de la dureté, significative mais qui reste cependant assez limitée.

En résumé, ces mesures de microdureté effectués -d'une part sur des échantillons frittés jusqu'à 1360°C avec des teneurs en carbure variant de 0 à 15%mass.- d'autre part sur des comprimés ayant été soumis à des traitements de 1 heure, ensuite trempés à l'eau depuis des températures variant de 700 à 1100°C, permettent de noter que, dans l'ensemble, une addition même importante de carbure n'améliore pas notablement le durcissement de la ferrite. De même, les traitements de maintien à des températures relativement élevées n'ont pas permis d'améliorer notablement la dureté; sans doute aurait-il fallu prolonger le temps de maintien dans l'intervalle de température [1250-1300°C] en espérant que dans ces conditions on puisse dissoudre davantage de NbC susceptible de reprécipiter lors d'un traitement ultérieur.

Par ailleurs, nous avons comparé les valeurs précédentes à celles des duretés obtenues dans le cas d'alliages synthétiques du type Fe-Nb-C(60). Ces mesures ont été effectuées en vue d'une étude comparative avec des aciers à bas carbone et microalliés au Nb. Ci-dessous, nous donnons -à titre d'exemple- la composition de quelques aciers synthétiques et d'un acier industriel:

ALLIAGE	composition chimique (% mass.)									Dureté
	C	N	Mn	Si	P	S	O	Nb	HV	
									0,1N	
A	0,115	0,002	-	-	-	-	0,004	0	96	
B	0,131	0,002	-	-	-	-	0,002	0,043	186	
C	0,133	0,002	-	-	-	-	0,002	0,061	155	
D	0,180	0,003	0,6	0,09	0,025	0,010	0,018	0,065	218	

Nous devons tout d'abord signaler que les coulées A, B et C correspondent à des alliages synthétiques qui ont été homogénéisés sous argon à 1200°C pendant 2 heures puis refroidis à l'air. Par contre, l'échantillon D a été prélevé dans une coulée d'acier industriel semi-calmé au silicium, austénitisé à 1200°C pendant 30 mn. Au refroidissement, dans le cas de l'acier industriel, l'auteur constate que 0,019% de la teneur nominale en Nb ont précipité; par contre, après normalisation à 920°C pendant 30 mn, la totalité du niobium contenu dans l'échantillon a précipité.

De l'examen de ce tableau, il ressort :

- qu'une faible addition de Nb suffit pour créer un durcissement comparable sinon légèrement plus élevé que celui des mélanges (Fe + xNbC). Ce qui revient à dire que dans les frittés traités à 1200°C, très peu de carbure est passé en solution.

- la dureté obtenue dans le cas des alliages synthétiques, bien qu'austénitisés pendant 2 heures, reste du même ordre de grandeur que celle des mélanges frittés. Par contre, la dureté acquise par l'acier industriel est de quelque peu supérieure.

#### IV-8-LES MATERIAUX A PHASES DISPERSEES : POSSIBILITE

##### D'ELABORATION.

L'étude du comportement au frittage des mélanges pulvérulents a mis en relief les faits suivants :

- la densification d'une matrice à base fer dans laquelle a été introduite une phase "passive" telle que le carbure de niobium est tout à fait possible par frittage dans l'intervalle des températures comprises entre 1200 et 1360°C.

- des additions relativement modérées, c'est à dire de l'ordre de 5 à 7% massiques de NbC, améliorent d'une manière particulièrement sensible l'aptitude au frittage des mélanges pulvérulents; le retrait alors développé est plus important que celui du fer pur pris comme base de référence.

- le carbure de niobium, pris isolément manifeste une mauvaise aptitude au frittage. Mis en présence de fer, il se comporte comme une phase plutôt inerte; cependant, il joue un rôle triple:

\* en réduisant les oxydes de fer à basse température, du fait de la présence du carbone qu'il renferme, favorisant de la sorte le frittage en phase par création de contacts Fe-Fe.

\* en inhibant le grossissement du grain austénitique, du fait de sa bonne stabilité à haute température.

\* en accélérant le frittage en phase  $\gamma$  du fait de sa dissolution partielle dans cette phase, ce qui libère respectivement du niobium et du carbone.

- le frittage à température élevée ne permet pas cependant d'éliminer d'une façon satisfaisante les pores au sein du matériau; au contraire, la porosité se trouve excacerbée du fait qu'un effet Kirkendall se développe entre 800 et 900°C et ce, pour des teneurs assez élevées en carbure.



- le simple fait d'ajouter du carbure durcit quelque peu la matrice ferritique quand cet ajout est suffisamment important.

Ce rappel succinct des résultats obtenus et exposés dans ce chapitre IV nous incite à chercher un compromis pour lequel seront définies les conditions optimales en vue de l'élaboration de matériaux à phase dispersée du type (Fe+NbC).

Dans ce contexte, l'examen des courbes de retrait en fonction de la température (fig.IV.3 et 5), des courbes du retrait mesuré à différentes températures en fonction du %NbC (fig.IV.4), ainsi que de la courbe de retrait en fonction du %NbC entre 1100 et 1300°C (fig.IV.11), montre clairement que le retrait maximal enregistré est de l'ordre de [3-4,5%] dans l'intervalle de température [1200-1300°C] et ce, pour des teneurs allant de 5 à 7%mass.NbC (comme nous l'avons précisé au début de ce paragraphe). Pour des teneurs supérieures à 7%NbC le retrait régresse brusquement. Ceci s'explique puisque l'effet de la phase "passive" devient nettement prépondérant. Si l'on veut que le carbure de niobium puisse agir d'une manière efficace, il convient donc de limiter son addition de telle sorte que, lors de la décomposition partielle de NbC, le niobium libéré conduise seulement à un affinement du grain en augmentant la vitesse de germination de la ferrite au cours de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Eventuellement une telle mise en solution de NbC, peut donner lieu ultérieurement à une précipitation plus ou moins fine de ce même carbure. Dans ces conditions, le choix de la température de frittage doit être fait avec le souci d'éviter une régression de la solubilité au cours du chauffage. Si nous nous reportons aux diagrammes de phases des systèmes Fe-Nb (fig.IV.7 et bis) ou Fe-C-Nb (fig.IV.13) nous constatons que la solubilité du niobium dans l'austénite est maximale (1,4%) dans l'intervalle de température [1210-1250°C]; ceci nous amène à penser qu'un traitement assez prolongé à ces températures pourrait éventuellement conduire à la mise en solution de la quantité de Nb prévue par les diagrammes de phases: ceci pourrait sans aucun doute améliorer le durcissement de la matrice ferritique.

En ce qui concerne le durcissement par précipitation, les mesures de dureté effectuées montrent que la reprécipitation du carbure est peu importante.

#### IV-9-Conclusion partielle

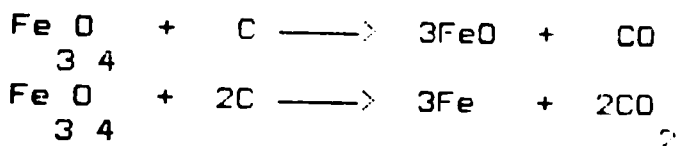
-----

L'étude du comportement au frittage des mélanges pulvérulents (Fe + xNbC) nous amène à considérer séparément le comportement au frittage des matériaux suivants :

- fer pur
- fer + carbure de niobium
- fer + 0,03%graphite
- fer + niobium

De là, il a été possible de dégager les faits suivants:

- aux basses températures, les échantillons sont le siège d'une réduction de l'oxyde  $Fe_3O_4$  par le carbone libre contenu dans la poudre de carbure, selon les réactions :



- entre 625 et 775°C, la décomposition partielle du carbure de niobium et la mise en solution dans le fer des éléments constitutifs provoque un gonflement qui perturbe sensiblement le retrait. La faible quantité de Nb dissous ne peut être à l'origine d'une telle anomalie; c'est le carbone libéré - peu soluble dans la ferrite - qui va favoriser - localement - la formation d'austénite, d'où le gonflement qui s'ensuit tant que la transformation  $\alpha \longrightarrow \gamma$  n'est pas achevée. Parallèlement, une fraction de ce carbone va exercer une action concomitante pour réduire l'oxyde FeO (issu de la transformation de  $Fe_3O_4$ ) et former du CO selon la réaction:



Avant de se dégager, le monoxyde retenu va provoquer également un gonflement.

- à partir de 775°C, se manifeste un deuxième gonflement lié au Nb libéré antérieurement. En raison de la plus grande mobilité des atomes de niobium (que celle des atomes de fer), il se produit un effet Kirkendall qui lui aussi s'accompagne d'un gonflement.

- dans le domaine austénitique, l'aptitude au retrait est limitée, d'une part par le grossissement du grain et, d'autre part par l'insertion du carbone dans le réseau CFC de l'austénite.

- entre 1100 et 1360°C, le retrait reprend et, ce d'une manière d'autant plus significative que la teneur en carbure est comprise entre 5 et 7% mass. C'est surtout la présence de plus en plus importante du carbone libéré par dissolution partielle de NbC qui minimise le grossissement du grain, et permet l'accroissement du retrait. Parallèlement à cela s'achève la décomposition du monocarboxyde Nb(CO).

- après refroidissement, les mélanges frittés apparaissent constitués d'une matrice ferritique contenant apparemment, d'une part le composé Fe Nb, d'autre part un carbure du type NbC reprécipité; par ailleurs, subsiste le carbure NbC qui n'a pas évolué.

- l'aptitude à la densification ne dépend pas du temps de maintien (du moins pour  $t \leq 6h$  à 1200°C). L'élimination de la porosité s'avère assez difficile, même aux températures élevées.

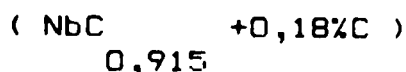
- les mesures de dureté confirment le fait que la fraction de niobium mis en solution n'a pas tendance à reprécipiter totalement sous forme de NbC au cours des traitements appliqués.

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été entreprise dans le but de voir s'il était possible d'élaborer des matériaux à phase dispersée constitués d'une matrice de fer dans laquelle on introduit du carbure de niobium. Dans un premier temps nous avons été amené à caractériser la poudre de carbure de niobium mise en oeuvre et à étudier son comportement au frittage. Au terme de cette analyse il ressort que:

. la poudre de carbure de niobium utilisée se présente sous la forme d'un composé sous-stoechiométrique contenant un excès de carbone libre sous forme de graphite. Cette poudre correspond en fait à un système:



. aux basses températures, le carbure peut subir indirectement une légère oxydation se traduisant par un faible gain de masse. En fait, c'est la surface des granules qui va fixer l'oxygène contenu dans l'atmosphère de traitement pour former du carboxyde Nb(CO).

. la poudre de carbure de niobium manifeste une très mauvaise aptitude au frittage; le retrait acquis au terme d'un cycle à 1360°C n'est que de l'ordre de 0,75%.

- Pour interpréter le comportement au frittage des mélanges pulvérulents (Fe + xNbC), nous avons dû procéder dans le cadre de cette étude à des essais dilatométriques comparatifs sur du fer pur, sur un mélange (Fe + 0,03C) et sur des mélanges (Fe+xNb). Ceci nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

. le fer manifeste une assez bonne aptitude au frittage notamment dans la domaine  $\alpha$ ; toutefois, après la transformation  $\alpha \longrightarrow \gamma$ , le grossissement du grain austénitique freine sensiblement l'aptitude au retrait de ce matériau, et ce jusqu'à 1150-1200°C.

. l'addition de 0,03% de graphite n'a pas d'effet particulier sur l'allure de la courbe dilatométrique, donc sur le frittage.

. l'addition de niobium à la matrice de fer provoque un phénomène de gonflement qui affecte l'aptitude au retrait du fer, notamment dans le domaine  $\alpha$ . Dans le domaine austénitique, le retrait est légèrement amélioré, surtout pour des teneurs relativement élevées en Nb: le retrait est d'autant plus précoce que le mélange de départ est plus chargé en niobium.

- pour ce qui est des mélanges pulvérulents ( $Fe + xNbC$ ) les essais de dilatométrie, de thermogravimétrie et de dosage des gaz "aval" ont conduit à dégager les résultats suivants:

\* le comportement au frittage de tels mélanges se traduit aux basses températures ( $\ll 150^\circ C$ ) par une légère oxydation des échantillons, ainsi qu'en témoigne le gain en masse enregistré en ATG. Ceci résulte du piégeage de l'oxygène, contenu dans l'argon, constituant l'atmosphère de traitement, par les couches externes des granules de NbC enrichies en Nb(CO).

\* aux températures comprises entre 150 et 900°C environ, l'excès de graphite contenu dans la poudre de NbC réagit avec Nb(CO) et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour libérer du CO<sub>2</sub> (on observe alors une perte de masse en ATG).

\* entre 625 et 775°C, la décomposition partielle du carbure libère un peu de carbone, ce qui est à l'origine d'un premier gonflement perturbateur; parallèlement, intervient la réduction du protoxyde FeO et - à compter de 700°C - la décomposition du carboxyde Nb(CO) avec libération de CO.

\* au delà de 775°C, l'entrée en solution solide du niobium précédemment libéré - ex: Nb(CO) - provoque un effet d'autant plus marqué que le mélange est plus chargé en carbure. Ce phénomène s'accompagne d'un deuxième gon-

flement.

\* la transformation austénitique marque l'arrêt momentané du retrait, à cause du grossissement du grain -du moins si la matrice de fer ne s'est pas assez "dopée" en carbone et/ou en niobium lors du chauffage à  $\theta < 900^\circ\text{C}$ .

-Enfin, l'examen des conditions d'élaboration des matériaux à phase dispersée du type  $(\text{Fe} + x\text{NbC})$  suggère que:

. il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques des frittés obtenus par maintien à des températures comprises entre  $1200$  et  $1250^\circ\text{C}$  afin de dissoudre beaucoup plus de NbC et ainsi bénéficier de l'effet de durcissement de la solution solide  $(\text{FeNb})$ . De même, au cours d'un revenu ultérieur il est possible de faire précipiter finement du carbure.

. il est indispensable de limiter l'addition de NbC de telle sorte à ce que la phase inerte ne puisse pas trop limiter le retrait. L'étude dilatométrique a montré que des additions de l'ordre de 5 à 7% NbC conviennent, car elles n'affectent pas trop l'aptitude au frittage de la matrice ferritique.

En conclusion, il est souhaitable que dans le prolongement de ce travail, soit envisagée une étude approfondie des propriétés de résistance à l'usure, puisque le matériau considéré semble manifester des dispositions favorables à ces applications de ce type. Parallèlement à cela, il serait intéressant de considérer le comportement au frittage de mélanges pulvérulents  $(\text{Fe} + \text{Nb} + \text{C})$  afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans les matériaux renforcés par le carbure NbC; de fait, on disposerait ainsi de la possibilité de générer in situ du carbure NbC non contaminé par l'oxygène, et sans doute de taille beaucoup plus fine.

Enfin, il serait bon de procéder à quelques essais de mise en forme par extrusion afin de réduire la porosité du matériau résultant d'un frittage conventionnel.

**BIBLIOGRAPHIE**



## **BIBLIOGRAPHIE**

---

- 1 M. LAMBERIGTS et T. GREDAY, Publication C.R.M. (janvier 1975).
- 2 P. MANDRY, Thèse d'état, Orsay (1967).
- 3 W.O. BINDER, "B, Ca, Cb and Zr in Iron and steel", Part 3, p.105, édité par John Wiley and Sons, New-Yor, (1957).
- 5 L. ALBANO MULLER, F. THUMMLER, G. ZAPF, Powder Met., 16, n°32, (1973), p. 236-56.
- 6 H.P. AKSAS, Thèse d'état, Grenoble (1980).
- 7 B. ARONSSON, "Steel Strengthening Mechanisms", Climax Molybdenum (mai 1969).
- 7 A. BATHELLIER, Thèse de Docteur Ingénieur, Orsay (1984).
- 8 N. BOIS, A. BATHELLIER et G. CIZERON, Symp. Int. M.P. Florence, juin (1982).
- 9 W. KOCH et H. SUNDERMANN, J.I.S.I., 12 (1958) 373.
- 10 E. RUDY et C.E. BRUKL, Materials Research laboratory, Aerojet-General Corporation, California (Sacramento), (1967).
- 11 E. STORMS, B. CALKIN et A. YENCHA, High Temp. Science, 1, 430-455 (1969).
- 12 W.B. PEARSON, Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metal and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1958).
- 13 R. HULTGREN et Al, "Selected Values of The Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Am. Soc. for Metals, (1973).
- 14 E. RUDY et C.E. BRUKL, J. Am. Ceram. Soc., 50 [5] (1967) 265
- 15 G. BRAUER, Z. Anorg. Chem., 277 (1954) 249.
- 16 E.K. STORMS, "The Refractory carbides", Acad. Press, New-York, (1967).
- 17 P. DUWEZ, J. Electroch. Soc., 97 (1950) 299.
- 18 J.T. NORTON, J. Metal., 1 (1949) 133.
- 19 H. NOVOTNY, Z. Met., 38 (1947) 257.
- 20 H. KRAINER, Berg. u. hutt. Mh., 92 (1947) 166.
- 21 A.E. KOVAL'SKI, Z. Fiz. Khim., SSSR, 20 (1946) 769.
- 22 H. EGGERS, Mitt. K.W.I. Eisenf., 20 (1938) 205.
- 23 P.M. MAC KENNA, Ind. and Eng. Chem., 26 (1936) 767.
- 24 K. BECKER, Z. Physik., 34 (1933) 165.
- 25 J.S. UMANSKI et G.A. MEERSON, Anal. Moskva, 22 (1955) 104.
- 26 L.S. FOSTER et L.W. FORBES, J. Am. Soc., 33 (1950) 27.
- 27 R. KIEFFER et F. KOLBL, Powder Metal. Bull., 4 (1949) 4.
- 28 E. FRIEDRICH et L. SITTIG, Z. Anorg. Chem., 144 (1925) 169.
- 29 C. AGTE et H. Alterthum, Z. Tech. Physik., 11 (1930) 1958.
- 30 N.F. MOTT, Trans. Am. Electroch. Soc., 34 (1939) 279.
- 31 E. FRIEDRICH et L. SITTIG, Z. Anorg. Chem., 145 (1925) 251.
- 32 P. SCHWARZKOPF et S.J. SINDEBAND, Electrochem. Soc., 97 Th Meeting Cleveland (1950).
- 33 H. KRAINER, Idem 20.
- 34 E. FRIEDRICH et L. SITTIG, Idem 28.
- 35 G. BRAUER, Z. Electrochemie., 46 (1940) 397.
- 36 K. BECKER et F. EBERT, Z. Physik, 31 (1925) 268.
- 37 J.S. UMANSKI, J. Chim., U.R.S.S., 14 (1940) 332.
- 38 H. EGGERS et W. PETER, Mitt. K.W.I., Eisenf., 20 (1938) 205.

- 39 P. SCHWARZKOPF et R. KIEFFER, Refractory and Metals, The Mac Millan Co., New-York, (1953).
- 40 H.J. GOLDSCHMIDT, J. Iron Steel Inst., Dusseldorf, 160, (1948) 345.
- 41 B.J. THOMAS, 16-ième Colloque de Metallurgie, Saclay, ( juin 1973).
- 42 H. EGGERS et W. PETER, Mitt. Kaiser. Wilhem. Inst. Eisenf., 20 (1938) 345.
- 43 R. VOGEL et R. ERGAAG, Arch. Eisenhütten, 12 (1938) 155.
- 44 M. HANSEN, R.P. ELLIOT et F.A. SHUNK, "Constitution of Binary Alloys", Mac Graw-Hill, (1969).
- 45 A. RAMAN, Proc. Indian Acad. Sci., 65 (1965) 256.
- 46 H. EGGERS et W. PETER, Idem 42.
- 47 R. VOGEL et R. ERGANG, Idem 43.
- 48 R. GENDERS et R. HARISSON, J. Iron Steel Inst., 140 (1939) 29
- 49 M. HANSEN, R.P. ELLIOT et F.A. SHUNK, Idem 44.
- 50 A. RAMAN, Idem 45.
- 51 KIEFFER, BENESOVSKY et LUX, Trabajos Tercera Reunion Inter. Sobre Reactividad Solidos, Madrid (1956), 3 (1959) 585.
- 52 B.J. THOMAS, Idem 43.
- 53 G. BRAUER et R. LESSER, Z. Metallkunde, 50 (1949) 487.
- 54 P. MANDRY, Met. Corros. Indus., 504 (1965) 24.
- 55 K.J. IRVINE, F. PICKERING et T. GLADMAN, J.I.S.I., 205 (1967) 161.
- 56 P. MANDRY et W. DORNELAS, CR Acad. Sc., Paris, 283 (1966) 1118.
- 57 Y. DESALOS, R. LAURENT, M. LENA et B.J. THOMAS, Publ. IRSID, (septembre 1977).
- 58 K. NARITA. et S. ONO, Kobe Steel Eng. Rep., 16 (1966).
- 59 H. NORDBERG et B. ARONSSON, J.I.S.I.; 206 (1968) 1263.
- 60 P. MANDRY, Publ. IRSID, Saint-Germain-en-Lay, ( novembre 1967).