

## INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA FORMATION DE LA PHASE Co( $\alpha$ ) LORS DU FRITTAGE DU SYSTEME Co-C

L. AOUCHICHE, M. NECHICHE, S. BRAIK, S. AZEM

Laboratoire Elaboration, Caractérisation des Matériaux et Modélisation (LEC2M).  
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou  
Email : lyliaaouchiche@yahoo.fr, madjidnechiche@gmail.com, salibyk@yahoo.fr et  
saidazem@hotmail.fr

### RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous nous étudions l'influence du broyage mécanique sur la dissolution du carbone dans le cobalt et la stabilité de la structure  $\alpha$  dans l'alliage Co-0.5%C (% en masse) élaboré par frittage en phase solide. Deux mélanges Co-0.5%C, l'un broyé pendant 10 heures et l'autre mélangé au Turbula®, ont été compactés à froid et frittés à 1050°C sous atmosphère d'argon dynamique. Les mélanges crus et les produits frittés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage MEB couplé à l'analyse par spectrométrie de dispersion en énergie des rayons X (MEB-EDXS). Les résultats montrent que le broyage à haute énergie favorise la formation d'une solution solide d'insertion du carbone dans le cobalt  $\alpha$  lors du frittage.

**Mots Clés :** *Broyage à haute énergie, solution solide d'insertion, frittage, DRX, MEB-EDXS*

---

### 1. INTRODUCTION

Les alliages à base de cobalt, notamment ceux contenant le carbone (Co-C), sont très appréciés comme matrices dans les cermets. Ceci en raison de leurs propriétés mécaniques très intéressantes : ductilité, haut point de fusion, résistance mécanique suffisante et tenue à l'oxydation à hautes températures. Ces propriétés sont principalement dues au cobalt : métal de transition à température de fusion élevée (1495°C), présentant une transformation allotropique au chauffage  $\epsilon$  (HC)  $\rightarrow$   $\alpha$  (CFC) à 420°C, ductile et magnétique [1-3].

L'élaboration des alliages Co-C par les méthodes classiques de fusion s'est avérée trop laborieuse vu les températures de fusion élevées de ces deux constituants. Par ailleurs, les cermets WC-Co étant élaborés par métallurgie des poudres à partir de mélanges WC-Co, il serait très intéressant d'opter pour un frittage de mélanges de poudres élémentaires W, C et Co. Cependant, ceci nécessite, au préalable, la compréhension des conditions d'obtention et de stabilité de solutions solides Co-C représentant la matrice pour de tels matériaux.

Dans cet ordre d'idées, Robert et al. [2] furent parmi les premiers auteurs à étudier la structure des mélanges Co-C à haute température et leur stabilité à température ambiante. Ces auteurs ont réalisé une trempe du mélange Co-11,2%C (%at.) à 1320°C et ont montré que le carbone se dissout bien dans la phase  $\alpha$  (CFC) du Co. L'influence du taux de carbone sur la dureté de l'alliage Co-%C a été étudiée par Oda et al. [3] qui ont observé une augmentation de la microdureté de la phase Co avec le taux de carbone; élément qui rentre en solution solide d'insertion tout en relevant que la dureté macroscopique de l'alliage diminue du fait du caractère fragilisant du graphite. Dembinski et Coddet [4] ont étudié l'effet du taux de carbone sur le comportement mécanique des pièces en alliages Co-C et ont montré que les solutions solides d'insertion présentent des propriétés intéressantes. Azem et al. [5] ont constaté qu'un broyage du mélange Co-0,84%C pendant 20 heures conduit à la formation de la structure  $\alpha$  (CFC) du Co. Récemment, Bolokang et al. [6] ont réussi à stabiliser la structure CFC du cobalt à la

température ambiante en procédant à un broyage du mélange Co-0,8%C pendant 10 heures suivi d'un traitement thermique à 1400°C.

L'objectif de ce travail est d'élaborer une solution solide de carbone dans le cobalt Co-  $\alpha$  par frittage à 1050°C de mélanges Co-0,5%C (% en masse) et d'étudier l'influence du broyage à haute énergie sur la microstructure du matériau final.

## 2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les matières premières utilisées sont des poudres commerciales de carbone-graphite (C : pure à 99,9%, taille moyenne des particules 19  $\mu\text{m}$ ) et de cobalt (Co : 99,9%, 22  $\mu\text{m}$ ) fournies par Merck et Googfellow respectivement. Deux mélanges de composition Co-0,5%C (%masse) sont préparés : l'un est homogénéisé au moyen d'un mélangeur Turbula ® (échantillon A<sub>1</sub>) et l'autre broyé pendant 10 heures après homogénéisation (échantillon A<sub>2</sub>) comme rapporté dans le tableau 1. L'opération de broyage à haute énergie est réalisée dans un vibrobroyeur de type Spex8000 en fixant le rapport masse de poudre/masse de billes à 1/10. Les mélanges A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> sont ensuite comprimés de manière uniaxiale sous une pression de 450 MPa puis frittés à 1050°C pendant 1 heure sous atmosphère d'argon dynamique.

Echantillon	Composition	Durée de broyage (heure)
A <sub>1</sub>	Co-0,5%C	0
A <sub>2</sub>	Co-0,5%C	10

TABLEAU 1. Désignation des échantillons étudiés

Les poudres broyées et les produits frittés sont analysés par diffraction des rayons X (DRX, Bruker D8 équipé d'un tube à anticathode de Cu ;  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) et observés au microscope électronique à balayage (MEB, Philips XL 30) couplé à l'analyse par spectrométrie de dispersion en énergie des rayons X (EDXS, système EDAX).

## 3. RESULTATS

La figure 1 présente les diagrammes RX des poudres de Co et C utilisées. L'indexation du diffractogramme du cobalt pur montre la présence de pics caractéristiques du Co de structures hexagonale (HC) et cubique (CFC). Ainsi, le cobalt est cristallisé sous ses deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\epsilon$ . Pour le carbone, seule la structure du graphite est révélée.

Les observations MEB de ces poudres (Fig. 2) montrent que les particules de cobalt (Fig. 2.a) ont un aspect spongieux et poreux tandis que la poudre de graphite (Fig. 2.b) est constituée de petites particules accolées les unes sur les autres pour former des agglomérats de différentes tailles (dépassant parfois une centaine de  $\mu\text{m}$ ).

La figure 3 montre une micrographie du mélange Co-0,5%C broyé pendant 10 heures (échantillon A<sub>2</sub>). Cette micrographie, en mode électrons rétrodiffusés réalisée sur une zone préalablement tassée, renseigne sur une certaine homogénéité de répartition des éléments Co et C dans le mélange et révèle l'aspect des particules de poudre. En effet, étant donné l'absence d'un important contraste de couleur, il apparaît que la répartition du C dans le mélange est quasiment homogène. La taille et la morphologie des particules du mélange broyé ont également évolué. Les particules sont devenues polyédriques et relativement aplaties de tailles inférieures à 10 $\mu\text{m}$ . La difficulté de distinguer les particules de graphite de celles de Co par contraste de couleur (en mode électrons rétrodiffusés) est significative d'une très bonne homogénéité de répartition de ces deux éléments dans le mélange. La diminution de la taille et l'évolution de la morphologie des particules laissent penser que ces

dernières sont issues d'une succession de fragmentations-accoulements des particules de cobalt et de graphite répétées à grande fréquence comme le décrit Wolski et al. [7].

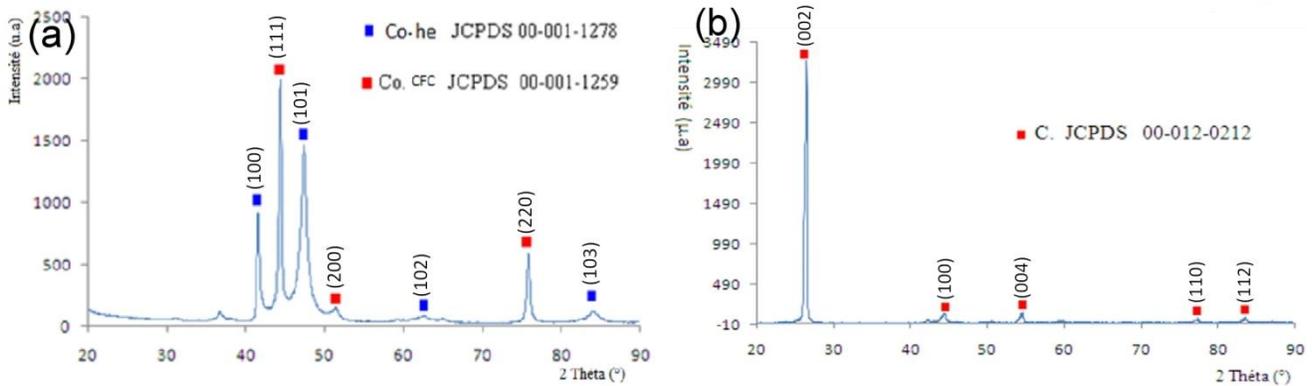


FIGURE 1. Diffractogrammes des poudres utilisées : (a) le cobalt et (b) le graphite.

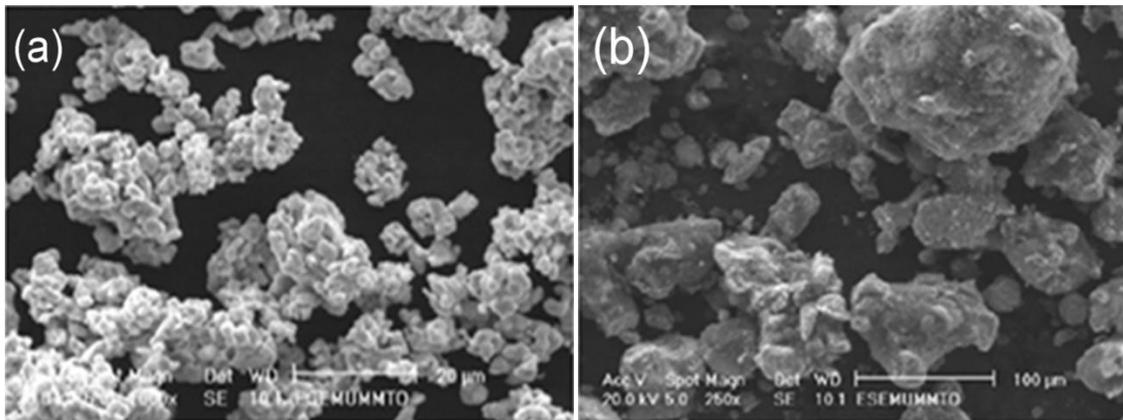


FIGURE 2. Micrographies MEB des particules de poudres utilisées : (a) le cobalt et (b) le graphite.

Les figures 4 et 5 montrent les diffractogrammes respectifs des échantillons A1 et A2 (simple mélange et broyé 10 h) frittés à 1050°C pendant une heure. Nous constatons que le diffractogramme de l'échantillon A1 fritté présente les pics caractéristiques du Co de structure hexagonale et cubique (HC et CFC) et du carbone-graphite. Les zooms effectués sur les pics caractéristiques de Co (CFC) ne montrent pas de décalage des pics de diffraction par rapport à ceux de départ. Ce résultat est significatif d'une très faible, sinon absence, de modification du paramètre de la maille cristalline du Co (CFC). Nous constatons en outre un changement significatif de la structure du graphite puisque les pics de diffraction se confondent plutôt avec ceux d'une autre structure du graphite.

Dans le cas du mélange A2 fritté (mélange broyé pendant 10 h), les pics de diffraction de Co (HC), du Co (CFC) et du C apparaissent. Les pics de diffraction du graphite, apparus dans le cas de l'échantillon A1, diminuent fortement d'intensité et semblent se confondre avec le bruit de fond. La superposition des deux diffractogrammes (des échantillons A1 et de A2) et un agrandissement sur les pics Co  $\alpha$  (CFC) sont présentés sur la figure 6. Il apparaît que les pics Co  $\alpha$  (CFC) du diffractogramme de A2 présentent un décalage vers les petits angles ; ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille du Co- $\alpha$ . La quasi-disparition des pics de C

laisse penser que ce dernier a diffusé dans le Co- $\alpha$  pour former une solution solide d'insertion. Ceci d'autant plus que le rayon atomique du C est très faible (0,77 Å) et satisfait les conditions d'insertion dans les sites interstitiels du cobalt (de rayon atomique 1,25 Å).

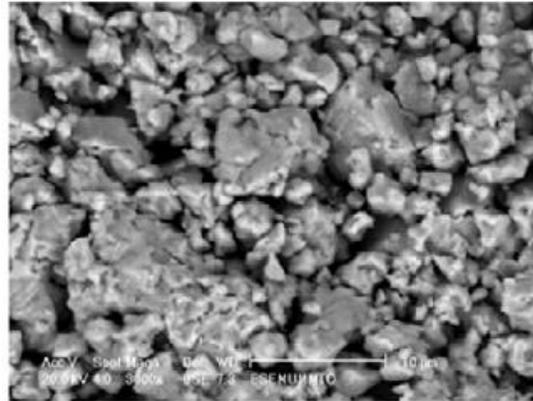


FIGURE 3. Micrographie MEB du mélange A<sub>2</sub> (après 10 heures de broyage).

Les figures 7 et 8 montrent les micrographies des échantillons A1 et A2 frittés. Dans le cas de l'échantillon non broyé (Fig. 7), nous observons une microstructure fine présentant de larges zones de couleur sombre. Cette micrographie étant obtenue en mode électrons rétrodiffusés et vu que les zones sombres n'apparaissent pas comme des pores en mode électrons secondaires, ces zones sombres ne peuvent être que des agglomérats de carbone-graphite (le numéro atomique du C étant plus faible que celui du Co).

Dans le cas de l'échantillon A2, la micrographie ne présente pas de zones sombres d'étendue comparable au cas de A1 fritté. Toutefois, à grandissement relativement élevé (1000x), ces zones sombres apparaissent fines et réparties le long de joints de grains du Co.

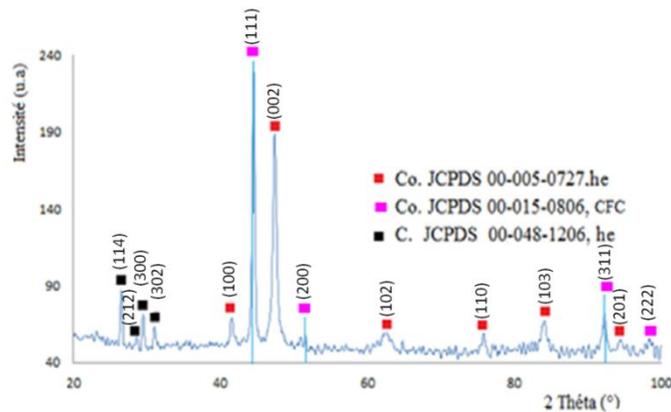


FIGURE 4. Diffractogramme de l'échantillon A<sub>1</sub> fritté (non broyé).

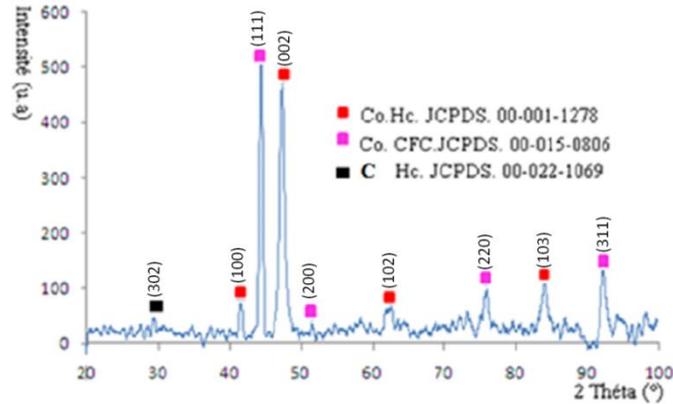


FIGURE 5. Diffractogramme de l'échantillon A<sub>2</sub> fritté (broyé 10 heures).

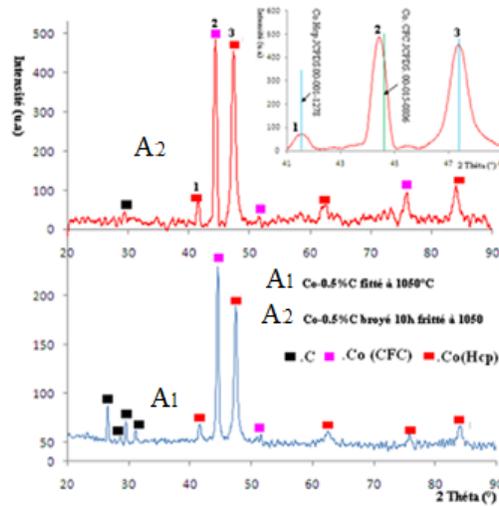


FIGURE 6. Superposition des diffractogrammes des échantillons A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> frittés.

Ainsi, ces résultats montrent que le broyage à haute énergie assure une meilleure répartition du graphite autour des particules de Co, devenues plus fines, et augmente la surface de contact Co-C. L'énergie de broyage provoque par ailleurs des déformations des particules de Co et favorise la diffusion du C dans le réseau cristallin de Co lors du frittage. A des températures supérieures au point de transformation allotropique du Co, la solution solide du C dans le Co- $\alpha$  est relativement plus stable [5, 6]. Au refroidissement, du fait de la diminution des coefficients de diffusion du carbone dans le Co, il se trouve comme élément stabilisant la structure Co- $\alpha$  ainsi formée.

#### 4. CONCLUSION

Le broyage à haute énergie du mélange Co-0,5%C pendant 10 heures a permis de réduire la taille des particules de graphite et celles de Co tout en permettant une meilleure homogénéité de répartition des éléments Co et C. L'évolution de l'aspect des particules et la formation du mélange intime Co-C se fait grâce à l'énergie de broyage par suite de fragmentations-accrolements entre les particules de Co et C à grande fréquence. Le frittage à 1050°C du mélange broyé pendant 10 heures a permis la diffusion du carbone dans le Co et produire une solution solide d'insertion du C dans le Co- $\alpha$  (CFC).

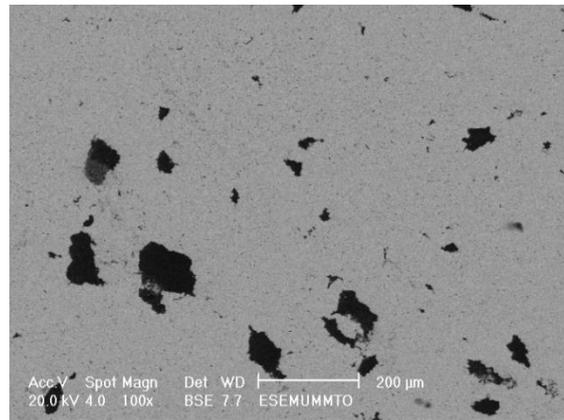


FIGURE 7. Micrographie MEB de l'échantillon A<sub>1</sub> fritté (non broyé).

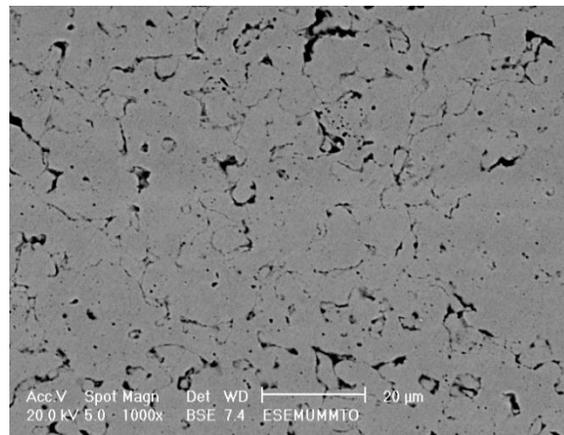


FIGURE 8. Micrographie MEB de l'échantillon A<sub>2</sub> fritté à 1050°C (broyé 10 heures).

## REFERENCES

- [1] L. Habraken, Propriétés du cobalt et de ses alliages, *Techniques de l'Ingénieur, M505* (1979).
- [2] C. Robert, Ruhl and M. Cohen, *Metastable extensions of carbon solubility in Ni and Co*, Pergamon Press, Inc. Vol1, App (1967) 73-74.
- [3] K. Oda, T. Yoshiho, Preparation of Co-C by radio-frequency sputtering, *Journal of Materials Science Letters* 9 (1990) 1319-1321.
- [4] L. Dembinski, C. Coddet, Influence du taux de carbone résiduel dans les alliages base cobalt, *Actes des IVXèmes assises EPR&FR, Ecole centrale de Paris* (2009).
- [5] S. Azem, M. Grobras, S. Yefsah, Influence de la teneur en carbone sur le frittage réactionnel des mélanges W-Co-C, *Revue de Métallurgie* (2004).
- [6] A.S. Bolokang, M.J. Phasha b, S.T. Camagu, D.E. Motaung, S. Bhero, Effect of thermal treatment on mechanically milled cobalt powder, *Metals and Hard Materials* 3 (2012) 258-262.
- [7] K. Wolski, G. Le Caër; P. Delacroix, R. Fillit, F. Thévenot, J. Le Coze, Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying, *Material Science and Engineering A207* (1996) 97-104.