MICROANALYSE DES JOINTS CARBURE-CARBURE DANS LES COMPOSITES CARBURE DE TUNGSTÈNE-COBALT

J. Laval, J. Vicens, G. Nouet

► To cite this version:

J. Laval, J. Vicens, G. Nouet. MICROANALYSE DES JOINTS CARBURE-CARBURE DANS LES COMPOSITES CARBURE DE TUNGSTÈNE-COBALT. Journal de Physique Colloques, 1984, 45 (C2), pp.C2-695-C2-700. 10.1051/jphyscol:19842161 . jpa-00223834

HAL Id: jpa-00223834

<https://hal.science/jpa-00223834>

Submitted on 1 Jan 1984

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MICROANALYSE DES JOINTS CARBURE-CARBURE DANS LES COMPOSITES CARBURE DE TUNGSTÈNE-COBALT

J.Y. Laval, J. Vicens* et G. Nouet*

*Laboratoire d'Etude et de Synthèse des Microstructures, ERA 912,
CNRS-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France*

**Equipe Matériaux Microstructure, Laboratoire de Cristallographie, Chimie
et Physique des Solides, LA 251, ISMRA, Université, 14032 Caen Cedex, France*

Résumé - La concentration en cobalt aux joints de grains carbure-carbure des composites WC-Co a été déterminée par microanalyse X à sélection d'énergie en microscopie électronique à balayage en transmission. Il a été montré que seuls, les joints généraux se caractérisaient par une forte augmentation de la concentration en cobalt. Il est possible d'en déduire la présence d'un squelette continu de carbure à travers les joints de coïncidence.

Abstract - Cobalt concentration at WC-WC grain boundaries (G.B.) in WC-Co composites was determined via X-ray energy dispersive analysis in S.T.E.M. It was shown that only general G.B. were characterized by a high increase in cobalt. From these results, it was possible to infer a continuous carbide skeleton through coincidence G.B.

1. INTRODUCTION

Les matériaux composites WC-Co se caractérisent par la présence d'une phase dure (carbure de tungstène) noyée dans une phase ductile (cobalt). Cette microstructure granulaire confère à ce matériau des propriétés mécaniques remarquables en tant qu'outil de coupe pour les matériaux fragiles. La géométrie particulière des grains de carbure (prisme à base triangulaire) entraîne la formation de nombreux joints plans carbure-carbure et de poches de cobalt. Cette morphologie définit un squelette continu ou quasi-continu de grains de carbure. Comme ce matériau est préparé par frittage en phase liquide (cobalt), la présence de cobalt sous la forme d'une phase continue ou d'atomes ségrégés aux joints carbure-carbure a été envisagée. N.K. Sharma et al. (1) ont suggéré la présence d'un film de cobalt de 2 nm entourant les grains de carbure. Cependant les résultats obtenus plus récemment sur la description des joints WC-WC selon le modèle des coïncidences géométriques (2) et au cours de la déformation à froid (3) ont reposé le problème de l'existence de ce film et donc du squelette continu ou quasi-continu des grains de carbure (4). Aussi nous sommes-nous proposés d'analyser plus précisément la structure intergranulaire des grains WC-WC en comparant les joints de coïncidence et les joints généraux au moyen de la microanalyse X.

2. METHODE EXPERIMENTALE

Les échantillons de carbure examinés contiennent 20 % en poids de cobalt et le diamètre moyen des grains de carbure est voisin du micron. Ils ont été amincis par bombardement ionique (5) (Ar^+ , 6 keV), sous incidence rasante, pour observation en microscopie électronique en transmission. Nous avons successivement effectué sur les joints carbure-carbure une analyse géométrique par diffraction électronique puis une analyse de concentration par microanalyse X.

2.1. Analyse géométrique des joints WC-WC

Par la technique classique de la diffraction électronique en transmission, les joints ont été analysés selon la notion des réseaux de coïncidence. Il est ainsi possible d'attribuer à chacun de ces joints les éléments de la rotation (matrice,

axe et angle) caractéristiques de la désorientation entre les deux grains contigus. La connaissance de ces éléments permet d'attribuer à chaque joint un indice de coïncidence Σ qui est l'inverse du nombre de noeuds en coïncidence entre les deux grains. La liste de ces joints spéciaux a été calculée récemment pour WC qui a une structure hexagonale avec un rapport $c/a = 0,97$ (2). Les joints définis par un indice de coïncidence $\Sigma > 50$ seront appelés joints généraux.

2.2. Microanalyse X des joints WC-WC

La microanalyse X intergranulaire a été réalisée sur un microscope Jeol 100 CX en mode balayage en transmission, avec un système d'analyse à sélection d'énergie (diode Si-Li et analyseur multicanal SW 9100 Edax). Nous avons opéré avec une énergie des électrons de 100 keV et en mode ponctuel avec une sonde de 20 nm. Nous avons utilisé les raies $L\alpha$ (8,425 keV) pour W et $K\alpha$ (7,065 keV) pour Co afin de minimiser les effets d'absorption. Les rapports de concentration Co/W ont été déterminés avec le programme quantitatif lame mince Edax, après soustraction du bruit de fond, en appliquant les corrections de fluorescence et avec un K calculé = 0,248 (6).

3. RESULTATS

La fig. 1 montre la structure granulaire de ce matériau.

3.1. Analyse géométrique. Dans un premier temps nous avons effectué une analyse géométrique des joints WC-WC afin de pouvoir identifier les joints spéciaux. Ce matériau se caractérise en raison de la structure hexagonale de la phase carbure dont le rapport c/a est très voisin de 1, par l'existence de nombreux joints de coïncidence et essentiellement de joints $\Sigma 2$. On trouve également des joints $\Sigma 13$ et $\Sigma 19$. La proportion de joints en coïncidence ou présentant une faible désorientation par rapport à la coïncidence est de l'ordre de 50 %.

Fig. 1 : Structure granulaire du composite WC-Co 20 %

3.2. Microanalyse X des joints WC-WC

a) Grains de carbure. - Le tableau 1 montre les résultats obtenus sur un échantillonnage de grains. On peut admettre que le rapport Co/W reste essentiellement constant à l'intérieur d'un grain sauf pour le grain 3 qui se caractérise par un gradient de concentration. Ce rapport se situe entre 0,005 et 0,027. On peut en déduire une concentration intragranulaire moyenne en cobalt qui est de l'ordre de 1 % en poids. A partir de ces résultats, il est possible d'analyser la composition des joints et de comparer les joints généraux et les joints de coïncidence.

grain	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{Co}{W}$	0,012 0,016	0,016 0,014 0,014	0,016 0,017 0,021 0,024 0,031	0,024 0,027 0,027 0,028 0,028	0,006 0,009	0,004 0,005	0,009 0,010	0,005	0,006	0,010
$\frac{Co}{W}$ moyen	0,014	0,015	0,022	0,027	0,007	0,005	0,009			
[Co]	1,3	1,4	2,1	2,5	0,7	0,5	0,8	0,5	0,6	0,9
[Co] moyen						1,1 %				

Tableau 1 : Analyse pondérale intragranulaire (%) sur les grains de carbure

b) Joints généraux. - La Fig. 2 montre un exemple de phase cobalt avec trois joints généraux contigus ou l'on peut mettre en évidence une forte ségrégation de cobalt. Nous considérerons maintenant le joint général de la Fig. 3 afin de bien montrer les particularités de ce type de microanalyse intergranulaire. La Fig. 4 montre les analyses effectuées en sonde fixe et le tableau 2 donne les résultats correspondants. Il est tout d'abord intéressant de noter que la concentration en tungstène dans la phase cobalt peut être considérée comme constante (9,3 %). Le rapport Co/W moyen au joint est de l'ordre de 0,050, c'est à dire 5 fois plus élevé que dans les grains (cf spectres, Fig. 5). Les analyses 3 et 5 correspondent manifestement à des pointés sur les grains de carbure, ce qui montre que l'utilisation d'une sonde plus fine (2 nm) n'est pas nécessairement souhaitable ici, car la localisation sur le joint devient extrêmement hasardeuse.

Fig. 2 : WC-Co 20 % phase cobalt

Fig. 3 : Joint général

Fig. 4 : Schéma de microanalyse sur le joint général de la Fig. 3

Spectre	10	1	2	3	4	5	6	11	12	13
$\frac{\text{Co}}{\text{W}}$ Co% W%	90,5 9,5	4,7 95,3	4,9 95,1		5,1 94,9		4,1 95,9	90,6 9,4	0,6 99,4	1,0 99
$\frac{\text{Co}}{\text{W}}$	38,2	0,050	0,052	0,014	0,054	0,009	0,043	38,1	0,006	0,010
[Co] [WC]	90,6 9,4	4,4 95,6	4,6 95,4		4,8 95,2		3,9 96,1	90,7 9,3	0,6 99,4	0,9 99,1
[Co] moyen				4,4						

Tableau 2 : Analyse pondérale intergranulaire (%) sur un joint général (Fig. 3)

00-20KEV:10EV/CH PRST: 1000LSEC
A:WJC242 B:LIST-MANL BKG
FS= 752 MEM: A/B FS= 752

CURSOR (KEV)=08.640 EDAX
W CO
COK 11.499 7.816 1.471
-W L 153.190 7.033 21.782

00-20KEV:10EV/CH PRST: 50LSEC
A:WJC248 B:LIST-MANL BKG
FS= 820 MEM: A/B FS= 820

CURSOR (KEV)=08.640 EDAX
W CO
COK 48.581 10.766 4.512
-W L 190.343 9.666 19.691

Fig. 5 : Spectres X (sélection d'énergie)

5a) grain WC 5b) joint général contigu (Fig. 4)

c) Joints de coïncidence. - Considérons maintenant le cas des joints de coïncidence. La Fig. 6 montre les pointés effectués sur les joints $\Sigma 2$ de la Fig. 1 et de part et d'autre. Le tableau 3 et la Fig. 7 montrent les résultats correspondants. On voit que la concentration en cobalt dans les grains contigus est relativement élevée et que l'un des grains se caractérise par un gradient de concentration croissant vers le joint, ce qui serait a priori plus favorable que le cas précédent (tableau 2) pour obtenir une ségrégation intergranulaire de cobalt. Le pointé 1 effectué à 150 nm du point triple montre effectivement un excès de cobalt dû à la phase cobalt voisine. Par contre, toutes les autres analyses donnent des résultats qui correspondent aux valeurs intergranulaires. Compte tenu des conditions opératoires et si l'on se rapporte à l'exemple précédent, l'hypothèse suivant laquelle les analyses 2 à 7 se situeraient hors joint peut être exclue. Il est donc possible d'affirmer qu'il n'y a pas de ségrégation de cobalt sur ce type de joint, ou tout au moins qu'elle est parfaitement négligeable par rapport au cas des joints généraux.

Fig. 6 : Schéma de microanalyse sur le joint $\Sigma 2$ de la Fig. 1

Spectre	1	2	3	4	5	6	7	11	12 à 17
$\frac{Co}{W} \left \frac{Co}{W} \right.$	5,3 94,7	3,0 97,0	2,9 97,1	2,5 97,5	2,5 97,5	2,2 97,8	2,6 97,4		
$\frac{Co}{W}$	0,056	0,031	0,030	0,026	0,025	0,022	0,027	0,027	0,016 to 0,031
$\left[\frac{Co}{W} \right]$	5,0 95	2,8 97,2	2,7 97,3	2,4 97,6	2,4 97,6	2,1 97,9	2,5 97,5	2,5 97,5	2,1 97,9
[Co] moyen				2,5					

Tableau 3 : Analyse pondérale intergranulaire (%) sur un joint Σ 2 (Fig.1)

RATE: 0CPS TIME 60LSEC
 00-20KEV: 10EV/CH PRST: 60LSEC
 A: WC2348 B: LIST-MANL BKG
 FS= 491 MEM: A/B FS= 491

CURSOR (KEY)=08.608 EDAX
 W CO
 COK 26.499 10.133 2.615
 -W L 155.993 9.166 17.018

RATE: 0CPS TIME 60LSEC
 00-20KEV: 10EV/CH PRST: 60LSEC
 A: WJ256 B: LIST-MANL BKG
 FS= 526 MEM: A/B FS= 526

CURSOR (KEY)=08.920 EDAX
 W CO
 COK 26.282 12.149 2.163
 -W L 166.976 10.566 15.793

Fig. 7 : Spectres X (sélection d'énergie)

5a) grain WC 5b) joint Σ 2 contigu (Fig.1)

4. INTERPRETATION

Ces résultats comparatifs sont particulièrement intéressants si on les rapporte aux tentatives de visualisation d'une phase ou d'un film cobalt au joint de carbure. Ils vont en effet nous permettre de conclure à coup sûr quant à la structure des joints spéciaux. En effet, si aucune phase cobalt n'a pu être mise en évidence jusqu'à présent dans le cas des joints généraux bien que le rapport de concentration Co/W augmente dans un rapport 5 au niveau du joint et si l'on se souvient qu'il est possible de visualiser des films aussi fins que 2 nm en microscopie électronique haute résolution (7) ou par la technique des effets induits (8), il est clair qu'il ne peut exister de film de cobalt sur les joints de coïncidence où le rapport Co/W ne varie pas.

Il est dès lors permis de rejeter l'hypothèse d'un film interfacial continu de cobalt sur ces matériaux. La microstructure intergranulaire au niveau des grains de carbure dépendra alors de la concentration en cobalt du composite. Pour de faible concentration en cobalt, on aura percolation à travers les joints spéciaux et on obtiendra un squelette continu de carbure. Pour des concentrations moyennes et plus élevées (jusqu'à 20 %) il ne sera plus possible d'obtenir un

squelette continu, mais on obtiendra néanmoins des grappes à l'intérieur desquelles on aura toujours un squelette carbure continu. L'évolution des propriétés mécaniques avec la concentration en cobalt (9) s'interprète bien avec une telle microstructure - alors qu'elle ne peut être expliquée - en présence d'un film continu de cobalt.

CONCLUSION

La microanalyse X en microscopie électronique à transmission en balayage nous a permis de mettre en évidence une nette différence de composition entre les joints de carbure spéciaux et généraux. Dans le cas des joints généraux, la concentration en cobalt passe de 1 % dans la matrice à 4,5 %. Par contre dans le cas des joints spéciaux, on n'observe pas de variation de concentration. Aucun film de cobalt n'ayant pu être mis en évidence dans le cas des joints généraux, on pourra donc affirmer a fortiori qu'il ne peut en aucun cas y avoir de film de cobalt interfacial dans le cas des joints spéciaux*. Par conséquent, il existe bien un squelette continu ou quasi-continu de carbure, selon la concentration en cobalt.

Ces résultats montrent que la microanalyse X intergranulaire en S.T.E.M. peut fournir des informations précises à condition de l'appliquer à des joints bien définis. Ainsi dans le cas particulier des composites carbures de tungstène-cobalt, la microanalyse X permet de conclure à l'existence d'un squelette carbure uniquement si l'on s'appuie sur les critères précis de coïncidence cristallographique.

REFERENCES

- (1) N.K. SHARMA, I.D. WARD, H.L. FRASER, W.S. WILLIAMS, *Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) 194
- (2) S. HAGEGE, G. NOUET, P. DELAVIGNETTE, *Phys. Stat. Sol. (a)* 61 (1980) 97
- (3) S. HAGEGE, G. NOUET, F. OSTERSTOCK, J. VICENS, J.L. CHERMANT
Mem. Et. Scient. Revue de Métallurgie 9 (1981) 404
- (4) S. HAGEGE, J. VICENS, P. DELAVIGNETTE, G. NOUET, *Proceedings of the 2nd European Conf. on Solid State Chemistry*, Veldhoven, Elsevier, 3 (1983) 447
- (5) M. PAULUS, F. REVERCHON, *Le bombardement ionique*, Colloque Int. CNRS N° 113-223 (1961)
- (6) N.J. ZALUJEC, *Quantitative X-ray analysis*, Plenum Press (1979) 121
- (7) C. GRESKOVICH, *J. Mat. Science* 11 (1976) 1135
- (8) J.Y. LAVAL, M.C. AMAMRA, D. BROUSSAUD, W. MUSTEL, *Rev. Chimie Minérale* 19 (1982) 690
- (9) J.G. BALDONI, W.S. WILLIAMS, *American Ceramic Society Bulletin*, 57 (1978) 1100

* Les travaux très récents de Jayaram et al en microscopie électronique haute résolution (*J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) C-137) confirment bien d'une part, la présence de cobalt sur des joints généraux et d'autre part, l'absence de film de cobalt ou de déformation réticulaire locale dans un joint Σ 2. Ces auteurs montrent ainsi pour la première fois la présence d'un film nanométrique au niveau d'un joint général. Ils montrent également la présence d'un film de Co sur un autre joint qui se caractérise par des plans (1100) parallèles dans les deux grains adjacents : Il convient de noter qu'une telle orientation équivaut à une rotation quelconque autour de l'axe (1100) et ne correspondra qu'exceptionnellement à une orientation de coïncidence.