

Tribologie des carbures de tungstène-cobalt recyclés

Grâce à leurs hautes performances mécaniques, les carbures cémentés (WC-Co) sont des matériaux stratégiques pour de nombreuses applications. Cependant, le prix de ces matériaux fluctue sans cesse à cause des conflits géopolitiques. Le recyclage des outils en WC-Co est donc important pour l'économie européenne. L'objectif de cet article est d'étudier les propriétés mécaniques de carbures de tungstène-cobalt obtenus par recyclage direct.

Alexandre Mégret,
Université de Mons
(Belgique)

INTRODUCTION

Les carbures cémentés sont des matériaux composites principalement constitués de carbure de tungstène (WC) et de cobalt (Co). Grâce à leur combinaison de propriétés mécaniques uniques, ils sont fortement utilisés dans des applications requérant une grande résistance à l'usure, comme les outils de coupe, les têtes de forage ou encore les outils miniers. Cependant, la Commission européenne a listé, dès 2011, le cobalt et le tungstène comme « matières premières critiques », rendant leur utilisation plus complexe. Les raisons de cette classification proviennent d'un risque d'approvisionnement élevé : plus de 50 % du cobalt proviennent de la République démocratique du Congo et plus de 70 % du tungstène proviennent de Chine. Il existe également un impact économique important, notamment pour des applications stratégiques comme les batteries pour véhicules électriques ou en tant qu'éléments d'alliages^[1].

Le recyclage des carbures de tungstène-cobalt est donc indispensable pour s'affranchir des contraintes liées aux prix d'extraction, aux conflits ou autres. Cependant, à cause de leurs hautes propriétés mécaniques, les carbures de tungstène sont délicats à recycler. Les technologies de recyclages sont divisées en trois catégories^[2] :

(i) les techniques directes, qui permettent l'obtention

d'une poudre de même composition que le matériau à recycler,

(ii) les techniques indirectes, qui transforment le matériau à recycler en précurseur qui sera réinjecté dans la chaîne de production et

(iii) les techniques semi-directes, qui impliquent une dissolution partielle de la phase métallique.

Parmi toutes ces technologies, le recyclage direct possède de nombreux avantages, comme une production et une qualité de poudre élevées et un taux de recyclage important. Les deux technologies de recyclage direct les plus utilisées sont le procédé au zinc liquide/gazeux et le procédé Coldstream.

Il n'existe cependant que très peu d'études sur les propriétés des carbures de tungstène recyclés à partir du procédé Coldstream. Cet article a pour but d'étudier différentes techniques conventionnelles de broyages et leur influence sur les propriétés mécaniques avec un focus sur les propriétés tribologiques.

DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

Pour cette étude, de la poudre de carbure de tungstène cobalt recyclée a été utilisée (Figure 1). La poudre est constituée d'agglomérats de WC-Co avec des particules d'environ 45 µm de diamètre.

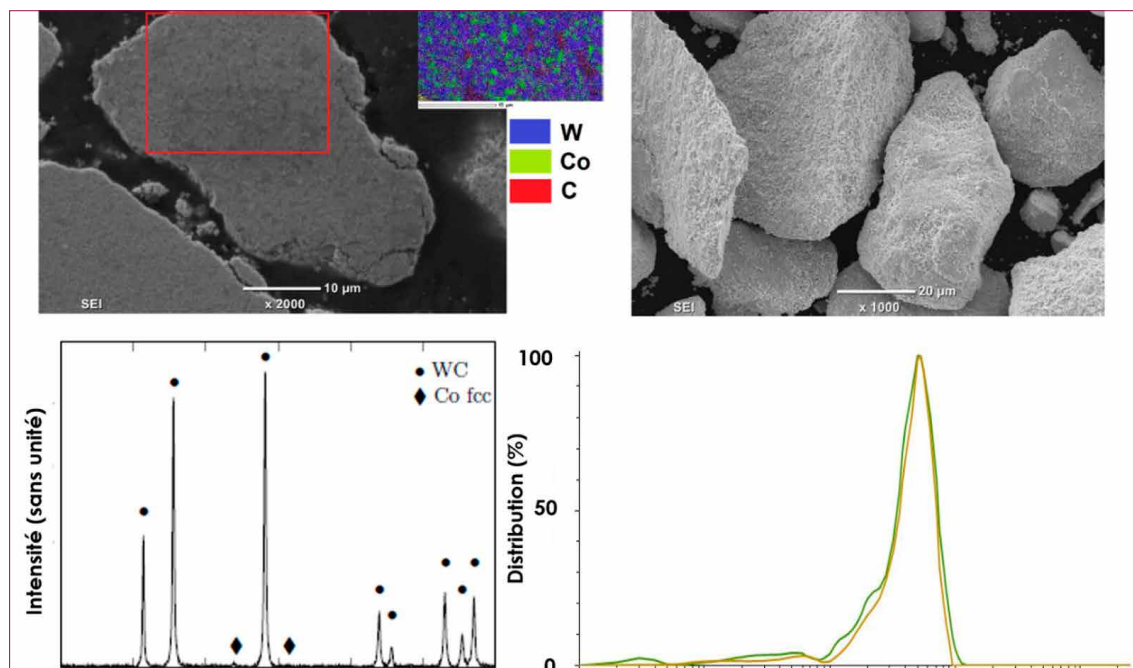


Figure 1
Caractéristiques de la
poudre WC-Co recyclée.

La teneur en cobalt au sein des agglomérats vaut environ 7,5 % pds.

Une première étude ayant montré que la poudre était trop grossière pour un frittage optimal, cette dernière a été broyée par broyage planétaire. Les conditions opératoires du broyage sont les suivantes : 6 h de broyage effectif dans des jarres en carbure cimenté avec des billes en carbure cimenté (ratio billes/poudre 4:1). Les influences de la vitesse de broyage (300 et 600 rpm) et du milieu de broyage (sec ou éthanol) sur les propriétés mécaniques ont été étudiées. Par la suite, les poudres ont été mises en forme par pressage uni axial avant frittage conventionnel sous vide à une température de 1500 °C. Une température de frittage plus élevée a été choisie afin d'obtenir des matériaux denses.

Les propriétés physiques (masse volumique), microstructurales (phases cristallines, microstructure) et mécaniques (dureté, ténacité, résistance à l'usure) ont été caractérisées. La masse volumique a été mesurée par la méthode d'Archimède. Les microstructures ont été observées, après préparation métallographique, par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage couplée à de l'analyse élémentaire EDS. Le réactif de Murakami a été utilisé (5 g ferrocyanure de potassium, 5 g d'hydroxyde de sodium et 100 ml d'eau) pour révéler les microstructures.

De la diffraction de rayons X a été utilisée pour déterminer les phases présentes dans le matériau. Les duretés ont été mesurées avec un duromètre conventionnel tandis que des valeurs de ténacité ont été déduites des duretés (méthode de Palmqvist). Dix mesures ont été réalisées par échantillon. La résistance à l'usure a été déterminée par mesure réciproque sur une distance de 1000 m sous une charge de 5 N avec une bille en carbure de silicium. Le coefficient de friction a été enregistré en fonction de la distance d'usure. Les mécanismes d'usure ont ensuite été déterminés par microscopie électronique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Analyse microstructurale

Les carbures de tungstène présentent une microstructure constituée de deux phases : la phase carbure, qui apporte la dureté et la phase cobalt, qui apporte la ténacité. La **figure 2** montre les différences de microstructures obtenues après frittage sous vide pour les différentes conditions de broyage. Les broyages en voie sèche montrent des microstructures hétérogènes avec la présence d'amas de grains de WC ou de croissance anormale. Ces hétérogénéités proviennent probablement de défauts issus du broyage.

A contrario, les broyages en milieu éthanol ne montrent pas de telles hétérogénéités en termes de croissance anormale des grains de WC, ce qui prouve que le broyage est plus efficace. Néanmoins, la présence de *phase eta* (une phase carbure mixte Co_3W de formule $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) est visible dans les microstructures. Celle-ci apparaît lorsqu'il y a un déficit en carbone, ce qui est le cas pour les poudres broyées en milieu éthanol.

Résumé des propriétés physiques et mécaniques

Le **Tableau 1** résume les propriétés mesurées pour les compositions WC-Co [3]. Les valeurs de densification (c'est-à-dire le rapport entre masse volumique mesurée et la masse volumique théorique), la taille moyenne des grains de WC, la dureté et la ténacité γ sont renseignés. Étant donné que les échantillons broyés dans l'éthanol présentent une dureté supérieure aux autres, une meilleure résistance à l'abrasion est attendue. Cette dureté supérieure provient de la taille moyenne plus faible des grains de WC et de la petite proportion de phase *eta*, qui a tendance à raffiner la microstructure. La différence de densification est attribuée au broyage : en effet, les poudres broyées à sec contiennent des agglomérats de poudres WC-Co plus importants que celles broyées par voie humide. La distribution granulométrique est également plus étroite dans le cas du broyage par voie humide dans l'éthanol.

Tableau 1

Résumé des propriétés des échantillons en fonction des conditions de broyage.

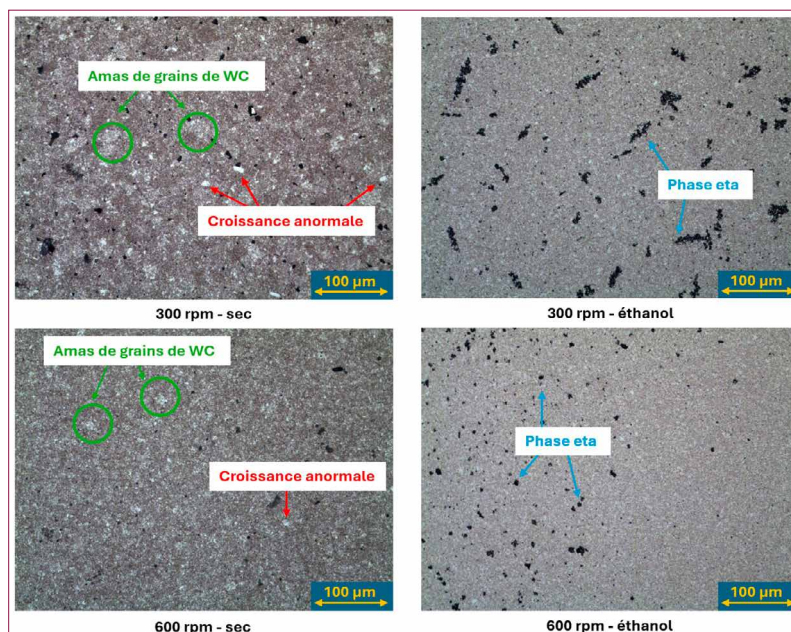
Conditions de broyage	Densification (%)	Taille moyenne des grains de WC (nm)	Dureté (HV ₃₀)	Ténacité (MPaVm)
300 rpm – sec	98.0	934 ± 606	1695 ± 20	11.02 ± 0.30
300 rpm – éthanol	99.7	758 ± 408	1867 ± 38	10.47 ± 0.22
600 rpm – sec	98.5	875 ± 523	1709 ± 23	10.54 ± 0.30
600 rpm – éthanol	99.2	765 ± 327	1821 ± 21	10.47 ± 0.17

Résistance à l'usure

Les coefficients de friction des quatre échantillons sont présentés sur la Figure 3. Les différents échantillons présentent la même tendance : le coefficient de friction est faible au début du test (entre 0,2 et 0,4) et augmente progressivement pour atteindre des valeurs comprises entre 0,6 et 0,7. Les conditions de broyage ont donc un impact limité sur l'évolution du coefficient de frottement sous une charge normale de 5 N.

Figure 2

Microscopies optiques des microstructures des WC-Co recyclés en fonction des conditions de broyage, après attaque métallographique au réactif de Murakami.



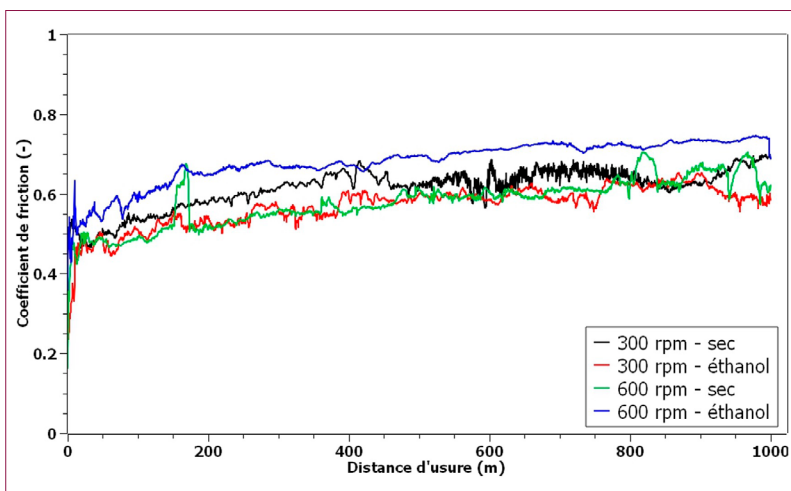
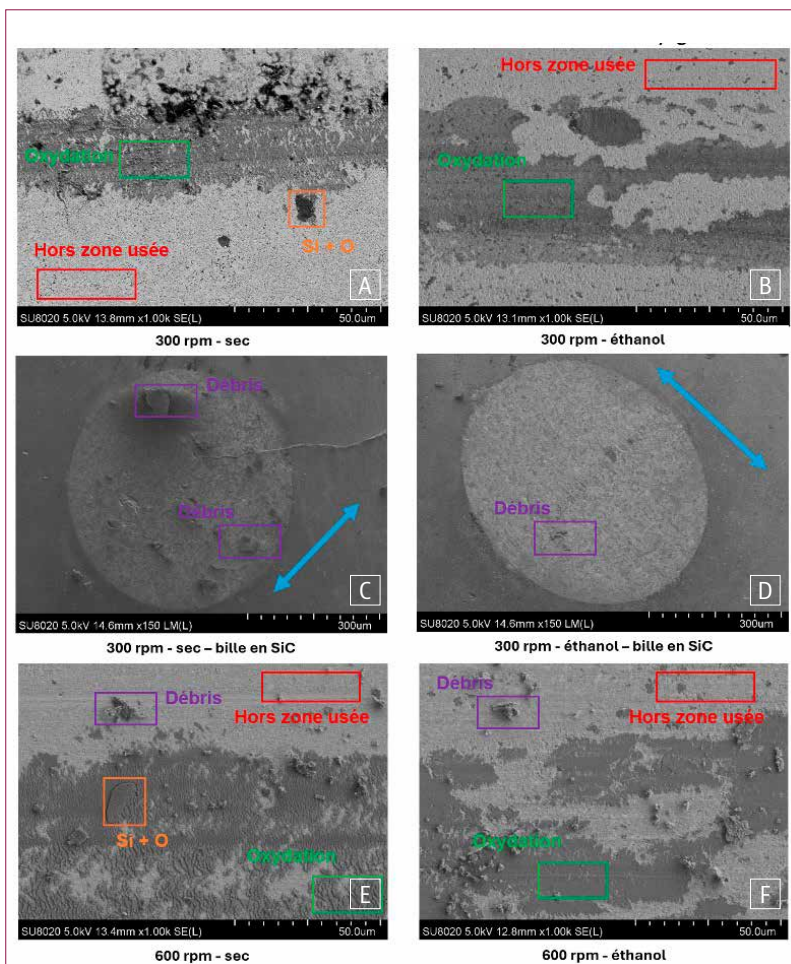


Figure 3
Évolution du coefficient de friction en fonction de la distance d'usure.

Les traces d'usure ont été caractérisées afin d'évaluer les mécanismes d'usure (Figure 4). La Figure 4a (broyage 300 rpm à sec) présente trois zones distinctes. En dehors de la trace d'usure (encadré rouge), seuls du carbure de tungstène et du cobalt sont détectés par EDS. En outre, la trace d'usure présente de fines rainures parallèles à la direction de glissement, ainsi que des zones sombres contenant du silicium et de l'oxygène (rectangle orange). Les premières sont caractéristiques de l'usure par abrasion, tandis que les secondes résultent de l'usure de la contre-bille en SiC utilisée lors du test d'usure. Une légère oxydation est également observée dans la trace d'usure ou dans les débris (rectangle vert).

Figure 4
Microscopies électroniques à balayage des traces d'usure en fonction des conditions de broyage.



La Figure 4b (broyage 300 rpm dans l'éthanol) présente une oxydation plus importante dans la trace d'usure, probablement en raison d'une teneur en oxygène plus élevée dans les poudres issues du broyage humide que dans celles issues du broyage à sec^[3]. La quantité de particules de silicium dans la trace d'usure semble inférieure à celle de l'échantillon B. Les deux pièces broyées à vitesse de rotation plus élevée présentent la même tendance (Figure 4e et Figure 4f).

Les billes en SiC ont été analysées par MEB (Figure 4c et Figure 4d). L'abrasion de la bille en SiC est observée, comme en témoignent les rainures présentes dans les traces (parallèles aux flèches bleues, qui montrent la direction de glissement). Aucune oxydation n'est constatée dans les traces, mais des particules de WC-Co oxydées sont détectées sur les billes en SiC (rectangles mauves).

En conclusion, le système d'usure WC-Co/SiC présente différents mécanismes d'usure. L'abrasion est le mécanisme principal, car elle est observée sur les surfaces de WC-Co. L'oxydation est présente dans la trace d'usure et dans les débris rejetés en bordure de trace. De plus, une adhésion de silicium sur le WC-Co et de WC-Co sur la bille en SiC est détectée. Les billes en SiC ne subissent pas d'oxydation, mais uniquement de l'abrasion. Aucune différence notable n'est observée entre les différentes conditions de broyage.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Avec un traitement adapté et courant dans l'industrie carburrière (broyage planétaire et frittage sous vide), les poudres recyclées peuvent tout à fait être compétitives par rapport aux poudres nobles. Les pièces broyées en milieu humide présentent une microstructure plus homogène et de meilleures propriétés mécaniques. La dureté est supérieure pour une même ténacité à la rupture. Les mécanismes d'usure du système WC-Co/SiC résultent d'une combinaison d'abrasion, d'adhérence et d'oxydation. L'oxydation est observée uniquement sur la pièce en WC-Co et non sur les billes en SiC. Etant donné que le principal mécanisme d'usure est l'abrasion (marqué par les rainures parallèles à la direction de glissement), la résistance à l'usure va être proportionnelle à la dureté des échantillons.

Cependant, les mesures tribologiques effectuées ne permettent pas de caractériser les systèmes réels car, dans ces derniers, l'usure et la corrosion apparaissent simultanément. La tribocorrosion (étude simultanée de l'usure et de la corrosion) pourrait donc s'avérer intéressante pour compléter les caractérisations des WC-Co. ■

BIBLIOGRAPHIE

1. K. B. Shedd, E. A. McCullough, and D. I. Bleiwas, "Global trends affecting the supply security of cobalt," *Min Eng*, vol. 69, no. 12, pp. 37-42, 2017.
2. A. Shemi, A. Magumise, S. Ndlovu, and N. Sacks, "Recycling of tungsten carbide scrap metal: A review of recycling methods and future prospects," *Min Eng*, vol. 122, pp. 195-205, 2018.
3. A. Mégret, V. Vitry, and F. Delanois, "Study of the Processing of a Recycled WC-Co Powder: Can It Compete with Conventional WC-Co Powders?," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 7, pp. 448-458, 2021.