

1115 4. Symposium européen de métallurgie des poudres.  
Grenoble, France, 13-16 mai 1975

'VIS-IMP-2080

FR7600165

1115  
USA

PRÉPARATION DES POUDRES EN VUE DE LA FABRICATION D'ACIERS  
FERRITIQUES RENFORCÉS PAR DISPERSION D'OXYDES

I. COHEUR, L. DE WILDE

C.E.N./S.C.K., Mol, Belgique

---

POWDER PROCESSING FOR THE FABRICATION OF OXIDE DISPERSION  
STRENGTHENED FERRITIC STEELS

Summary

The addition of Ti to the powder mixtures, which will finally give oxide dispersion strengthened ferritic steels, causes the appearance of large oxide particles in the end product. These particles are detrimental to the tensile properties at 700°C and therefore the conclusions of the previous study (1) are no more valid when Ti containing mixtures are processed.

The effect peculiar to each mill has nevertheless been shown with binary powder mixtures Fe-TiO<sub>2</sub>. In this case, the relationship between the end product properties and the mill type has been defined more accurately.

PULVERVORBEREITUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON FERRITSTÄHLEN  
VERSTÄRKT DURCH DISPERSION VON OXYDEN

Zusammenfassung

Der Zusatz von Ti-Pulver zu den Pulvermischungen für die Herstellung von Ferritstählen verstärkt durch Dispersion von Oxyden gibt grössere oxydteilchen im Endprodukt. Diese grösseren Teilchen sind schädlich für die mechanischen Eigenschaften bei 700°C, und die Schlussfolgerungen der vorigen Arbeit (1) sind nicht mehr gültig, wenn Ti haltige Mischungen aufbereitet werden.

Die jedem Mischapparat eigene Wirkung wird gezeigt bei den Fe-TiO<sub>2</sub> Mischungen. Dazu wird eine genauere Beziehung bestimmt zwischen den Eigenschaften des Endprodukts und dem Appartyp.

### Résumé

L'introduction de poudre de titane métallique dans les mélanges destinés à la fabrication des alliages ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes provoque l'apparition dans le produit fini de grosses particules d'oxydes et tend à modifier les conclusions de l'étude précédente (1) quant à l'utilité des broyeurs utilisés. L'effet propre à chaque broyeur a cependant été démontré avec des mélanges binaires Fe-TiO<sub>2</sub>. La relation entre les qualités du produit final et le type de broyeur utilisé a dans ce cas pu être précisée.

### INTRODUCTION

Le meilleur comportement aux points de vue fragilisation et gonflement sous irradiation des alliages ferritiques vis-à-vis des aciers austénitiques comme gainage des éléments combustibles des réacteurs rapides est généralement reconnu. D'autre part, l'introduction d'une fine dispersion d'oxydes réfractaires a permis de conférer à ces alliages ferritiques une tenue mécanique à chaud sensiblement équivalente à celle de leurs concurrents austénitiques (2). Les différents alliages renforcés par dispersion qui ont servi aux études menées au C.E.N./S.C.K. ont été fabriqués par mélange des poudres suivant un schéma dont la mise au point a été décrite précédemment (1). Le meilleur compromis entre de bonnes propriétés à chaud et la possibilité de fabrication de tubes minces par étirage à froid a été trouvé pour la composition Fe-13Cr-1,5Mo-3,5Ti-2TiO<sub>2</sub>. Encouragé par ce succès, le C.E.N./S.C.K. a décidé d'examiner les possibilités d'industrialisation de la fabrication de cet alliage.

Parmi la succession des appareils destinés à préparer au laboratoire les mélanges de poudres, un seul baptisé "moulin à billes" poserait des difficultés à être réalisé dans des dimensions pouvant assurer la production requise. L'utilité de cet appareil ayant été seulement démontrée dans le cas de mélanges ne contenant pas de titane métallique (1,3) il nous a semblé utile non seulement de vérifier les conclusions de cette étude avec la composition actuellement adoptée mais aussi de dégager l'action particulière de chaque appareil sur la poudre et sur le mélange en vue de procéder à des choix ultérieurs plus judicieux.

### DESCRIPTION DE LA METHODE DE LABORATOIRE

La figure 1 ci-contre donne la succession des opérations destinées à préparer les mélanges de poudre. Par rapport à la méthode décrite en (1) nous remarquons un seul changement, le mélangeur en V a été remplacé par un mélangeur cubique. La similitude de fonctionnement de ces deux types de mélangeurs est telle que les conclusions ayant trait à l'utilisation du mélangeur en V restent sans doute valables pour le mélangeur cubique. Nous attirons l'attention sur l'appareil baptisé "moulin à billes" dont une photo est donnée à la figure 2. Il avait été introduit pour améliorer la dispersion par destruction des agglomérats d'oxydes existant encore après le passage dans le broyeur à boulets.

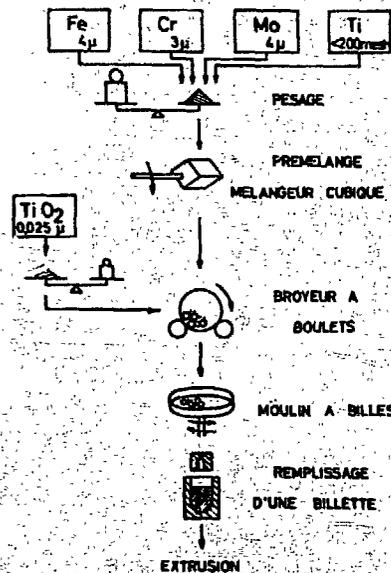


Fig.1 : Succession des opérations de préparation des poudres

## ETUDE DE LA METHODE DE LABORATOIRE

Avec des mélanges contenant du Ti métallique

Des mélanges de composition Fe-13Cr-1,5Mo-3,5Ti-2TiO<sub>2</sub>, obtenus à partir des poudres métalliques élémentaires de Fe ex-carbonyl (4 $\mu$ ), de Cr magnésiothermique (3 $\mu$ ) de Mo (4 $\mu$ ) de Ti (<200 mesh) et de poudre de TiO<sub>2</sub> (0,015-0,040 $\mu$ ) ont été traités différents temps dans le broyeur à boulets et dans "le moulin à billes". La figure 3 montre l'aspect des différentes poudres de départ. Avec les différents mélanges, on a fabriqué par extrusion des barres pleines. Le tableau 1 ci-dessous donne les résultats des essais de traction sur ces barres après homogénéisation, rétreinte à chaud et vieillissement de 2 jours à 800°C.

N° barre	Broyeur à boulets	Moulin à billes	limite élastique à 0,2% (kg/mm <sup>2</sup> )	Charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> )	Allongement (%)
391	1 h	0	16,6	18,7	24
392	8 h	0	13,5	15,0	30
393	24 h	0	12	13,2	36
394	0	1 h	17,2	20,2	26
395	0	8 h	15,8	19,1	24
396	0	24 h	13,4	15,0	26
397	0	48 h	15,4	17,3	28

Tableau 1 : Propriétés mécaniques à 700°C des barres titanifères après vieillissement

Contrairement à ce qui avait été observé en (1), on obtient le résultat paradoxal que plus le temps de passage dans les appareils est long, plus les propriétés deviennent mauvaises. On observe d'autre part, en fonction du temps de broyage, un nombre de plus en plus élevé de grosses particules d'oxydes dans le produit fini. Il semblait étonnant que ces grosses particules aient pu provenir d'une réagglomération du TiO<sub>2</sub> pendant les opérations de broyage puisque l'étude initiale avait montré précisément l'efficacité des appareils utilisés à détruire ces agglomérats. Le phénomène ne pouvait être dû qu'à l'introduction de Ti métallique et à son oxydation "in situ". Afin de vérifier cette hypothèse, un mélange de même composition mais sans oxyde a été traité dans les deux appareils et effectivement nous avons de nouveau observé l'apparition de ces grosses particules. Celles-ci peuvent être une cause directe de la diminution des propriétés mécaniques mais elles sont aussi l'indication d'un taux de plus en plus élevé en oxygène et par conséquent d'une diminution de la concentration en titane de la matrice métallique. Or, au cours du vieillissement, une phase intermétallique  $\chi$  précipite (4) et son effet s'ajoute à celui de la dispersion pour donner d'excellentes propriétés à chaud au matériau (5). La diminution de la concentration en titane par suite de son oxydation entraînerait automatiquement une moins grande quantité de phase  $\chi$  précipitée après vieillissement et par conséquent un abaissement des performances mécaniques.

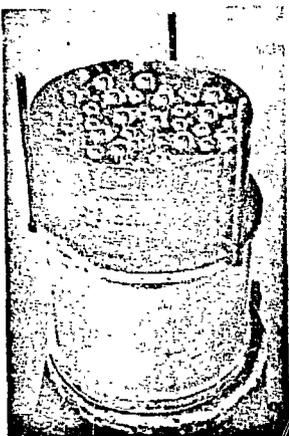


Fig. 2 : Vue du "moulin à billes"



Fe

10μ



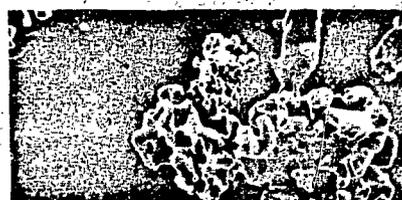
Cr

10μ



Mo

10μ



Ti

50μ

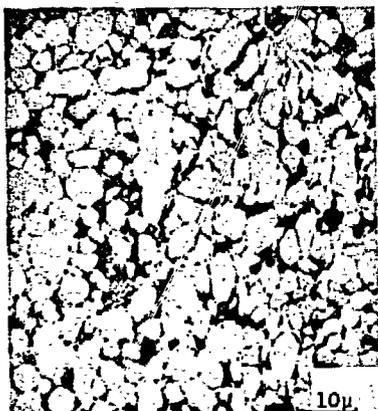


Fig. 5 : section polie dans une carotte Fe-TiO<sub>2</sub> comprimée à froid-Essai n°4

Fig. 3 : aspect des poudres de départ

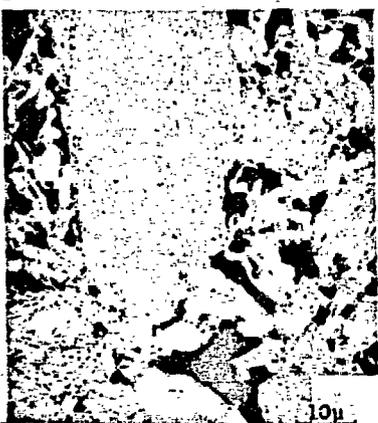


Fig. 6 : Section polie dans une carotte Fe-TiO<sub>2</sub> comprimée à froid-Essai n°5



Fig. 7 : Aspect du mélange Fe-TiO<sub>2</sub> Essai n°2

D'autre part, l'observation de sections polies dans des carottes comprimées isostatiquement à froid a permis de se rendre compte d'une différence essentielle dans l'effet des deux broyeurs sur la poudre. Le broyeur à boulets recouvre simplement les poudres métalliques par l'oxyde de titane nettement plus fin tandis que le "moulin à billes" donne lieu au phénomène de "mechanical alloying" tel que l'a décrit Benjamin (6). Ce phénomène apparaîtra mieux encore dans l'étude suivante.

#### Avec des mélanges Fe-TiO<sub>2</sub>

A cause de l'effet perturbateur dû à l'oxydation du Ti métallique, l'étude ci-dessus ne nous permettait pas de conclure quant à l'efficacité des appareils utilisés. Une différence fondamentale entre les deux appareils avait bien été mise en évidence par observation du mélange avant les traitements ultérieurs mais l'apparition du "Mechanical Alloying" considéré par d'autres comme essentiel pour l'obtention d'une dispersion vraiment efficace ne correspondait pas avec les résultats de nos essais de traction.

Nous avons alors procédé à une série d'essais sur le simple mélange binaire Fe-2% en poids de TiO<sub>2</sub> afin de vérifier si pour ce mélange moins sensible à l'oxydation une concordance existait entre les propriétés mécaniques du produit fini et l'apparition du "mechanical alloying".

Les poudres de Fe et de TiO<sub>2</sub> sont celles déjà utilisées dans l'étude des mélanges contenant du Ti (voir § ci-dessus). Les temps de séjour dans le broyeur à boulets ont été de 1h-8h et 24h et dans le "moulin à billes" de 24 et 48h.

Avec chaque mélange nous avons effectué les opérations et contrôles suivants :

-compression à froid-compression à chaud-extrusion +

-essai de traction à t° ordinaire

-observation métallographique

-mesure de la dureté à t° ordinaire

-compression à froid-compression à chaud +

-observation métallographique

-mesure de la dureté à T° ordinaire

-analyse de la teneur en oxygène

-compression isostatique à froid +

-observation métallographique

-examen des poudres au S.E.M.

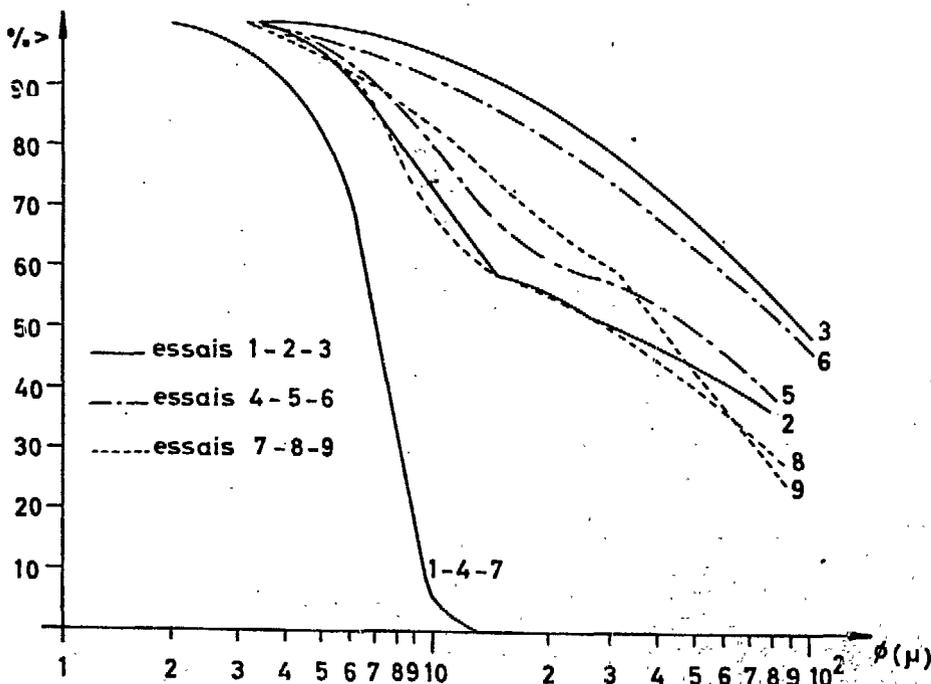
-mesure de la granulométrie par sédimentation

Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus et la figure 4 donne la répartition granulométrique des mélanges après les différents essais.

L'examen en coupe d'une carotte comprimée isostatiquement à froid et l'observation à l'aide du S.E.M. nous montre la différence déjà indiquée précédemment dans le mode d'action des broyeurs. Le broyeur à boulets recouvre simplement le Fe par le TiO<sub>2</sub> (fig. 5). Nous pouvons remarquer à ce sujet qu'un recouvrement total est possible en effet d'après (7),  $f_c = \frac{4 \cdot d_0}{d_m} = 1,7 \text{ vol\%} = 0,91\% \text{ en poids}$  dans notre cas.

L'extrusion de cette poudre détruit cependant cette couche et il en résulte une dispersion assez grossière qui améliore toutefois les propriétés mécaniques comme l'indique le tableau 2. La courbe granulométrique est inchangée dans cet appareil. Par contre, le "moulin à billes" donne lieu au phénomène de "mechanical alloying" comme on peut le voir sur les sections polies des carottes comprimées à froid et dans les photos réalisées à l'aide du S.E.M. (fig. 6 et 7). La courbe granulométrique nous montre une augmentation considérable de la dimension des particules et nous avons défini le degré de "mechanical alloying" comme étant la proportion de grains dont la dimension est plus grande que la dimension  $k_{10}$  du produit initial (soit 9,5  $\mu$ ). Les valeurs de ce paramètre en fonction du temps de passage dans les deux appareils sont données dans le tableau 2. On peut observer une corrélation assez nette entre ce paramètre et les propriétés mécaniques. Ces dernières étant nettement améliorées par passage de la poudre dans le "moulin à billes".

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Broyeur à boulets	1h	1h	1h	8h	8h	8h	24h	24h	24h
Moulin à billes	0h	24h	48h	0h	24h	48h	0h	24h	48h
Limite élastique à 0,2% (Kg/mm <sup>2</sup> )	25,5	36,2	41,0	28,1	36,2	43	26,3	35,8	41
Charge de rupture (Kg/mm <sup>2</sup> )	36,1	45,7	52,0	38,3	46,2	53	41,2	46	50,3
Allongement (%)	22	22	18	25	20	17	23	20	19
Dureté après extrusion	121	142	170	118	145	172	124	147	157
Dureté après compression	121	149	186	127	169	190	130	155	177
Teneur en oxygène (%)	0,96	1,24	1,20	1,08	1,30	1,25	1,15	1,33	1,43
Dimension moyenne (k 50) (μ)	7,4	28	95	7,2	49	85	7,2	31	41
Degré de "Mechanical Alloying" (%)	0	75	95	0	82	92	0	72	83

Tableau 2 : Résultats des essais avec des mélanges Fe-TiO<sub>2</sub>Fig. 4 : Répartition granulométrique des mélanges Fe-TiO<sub>2</sub>

Nous remarquons aussi que la dureté est plus élevée après compression à chaud qu'après extrusion. Cela peut être dû à une agglomération des particules d'oxydes ou à une diminution de l'écrouissage introduit par le "mechanical alloying" résultant d'une température plus élevée pendant l'extrusion. Nous noterons à ce sujet que le durcissement introduit par déformation mécanique à froid se conserve après des traitements thermiques à haute température dans du Fe renforcé par dispersion (8).

Une observation assez intéressante est le fait qu'après 24h de moulinage dans le broyeur à boulets, la poudre semble moins apte à subir un "mechanical alloying" subséquent. Cela pourrait être dû à un recouvrement plus uniforme des particules métalliques qui rendrait les chocs ou la friction entre particules et boulets du broyeur moins efficaces. Cet effet se traduit par ailleurs par une diminution des performances mécaniques des produits finis.

En ce qui concerne l'oxydation du mélange pendant les opérations de broyage nous constatons qu'elle s'élève à 100 à 200 ppm/h dans le broyeur à boulets et à 100 ppm/h environ dans le "moulin à billes". Aucune corrélation ne semble exister entre la teneur finale en oxygène et les autres propriétés.

#### CONCLUSIONS

1. L'utilisation du "moulin à billes" améliore par le phénomène de "mechanical alloying" les propriétés des produits extrudés à condition que le mélange ne contienne pas de Ti métallique. Dans ce dernier cas, l'oxydation préférentielle de cet élément masque l'effet bénéfique du phénomène par l'apparition de grosses particules d'oxyde et par une diminution de la quantité de phase  $\chi$ .
2. Le "mechanical alloying" a pu être évalué quantitativement dans le cas de mélanges Fe-TiO<sub>2</sub>, par la proportion de particules de dimensions supérieures à  $k_{10}$  de la poudre de départ. Une relation existe entre ce paramètre et les propriétés du fer renforcé par dispersion.
3. D'autre part une utilisation trop longue du broyeur à boulets donne une poudre moins bonne pour le passage subséquent dans le "moulin à billes" et diminue la qualité du produit fini.

#### REMERCIEMENTS

Cette étude est une contribution au projet "Alliages Ferritiques" dont la direction est assurée par Monsieur J.-J. Huët, Chef du département métallurgie. Nous le remercions vivement pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à nos tentatives d'amélioration de cette étape de la fabrication. Nous remercions aussi tous les autres collaborateurs à ce projet, notamment nos collègues de la section "Propriétés" qui ont bien voulu caractériser ou tester un grand nombre d'échantillons.

#### Références

1. L. De WILDE, H. MASSAUX, J. NOELS : Powd. Tech. 4 (1970/71), 173-179
2. J.-J. HUET, V. LEROY ; Nucl. Tech. vol 24 Nov. 1974, 216-224
3. J.-J. HUET, H. MASSAUX, L. DE WILDE, J. NOELS : Rev. de Mét. Déc. 1968, 863-869
4. N.G. BORISKINA, I. I. KORNILOV : Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1960 n°1, 50-58
5. J.P. BREYER, J.M. DIEZ, V. LEROY, J.-J. HUET, L. HABRAKEN : CRM n°36 Sept. 1973, 67-75
6. J.S. BENJAMIN, T.E. VOLIN : Met. Trans 5 (1974), 1929-1934  
J.S. BENJAMIN, Met. Trans. 1 (1970), 2943-2951  
J.S. BENJAMIN, R. ERGANG : Z. Metallkde. 65 (4) 1974, 255-260
7. C.W. CORTI, P. COTTERILL : Powd. Met. Int. 6 (1) 1974, 23-25
8. Y. IMAI, H. HIROTANI "Powder Metallurgy" Leszynski Ed. New-York 1960, 359.