



HAL
open science

INFLUENCE DES CARBURES DE CHROME SUR LE COMPORTEMENT THERMODILATOMETRIQUE D'ALLIAGES TERNAIRES BASE NICKEL, BASE COBALT ET BASE FER A HAUTE TENEUR EN CARBONE

Pierric Lemoine, Patrice Berthod

► **To cite this version:**

Pierric Lemoine, Patrice Berthod. INFLUENCE DES CARBURES DE CHROME SUR LE COMPORTEMENT THERMODILATOMETRIQUE D'ALLIAGES TERNAIRES BASE NICKEL, BASE COBALT ET BASE FER A HAUTE TENEUR EN CARBONE. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2009, 34, pp.61 - 76. <hal-02164339>

HAL Id: hal-02164339

<https://hal.science/hal-02164339v1>

Submitted on 25 Jun 2019

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.



HAL Authorization

**INFLUENCE DES CARBURES DE CHROME SUR LE COMPORTEMENT
THERMODILATOMETRIQUE D'ALLIAGES TERNAIRES BASE NICKEL, BASE
COBALT ET BASE FER A HAUTE TENEUR EN CARBONE**

Pierric LEMOINE, Patrice BERTHOD

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (U.M.R. 7555), équipe Thermodynamique et Corrosion
Faculté des Sciences et Techniques, Université Henri Poincaré Nancy 1,
BP 239, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France.

Abstract – Influence of the density of chromium carbides on the thermal expansion of ternary alloys based on nickel, cobalt or iron with high carbon contents Nine ternary alloys, based on Ni, Co or Fe, with 30wt.% Cr and three different carbon contents (1.2, 1.6 and 2.0wt.%C), were synthesized by foundry and their dilatometric behaviours were studied. All of them contain high carbides fractions (often more than 30%). The Ni alloys, the matrixes of which do not know changes, lead to expansion curves which are almost linear, except near 1200°C where the carbide network begins to stress the matrix in compression since thermal expansion is lower for carbides than for matrix. The matrix of the Co alloys resist more to this action of the carbides but the HCP → FCC matrix change may modify the thermal expansion behaviour. The BCC → FCC change induces a contraction in two of the Fe alloys, followed by a faster expansion and sometimes followed by a contraction near 1200°C. The microstructure anisotropy may also influence thermal expansion in some cases.

Résumé – Neuf alliages ternaires, basés sur le nickel, le cobalt ou le fer, contenant 30% de chrome et trois teneurs en carbone, 1,2%, 1,6% et 2% (en masse), ont été élaborés par fonderie et testés en dilatation thermique jusqu'à 1200°C. Ces alliages contiennent de fortes fractions de carbures, pouvant excéder 30% en masse. Les alliages base Ni, sans transformation de la matrice, se dilatent linéairement jusque vers 1200°C, température à laquelle le réseau de carbures, dont la dilatation thermique est moins grande, commence à comprimer la matrice. Les alliages base Co sont moins sensibles à cette action des carbures à l'approche de 1200°C, mais le changement de matrice HC → CFC induit des modifications de comportement vers 900°C pour l'alliage à 1,2%C. Les alliages base Fe, très chargés en carbures ($M_{23}C_6$), ont leur comportement dilatométrique influencé par le changement de matrice CC → CFC (contraction transitoire vers 900°C, suivi par une dilatation plus rapide). L'anisotropie microstructurale peut aussi induire une anisotropie pour le comportement dilatométrique.

Tirés-à-part : P. BERTHOD, LCSM, UHP Nancy 1, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

1. INTRODUCTION

Certains des superalliages industriels utilisés pour des applications à haute température sont renforcés mécaniquement par des carbures ($M_{23}C_6$, M_7C_3 , MC, ...) formés à partir d'éléments tels que le chrome (notamment pour les alliages formeurs de chromine), le tungstène ou le tantale [1, 2]. Dans les alliages de fonderie, ces carbures apparaissent souvent à la fin de la solidification, formant un composé eutectique avec la matrice. La présence de ces phases durcissantes aux joints de grains peut avoir un effet sur le comportement thermodilatométrique des alliages, comme il l'a déjà été montré sur des superalliages base cobalt renforcés par carbures de tantale [3]. En effet les carbures ont un coefficient de dilatation inférieur à celui de la matrice [4, 5], et ils sont alors susceptibles d'influencer le comportement dimensionnel de l'alliage lors de la montée en température [6].

La microstructure d'alliages de fonderie est souvent anisotrope du fait de la croissance privilégiée des dendrites suivant le gradient thermique local apparaissant à la solidification. Cette anisotropie peut avoir un effet sur diverses propriétés, telles que les propriétés mécaniques [7], le comportement en oxydation à haute température [8] ou le comportement dilatométrique d'alliages renforcés par carbures [9]. Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la densité de carbures sur le comportement thermodilatométrique d'alliages formeurs de chromine lorsqu'ils contiennent des carbures en densité particulièrement importante, tout en tenant compte d'un possible effet de l'anisotropie microstructurale.

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Alliages étudiés

Des alliages base nickel, base cobalt et base fer contenant 30% massique de chrome et des teneurs massiques en carbone de 1,2%, 1,6% et 2,0% ont été élaborés par fonderie. La fusion a été réalisée dans un four à induction haute fréquence CELES (300kHz), sous atmosphère inerte d'argon (300 millibars). Des lingots de 100 grammes de forme conique ont été synthétisés à partir de métaux purs à plus de 99,8% massique : nickel et cobalt (Eramet), fer et chrome (Alfa Aesar), et carbone (graphite). La fusion et la solidification des lingots se sont faites dans une sole en cuivre refroidie par un circuit d'eau. Les éventuelles contraintes apparues lors de la solidification ont été relaxées grâce à un traitement de détensionnement de deux heures à 1000°C en four tubulaire, suivi d'un refroidissement lent en four éteint.

2.2. Observations microstructurales

Les observations microstructurales ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL30, à partir d'échantillons enrobés à froid (résine Araldite CY230 et durcisseur Escil HY956) et polis sous eau au papier SiC de grade variant de 80 à 1200. Le polissage de finition a été réalisé au feutre avec dépôt de pâte diamant de 1 μ m. La préparation métallographique des échantillons a permis une observation satisfaisante de la microstructure et des fractions surfaciques de carbures en mode BSE (électrons rétrodiffusés) sous une tension d'accélération de 20kV.

2.3. Dilatation thermique

Les expériences de dilatation thermique ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre TMA 92-16.18 Setaram, sur des éprouvettes de taille 4mm \times 4mm \times 2mm environ. L'éprouvette d'épaisseur 2mm environ (mesurée au centième de millimètre près, avant l'expérience) est placée entre deux

disques d'alumine. L'un repose sur le fond plat de la canne enveloppe, et l'autre s'interpose entre le dessus de l'éprouvette étudiée et la tige d'alumine transmettant le déplacement au capteur situé dans une partie plus haute de l'appareil. Une charge de 10g assure le contact entre la face supérieure de l'éprouvette, le disque supérieur et la tige d'alumine. Ces essais ont été faits sous atmosphère inerte d'argon (1 atm – 2L/h). Cependant, afin de réduire encore plus les risques d'oxydation des échantillons lors de l'expérience, un balayage d'une heure, sous fort flux d'argon à la pression de 1,5 bar, a été réalisé avant les tests.

Le programme thermique utilisé comprend :

- une montée en température de 20°C à 1200°C à la vitesse de 10°C/min,
- un palier isotherme de 600 secondes à 1200°C,
- une descente en température de 1200°C à 20°C à la vitesse de 10°C/min.

Par alliage, deux types d'échantillons ont été préparés, en procédant à leur découpe de deux façons différentes, comme indiqué en Figure 1.

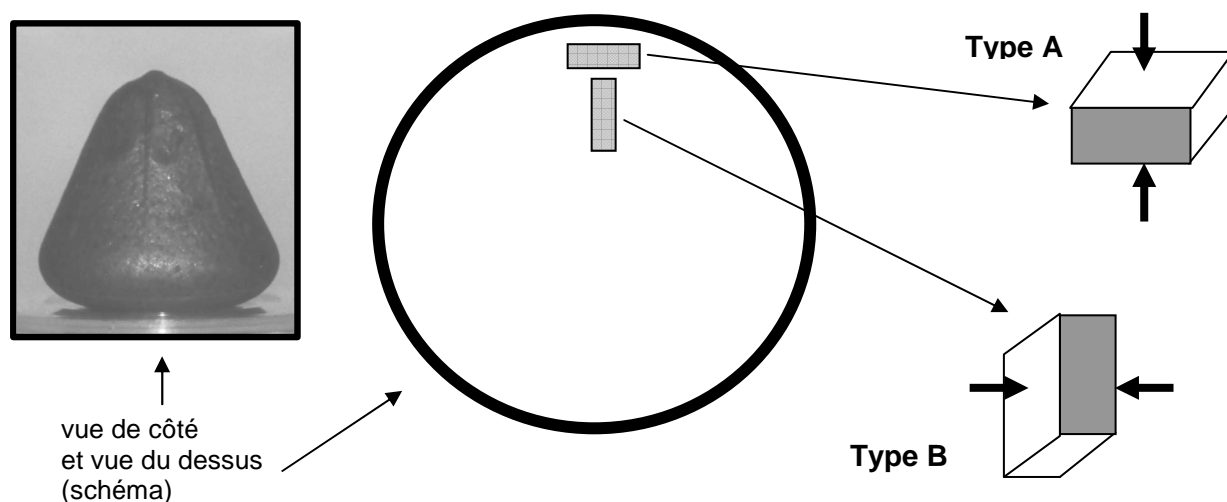


Figure 1. Dénomination des échantillons de dilatation thermique suivant leur type de découpe (les flèches indiquent la direction de dilatation thermique qui sera étudiée)

2.4. Calculs thermodynamiques

Des renseignements sur la nature des différentes phases existantes et sur l'évolution de leurs fractions massiques entre 500°C et 1200°C ont été obtenus au moyen de calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel Thermo-Calc [10] et de la base de données SSOL [11].

3. RESULTATS

3.1. Dénominations et compositions chimiques des alliages étudiés

Les compositions des alliages, données dans le Tableau I avec la dénomination utilisée pour les différents alliages, ont été mesurées au MEB par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS). Elles se sont révélées être conformes aux teneurs visées, d'une part compte tenu de l'incertitude de la méthode d'analyse ($\pm 1\%$ massique) pour les éléments de base et le chrome, et d'autre part, pour le carbone du fait des densités de carbures obtenues et du respect constaté jusqu'à présent de la procédure d'élaboration suivie (contrôles en spectrométrie à étincelage).

3.2. Microstructures initiales des alliages

Les alliages base nickel présentent deux types de microstructure : de type hypoeutectique dans le cas des alliages Ni12 et Ni16, et de type hypereutectique dans le cas de l'alliage Ni20. Les deux premiers alliages base nickel contiennent des dendrites de matrice (dont la fraction volumique diminue en passant de Ni12 à Ni16), séparées les unes des autres par un composé eutectique constitué de carbures eutectiques primaires et de matrice, et au sein desquelles des carbures secondaires très fins sont présents de façon dispersée. La microstructure de l'alliage à 2,0% de carbone (Ni20) ne contient plus aucune dendrite et un second type de carbure, plus grossier que les carbures eutectiques, est par contre présent.

Les microstructures des alliages base cobalt sont constituées de dendrites séparées par un réseau continu de carbures eutectiques. L'augmentation de la teneur en carbone dans l'alliage s'accompagne d'une augmentation de la fraction volumique de carbures eutectiques au détriment de celle des dendrites. On observe des carbures secondaires dispersés au sein de la matrice dendritique pour les alliages les plus riches en carbone (Co16 et Co20).

Les alliages base fer présentent des microstructures similaires, constituées de dendrites contenant des carbures secondaires et entourées d'un composé eutectique matrice + carbures, dont le réseau devient plus dense avec l'augmentation de la teneur en carbone dans l'alliage.

Suivant le type d'échantillon l'observation métallographique réalisée sur la face principale conduit à des microstructures qui peuvent être de formes différentes, tel qu'il l'est illustré par la Figure 2 dans le cas de l'alliage Co20.

Tableau I. Dénomination et compositions chimiques des alliages étudiés (% massique, $\pm 1\%$)

Alliages	% Ni	% Co	% Fe	% Cr	% C
Ni12	base	/	/	30	1,2
Ni16	base	/	/	30	1,6
Ni20	base	/	/	30	2,0
Co12	/	base	/	30	1,2
Co16	/	base	/	30	1,6
Co20	/	base	/	30	2,0
Fe12	/	/	base	30	1,2
Fe16	/	/	base	30	1,6
Fe20	/	/	base	30	2,0

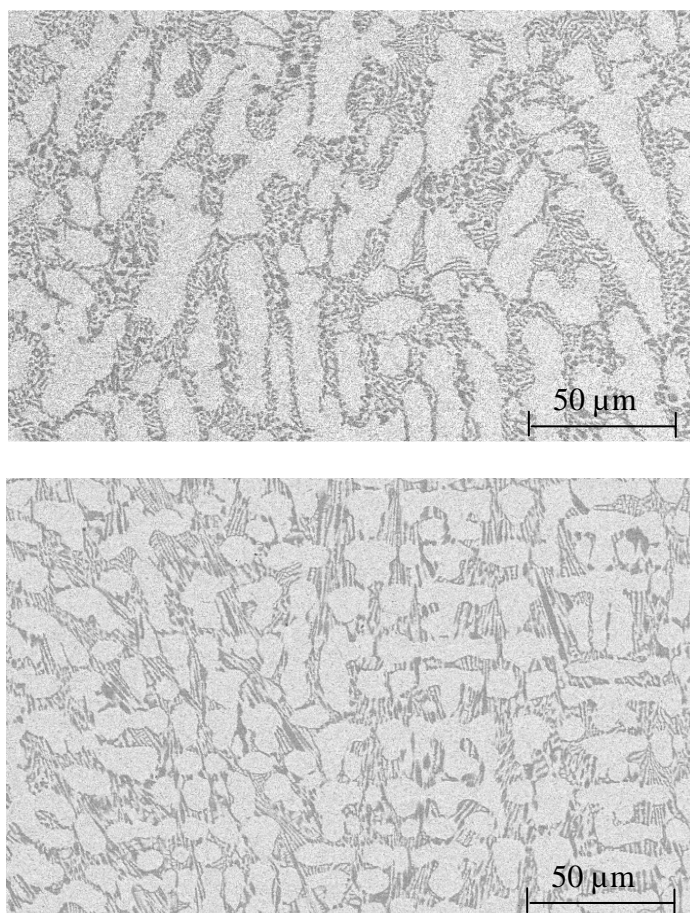


Figure 2. Microstructure de l’alliage Co20 suivant l’orientation dendritique (en haut : type A, en bas : type B)

3.3. Calculs thermodynamiques

Afin d’appréhender les changements microstructuraux pouvant se produire lors du chauffage de l’ambiante jusqu’à 1200°C, et qui pourraient influencer les courbes dilatométriques, des calculs de prévision ont été réalisés avec Thermo-Calc. Les figures 3, 4 et 5 en présentent les résultats.

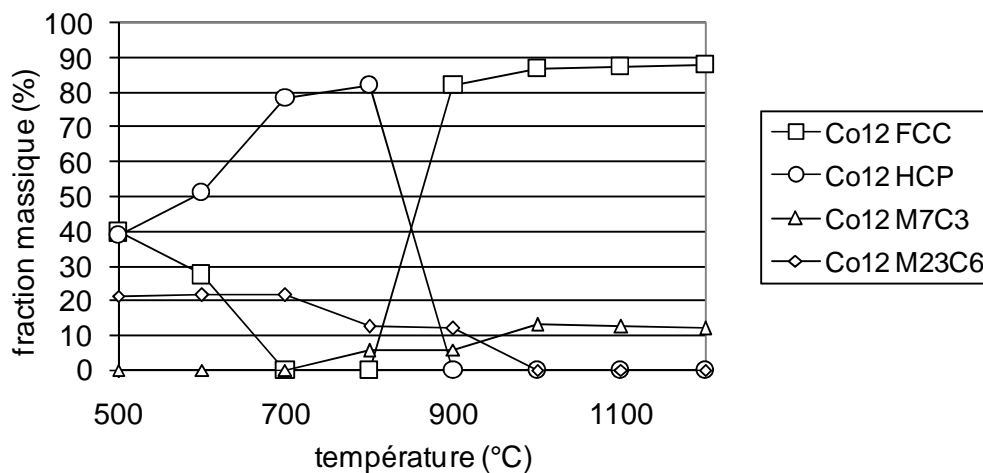


Figure 3. Les types et quantités de carbures dans les alliages de nickel en fonction de la température

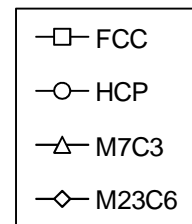
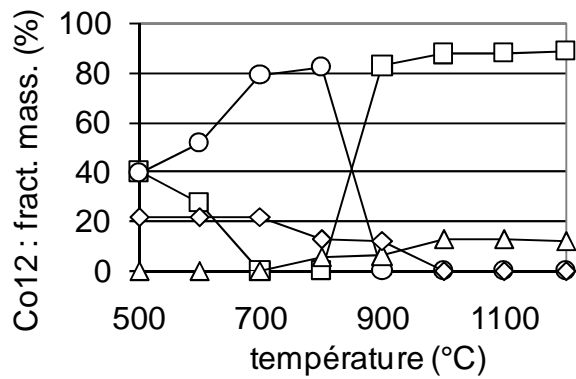
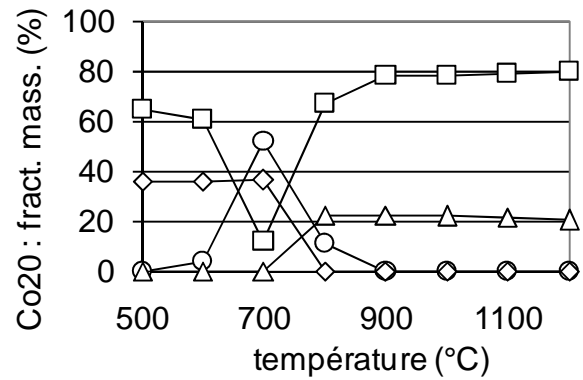
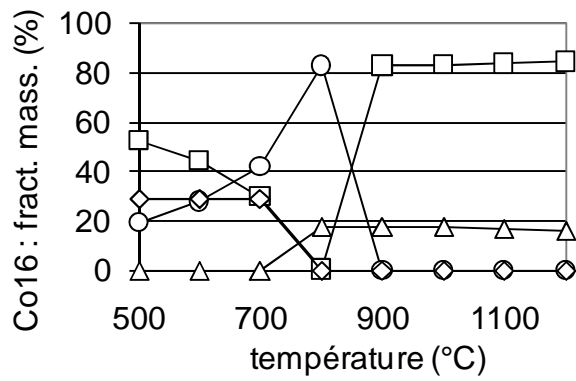


Figure 4. Les types et quantités de phases (matrice ou carbures) dans les trois alliages de cobalt, en fonction de la température (calculs Thermo-Calc)

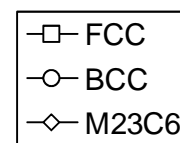
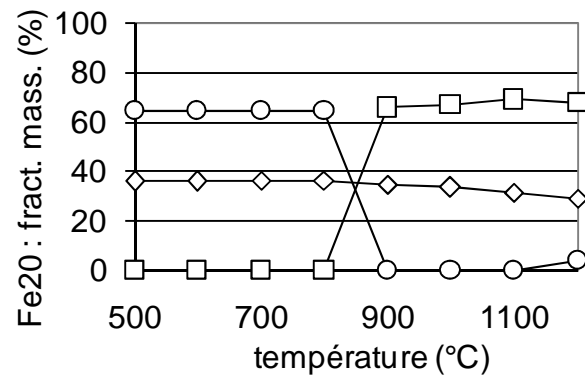
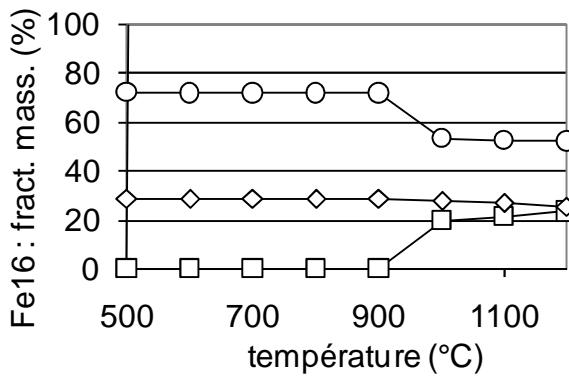
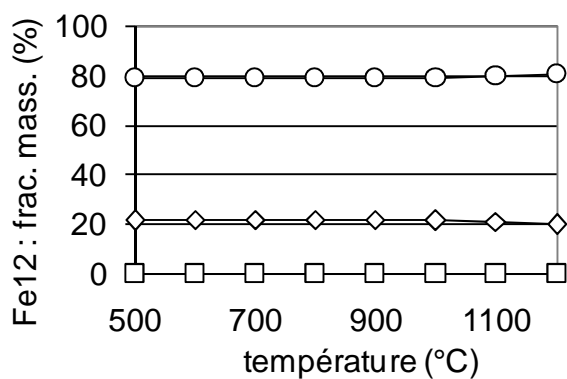


Figure 5. Les types et quantités de phases (matrice ou carbures) dans les trois alliages de fer, en fonction de la température (calculs Thermo-Calc)



Les alliages base nickel (Figure 3) sont similaires les uns aux autres du point de vue de la nature des phases présentes. Ils sont constitués de matrice austénitique (CFC) et de carbures M_7C_3 entre 500°C et 1200°C. L'alliage Ni12 contient cependant aussi une faible quantité de carbures de type $M_{23}C_6$ à 500°C (2,7% massiques de $M_{23}C_6$ contre 11,6% massiques de M_7C_3).

La matrice des alliages base cobalt (Figure 4) est constituée, à basse température d'un mélange d'une phase de structure hexagonale compacte (HC) et d'une phase cubique à faces centrées (CFC) (surtout Co12 et Co16). L'augmentation de la température depuis 500°C entraîne provisoirement une augmentation de la fraction de la phase HC aux dépens de la phase CFC avant que la première diminue et disparaisse au bénéfice de la seconde, dans les alentours de 900°C pour les trois alliages. Presque dans le même temps (grosso modo entre 700 et 900°C) les carbures passent de la stoechiométrie $M_{23}C_6$ (côté basses températures) à la stoechiométrie M_7C_3 (côté hautes températures).

Pour les alliages base fer (Figure 5), qui ne contiennent que des carbures $M_{23}C_6$ entre 500 et 1200°C, la structure de la matrice évolue avec la température mais également avec la teneur en carbone. La matrice de l'alliage Fe12 est de structure cubique centrée (CC) entre 500°C et 1200°C, alors que celles des alliages Fe16 et Fe20 ne sont dans cette structure qu'à basse température. Pour des températures supérieures, la matrice devient cubique à faces centrées (CFC). Le changement structural de l'alliage Fe16 commence vers 900°C, et n'est que partiel (co-existence des structures CC et CFC), alors qu'au même niveau de température la matrice de l'alliage Fe20 passe de totalement de CC à CFC (CC commence à réapparaître à l'approche des 1200°C).

D'une façon générale, la fraction massique des carbures augmente avec la teneur en carbone contenu dans l'alliage et diminue lorsque la température augmente, ce qui est le cas pour ces hautes teneurs en carbone comme pour des teneurs plus faibles [12-14]. Dans le cas des alliages base fer, les fractions massiques en carbures sont nettement supérieures à celles des alliages base nickel et base cobalt. Cette différence est due à la stoechiométrie des carbures, qui sont de type M_7C_3 pour les alliages base nickel et base cobalt et de type $M_{23}C_6$ pour les alliages base fer.

3.4. Résultats thermodilatométriques

Les courbes dilatométriques obtenues, considérées dans leur totalité, comportent une partie au chauffage, globalement croissante, une partie à température constante au cours de laquelle l'épaisseur de l'échantillon peut continuer d'évoluer, et enfin une partie au refroidissement qui ne se termine pas nécessairement avec une dilatation redevenue nulle (exemple de Ni20 en Figure 6).

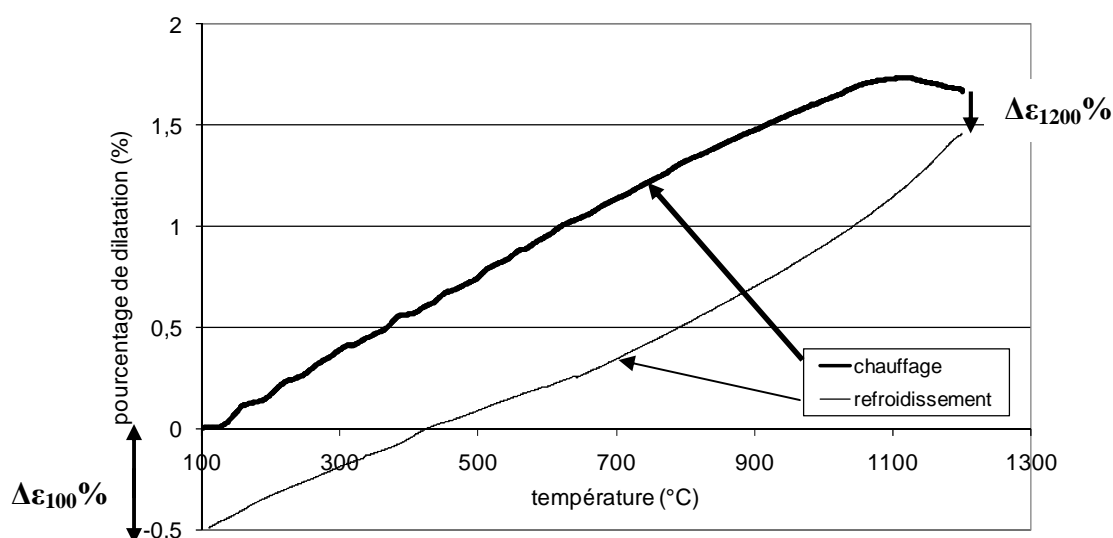


Figure 6. Exemple de courbe de dilatation dans sa totalité (ici alliage Ni20 type B)

Les tests de dilatation thermique ont été réalisés deux fois pour chaque type d'échantillon et chaque alliage. Les courbes correspondant aux alliages contenant les teneurs extrêmes en carbone (1,2 et 2%C) sont données en Figure 7 pour les alliages base nickel, Figure 8 pour les alliages base cobalt et Figure 9 pour les alliages base fer. Les coefficients de dilatation thermique linéaires moyens entre 100°C et 1200°C, ainsi que les valeurs de déformation lors du palier de 600 secondes à 1200°C ($\Delta\varepsilon_{1200}\%$) et après retour à 100°C ($\Delta\varepsilon_{100}\%$), des alliages base nickel, base cobalt et base fer sont donnés respectivement dans le Tableau II, le Tableau III et le Tableau IV.

En ce qui concerne les alliages base nickel (Figure 7), qui sont sans changement cristallin de la matrice, on observe le plus souvent une dilatation globalement linéaire sur la presque totalité de l'intervalle de température, caractérisée par un coefficient de dilatation moyen de l'ordre de $18 - 19 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. En fin de chauffage, lorsque la température est arrivée très proche de 1200°C, la dilatation thermique se ralentit et, dans la majorité des cas, elle est suivie par une contraction au-delà de 1100°C.

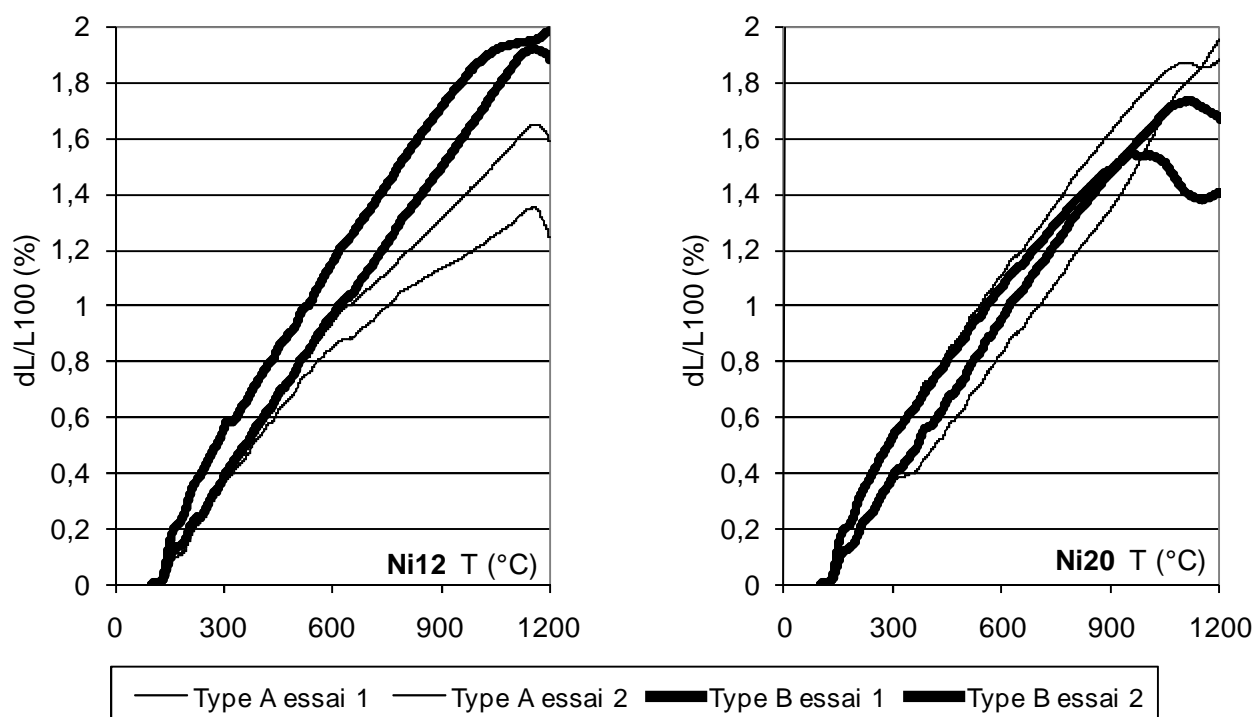


Figure 7. Dilatation thermique de deux des alliages à base de nickel

Ces contractions en fin de chauffage ont tendance à débuter à une température plus basse et à être plus prononcées (avec conséquemment une dilatation moyenne sur $[100^\circ\text{C}, 1200^\circ\text{C}]$ au total moins forte) dans le cas de l'alliage Ni20, par comparaison aux autres alliages Ni16 et Ni12. Face à ce phénomène le type de coupe de l'échantillon (A ou B) semble avoir aussi un effet, mais qui peut être différent suivant l'alliage considéré, donc sans reproductibilité. Il est à souligner le cas de l'alliage Ni12 type A qui a, par deux fois, montré un comportement particulier puisque la dilatation s'est sensiblement ralentie au-delà de 600°C environ, passant de $19 - 20$ à $12 - 13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Dans le cas des alliages de cobalt (Figure 8), on observe deux sortes de comportement pour l'alliage Co12, et ce indépendamment du type de coupe de l'échantillon puisque les deux comportements ont été observés sur les deux échantillons de chaque type. Un de ces comportements

dilatométriques se caractérise par une dilatation se ralentissant au-delà de 900°C environ, et se terminant par une quasi-stationnarité dimensionnelle en arrivant à 1200°C. A la même température, l'autre comportement se caractérise au contraire par une accélération de dilatation correspondant au passage HC → CFC de la matrice, avant de finalement terminer par une contraction assez brutale juste avant l'arrivée à 1200°C. Les deux autres alliages font preuve de plus de reproductibilité, avec une dilatation linéaire de l'ordre de $17 - 19 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour Co16 et $18 - 20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour Co20. Dans le cas de ce dernier, la dilatation thermique n'est pas exactement linéaire puisqu'elle semble s'accélérer légèrement sur tout l'intervalle de température. Toujours dans le cas de Co20, il semble que la dilatation soit légèrement plus rapide pour le type B (environ $20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) que pour le type A (environ $18 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), de façon systématique. On peut remarquer aussi que les courbes de dilatation des alliages Co16 et Co20 se situent entre les deux groupes de courbes observés pour l'alliage Co12.

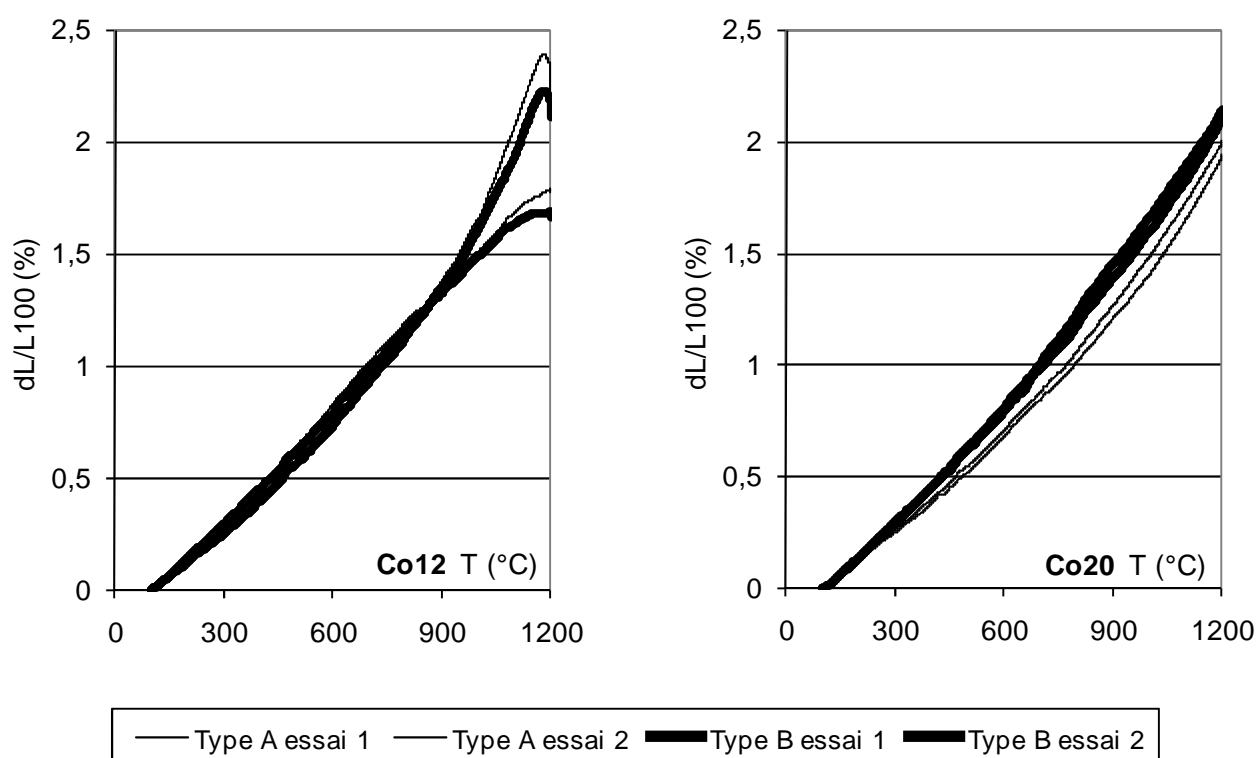


Figure 8. Dilatation thermique de deux des alliages à base de cobalt

Pour ce qui est des alliages base fer on constate deux types de comportement dilatométrique. L'alliage Fe12, ferritique (CC) sur toute la plage de température, se dilate de façon continue (mais très légèrement accélérée au fur et à mesure que la température augmente) et assez lentement puisque le coefficient de dilatation moyen est d'environ $13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, ce qui est en effet sensiblement inférieur aux alliages basés sur le nickel ou le cobalt. Pour les échantillons de type B, on observe une contraction se produisant en toute fin de chauffage (température très proche de 1200°C), alors que la dilatation se poursuit jusqu'à 1200°C pour les échantillons de type A. Les alliages Fe16 et Fe20, dont la matrice passe de ferritique (CC) à austénitique (CFC) vers 900°C, respectivement partiellement et totalement, montrent à cette température une contraction légère (Fe16) ou plus prononcée (Fe20). Cette contraction dilatométrique qui accompagne classiquement

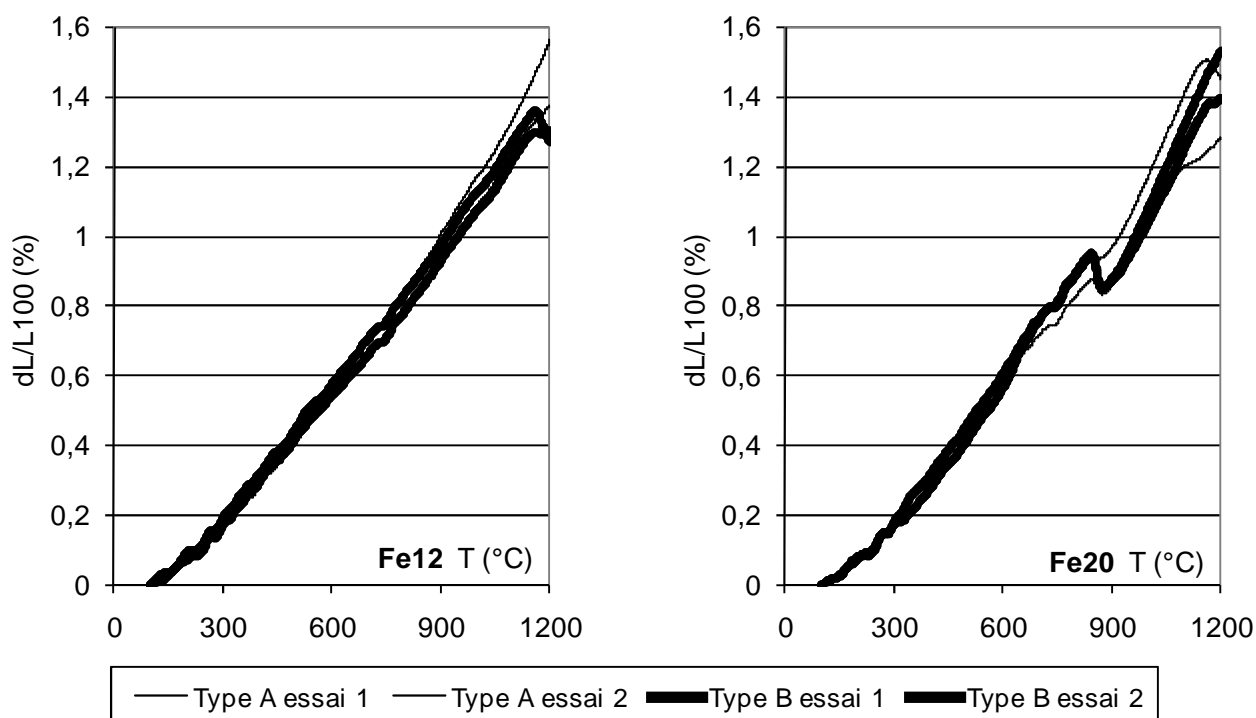


Figure 9. Dilatation thermique de deux des alliages à base de fer

Tableau II. Coefficients de dilatation thermique des alliages base nickel mesurés à partir des courbes dilatométriques et des valeurs de déformations après le palier isotherme à 1200°C ($\Delta\epsilon_{1200}\%$) et après retour à 100°C ($\Delta\epsilon_{100}\%$)

température (°C)	coefficient de dilatation thermique linéaire moyen ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$)					
	Ni12 type A	Ni12 type B	Ni16 type A	Ni16 type B	Ni20 type A	Ni20 type B
1200 1160	/	/	/	/	17,8	/
1160 1150	12,8					
1150 1140						
1140 1120		18,5	18,4	19,3		
1120 1070						
1070 640	19,6	18,3				
640 100						
$\Delta\epsilon_{1200}\%$	-0,23	-0,15	-0,05	-0,13	-0,05	-0,20
$\Delta\epsilon_{100}\%$	-0,63	-0,28	-0,05	-0,30	-0,04	-0,49

Tableau III. Coefficients de dilatation thermique des alliages base cobalt mesurés à partir des courbes dilatométriques et des valeurs de déformations après le palier isotherme à 1200°C ($\Delta\varepsilon_{1200}\%$) et après retour à 100°C ($\Delta\varepsilon_{100}\%$)

température (°C)	coefficient de dilatation thermique linéaire moyen ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$)					
	Co12 type A	Co12 type B	Co16 type A	Co16 type B	Co20 type A	Co20 type B
1200	?	?	16,9	18,8	17,8	19,6
850						
850	16,6	16,5				
100						
$\Delta\varepsilon_{1200}\%$?	?	0,01	0,02	0,03	0,03
$\Delta\varepsilon_{100}\%$?	?	-0,03	0,13	0,14	0,10

Tableau IV. Coefficients de dilatation thermique des alliages base fer mesurés à partir des courbes dilatométrique et des valeurs de déformations après le palier isotherme à 1200°C ($\Delta\varepsilon_{1200}\%$) et après retour à 100°C ($\Delta\varepsilon_{100}\%$)

température (°C)	coefficient de dilatation thermique linéaire moyen ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$)					
	Fe12 type A	Fe12 type B	Fe16 type A	Fe16 type B	Fe20 type A	Fe20 type B
1200	12,9	/	18,4	21,5	/	/
1160						
1160		13,1	/	/	22,1	19,5
1140						
1140						
920						
920		/	/	/	/	/
890						
880						
880		13,3	12,8	/	/	/
850						
840						
840	13,6	/	/	/	/	
100						
$\Delta\varepsilon_{1200}\%$	-0,02	-0,11	0,00	0,01	-0,07	-0,04
$\Delta\varepsilon_{100}\%$	-0,22	-0,44	0,01	0,02	-0,16	-0,19

le passage d'un réseau cristallin non compact à un réseau cristallin compact, a donc une amplitude très en rapport avec la quantité de matrice passant de CC à CFC. Si, pour l'alliage Fe16, on n'observe à nouveau plus de ralentissement de dilatation, ou d'inversion suivie de contraction, en arrivant à 1200°C, elle réapparaît dans le cas de l'alliage Fe20, plus pour les échantillons de type A que pour ceux de type B. On peut noter de plus que le coefficient de dilatation moyen sur la partie de courbe haute température (au-delà de la contraction des 900°C), est devenu sensiblement supérieur à celui des parties basse température ($18 - 19 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ contre $13 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$).

4. DISCUSSION

Contenant plus de 1% massique de carbone, les alliages de cette étude possèdent tous un réseau de carbure très développé que l'on peut considérer, en première approximation, comme continu ou tout du moins assez fortement interconnecté, et aussi qui présente une surface de contact matrice/carbures particulièrement grande (par unité de volume), comme le suggèrent les observations métallographiques. Par ailleurs, les carbures de chrome possèdent un coefficient de dilatation thermique assez faible (de l'ordre de $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) par comparaison avec celui de la matrice (de l'ordre de $15 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour une matrice de Fer de type cubique centré et de $20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour les matrices cubiques à faces centrées de Ni, de Co ou de Fe pour certaines températures [6,9]). De ce fait, l'augmentation de la température des alliages lors des essais thermodilatométriques est susceptible d'entraîner, à l'échelle de la microstructure, le développement d'un état de contraintes au sein des alliages : contrainte de traction croissante dans le squelette continu de carbures provoquée par l'allongement plus grand imposé par la matrice, et contrainte de compression dans la matrice consécutive à sa dilatation contrariée par le voisinage des carbures. Ceci peut être schématisé par la Figure 10. La déformation en traction des carbures est nécessairement élastique jusqu'à 1200°C (et même jusqu'à l'approche de leur température de fusion qui est supérieure à 1500°C pour les Cr_{23}C_6 et qui vaut presque 1800°C pour les Cr_7C_3), alors que la compression de la matrice métallique, qui peut être de nature élastique à température basse ou modérée, peut devenir viscoplastique avant même d'atteindre 1200°C .

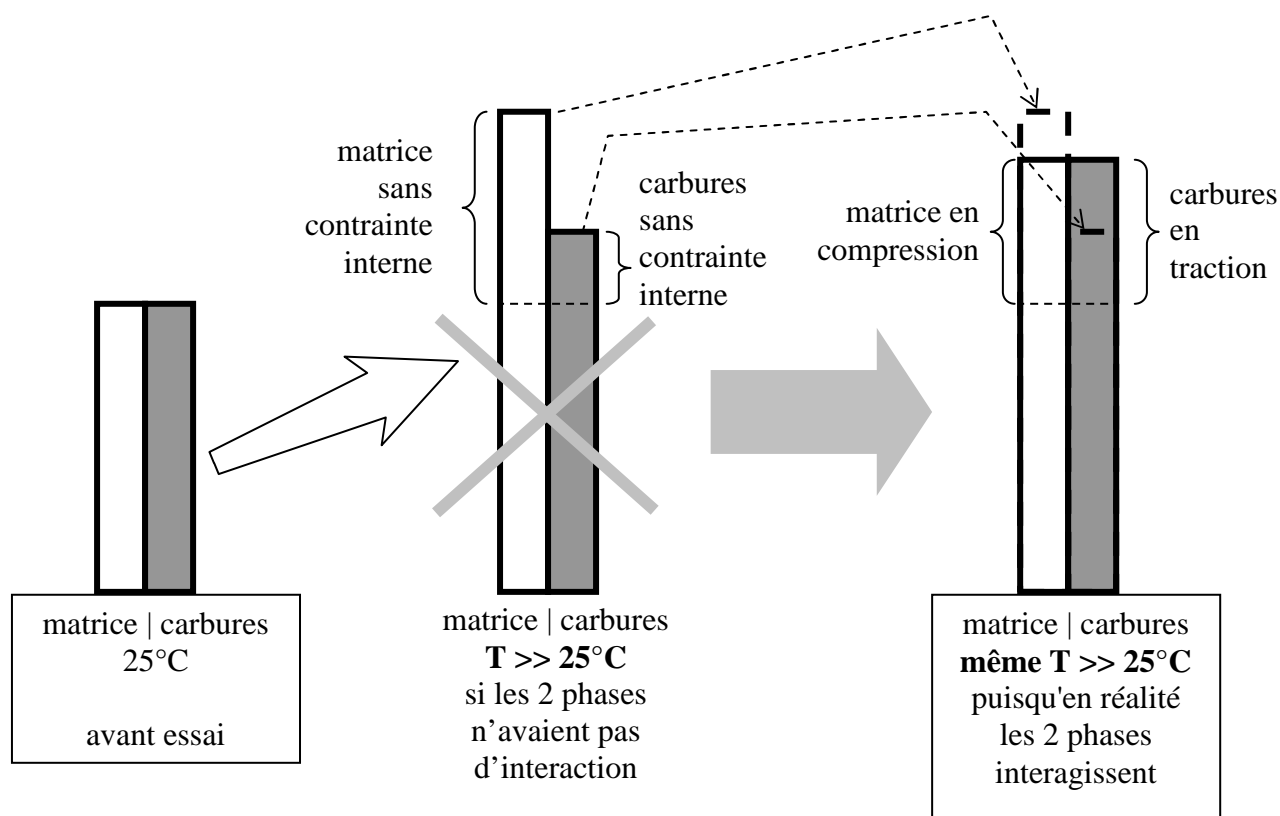


Figure 10. Apparition des contraintes au chauffage dans la matrice (rectangle blanc) et dans le squelette de carbures (rectangle gris) ; la direction de dilatation thermique est supposée verticale (schématisation extrêmement simplifiée)

Lors du chauffage depuis l'ambiante jusqu'à 1200°C, les trois familles d'alliages ternaires voient leur microstructure plus ou moins évoluer, et de façon diversifiée suivant les éléments de base. Les alliages de nickel se dilatent thermiquement de façon globalement continue, ce qui est assez logique compte tenu du fait que la matrice reste cubique à faces centrées sur toute la plage de température étudiée, avec des courbes de dilatation essentiellement rectilignes (avant une éventuelle contraction en arrivant vers 1200°C), quoique avec une légère concavité orientée vers le bas. Ceci peut s'expliquer par la compression d'intensité croissante au cours du chauffage (phénomène décrit en début de ce paragraphe), exercée par les carbures M_7C_3 sur la matrice moins rigide, du fait que les carbures ont un coefficient de dilatation thermique plus faible que la matrice. Cet effet se fait particulièrement sentir sur les échantillons Ni12 de type A, entre 600 et plus de 1100°C environ. C'est aussi cet effet qui est à l'origine du fait que l'allongement thermodilatométrique cesse puis est remplacé par une contraction quand la température arrive au voisinage de 1200°C. En effet, les carbures, qui ont conservé une grande rigidité jusqu'à ce haut niveau de température, appliquent une compression sur la matrice, dont la résistance mécanique s'est au contraire effondrée, ce qui la déforme de façon viscoplastique. Ce phénomène, commencé en fin de chauffage, se poursuit pendant le palier à 1200°C (Figure 6) avec des contractions comprises entre -0,05 à -0,23% en dix minutes, et, après retour à température ambiante, l'obtention de contractions résiduelles sensibles (jusqu'à -0,63%). Ces valeurs, présentées en bas du tableau II, ne présentent pas de lien évident avec la teneur en carbone de l'alliage, ni avec le type d'échantillon (A ou B).

Les courbes de dilatation thermique des alliages de cobalt sont aussi globalement rectilignes, mais cette fois-ci avec une légère concavité tournée vers le bas. La matrice de cobalt, qu'elle soit hexagonale compacte ou cubique à faces centrées, est en effet plus résistante mécaniquement que la matrice du nickel, et alors le réseau de carbures (qui lui aussi subit a priori un changement de nature au chauffage : $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$), contrarie moins la dilatation thermique de la matrice. Cette action des carbures est aussi moins présente à l'approche des 1200°C que dans le cas des alliages de nickel, puisqu'on observe moins de contraction en fin de chauffage que dans le cas des alliages de nickel. C'est surtout dans le cas de l'alliage Co12 qu'une telle contraction est visible puisque deux courbes commencent à se tasser dès 900°C alors que pour les deux autres, après une accélération probablement imputable au changement de matrice (de HC à CFC), l'emprise des carbures ne commence quasiment qu'à 1200°C. Les contractions isothermes pendant le palier à 1200°C, ou résiduelles observées après retour à l'ambiante, sont également plus faibles que pour les alliages de nickel.

Les alliages de fer présentent aussi des courbes assez rectilignes, avec une légère concavité tournée vers le haut comme dans le cas des alliages de cobalt. Par contre, le passage de la matrice de ferritique à austénitique, aux alentours de 900°C, provoque une contraction temporaire logiquement d'autant plus prononcée que la fraction de matrice qui se transforme est grande (entre un quart et un tiers pour Fe16, et la totalité pour Fe20). Il est bien connu que le fer ferritique se dilate plus lentement que le fer austénitique, et cela se retrouve aussi dans le cas de ces alliages où la matrice base fer, mais aussi riche en chrome, conduit à des coefficients de dilatation de l'alliage entier de l'ordre de $13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ quand elle est ferritique (Fe12 à toutes températures, Fe16 et Fe20 à basse température) et de l'ordre de $20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ quand elle est austénitique. Dans ce dernier cas, il s'agit aussi du même niveau de coefficient de dilatation que les alliages de nickel et que les alliages de cobalt aux températures où ils sont austénitiques. L'effet des carbures, qui sont de type $M_{23}C_6$ jusqu'aux plus hautes températures de cette étude, et en plus grande quantité en général que les carbures présents dans les alliages précédents à base de nickel ou de cobalt, n'occasionnent que très tardivement une contraction sur les matrices. Une telle contraction n'est visible qu'à l'approche des 1200°C pour l'alliage Fe12, dont la matrice n'est pourtant pas très résistante mécaniquement, notamment à haute température. Cependant la compression exercée par les carbures sur la matrice de cet alliage pendant le chauffage n'est pas aussi forte que dans le cas des alliages à base de nickel ou de cobalt. Le différentiel de dilatation thermique entre les carbures et la matrice ferritique est en

effet plus faible (carbures : $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et matrice cubique centrée : $15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) que dans le cas des autres alliages (carbures : $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et matrice cubique à faces centrées : $20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Dans le cas de l'alliage Fe16 à haute température, la dilatation de la matrice n'a été plus rapide qu'à partir de 900°C environ, température à laquelle le différentiel de dilatation entre carbures et matrice a donc commencé à être grand. Cela n'a pas visiblement permis aux carbures d'exercer une compression sur la matrice suffisante pour que cette dernière, plus résistante car de type CFC, ne subisse une contraction. En revanche, dans le cas de Fe20, une telle contraction commence à l'approche de 1200°C , vraisemblablement à cause de la très forte quantité de carbures dans cet alliage. Ces phénomènes de contraction de la matrice sous l'effet de la compression exercée par les carbures dans les alliages Fe12 et Fe20 se sont poursuivis pendant le palier isotherme et ont conduit à des diminutions relatives d'épaisseur permanentes entre -0,2 et -0,45% observées après retour à température ambiante (Tableau IV).

Si l'interaction entre carbures et matrice intervient systématiquement dans tous les alliages de cette étude, la teneur en carbone (qui varie ici presque d'un facteur 2) et donc la quantité de carbures, n'ont visiblement pas eu d'effet direct visible sur le comportement des alliages en dilatation. Le seul effet notable est indirect, puisqu'il concerne le réseau cristallin de la matrice des alliages base Fe qui, suivant la température pour une teneur en carbone constante, mais aussi suivant cette teneur en carbone pour un intervalle de température considéré constant, peut être de type cubique centré ou cubique à faces centrées, avec des conséquences à la fois sur la dilatation de la matrice et sur sa résistance mécanique.

Les phénomènes précédemment décrits peuvent aussi sensiblement dépendre de l'orientation microstructurale moyenne locale. Cela a pu être révélé par l'obtention de courbes qui pouvaient être différentes selon si l'échantillon était prélevé d'une façon (type A) ou d'une autre (type B), mais sans dépendance systématique d'un type de comportement vis-à-vis d'un type d'orientation de prélèvement. Il faut dire que même si telle orientation générale de la microstructure peut être favorisée par tel type de prélèvement, le comportement thermodynamique d'un échantillon est global à l'échelle de cet échantillon et donc tributaire de la dispersion d'orientations non seulement en surface (comme ce qui peut concerner une cinétique d'oxydation à haute température par exemple) mais également en volume. De plus, dans le cas des alliages de cette étude, les grandes quantités de carbures ont pu aussi estomper l'anisotropie microstructurale qui peut plus facilement exister quand ces carbures sont moins nombreux et alignés dans les espaces interdendritiques. Cependant, le choix de travailler sur des échantillons de type A et de type B, a quand même permis de révéler qu'une anisotropie de comportement thermodynamique peut résulter d'une structure de solidification qui est nécessairement plus ou moins orientée.

5. CONCLUSION

Au-delà de 1% massique de carbone, les fractions de carbures présents dans les alliages ternaires étudiés sont conséquentes. Le fait d'avoir, dans un même alliage, de telles quantités de phases M_7C_3 ou M_{23}C_6 dont le coefficient de dilatation thermique est entre 1,5 et 2 fois plus faible qu'une matrice M-30%Cr (M=Ni, Co ou Fe) selon si elle est ferritique, hexagonale compacte ou austénitique, peut induire, quand la température augmente, des interactions mécaniques intenses à l'échelle microstructurale. Ceci peut conduire à une modification de l'évolution dimensionnelle de la matrice, dont la dilatation thermique peut être sensiblement contrariée par la compression mécanique exercée par les carbures plus rigides et résistants mécaniquement, notamment à haute température, avec finalement une déformation permanente pour l'alliage. De cela peuvent résulter des modifications géométriques à l'échelle d'une pièce qui peuvent être critiques dans des cas où le maintien d'une stabilité dimensionnelle est très important.

6. REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Lionel Aranda et Ludovic Hélicher pour l'aide qu'ils leur ont apportée, ainsi que le Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] E.F. Bradley, Superalloys: A technical guide. ASM International (1988).
- [2] C.T. Sims, W.C. Hagel, The superalloys. John Wiley & Sons (1972).
- [3] S. Michon, L. Aranda, P. Berthod, P. Steinmetz, Evolution microstructurale d'un superalliage de fonderie à base de cobalt à haute température. Conséquences sur ses propriétés thermomécaniques, Revue de Métallurgie – C.I.T./Science des Matériaux 9 (2004) 651–662.
- [4] G.V. Samsonov, High Temperature Materials. II: Properties Index, Plenum Press Handbooks (1964).
- [5] P.T.B. Shaffer, High Temperature Materials. I: Materials Index, Plenum Press Handbooks (1964).
- [6] P. Berthod, L. Aranda, P. Lemoine, L. Hélicher, acte du congrès Matériaux 2006 (13-17 novembre 2006, Dijon, France)
- [7] Ö.N. Doğan, J.A. Hawk, Effect of carbide orientation on abrasion of high Cr white cast iron, Wear, 189 (1995) 136-142.
- [8] P. Berthod, S. Raude, A.S. Renck, C. Rapin, R. Podor, P. Steinmetz, Influence of microstructural texture of cast superalloys on their high-temperature oxidation behaviour, Materials Science Forum 461-464 (2004) 1173-1180.
- [9] P. Berthod, Influence of carbides and of dendritic orientation on the thermal expansion of Ni-base, Co-base and Fe-base simple cast alloys, International Journal of Materials Research, 99 (2008) 265-272.
- [10] Thermo-Calc version N: Foundation for Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden, Copyright (1993-2000).
- [11] SGTE: Scientific Group Thermodata Europe database, update 1992.
- [12] P. Berthod, P. Lemoine, L. Aranda, Experimental and thermodynamic study of nickel-based alloys containing chromium carbides: Part I – Study of the Ni-30wt%Cr-xC system over the [0 - 2.0wt%C] range, Calphad, 32 (2008) 485-491.
- [13] P. Berthod, P. Lemoine, J. Ravaux, High-temperature microstructures of ternary Co-30 wt.% Cr – based alloys over the [0-2.0 wt.%] carbon range, Journal of Alloys and Compounds, 467 (2009) 227-234.
- [14] P. Berthod, P. Lemoine, J. Ravaux, Microstructures at high temperature of Fe-30wt.%Cr-xC alloys with x varying from 0% to 2wt.%, International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkd.), 99 (2008) 964-972.