



Microstructures et duretés d'alliages ternaires de type M-30%Cr-0 A 5%C contenant une quantité croissante de carbures de chrome. Partie 2: Alliages à base de fer

Patrice Berthod, Ahmed Dia, Moussa Ba, Pierric Lemoine, Pascal Villeger

► To cite this version:

Patrice Berthod, Ahmed Dia, Moussa Ba, Pierric Lemoine, Pascal Villeger. Microstructures et duretés d'alliages ternaires de type M-30%Cr-0 A 5%C contenant une quantité croissante de carbures de chrome. Partie 2: Alliages à base de fer. Annales de Chimie - Science des Matériaux, 2011, 36 (1), pp.27-36. 10.3166/acsm.36.27-36 . hal-02165549

HAL Id: hal-02165549

<https://hal.science/hal-02165549>

Submitted on 18 Jul 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.

**MICROSTRUCTURES ET DURETES D'ALLIAGES TERNAIRES DE TYPE M-30%CR-0
A 5%C CONTENANT UNE QUANTITE CROISSANTE DE CARBURES DE CHROME.
PARTIE 2 : ALLIAGES A BASE DE FER**

Patrice BERTHOD^{a,b}, Ahmed DIA^a, Moussa BA^a,
Pierric LEMOINE^b, Pascal VILLEGER^b

^a Faculté des Sciences et Technologies, Université Henri Poincaré Nancy 1,
BP 70239, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France.

^b Institut Jean Lamour (U.M.R. 7198), département CP2S
BP 70239, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France.

Contact : patrice.berthod@centraliens-lille.org

Post-print de l'article *Annales de Chimie – Science des Matériaux*, 2011, 36 (1), pp. 27-36

Abstract – Microstructures and hardness of M-30wt.%Cr – 0 to 5wt.%C ternary alloys containing an increasing quantity of chromium carbides. Part 2: Iron-based alloys. As in the first part of this work thirteen alloys belonging to the Fe-30Cr-xC (in wt.%) with x varying from 0 to 5% by steps of 0.2 or 0.5%C were elaborated by fusion and solidification under inert atmosphere. Their microstructures were examined using a SEM and by measuring their carbides surface fractions. Their Vickers macro-hardness were measured and plotted versus the carbon content and versus the carbides surface fraction. There is a eutectic carbon content, 3wt.%C, under which the alloys contain Cr₂₃C₆ carbides while the hyper-eutectic alloys display eutectic carbides and coarse pro-eutectic carbides, which are all Cr₇C₃. Graphite never appeared, which allowed reaching very high carbides fractions: more than 50% for 5% of carbon. This led to very high values of hardness: almost 800Hv_{30kg}, as is to say twice the hardest nickel alloy of the first part of this work.

Résumé – Comme dans la première partie de ce travail, treize alliages de type Fe-30Cr-xC (en % massiques) avec x variant de 0 à 5% par tranches de 0,2 à 0,5%C ont été élaborés par fusion fonderie sous atmosphère inerte. Leurs microstructures ont été observées au MEB et caractérisées par la mesure de la fraction surfacique des carbures. Leurs macro-duretés Vickers ont été étudiées en fonction de la teneur en carbone et de la fraction de carbures. Pour cette famille d'alliages la teneur eutectique se situe plus haut que pour les alliages de nickel : environ 3%C. Pour des teneurs inférieures à cette valeur, les alliages contiennent des carbures eutectiques Cr₂₃C₆ tandis que pour des teneurs supérieures ce sont des carbures Cr₇C₃ eutectiques et pro-eutectiques massifs. A la différence des alliages de nickel, le graphite n'est jamais apparu, ce qui a permis d'atteindre plus de 50% surfacique de carbures, et de fait de très hautes duretés (presque 800Hv_{30kg}, soit presque le double de celle du plus dur des alliages de nickel étudiés dans la première partie.

Tirés-à-part : P. BERTHOD, IJL, dép. CP2S, UHP Nancy 1, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

1. INTRODUCTION

Les alliages basés sur le fer et contenant du carbone se distinguent souvent par une dureté assez élevée. Cette dernière peut en effet varier dans un assez grand intervalle de valeurs du fait de la présence fréquente de phases ou constituants durs, tels que la perlite, la cémentite ou la martensite que l'on peut trouver déjà dans de simples alliages binaires Fe-C. L'apparition de ces dernières, qui peut être favorisée par une grande vitesse de refroidissement pendant la solidification ou depuis le domaine austénitique, ainsi que par la présence d'éléments chimiques additionnels formeurs de carbures, peut conduire à un comportement mécanique non désiré. Aussi l'essai de dureté est-il un moyen de contrôle de la microstructure des fontes [1]. En revanche une grande dureté peut aussi être recherchée au contraire, et obtenue par solidification rapide [2], trempe [3], ... Parmi les éléments carburigènes qui peuvent être ajoutés pour promouvoir une grande dureté figure le chrome, aussi bien pour les alliages de substrat [4] ou pour des revêtements durs [5]. C'est dans ce dernier cas que l'on trouve la plupart des travaux récents portant sur des alliages base Fe-Cr-C, avec des teneurs en carbone variables allant typiquement de 1 à 5% en masse et pour des teneurs en chrome de 15-20% [6, 7], 27-30% [8, 9], voire 40-46% [10] et même pour lesquels l'élément de base n'est plus le fer mais désormais le chrome lui-même [11].

A la différence des alliages de revêtement anti-usure ou abrasion, il semble que peu d'études aient été faites sur des alliages massifs, alors que ces derniers peuvent présenter des différences microstructurales par rapport aux précédents. Ainsi, à l'instar de ce qui a été fait dans la première partie [12] de ce travail qui portait sur des alliages de nickel, l'objectif présent est de caractériser de façon systématique les microstructures et les duretés d'alliages de fonderie à base de fer, contenant tous la même haute teneur en chrome et présentant des teneurs croissantes en carbone réparties régulièrement sur un large intervalle de valeurs afin d'observer la progressivité des changements microstructuraux et suivre l'évolution de dureté qui doit en résulter.

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Les alliages de l'étude

Comme dans le cas des alliages de nickel, treize alliages ont été synthétisés par fonderie, tous contenant 30% massique de chrome, teneur assez élevée pour constituer une réserve suffisante en élément carburigène. Leur teneur massique en carbone croît également de 0% (binaire Fe-30Cr, désigné par Fe00), 0,2% (Fe02), 0,4% (Fe04), 0,8% (Fe08), 1,2% (Fe12), 1,6% (Fe16), 2,0% (Fe20), 2,5% (Fe25), 3,0% (Fe30), 3,5% (Fe35), 4,0% (Fe40), 4,5% (Fe45) et 5,0% (Fe50).

Le fer pur, le chrome pur et du graphite ont été mélangés et placés dans le creuset segmenté en cuivre du four CELES à induction hautes fréquences. Une atmosphère inerte d'environ 300mbars d'argon U a été réalisée dans l'enceinte par une succession de pompages jusqu'à un vide primaire et balayages Ar, et la fusion a été faite à une fréquence d'environ 100kHz, suivie par un maintien à l'état liquide d'environ 3 minutes, puis de la solidification en quelques dizaines de secondes.

Après découpe, les lingots (d'environ 30 grammes) ont fourni des échantillons enrobés à froid (résine CY230 et durcisseur HY956 de chez Escil). Ils ont été polis avec des papiers SiC depuis le grade 240 jusqu'au grade 1200 avec finition au feutre diamanté 1µm.

2.2. Caractérisations microstructurales et mesures de dureté

Les examens métallographiques ont été réalisés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) Philips XL30 en mode Electrons Rétrodiffusés sous 20kV. Les microphotos prises ont servi à la caractérisation visuelle de la microstructure obtenue et à la mesure des fractions

surfaciques de carbures avec le logiciel Adobe Photoshop CS. La composition chimique des alliages a été analysée au moyen du dispositif EDS (Energy Dispersion Spectrometry) équipant le MEB, ainsi qu'à la microsonde de Castaing (CAMECA SX100) en mode défocalisé. Des mesures ponctuelles réalisées avec la même microsonde et des expérimentations de Diffraction des Rayons X (Philips X'Pert Pro), ont été conduites pour identifier la nature des carbures obtenus.

Des mesures de macrodureté Vickers ont été faites sur chaque alliage, à l'aide d'un macro-duromètre Testwell Wolpert, sous une charge de 30kg. Trois mesures ont été réalisées afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type.

3. RESULTATS

3.1. Microstructures des alliages obtenus

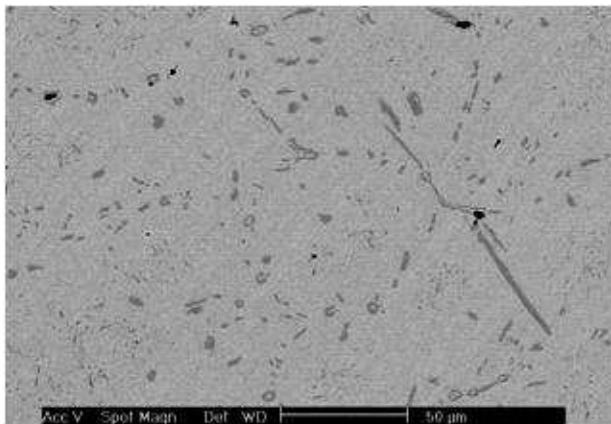
Les compositions chimiques des alliages obtenus sont conformes aux teneurs visées. Leurs microstructures, observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés sont illustrées dans la *figure 1* pour les alliages contenant 0,2 à 2% massique de carbone (l'alliage binaire Fe-30Cr ne contient bien sûr pas de carbures), et dans la *figure 2* pour ceux à teneurs en carbone supérieures (2,5 à 5% en masse). Les alliages à 0,2 et 0,4% de carbone ne présentent pas de véritable réseau de carbures interdendritiques, les carbures semblant dispersés dans le premier (le moins riche en carbone) tandis qu'un réseau intercellulaire continu quadrille la microstructure du second. En revanche, à partir de 0,8% de carbone dans l'alliage la structure dendritique de la matrice des alliages est bien établie. Les carbures forment visiblement un eutectique avec la matrice, qui occupe les espaces interdendritiques. L'étendue de ce réseau interdendritique augmente avec la teneur en carbone au détriment de celle de la matrice, au point que les dendrites sont devenues rares dans l'alliage à 2,5%C, la majeure partie de la structure étant occupée par l'eutectique carbures-matrice. Les carbures participant au composé eutectique dans ces alliages apparemment hypo-eutectiques semblent être de stoechiométrie Cr_{23}C_6 , au moins dans les alliages Fe-30Cr-1,2C à Fe-30Cr-2,0C, comme suggéré par les spectres de diffraction présentés en *figure 3* (pour une teneur en carbone inférieure à 1% les carbures ne semblent pas assez nombreux pour pouvoir être identifiés).

La microstructure de l'alliage Fe-30Cr-3,0C est manifestement eutectique, ou très légèrement hypereutectique puisqu'elle semble contenir quelques rares carbures pro-eutectiques. Lorsque la teneur en carbone continue à augmenter, ces derniers deviennent de plus en plus grossiers et représentent une fraction surfacique de plus en plus grande, qui devient maximale à 5%C. Les spectres de diffraction désignent ces carbures comme étant désormais des Cr_7C_3 , dans tous les alliages contenant de 3 à 5% de carbone. Cette phase carbure est tellement présente que les pics qui lui correspondent rivalisent en intensité avec ceux de la matrice.

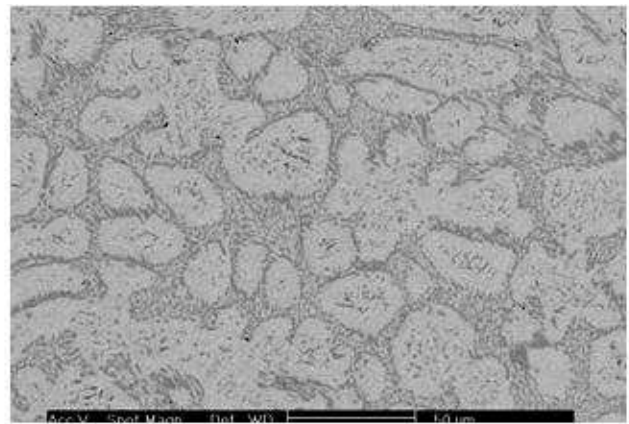
3.2. Fractions de carbures et dureté des alliages en fonction de la teneur en carbone

L'analyse des fractions surfaciques apporte un complément quantitatif aux observations précédentes. La valeur moyenne sur trois valeurs de fraction surfacique obtenues avec Photoshop sur trois micrographies, assortie d'une barre d'erreur définie par l'écart-type, est tracée en fonction de la teneur en carbone dans la *figure 4*. On y observe une augmentation continue de 0 (pour l'alliage binaire) à 58% pour l'alliage le plus riche en carbone dans cette étude (5%C), avec donc une phase majoritaire qui a dépassé les 50% (visiblement juste après 4,5%C). Cette augmentation semble se faire en trois étapes linéaires : de 0 à environ 24% entre 0%C et 1,6%C à raison d'environ 15% surfacique de carbure par pourcent massique de carbone, puis de 24% à environ 31% surfacique de carbures pour 3,5%C à raison de 3,6% surfacique de carbure par pourcent de carbone, et enfin de 31% à 58% surfacique de carbure pour 5%C, à raison de 18% surfaciques de carbure

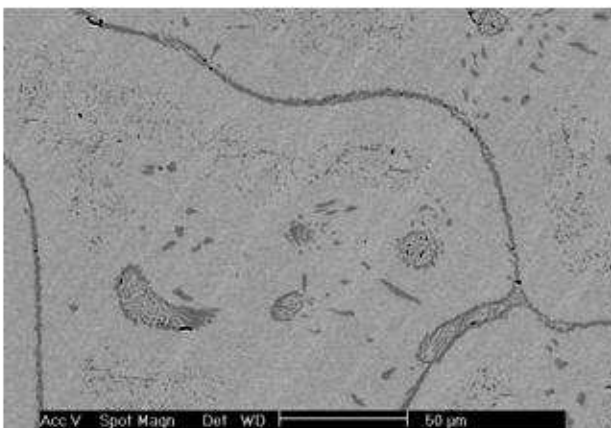
par pourcent de carbone. On peut noter que le ralentissement de la progression de la fraction de carbure avec l'accroissement de la teneur en carbone se produit dans le voisinage de la teneur apparemment eutectique de 3%, alors que les vitesses d'augmentation de cette fraction surfacique avec la teneur en carbone est à peu près la même après cette zone de ralentissement qu'avant. De plus, l'apparition des carbures pro-eutectiques grossiers s'accompagne d'une un peu plus grande dispersion des mesures, comme en témoignent les barres d'erreur un peu plus étendues.



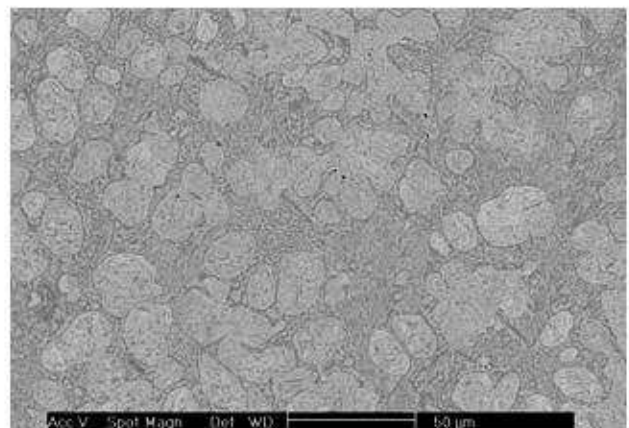
Fe-30Cr-0,2C



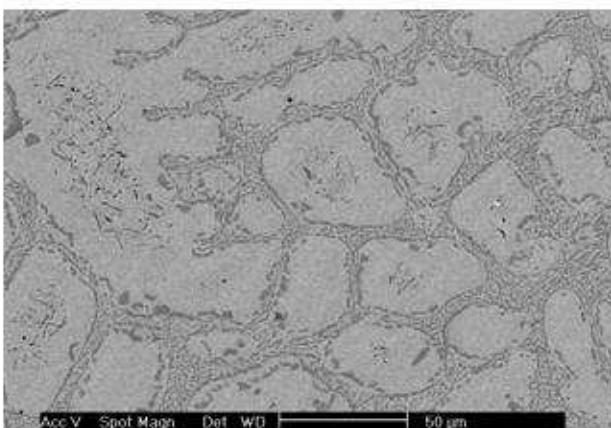
Fe-30Cr-1,2C



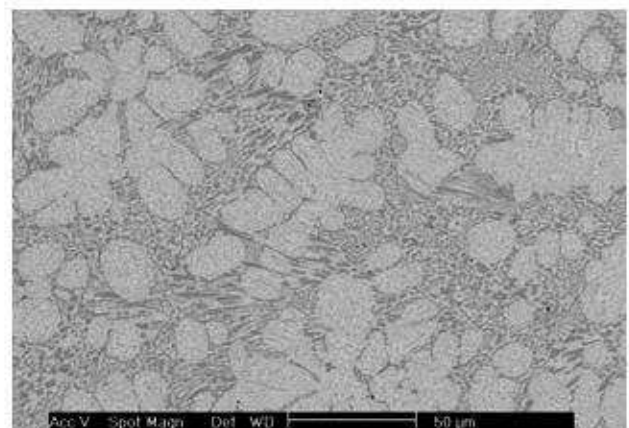
Fe-30Cr-0,4C



Fe-30Cr-1,6C

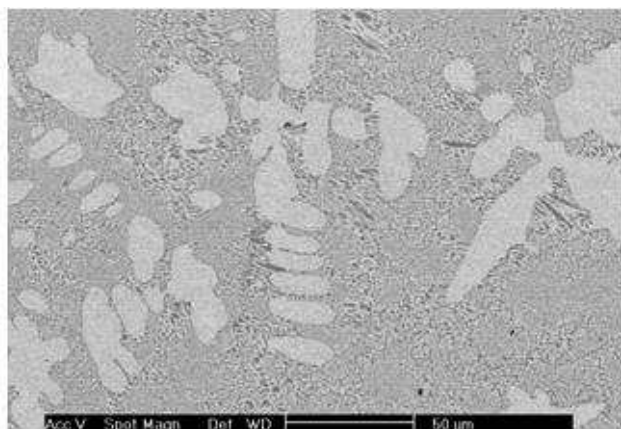


Fe-30Cr-0,8C

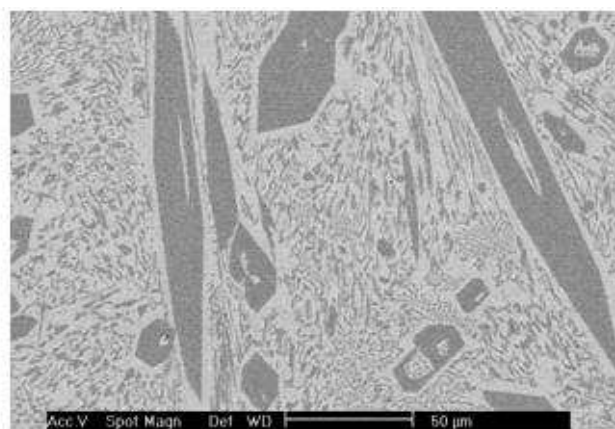


Fe-30Cr-2,0C

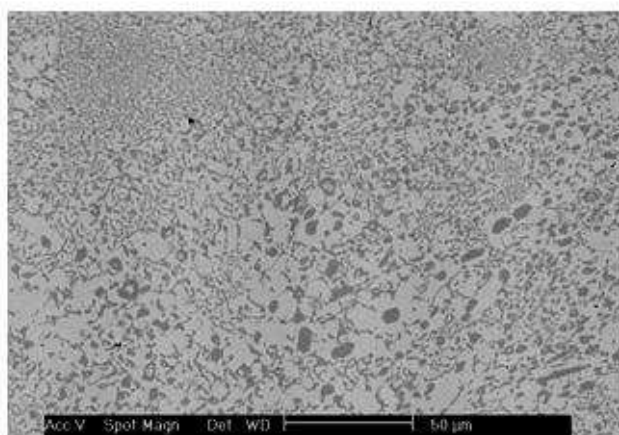
Figure 1. Microstructures des alliages Fe-30Cr-0,2 à 2,0%C



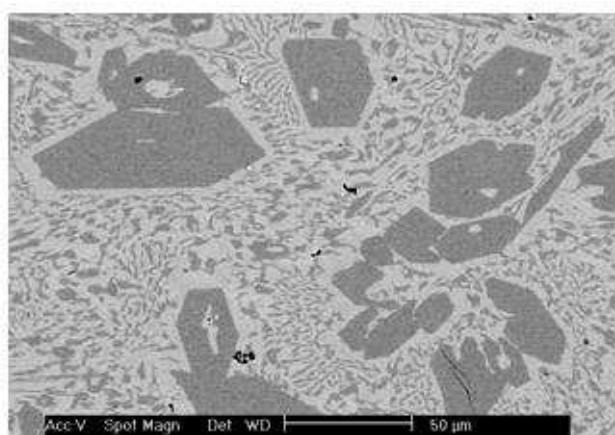
Fe-30Cr-2,5C



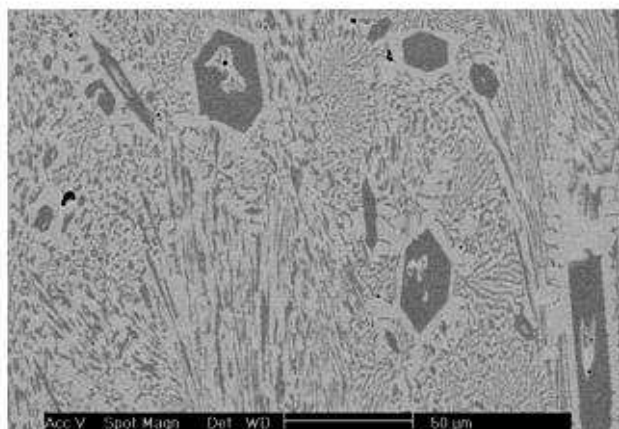
Fe-30Cr-4,0C



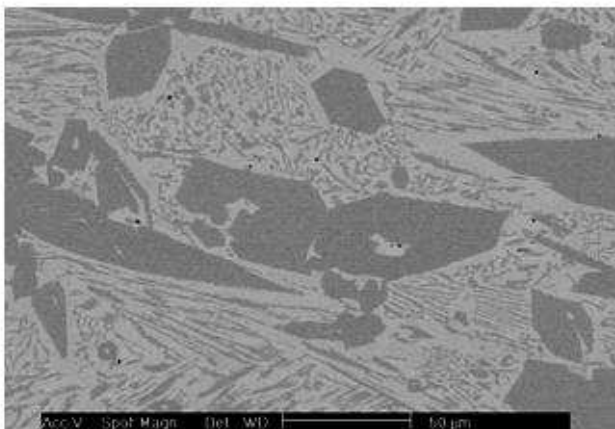
Fe-30Cr-3,5C



Fe-30Cr-4,5C



Fe-30Cr-3,5C



Fe-30Cr-5,0C

Figure 2. Microstructures des alliages Fe-30Cr-2,5 à 5,0%C

La dureté, dont l'évolution est représentée par la courbe de la *figure 5*, augmente régulièrement avec la teneur en carbone, déjà de 184 à 339Hv_{30kg} entre l'alliage binaire et l'alliage Fe-30Cr-1,6C (taux d'accroissement : 92 unités Vickers par pourcent massique de carbone). Un saut de dureté (660Hv) est ensuite observé en passant à l'alliage à 2%C, puis la dureté baisse

provisoirement pour atteindre 584Hv à 2,5%C dans l'alliage. Il s'en suit une nouvelle montée avec la teneur en carbone, jusqu'à 753Hv pour 5% (taux d'accroissement : 71 Hv par pourcent de carbone).

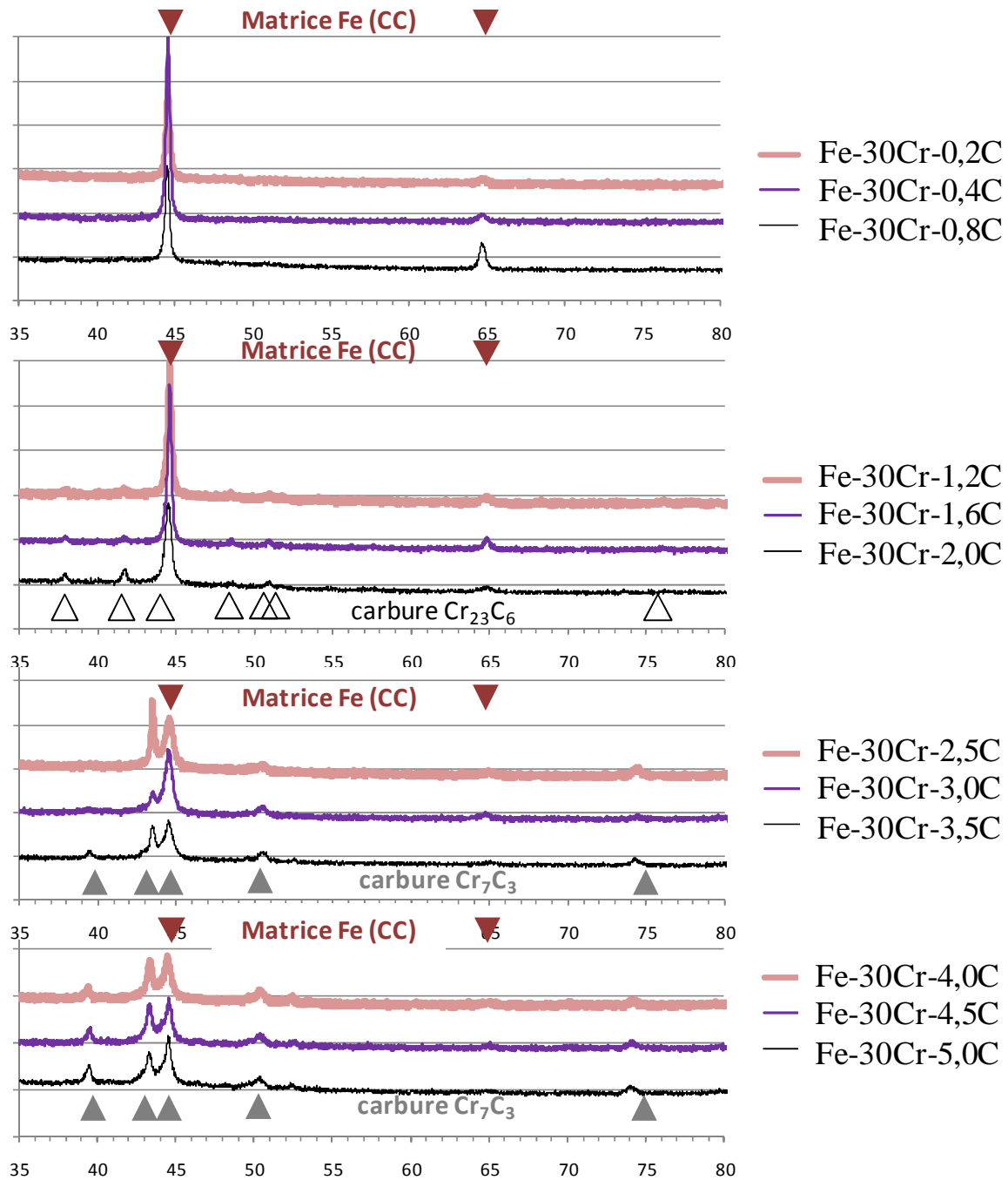


Figure 3. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les alliages Fe-30Cr-0,2 à 5,0%C pour identification des carbures obtenus (courbes décalées en ordonnées pour distinguer les pics)

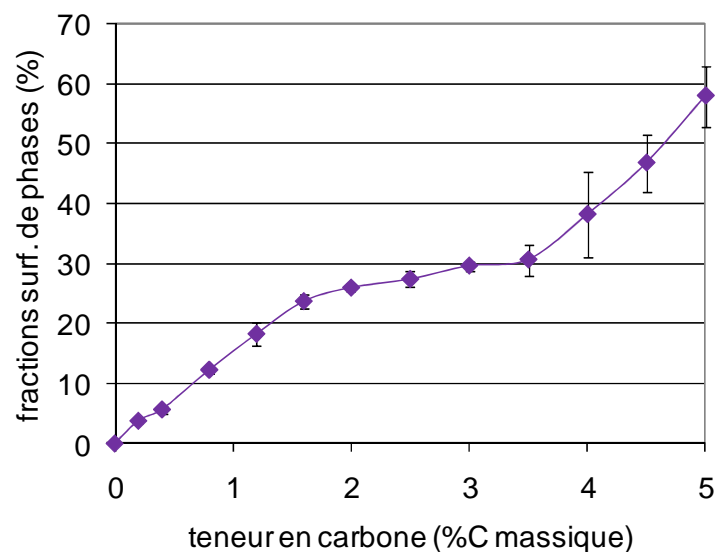


Figure 4. Evolution de la fraction surfacique de carbures avec la teneur en carbone dans l'alliage

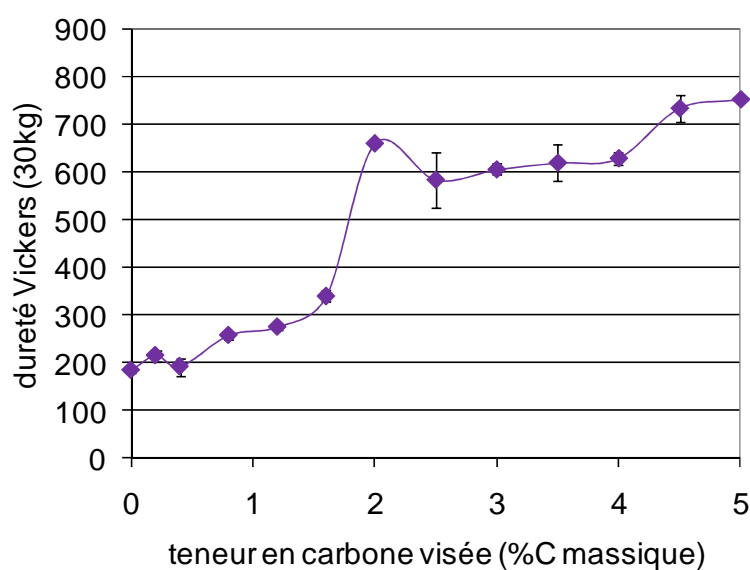


Figure 5. Evolution de la dureté avec la teneur en carbone

4. DISCUSSION

De la même façon que pour les alliages de nickel [12], le fait d'ajouter de plus en plus de chrome à une base Fe-30%Cr conduit donc à de plus en plus de phase carbure dans la microstructure. Ces carbures, tout d'abord dispersés ou formant des cloisons de cellules pour les deux plus faibles teneurs en carbone, sont ensuite présents dans les espaces interdendritiques dans lesquels ils sont étroitement mêlés à la matrice sous la forme d'un composé eutectique, jusqu'à une teneur en carbone assez élevée, de presque 3% massique, supérieure à celle observée pour les

alliages de nickel. A partir de 3%C, l'existence de carbures massifs de plus en plus grossiers désigne le caractère hyper-eutectique des alliages, dont la solidification s'est commencée avec la cristallisation de ces carbures. Ici aussi on trouve confirmation de ces hypothèses en procédant à des calculs thermodynamiques avec Thermo-Calc [13] et sa base de données SSOL [14], puisque la coupe pseudo-binaire {Fe(reste) – 30% Cr – x C} présentée en *figure 6* montre un diagramme de phase, plus complexe que la coupe pseudo-binaire correspondante du système Ni-30Cr-xC, mais qui comporte aussi un point eutectique (liquide → matrice base Fe CFC + carbure Cr_7C_3). Ce dernier correspond effectivement à environ 3% massique de carbone. Les calculs thermodynamiques indiquent également que les carbures sont des Cr_{23}C_6 pour les basses teneurs en carbone (< 2,5%C) puis des Cr_7C_3 pour les plus hautes (au dessus de 2,5-3%). Au-delà de la teneur eutectique une partie des Cr_7C_3 est pro-eutectique (les carbures grossiers). La solidification de la matrice métallique se fait en Cubique Centré jusqu'à 2%C, puis en Cubique à Faces Centrées pour un petit intervalle de compositions hypo-eutectiques (entre 2,5 et 3%C), et pour les compositions eutectique et hypereutectiques. En revanche, les résultats de diffraction montrent exclusivement la forme ferritique pour tous les alliages, la forme austénitique ayant probablement été perdue au cours du refroidissement à l'état solide jusqu'à l'ambiante.

Une autre différence sépare les alliages M-30Cr-xC à base de nickel de ceux à base de fer : l'apparition ou non du graphite. En effet, dans le cas présent, le graphite n'est jamais apparu à la solidification, conformément aux calculs thermodynamiques. De ce fait, la fraction de carbures a pu

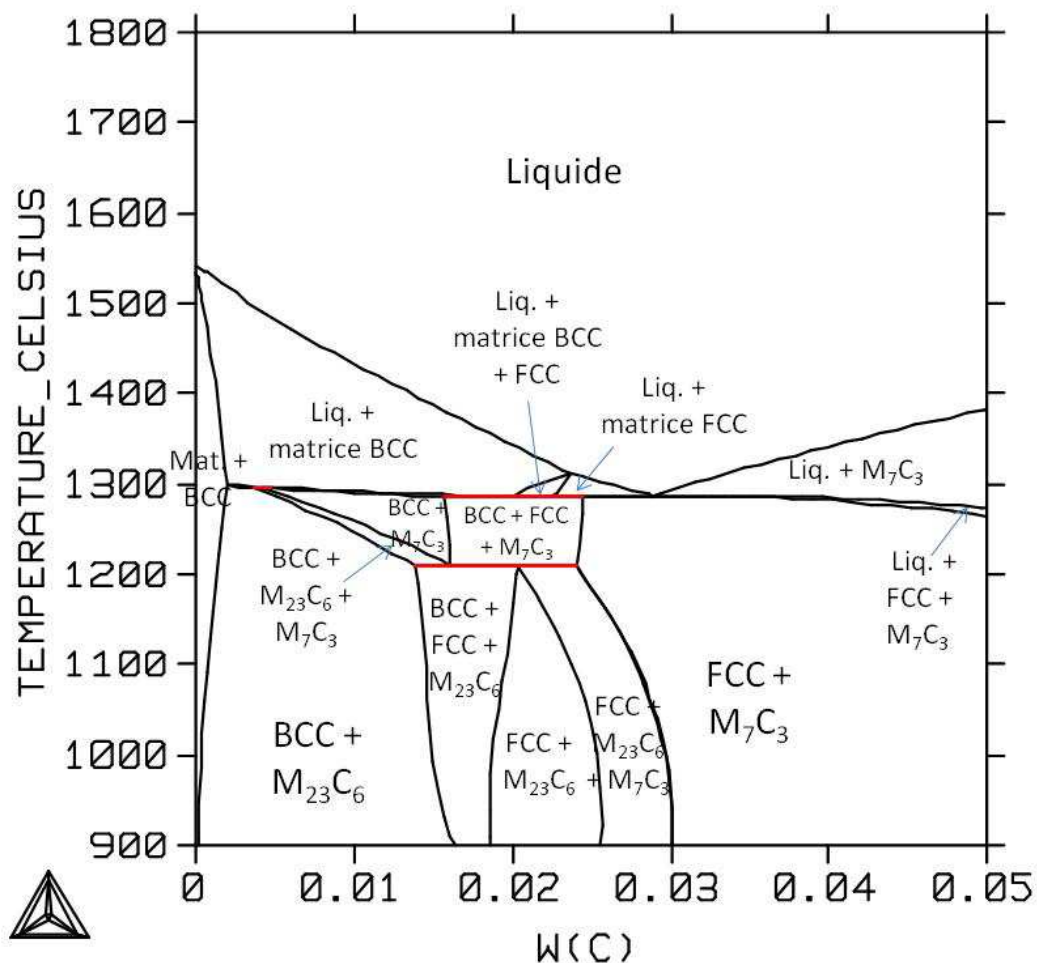


Figure 6. Diagramme de phase pseudo-binaire (coupe à 30% Cr) calculé avec Thermo-Calc

continuer à profiter de l'augmentation en carbone, d'où des fractions en carbures très élevées obtenues pour les alliages de l'étude les plus riches en carbone. Le carbone a ainsi plus profité aux carbures que pour les alliages de nickel, d'autant plus qu'ils sont ici restés Cr_7C_3 plutôt que de devenir Cr_3C_2 (plus consommateurs de carbone) comme dans les alliages de nickel. Ceci a permis d'obtenir des fractions extrêmement élevées en carbures, dépassant même le seuil des 50%. En raison de la grande dureté de ces derniers (plus de 1000 unités Vickers [15]) ceci a profité à la dureté des alliages comparée à celle de la matrice, qui est bien sûr fonction croissante de la fraction surfacique en carbures qui augmente avec la teneur en carbone (comme antérieurement constaté sur une plage plus étroite de teneurs [16]). La courbe présentée en *figure 7* qui illustre cette dépendance montre à nouveau un point particulier à 26% surfacique de carbure. Avant ce point la dureté croît à raison de 6,2 Hv par pourcent surfacique de carbures, alors qu'après elle croît de 5,7 Hv / %surf de carbures. Ce phénomène, qui pourrait correspondre au passage de la solidification de la matrice en ferritique à celle en austénitique, reste à expliquer.

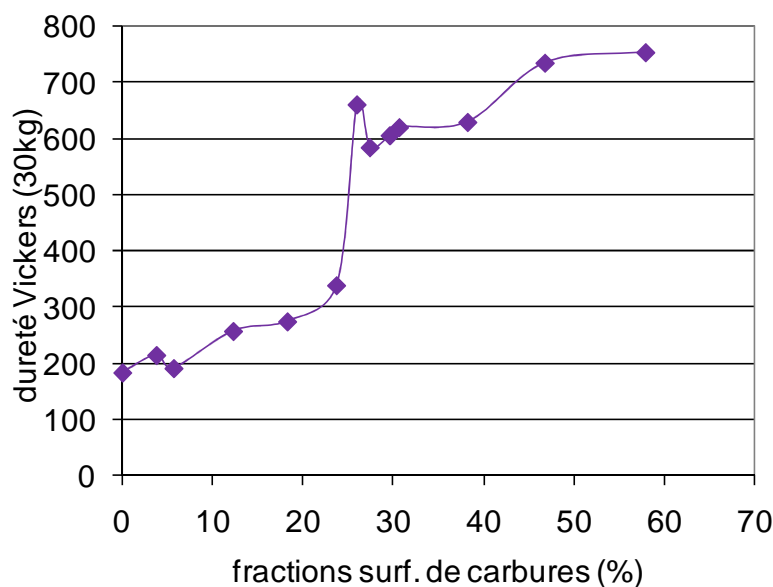


Figure 7. Tracé de la dureté en fonction de la fraction de carbures

5. CONCLUSION

Grâce à l'absence de graphite aux hautes teneurs en carbone, les alliages Fe-30Cr-0 à 5C conduisent à des fractions surfaciques (et probablement volumiques également) de carbures plus grandes, qui permettent d'atteindre de plus hauts niveaux de dureté : presque le double qu'avec les alliages de nickel. Si on pouvait se demander dans le premier article si l'ajout de chrome supplémentaire aux alliages de nickel pourrait permettre d'éviter l'apparition du graphite défavorable à l'obtention de hautes duretés, on peut au contraire ici s'interroger sur une baisse de la teneur en chrome dans ces alliages à base fer pour en limiter le coût, et ce jusqu'à quel seuil pour ne pas risquer de voir le graphite apparaître. Là aussi les calculs thermodynamiques permettraient d'explorer les possibilités avant de vérifier par des élaborations réelles.

6. REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Lionel ARANDA et Thierry SCHWEITZER pour leur aide technique.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] E.F. Ryntz, H.L. Arnson, The influence of mold inoculation with ferrosilicon inserts on hardness control in alloy gray iron castings, *Modern Casting*, 66 (1976) 53-54.
- [2] K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo, Enhancement of hardness by heat treatment in rapidly solidified high-carbon iron alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24 (1990) 1269-1273.
- [3] A. Litwinchick, F.X. Kayser, H.H. Baker, A. Henkin, The Rockwell C hardness of quenched high-purity iron-carbon alloys containing 0.09 to 1.91% carbon, *Journal of Materials Science* 11 (1976) 1200-1206.
- [4] H.E.N. Stone, Hardness, oxidation and constitution in chromium-iron alloys, *Journal of Materials Science* 14 (1979) 2787-2790.
- [5] B.V. Cockeram, Some observations of the influence of delta-ferrite content on the hardness, galling resistance, and fracture toughness of selected commercially available iron-based hardfacing alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (2002) 3403-3419.
- [6] C. Katsich, E. Badisch, Manish Roy, G.R. Heath, F. Franek, Erosive wear of hardfaced Fe-Cr-C alloys at elevated temperature, *Wear*, 267 (2009) 1856-1864.
- [7] E. Badisch, C.Katsich, H.Winkelmann, F.Franek, ManishRoy, Wear behaviour of hardfaced Fe-Cr-C alloy and austenitic steel under 2-body and 3-body conditions at elevated temperature, *Tribology International*, 43 (2010) 1234-1244.
- [8] Chia-Ming Chang, Chih-Chun Hsieh, Chi-Ming Lin, Jie-Hao Chen, Chih-Ming Fan, Weite Wu, Effect of carbon content on microstructure and corrosion behavior of hypereutectic Fe-Cr-C claddings, *Materials Chemistry and Physics*, 123 (2010) 241-246.
- [9] Chia-Ming Chang, Yen-Chun Chen, Weite Wu, Microstructural and abrasive characteristics of high carbon Fe-Cr-C hard facing alloy, *Tribology International*, 43 (2010) 929-934.
- [10] Chia-Ming Chang, Chi-Ming Lin, Chih-Chun Hsieh, Jie-Hao Chen, Weite Wu, Microstructural characteristics of Fe-40 wt%Cr-xC hardfacing alloys with [1.0-4.0 wt%] carbon content, *Journal of Alloys and Compounds*, 487 (2009) 83-89.
- [11] Chi-Ming Lin, Chia-Ming Chang, Jie-Hao Chen, Chih-Chun Hsieh, Weite Wu, Microstructural Evolution of Hypoeutectic, Near-Eutectic, and Hypereutectic High-Carbon Cr-Based Hard-Facing Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40A (2009) 1031-1038.
- [12] P. Berthod, E. Souaillat, O. Hestin, P. Lemoine, Th. Schweitzer, Microstructures et duretés d'alliages ternaires de type M-30%Cr-0 A 5%C contenant une quantité croissante de carbures de chrome. Partie 1 : Alliages à base de nickel, soumis à *Annales de Chimie – Sciences des Matériaux*.
- [13] Thermo-Calc version N: Foundation for Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden, Copyright (1993-2000).
- [14] SGTE: Scientific Group Thermodata Europe database, update 1992.

- [15] P.T.B. Shaffer, High Temperature Materials. I: Materials Index, Plenum Press Handbooks (1964).
- [16] P. Berthod, P. Lemoine, J. Ravaux, Microstructures at high temperature of Fe-30wt.%Cr-xC alloys with x varying from 0 to 2 wt.%, International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkd.), 99 (2008) 964-972.