



HAL
open science

Etude locale du système Mn -Cr par calcul thermodynamique et par l'élaboration d'un alliage suivie de son étude métallographique

Patrice Berthod

► To cite this version:

Patrice Berthod. Etude locale du système Mn -Cr par calcul thermodynamique et par l'élaboration d'un alliage suivie de son étude métallographique. 2020. hal-02538447v2

HAL Id: hal-02538447

<https://hal.science/hal-02538447v2>

Preprint submitted on 15 Apr 2020

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.

**Etude locale du système Mn – Cr
par calcul thermodynamique et par
l'élaboration d'un alliage suivie de son
étude métallographique**

*Local study of the Mn-Cr system by thermodynamic
calculations and by the elaboration of an alloy
followed by its metallographic study*

Patrice Berthod

Université de Lorraine

Faculté des Sciences et Technologies, Campus Victor Grignard, Boulevard des Aiguillettes,
54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France ; Institut Jean Lamour, Campus Artem, 2 allée André
Guinier 54000 Nancy, France ; Courriel : pberthodcentralelille1987@orange.fr

Soumis le 09 avril 2020 / Submitted on April 09th, 2020

Citation : P. Berthod, hal-02538447 (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02538447>

Résumé : Les microstructures des alliages binaires Mn-xCr avec x variant de 10 à 40% en masse, ainsi que leur réfractarité, ont ici fait l'objet d'une exploration au moyen de calculs thermodynamiques à l'aide de Thermo-Calc. Ensuite, un alliage Mn-25Cr a été élaboré par fusion inductive haute fréquence sous atmosphère inerte, et sa structure a été observée par microscopie électronique à balayage. Le diagramme calculé sur {10-40pds.% Cr} × {800-1800K} met en évidence les deux péritectiques locaux et le péritectoïde. Avec des températures de solidus d'un minimum de l'ordre de 1270°C, le calcul montre que les alliages Mn-(10 à 40pds.%Cr) peuvent être assez réfractaires. L'élaboration par fusion de l'alliage Mn-25pds.%Cr à partir d'éléments purs s'est accompagnée de l'émission intense de gaz opaque. La découpe du lingot a montré une grande fragilité de l'alliage. Beaucoup de défauts de type fissure ont été trouvés dans le lingot. L'analyse en EDS de la composition de l'alliage obtenu est plus riche en Cr, et donc plus pauvre en Mn, que visé. Observée au MEB la microstructure apparaît biphasée, avec, par rapport à l'alliage entier, une phase claire plus riche en Mn et une phase sombre plus riche en Cr. Des essais d'indentation Vickers ont mené à des résultats dispersés compris entre 550 et 830 Hv_{10kg}. La grande dureté de cet alliage ainsi que son comportement fragile peuvent être attribués à une structure faite de deux composés intermétalliques.

Mots-Clefs : Système Mn-Cr ; Calculs thermodynamiques ; Elaboration ; Microstructure ; Dureté

Abstract: The microstructures and the refractoriness of the {Mn, 10–40 wt.%Cr} binary alloys were explored by thermodynamic calculations using Thermo-Calc. Thereafter, a Mn–25wt.%Cr alloy was synthesized by high frequency induction melting, and its microstructure was observed by scanning electron microscopy. The diagram computed over the {10-40wt.% Cr} × {800-1800K} frame evidences the two local peritectics and the local peritectoid. The solidus temperatures all being over about 1270°C, calculations show that the Mn-based binary alloys with a chromium content varying in the range studied here are rather refractory. The elaboration by melting of a mix of pure elements was accompanied by a rather intensive emission of dark gases. The cutting of the obtained ingot evidenced a great brittleness of the alloy. Many defects as cracks were found inside the ingot. EDS analysis demonstrated a greater Cr content and a lower Mn content than expected. SEM observation evidenced the double-phased microstructure of the alloy: by comparison to the alloy, a clear phase richer in Mn and a dark phase richer in chromium. Vickers indentation performed on the alloy led to rather scattered results, spread between 550 and 830 Hv_{10kg}. The high hardness of this alloy and its brittleness may be due to its structure made of two intermetallic compounds.

Keywords: Mn–Cr system; thermodynamic calculations; Casting; Microstructure; Hardness

Introduction

Dans le tableau périodique des éléments de Dmitri Mendeleïev, le manganèse, de numéro atomique 25 se trouve au milieu d'éléments intervenant dans la composition des aciers réfractaires et superalliages. En effet, il est au milieu de la première ligne des métaux de transition, avec à sa gauche le chrome et à sa droite le fer, le cobalt et le nickel. Le manganèse se rencontre associé au fer en petites quantités (quelques pourcents) dans beaucoup d'aciers, à plus forte teneur dans des aciers résistant au fluage ou des alliages à propriétés superélastiques, associé au nickel dans des alliages à mémoire de forme, ou encore associé à la fois au nickel et au cuivre (de la même ligne du tableau), dans les alliages manganine ou constantan.

Des diagrammes binaires incluant le manganèse ont été étudiés et établis depuis longtemps, en association avec des éléments bien plus réfractaires que lui (point de fusion de Mn : 1246°C [2009Lide]), tels que Nb, Mo, Zr... [1959Hellawell]. Les alliages dans lesquels il est partagé le rôle d'élément de base avec un second élément peuvent être des base Al-Mn (par exemple [2017Stan-Glowinska]), Cu-Mn (par exemple [1990Mukherjee]) et même Mn-Pd et Mn-Pt [2007Kubota], mais ce sont surtout des base Fe-Mn ([1973Pandey], [1977Barton], [1998Liu]) qui sont les plus nombreux. Curieusement, l'association du manganèse avec le chrome, élément important pour la résistance à la corrosion, semble avoir été peu considérée ou étudiée. On peut guère citer quelques rares et assez anciens travaux, tels que [1939Schafmeister].

Dans la présente étude il a été entrepris de précisément étudier l'association du manganèse avec le chrome, dans un domaine de teneurs en chrome (entre 10 et 40% en masse) typiques d'alliages basés sur d'autres éléments résistant à la corrosion aqueuse (aciers inoxydables) ou à l'oxydation à haute température (superalliages). D'une part une pré-étude a été réalisée au moyen de calculs thermodynamiques, et d'autre part un véritable alliage (teneur medium en chrome de 25% en masse) a été élaboré par fonderie puis sa microstructure l'état brut de coulée a été caractérisée au microscope électronique à balayage pour comparaison avec les calculs thermodynamiques.

Détails expérimentaux

Calculs thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques ont réalisés avec le logiciel Thermo-Calc version N et la base de données KP [1993Thermo-Calc]. Le diagramme binaire Mn-Cr a été calculé sur la trame $\{10-40, \text{ wt.\%Cr}\} \times \{800-1800, \text{ K}\}$. Ensuite les séquences de solidification pour l'alliage Mn-25Cr (wt.%) ont été anticipées avec des calculs pour une série de températures. Plus précisément ont été calculées les fractions massiques des phases présentes pour chaque température considérée, ainsi que les compositions chimiques de ces phases.

Elaboration de l'alliage réel

Une charge réelle de 40 grammes d'un mélange de manganèse pur et de chrome pur (Alfa Aesar, pureté supérieure à 99,9% en masse), été préparée avec pesée de précision, en vue de sa fusion avec le four à induction à haute fréquence (CELES, France). Ces éléments ont été

placés dans le creuset segmenté en cuivre refroidi continûment par circulation d'eau. Un tube en silice a été ensuite placé autour du creuset et la chambre de fusion refermée. Après pompage jusqu'à quelques 10^{-2} millibars à l'aide d'une pompe à palette, de l'argon pur a été introduit jusqu'à concurrence de 800 millibars. Deux séquences supplémentaires {pompage puis introduction d'argon} identiques ont été réalisées par la suite, et conclues par l'introduction d'argon pur jusqu'à 300 millibars. Un courant alternatif (100kHz environ) a ensuite été généré dans la spire entourant le tube et le creuset, pour une tension montant progressivement de 0 à 4kV ou légèrement plus. Un maintien de l'alliage à l'état liquide a été observé pendant trois minutes de façon à être sûr de la complète fusion et de l'homogénéisation chimique du liquide. Avec une baisse progressive de la tension, l'alliage liquide en lévitation pendant le maintien à tension maximale, est revenu au contact du creuset de cuivre, s'y est affaissé et s'est solidifié.

Préparation et observations métallographiques

Le lingot obtenu a été enrobé dans une résine ESCIL (France) à prise à froid (mélange résine + durcisseur), coupé en deux avec une tronçonneuse métallographique, puis en quatre. Un premier examen à l'œil nu a été opéré sur les faciès de coupe pour juger de la santé interne du lingot (infondus possibles, défauts de fonderie). Ensuite des échantillons ont été préparés par enrobage sous résine à prise à froid, polis avec des papiers à particules de carbure de silicium de granulométrie de 240 à 1200 puis, après rinçage à l'eau, alcool et séchage, avec des particules d'alumine de $1\mu\text{m}$ de granulométrie.

Une fois les échantillons obtenus avec un état miroir ils ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sous une tension d'accélération de 20kV, en mode Electrons Rétrodiffusés (BSE pour *Back Scattered Electrons*) pour le contraste de phases et en mode Electrons Secondaires (SE pour *Secondary Electrons*) pour la caractérisation des défauts creux. Ce MEB était un JEOL JSM6010LA (Japon). Le dispositif de spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS pour *Energy Dispersive Spectrometry*) a été utilisé pour contrôler la composition de l'alliage obtenue et pour mesurer la composition des différentes phases présentes.

Résultats et discussion

Calculs thermodynamiques préliminaires : diagramme binaire

La section $\{10-40, \text{pds.\%Cr}\} \times \{800-1800, \text{K}\}$ du diagramme binaire Mn-Cr qui a été calculée avec Thermo-Calc est présentée en Figure 1. Elle permet de rappeler que ce diagramme comporte :

- deux composés chimiquement définis :
 - $\text{Cr}_{21}\text{Mn}_{79}$ (CR21MN79#1)
 - et CrMn_2 (CR1MN2#1),

- deux points péritectiques en lesquels, lors du refroidissement des alliages correspondants :

- le mélange {liquide (LIQUID#1) + Cr₂₁Mn₇₉ (CR21MN79#1)} → la phase solide base Mn cubique centrée BCC#1 pauvre en Cr (désignée ici par « Bmn »)
- le mélange {liquide (LIQUID#1) + phase solide base Mn cubique centrée BCC#1 plus riche en Cr que la précédente (désignée ici par Bcr)} → Cr₂₁Mn₇₉ (CR21MN79#1)
- et un point péritectoïde :
- auquel { Cr₂₁Mn₇₉ (CR21MN79#1) + « Bcr » (BCC#1)} → CrMn₂ (CR1MN2#1).
- et deux paliers de transformation allotropique pour la solution solide de Cr dans Mn :
- Bmn → β (BETHA_MN#1), qui est habituellement considérée à 1160°C pour Mn_β
- β (BETHA_MN#1) → α (ALPHA_MN#1), qui est habituellement considérée à 742°C pour Mn_α

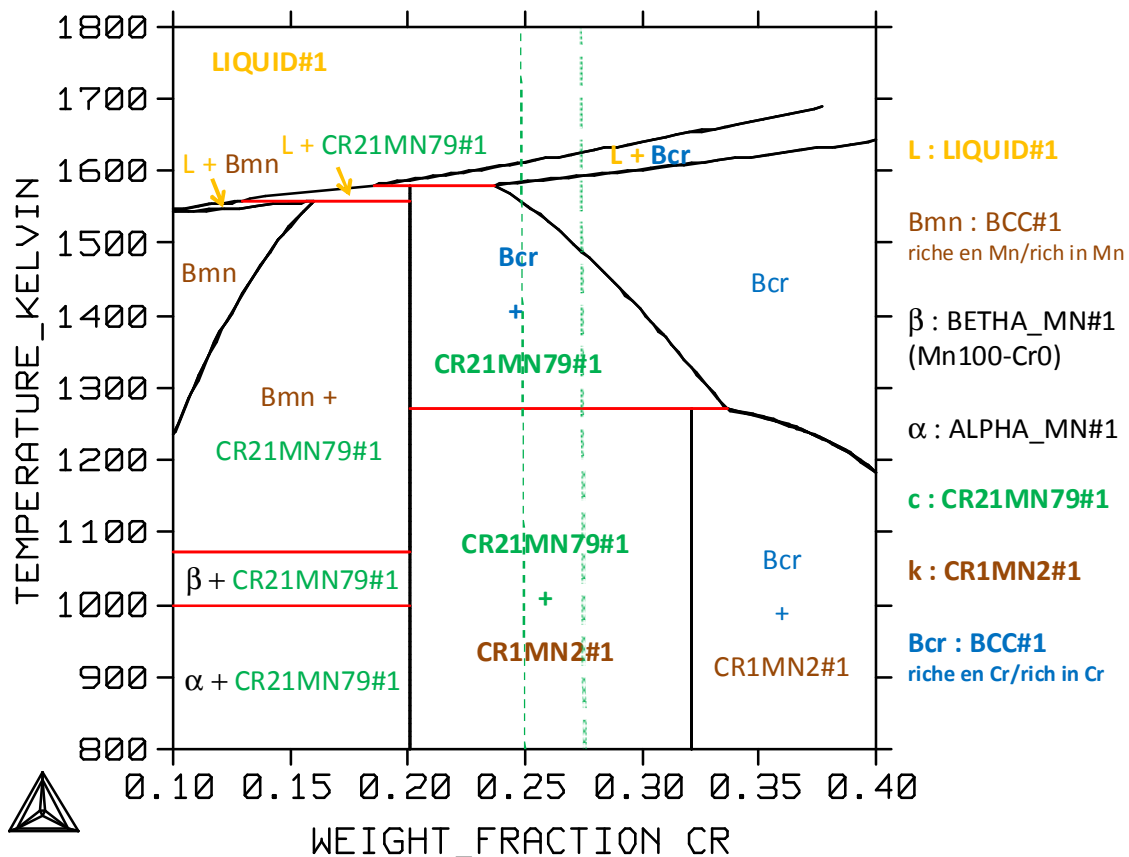


Figure 1 : Partie du diagramme binaire Mn-Cr calculé avec Thermo-Calc N et la base de données KP
(part of the Mn-Cr binary diagram computed with Thermo-Calc N and the KP database)

Dans cette portion du diagramme une droite verticale verte, fine et en petits pointillés, a été additionnée pour positionner l'alliage Mn-25pds.%Cr qui va être élaboré. On peut noter que son liquidus se situe à environ 1600K soit 1325°C environ. L'alliage en cours de constitution

ne devrait ainsi pas se figer, même partiellement, étant donnée la température bien plus élevée qui va être obtenue avec les conditions opératoires qui vont être utilisées.

Calculs thermodynamiques préliminaires : prévision des séquences de solidification de l'alliage Mn-25pds.%Cr

Une série de calculs réalisés pour des températures successives descendantes tous les 100K, 50K ou avec raffinement du pas pour les zones de températures où des transformations de phases ont lieu. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.

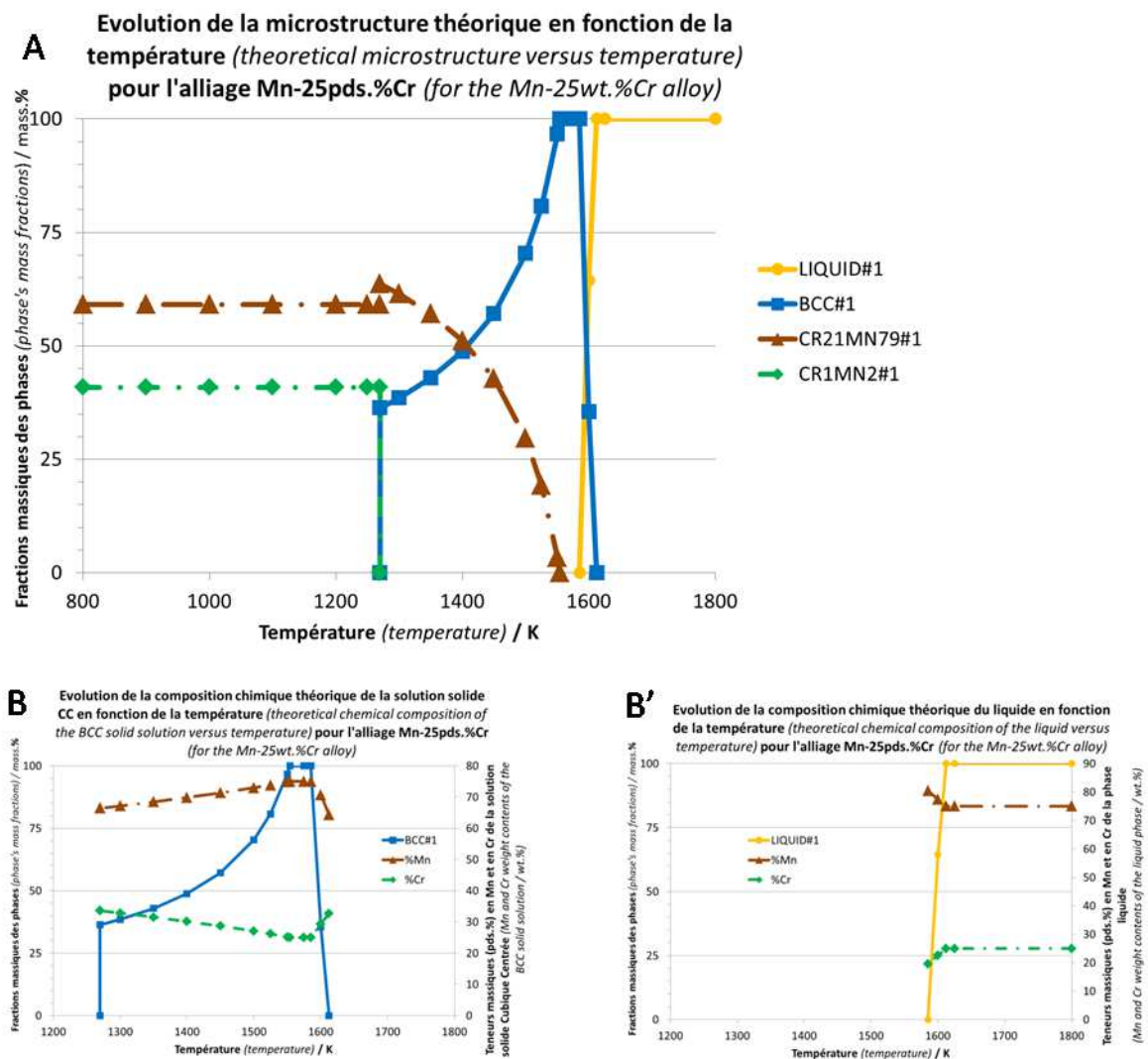
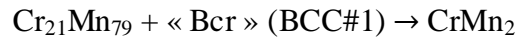


Figure 2 : Evolution des fractions massiques des différentes phases en fonction de la température (A) et des teneurs en Mn et Cr du liquide (B') et de la phase BCC (B), calculés avec Thermo-Calc N et la base de données KP (Evolution of the mass fractions of the different phases (A) and of the Mn and Cr contents of liquid (B') and of the BCC phase (B) versus temperature, computed with Thermo-Calc N and the KP database)

Dans le graphique du haut de la figure (A) on peut voir que, pour Thermo-Calc, la solidification commence en effet vers 1600K (1612,33K pour être précis) avec la germination de la phase qui a été nommée précédemment « Bcr », premier solide à apparaître. A la fin de

la solidification, vers 1585K (plus précisément 1585,15K), la phase « Bcr » est la seule phase solide présente. Cela reste vrai jusqu'à 1554K (1553,95K), température à laquelle le composé intermétallique Cr₂₁Mn₇₉ apparaît. L'alliage demeure biphasé {« Bcr » + Cr₂₁Mn₇₉} jusqu'à 1270K (1269,93K), valeur à laquelle la température stagne pendant toute la durée de la transformation péritectoïde (variance nulle) au cours de laquelle se produit la réaction :



A l'issue de cette dernière l'alliage est constitué d'environ 60% en masse (très précisément : 59,14 mass.%) d'intermétallique Cr₂₁Mn₇₉ et de 40 mass.% (40,86 mass.%) d'intermétallique CrMn₂. Les compositions de ces deux intermétalliques sont 80 pds.% Mn et 20 pds.% Cr pour le premier (très précisément : 79,90 pds.% et 20,10 pds.% respectivement) et 68 pds.% Mn et 32 pds.% Cr pour le second (très précisément : 67,91 pds.% Mn et 32,09 pds.% Cr). S'agissant de composés intermétalliques sans tolérance à la stoechiométrie d'après la description du système entré dans la base de données KP, cette microstructure reste figée jusqu'à au moins 800K (environ 525°C). Même si cela n'a pas été calculé, on peut penser qu'elle restera en pratique très probablement identique à cette microstructure décrite pour 800K aussi à des températures plus basses, jusqu'à l'ambiante, compte tenu de la diffusion devenue très lente des atomes de Mn et de Cr et de la rapidité de refroidissement du lingot de 40 grammes au contact du creuset froid.

Déroutement de la fusion ; découpe du lingot ; observation à l'œil nu

La fusion s'est opérée avec succès et une boule d'alliage liquide en lévitation a été obtenue et maintenue dans cet état pendant 3 minutes. Cependant un phénomène s'est produit : dégagement imposant de fumées ou gaz sombre. Après solidification et refroidissement à l'état solide jusqu'à l'ambiante, le lingot obtenu a été extrait du creuset. Un dépôt sombre important a été relevé sur l'intérieur du tube de silice ainsi que sur d'autres surfaces à l'intérieur de la chambre de fusion.

Le succès de la fusion était attendu du fait que le niveau de température qui peut être atteint avec le four CELES utilisé peut dépasser 2000°C sans problème. La température atteinte, non vraiment mesurée, a été estimée à 1600-1700°C, permettant la fusion du manganèse ainsi que la dissolution du chrome dans le Mn fondu. Ce niveau de température était cependant probablement trop élevé pour le manganèse dont la pression de vapeur était devenu assez forte pour générer un dégagement de Mn gazeux (Point d'ébullition de Mn = 2061°C, bien inférieur à celui du chrome (2671°C) [2009Lide]. Le dépôt formé sur les parties froides à l'intérieur de la chambre de combustion n'a pas été analysé mais était sans doute essentiellement du Mn, avec un peu de Cr.

La découpe du lingot s'est révélée difficile et s'est accompagnée de l'apparition de fissures dans l'alliage, et même de zones de rupture. Les aspects de parties du lingot après découpe en deux moitiés, puis en quatre quarts, sont illustrés par les macrophotographies données dans la Figure 3.

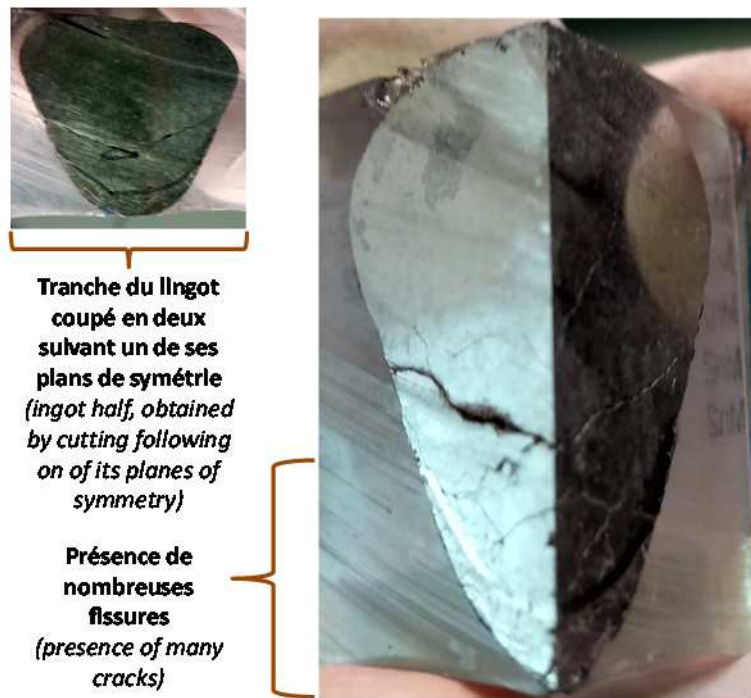


Figure 3 : Lingot enrobé en résine à froid, coupé en deux puis en quatre pour examen de la santé interne ; visualisation de fissures et fractures
(ingot cut in two then in four parts to examine the internal quality; visualization of cracks)

Observations au MEB ; santé interne de l'alliage

L'observation d'un demi-lingot au MEB en mode BSE a permis d'obtenir les trois microphotographies électroniques à $\times 25$, $\times 45$ et $\times 200$ présentées dans la figure 4 montrant les microretassures, soit débouchant sur l'extérieur, soit restées internes, apparues en partie supérieure du lingot. La photo à $\times 200$ permet de distinguer l'aspect rugueux de l'intérieur de certaines de ces microretassures, révélant la présence de dendrites dont la croissance a été stoppée par manque d'alliage liquide. La quatrième microphoto est une illustration des fissures et interfaces de fracture en bas du lingot.

Observations au MEB ; microstructure

Sur les microphotos prise en mode BSE à $\times 120$ (vue générale) et $\times 1000$ (vue détaillée) et placées à gauche dans la Figure 5(a) (A et B), on peut voir que la microstructure est composée de deux phases distinctes, une plus claire et une plus sombre. Grâce à ce contraste de phase permis par le mode BSE on peut en déduire que la première est de fait à numéro atomique moyen plus forte que l'autre. De plus l'alliage semble être perclus de vides aux formes acérées, qui sont exclusivement cantonnés à l'intérieur des zones claires.

On note de plus qu'il y d'autres zones, locales et de faible étendue, où est présente une troisième phase, encore plus sombre que la plus sombre des deux précédentes (Figure 5(b), A' et B'). Cette troisième phase se présente sous la forme de globules gris sombre affectés, pour la plupart d'entre eux, de microfissures.

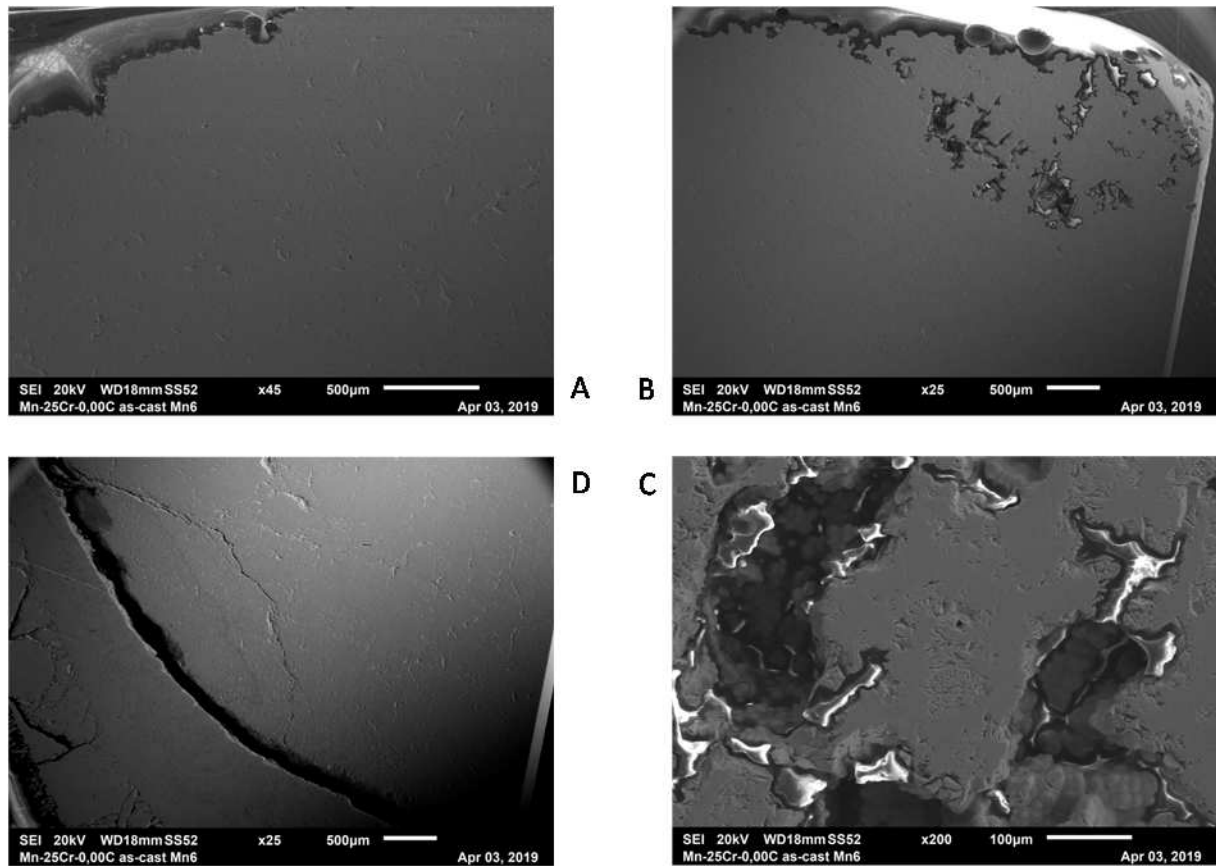


Figure 4 : Retassures ouvertes (A) ou internes (B, C) en haut du lingot avec dendrites visibles (C) ; fissures et fractures en partie basse du lingot (D)
(open (A) or internal (B,C) shrinkage defects; visualization of dendrites (C))

de deux phases distinctes, une plus claire et une plus sombre. Grâce à ce contraste de phase permis par le mode BSE on peut en déduire que la première est de fait à numéro atomique moyen plus forte que l'autre. De plus l'alliage semble être perclus de vides aux formes acérées, qui sont exclusivement cantonnés à l'intérieur des zones claires.

On note de plus qu'il y d'autres zones, locales et de faible étendue, où est présente une troisième phase, encore plus sombre que la plus sombre des deux précédentes (Figure 5(b), A' et B'). Cette troisième phase se présente sous la forme de globules gris sombre affectés, pour la plupart d'entre eux, de microfissures.

Observations au MEB ; analyses EDS

Des analyses EDS réalisées sur cinq pages $\times 250$ aléatoirement choisis dans la zone microstructurale majoritaire (illustrée dans la partie (a) de la Figure 5), ont conduit à la composition générale de l'alliage figurant dans la première ligne de résultats du Tableau 1. On peut y voir que la teneur en manganèse (72.5 ± 0.8 pds.%Mn) est inférieure à celle voulue (75 pds.%Mn) et que, logiquement celle en chrome (27.5 ± 0.8 pds.%Cr) est supérieure à celle visée). Cela confirmerait l'hypothèse formulée précédemment comme quoi c'est bien le manganèse qui s'évaporait au cours de la fusion, ce manganèse gazeux s'échappant de

l'alliage liquide pour se redéposer sur les parties froides à l'intérieur de la chambre de fusion (tube de silice, surfaces métalliques). Un rapide calcul donnerait une perte de 2,5 pds.% × 40 g = 1 gramme de Mn déplacé du liquide vers les surfaces intérieures de la chambre de fusion.

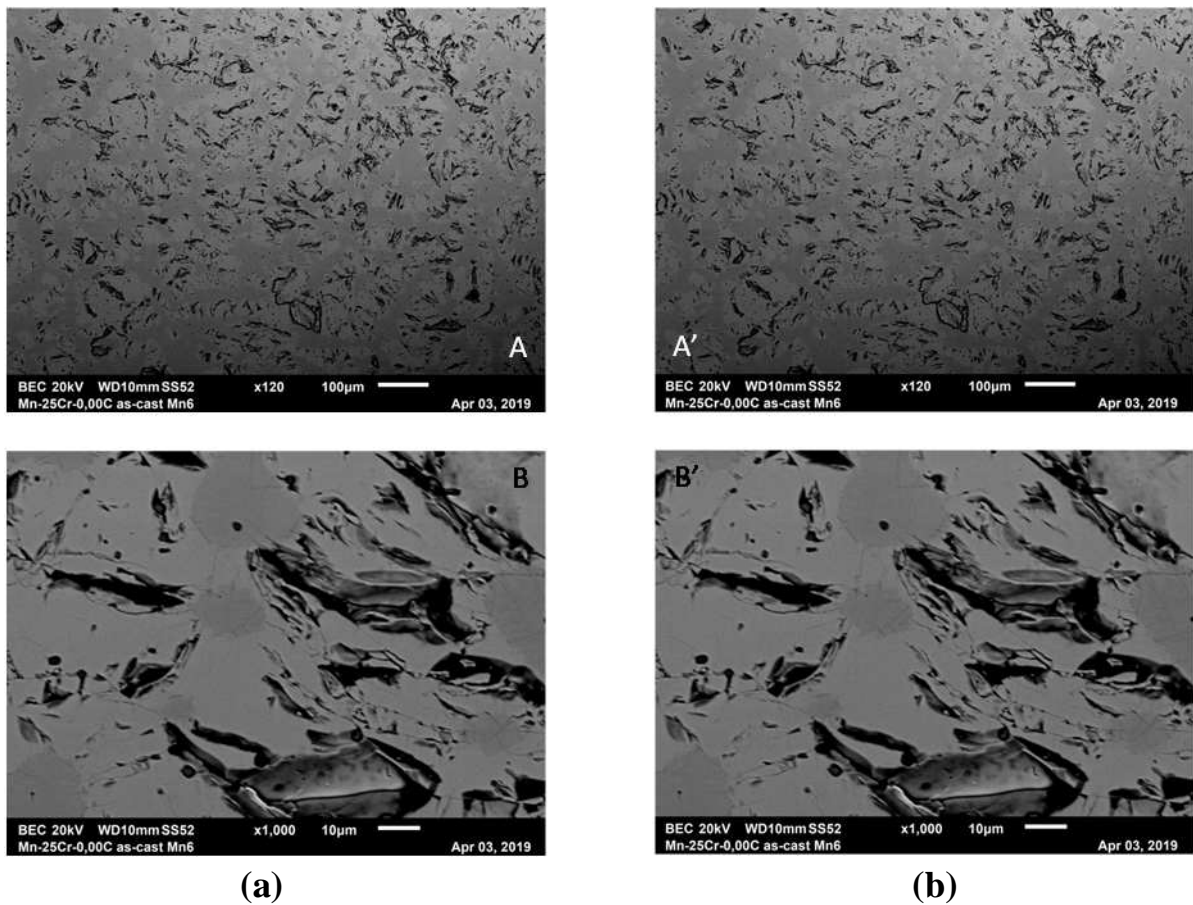


Figure 5 : (a) Vue de la structure interne de l'alliage à faible (A) et fort (B) grossissement (*internal structure of the alloy at low magnification (A) and high magnification (B)*)
 (b) : Zone particulière de l'alliage à faible (A') et fort (B') grossissement (*curious zone of the alloy at low magnification (A') and high magnification (B')*)

Tableau 1 / Table 1: Compositions chimiques de l'alliage (5 plages x250) et des deux phases observées (5 à 9 pointés à x1000) obtenues en EDS au MEB (*chemical compositions of the alloy (5 full frames x250) and of both phases (5 to 9 spot analyses at x1000)*)

pds.% / wt.%	Mn (moyenne /average)	Mn (écart-type, /standard deviation)	Cr (moyenne /average)	Cr (écart-type / standard deviation)
Alliage / alloy	72,51	0,83	27,49	0,83
Zones claires / pale zones	75,09	2,30	24,91	2,30
Zones sombres / dark zones	64,08	2,27	35,92	2,27

Dans le tableau 1, les deux lignes de résultats suivantes montrent les compositions des phases claires et légèrement sombres de la zone majoritaire de l'alliage. La teneur moyenne en Cr de la phase claire, 24,9 pds.%Cr, est comprise entre les 20 pds.%Cr de l'intermétallique $\text{Cr}_{21}\text{Mn}_{79}$ prévu par Thermo-Calc et les 32 pds.%Cr de l'intermétallique CrMn_2 prévu également par les calculs thermodynamiques. La teneur moyenne en Cr de la zone légèrement sombre, 35,9 pds.%Cr, est supérieure à celle de l'intermétallique le plus riche en chrome, CrMn_2 .

Enfin, les particules très sombres et qui comportent moult petites fissures, sont en fait des oxydes de manganèse, selon les pointés EDS réalisés dessus, malgré leur morphologie s'apparentant plutôt à des particules de phase métallique.

Calculs thermodynamiques supplémentaires : prévision des séquences de solidification de l'alliage Mn–27.5pds.%Cr

Ayant ainsi remarqué que c'est un autre alliage que l'alliage Mn–25pds.%Cr qui a été finalement obtenu, il est paru nécessaire de recommencer les calculs thermodynamiques pour connaître comment cet alliage s'est solidifié. Avant cela, un coup d'œil à la deuxième verticale verte (discontinue et à tirets plus épais et plus longs que la première verticale) ajoutée dans la Figure 1, suggère que les liquidus et solidus de l'alliage à 27.49 pds.%Cr sont légèrement plus élevés que ceux de l'alliage à 25 pds.%Cr. Ils sont (Figure 6) respectivement de 1626K (précisément 1625,99K) contre 1612K (1612,33K), et de 1594K (1395,53K) contre 1585K (1585,15K). Au cours de la solidification, comme pour l'alliage à 25Cr (pds.%), les teneurs en chrome du liquide et de la phase « Bcr » diminuent, mais sont parties de valeurs plus élevées que dans le cas de l'alliage à 25Cr (Figure 7). Ensuite la teneur en Cr de la phase « Bcr » remonte au cours du refroidissement à l'état monophasé au travers de l'intervalle de température du domaine « Bcr » qui est plus large pour ces 27,49Cr que pour les 25Cr (pds.%), sa limite haute étant décalée vers le haut et sa limite basse étant décalée vers le bas par rapport à l'alliage à 25 pds.%Cr. En revanche il n'y a pas de changement pour la température de disparition de « Bcr » et de l'apparition de l'intermétallique MnCr_2 : c'est le même palier péritectoïde. L'alliage obtenu étant un peu plus riche en chrome que l'alliage désiré à l'origine, c'est l'intermétallique CrMn_2 qui est majoritaire en fraction massique, et non plus $\text{Cr}_{21}\text{Mn}_{79}$. Leurs fractions massiques réelles sont 38 mass.% pour $\text{Cr}_{21}\text{Mn}_{79}$ et 62 mass.% pour CrMn_2 , contre les 80 mass.% et 20 mass.% respectivement que l'on aurait dû avoir pour l'alliage à 25 pds.%Cr.

Calculs thermodynamiques supplémentaires : comparaison qualitative avec la microstructure réelle de l'alliage Mn–27.5pds.%Cr

Globalement (Figure 5) il semble que les fractions surfaciques des deux phases, l'une claire et qui pourrait être $\text{Cr}_{21}\text{Mn}_{79}$ et l'autre sombre qui pourrait être CrMn_2 (dans les deux cas : même si les compositions chimiques mesurées par EDS ne sont pas vraiment celles des composés prévus par Thermo-Calc), sont de même ordre de grandeur. Cette impression est confirmée par la Figure 8, extraite de la Figure 5 pour en améliorer le contraste. Il est dommage que la trop faible différence de niveau de gris ne permette pas de mesurer les

fractions surfaciques de ces phase, ce qui aurait permis, après avoir recherché les masses volumiques des deux composés intermétalliques dans la littérature, d'accéder à des estimations des fractions massiques pour pouvoir procéder à la comparaison avec les valeurs données par les calculs thermodynamiques pour la composition de l'alliage réel.

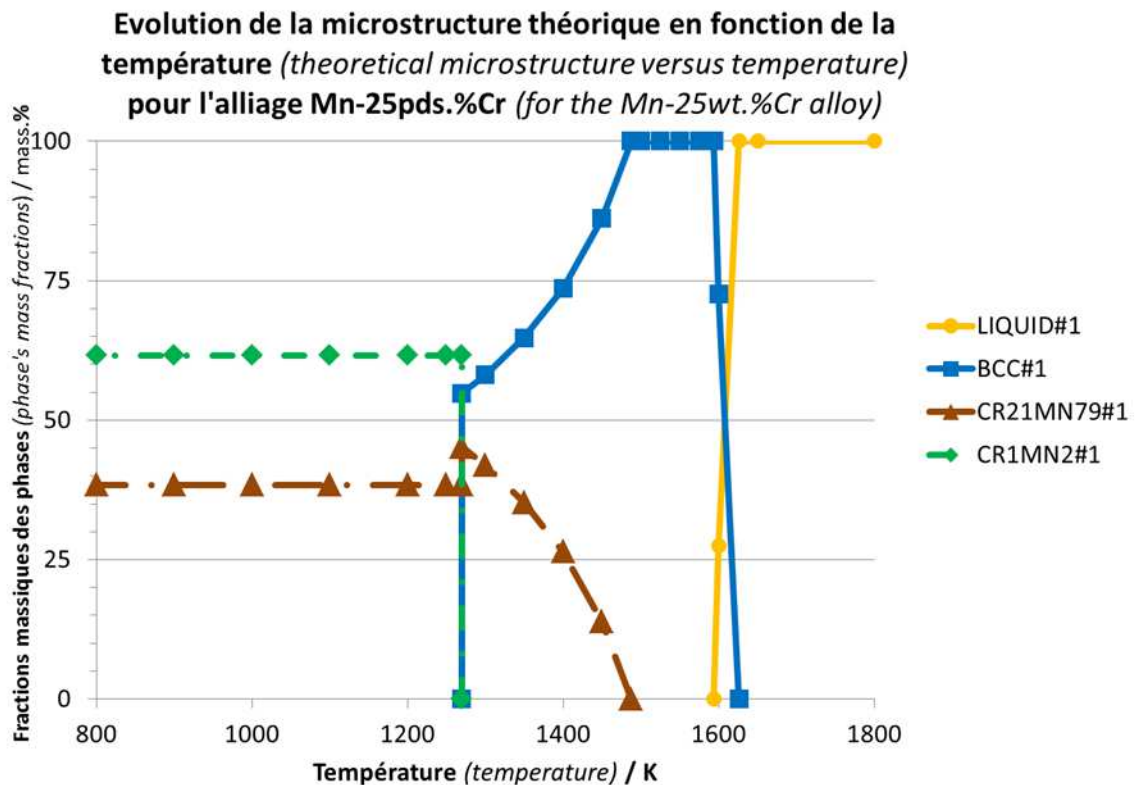


Figure 6 : Evolution des fractions massiques des différentes phases de l'alliage Mn-27.5pds.%Cr en fonction de la température de l'alliage, calculés avec Thermo-Calc N et la base de données KP (Evolution of the mass fractions of the different phases of the Mn-27.5pds.%Cr alloy versus temperature, computed with Thermo-Calc N and the KP database)

Dureté de l'alliage Mn-27.5 pds.%Cr

Une petite série d'indentation Vickers sous 10kg a été réalisée sur l'échantillon métallographique. Elles ont conduit aux valeurs présentées dans le Tableau 2. Ces valeurs sont plutôt élevées. Les plus basses (550 Hv_{10kg} et plus) sont déjà du niveau de celle d'un superalliage base cobalt renforcé par un réseau dense de carbures, tandis que les plus élevées sont dignes d'un acier au carbone martensitique.

Un tel niveau de dureté n'est pas surprenant compte-tenu du fait que l'alliage est fait de deux composés intermétalliques. Il permet aussi de s'expliquer la difficulté de découpe du lingot et la grande tendance de l'alliage à la fissuration.

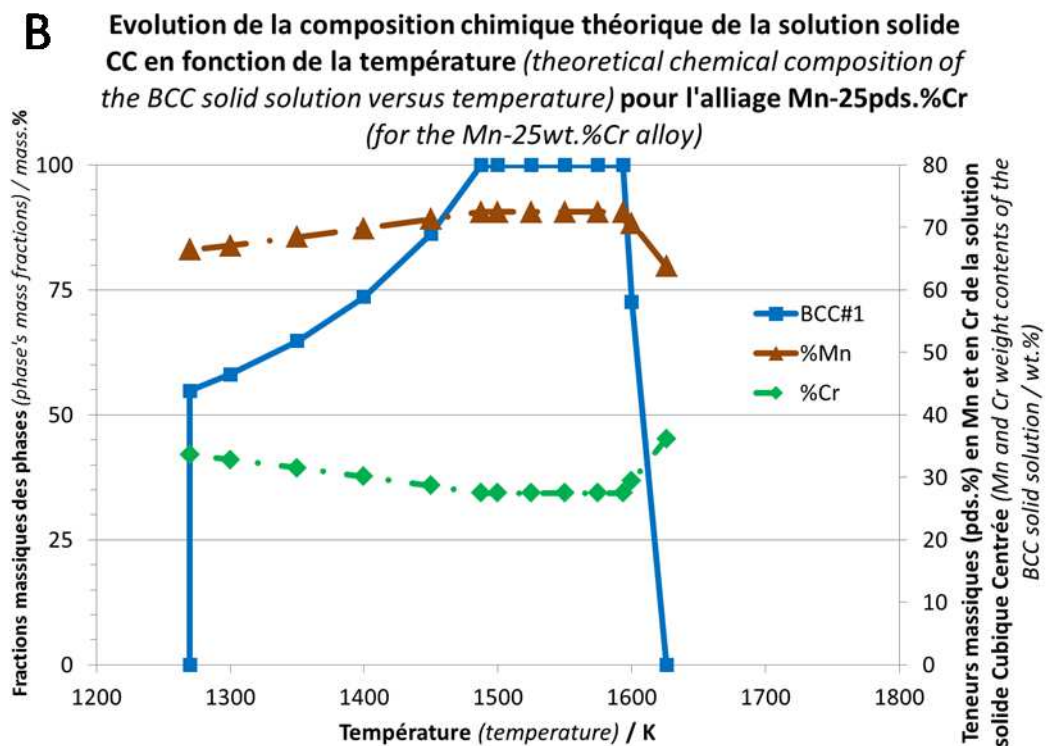
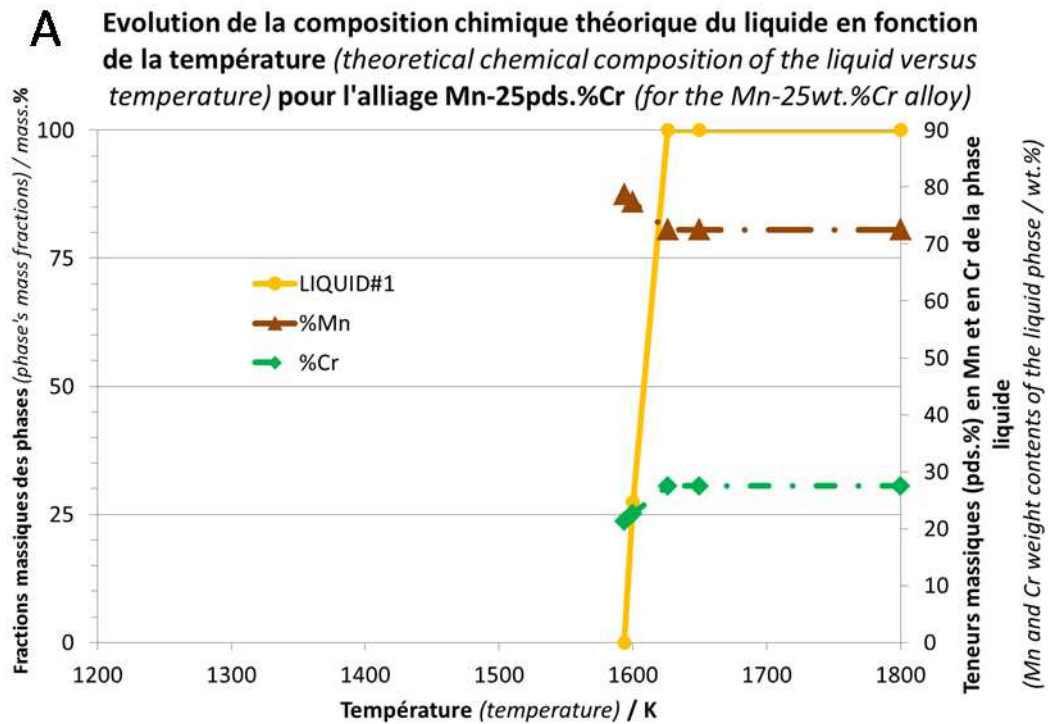


Figure 7 : Evolution des teneurs en Mn et Cr du liquide (A) et de la phase BCC (B) de l'alliage Mn-27.5pds.%Cr, calculés avec Thermo-Calc N et la base de données KP (*Evolution of the Mn and Cr contents of liquid (A) and of the BCC phase (B) of the Mn-27.5pds.%Cr alloy versus temperature, computed with Thermo-Calc N and the KP database*)

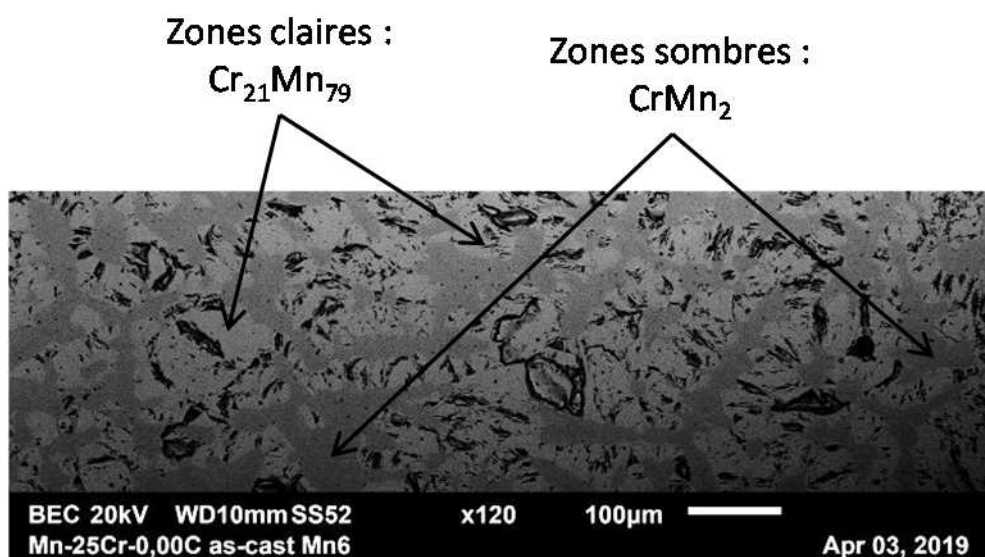


Figure 8 : Vue à fort contraste de la microstructure de l'alliage Mn-27.5pds.%Cr pour mieux distinguer phase claire et phase sombre (*Micrograph of the microstructure of the Mn-27.5 wt.%Cr with contrast rated at a higher value for better distinguishing the clear phase and the dark phase*)

Tableau 2 / Table 2: Valeurs des duretés Vickers sous 10kg de charge obtenues à partir d'une petite dizaine d'indentation sur l'échantillon métallographique (alliage Mn-27.5pds.%Cr) (*hardness values issued from about ten Vickers indentations (applied load: 10 kg) performed on the Mn-27.5 wt.%Cr metallographic sample*)

Dureté Vickers / Vickers hardness	Valeur minimale / lowest value	VALEUR MOYENNE / AVERAGE VALUE	Ecart-type / standard deviation	Valeur minimale / highest value
Hv _{10kg}	554	692	100	824

Conclusion

Le manganèse, élément très commun et relativement abondant sur terre, est rarement utilisé comme élément de base, notamment en alliage avec le chrome. La présente étude apporte peut-être quelques explications à ce fait : son élaboration par fonderie engendre d'importants dégagements gazeux et une perte significative de Mn, la dureté de l'alliage Mn à 20 – 30 % de chrome en poids est très grande et sa ténacité visiblement très faible, avec pour conséquences de possibles difficultés d'usinage et une grande fragilité. La microstructure faite de deux composés intermétalliques en est la raison.

Remerciements

L'auteur désire remercier Jean-Paul Gomis, étudiant du Master 2 Chimie du Solide pour l'Energie, et Synthia Annick Ozouaki Wora, étudiante du Master 2 Science et Génie des Matériaux – Physico-Chimie des Matériaux (Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine), pour leur participation à la partie métallographique de cette étude dans le cadre de leurs stages sous son encadrement à l'Institut Jean Lamour.

Bibliographie

- [2017Stan-Glowinska] Stan-Glowinska, K.; Rogal, L.; Goral, A.; Wierzbicka-Miernik, A.; Wojewoda-Budka, J.; Schell, N.; Litynska-Dobrzynska, L. Formation of a quasicrystalline phase in Al-Mn base alloys cast at intermediate cooling rates. *Journal of Materials Science*, Volume52, Issue13, Pages7794-7807 (2017)
- [2009Lide] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [2007Kubota] Kubota, M.; Ono, K.; Umetsu, R. Y.; Akinaga, H.; Sakuma, A.; Fukamichi, K. Pseudogap formation in MnPt and MnPd alloys. *Applied Physics Letters*, Volume90, Issue9, Pages091911/1-091911/3 (2007)
- [2007Wei] Wei, W.; Wei, K. X.; Du, Q. B. Corrosion and tensile behaviors of ultra-fine grained Al-Mn alloy produced by accumulative. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, VolumeA454-A455, Pages536-541 (2007)
- [1998Liu] Liu, T.; Xia, R. D.; Liu, G. W.; Zhao, Z. T.; Ma, R. Z.; Wang, W. H.; Guo, Y. H. A positron annihilation study of stress-induced martensite transformation in Fe-Mn based Alloys. *Journal of Materials Science Letters*, Volume17, Issue11, Pages887-889 (1998)
- [1993Thermo-Calc]Thermo-Calc version N: Foundation for Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden, Copyright (1993, 2000)
- [1990Mukherjee] Mukherjee, D.; Chidambaram, K.; Palaniswamy, N.; Valliappan, M.; Manoharan, S. P.; Balakrishnan, K. SRB-cidal properties of some copper-manganese alloys. *Bulletin of Electrochemistry*, Volume6, Issue5, Pages499-500 (1990)
- [1977Barton] Barton, J.; Wieser, E.; Mueller, M. Investigation of magnetic textures in an iron-manganese base alloy by means of Moessbauer spectroscopy. *Physica Status Solidi A: Applied Research*, Volume39, Issue1, Pages259-64 (1977)
- [1973Pandey] Pandey, R. K.; Banerjee, S. Fracture toughness and fractographic features in iron-manganese base alloys. *Engineering Fracture Mechanics*, Vol.5, Iss.4, p. 965-75 (1973)
- [1959Hellowell] Hellowell, A. The constitution of manganese-base alloys with metals of the second transition series. *Journal of the Less-Common Metals*, Volume1, Pages 343-7 (1959)

[1939Schafmeister] Schafmeister, P.; Ergang, R. The brittle σ -phase in the ternary system iron-chromium-manganese. Archiv für das Eisenhuettenwesen, Vol.12, Pages507-10 (1939)



Work Written @ Home

Pont à Mousson, le 9 avril 2020