

**Exploration expérimentale locale du
système quaternaire Mn – Cr – C – Ta
par l'élaboration de trois alliages et leur
étude métallographique**

*Local experimental investigation of the quaternary
Mn–Cr–C–Ta system by the elaboration of three
alloys and by their metallographic observation*

Synthia Annick Ozouaki Wora, Jean-Paul K. Gomis, 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 14 avril 2020 / Submitted on April 14th, 2020

Citation : S. Ozouaki, J. P. Gomis, P. Berthod, hal-02541584 (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02541584>

Résumé : Trois alliages, voulus avec les compositions Mn(reste)–25Cr–0,25C–3Ta, Mn(reste)–25Cr–0,5C–3Ta et Mn(reste)–25Cr–0,5C–6Ta (toutes teneurs en pds.%), ont été synthétisés par fusion inductive sous atmosphère contrôlée. Après découpe – difficile – les lingots se sont révélés être affectés par plusieurs types de défauts : microretassures ouvertes et fermées, macro et micro fissuration, hétérogénéités microstructurales et même infondus (de tantale). En raison d’une évaporation du manganèse lors de la fusion, les teneurs en Mn sont abaissées et celles en Cr sont augmentées par rapport aux valeurs désirées. Du fait de la présence d’infondus de tantale, réellement constatée ou seulement supposée, les teneurs en Ta sont sensiblement plus faibles que voulues. Les microstructures associent une matrice biphasée (composée de deux intermétalliques) et de carbures de deux types, carbures de chrome d’apparence eutectique et carbures de tantale petits et dispersés. La dureté de ces alliages est de l’ordre de 500 Hv_{10kg} ou supérieure. Elle augmente avec la teneur en carbone et avec celle en tantale.

Mots-Clefs : Système Mn–Cr–C–Ta ; Elaboration ; Microstructures ; Carbures de chrome ; TaC ; Dureté

Abstract: Three alloys, wished with the Mn(bal.)–25Cr–0.25C–3Ta, Mn(bal.)–25Cr–0.5C–3Ta et Mn(bal.)–25Cr–0.5C–6Ta compositions (all contents in wt.%), were synthesized by induction melting under controlled atmosphere. After (hard) cutting, the obtained ingots appeared as being full of defects: open or internal microshrinkage defects, microstructure heterogeneities and even not-melted parts (of tantalum). Due to manganese evaporation during melting, the obtained Mn and Cr contents were respectively lower and higher than wished. The presence of not-melted parts of pure tantalum, either really seen or only suspected, the obtained Ta contents are significantly lower than targeted. The microstructures of the obtained alloys are made of a double-phased matrix (composed of two intermetallic compounds) and of carbides: eutectic-type chromium carbides and small and dispersed tantalum carbides. The hardness of the three alloys is about 500Hv_{10kg} or higher. It increases with the carbon content and with the tantalum content.

Keywords: Mn–Cr–C–Ta system; Casting; Microstructures; Chromium carbides; TaC; Hardness

Introduction

A la différence de ses voisins dans la première ligne des métaux de transition dans le tableau périodique (Ti, voire même V et Cr, d'un côté, Fe, Co, Ni, Cu de l'autre) le manganèse n'est que dans peu de cas un élément sur lequel est basé un alliage métallique. On note cependant quelques exceptions (par exemple [1985Dashevskii]). Il est plus généralement un élément d'alliage parmi d'autres, comme dans des alliages métalliques des genres Fe-Mn-Al-C ([1994Han]), Fe-Mn-Si-Ni-Co ([1992Wang]) ou encore Al-Mn-Li-Zr ([1991Baram]). Parmi les alliages dans lesquels le manganèse est présent, on peut citer des alliages dentaires ([1993Wakasa]), des quasicristaux ([1987Ino]) et même des alliages amorphes ([1972Sinha]). D'autres alliages faisant intervenir le manganèse dans leur composition chimique présentent des propriétés particulières, telles que certaines propriétés magnétiques ([1979Cowlam]), la mémoire de forme ([1995Tsuzaki], [1996Rong]) ou la biodégradabilité ([2010Stulikova]).

Le manganèse n'est donc pas un élément rare dans la composition d'alliages métalliques mais il n'a pas été relevé d'association de Mn avec les éléments très réfractaires Cr (point de fusion 1907°C), Ta (pdf 3017°C) et C (pdf du graphite 3827°C). C'est pourquoi il a été tenté présentement d'associer par fusion et solidification ces quatre éléments dans de mêmes alliages. Les compositions qui vont être considérées sont du même type que celles de superalliages base cobalt ([2003Berthod]) ou base nickel ([2004Berthod]) et d'alliages base fer ([2007Berthod]) destinés à des utilisations à haute températures, à savoir : Mn(reste)–25Cr–0,25C–3Ta, Mn(reste)–25Cr–0,5C–3Ta et Mn(reste)–25Cr–0,5C–6Ta, toutes teneurs étant en % massiques.

Détails expérimentaux

Elaboration des alliages

- Charges de 40 grammes environ, composées d'éléments purs à > 99,9% (Alfa Aesar)
- Four à induction hautes fréquences (CELES, France) : creuset cuivre segmenté refroidi par circulation interne d'eau, isolement de la chambre de fusion par un tube de silice, bobine refroidie par circulation interne d'eau entourant le tube de silice
- Atmosphère interne de 300 millibars d'argon pur
- Montée progressive de 0 à 4 voire 5 kiloVolts (fréquence : 110 kiloHertz), maintien de cinq minutes à tension maximale, refroidissement par baisse progressive de la tension, solidification et refroidissement à l'état solide au contact du creuset froid

Préparation et observations métallographiques

- Découpe des lingots préalablement enrobés en résine à froid (ESCIL, France) en quatre quarts au moyen d'une tronçonneuse métallographique
- Examen visuel des faciès de découpe
- Enrobage en résine à froid (ESCIL, France)
- Polissage d'ébauche aux papiers SiC de grades 240, 400, 800, 1200 ; rinçage à l'eau et passage en cuve à ultrasons suivi d'un second rinçage
- Polissage de finition au feutre contenant des particules d'alumine de μm de granulométrie jusqu'à obtention d'un état dit « miroir »

- Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB ; JEOL JSM-6010LA, Japon) en mode « électrons secondaires » (SE) et en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE)
- Analyses chimiques globales ou focalisées au moyen du Spectromètre de Dispersion d'Energie (EDS)
- Indentation suivant la méthode Vickers sous une charge de 10kg, répétée une dizaine de fois par alliage.

Calculs thermodynamiques

- Utilisation du logiciel Thermo-Calc version N et de sa base de données KP
- Tracé d'une partie du diagramme binaire Mn–Cr délimitée par une plage de teneurs en chrome enserrant les teneurs des alliages visée et obtenues réellement et par une palpe de température s'étendant de 800K jusqu'au domaine 100% liquide.

Résultats et discussion

Déroutement des fusions ; découpe des lingots ; observation à l'œil nu

Chacune des trois fusions a conduit à l'obtention d'une boule d'alliage liquide d'où s'échappait une épaisse fumée sombre. Cette dernière a continué de se dégager au point d'assombrir l'ensemble de la chambre de fusion. Après refroidissement complet, la chambre a été ouverte, révélant un dépôt de poudre brute omniprésent.

La découpe des lingots s'est révélée ardue, les alliages opposant une grande résistance à l'abrasion. Après le polissage d'ébauche des particularités étaient déjà visibles à l'œil nu : état de fissuration des alliages et présence d'une hétérogénéité sur la surface de coupe nettement délimitée pour l'alliage voulu le plus riche en tantale (d'évidence, un infondu).

Observations au MEB ; santé interne de l'alliage

Les échantillons amenés à l'état miroir par le polissage de finition ont montré leurs défauts internes lors de l'examen au MEB en mode SE. Ces défauts sont illustrés par des micrographies à plus ou moins faible grossissement dans la Figure 1 (alliage à 0,5C et 3Ta, teneurs visées en pds.%) et la Figure 2 (alliage à 0,5C et 6Ta). Macro et microfissures, microretassures ouvertes ou fermées et hétérogénéités microstructurales sont de même types que celles précédemment vues dans des binaire Mn–Cr ([2020]Berthod) et ternaires Mn–Cr–C ([2020]Gomis). En revanche, l'infondu de tantale (Figure 2(C), identifié en tant que tel par EDS) est le premier mis en évidence dans ces trois études. Un des morceaux de tantale pur, élément métallique le plus réfractaire parmi les présents, était manifestement trop gros pour pouvoir partir entièrement en solution dans le liquide Mn–Cr(–C) dans les conditions de température et de durée du palier à puissance maximale.

Observations au MEB ; imagerie de la microstructure

Des microphotographies prises à différents grossissements sont présentées en Figure 3 pour l'alliage à 0,25C et 3Ta, en Figure 4 pour celui à 0,5C et 3Ta, et en Figure 5 pour celui à 0,5C

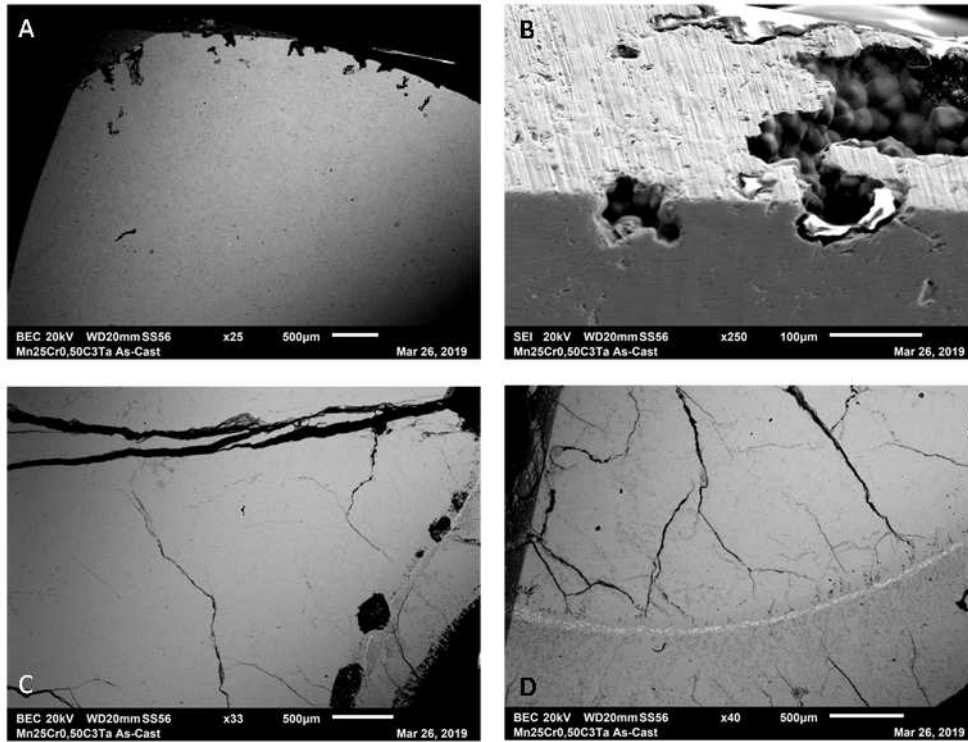


Figure 1 : Défauts de fonderie observés sur les lingots ; exemple de l'alliage « 0,5C–3Ta » (pds.%) : microretassures ouvertes (A, B), fissuration et hétérogénéités microstructurales (C, D) (foundry defects observed in the ingots; example of the "0.5C–3Ta" alloy (wt.%): open shrinkage defects (A, B), cracks (C, D))

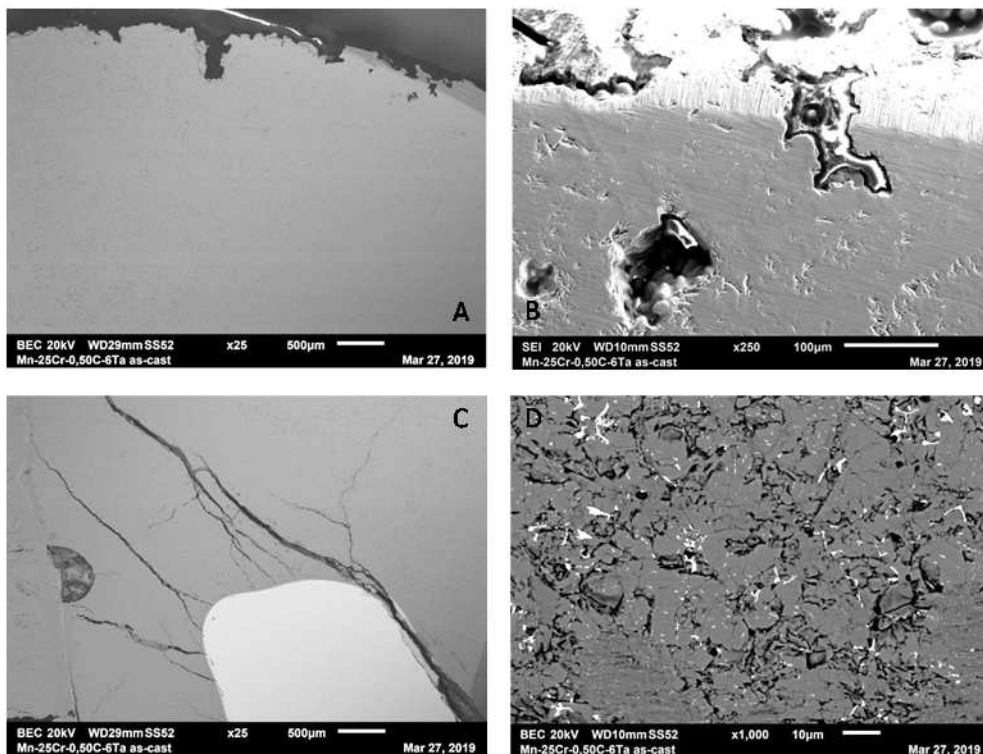


Figure 2 : Défauts de fonderie observés sur les lingots ; exemple de l'alliage « 0,5C–6Ta » (pds.%) : microretassures ouvertes et internes (A, B), infondu de tantalum (C) et réseau de microfissures internes (D) (foundry defects observed in the ingots; example of the "0.5C–6Ta" alloy (wt.%): open and internal shrinkage defects (A, B), not melted part of tantalum (C) and internal network of microcracks (D))

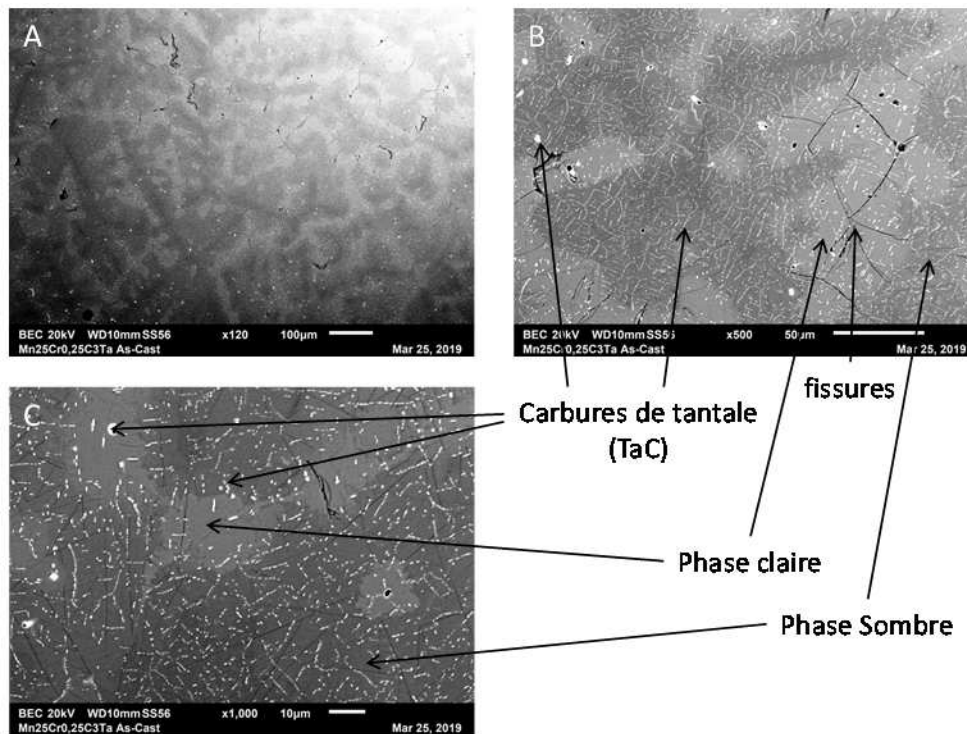


Figure 3 : Microstructure de l'alliage à « 0,25C–3Ta » (pds.%C) à faible (A), moyen (B) et fort (C) grossissement ; matrice biphasée et monocarbures de tantale (*microstructure of the " 0.25C–3Ta " (wt.%C) alloy at low (A), medium (B) and high (C) magnification: double-phased matrix and TaC carbides*)

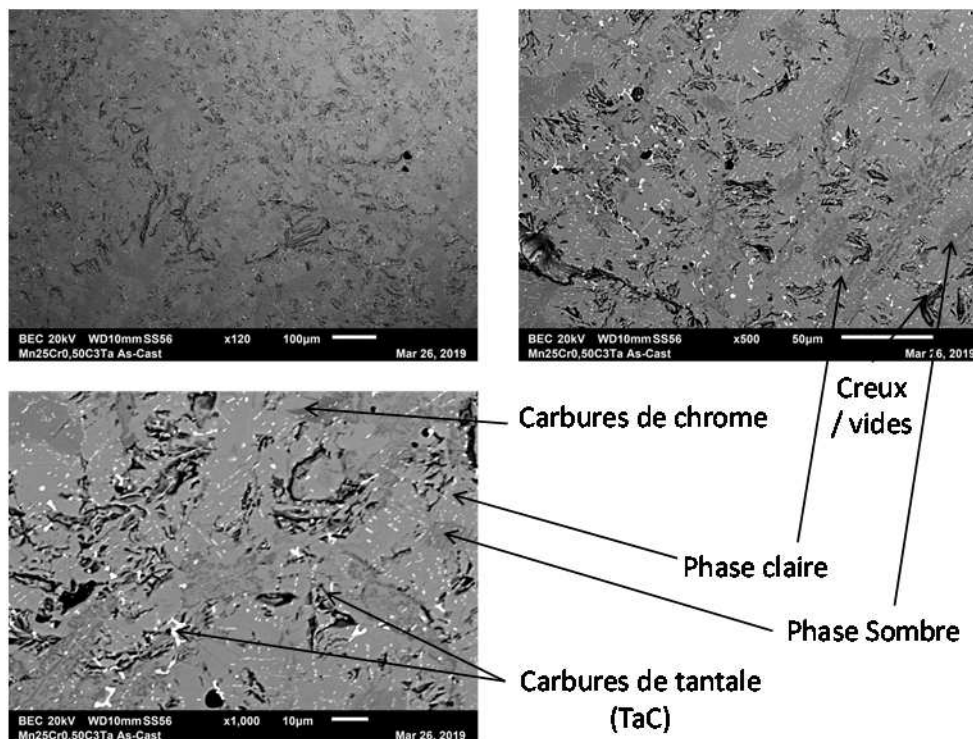


Figure 4 : Microstructure de l'alliage à « 0,5C–3Ta » (pds.%C) à faible (A), moyen (B) et fort (C) grossissement ; matrice biphasée et monocarbures de tantale (*microstructure of the " 0.5C–3Ta " (wt.%C) alloy at low (A), medium (B) and high (C) magnification: double-phased matrix and TaC carbides*)

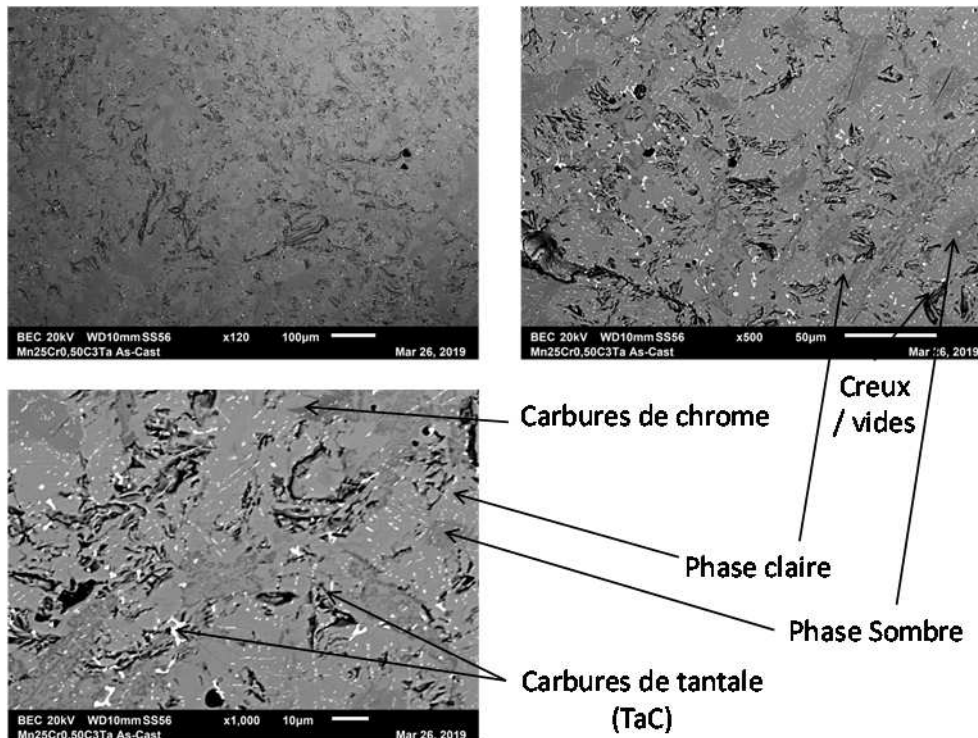


Figure 5 : Microstructure de l'alliage à « 0,5C–6Ta » (pds.%C) à faible (A), moyen (B) et fort (C) grossissement ; matrice biphasée et monocarbures de tantalum (microstructure of the " 0.5C–6Ta " (wt.%C) alloy at low (A), medium (B) and high (C) magnification: double-phased matrix and TaC carbides)

et 6Ta (toutes teneurs en pds.%). Hormis les fissures fines et longues ou courtes et dispersées, les micrographies révèlent des microstructures faites d'une matrice biphasée (deux tons de gris en mode BSE), quelques carbures de chrome (plus sombres que les deux phases de la matrice en mode BSE, identifiés par EDS), et une multitude de carbures de tantalum (blancs en mode BSE, identifiés par EDS).

Analyses MEB/EDS ; composition des alliages et des phases de la matrice

Le contrôle de composition des alliages a été réalisé par plusieurs mesures EDS de plages $\times 250$ entières. Les résultats sont présentées dans la première ligne du Tableau 1 pour l'alliage à 0,25C et 3Ta, du Tableau 2 pour celui à 0,5C et 3Ta et du Tableau 3 pour celui à 0,5C et 6Ta (toutes teneurs en pds.%). Les teneurs en chrome des trois alliages plus élevées que visées (28 à 29,5 pds.%Cr) témoignent tout à la fois de la perte de manganèse) à la fusion (fumées sombres puis dépôts sur les parties froides) et de la présence d'infondus en tantalum. Au sujet du tantalum, les teneurs obtenues (1, 1,7 et 2,3 pds.%Ta) sont très inférieures aux 3 ou 6 pds.%Ta visés. Si un infondu de tantalum a été démasqué dans l'alliage à 0,5C et 6Ta par le tronçonnage, il est probable qu'il y en a aussi dans les autres lingots, qui ne se sont pas trouvés sur les trajectoires de la meule.

Les deux phases constituant la matrice de chacun des trois alliages sont composées :

- pour la phase claire : de 73 à 74 pds.% de Mn et de presque 26 pds.% de Cr (et de traces de Ta : 0,25 à 1,46 pds.% Ta mais écarts-types de même ordre de grandeur que la valeur moyenne)
- pour la phase sombre : de 67 à 68 pds.% de Mn et de autour de 32 pds.% de Cr (faibles teneurs en Ta et mêmes commentaires que pour la phase claire).

Tableau 1 / Table 1: Compositions chimiques de l'alliage « 0,25C–3Ta » (pds.%) (5 plages x250) et des deux phases de matrice (5 à 9 pointés à x1000) obtenues en EDS au MEB (chemical compositions of the "0.25C-3Ta" (wt.%) alloy (5 full frames x250) and of both matrix 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)	Ta (moyenne /average)	Ta (écart-type / standard deviation)
Alliage / alloy	69,44	1,32	29,51	1,64	1,06	0,42
Zones claires / pale zones	73,87	1,11	25,88	1,26	0,25	0,16
Zones sombres / dark zones	67,37	1,54	32,51	1,48	0,11	0,10

Tableau 2 / Table 2: Compositions chimiques de l'alliage « 0,5C–3Ta » (pds.%) (5 plages x250) et des deux phases de matrice (5 à 9 pointés à x1000) obtenues en EDS au MEB (chemical compositions of the "0.5C-3Ta" (wt.%) alloy (5 full frames x250) and of both matrix 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)	Ta (moyenne /average)	Ta (écart-type / standard deviation)
Alliage / alloy	70,27	0,56	28,05	0,58	1,69	0,28
Zones claires / pale zones	72,92	1,57	25,76	1,31	1,46	1,67
Zones sombres / dark zones	68,11	2,12	31,58	1,95	0,31	0,28

Tableau 3 / Table 3: Compositions chimiques de l'alliage « 0,5C–6Ta » (pds.%) (5 plages x250) et des deux phases de matrice (5 à 9 pointés à x1000) obtenues en EDS au MEB (chemical compositions of the "0.5C-3Ta" (wt.%) alloy (5 full frames x250) and of both matrix 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)	Ta (moyenne /average)	Ta (écart-type / standard deviation)
Alliage / alloy	68,60	0,30	29,1	0,37	2,31	0,24
Zones claires / pale zones	73,86	1,28	25,90	1,30	0,25	0,06
Zones sombres / dark zones	67,18	2,01	31,91	1,33	0,91	0,92

Calculs thermodynamiques

L'outil de calculs thermodynamique à notre disposition ne permettant pas de travailler dans le quaternaire Mn–Cr–C–Ta, seul un calcul du binaire Mn–Cr a été réalisé pour découvrir quelles sont les phases possibles pour les teneurs en Mn et Cr des alliages quaternaires de cette étude qui sont à teneurs seulement faibles en les troisième et quatrième éléments (dus à la dissolution seulement partielle de tantale pour le quatrième). Il apparaît sur la Figure 6 que deux intermétalliques peuvent être attendus : $Mn_{79}Cr_{21}$ et Mn_2Cr , avec pour compositions massiques respectives 80Mn–20Cr et 68Mn–32Cr (pds.%) respectivement. La phase claire observée dans la matrice des alliages réels pourrait être l'intermétallique $Mn_{79}Cr_{21}$ bien que les teneurs massiques ne soient pas vraiment les mêmes. En revanche il y a très bon accord entre les compositions chimiques massiques de l'intermétallique Mn_2Cr et la phase sombre.

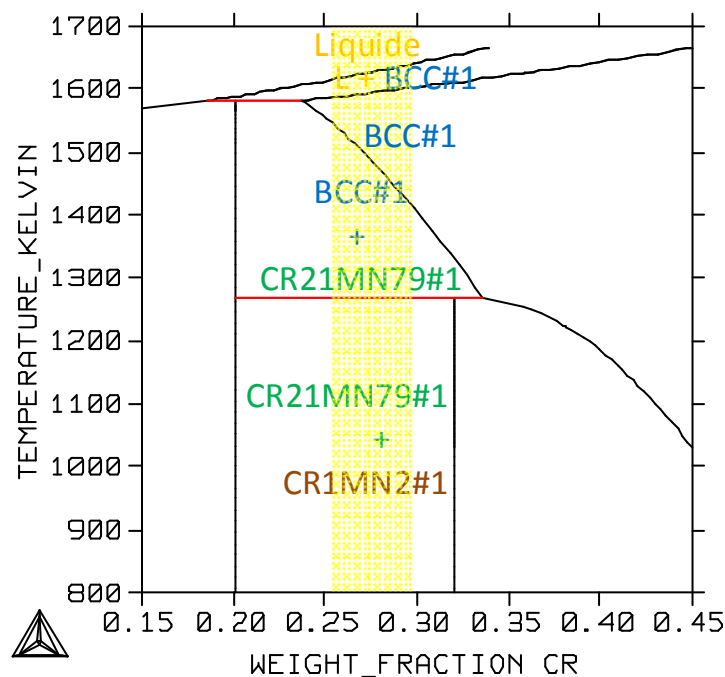


Figure 6 : Portion d'intérêt du diagramme Mn–Cr binaire calculé avec Thermo-Calc
(area of interest of the binary Mn–Cr diagram computed by Thermo-Calc)

Dureté des alliages

Les duretés Vickers des trois alliages ont été évaluées au moyen d'une dizaine d'indentations sous 10kg pour chacun. Les résultats, présentés dans le Tableau 4 montrent que ces trois alliages sont très durs. Le moins dur, celui à 0,25C et 3Ta (1,1 pds.% Ta en réalité), a déjà une dureté Vickers de 500Hv_{10kg}. Le doublement de la teneur en carbone (0,5C et 3Ta) pour une teneur réelle en Ta augmentée de moitié (1,5 pds.% Ta mesurés) fait apparemment monter la dureté à 700Hv_{10kg}. Avec le troisième alliage c'est directement l'effet d'une augmentation de la teneur en tantale que l'on observe : 50 points Hv_{10kg} de plus.

Tableau 4 / Table 4: Valeurs des duretés Vickers sous 10kg de charge obtenues à partir d'une petite dizaine d'indentations sur les échantillons métallographiques des trois alliages (Hv10kg hardness values issued from about ten Vickers indentations (applied load: 10 kg) performed on the three alloys)

Dureté Vickers / Vickers hardness	Valeur minimale / lowest value	VALEUR MOYENNE / AVERAGE VALUE	Ecart-type / standard deviation	Valeur maximale / highest value
« 0.25C-3Ta » (pds.%) "0.25C-3Ta" (wt.%C)	498	500	26	542
« 0.5C-3Ta » (pds.%) "0.5C-3Ta" (wt.%C)	585	695	100	847
« 0.5C-6Ta » (pds.%) "0.5C-6Ta" (wt.%C)	681	750	92	946

Conclusion

Les alliages base manganèse avec 25 pds.% de chrome et additionnés de carbone et de tantale sont difficiles à élaborer par fonderie. A la forte vaporisation du manganèse (le moins réfractaire des éléments présents) s'ajoute la difficulté de dissoudre la totalité du tantale (le plus réfractaire des éléments présents, hormis le carbone graphitique additionné en petite quantité). La voie fusion suivie de solidification n'est pas bien adaptée à la synthèse de tels alliages. En faisant abstraction des nombreux défauts présents dans les alliages obtenus, on retrouve des microstructures assez proches des alliages quaternaires base cobalt, nickel ou fer pour les mêmes teneurs visées en carbone et obtenues en tantale : matrice + carbures de chrome d'apparence eutectique + carbures TaC dispersés. Avec ces derniers il y a au moins deux différences majeures, toutes deux relatives à la matrice : cette dernière ne semble pas être dendritique (malgré que des dendrites aient été vues dans les microretassures) et est biphasée. Il est vrai que la matrice des alliages base cobalt avec Cr, C et Ta en teneurs analogues peut être elle-même biphasée mais surtout pour des raisons de réseau cristallin uniquement (cubique à faces centrées et hexagonal compact) et non pour une différence de composition chimique telle que c'est le cas ici entre les deux composés intermétalliques constituant la matrice.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur Erwan Etienne de l'Institut Jean Lamour pour son assistance lors des essais de dureté.

Bibliographie

[2020Berthod] Berthod, P. Etude locale du système Mn–Cr par calcul thermodynamique et par l'élaboration d'un alliage suivie de son étude métallographique. HAL-02538447 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02538447>

[2020Gomis] Gomis, J. P., Ozouaki Wora, S. A., Berthod, P. Exploration expérimentale locale du système ternaire Mn – Cr – C par l'élaboration de trois alliages et leur étude métallographique. HAL-02541176 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02541176>

[2010Stulikova] Stulikova, I.; Smola, B. Mechanical properties and phase composition of potential biodegradable Mg-Zn-Mn-base alloys with addition of rare earth elements. *Materials Characterization*, Volume61, Issue10, Pages952-958 (2010)

[2007Berthod] Berthod, P.; Hamini, Y.; Aranda, L.; Hélicher, L. Experimental and thermodynamic study of tantalum-containing iron-based alloys reinforced by carbides: Part I —Case of (Fe, Cr)-based ferritic steels. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Volume31, Pages351–360 (2007)

[2004Berthod] Berthod, P.; Aranda, L.; Vébert, C.; Michon, S. Experimental and thermodynamic study of the high temperature microstructure of tantalum containing nickel-based alloys. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Volume28, Pages159–166 (2004)

[2003Berthod] Berthod, P.; Michon, S.; Aranda, L.; Mathieu, S.; Gachon, J.C. Experimental and thermodynamic study of the microstructure evolution in cobalt-base superalloys at high temperature. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Volume27, Pages353–359 (2003)

[1996Rong] Rong, L. J.; Li, Y. Y.; Shi, C. X. Improvement of shape memory effect in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy. *Scripta Materialia*, Volume34, Issue6, Pages993-998 (1996)

[1995Tsuzaki] Tsuzaki, K.; Natsume, Y.; Tomota, Y.; Maki, T. Effect of solution hardening on the shape memory effect of Fe-Mn based alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, Volume33, Issue7, Pages1087-92 (1995)

[1994Han] Han, Kwan H.; Lee, Hyun E. Precipitation of Nb(C,N) carbonitride in an austenitic Fe-Mn-Al-C alloy prepared by the rapid solidification process. *Scripta Metallurgica et Materialia*, Volume30, Issue4, Pages441-445 (1994)

[1993Wakasa] Wakasa, K.; Yamaki, M. Color change vector at tarnish test in dental nickel-copper-manganese base alloy (vent use). *Journal of Materials Science Letters*, Volume12, Issue16, Pages1264-1265 (1993)

[1992Wang] Wang, X. X.; Zhao, L. C. The effect of thermal-mechanical training on the formation of stress-induced ϵ martensite in an iron-manganese-silicon-nickel-cobalt alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, Volume26, Issue9, Pages1451-1456 (1992)

- [1991Baram] Baram, J.; Sembira, A. N. On the kinetics of the δ' aluminum-lithium (Al_3Li) phase precipitation in a rapidly solidified aluminum-manganese-lithium-zirconium alloy. *Journal of Materials Research*, Volume6, Issue1, Pages46-52 (1991)
- [1987Ino] Ino, H.; Edagawa, K.; Kimura, K.; Takeuchi, S.; Nasu, S. Local atomic configuration studied by Moessbauer spectroscopy and crystallographic texture in aluminum-manganese based quasicrystals. *Materials Science Forum*, Volume22-24, IssueQuasicrystals, Pages437-452 (1987)
- [1985Dashevskii] Dashevskii, V. Ya.; Kashin, V. I. Thermodynamic properties of phosphorus and sulfur solutions in manganese-base alloys. *Freiberger Forschungshefte B*, VolumeB 252, Pages20-24 (1985)
- [1979Cowlam] Cowlam, N.; Bacon, G. E.; Gillott, L.; Harmer, G. R.; Self, A. G. Neutron diffraction studies of atomic and magnetic order in γ manganese alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, Volume9, Issue7, Pages1387-1407 (1979)
- [1972Sinha] Sinha, A. K.; Duwez, P. Radial distribution function of an amorphous manganese-phosphorus-carbon alloy. *Journal of Applied Physics*, Volume43, Issue2, Pages431-434 (1972)



Work Written @ Home

Pont à Mousson, le 14 avril 2020