



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par Sébastien DILIBERTO

Elaboration et caractérisation d'alliages réfractaires pour la fusion du verre : Alliages MoWCr Alliages base Ni «bi-ODS»

Soutenue le 3 octobre 2000 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	G. MICHOT	Professeur, EMN Nancy
Rapporteurs :	M. CAILLET T. MAGNIN	Directeur de recherche LTPCM.ENSEEG Grenoble Professeur, ENSM St Etienne
Examineurs :	J.L. BERNARD M. BOUSQUET P. DELCROIX C. RAPIN P. STEINMETZ	Ingénieur, CRIR, ISOVER S'GOBAIN PDG, SEVA-S'GOBAIN Ingénieur de recherche, EMN Nancy Maître de conférences, UHP Nancy Professeur, UHP Nancy

S.C.D. - U.H.P. NANCY I
BIBLIOTHEQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

A ma famille

A Cécile

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'université de Nancy I en collaboration avec les sociétés SEVA St-Gobain et ISOVER St-Gobain.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir dirigé cette étude.

Je remercie également Messieurs Marcel CAILLET, directeur de recherche au LTPCM de Grenoble et Thierry MAGNIN, professeur à L'ENSM de St Etienne d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Enfin je remercie Monsieur Gérard MICHOT Professeur à l'EMN de Nancy d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Messieurs Michel BOUSQUET, PDG de la SEVA et Jean Luc BERNARD, ingénieur chez ISOVER d'avoir manifesté un vif intérêt pour ce travail tout au long du déroulement de cette étude.

Je remercie vivement Monsieur Pierre DELCROIX, ingénieur de recherche à l'EMN de Nancy, avec qui j'ai beaucoup collaboré pendant cette thèse et qui m'a fait profiter de sa grande expérience en sciences des matériaux.

Je tiens à remercier spécialement Messieurs Jean STEINMETZ, Christophe RAPIN, Michel VILASI et Patrice BERTHOD de s'être intéressés à ce travail et qui ont eu la sympathie de bien vouloir discuter certains aspects précis.

Je voudrais également adresser mes remerciements à Philippe STEYER et à Jean François JAVEL, avec qui j'ai collaboré pendant de trop courtes périodes mais qui ont su apporter un regard neuf sur le sujet.

J'attribue une mention spéciale à mes voisins de bureau Pierre-Côme STOCK et à Jérôme PEULTIER. Nos trois mauvais caractères ont toujours été complémentaires.

Enfin je remercie l'ensemble des membres du laboratoire et du service commun de microanalyse pour leur bonne humeur et leur disponibilité qui m'ont permis de travailler dans une atmosphère agréable.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</u>	7
I GENERALITES SUR LES ALLIAGES COMMERCIAUX BASE W ET MO	7
II CHIMIE PHYSIQUE DU FRITTAGE	9
III FRITTAGE DES METAUX REFRACTAIRES MOLYBDENE ET TUNGSTENE	15
IV RESISTANCE A L'OXYDATION HAUTE TEMPERATURE D'ALLIAGES BASE W ET/OU MO	18
<u>CHAPITRE II : METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION</u>	28
I SYNTHESE	28
II CARACTERISATION DES ALLIAGES	33

CHAPITRE III : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME CR-MO-W 43

I	DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	43
II	DETERMINATION EXPERIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASES CR – MO – W	44
III	CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION	49
IV	SUIVI DU FRITTAGE DES POUDRES PAR DILATOMETRIE	59

CHAPITRE IV : RESULTAT DES SYNTHESSES 66

I	INFLUENCE DE L'AGENT DE FRITTAGE	66
II	INFLUENCE DU RECUIT	73
III	INFLUENCE DU RAPPORT MO/W	76
IV	AJOUT D'UNE DISPERSION D'OXYDE	80
V	AJOUT DE CARBURE	84
VI	AJOUT DE RuAl	89
VI	CONCLUSION	93

CHAPITRE V : OXYDATION HAUTE TEMPERATURE DES ALLIAGES

"CrMoW" 99

I	INFLUENCE DE L'AGENT DE FRITTAGE	99
II	INFLUENCE DU RECUIT	109
III	INFLUENCE DU RAPPORT MO/W	113
IV	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	119
V	AJOUT DE CARBURES ET DE RuAl	126

<u>CHAPITRE VI : ETUDE DE L'AJOUT D'UNE DISPERSION DE Cr_2O_3</u>		
<u>DANS UN ALLIAGE BASE NICKEL «BI-ODS»</u>		136
I	AJOUT DE CHROMINE DANS UN ALLIAGE BASE NICKEL	136
II	RECHERCHE DES CONDITIONS D'ELABORATION D'UN ODS EN LABORATOIRE	147
III	SYNTHESE INDUSTRIELLE DES ALLIAGES BI-ODS	168
 <u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE</u>		 176

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'élaboration du verre pour ses différentes applications (contenants, vitrages, fibres de renforcement ou d'isolation) implique la fusion de ses constituants à des températures dépassant généralement les 1000°C. Dans les différentes phases des procédés industriels conduisant au produit fini, le verre fondu est en contact avec des matériaux dont les caractéristiques communes doivent être la réfractarité, la résistance à la corrosion, à l'oxydation à l'air et de bonnes caractéristiques mécaniques à chaud. Selon la nature du produit fini et le type d'opération dans la séquence de fabrication, l'importance relative de ces caractéristiques diffère, mais une constante forte est l'exigence d'une bonne résistance du matériau vis à vis des attaques corrosives dues au milieu verre fondu.

Outre les problèmes liés à la durée des équipements, pour beaucoup d'applications du verre se pose en effet avec acuité le problème de la contamination éventuelle des produits finis par les réactions de corrosion avec ses conséquences négatives sur les propriétés du matériau verre (coloration, bullage, inclusions réfractaires, etc.).

A de rares exceptions près, la fragilité des matériaux céramiques ne leur permet pas d'être utilisés dans des conditions où de bonnes caractéristiques mécaniques à chaud sont nécessaires (pièces tournantes en particulier). Leur usage est donc plutôt limité à la fabrication de pièces de fours, en particulier sous la forme de briquetages.

Dans la plupart des cas, la corrosion des alliages réfractaires disponibles industriellement est trop rapide pour permettre d'envisager des applications qui requièrent des durées de vie de plusieurs milliers d'heures (agitateurs, buses de coulée, filières pour fibres de renforcement). La seule solution envisageable est donc le recours aux métaux et alliages précieux, avec les immobilisations financières considérables qu'elle entraîne.

Le recours à des alliages métalliques réfractaires non précieux est donc limité à des cas de figure pour lesquels l'utilisation des alliages précieux serait irréaliste en termes de coût et/ou de caractéristiques mécaniques:

- pièces pour le moulage du verre
- creusets de fusion des verres de vitrification des déchets nucléaires et l'équipement associé (cannes de bullage de gaz ou de mesure de température)
- électrodes de fusion du verre
- pièces tournantes, en particulier les assiettes de fibrage du procédé TEL.

Les pièces de moulage étant refroidies ne subissent donc pas à proprement parler les agressions dues au verre fondu, d'autant qu'elles sont fréquemment «graisées» pour éviter le collage du verre une fois ce dernier refroidi.

Les électrodes de fusion du verre sont un autre cas de matériau métallique dont la longévité est limitée par la corrosion due au verre fondu. Fabriquées pour la plupart en molybdène, malgré la résistance satisfaisante de ce métal dans le verre fondu, elles nécessitent le recours à des méthodes (électrochimiques) de protection dont l'efficacité est parfois discutable.

Les assiettes de fibrage sont sans doute les pièces métalliques qui, dans l'industrie du verre, subissent les sollicitations, les plus sévères. En contact avec le verre fondu dans leur partie interne, elles sont également soumises à l'oxydation haute température par l'oxygène de l'air dans leur partie externe, chauffées par un brûleur à gaz, ceci avec des vitesses de rotation de plusieurs milliers de tours par minute, impliquant donc des caractéristiques optimales de tenue en fluage à chaud pour les alliages utilisés.

Pour les applications évoquées (vitrification, électrodes de fusion et assiettes de fibrage), des solutions en terme de métaux ou alliages réfractaires existent, qui permettent d'exploiter les procédés correspondants dans des conditions économiquement viables. Il est clair toutefois que de nouvelles compositions plus performantes intéressent vivement l'industrie du verre, pour peu qu'elles associent amélioration sensible des caractéristiques et réalisme des coûts de fabrication. La pertinence d'une démarche de recherche dans ce domaine est d'autant plus forte que certains procédés de fabrication du verre évoluent vers des températures très élevées :

- fibrage au dessus de 1200°C, avec des verres se substituant aux borosilicatés dont la température de mise en œuvre est de l'ordre de 1050°C,
- fusion électrique .

Dans les procédés requérant des caractéristiques mécaniques élevées, le contact avec le verre fondu devient d'autant plus problématique que la température est élevée. Au-delà de 1250°C,

la plupart des alliages coulés base nickel ou cobalt sont inutilisables, du fait de la dissolution dans la matrice γ des phases durcissantes telles que les carbures. Les alliages base nickel à dispersion d'oxydes sont une alternative permettant d'atteindre 1300°C, limite au-delà de laquelle leurs propriétés mécaniques s'effondrent.

La fabrication d'outillages pour les hautes températures nécessite donc de repenser « globalement » les compositions des matériaux destinés à ces applications. Une démarche a été entreprise dans ce sens, en partenariat avec SAINT GOBAIN (SEVA), axée sur les seuls matériaux métalliques, pour les raisons évoquées ci-dessus.

Dans ce domaine, si l'on excepte les platinoïdes qui, en dépit de leur coût, peuvent être utilisés pour des applications particulières (procédés de fibrage statiques, buses de coulée, pièces d'agitateurs), les métaux et alliages réfractaires (Mo, W) semblent à priori intéressants, pour peu qu'ils soient en mesure de se protéger contre l'oxydation et la corrosion par le verre par formation de couches superficielles stables dans l'environnement.

La comparaison des caractéristiques mécaniques à chaud des alliages de molybdène ou de tungstène et des bases nickel ou cobalt, donne en principe l'avantage aux premiers pour les hautes températures, sachant que l'addition d'un élément « passivant » est indispensable, compte tenu de la très forte réactivité de Mo et W vis-à-vis de l'oxygène. L'aluminium étant exclu, en tout cas comme élément d'alliage majoritaire, compte tenu de la très forte solubilité de l'alumine dans le verre, reste le chrome, dont l'oxyde est l'un des moins réactifs vis-à-vis de ce milieu.

Le système binaire W-Cr présentant l'inconvénient d'une lacune de démixtion, l'intérêt d'ajouts de molybdène s'est rapidement fait sentir, d'autant que cet élément contribue à limiter la très grande dureté, et donc la fragilité, des alliages binaires. La synthèse d'alliages ternaires a donc été effectuée, essentiellement par frittage de poudres dont les conditions de préparation ont fait l'objet d'une étude particulière. Leur comportement en fluage, corrosion par le verre et par l'air à haute température a ensuite été caractérisé.

Un résultat important de cette étude est l'intérêt de l'ajout de chromine dans l'alliage, qui en améliore de façon très importante la résistance vis-à-vis de l'oxydation. Dans le cas des alliages à dispersion de Cr_2O_3 , la couche externe de chromine est beaucoup plus compacte et adhérente et sa vitesse de croissance est corrélativement plus faible. Ce résultat a motivé par ailleurs une étude particulière sur les alliages NiCr, qui a conduit au concept d'alliage Bi-OXS, décrit en dernière partie de ce mémoire.

Le choix de l'alliage étudié s'est porté sur une composition type MA 758 (30%Cr) déjà intrinsèquement très résistante à l'oxydation haute température et à la corrosion par le verre fondu. L'incorporation de chromine et d'yttrine à cet alliage a donc fait l'objet d'une étude d'abord en laboratoire, puis dans les conditions industrielles.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

.I GENERALITES SUR LES ALLIAGES COMMERCIAUX BASE W ET	
MO	7
.I.A Le molybdène et ses alliages :	7
.I.A.1 Les alliages renforcés par des carbures :	7
.I.A.2 Les alliages à renforcement en solution solide:.....	8
.I.B Le tungstène et ses alliages :.....	8
.II CHIMIE PHYSIQUE DU FRITTAGE :.....	9
.II.A Définition :	9
.II.B Mécanismes du frittage :	9
.II.C Les paramètres influençant le frittage :.....	11
.II.C.1 Influence de la granulométrie :.....	11
.II.C.2 Influence de la température :	12
.II.C.3 Influence de la durée :	12
.II.C.4 Influence de l'atmosphère :	12
.II.C.5 « Dédensification » par effet Kirkendall :	13
.II.D Le frittage en phase liquide :.....	13
.II.E Le frittage sous charge :.....	14
.III FRITTAGE DES METAUX REFRACTAIRES MOLYBDENE ET	
TUNGSTENE :.....	15

.IV RESISTANCE A L'OXYDATION HAUTE TEMPERATURE
D'ALLIAGES BASE W ET/OU MO :18
REFERENCES24

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

.I GENERALITES SUR LES ALLIAGES COMMERCIAUX BASE W ET MO

Les éléments tungstène et molybdène présentent des températures de fusion très élevées respectivement 2610°C et 3410°C, qui en font les éléments parmi les plus réfractaires de la classification périodique. Ils ont par ailleurs de très bonnes propriétés mécaniques à haute température. Ces deux métaux ont des caractéristiques physiques très semblables (mêmes résistivité électrique et conductivité thermique, coefficients d'expansion thermique équivalents : W : $4,4 \cdot 10^{-6}$ m/m et Mo : $4,9 \cdot 10^{-6}$ m/m) mais le molybdène est plus couramment utilisé en raison de sa densité moins élevée ($\rho_{\text{Mo}} = 10,22 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{W}} = 19,3 \text{ g/cm}^3$).

Les alliages base tungstène ou molybdène commerciaux sont essentiellement des produits faiblement alliés.

.I.A Le molybdène et ses alliages :

Les alliages base molybdène sont préparés soit par fusion à l'arc soit par métallurgie des poudres. Les échantillons sont ensuite traités mécaniquement par les techniques conventionnelles d'extrusion, de laminage ou de forgeage. Les alliages commerciaux rencontrés sont de plusieurs types :

.I.A.1 Les alliages renforcés par des carbures :

Ces matériaux peuvent être préparés par les deux techniques présentées ci-dessus. Les plus connus sont le TZM qui contient 0,5% de titane et 0,08% de zirconium et le MHC qui présente une dispersion de carbure de hafnium. Ces alliages sont principalement utilisés comme matériaux pour le forgeage des superalliages base nickel ou comme éléments chauffants de fours sous atmosphère inerte.

Dans les applications verrières, les alliages base molybdène sont employés comme matériaux d'électrode pour la fusion électrique du verre mais ils doivent présenter une teneur en carbone minimale car cet élément peut réagir avec le verre fondu et former des bulles de gaz. Il ne

peut toutefois être totalement retiré de l'alliage car les températures d'utilisation généralement très élevées ($>1500^{\circ}\text{C}$) requièrent des caractéristiques minimales en fluage.

.I.A.2 *Les alliages à renforcement en solution solide :*

Le tungstène et le rhénium sont les éléments d'alliages les plus couramment utilisés dans ce cas. Ces alliages sont exclusivement préparés par métallurgie des poudres. Les alliages Mo-W ont été développés essentiellement pour leur résistance chimique vis-à-vis du zinc fondu. Quant aux alliages Mo-Re, ils trouvent leur application en tant que thermocouple ou dans le domaine aérospatial.

.I.B Le tungstène et ses alliages :

La densification du tungstène est réalisée exclusivement par métallurgie des poudres. L'élaboration de l'alliage est réalisée soit par frittage en phase solide soit par frittage en phase liquide. La fusion à l'arc est également possible mais n'est pas exploitable industriellement.

Le procédé de densification du tungstène consiste à compacter à froid la poudre de tungstène et à lui faire subir un recuit à 2500°C . Le matériau obtenu a ainsi une densité de 90% et peut être forgé ou extrudé afin de lui donner la forme désirée (filament). Le produit est ensuite recuit à 1500°C jusqu'à ce que la densité théorique du tungstène soit atteinte.

Le frittage du tungstène en phase liquide consiste à produire un microcomposite de grains sphériques de tungstène dans une matrice ductile en Ni-Fe ou Ni-Cu. La synthèse consiste à recuire les sphères de tungstène avec la matrice à une température suffisamment élevée pour fondre cette dernière. La ductilité du matériau obtenu est directement fonction du nombre de ponts W-W.

Une variante du frittage en phase liquide consiste à fritter le tungstène à une densité de 70 à 80% et à placer le matériau dans un bain de métal fondu. Le métal liquide est alors absorbé par le tungstène par capillarité.

Enfin, le tungstène peut être obtenu par CVD en faisant réagir de l'hexafluorure de tungstène avec de l'hydrogène. H_2 réduit WF_6 et un dépôt dense de tungstène se forme sur un substrat approprié. Cette technique est utilisée en micro-électronique mais aussi pour des applications militaires.

Le produit le plus couramment rencontré est le tungstène AKS utilisé pour fabriquer des filaments de lampe. Il s'agit en fait d'un alliage très dilué, qui contient des traces d'aluminium, de potassium et de silicium ainsi qu'une très faible proportion volumique de thorine dont le rôle est d'améliorer la tenue mécanique du métal.

Les alliages de tungstène sont essentiellement des matériaux à base de tungstène pur renforcés par une dispersion de thorine ou de carbures d'hafnium. Ils peuvent également contenir du rhénium en solution solide. Ces matériaux sont les plus résistants mécaniquement pour des températures supérieures à 2000°C. Les alliages W-Re-HfC trouvent une application comme fibre de renforcement pour les superalliages base nickel.

En raison de leurs températures de fusion élevées, la méthode de synthèse privilégiée des alliages base tungstène et molybdène est le frittage. Nous rappellerons quelques éléments de la chimie physique du frittage avant de poursuivre par la présentation des résultats de la littérature concernant la densification des éléments tungstène et molybdène.

.II CHIMIE PHYSIQUE DU FRITTAGE :

.II.A Définition :

Une définition simple du frittage est la consolidation et la densification d'un ensemble pulvérulent. Le frittage permet le développement des liaisons entre les grains du milieu par la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contraintes superficielles et de la température. Cela suppose qu'il n'y ait pas de fusion totale de l'échantillon. Le frittage conduit à une simple consolidation du milieu ou bien à une consolidation accompagnée d'une densification, mise en évidence par un retrait volumique.

.II.B Mécanismes du frittage :

Le procédé de frittage intègre plusieurs processus [1].

✓ Dans un premier temps, la poudre est mise en forme à froid par pressage pour des géométries simples (cylindre) ou par injection pour les formes les plus complexes. L'ensemble présente entre 40 et 60% de pores. La porosité p est définie comme le rapport

entre le volume des pores et le volume total de l'échantillon soit : $p = \frac{V_p}{V}$. La relation entre la

porosité et la densité relative est $p = 1 - \rho$ avec $\rho = \frac{V_{théorique}}{V}$.

✓ La deuxième étape est le chauffage du matériau en dessous de la température de fusion. Une analyse dilatométrique permet de visualiser de façon simple les étapes successives de la consolidation du matériau.

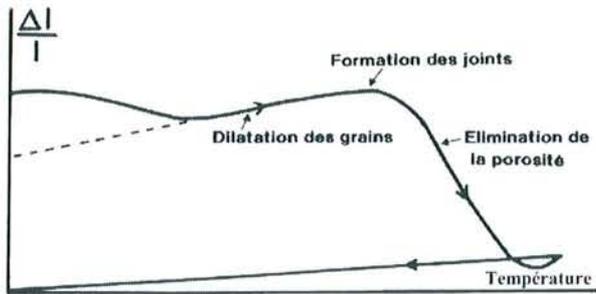


Figure 1 : courbe dilatométrique d'un échantillon compacté

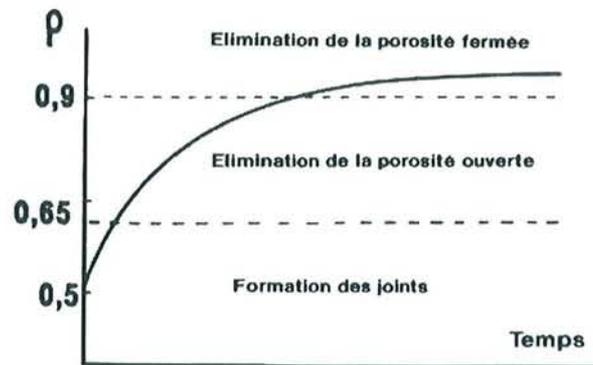


Figure 2 : Courbe de retrait isotherme d'un échantillon compacté

On observe tout d'abord une augmentation du volume de l'échantillon due à la dilatation des grains de la poudre. Puis on assiste à un retrait de l'échantillon correspondant au frittage proprement dit. Enfin, on peut également observer une dilatation du matériau densifié (Figure 1).

Le frittage peut se décomposer en trois étapes. Dans un premier temps, la densité de l'échantillon qui est généralement de l'ordre de 50% après compactage à froid, augmente par formation de ponts entre les grains de la poudre. Cette étape conduit à une densification atteignant environ 65%. Ensuite, les pores du matériau, ouverts sur l'extérieur, diminuent de volume pour finir par se scinder en pores fermés. Cette étape d'élimination de la porosité ouverte conduit à une densification de 90% environ. Finalement, la dernière étape correspond à la disparition de la porosité fermée et conduit à un matériau de densité proche de la valeur théorique (Figure 2).

L'établissement de ponts entre les grains de la poudre correspond à une diminution de l'énergie interne de la poudre, nettement supérieure à l'énergie du cristal parfait. Elle est due à l'importance de la surface spécifique du matériau et donc de sa tension superficielle. Le frittage des grains de la poudre est possible en raison de nombreux gradients de potentiel

chimique correspondant à des gradients de contraintes dus aux effets de courbures. Si l'on considère le frittage de deux sphères métalliques reliées par un pont, plusieurs chemins de diffusion sont possibles (Figure 3 et Figure 4).

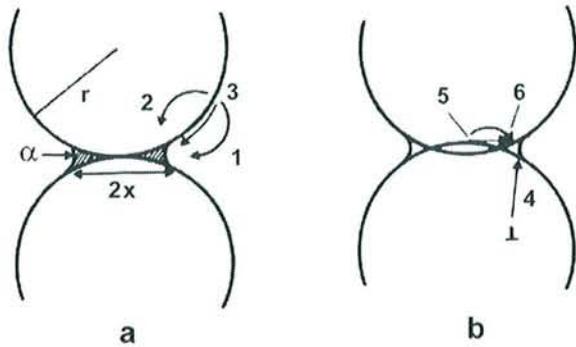


Figure 3 : Gradients de potentiel chimique et chemins de diffusion au cours du frittage de deux sphères

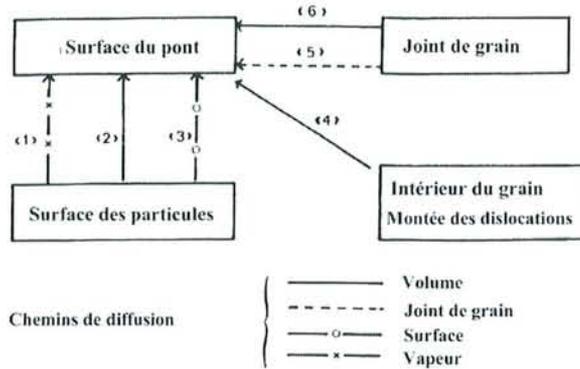


Figure 4 : Les différentes sources de matière et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères

A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse selon un mécanisme d'évaporation-condensation. Elle peut également diffuser à la périphérie du matériau, selon un processus de diffusion superficielle. Enfin, la matière peut passer par le grain par diffusion en volume.

La matière peut également provenir du joint de grain lui-même et diffuser soit par le joint de grain (diffusion de type Coble) soit par le grain (diffusion en volume de type Nabarro-Herring).

.II.C Les paramètres influençant le frittage :

Lors du frittage d'un matériau, les différents mécanismes décrits précédemment se produisent simultanément. Cependant, selon les conditions appliquées, la nature des poudres utilisées ou l'état d'avancement du frittage, un mécanisme pourra être plus rapide que les autres et être le facteur déterminant de l'évolution du système.

.II.C.1 Influence de la granulométrie :

Si y est l'état d'avancement de la réaction de frittage, r_1 et r_2 les rayons des poudres et t_1 et t_2 les temps de frittages respectifs des poudres de rayons r_1 et r_2 , les durées permettant d'atteindre l'état d'avancement y pour les granulométries r_1 et r_2 sont dans le rapport suivant :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^m \quad \text{eq. 1 : Loi de similitude de Herring}$$

où m est une valeur entière dépendant du mécanisme qui gouverne le frittage. Les valeurs de m sont comprises entre 1 et 4 (Tableau 1).

Mécanisme	m
Diffusion en surface	4
Evaporation-condensation	2
Diffusion en volume	3
Diffusion aux joints de grains	4
Ecoulement visqueux	1

Tableau 1 : Valeurs de m en fonction du mécanisme de frittage

Cette loi de Herring illustre très clairement le fait qu'un état d'avancement donné d'une réaction de frittage est atteint d'autant plus rapidement que la granulométrie de la poudre est faible.

.II.C.2 Influence de la température :

La loi de Herring montre également que l'état d'avancement recherché est rapidement atteint lorsque le coefficient m est élevé. Par conséquent, les températures doivent être suffisamment élevées pour permettre l'initiation des mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume, ces mécanismes étant ceux qui assurent la densification du matériau.

.II.C.3 Influence de la durée :

Le degré d'avancement de la réaction est directement lié au temps de frittage. L'étape initiale du frittage correspond à la diffusion superficielle qui élabore les ponts entre les grains de poudres. Les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume interviennent ensuite et permettent la consolidation et la densification.

.II.C.4 Influence de l'atmosphère :

L'étape ultime d'une réaction de frittage est la fermeture de la porosité. La disparition des pores est facilitée s'ils ne contiennent pas de gaz pouvant induire une surpression lors du

rétrécissement des pores. Cette surpression limite les mécanismes de densification et notamment l'évaporation-condensation. Un frittage sous vide est donc préférable à un frittage sous atmosphère inerte.

.II.C.5 « Dédensification » par effet Kirkendall :

Lors du frittage d'un mélange de deux métaux ayant des coefficients d'autodiffusion différents, une « dédensification » de l'agglomérat peut être observée. Le cas le plus connu est celui du frittage de mélanges de nickel et de cuivre. Le coefficient d'autodiffusion du cuivre étant très supérieur à celui du nickel, il se forme une importante quantité de lacunes dans les particules de cuivre qui, par coalescence, conduisent à l'apparition de porosité (Figure 5).

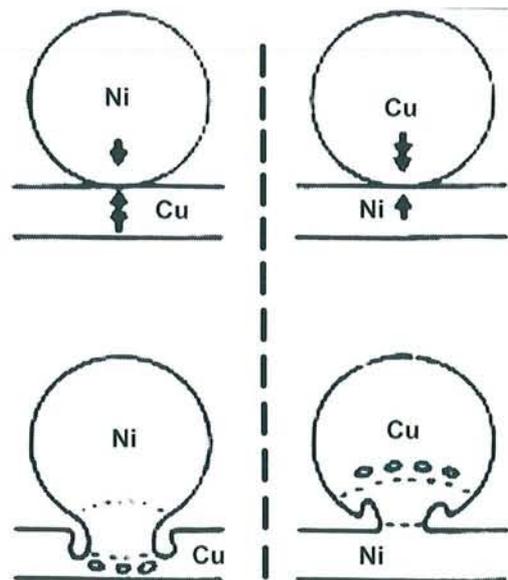


Figure 5 : Effet Kirkendall dans le cas du frittage du couple Ni-Cu (fil de nickel sur support en cuivre), apparition d'une porosité du côté du support de cuivre.

Si le mécanisme de dédensification l'emporte sur la densification, ceci se manifeste sur la courbe dilatométrique par un décalage du processus de densification vers les hautes températures.

.II.D Le frittage en phase liquide :

Dans le cas de matériaux à haut point de fusion nécessitant des températures de frittage très élevées, il peut être intéressant d'ajouter en faible quantité un élément formant une phase

liquide à la température de frittage. En migrant de manière à remplir la porosité de la poudre, cette phase liquide favorise le réarrangement des particules solides les unes par rapport aux autres, et conduit à une augmentation des contacts entre les grains.

Dans ce cas particulier, le frittage est contrôlé par des phénomènes de dissolution-précipitation. La solubilité du solide dans la phase liquide est maximale près des surfaces convexes. Les atomes peuvent migrer très facilement dans la phase liquide et reprécipiter près des surfaces concaves des joints de grains où la solubilité est moindre.

Après refroidissement, le matériau est constitué de grains de la phase réfractaire, soudés par un ciment issu de la phase liquide.

.II.E Le frittage sous charge :

L'application d'une pression uniaxiale P sur un échantillon provoque une mise en compression de la matière. Dans ce cas, il a été montré que la vitesse de densification est constante et proportionnelle à la pression appliquée et à la granulométrie. Cette vitesse est donnée par la relation :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{kP^p}{r^m} \quad \text{eq. 2 : Vitesse de densification par frittage sous charge}$$

où P est la pression appliquée et r la granulométrie des poudres. Les paramètres p et m sont fonction du régime cinétique qui contrôle le frittage. Les valeurs des couples (p , m) sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau 2).

Mécanisme	p	m
Diffusion en volume	1	2
Diffusion aux joints de grains	1	3
Réactions d'interface	2	1
Glissement aux joints de grains	2	1
<i>Déformation plastiques :</i>		
Montées des dislocations	> 3	0
Glissement des dislocations	> 4,5	0

Tableau 2 : Valeurs des exposants p et m , pour différents régimes cinétiques

L'application de l'équation 2 et l'utilisation du tableau précédent doivent normalement permettre, grâce à une étude de l'influence de la pression sur la vitesse de retrait, d'identifier les mécanismes qui régissent le frittage de la poudre considérée.

.III FRITTAGE DES METAUX REFRACTAIRES MOLYBDENE ET TUNGSTENE :

La compaction du tungstène a fait l'objet de nombreuses études dont l'objectif principal était d'atteindre une densité optimale après un frittage à la température la plus faible possible. Il a été très rapidement montré que l'ajout en très faible quantité d'un élément d'alliage approprié permettait de diminuer considérablement la température de frittage. Dès 1946, Kurtz [2] a montré qu'une densification du tungstène à 99 % peut être obtenue à 1400°C à condition d'ajouter 1 pour-cent massique de nickel. Sans cet élément d'alliage, ce résultat ne peut être atteint qu'en chauffant le tungstène à des températures supérieures à 2400°C.

Le frittage du tungstène en présence de nickel a été particulièrement étudié. Brophy et al [3] puis Toth et Lockington [4] ont proposé des mécanismes de frittage de grains de tungstène en présence de nickel (Figure 6). Le premier modèle considère que le nickel forme une très fine couche autour des grains. Le tungstène diffuserait vers la périphérie via l'agent activant de l'interface entre les grains, par un mécanisme de dissolution-reprécipitation. Ce modèle a été contesté car il sous-entend la création d'une quantité importante de lacunes à l'interface des deux grains. En outre, ce schéma est incohérent avec le mécanisme de solubilisation-précipitation qui est dirigé dans le sens des surfaces concaves vers les surfaces convexes donc de la périphérie du grain vers le pont.

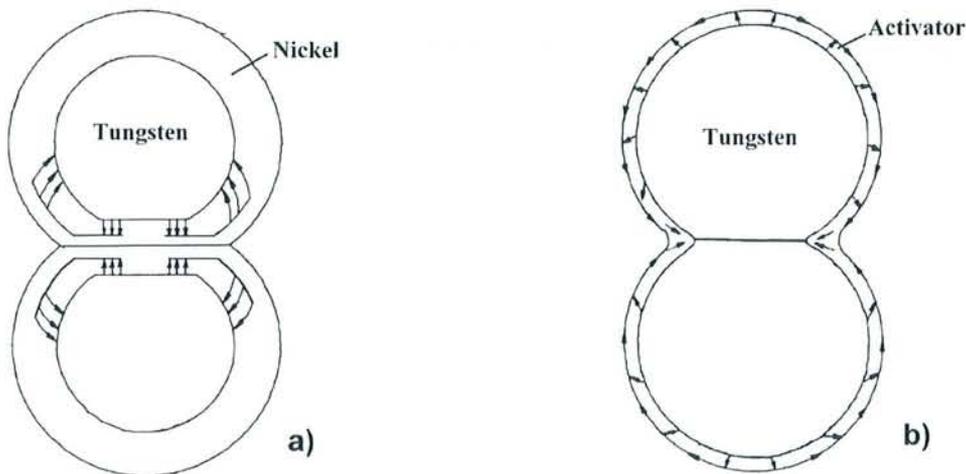


Figure 6 : Modèle de frittage du tungstène en présence de nickel comme agent activant :
a) Modèle de Brophy et al, b) Modèle de Toth et Lockington

Le mécanisme de Toth et Lockington diffère peu du précédent. Ces auteurs proposent une inversion du sens de diffusion à travers la couche de nickel. Dans ce cas, le schéma montre clairement que les problèmes de la création de lacune sont résolus.

Ces travaux ont également montré que ce mécanisme s'applique également dans le cas du frittage du tungstène en présence de palladium avec lequel des concentrations très faibles permettent également un optimum d'activation du frittage (0,13 %mass et 0,32 %mass pour le nickel et le palladium respectivement [4]).

L'étape finale de la densification du tungstène en présence de nickel s'accompagne d'un grossissement des grains. Brophy et al [5] ont montré qu'en fin de frittage, le nickel n'est pas solubilisé dans la matrice tungstène mais qu'il reste aux joints et influence la croissance des grains. La taille des grains après un traitement thermique donné est inversement proportionnelle à la racine carrée du taux de nickel. Ceci indique que le processus régulateur de la croissance des grains est la diffusion du tungstène à travers la couche de nickel.

De nombreuses études ont été consacrées à la comparaison des effets des métaux de transition sur le frittage du molybdène et du tungstène. Hayden et al [6] se sont intéressés à l'effet de plusieurs platinoïdes sur le frittage du tungstène (Figure 7) et ont calculé les énergies d'activation pour chaque élément (Tableau 3). Ce travail confirme l'effet positif du nickel et du palladium et montre que ces métaux sont les agents activants les plus performants.

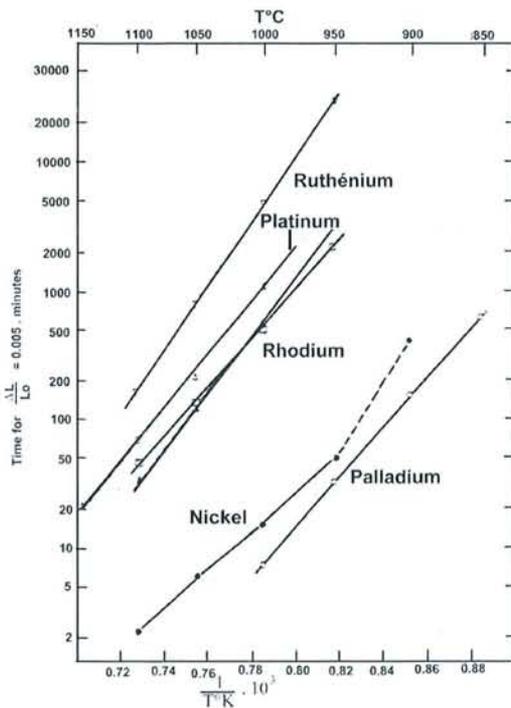


Figure 7 : Temps de frittage du tungstène (pour un $\Delta L/L_0 = 5\%$) en fonction de l'agent activant et de la température

systeme	Energie d'activation J/mol
W – Ni	291
W – Pd	359,5
W – Ru	476,5
W – Pt	384,5
W - Rh	409,6

Tableau 3 : Energies d'activation de la réaction de frittage du tungstène en fonction de l'agent activant

L'influence de ces éléments sur la recristallisation et les propriétés mécaniques a été estimée. Samsonov et Jakowlev [7] ont aussi étudié l'effet de plusieurs métaux, à leur concentration optimale, sur les propriétés du tungstène (Tableau 4).

Agent activant (% massique)	Température de frittage (°C)	Densité (g/cm ³)	Résistance à la compression, (kg/mm ²)	Dureté (kg/mm ²)	Taille des grains (µm)
W	2000	16.1	80	181	5 – 7
Fe (0.5 – 1.0)	1600	17.4 – 17.95	92 – 96	310 – 390	12 – 15
Co (0.3 – 0.4)	1600	17.4 – 17.95	83 – 87	277 – 282	20 – 25
Ni (0.2 – 0.4)	1400 – 1600	18.1 – 18.4	91 – 95	280 – 306	100 – 120
Ru (1.0)	1600 – 1800	17.4	77	309	15 – 20
Rh (0.5)	1600	17.4	71	290	10 – 15
Pd (0.3 – 0.4)	1400 – 1600	18.1 – 18.35	83 – 90	290 – 300	20 – 25
Os (1.0)	2000	16.1	80	181	5 – 7
Ir (1.0)	2000	16.7	98	238	5.5 – 7
Pt (1.0)	1800 - 2000	17.6 – 17.9	88 - 93	305 - 330	20 – 30

Tableau 4 : Propriétés structurales du tungstène en fonction de l'élément de frittage d'après Samsonov et Jakowlev [7].

Les mesures de résistance à la compression ou de dureté ne montrent que de faibles différences de comportement. Le frittage en présence de fer conduit aux valeurs les plus élevées. Le résultat le plus intéressant est donné par les mesures de tailles de grains. Samsonov et Jakowlev montrent en effet que le nickel permet d'obtenir des grains de plus de 100 µm contrairement aux autres éléments pour lesquels leur taille ne dépasse pas 30 µm.

Des conclusions équivalentes ont été déduites d'études sur le frittage du molybdène [8 ; 9 ; 10] et d'autres métaux réfractaires comme le tantale [11] ou le hafnium [12]. Germann et al [13 ; 14] ont aussi démontré que le modèle de diffusion déterminé sur le tungstène est applicable au molybdène. L'effet d'un grand nombre d'éléments de transition comme le rhodium, le palladium ou l'iridium a été étudié par ces auteurs. Ils ont montré par ailleurs que l'activation du frittage commence lorsque la concentration de l'agent activant correspond à une monocouche d'atomes recouvrant les grains de tungstène ou de molybdène. L'effet optimal est atteint lorsque la couche correspond à 10 monocouches d'activateurs, mais cette épaisseur optimale augmente avec la température de frittage.

Corti [15] a recensé un grand nombre d'études sur le frittage des métaux réfractaires [16 ;17 ;18 ;19] et a conclu que les métaux du groupe des platinoïdes, en particulier le palladium, sont les agents activants les plus performants et ce même à des concentrations très faibles (Figure 8).

Tungsten activation

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Figure 8 : Comparaison de l'effet des platinoïdes sur l'activation du frittage du tungstène

De nombreuses études ont mis en évidence l'intérêt de l'ajout d'un agent activant sur le frittage d'un métal réfractaire comme le tungstène et le molybdène. Une quantité très faible d'un élément d'alliage permet de diminuer considérablement la température et le temps de frittage mais peut également améliorer sensiblement les propriétés du métal concerné. Ceci est notamment vérifié en ce qui concerne leurs propriétés en oxydation à haute température.

.IV RESISTANCE A L'OXYDATION HAUTE TEMPERATURE

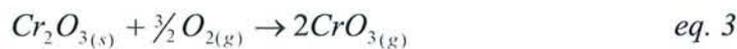
D'ALLIAGES BASE W ET/OU MO :

Le problème commun à tous les métaux réfractaires est leur grande affinité vis-à-vis de l'oxygène à haute température, conduisant à la formation d'oxydes très peu protecteurs pour le tantale ou le niobium ou encore à des oxydes volatils dans le cas du tungstène et du molybdène (MoO_3 et WO_3 se subliment à partir de 800°C). Le recours à une base tungstène et/ou molybdène requiert donc l'ajout d'éléments d'alliages pouvant former un oxyde protecteur à haute température, qui puisse assurer la résistance du matériau vis-à-vis de l'oxydation, et de la corrosion par le verre fondu pour les applications verrières.

Les éléments d'alliages susceptibles d'être utilisés dans ce but sont le silicium, l'aluminium ou le chrome. Les deux premiers permettent la passivation des alliages par formation des oxydes SiO_2 ou Al_2O_3 respectivement. Le composé intermétallique MoSi_2 notamment a été très étudié car il présente une excellente résistance en oxydation à des températures comprises entre 1000 et 1700°C [20 ; 21 ; 22 ; 23]. Il est aussi utilisé comme matériau pour les éléments de four haute température.

D'une façon générale, les alliages silice ou alumine formeur présentent des résistances en oxydation très intéressantes mais la grande solubilité de SiO_2 et Al_2O_3 dans le milieu verre fondu ne permet pas d'envisager leur utilisation pour la passivation d'alliages base W ou Mo en contact avec ce milieu.

Le chrome reste donc l'un des seuls éléments d'alliage envisageable. L'oxyde Cr_2O_3 est en effet peu soluble dans le milieu verre fondu et peut donc assurer une passivation du matériau. Du point de vue de l'oxydation, les alliages chromine formeur ont des résistances tout à fait satisfaisantes aux températures modérées. L'inconvénient principal de Cr_2O_3 est toutefois sa volatilisation à haute température (>1000°C) due à son oxydation en CrO_3 selon la réaction :



L'élaboration d'alliages base W et/ou Mo pouvant présenter des tenues en oxydation à haute température et en corrosion verre doit être effectuée par frittage, en alliant la base réfractaire à du chrome et à un agent activant la diffusion lors de l'étape de synthèse.

Les premières études sur l'oxydation d'alliages base W contenant du chrome et du palladium ont été réalisées en 1968 par Evans [24]. Cet auteur a étudié le frittage d'alliages W-Cr à très haute température (jusqu'à 1500°C) et a montré l'intérêt de cette technique de synthèse pour de tels matériaux. Evans a entre autre déterminé les limites des solutions solides $\alpha\text{W-Cr}$, $\alpha\text{W-Pd}$ et $\alpha\text{Cr-Pd}$, et tracé une section du diagramme ternaire W-Cr-Pd à 1300°C.

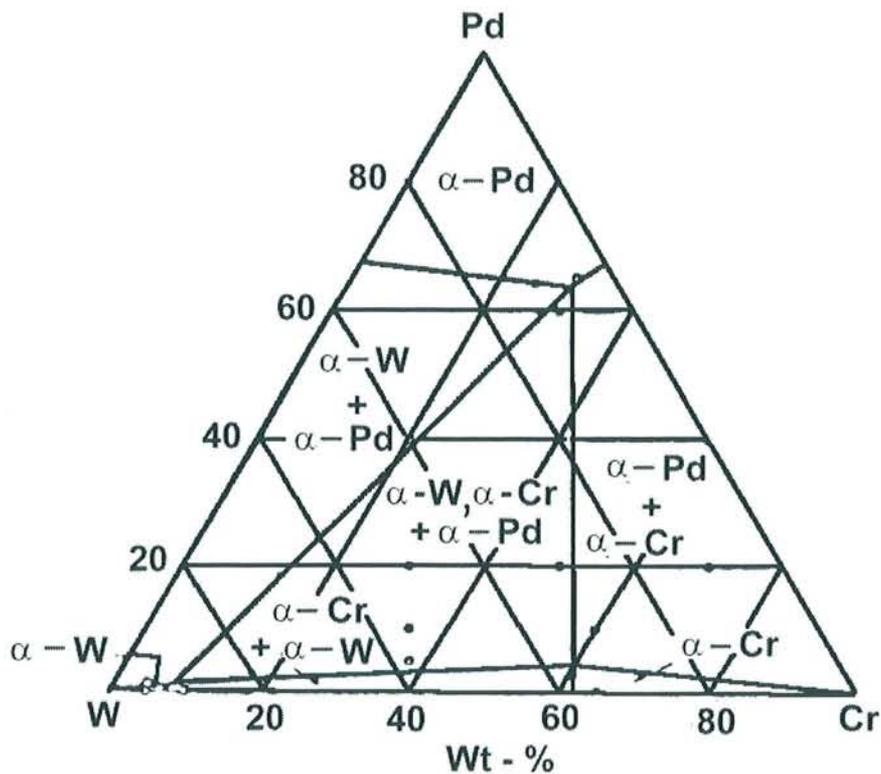


Figure 9 : Diagramme de phases W-Cr-Pd à 1300°C d'après Evans [24]

Il a également mis en évidence l'influence de faibles quantités de palladium sur la résistance en oxydation des alliages W-Cr. Par exemple l'alliage W-5Cr-0.1Pd résiste 35 heures en oxydation sous air à 1400°C contre 100 heures pour la composition W-5Cr-1Pd.

L'étude en oxydation d'alliage W-Cr a été poursuivie par Muramatsu et Takeda [25] qui ont déterminé par thermogravimétrie qu'un alliage W-10Cr contenant de 0,4 à 1 % massique de palladium voit sa prise de masse diminuer de 8 à 2 mg/cm² après une oxydation de 500 heures à 1200°C. Ces auteurs concluent que la passivation de l'alliage est due à la présence de la phase α Cr-Pd (conformément au diagramme déterminé par Evans) qui permet une diffusion rapide du chrome et assure la formation de la couche d'oxyde Cr₂O₃ protectrice.

Des recherches plus poussées sur l'étude de l'oxydation d'alliages base W et/ou Mo ont été réalisées par Lee et Simkovich [26, 27, 28, 29] qui ont confirmé le mécanisme proposé par Muramatsu et Takeda et ont complété l'étude en déterminant les étapes de l'oxydation (Figure 10).

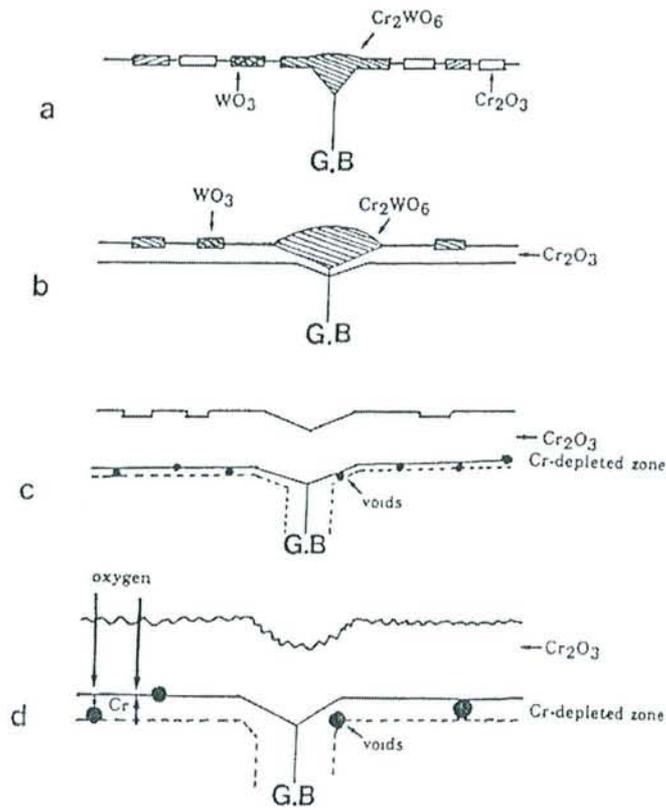


Figure 10 : Mécanisme d'oxydation d'un alliage W-Cr-Pd d'après Lee et Simkovich [28]

Ces auteurs ont également étudié l'oxydation d'alliages Mo-Cr-Pd et ont montré une moindre résistance de ces derniers vis à vis de l'oxydation, sans doute en raison de la plus grande volatilité du trioxyde MoO₃. Toutefois, l'influence du taux de palladium sur la résistance observée avec les alliages base W se vérifie également dans le cas des alliages base Mo. L'augmentation de la teneur en Pd et donc du taux de phase α Cr-Pd aux joints de grain améliore la tenue vis-à-vis de l'oxydation (Figure 11).

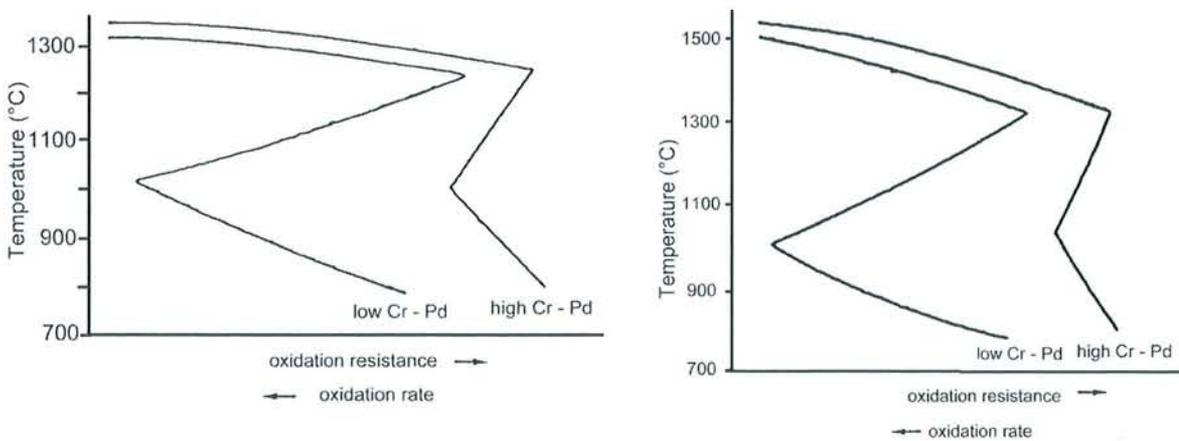


Figure 11 : Evolution de la résistance à l'oxydation en fonction de la température d'après Lee et Simkovich : a) alliages Mo-Cr-Pd [27] ; b) alliages W-Cr-Pd [28]

Lee et Simkovich expliquent l'évolution en dent de scie de la résistance à l'oxydation en se basant sur la vitesse de diffusion du chrome. A basse température, la diffusion de cet élément n'est pas suffisamment rapide. L'alliage ne pouvant former une couche de chromine protectrice en surface, est détérioré par oxydation et volatilisation des oxydes de molybdène ou de tungstène. Au-delà de 1000°C, la diffusion du chrome devient suffisante pour former un oxyde protecteur, la protection étant d'autant plus efficace que le taux de palladium est élevé. A haute température, l'oxyde de chrome se volatilise à son tour ce qui induit une moindre résistance à l'oxydation. La limite est de 1200°C pour les alliages base Mo et 1300°C pour les alliages base W. L'oxyde MoO_3 , étant plus volatil que son homologue au tungstène, pourrait expliquer la plus faible résistance en oxydation des alliages base Mo.

Lee et Simkovich ont eu l'idée de coupler les deux métaux réfractaires Mo et W en étudiant l'oxydation d'alliages Mo-W-Cr-Pd présentant un rapport massique Mo/W égal à 1 [28]. Ils ont montré que le mécanisme d'oxydation de ces alliages est identique à celui observé pour les alliages W-Cr-Pd, mais que leur résistance à l'oxydation haute température est supérieure. Ils expliquent cette amélioration par la diminution de défauts (due à l'oxydation du tungstène en WO_3 et Cr_2WO_6) dans la couche protectrice. De plus, la présence de molybdène dans la matrice entraînerait une augmentation de la diffusivité du chrome, permettant un approvisionnement plus rapide de la couche d'oxyde.

Les études les plus récentes sur ce sujet ont été réalisées par O.Kessler [30]. Un gros travail exploratoire sur les procédés de synthèse et sur une large gamme de compositions a mis en évidence l'importance de la phase $\alpha\text{Cr-Pd}$ sur les propriétés d'oxydation d'une part mais également sur la microstructure et les propriétés mécaniques à chaud de l'alliage. Kessler a notamment montré que le taux de phase $\alpha\text{Cr-Pd}$ est inversement proportionnel à la concentration de chrome dans la matrice. Au-delà de 34 % massique de chrome, la matrice WMo peut solubiliser 1% massique de palladium conduisant à la disparition de la phase $\alpha\text{Cr-Pd}$. Celle-ci étant l'agent principal de la diffusion, l'augmentation du taux de chrome conduit très logiquement à une diminution de la taille des grains de l'alliage (Figure 12).

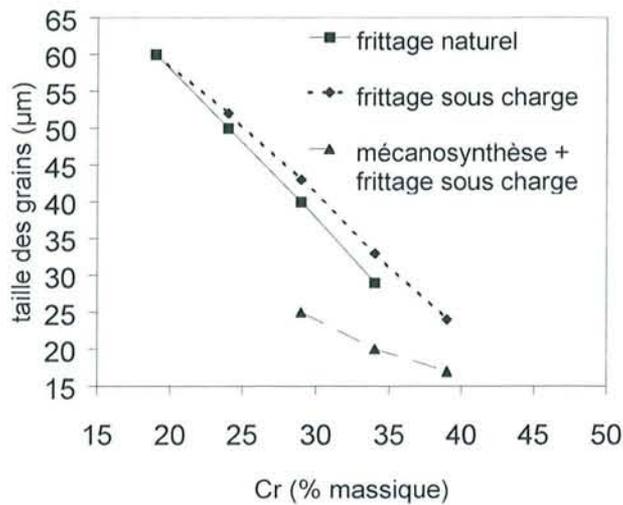


Figure 12 : Evolution de la taille des grains des alliages $Cr_xMoyWyPd1$ en fonction du taux de chrome et du procédé de synthèse d'après O.Kessler [30]

O.Kessler a également observé des tenues en fluage extrêmement faibles. Ces mauvaises propriétés mécaniques à chaud (1200°C) ont été attribuées à la présence de la phase $\alpha\text{Cr-Pd}$ qui, en raison de son point de fusion de 1313°C [31], doit être très ductile et ne permet donc pas d'assurer une cohésion forte des grains de l'alliage.

Le travail qui est présenté dans ce mémoire a eu pour finalité l'optimisation des propriétés mécaniques à chaud et de la résistance à l'oxydation haute température d'alliages réfractaires chromine formeurs, synthétisés et caractérisés par les techniques qui sont décrites dans le chapitre suivant.

REFERENCES

- [1] **D.BERNACHE-ASSOLLANT**, Chimie-physique du frittage, FORCERAM ed; Hermes
- [2] **J.KURTZ**, Proc. Second Annu. Spring Meeting, Metal Powder Assoc., 1946, 40
- [3] **J.H.BROPHY, L.A.SHEPHERD, & J.WULFF**, « Powder Metallurgy », ed. W. Leszinsky, AIME-MPI, Interscience, New York, 1961, p.113
- [4] **I.J.TOTH & N.A.LOCKINGTON**. J.Less-Common met ., 1967, 12, 353
- [5] **J.H.BROPHY, H.W.HAYDEN, & J.WULFF**, trans AIME, 1962, 224, 797,
- [6] **H.W.HAYDEN & J.H.BROPHY**, J.Electrochem. Soc., 1963, 110, (7), 805
- [7] **G.W.SAMSONOV, & W.I. JAKOWLEV**, Z.Metall. Powder Technol., 1976, 12, (2), 115
- [8] **V.V.PANICHKINA, V.V.SKOROKHOD & A.F.KHRIENKO**, Soviet Powder Metall. Ceram., 1967, 6, 558
- [9] **O.NESHICH, V.V.PANICHKINA & V.V.SKOROKHOD**, International Team for Studying sintering, ITS 27, 1972
- [10] **V.SKOROKHOD, S.SOLONIN, L.CHERNYSHEV, L.KOLOMIETS & L.SCHNAIDERMAN**, Soviet Powder Metall. Ceram., 1976, 15, 435
- [11] **R.M.GERMAN & Z.A.MUNIR**, Powder Metall., 1977, 20, (3), 145
- [12] **R.M.GERMAN & Z.A.MUNIR**, J.Less-Common Metal., 1976, 46, 333
- [13] **R.M.GERMAN & Z.A.MUNIR**, J.Less-Common Met., 1978, 58, 61
- [14] **R.M.GERMAN & C.A.LABOMBARD**, Int. J. Powder Metall. Powder Technol., 1982, 18, (2), 147
- [15] **C.W.CORTI**; Platinum Metals Rev., 1986, 30, (4), 184-195
- [16] **R.M.GERMAN & Z.A.MUNIR**, J.Less-Common Met., 1977, 53,141
- [17] **L.I.SHNAIDERMAN & V.V.SKOROKHOD**, Soviet Powder Metall. Ceram., 1980, 19, (I), 27
- [18] **R.M.GERMAN & Z.A.MUNIR**, Rev, Powder Metall. Phys. Ceram., 1982, 2, (I), 9
- [19] **A.P.MIODOWNIK**, « Sintering : Theory and Practice », Harrogate, October 1984 ; Powder Metall., 1985, 28, (3), 152

- [20] A.TOMASI, R.CECCATO, M.NAZMY, & S.GIALANELLA, Mar. Sciences and Eng., A239-240 (1997) 877-881
- [21] K.YANAGIHARA, T.MARUYAMA, & K.NAGATA, Intermetallics 4 (1996) SI33-SI39
- [22] R.MITRA, & V.V.RAMA RAO, Mat Science and Eng., A260 (1999) 146-160
- [23] J.DUSZA, W.STEINKELLNER, K.KROMP, & M.STEEN, Mat. Science and Eng., A259 (1999) 149-153
- [24] D.S.EVANS, High Temperature Matériaux, 6th plansee Seminar, (1968) p ;42 - 56
- [25] Y.MURAMATSU, & T.TAKEDA, J.Japan Soc. Powder and Powder Met., 23 (1976) 25
- [26] D.B.LEE, & G.SIMKOVICH, Oxid. Of Met. Vol.31, Nos.3/4, 1989
- [27] D.B.LEE, & G.SIMKOVICH, Oxid ; of Met. Vol 34, Nos 1/2, 1990
- [28] D.B.LEE, & G.SIMKOVICH, J. Less Common Met., 163 (1990) 51 - 62
- [29] D.B.LEE, & G.SIMKOVICH, J. Less Common Met., 169 (1991) 19 - 23
- [30] O.KESSLER, Thèse de l'université Henri Poincaré (1997)
- [31] SMITHEL METALS REFERENCE BOOK, 7th edition, ed.E.A.Brandes and G.B.Brook, 1992

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

CHAPITRE II : METHODES D'ELABORATION ET DE
CARACTERISATION

CHAPITRE II : METHODES D'ELABORATION ET DE
CARACTERISATION

.I. SYNTHÈSE :28

.I.A. Mécanosynthèse :28

.I.A.1. Matériel utilisé.....28

.I.A.2. Protocole expérimental.....28

.I.B. Frittage sous charge :29

.I.B.1. Matériel utilisé29

.I.B.2. Protocole expérimental30

.I.C. Recuit :32

.I.C.1. Matériel utilisé32

.I.C.2. Protocole expérimental32

.I.D. Forgeage :33

.II. CARACTERISATION DES ALLIAGES :33

.II.A. Préparation des sections polies :33

.II.B. Microscopie :34

.II.B.1. La microscopie optique34

.II.B.2. La microscopie électronique à balayage.....34

.II.B.3. La microsonde de Castaing.....34

.II.B.4. Diffraction des rayons X.....35

.II.C. Microdureté :	35
.II.D. Dilatométrie :	35
.II.E. Thermogravimétrie :	36
.II.E.1. Matériel utilisé	36
.II.E.2. Protocole expérimental	37
.II.F. Fluage trois points :	38
.II.G. Electrochimie :	38
.II.H. Observations des échantillons après les tests à haute température :	39
. REFERENCE	40

.I. SYNTHÈSE :

.I.A. Mécanosynthèse :

.I.A.1. Matériel utilisé

La mécanosynthèse des poudres d'alliages a été effectuée, lorsque nécessaire, avec un broyeur planétaire FRITSCH de type Pulverisette 5 équipé de deux jarres de contenance maximale de 450 ml chacune (Figure 1). Les jarres et les billes utilisées sont en acier trempé : les jarres ont un diamètre intérieur de 80 mm pour une hauteur de 90 mm et sont équipées d'un système de fermeture étanche qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Les billes ont une masse de 32 g.

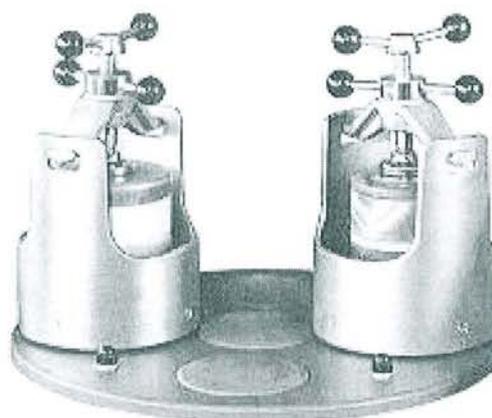


Figure 1 : broyeur planétaire

L'intérêt du broyeur planétaire réside dans le fait qu'il induit un broyage de très haute énergie. Les sens de rotation du plateau porteur et des jarres étant inverses, il en résulte des déformations de la poudre par friction et chocs entre les billes et les parois des jarres.

.I.A.2. Protocole expérimental

Le broyeur planétaire a été utilisé comme mélangeur des poudres pour la synthèse des alliages WMo sachant que des tests de mécanosynthèse réalisés par O.Kessler [1] ont révélé une forte pollution par le fer, l'acier des billes n'étant pas suffisamment dur vis-à-vis du tungstène. Nous avons utilisé le broyeur planétaire principalement pour la synthèse des alliages base nickel. La recherche des conditions optimum de broyage ayant fait partie de l'étude, les conditions de mécanosynthèse sont donc présentées dans le chapitre correspondant.

.I.B. Frittage sous charge :

.I.B.1. *Matériel utilisé*

Après mécanosynthèse, les poudres métalliques sont maintenues au moyen d'une matrice en graphite.

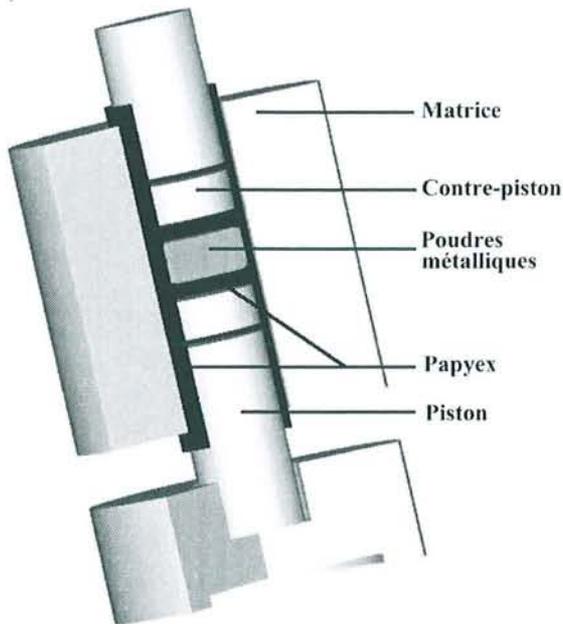


Figure 2 : schéma de la matrice en graphite

Le schéma de la matrice est présenté sur la figure ci-contre (Figure 2). Les poudres sont compactées entre deux pistons en graphite guidés dans une matrice constituée par le même matériau. Les parois intérieures du cylindre, ainsi que les pistons sont isolés de la poudre par l'intermédiaire d'une feuille de graphite exfolié (Papyex) de 0,2 mm d'épaisseur, recouverte de nitrure de bore appliqué par pulvérisation. Ce produit joue un rôle de barrière diffusionnelle, et limite donc la carburation des alliages par le graphite.

Les matrices en graphite ont été réalisées par le service technique du laboratoire, avec deux diamètres intérieurs (\varnothing 25 mm et \varnothing 60 mm), correspondant au type d'échantillons souhaités : éprouvettes de thermogravimétrie (\varnothing 25 mm) ou de fluage trois points (\varnothing 60 mm). Nous avons utilisé du graphite provenant de la société Carbone Lorraine de qualité 2120 caractérisé par une résistance à la compression de 150 MPa et une pureté supérieure à 99,9 %.

Pour réaliser la synthèse des alliages par frittage sous charge, nous disposons d'un four Lilliput commercialisé par la société ECM. Cet équipement comporte un élément chauffant en graphite permettant d'atteindre une température maximale de 1600°C, et un groupe hydraulique qui permet d'imposer une charge maximale de 10000DaN au centre du four. Ce dispositif est également équipé d'une station de vide primaire et d'une station d'alimentation

en gaz neutre. Ce dernier a pour double rôle de protéger le résistor en graphite contre l'oxydation et de servir de gaz caloporteur pendant le frittage.

Les consignes de températures et de pression mécanique sont contrôlées grâce à un régulateur Eurotherm série 900 HP.



Figure 3 : Four-Press

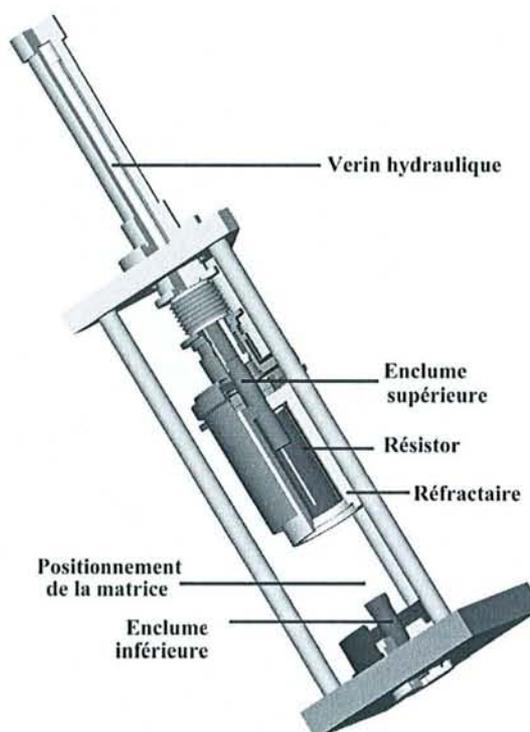


Figure 4 : Schéma du Four-Press

.I.B.2. Protocole expérimental

Le mélange des poudres est réalisé mécaniquement à l'aide du broyeur planétaire. Le rapport masse de bille sur masse de poudre est égal à 5, la durée de broyage d'une heure et la vitesse de rotation de 200 tours/min. Ces conditions de faible énergie ont été sélectionnées afin d'éviter une pollution par le fer.

Le mélange des poudres est introduit dans la matrice en graphite et comprimé légèrement à la température ambiante sous une charge de 100 kg. Les conditions de frittage sous charge sont les mêmes que celles utilisées par O.Kessler : la séquence correspondante est décrite dans le tableau ci-après (Tableau 1).

séquence	Rampe	Palier	Charge MPa	Atmosphère
1	1°C/min → 800°C		2,7	Vide primaire
2	10°C/min → 935°C		2,7	Vide primaire
3		15 min 935°C	2,7	Vide primaire
4	15°C/min → 1070°C		2,7	Vide primaire
5		15 min 1070°C	2,7	Vide primaire
6	10°C/min → 1200°C		2,7	Vide primaire
7		15 min 1200°C	2,7	Vide primaire
8	15°C/min → 1370°C		2,7	Vide primaire
9		60 min 1370°C	27	Surpression d'argon
10	15°C/min → 1420°C		27	Surpression d'argon
11		120 min 1420°C	27	Surpression d'argon
12	Saut → 25°C		2,7	Surpression d'argon

Tableau 1 : Séquence de frittage sous charge

La montée en température est effectuée à faible vitesse et par paliers, sous un vide primaire dynamique afin d'éliminer le maximum de produits issus du dégazage du graphite sous l'effet de la chaleur.

Une fois la température de 1370°C atteinte, un balayage d'argon est effectué afin d'éviter la vaporisation des éléments à forte tension de vapeur comme le chrome. Les conditions de frittage sous charge des alliages WMo peuvent être résumées par la figure ci-contre (Figure 5).

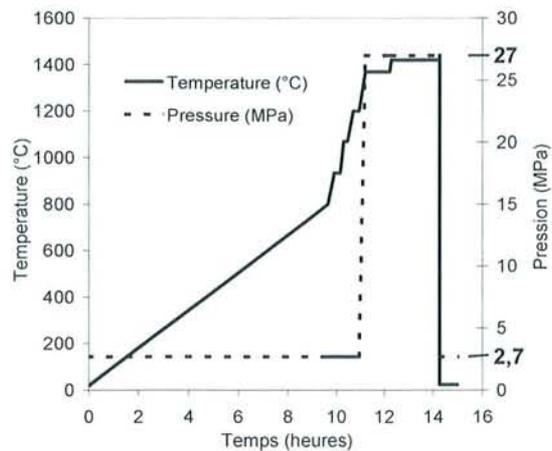


Figure 5 : Séquences de température et de pression pendant le frittage sous charge [1]

Ce protocole expérimental ne s'applique qu'à la synthèse des alliages base WMo. Dans le cas des alliages base nickel, le protocole expérimental des échantillons a été l'objet d'une recherche de paramètres qui sont décrits dans le dernier chapitre de ce document.

.I.C. Recuit :

.I.C.1. *Matériel utilisé*

Les recuits d'homogénéisation ont été réalisés soit dans le four-presse lorsque la température de recuit était de 1600°C soit dans des fours Pyrox. Le laboratoire dispose d'une installation constituée de deux fours Pyrox verticaux, avec éléments chauffant en chromite de lanthane, pouvant atteindre des températures de 1500°C. Un dispositif de vide secondaire associé permet d'atteindre des pressions inférieures à 10^{-5} torr.

Les traitements thermiques sous argon peuvent également être utilisés.



Figure 6 : *Dispositif de traitement thermique des alliages*

.I.C.2. *Protocole expérimental*

Lorsque le vide secondaire est atteint dans le four, celui-ci est mis sous légère surpression d'argon. Les échantillons sont portés à la température de 1420°C en 8 heures puis la température est maintenue à cette valeur pendant 24 heures. La descente à l'ambiante se déroule en 8 heures également.

Pour les recuits à 1600°C, le traitement thermique est effectué dans le four-presse. L'échantillon est porté à 1000°C à la vitesse de 5°C/min sous un vide primaire dynamique. Un palier de 15 min à cette température permet de remplacer l'atmosphère par un balayage

d'argon. La température est portée ensuite à 1600°C. La descente à l'ambiante est effectuée en 3 heures environ.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

.I.D. Forgeage :

Les essais de forgeage sur les alliages base nickel ont été réalisés à l'ENSAM de Metz qui dispose d'une presse pouvant appliquer des charges de 600 tonnes.

L'essai de forgeage a nécessité une préparation particulière de l'échantillon. Celui-ci était enrobé d'une chaussette de verre dont l'utilité était double. Le verre a un rôle de lubrifiant évitant tout collage avec les plaques en inox servant à maintenir l'échantillon. Il se comporte également comme un isolant thermique limitant le refroidissement de l'alliage entre le moment où il sort du four de préchauffage et l'instant où il est forgé.

Préalablement au forgeage, les échantillons étaient chauffés pendant 30 min à la température sélectionnée puis positionnés entre deux plaques d'inox elles-mêmes préchauffées à 600 degrés environ. L'ensemble était ensuite réduit à l'épaisseur souhaitée en quelques secondes par la presse, le contrôle dimensionnel se faisant par l'intermédiaire de cales en inox également préchauffées à 600°C. La déformation de l'échantillon était appliquée à vitesse constante.

.II. CARACTERISATION DES ALLIAGES :

.II.A. Préparation des sections polies :

Les échantillons à observer sont enrobés dans une résine Epoxy. Le polissage des sections est ensuite effectué au papier SiC avec les granulométries 80, 320, 800, 1200 et 2500. La finition est obtenue par un polissage sur un drap en tissu Struers de type DP Mol imprégné d'une suspension diamantée (granulométrie 3 µm puis 1 µm) pour atteindre une qualité miroir.

La révélation des grains des alliages base WMo est réalisée chimiquement par attaque au réactif de Murakami. Ce réactif est composé de 10 g de potasse (KOH) et de 10 g de ferricyanate de potassium ($K_3Fe(CN)_6$) pour 100 ml d'eau. Les sections polies sont

immergées dans la solution et nettoyée à l'alcool et aux ultrasons toutes les minutes. La durée totale de l'attaque par le réactif de Murakami est fixée à 5 minutes.

La révélation des grains des alliages base nickel est réalisée par attaque électrochimique dans un bain équimoléculaire d'acide lactique et d'eau distillée. L'échantillon est utilisé comme anode dans le montage électrochimique et un courant de 20 mA/cm² est appliqué pendant 15 à 30 secondes.

.II.B. Microscopie :

.II.B.1. La microscopie optique

Le premier contrôle des échantillons est réalisé à l'aide d'un microscope optique OLYMPUS de type VANOX AHMT. Cet examen permet de contrôler la qualité des sections polies et de visualiser les grains des alliages après attaque chimique ou électrochimique.

.II.B.2. La microscopie électronique à balayage

L'acquisition des images en électrons rétrodiffusés, et électrons secondaires est réalisée grâce à deux Microscopes Electroniques à Balayage, lesquels sont également équipés de spectromètres à dispersion d'énergie permettant des analyses qualitatives et semi-quantitatives, ainsi que des cartographies X. Les caractéristiques de ces microscopes sont les suivantes :

MEB HITACHI 2500 avec canon LaB6 et système EDS KEVEXA

MEB PHILIPS XL30 avec filament en tungstène et système EDS KEVEXΣ

.II.B.3. La microsonde de Castaing

Cet appareillage permet d'obtenir des analyses quantitatives avec une très grande précision. Il s'agit d'un appareil CAMECA de modèle CAMEBAX SX 50. La correction des effets de matrice est effectuée par la méthode PAP [2] avec standardisation sur métaux purs. Les caractéristiques du faisceau électronique sont de 20 keV et 10 nA.

.II.B.4. Diffraction des rayons X

L'identification des phases étudiées dans le système Cr-Mo-W a été réalisée par diffraction en transmission sur poudre. Pour cela, nous avons utilisé une chambre de Guinier avec un rayonnement monochromatique Co(K α). Le spectre est calé grâce à l'utilisation d'un étalon interne (Si) ajouté aux poudres étudiées.

.II.C. Microdureté :

Les mesures de microdureté Vickers ont été réalisées à l'aide d'un micromètre REICHERT. L'expression de la dureté Vickers est donnée par la relation :

$$Hv = 1.8544 \times \frac{P}{d^2} \text{ kg/mm}^2$$

où P est la masse en kg appliquée sur le diamant et d la diagonale de l'empreinte en mm. Les essais ont été réalisés avec une charge de 100 g.

.II.D. Dilatométrie :

Les expériences de suivi de frittage des poudres ont été réalisées par dilatométrie. Le laboratoire dispose d'un dispositif d'analyse thermomécanique (Setaram TMA 92) qui permet d'enregistrer l'évolution de l'épaisseur d'un échantillon en fonction du temps et de la température, en atmosphère neutre d'argon.

Les expériences sont réalisées sur des échantillons de section 15 mm² et de hauteur 10 mm. L'ensemble des données est recueilli sur PC au moyen d'un logiciel d'acquisition développé par Setaram permettant la visualisation en temps réel de la variation d'épaisseur de l'échantillon.

.II.E. Thermogravimétrie :

.II.E.1. Matériel utilisé

Les thermobalances qui nous ont permis de réaliser les tests d'oxydation sont de deux types : dans le cas des alliages base nickel, nous avons utilisé une thermobalance type Setaram G92 ayant une sensibilité de 0,02 mg. Cette thermobalance est équipée d'un four avec résistance en graphite pouvant atteindre 1600°C. L'acquisition des données est réalisée sur ordinateur par l'intermédiaire d'un logiciel Setaram spécifique.

Pour la caractérisation des alliages WMo, nous avons utilisé une thermobalance Setaram de type B60 équipée d'un four à élément chauffant crucilite qui permet d'atteindre des températures de 1500°C. L'acquisition des données et le tracé en temps réel de la courbe se font via un programme mis au point au laboratoire. Ce programme a été conçu en utilisant le logiciel de programmation labview¹ pour windows.



Figure 7 : Thermobalances G92 (à gauche) et B60 (à droite)

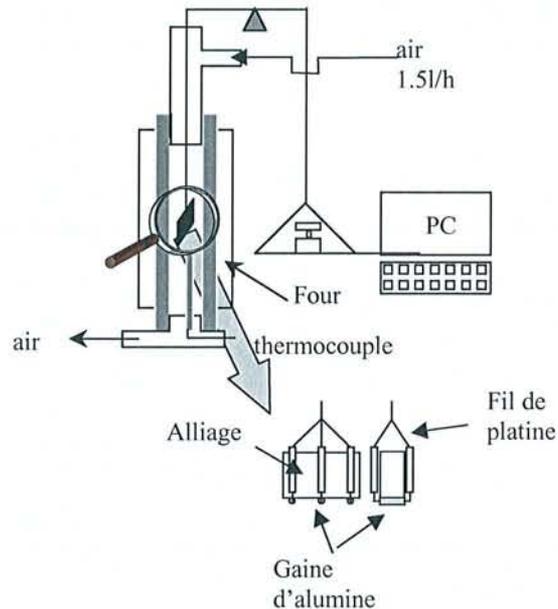


Figure 8 : Schéma de principe d'une thermobalance

¹ National Instrument™

Les plaquettes d'alliages étaient maintenues dans le four grâce à un panier en fil de platine gainé d'alumine, lui-même suspendu au fléau de la balance par un fil de platine nu.

.II.E.2. Protocole expérimental

Les essais d'oxydation à haute température ont été réalisés sur des plaquettes de forme rectangulaire d'une surface comprise entre 1,5 et 3 cm². Les éprouvettes étaient polies au papier SiC jusqu'à une granulométrie de 1200 puis nettoyées par ultrasons dans l'alcool éthylique et séchées à l'air chaud.

Le cycle de température subi par l'échantillon est le suivant :

- Montée à 10°C/min à la température du palier isotherme
- Durée du palier isotherme de 100 heures
- Retour à la température ambiante à 10°C/min

Pendant toute la durée de l'expérimentation, un flux d'air de 1,5 l/h est envoyé dans le four. L'air est au préalable desséché en passant dans une colonne remplie de P₂O₅. Afin d'éviter que le flux gazeux ne perturbe les mesures, l'arrivée d'air se fait par le haut du four et la sortie par le bas. Le débit est donc orienté dans le sens inverse de la convection naturelle de l'air dans le four.

Les courbes thermogravimétriques qui seront présentées par la suite, montrent l'évolution de la prise de masse de l'échantillon en fonction du temps. L'origine des temps est prise par convention au moment où la température du four atteint la valeur du palier isotherme.

Toutes les courbes ont été corrigées de la perte de masse de la suspension de platine. Ce métal forme en effet des oxydes volatils à haute température, d'où une perte de masse qui suit une loi cinétique linéaire dans le temps. A 1300°C, la perte de masse correspondant au platine est de 0,012 mg.h⁻¹ dans le cas de la thermobalance TG92 et de 0,036 mg/h⁻¹ avec la thermobalance B60.

.II.F. Fluage trois points :

Les essais de fluage trois points ont nécessité la synthèse d'éprouvettes de grande taille (50×10×3 mm). Le montage expérimental est décrit sur le schéma ci-contre (Figure 9). La contrainte subie par l'échantillon est donnée par la relation

$$\text{suivante : } \sigma_{\max} = \frac{3}{2} \left(\frac{F \times l}{bh^2} \right).$$

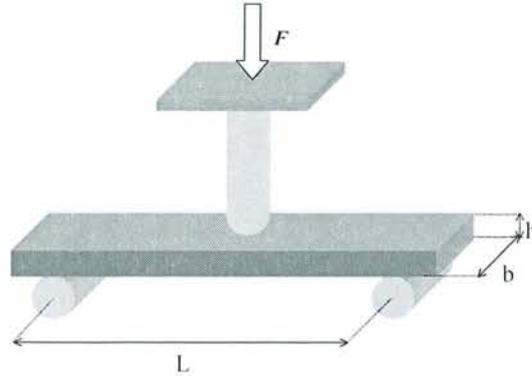


Figure 9 : Schéma du test de fluage trois points

Les pièces du montage au contact de l'échantillon sont en alumine. La force F exercée sur l'éprouvette est constante (la pression correspondante est généralement 20 MPa) et on mesure le déplacement de l'axe vertical en fonction du temps.

.II.G. Electrochimie :

L'étude des alliages base nickel comprend une partie dévolue à leur caractérisation en corrosion par le verre fondu. Les mesures électrochimiques réalisées dans ce but nécessitent un montage particulier faisant appel à la construction d'électrodes adaptées au milieu étudié.

Les mesures sont réalisées grâce à un montage à trois électrodes: une électrode de référence en zircon, une contre-électrode en platine et une électrode de travail constituée de l'alliage à étudier. Cette électrode peut être fixée à un système rotatif permettant de la faire tourner à plus de 1000 tours/min. Les schémas des électrodes de référence et de travail sont donnés ci-après [3].

Les électrodes sont immergées dans le verre, milieu parfaitement conducteur à l'état fondu et qui permet de réaliser les expériences classiques d'électrochimie, essentiellement des mesures de potentiels de corrosion et d'intensité critique de passivation. Les essais électrochimiques ont été réalisés en utilisant un potentiostat EGG Instrument Princeton Applied Research M273 piloté par le logiciel EGG M352.

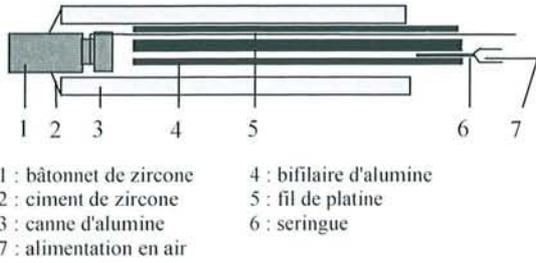


Figure 10 : Electrode de référence

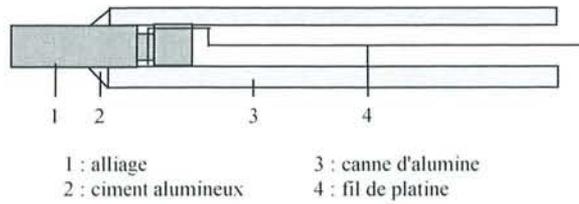


Figure 11 : Electrode de travail

II.H. Observations des échantillons après les tests à haute température :

Les échantillons d'alliages issus des essais d'oxydation ou de fluage trois points sont observés en surface au microscope électronique à balayage après un dépôt de carbone effectué sous vide.

L'observation en coupe nécessite un pré-enrobage dans de la résine Epoxy. Cette opération est effectuée sous vide primaire afin de faciliter l'insertion de la résine dans les pores de l'oxyde et de permettre le maintien des couches de corrosion autour de l'alliage pendant la découpe de l'échantillon.

La préparation des sections polies suit rigoureusement la même démarche que celle décrite dans le paragraphe II-A.

. REFERENCE

[1] O.KESSLER, Thèse de l'université Henri Poincaré (1997)

[2] J.L.POUCHOU & F.PICHOIR, Rech.Aérop. 1984-3

[3] D.LIZARAZU, Thèse de l'université Henri Poincaré (1996)

CHAPITRE III : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU
SYSTEME CR-MO-W

CHAPITRE III : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME

CR-MO-W

.I. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	43
.II. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASES CR – MO – W	44
.II.A. Observations microstructurales :.....	44
.II.B. Diffraction des rayons X :	45
.II.C. Diagramme de phases Cr – Mo – W : section à 1300°C :	48
.II.D. Conclusion partielle :	49
.III. CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION :.....	49
.III.A. Données bibliographiques :	49
.III.B. Analyse théorique :	50
.III.B.1. Cas d'un système binaire.....	51
↳ Méthode de Boltzmann-Matano.....	51
.III.B.2. cas d'un système ternaire	52
↳ Formalisme de Dayananda	52
.III.B.3. Conditions d'expériences.....	55
.III.C. Résultats :	56
.III.C.1. Calcul des coefficients par la méthode de Boltzmann-Matano:.....	56
.III.C.2. Calcul des coefficients ternaires moyens selon le formalisme de Dayananda: ...	57

.III.C.3. Conclusion partielle.....	59
.IV. SUIVI DU FRITTAGE DES POUDRES PAR DILATOMETRIE.....	59
.IV.A. Objectifs et résultats :	59
.IV.B. Conclusion partielle :	62
. REFERENCES	63

.I. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Peu de données concernant le système ternaire Cr–Mo–W sont disponibles dans la littérature. Pour ce qui touche à la détermination des diagrammes de phases, seuls McCormack et al [1] ont proposé une étude théorique du système. Les sections isothermes déterminées par ces auteurs mettent en évidence une large lacune de démixtion qui, pour les températures les plus basses, peut recouvrir pratiquement la totalité du diagramme reflétant ainsi une quasi immiscibilité des éléments (Figure 1).

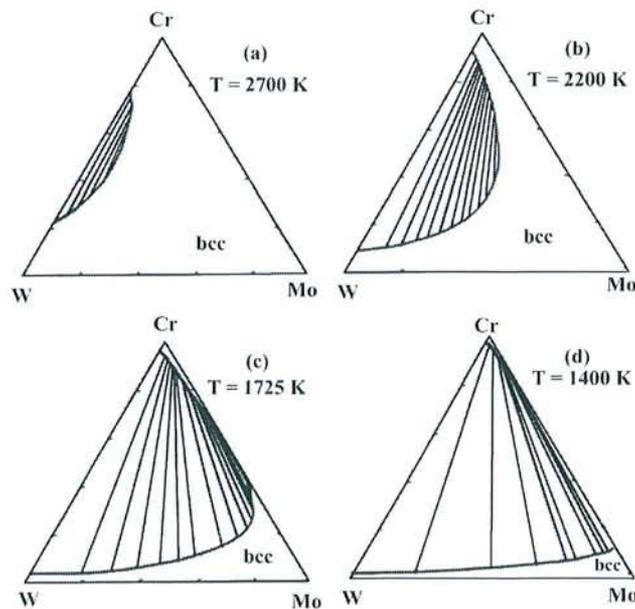


Figure 1 : Diagramme de phases Cr – Mo – W d'après McCormack et al [1] : a) : section à 2700K - b) : section à 2200K - c) : section à 1725K - d) : section à 1400K

Ces sections isothermes ont été calculées sans validation expérimentale et conduisent à une prédiction qualitativement correcte du sens de l'évolution de la lacune d'immiscibilité mais fautive en ce qui concerne les valeurs de températures, décalées d'environ 600°C. En effet, les températures de démixtion des binaires Cr – Mo et Cr – W sont données par le calcul comme étant égales à 1750K et supérieures à 2700K respectivement, alors que les diagrammes

binaires expérimentaux donnés dans la littérature indiquent que les domaines d'immiscibilité sont limités à 1153K pour le système Cr – Mo et 2150K pour le système Cr – W (Figure 2).

Pour combler ce manque de données concernant le diagramme de phases ternaire Cr-Mo-W, une étude expérimentale a donc été menée, afin de déterminer les limites de solubilité des différents éléments. Pour cela, nous avons synthétisé par frittage naturel une large gamme de compositions se trouvant dans la zone supposée de la démixtion. Les poudres ont été compactées à froid et frittées à 1300°C jusqu'à obtention de l'équilibre thermodynamique. Les différentes phases ont ensuite été observées par microscopie électronique à balayage, analysées par microsonde électronique et par diffraction des rayons X.

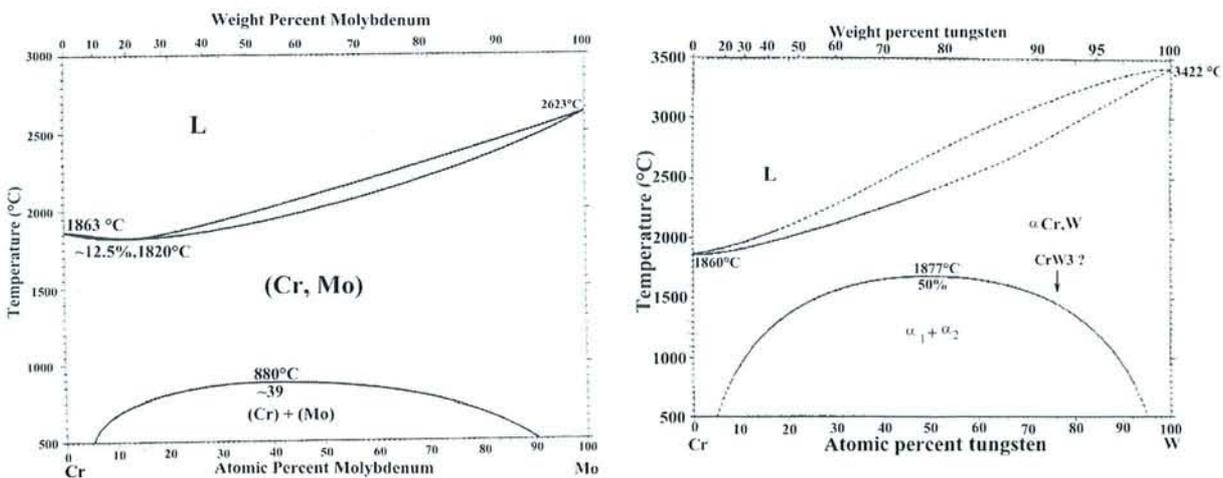


Figure 2 : Diagrammes de phases : a) système Cr – Mo b) système Cr – W [2, 3]

II. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASES CR – MO – W

II.A. Observations microstructurales :

A titre d'exemple nous présentons les structures observées au microscope à balayage de deux compositions synthétisées par frittage naturel et équilibrées à 1300°C. L'une est enrichie en tungstène (Figure 3), l'autre en chrome (Figure 4).

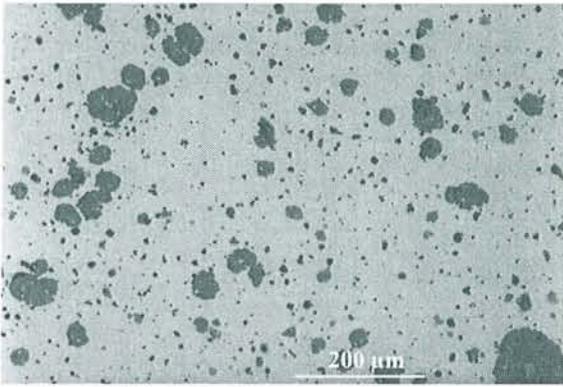


Figure 3 : Image BSE de la composition 30Cr-10Mo-60W (% atomiques) frittée et recuite à 1300°C

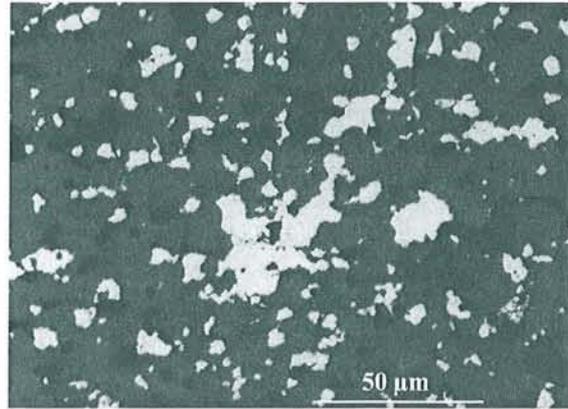


Figure 4 : Image BSE de la composition 60Cr-10Mo-30W (% atomique) frittée et recuite à 1300°C

Les images réalisées en électrons rétrodiffusés mettent clairement en évidence deux phases constitutives. L'une, très riche en tungstène, apparaît en blanc et la seconde, riche en chrome, apparaît en gris.

Les photos révèlent également l'existence d'une porosité résiduelle et la présence d'oxyde de chrome formé pendant le recuit sous argon ($P_{O_2} > 50$ ppm).

Pour les deux phases identifiées, les analyses par microsonde électronique indiquent les compositions suivantes :

Composition (at %)	Phases	Cr	Mo	W
30Cr – 10Mo – 60W	noire	74,76	6,88	18,40
	blanche	20,48	11,82	67,70
60Cr – 10Mo – 30W	noire	72,24	9,47	18,36
	blanche	22,19	16,07	61,68

Tableau 1 : Composition des phases constitutives des alliages 30Cr – 10Mo – 60W et 60Cr – 10Mo – 30W recuits à 1300°C

.II.B. Diffraction des rayons X :

Les analyses par DRX sont réalisées sur des échantillons réduits en poudre et mélangés à du silicium servant d'étalon. Les diffractogrammes de rayons X mettent clairement en évidence que les phases sont de structure cubique centrée (Figure 5).

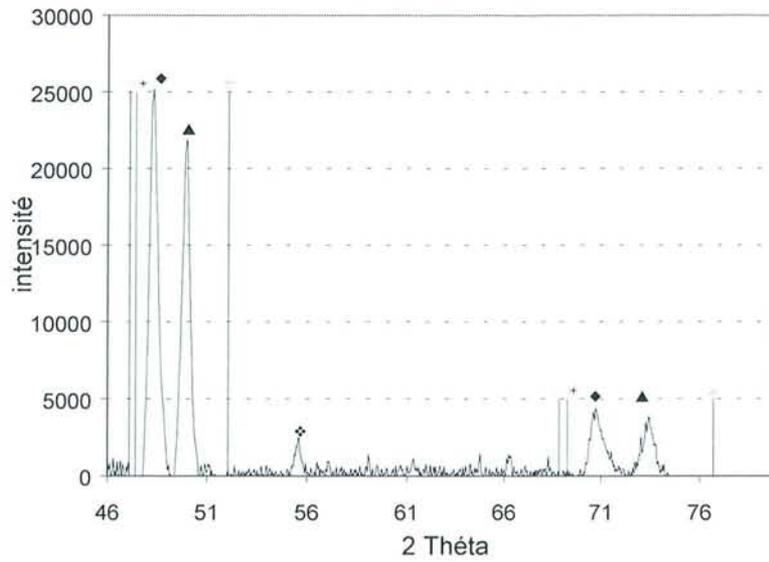


Figure 5 : Diffractogramme de la composition 60Cr-15Mo-25W (Co K α) :

◆ : phase type α -W : ▲ : phase type α -Cr :
 ◇ : α -W pur - * : α -Mo pur - ☆ : α -Cr pur - ❖ - Si (étalon)

Les pics observés sur les spectres correspondent à des déplacements de raies du chrome et du tungstène dus à la formation d'une solution solide. L'augmentation du taux de molybdène conduit à un rapprochement des raies de diffraction de la phase α -Cr et α -W. Au delà 30% atomique de molybdène, les éléments sont totalement miscibles. La fusion des raies de diffraction traduit la formation de la solution solide parfaite (Figure 6).

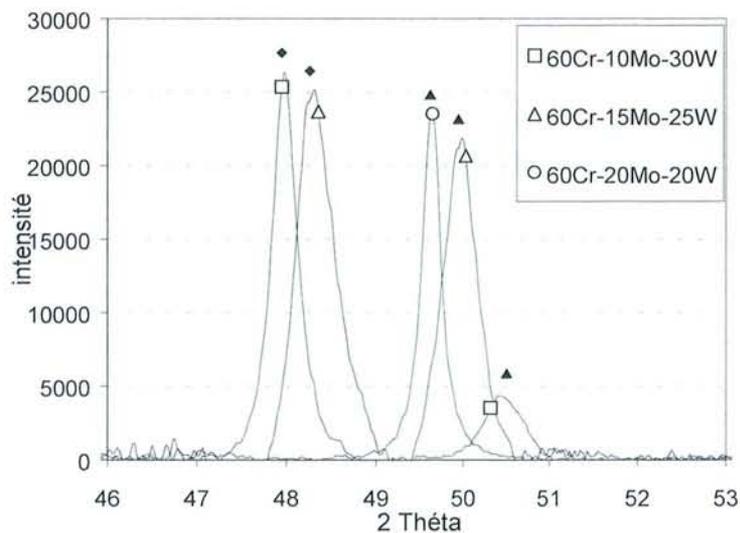


Figure 6 : Evolution des raies de diffraction avec le taux de tungstène :

◆ : Phase α -W (raie 110) – ▲ : phase α -Cr (raie 110)

La superposition des spectres de diffraction obtenus avec les compositions 60Cr-10Mo-30W; 60Cr-15Mo-25W et 60Cr-20Mo-20W montre que la substitution partielle du tungstène par le molybdène permet une solubilisation plus élevée des éléments réfractaires dans la matrice α -Cr, conduisant à un alliage homogène lorsque l'on atteint 20 at % de molybdène.

L'application de la loi de Bragg permet un calcul du paramètre de maille des différentes phases observées par diffraction des RX. Dans le cas simple d'un alliage cubique centré, les relations sont les suivantes :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{avec} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{et} \quad \lambda = 1,78892$$

Les paramètres de maille de quelques compositions ont été calculés et les résultats sont donnés dans le tableau suivant (Tableau 2). Le tracé du paramètre de maille en fonction du taux de chrome montre une évolution linéaire conforme à la loi de Vegard. Les paramètres de maille du molybdène et du tungstène étant équivalents, il est raisonnable de considérer que ces deux métaux ont le même volume atomique. Par conséquent, le système peut se résumer cristallographiquement comme une solution solide binaire entre un composé A (de volume atomique Ω_a égale au volume atomique du chrome) et un composé B (de volume atomique Ω_b égale au volume atomique du tungstène ou du molybdène) (Figure 7).

Cr (at %)	Mo (at %)	W (at %)	a (Å)
100	0	0	2,88
65,7	12,7	20,33	2,965
59	21	20	3,013
49,4	20,6	29,45	3,043
31,56	25,29	42,92	3,083
30,2	21,98	47,82	3,091
27,74	26,21	45,83	3,102
25,82	19,95	54,13	3,106
22,2	16,07	61,68	3,111
21,87	14,27	62,65	3,111
0	100	0	3,146
0	0	100	3,166

Tableau 2 : Paramètres de maille de quelques compositions

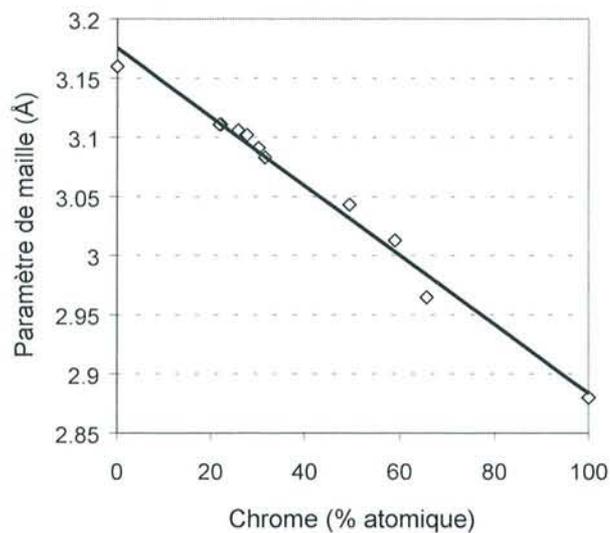


Figure 7 : Evolution du paramètre de maille avec la teneur en chrome

.II.C. Diagramme de phases Cr – Mo – W : section à 1300°C :

L'ensemble des synthèses réalisées a permis de déterminer les limites de la lacune de démixtion et de proposer le tracé du diagramme suivant (Figure 8), pour la température de 1300°C.

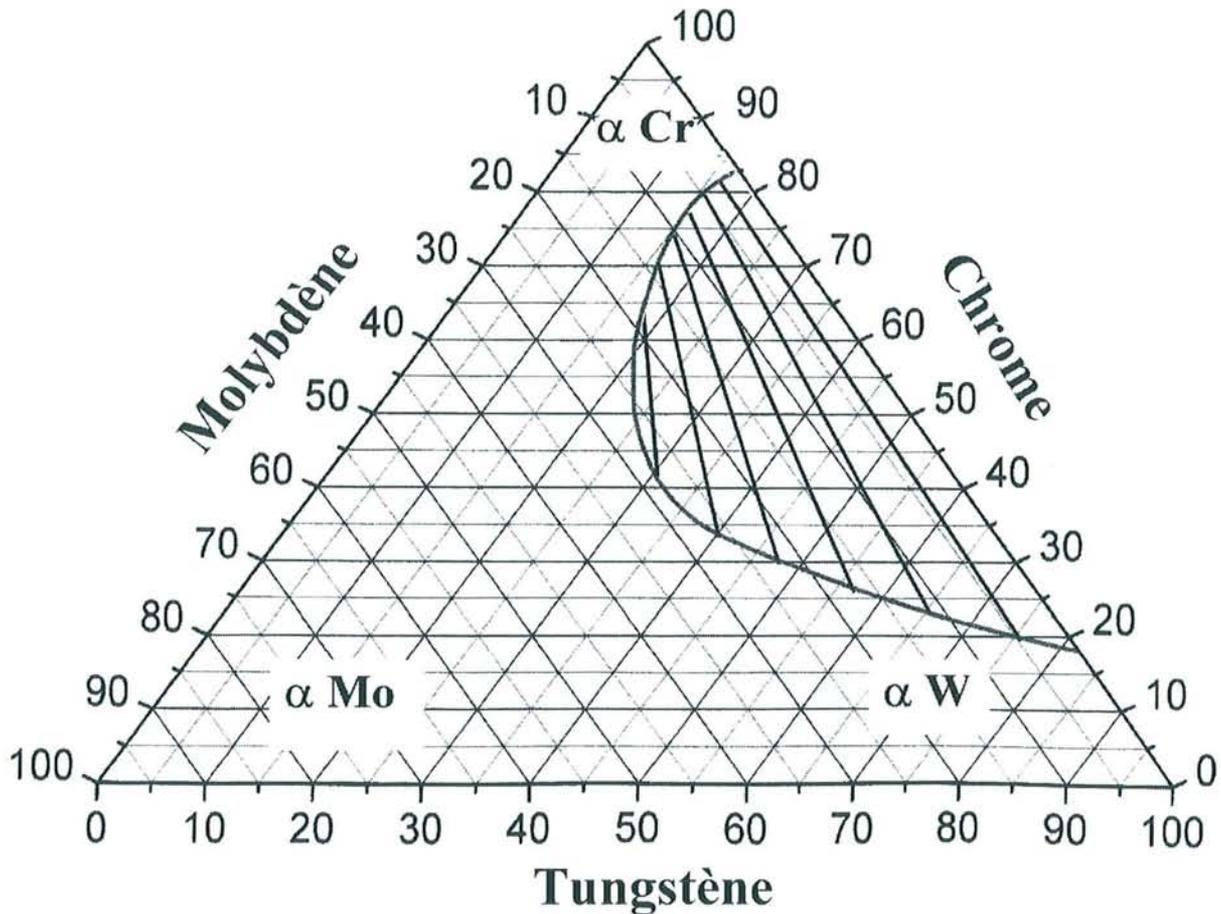


Figure 8 : Diagramme Cr – Mo – W à 1300°C (% atomique)

La lacune de démixtion du ternaire est l'extension de celle observée dans le binaire Cr – W. Elle se prolonge dans le ternaire en se réduisant lorsque l'on substitue le tungstène par du molybdène. A partir d'une concentration de molybdène supérieure à 30 % atomique, les trois éléments sont miscibles en toutes proportions.

.II.D. Conclusion partielle :

Le manque d'informations concernant le diagramme de phases Cr-Mo-W a en partie été comblé par le tracé de la section à 1300°C. Il serait intéressant de déterminer plus précisément les limites de la lacune et notamment son étendue à basse température. Toutefois, la lenteur de la diffusion dans ce système ne permettait pas d'envisager ce genre d'expérience dans la limite de la durée de l'ensemble de nos travaux de recherche.

.III. CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION :

Les alliages étudiés étant préparés par frittage, il paraissait indispensable de combler le déficit de données concernant les coefficients de diffusion dans le système Cr-Mo-W, et en particulier les coefficients de diffusion ternaires.

.III.A. Données bibliographiques :

Etant donné le faible nombre d'études réalisées sur le système Cr-Mo-W, peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant les coefficients de diffusion des éléments constitutifs de ce système.

La figure suivante (Figure 9) montre l'évolution des coefficients d'autodiffusion du chrome, du molybdène et du tungstène avec la température [2]. On voit nettement qu'il existe des écarts de près de 5 ordres de grandeurs entre ces coefficients. Des données sont également disponibles sur la diffusion de traces de Mo dans une matrice chrome : les valeurs correspondantes mettent en évidence une diffusion très rapide du molybdène dans ce cas particulier.

Les données concernant la diffusion dans les alliages, (aspect qui concerne plus directement cette étude) sont très incomplètes. Des valeurs de coefficients de diffusion sont proposées pour le système Mo-W mais pour une gamme de température située au-delà de 2000°C. Quelques informations sont également disponibles sur la diffusion du molybdène dans des matrices Ni et Pd et sur la diffusion du tungstène dans le nickel (Tableau 3).

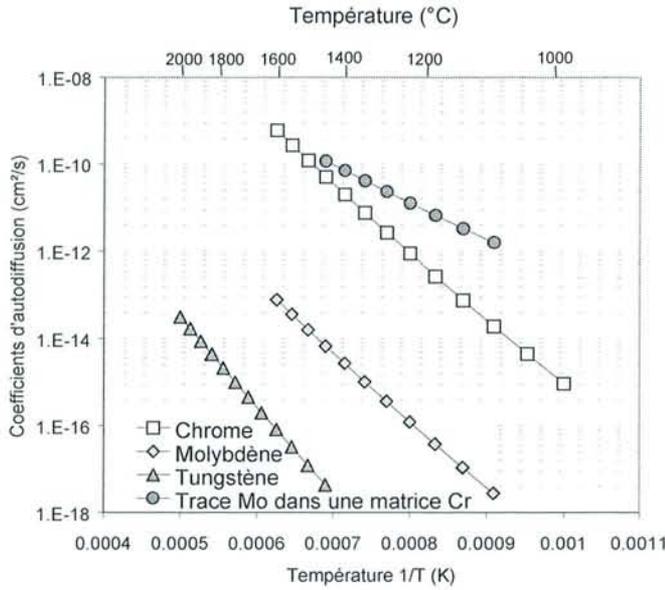


Figure 9 : Evolution des coefficients d'autodiffusion des éléments Cr, Mo et W en fonction de la température

(% at)	T (°C)	D (cm ² /s)
75Mo 25W	2000	$D_{Mo} = 3,37 \cdot 10^{-8}$ $D_W = 8,50 \cdot 10^{-8}$
50Mo 50W	2000	$D_{Mo} = 4,06 \cdot 10^{-8}$ $D_W = 1,00 \cdot 10^{-8}$
25Mo 75W	2000	$D_{Mo} = 1,47 \cdot 10^{-9}$ $D_W = 1,36 \cdot 10^{-10}$
40Mo 60Pd	1300	$\tilde{D} = 8,86 \cdot 10^{-11}$
20Mo 80Pd	1300	$\tilde{D} = 2,26 \cdot 10^{-10}$
8Mo 92Ni	1200	$D_{Mo} = 9,13 \cdot 10^{-9}$ $D_{Ni} = 1,07 \cdot 10^{-8}$
20Mo 80Ni	1200	$D_{Mo} = 8,43 \cdot 10^{-9}$ $D_{Ni} = 1,07 \cdot 10^{-8}$
1.7W 98.3Ni	1300	$D_W = 1,49 \cdot 10^{-10}$ $D_{Ni} = 6,84 \cdot 10^{-10}$
9.2W 90.8Ni	1300	$D_W = 6,07 \cdot 10^{-11}$ $D_{Ni} = 1,83 \cdot 10^{-10}$

Tableau 3 : Coefficients de diffusion du molybdène et du tungstène dans des alliages.

L'ensemble de ces valeurs montre que la diffusion des éléments très réfractaires est lente aux températures d'intérêt pour l'étude. Toutefois, ces données concernent surtout des cas où les taux de Mo ou de W sont faibles. Il était donc intéressant de déterminer si l'activation de leur diffusion dans des alliages est aussi importante lorsqu'ils sont les éléments de base du matériau.

III.B. Analyse théorique :

La détermination des coefficients de diffusion dans les systèmes ternaires nécessite le recours à un formalisme particulier dont les bases ont été établies par Kirkaldy [4] et Whittle [5]. Les équations fondamentales à appliquer dans un système à n composants sont les suivantes :

$$\tilde{J}_i = -\sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \frac{\partial C_j}{\partial X} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{avec } \sum_{i=1}^n \tilde{J}_i = 0 \quad (\text{eq. 2})$$

où $\frac{\partial C_j}{\partial X}$ est le gradient de concentration de j et \tilde{D}_{ij}'' est le coefficient de diffusion croisé qui mesure l'influence du gradient de j sur la diffusion de i. Dans le cas particulier où $i = j$, \tilde{D}_{ii}'' est le coefficient de diffusion direct de i.

.III.B.1. Cas d'un système binaire

↳ Méthode de Boltzmann-Matano

Dans le cas d'un système binaire, l'équation du flux est simplifiée au maximum et l'analyse de Boltzmann-Matano permet un calcul du coefficient de diffusion en fonction de la concentration ($\tilde{D}(c_i)$) à partir de la courbe expérimentale. L'expression mathématique est la suivante :

$$\tilde{D}(c_i) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc_i} \right)_{c_0} \int_{c_0}^{c'} x dc_i \quad (\text{eq. 3})$$

où c_0 est la concentration de l'élément considéré à l'interface de Matano. Cette interface sépare en deux la zone de diffusion de telle façon que la quantité de l'espèce diffusante perdue pour $x < x_0$ (x_0 position du plan de Matano) soit égale à celle qui a été apportée du côté $x > x_0$ (égalité des aires hachurées (Figure 10)). Le coefficient de diffusion peut donc être déterminé par l'intégration graphique et la différenciation de la courbe $c(x)$.

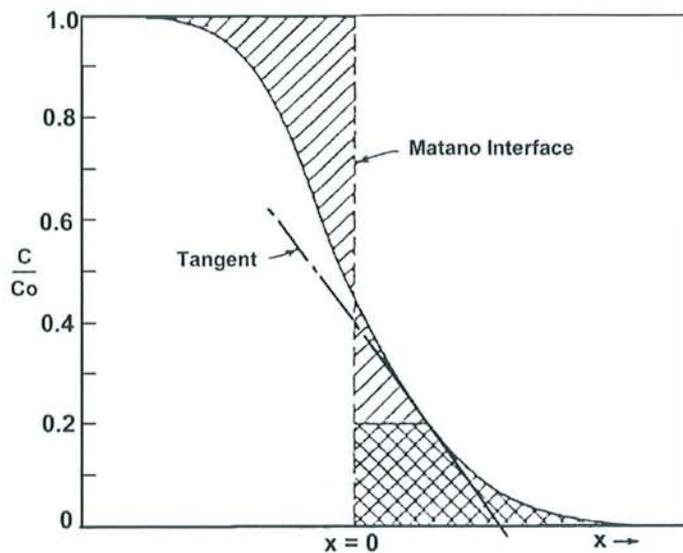


Figure 10 : Calcul du coefficient de diffusion par la méthode de Boltzmann-Matano

III.B.2. cas d'un système ternaire

↪ Formalisme de Dayananda

Les équations du flux s'écrivent de la manière suivante:

$$\tilde{J}_i = -\tilde{D}_{ii}'' \frac{\partial C_i}{\partial X} - \tilde{D}_{ij}'' \frac{\partial C_j}{\partial X} \quad (\text{eq. 4})$$

$$\tilde{J}_j = -\tilde{D}_{ji}'' \frac{\partial C_i}{\partial X} - \tilde{D}_{jj}'' \frac{\partial C_j}{\partial X} \quad (\text{eq. 5})$$

où \tilde{D}_{ii}'' et \tilde{D}_{jj}'' sont les coefficients de diffusion directs des éléments i et j dans une matrice n tandis que \tilde{D}_{ij}'' et \tilde{D}_{ji}'' sont les coefficients de diffusion croisés reflétant respectivement l'influence du gradient de concentration de l'élément j sur la diffusion de l'élément i et l'influence du gradient de concentration de l'élément i sur la diffusion de l'élément j.

Dayananda et al [6] ont proposé une première méthode permettant de calculer les coefficients de diffusion directs et croisés dans un système ternaire. Le recours à deux expériences de diffusion pour lesquelles les chemins de diffusion sont concourants est nécessaire. L'expression du flux d'un composant i est donnée par:

$$\tilde{J}_i(X^*) = \frac{1}{2t} \int_{C_i(-\infty)}^{C_i(X^*)} X dC_i \quad (\text{eq. 6})$$

et en combinant les équations 4, 5 et 6, les relations suivantes sont obtenues:

$$\int_{C_i(-\infty)}^{C_i^*} X dC_i = -2t \left[\tilde{D}_{ii}'' \frac{\partial C_i}{\partial X} + \tilde{D}_{ij}'' \frac{\partial C_j}{\partial X} \right] \quad (\text{eq. 7})$$

$$\int_{C_j(-\infty)}^{C_j^*} X dC_j = -2t \left[\tilde{D}_{ji}'' \frac{\partial C_i}{\partial X} + \tilde{D}_{jj}'' \frac{\partial C_j}{\partial X} \right] \quad (\text{eq. 8})$$

Le système constitué des équations 7 et 8 comporte 4 inconnues mais peut être résolu au point d'intersection des deux couples de diffusion.

Très récemment, Dayananda a proposé une nouvelle méthode [7] dont le détail est présenté ci-après. Elle permet de déterminer les coefficients de diffusion ternaires moyens à partir d'un seul couple de diffusion. Cette méthode de calcul nous a paru beaucoup plus intéressante à appliquer dans notre cas car elle permet d'obtenir un ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans une certaine gamme de composition. En outre, la multiplication des

expériences dans le système Cr-Mo-W n'était pas envisageable, compte tenu de la durée importante des recuits.

La détermination des coefficients moyens par cette méthode est effectuée comme suit.

L'application de la loi de Fick à un système ternaire définit le flux de l'élément i comme une fonction de deux gradients de concentrations indépendants.

$$\tilde{J}_i = -\tilde{D}_{i1}^3 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \tilde{D}_{i2}^3 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (i = 1, 2) \quad (\text{eq. 9})$$

Le calcul des flux peut être réalisé à partir du profil de concentrations, sans faire intervenir les coefficients de diffusion, grâce à la relation suivante :

$$\tilde{J}_i = \frac{1}{2t} \int_{C_i^- \text{ ou } C_i^+}^{C_i(x)} (x - x_0) dC_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{eq. 10})$$

où t est le temps d'expérimentation, et x_0 est la position du plan de Matano. La valeur de l'intégrale pour une valeur de x est déterminée graphiquement en mesurant l'aire hachurée S1 (Figure 11).

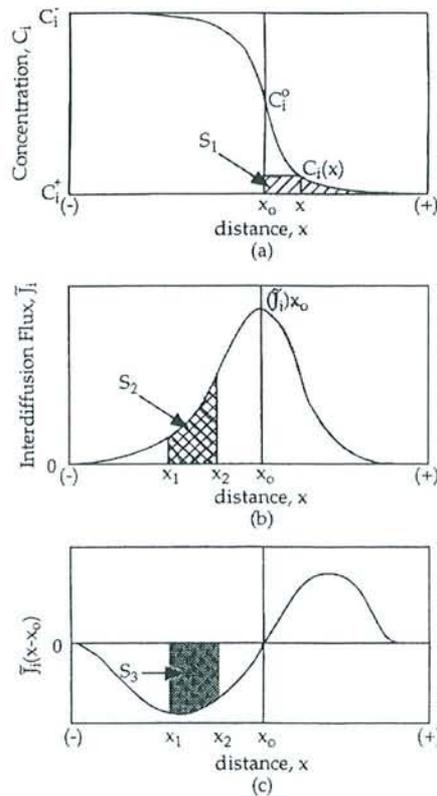


Figure 11 : Détermination graphique des coefficients de diffusion ternaires [7]

Le flux \tilde{J}_i , donné par l'équation 9 peut être intégré sur une région limitée par x_1 et x_2 et on obtient ainsi l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} \tilde{J}_i dx &= - \int_{C_1(x_1)}^{C_1(x_2)} \tilde{D}_{i1}^3 dC_1 - \int_{C_2(x_1)}^{C_2(x_2)} \tilde{D}_{i2}^3 dC_2 \\ &= \tilde{D}_{i1}^3 [C_1(x_1) - C_1(x_2)] \quad (i = 1, 2) \\ &\quad + \tilde{D}_{i2}^3 [C_2(x_2) - C_2(x_1)] \end{aligned} \quad (\text{eq. 11})$$

où \tilde{D}_{i1}^3 et \tilde{D}_{i2}^3 correspondent aux valeurs moyennes des coefficients directs et croisés dans la gamme de composition comprise entre $C(x_1)$ et $C(x_2)$. La valeur de l'intégrale de l'équation 11 correspond à la partie hachurée S2 (Figure 11).

Si les coefficients moyens définis précédemment sont caractéristiques du chemin de diffusion considéré (entre x_1 et x_2), ils peuvent être tenus comme constants sur la gamme de composition correspondante et par conséquent l'équation 9 devient:

$$\tilde{J}_i = -\tilde{D}_{i1}^3 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \tilde{D}_{i2}^3 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (i = 1, 2) \quad (\text{eq. 12})$$

En multipliant les deux termes de l'équation 12 par $(x-x_0)^n$ et en intégrant l'équation sur une zone de diffusion comprise entre x_1 et x_2 on obtient :

$$\int_{x_1}^{x_2} \tilde{J}_i (x-x_0)^n dx = -\tilde{D}_{i1}^3 \int_{C_1(x_1)}^{C_1(x_2)} (x-x_0)^n dC_1 - \tilde{D}_{i2}^3 \int_{C_2(x_1)}^{C_2(x_2)} (x-x_0)^n dC_2 \quad (i = 1, 2) \quad (\text{eq. 13})$$

Si l'exposant n est égal à zéro, l'équation 13 devient identique à l'équation 11. Pour n égal à 1, l'équation 13 conduit à l'expression :

$$\int_{x_1}^{x_2} \tilde{J}_i (x-x_0) dx = 2t \left\{ \tilde{D}_{i1}^3 [\tilde{J}_1(x_1) - \tilde{J}_1(x_2)] + \tilde{D}_{i2}^3 [\tilde{J}_2(x_1) - \tilde{J}_2(x_2)] \right\} \quad (i = 1, 2) \quad (\text{eq. 14})$$

La valeur de l'intégrale entre les bornes x_1 et x_2 correspond à la partie hachurée S3 (Figure 11).

Les relations 11 et 14 conduisent à quatre équations permettant la détermination des quatre coefficients de diffusion ternaires : \tilde{D}_{11}^3 , \tilde{D}_{12}^3 , \tilde{D}_{21}^3 et \tilde{D}_{22}^3 .

III.B.3. Conditions d'expériences

Les expériences qui ont été réalisées concernent une gamme de compositions limitée, incluant la composition particulière 40Cr-30Mo-30W (% massique) équivalent à 62Cr-25Mo-13W (% atomique) qui a été la plus étudiée dans notre travail.

Les couples de diffusion ont été réalisés avec des alliages homogènes synthétisés par frittage, préparés dans un premier temps sans ajout de palladium ni de nickel. Les expériences ont été conduites à 1300°C pendant 500 heures sous un flux d'argon. Dans ces conditions, les profils de diffusion sont suffisamment étendus pour être exploitables.

Les couples ont concerné les compositions $\alpha 1$ à $\alpha 4$ (Tableau 4). Les compositions des alliages ont été choisies afin que l'une des espèces reste à une concentration constante et puisse être utilisée comme élément dépendant. Pour le premier couple, l'élément dépendant est le molybdène ce qui a conduit à la détermination des paramètres \bar{D}_{CrCr}^{Mo} , \bar{D}_{CrW}^{Mo} , \bar{D}_{WCr}^{Mo} et \bar{D}_{WW}^{Mo} .

Dans le cas du deuxième couple, les coefficients \bar{D}_{CrCr}^{W} , \bar{D}_{CrMo}^{W} , \bar{D}_{MoCr}^{W} et \bar{D}_{MoMo}^{W} ont pu être calculés. Des expériences ont également été conduites avec les mêmes compositions mais contenant un faible pourcentage atomique de palladium ($\alpha 5/\alpha 6$) ou de nickel ($\alpha 7/\alpha 8$) afin d'estimer l'influence de ces métaux sur la diffusion des éléments d'alliages.

Alliage	Couple	Chrome	Molybdène	Tungstène	Nickel	Palladium
$\alpha 1$	$\alpha 1/\alpha 2$	65	25	10	-	-
$\alpha 2$		55	25	20	-	-
$\alpha 3$	$\alpha 3/\alpha 4$	65	20	15	-	-
$\alpha 4$		55	30	15	-	-
$\alpha 5$	$\alpha 5/\alpha 6$	64	25	10	-	1
$\alpha 6$		54	25	20	-	1
$\alpha 7$	$\alpha 7/\alpha 8$	63.5	21	15	0.5	-
$\alpha 8$		53.5	31	15	0.5	-

Tableau 4 : Composition en % atomiques des couples de diffusion

.III.C. Résultats :

Les profils de concentrations des quatre couples de diffusion sont présentés ci-après (Figure 12 et Figure 13).

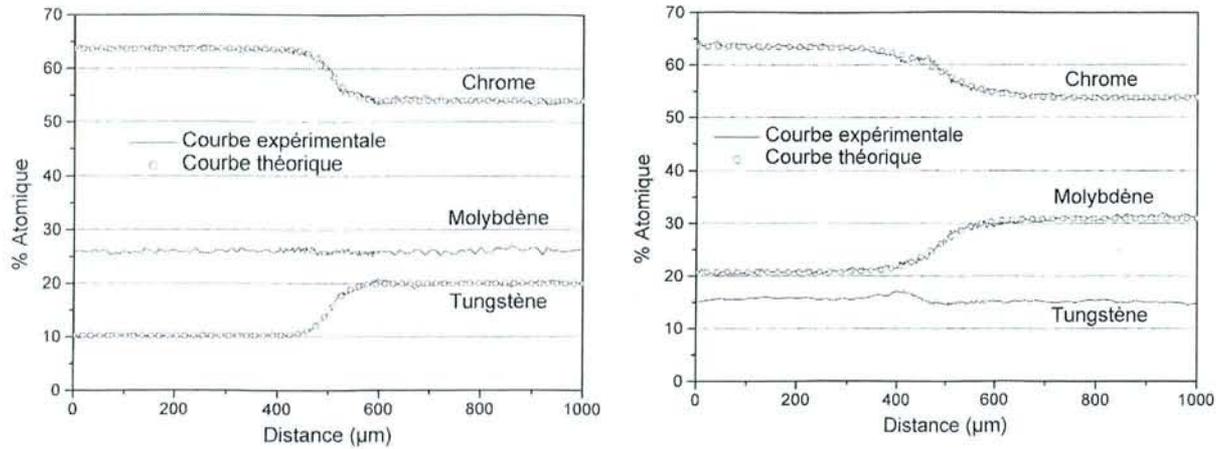


Figure 12 : couples de diffusion après 500 heures à 1300°C a) couple $\alpha1/\alpha2$ b) couple $\alpha3/\alpha4$

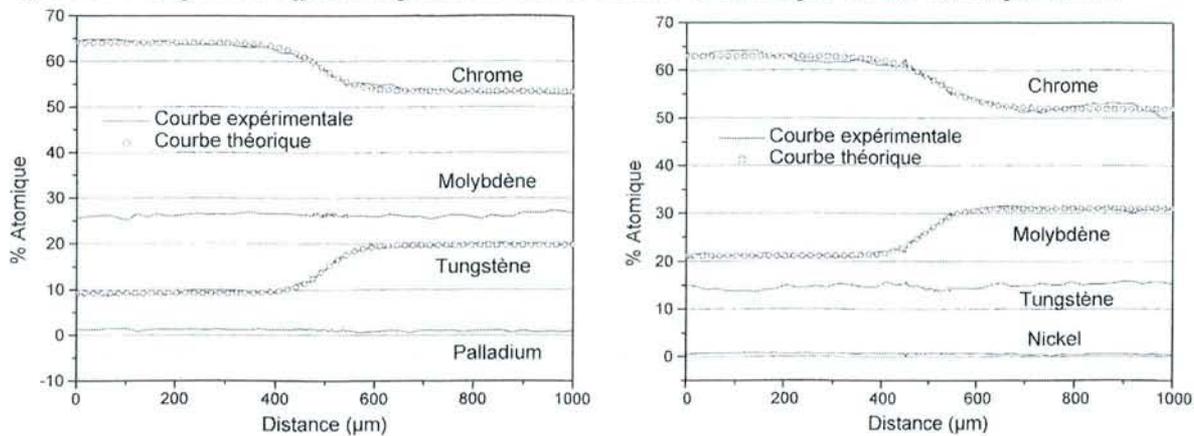


Figure 13 : : couples de diffusion après 500 heures à 1300°C a) couple $\alpha5/\alpha6$ b) couple $\alpha7/\alpha8$

A partir de ces couples, et compte tenu des concentrations choisies, les deux formalismes (Boltzmann et Dayananda) ont pu être utilisés pour le calcul des coefficients de diffusion.

.III.C.1. Calcul des coefficients par la méthode de Boltzmann-Matano :

Etant donné que la concentration de l'une des espèces chimiques reste constante dans chacun des couples considérés, la méthode de Boltzmann-Matano a été appliquée en considérant les systèmes comme des pseudo binaires.

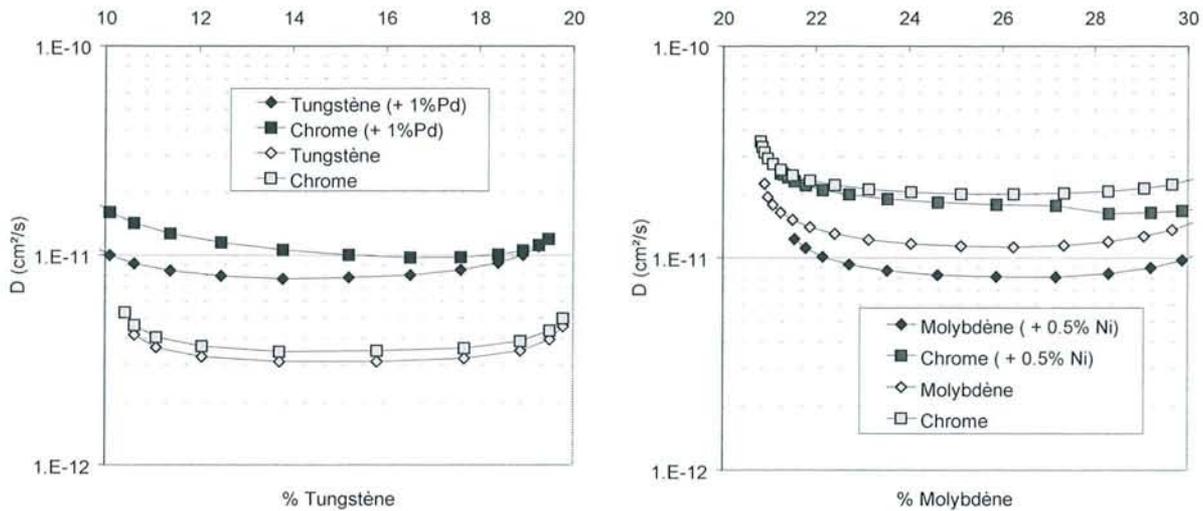


Figure 14 :

a) Evolution des coefficients de diffusion du chrome et du tungstène en fonction du taux de tungstène à 1300°C. (Résultats des couples $\alpha1/\alpha2$ et $\alpha5/\alpha6$ avec % Mo = 25)

b) Evolution des coefficients de diffusion du chrome et du molybdène en fonction du taux de molybdène à 1300°C. (Résultats des couples $\alpha3/\alpha4$ et $\alpha7/\alpha8$ avec % W = 15)

Les résultats obtenus mettent en évidence des valeurs de coefficients très faibles de l'ordre de 10^{-11} cm²/s pour la température de 1300°C (Figure 14). En outre, les courbes obtenues montrent que les coefficients varient peu avec la composition. Il est à noter par contre que la présence de 1% de palladium dans les alliages entraîne une augmentation sensible des coefficients. A l'inverse, l'ajout de nickel n'influe pas sur les vitesses de diffusion du chrome et du molybdène.

.III.C.2. Calcul des coefficients ternaires moyens selon le formalisme de Dayananda :

Les coefficients de diffusion moyens ont été déterminés sur les gammes de compositions de chaque coté du plan de Matano. Les tableaux suivants permettent de comparer l'évolution des coefficients en fonction de la gamme de concentration de l'alliage, c'est-à-dire soit une concentration enrichie en chrome (côté gauche du plan de Matano), soit, pour la partie droite du plan, une gamme de composition enrichie en éléments réfractaires (molybdène à tungstène constant, ou tungstène à molybdène constant).

Enfin, les évolutions des coefficients en présence des éléments activateurs de frittage Nickel et Palladium sont également présentées.

Couple de diffusion	Gamme de composition (% atomique) 60<Cr<65 10<W<15 Mo = 25				Gamme de composition (% atomique) 55<Cr<60 15<W<20 Mo = 25			
	\widetilde{D}_{12}^3 ($\times 10^{-11}$ cm ² /s ⁻¹)				\widetilde{D}_{12}^3 ($\times 10^{-11}$ cm ² /s ⁻¹)			
	$\widetilde{D}_{CrCr}^{Mo}$	\widetilde{D}_{CrW}^{Mo}	\widetilde{D}_{WCr}^{Mo}	\widetilde{D}_{WW}^{Mo}	$\widetilde{D}_{CrCr}^{Mo}$	\widetilde{D}_{CrW}^{Mo}	\widetilde{D}_{WCr}^{Mo}	\widetilde{D}_{WW}^{Mo}
$\alpha 1/\alpha 2$	0,83	0,39	-0,29	0,078	0,75	0,35	-0,31	0,09
$\alpha 5/\alpha 6$ (1% Pd)	2,86	1,28	-0,59	0,31	2,32	1,3	-0,58	0,71

Tableau 5 : Coefficients de diffusion moyens directs et croisés des éléments Cr et W à Mo constant à 1300°C

Couple de diffusion	Gamme de composition 60<Cr<65 20<Mo<25 W = 15				Gamme de composition 55<Cr<60 25<Mo<30 W = 15			
	\widetilde{D}_{12}^3 ($\times 10^{-11}$ cm ² /s ⁻¹)				\widetilde{D}_{12}^3 ($\times 10^{-11}$ cm ² /s ⁻¹)			
	\widetilde{D}_{CrCr}^W	\widetilde{D}_{CrMo}^W	\widetilde{D}_{MoCr}^W	\widetilde{D}_{MoMo}^W	\widetilde{D}_{CrCr}^W	\widetilde{D}_{CrMo}^W	\widetilde{D}_{MoCr}^W	\widetilde{D}_{MoMo}^W
$\alpha 3/\alpha 4$	2,69	0,21	-0,42	0,92	3,72	0,97	-0,38	0,98
$\alpha 7/\alpha 8$ (0.5% Ni)	2,01	0,094	-0,18	0,73	2,1	0,47	-0,65	0,18

Tableau 6 : Coefficients de diffusion moyens directs et croisés des éléments Cr et Mo à W constant à 1300°C

La détermination des coefficients de diffusion directs moyens réalisée à partir du couple $\alpha 1/\alpha 2$ met en évidence un écart important de un ordre de grandeur entre la diffusion du chrome et du tungstène dans une matrice molybdène. Un écart un peu plus faible est observé entre les coefficients de diffusion directs du chrome et du molybdène dans une matrice tungstène.

Les calculs ont révélé que les valeurs des coefficients de diffusion croisés $\widetilde{D}_{W/Mo}^{Mo/W}$ sont négatives. Ceci indique que le gradient de concentration en chrome est un frein pour la diffusion du molybdène dans une matrice tungstène, et inversement, pour la diffusion du tungstène dans une matrice molybdène.

L'ajout de 1% de palladium dans les alliages induit un accroissement appréciable des coefficients de diffusion. La comparaison des valeurs montre que les coefficients sont

multipliés par trois environ. Par contre, lorsque l'on ajoute du nickel, les coefficients mesurés traduisent une légère diminution de la vitesse de diffusion.

.III.C.3. Conclusion partielle

Cette étude exploratoire a permis de donner quelques éléments quantitatifs sur la diffusion dans le système ternaire Cr, Mo et W. Elle a montré que les métaux palladium et nickel, reconnus comme étant des agents activant la diffusion pour le frittage des alliages base W et Mo n'ont pas la même influence. En effet, si le palladium agit clairement de façon positive par l'augmentation des coefficients de diffusion, il n'en est pas de même du nickel. Ce résultat confirme ceux de la bibliographie et permet de conclure que le nickel ne peut avoir d'effet en volume. Son action, durant le frittage, résulte donc vraisemblablement de sa ségrégation à la surface des grains où il doit former une phase de composition sensiblement différente de celle de la matrice MoWCr.

Le calcul des coefficients de diffusion croisés moyens a par ailleurs montré un effet négatif du gradient de chrome sur la diffusion des deux autres métaux réfractaires, expliquant en partie les temps très longs et les températures très élevées nécessaires pour synthétiser de tels matériaux.

.IV. SUIVI DU FRITTAGE DES POUDRES PAR DILATOMETRIE

.IV.A. Objectifs et résultats :

La dilatométrie fournit des indications très précises sur les températures de frittage des poudres, grâce au suivi de l'évolution dimensionnelle de poudres pastillées, en fonction de la température. Afin de disposer de toutes les informations nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu, ces expériences ont concerné des métaux purs Cr, Mo mais aussi les trois binaires CrMo, CrW et MoW. Enfin, dans le souci d'apprécier l'influence des agents de frittage, des expériences ont été réalisées sur les ternaires CrMoPd, CrWPd et MoWPd correspondant aux binaires précédents, mais auxquels 1 % de palladium avait été ajouté.

Tous les essais ont été réalisés sous argon, avec une vitesse de montée en température identique et égale à 3°C/min.

Les résultats obtenus sur les métaux purs (Figure 15) mettent en évidence un début de retrait à partir de 200°C pour le chrome et 500°C pour le molybdène. Toutefois, étant donné le très faible taux de compaction, cet effet a été attribué à l'imprécision de l'appareillage expérimental.

A plus haute température, des retraits plus conséquents sont observés à 1100°C pour le chrome et à 1400°C environ pour le molybdène.

Les résultats obtenus avec les binaires ne permettent pas de distinguer de différences entre les expériences réalisées sur des poudres avec et sans palladium. Nous avons donc choisi de ne présenter que les courbes obtenues avec les poudres contenant 1 % de palladium en masse: deux comportements très distincts sont observés.

Le frittage de la poudre contenant du chrome et du molybdène conduit à une forte augmentation volumique à partir de 1000°C et ce jusqu'à 1350°C, température à partir de laquelle un retrait est observé (Figure 16). Concernant le binaire CrW, un retrait est enregistré lorsque la température de 1000°C est atteinte mais une forte expansion se produit à partir de 1200°C jusqu'à la température limite de l'appareillage soit 1500°C. Dans le cas du troisième binaire MoW, le retrait commence vers 1000°C mais aucune expansion similaire à celles mises en évidence précédemment n'est observée. Enfin, une mesure a été réalisée avec une composition contenant les trois métaux Cr, Mo et W : une forte dilatation est enregistrée, se situant entre les valeurs des binaires CrMo et CrW. Un début de retrait est mis en évidence à partir de 1400°C.

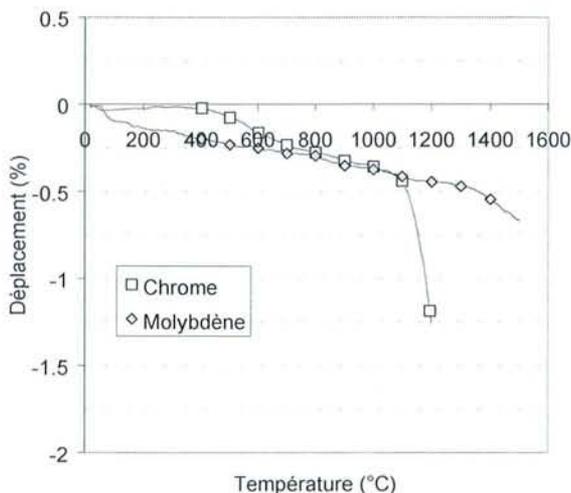


Figure 15 : Courbes de frittage des métaux purs chrome et molybdène

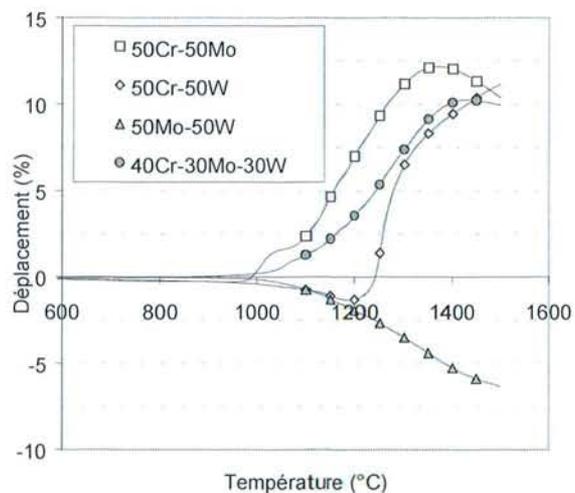


Figure 16 : Courbes de frittage des binaires CrMo, CrW et MoW et d'un ternaire CrMoW. (% massique)

Ces résultats montrent que l'interdiffusion du chrome avec le molybdène et/ou le tungstène se caractérise par un effet Kirkendall important se traduisant par une forte augmentation de l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le cas du binaire CrMo, l'interdiffusion de ces éléments commence dès 1000°C et concerne essentiellement la diffusion du chrome dans le molybdène, créant des lacunes et donc une augmentation de volume. A 1350°C, la température est suffisamment élevée pour permettre la diffusion du molybdène et un retrait est observé.

Concernant le binaire CrW, le retrait observé à 1000°C correspond à la diffusion des grains de chrome. Ce retrait est à corréliser avec la courbe de frittage du chrome pur. A partir de 1200°C, l'interdiffusion Cr-W est initiée conduisant à un effet Kirkendall et par conséquent à une augmentation de volume. Dans ce système aucun retrait n'est observé car la température maximale atteinte (1500°C) n'est pas encore suffisante pour permettre une diffusion rapide du tungstène.

La forte augmentation du volume avec la température peut s'expliquer en considérant les valeurs des coefficients de diffusion calculées précédemment. En effet, ces mesures ont montré que la diffusion des éléments molybdène et tungstène dépend de deux termes de signe opposé: le premier est positif et correspond au coefficient de diffusion direct, le second est négatif et correspond au coefficient de diffusion croisé.

L'hypothèse que nous pouvons avancer, est qu'à basse température, la création de lacunes, par effet Kirkendall, est dû à un écart élevé des coefficients de diffusion du chrome et du métal réfractaire, ce qui se traduit à l'enregistrement en dilatométrie d'une augmentation de volume. A très haute température, nous pouvons supposer que l'écart des coefficients de diffusion se réduit, atténuant l'effet Kirkendall et permettant ainsi une densification. Cette densification se traduit par un retrait volumique en dilatométrie.

.IV.B. Conclusion partielle :

L'étude par dilatométrie a montré que le frittage des poudres Cr-Mo-W est sujet à un effet Kirkendall non négligeable et que la synthèse des alliages doit être réalisée à haute température pour minimiser ce phénomène. Le frittage à très haute température s'impose de toute façon, étant donné les valeurs de coefficients de diffusion relativement faibles.

Bien que limités, les résultats qui ont été obtenus doivent permettre de mieux interpréter les expériences menées sur la synthèse des alliages Cr-Mo-W ainsi que l'évolution de leurs caractéristiques microstructurales.

. REFERENCES

- [1] **R.Mc.CORMACK, D.de FONTAINE, C.WOLVERTON, & G.CEDER**, Physical Review B, 52, N°22 (1995)
- [2] **SMITHEL METALS REFERENCE BOOK**, 7th edition, ed.E.A.Brandes and G.B.Brook, (1992)
- [3] **BINARY ALLOYS PHASE DIAGRAMS**, 2th edition, ed.T.B.Massalski, (1990)
- [4] **J.S.KIRKALDY**, in advances in Materials Research, 4, (1970), 55 – 100, ed. H.Herman, Wiley, New York
- [5] **D.P.WHITTLE, & A.GREEN**, Scripta metall., 8, (1974), 883 - 884
- [6] **M.A.DAYANANDA, & C.W.KIM**, Metallurgical and Materials trans A, vol 10A, (1979), 1333
- [7] **M.A.DAYANANDA, & Y.H.SOHN**, Metallurgical and Materials trans A, vol 30A, (1999), 535

CHAPITRE IV : RESULTAT DES SYNTHESSES

CHAPITRE IV : RESULTAT DES SYNTHESSES

.I INFLUENCE DE L'AGENT DE FRITTAGE :	66
.I.A Nature de l'agent de frittage :	66
.I.B Influence du taux de Nickel :	69
.I.C Caractérisation en fluage à chaud :	71
.II INFLUENCE DU RECUIT :	73
.II.A Caractérisation microstructurale :	73
.II.B Caractérisation en fluage à chaud :	75
.III INFLUENCE DU RAPPORT MO/W :	76
.III.A Compositions étudiées :	76
.III.B Microstructures :	77
.III.C Caractérisation en fluage :	78
.III.D Conclusion partielle :	80
.IV AJOUT D'UNE DISPERSION D'OXYDE :	80
.IV.A Compositions :	80
.IV.B Microstructure et dispersion des oxydes :	81
.IV.C Caractérisation en fluage :	83
.V AJOUT DE CARBURE :	84
.V.A Compositions :	84

.V.B	Caractérisation microstructurale :.....	85
.V.C	Caractérisation en fluage :	88
.VI	AJOUT DE RUAL :	89
.VI.A	Protocole expérimental et compositions :.....	89
.VI.B	Microstructure :.....	90
.VI.C	Caractérisation en fluage :	92
.VII	CONCLUSION	93
REFERENCES	95

L'étude bibliographique qui a été menée a mis en évidence certains travaux faisant état de l'intérêt de l'ajout de palladium et de nickel pour la densification et l'homogénéisation des alliages à base métal réfractaire. L'ajout de palladium trouve également sa justification dans l'amélioration vis-à-vis de l'oxydation des alliages chromine formeur à base molybdène ou tungstène.

Les travaux menés par O.Kessler [1] ont consisté à caractériser les microstructures et le comportement en oxydation à haute température de nombreuses compositions. Il a montré, entre autre, que la composition 39Cr-30Mo-30W-1Pd (% massique) présente une résistance élevée en oxydation à 1300°C. Les travaux concernant la présente étude et faisant suite à ceux de O.Kessler se sont donc basés sur cette composition.

.I Influence de l'agent de frittage :

.I.A Nature de l'agent de frittage :

La composition de base 39Cr-30Mo-30W-1Pd a été synthétisée par frittage sous charge en suivant le protocole décrit dans le chapitre «méthodes expérimentales». Sa microstructure, ainsi que ses caractéristiques de dureté ont été comparées à celles obtenues avec des alliages 39Cr-30Mo-30W-1X, X étant le nickel, le cobalt ou l'aluminium.

Les compositions des alliages sont détaillées dans le tableau suivant (Tableau 1) :

Alliages	Cr	Mo	W	Pd	Ni	Co	Al
A1	39	30	30	1			
A2	39	30	30		1		
A3	39	30	30			1	
A4	39	30	30				1

Tableau 1: Composition des alliages base WMo suivant la nature de l'agent de frittage

En ce qui concerne l'homogénéité des échantillons, seul l'alliage contenant du cobalt (A3) se distingue par d'importantes variations de compositions, reflétées par l'image en électrons rétrodiffusés (Figure 1). Des zones très blanches reflétant un taux encore élevé de tungstène sont en effet visibles sur toutes les sections polies. Pour cet alliage, le recuit de 24 heures à 1420°C est insuffisant.

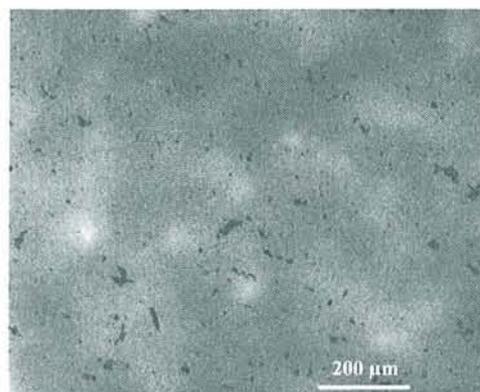


Figure 1: Image BSE de l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Co : Mise en évidence de l'hétérogénéité de composition

Les attaques par le réactif de Murakami montrent que tous les alliages ont une structure équiaxe (Figure 2). Les valeurs des tailles de grains respectives des quatre alliages considérés sont données dans le tableau suivant. (Tableau 2). Conformément à ce qui était attendu à partir des données de la littérature [2], les grains de l'alliage fritté en présence de nickel sont les plus gros. Pour ce qui concerne l'alliage fritté avec le cobalt, il se caractérise par la plus faible taille de grains, résultat en accord avec le caractère hétérogène de l'échantillon.

En ce qui concerne les alliages frittés en présence de palladium et d'aluminium, les tailles de grains sont du même ordre de grandeur. O.Kessler a montré que le mécanisme de frittage des alliages CrMoW additionnés de palladium était activé par la formation de la phase α Cr-Pd liquide à la température de traitement soit 1400°C. Cette phase s'allie ensuite avec l'alliage et il a été montré que sa solubilisation est directement dépendante du taux de chrome présent dans le matériau. En dessous de 34% massique de chrome, la phase α Cr-Pd n'est pas totalement soluble, l'excès se dispersant autour des grains de l'alliage.

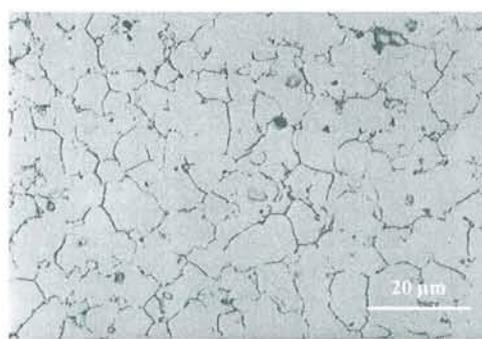
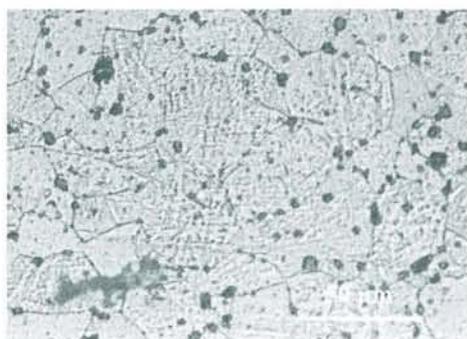


Figure 2 : Microstructures des alliages a) 39Cr-30Mo-30W-1Pd b) 39Cr-30Mo-30W-1Co

Etant donné la faible température de fusion de l'aluminium, il est raisonnable de supposer que le mécanisme de frittage de l'alliage A4 s'apparente à celui de l'alliage avec palladium. L'hypothèse la plus probable est que la fusion de l'aluminium pendant la montée en température active la diffusion des autres métaux par un mécanisme de solubilisation-précipitation rencontré dans le cas de frittage en phase liquide.

Alliage	Taille des grains (μm)	Microdureté (Hv)
39Cr-30Mo-30W-1Pd	30	700
39Cr-30Mo-30W-1Ni	75	1040
39Cr-30Mo-30W-1Co	25	540 < 730 < 980
39Cr-30Mo-30W-1Al	15	630

Tableau 2 : Taille de grains et microdureté des alliages 39Cr-30Mo-30W-1X (X = Pd, Ni, Co, Al)

La mesure des microduretés des différents échantillons révèle un effet très important du nickel. En effet, la valeur de dureté est extrêmement élevée dans ce cas (supérieure à 1000 Hv) comparativement aux autres alliages dont les duretés sont de l'ordre de 700 Hv. Samsonov et Jakowlev [3] ont étudié les propriétés mécaniques du tungstène fritté en présence de différents éléments activants. Aucun des éléments considérés ne semblait apporter d'écarts aussi importants que ceux observés avec nos alliages.

Concernant l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Co, les valeurs minimale et maximale sont données avec la moyenne des 10 mesures réalisées sur l'échantillon. Son hétérogénéité conduit à une importante dispersion des valeurs mesurées et par conséquent, la dureté moyenne de 730 Hv est à considérer avec prudence.

Les observations qui ont pu être réalisées concernant l'influence de la nature de l'agent de frittage sur la microstructure des alliages CrMoW sont en accord avec les résultats de la bibliographie. Le nickel se distingue par son activation de la diffusion dans le matériau induisant un grossissement des grains. Nous avons pu également observer qu'il entraîne une augmentation très importante de la microdureté des compositions.

.I.B Influence du taux de Nickel :

Trois alliages à teneur en nickel différente ont été synthétisés afin de mettre en évidence l'influence de la teneur en cet élément sur le frittage. Sur la base de la composition de référence $39\text{Cr}-(30-\frac{1}{2}x)\text{Mo}-(30-\frac{1}{2}x)\text{W}-(1+x)\text{Pd}$, des compositions à 3% et à 5% massique de nickel ont été élaborées, en plus de l'alliage «classique» à 1 % massique de nickel (Tableau 3)

Alliage	Cr	Mo	W	Ni
A2	39	30	30	1
A5	39	29	29	3
A6	39	28	28	5

Tableau 3 : Composition (% massique) des alliages base WMo :
Variation du taux de nickel

La révélation de la microstructure des échantillons par l'attaque au réactif de Murakami montre que la taille des grains des alliages diminue avec l'augmentation du taux de nickel. Cette évolution est illustrée par les images suivantes (Figure 3).

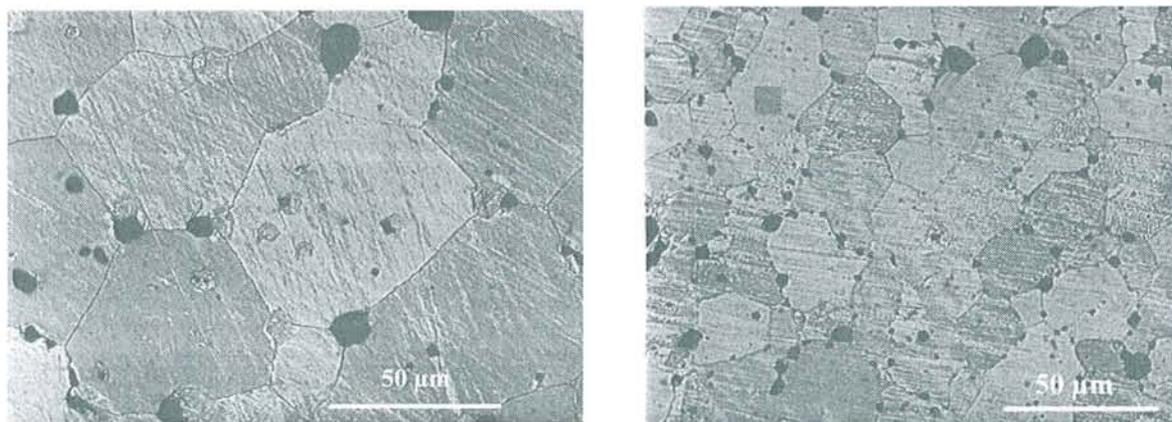


Figure 3 : Exemple de l'influence du taux de nickel sur la taille des grains :

a) $39\text{Cr}-30\text{Mo}-30\text{W}-1\text{Ni}$

b) $39\text{Cr}-28\text{Mo}-28\text{W}-5\text{Ni}$

Une représentation graphique de la taille des grains en fonction de la racine carrée du taux de nickel met en évidence une évolution linéaire (Figure 4). Ce résultat est similaire à celui qu'ont obtenu Brophy et al avec le tungstène pur [4]. Ces auteurs ont montré que le grossissement des grains était directement fonction de l'épaisseur de la couche de nickel recouvrant les grains de W et par conséquent, de la diffusion de celui-ci à travers la couche.

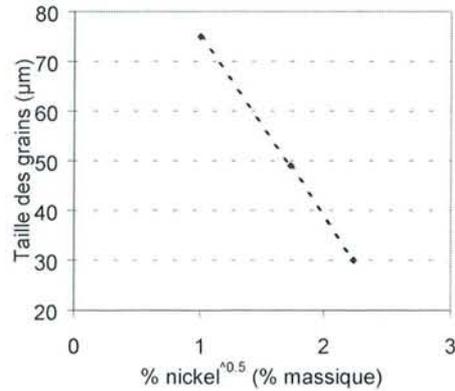


Figure 4 : Evolution de la taille des grains des alliages CrMoWNi en fonction de la racine carrée du taux de nickel.

On peut raisonnablement estimer que le frittage des alliages CrMoWNi obéit au même mécanisme que celui de la densification du tungstène pur activé par un ajout de nickel, d'où l'évolution observée sur la figure précédente (Figure 4).

Parallèlement à la diminution de la taille des grains, une baisse régulière de la microdureté des échantillons est mesurée lorsque le taux de nickel augmente dans le matériau. La figure ci-contre (Figure 5) met en évidence cette évolution linéaire en fonction du taux de nickel.

Des mesures complémentaires paraissent nécessaires pour identifier le mécanisme mis en jeu ici.

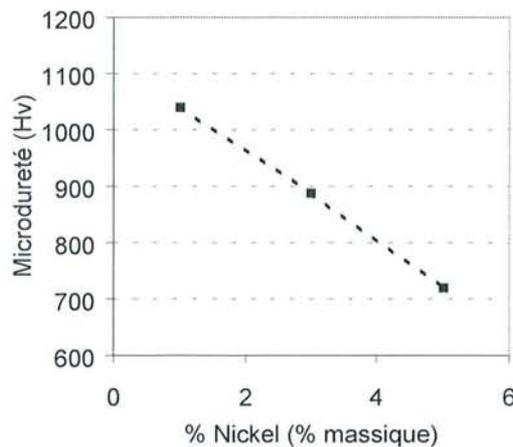


Figure 5 : Evolution de la microdureté des alliages CrMoWNi en fonction du taux de nickel.

Nous pouvons éventuellement relier la baisse de la dureté des alliages avec la diminution de la réflectivité des matériaux, le nickel étant introduit dans les compositions en substitution des éléments Mo et W.

I.C Caractérisation en fluage à chaud :

Un échantillon suffisamment grand pour y découper une éprouvette de fluage à chaud a été élaboré afin de caractériser la composition 39Cr-30Mo-30W-1Ni en fluage trois points à 1200°C.

L'éprouvette a été portée à la température de 1200°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, et a été soumise à une charge de 5 MPa imposée par le montage expérimental. Après 24 heures, une charge de 20 MPa est appliquée sur l'échantillon. L'enregistrement de la déformation est présenté à la figure suivante (Figure 6).

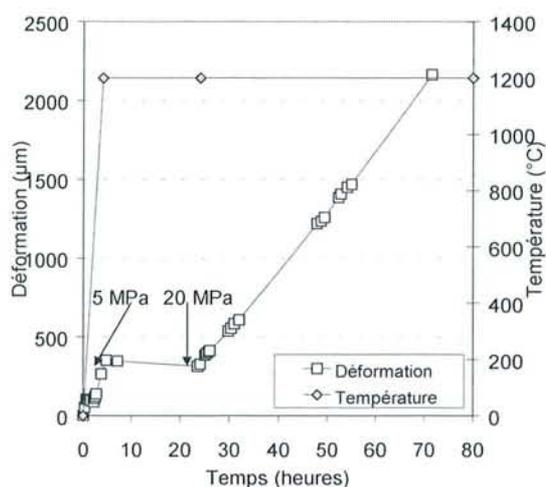
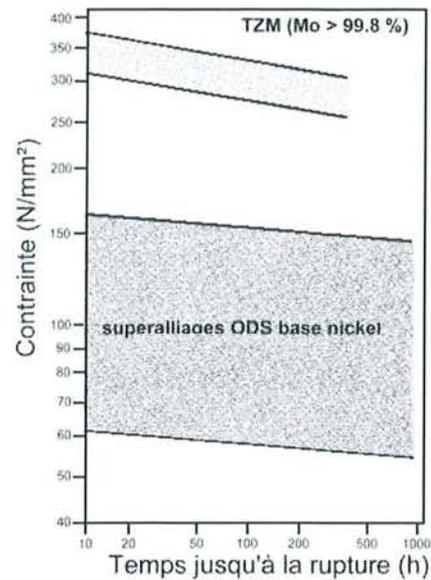


Figure 6 : Courbe de fluage trois points à 1200°C de l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Ni

La courbe enregistrée présente une première déformation correspondant à la réaction du matériau suite à l'application de la contrainte de 5 MPa. La courbe se stabilise ensuite jusqu'à l'application de la charge de 20 MPa, qui entraîne la déformation rapide et régulière de l'alliage. La détermination de la pente de la courbe nous permet de mesurer une vitesse de déformation de 30 µm/h.

Le résultat obtenu est loin d'être satisfaisant en terme de tenue mécanique et, comme explicité plus avant, en terme de résistance vis-à-vis de l'oxydation. La résistance mécanique n'est en effet pas celle que l'on attend d'un alliage à base réfractaire WMo puisque si l'on se réfère aux caractéristiques mécaniques de l'alliage TZM (base molybdène), le molybdène offre une résistance au fluage à haute température nettement supérieure à celles observées avec les meilleurs alliages base nickel actuels que sont les ODS (dans ces conditions particulières) (Figure 7).

Figure 7 : Comparaison des résistances mécaniques de l'alliage TZM et des alliages ODS



En plus de la faible résistance mécanique du matériau, l'essai de fluage a dû être prématurément arrêté après 70 heures d'expérimentation en raison d'une oxydation importante de l'échantillon. En effet, contrairement aux compositions frittées avec du palladium, les alliages contenant du nickel n'offrent pas une tenue en oxydation à haute température suffisante pour être exploitables. Comme nous le verrons dans le chapitre consacré à l'étude de l'oxydation, les compositions contenant du nickel ont un comportement particulier qui induit leur destruction rapide.

Bien que les objectifs de cette étude n'étaient pas de reproduire à l'identique les caractéristiques mécaniques du TZM, le résultat obtenu ne répond pas du tout aux objectifs attendus qui étaient une tenue en fluage au moins équivalente à celle de l'ODS MA758.

En ce qui concerne les alliages frittés avec du palladium, les tests de fluage à chaud avaient été réalisés par O.Kessler. Ces essais avaient concerné essentiellement l'alliage 34Cr-32,5Mo-32,5W-1Pd présentant une résistance en oxydation tout à fait satisfaisante mais dont le comportement en fluage était très médiocre, avec une vitesse de déformation moyenne de 188 $\mu\text{m}/\text{h}$. Ce mauvais résultat avait été attribué à la présence de la phase $\alpha\text{-CrPd}$ aux joints de grains du matériau. De par sa faible température de fusion (eutectique CrPd à 1313°C), cette phase doit être très ductile à la température d'expérimentation, induisant des glissements de grains les uns par rapport aux autres.

Les résultats obtenus avec les alliages frittés en présence de nickel étant médiocres en terme de tenue à l'oxydation, l'étude s'est donc orientée vers des solutions susceptibles d'améliorer la tenue mécanique des alliages frittés avec du palladium, intrinsèquement plus résistant vis-à-vis de l'oxydation haute température.

.II Influence du recuit :

.II.A Caractérisation microstructurale :

La présence de la phase α -CrPd aux joints de grains des alliages CrMoW étant vraisemblablement à l'origine des mauvaises propriétés mécaniques des compositions testées par O.Kessler, nous nous sommes intéressés à la composition 39Cr-30Mo-30W-1Pd qui contient suffisamment de chrome pour espérer solubiliser tout le palladium.

Des recuits à 1600°C ont été réalisés sur cette composition afin de faire grossir les grains et de mesurer l'influence de la microstructure sur la tenue au fluage à chaud. Après 4, 9, 16, 24 et 50 heures à 1600°C, les tailles de grains ainsi que les microduretés ont été déterminées (Les alliages considérés sont appelés respectivement A7, A8, A9, A10 et A11). Les figures ci-après permettent d'apprécier l'évolution de la taille des grains avec le temps de recuit. (Figure 8).

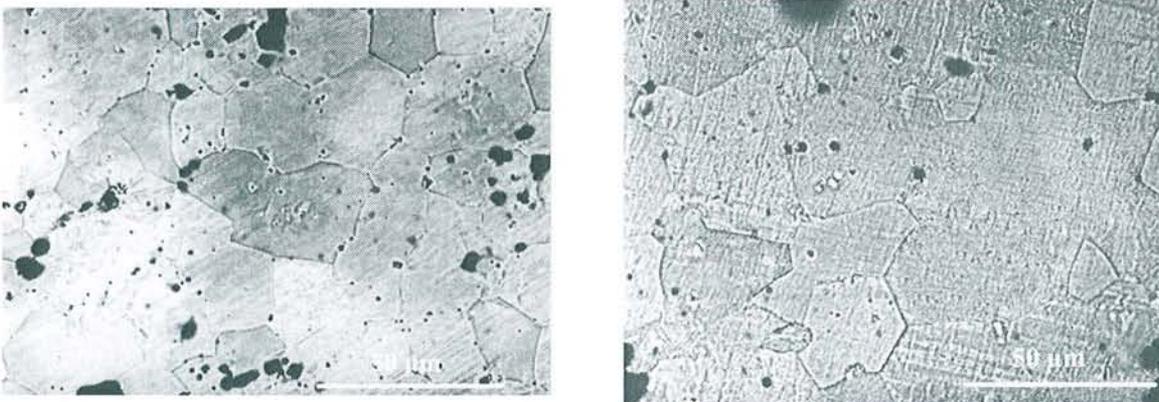


Figure 8 : Evolution de la taille des grains avec le recuit a) alliage A7 recuit 4 heures à 1600°C b) alliage A10 recuit 24 heures à 1600°C

Les mesures quantitatives correspondantes sont présentées au tableau suivant (Tableau 4) :

Alliage	Temps de recuit	Taille des grains (μm)	Microdureté (Hv)
A7	4	25	695
A8	9	35	715
A9	16	45	730
A10	24	50	685
A11	50	50	690

Tableau 4 : Evolution de la taille de grains et de la microdureté de l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Pd en fonction du temps de recuit à 1600°C

On remarque tout d'abord que la durée de recuit n'influe pas sur la microdureté de l'alliage. Ce résultat n'est pas étonnant étant donné que dans ce cas ce paramètre dépend peu de l'effet des joints de grains. (L'empreinte de microdureté étant sensiblement de même taille que le grain). Par conséquent, les mesures reflètent plus la dureté intrinsèque de la composition 39Cr-30Mo-30W-1Pd et non l'influence de la microstructure.

Les résultats révèlent une augmentation de la taille des grains avec la durée du recuit. Une représentation en fonction de la racine carrée du temps de recuit (Figure 9) met en évidence une évolution linéaire jusqu'à environ 25 heures reflétant un mécanisme de croissance par diffusion. Le grossissement de la microstructure n'est toutefois pas très important puisque l'on passe de 25 μm à 50 μm de diamètre en moyenne.

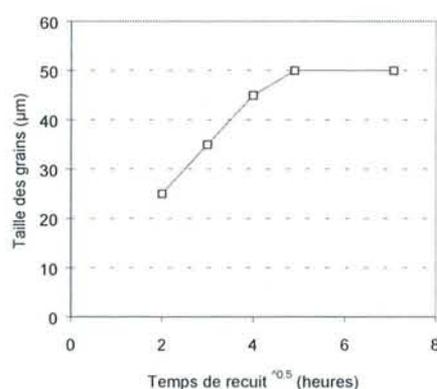


Figure 9 : Evolution de la taille des grains de l'alliage en fonction de la racine carrée du temps de recuit à 1600°C.

On note également qu'il n'y a plus d'évolution au-delà de 24 heures de recuit et que le diamètre moyen des grains des alliages ne dépasse pas 50 μm . Ce blocage de la recristallisation peut s'expliquer par la présence d'une quantité non négligeable d'oxydes de chrome interne. En effet, la synthèse des alliages par frittage sous charge n'est pas très « propre » dans le sens où l'atmosphère de l'enceinte dans laquelle elle est effectuée n'est pas parfaitement purifiée ; un simple vide primaire est réalisé dans le four puis l'ensemble est mis sous atmosphère d'argon U qui contient au moins 50 ppm de O_2 . Par conséquent, une quantité

relativement importante d'oxygène est présente pendant la synthèse, conduisant à l'oxydation de la surface des poudres et à la présence d'oxydes internes.

Zener [cité par Mujahid et al en ref 5] a proposé un modèle approximatif permettant d'estimer la taille des grains d'un alliage selon le taux et la taille des particules présentes: Le diamètre des grains est donné par la relation suivante:

$$D = \frac{4r}{3f} \quad \text{eq. 1}$$

où r et f sont le rayon et la fraction volumique des particules, respectivement.

La taille des oxydes dispersés dans les alliages est très hétérogène car des particules de moins de 1 μm sont observables ainsi que des agglomérats de 5 μm . Toutefois, en considérant une taille moyenne de 2 μm et une fraction volumique de 3%, la formule de Zener nous donne un diamètre de grain de 90 μm . Bien que très approximatif, le modèle montre que la dimension des grains de nos alliages sera toujours inférieure à 100 μm .

.II.B Caractérisation en fluage à chaud :

Bien que les microstructures soient très peu différentes les unes des autres, des essais de fluage à chaud ont été réalisés avec les alliages A9, A10 et A11 c'est-à-dire les alliages recuits 16, 24 et 50 heures.

Le diagramme ci-contre présente les courbes de déformation des alliages sous 20 MPa à une température de 1200°C. Elles mettent en évidence une déformation extrêmement rapide quel que soit le temps de recuit. Un calcul simple nous permet de déterminer des vitesses de déformation de 650, 530 et 410 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour les alliages recuits 16, 24 et 50 heures respectivement. Le temps de recuit semble apporter une légère amélioration de la résistance au fluage mais celle-ci reste toutefois très en deçà de ce qui est espéré pour un alliage base MoW.

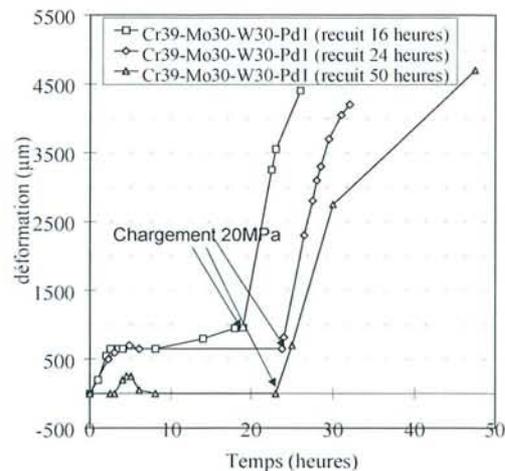


Figure 10 : Courbe de fluage à 1200°C de l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Pd en fonction du temps de recuit à 1600°C

Ces résultats sont très semblables à ceux qu'a obtenus O.Kessler avec l'alliage 34Cr-32,5Mo-32,5W-1Pd dont les mauvaises performances avaient été attribuées à la présence de la phase α -CrPd aux joints de grains. Ceci sous-entend que, contrairement à ce que nous pensions, une couche de phase α -CrPd, suffisamment fine pour ne pas être observable par microscopie électronique à balayage peut subsister aux joints de grains. Ce raisonnement est renforcé par la comparaison faite avec l'alliage fritté en présence de nickel et ne présentant donc pas de phase à bas point de fusion, qui se caractérise par une vitesse de déformation de 30 $\mu\text{m/h}$ seulement.

Par ailleurs, comme nous le verrons dans le chapitre relatif aux propriétés en oxydation des alliages, l'augmentation de la taille des grains entraîne une diminution de la résistance en oxydation. Nous avons donc décidé de tenter d'améliorer les propriétés en fluage en agissant sur un autre paramètre, à savoir le ratio Mo/W qui était jusqu'à présent égal à 1.

.III Influence du rapport Mo/W :

.III.A Compositions étudiées :

Les alliages décrits jusqu'à présent, ainsi que les compositions étudiées par O.Kessler, avaient comme formule $x\text{Cr}-y\text{Mo}-z\text{W}-\text{A}$ (A étant l'agent de frittage). Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus avec des alliages contenant des concentrations fixes en chrome et palladium (39 et 1 % massique respectivement), mais avec des taux variables de molybdène et de tungstène. Les alliages ont la formule générale suivante: $39\text{Cr}-x\text{Mo}-y\text{W}-1\text{Pd}$ avec X/Y prenant les valeurs 1/3, 1/2, 2 et 3. Les résultats obtenus sont comparés à ceux correspondant à la composition 39Cr-30Mo-30W-1Pd étudiée dans les parties précédentes et pour laquelle le rapport X/Y est égal à 1.

En raison des taux importants en tungstène de certaines compositions, les alliages ont été recuits 24 heures à 1600°C afin d'assurer une bonne homogénéisation. Le tableau suivant détaille les différentes compositions synthétisées (Tableau 5).

	Rapport Mo/W	Cr	Mo	W	Pd
A12	3	39	45	15	1
A13	2	39	40	20	1
A10	1	39	30	30	1
A14	1/2	39	20	40	1
A15	1/3	39	15	45	1

Tableau 5 : Composition des alliages CrMoWPd : variation du rapport Mo/W

.III.B Microstructures :

Les attaques chimiques révèlent une nette évolution de la taille des grains avec le rapport Mo/W. Les figures suivantes présentent les microstructures observées avec les alliages A12 et A15 (Figure 11).

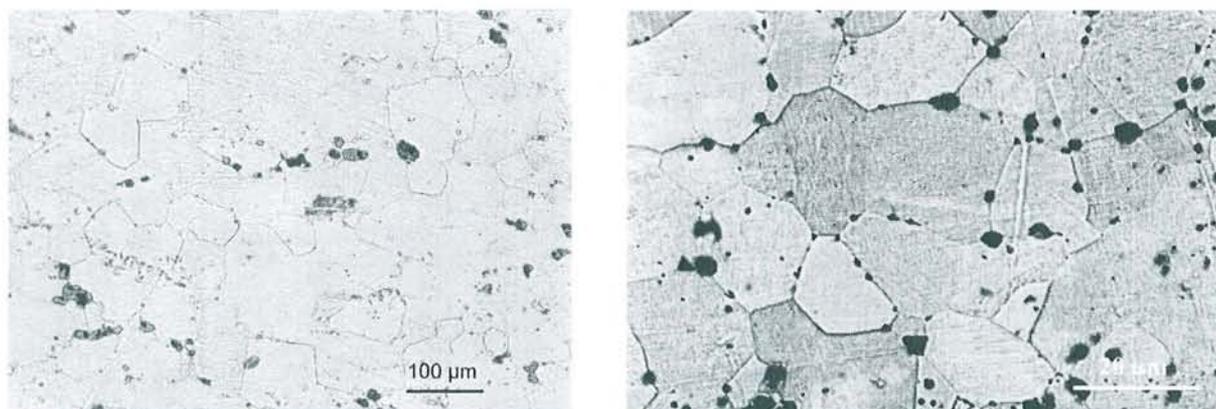


Figure 11 : Taille des grains en fonction du rapport Mo/W a) Mo/W = 3 b) Mo/W = 1/3

La figure ci-contre illustre l'évolution de la taille des grains et de la microdureté avec le taux de tungstène des alliages (Figure 12).

Les courbes mettent en évidence un effet très important de ce métal sur la microstructure de l'alliage car la diminution progressive de sa concentration induit un accroissement important de la taille des grains. La microdureté suit par contre une évolution rigoureusement inverse.

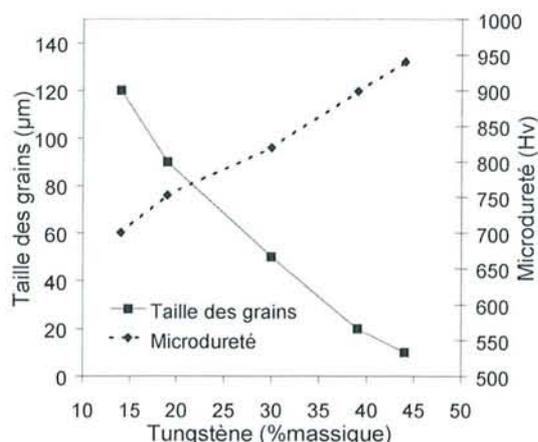


Figure 12 : Evolution de la taille des grains et de la microdureté en fonction du taux de tungstène.

L'évolution de la taille des grains s'explique aisément au regard des coefficients de diffusion des éléments. En effet, la taille des grains est directement fonction de l'interdiffusion des métaux pendant l'étape de frittage, et les données bibliographiques présentées dans le chapitre précédent mettent en évidence qu'une diffusion du chrome dans le tungstène est sensiblement plus lente que dans le molybdène. Par conséquent, la diminution du taux de tungstène en faveur du molybdène s'accompagne d'une accélération des mécanismes de diffusion, qui se répercute sur la taille des grains. En ce qui concerne l'évolution de la microdureté, un raisonnement similaire peut être fait. Le tungstène étant intrinsèquement plus dur que le molybdène, il n'est pas surprenant de constater une diminution de dureté lorsque l'on substitue, dans une même phase l'élément le plus dur par un métal moins fragile.

.III.C Caractérisation en fluage :

En raison des mauvais comportements en oxydation des alliages riches en molybdène, aucun test de fluage n'a été réalisé avec ces compositions. Seul l'alliage A15 (rapport Mo/W = 1/3) a été caractérisé en fluage trois points à 1200°C.

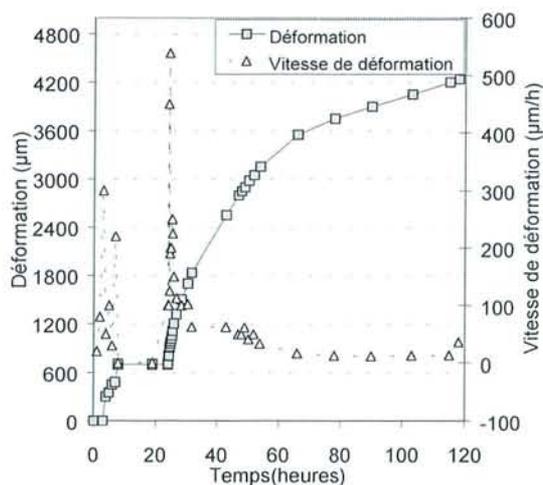


Figure 13 : Courbe de fluage trois points à 1200°C de l'alliage 39Cr-15Mo-45W-1Pd

Contrairement aux alliages testés précédemment en fluage et pour lesquels la déformation était relativement linéaire avec le temps, la courbe de déformation de l'alliage A15 présente un amortissement progressif au cours du temps (Figure 13). Une représentation de la vitesse de déformation avec le temps a été superposée à la courbe de déformation. Elle indique que l'alliage subit un fluage très rapide de plus de 500 $\mu\text{m/h}$ dès la mise en charge de 20 MPa, puis que la vitesse de déformation diminue assez rapidement pour atteindre 30 $\mu\text{m/h}$ au bout de 60 heures d'essai.

L'amortissement progressif de la déformation peut s'expliquer grâce aux observations qui ont été réalisées sur l'éprouvette après le test de fluage (Figure 14).

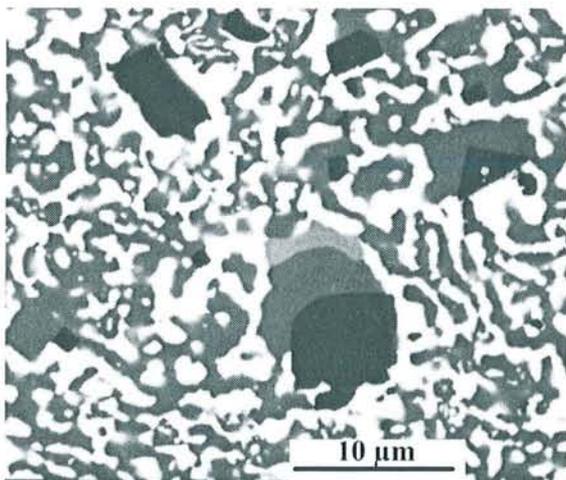


Figure 14 : Structure de l'alliage 39Cr-15Mo-45W-1Pd après l'essai de fluage

L'image réalisée en électrons rétrodiffusés au microscope électronique à balayage met en évidence un caractère biphasé de l'alliage alors qu'après la synthèse, il était parfaitement homogène. Une analyse par microsonde révèle les compositions atomiques suivantes :

Phase blanche : 24,8Cr-18,1Mo-57,1W

Phase noire : 72,1Cr-12,8Mo-14,5W-0,5Pd

Cette évolution peut être justifiée comme suit :

Pour être certains d'obtenir des alliages parfaitement homogènes, ceux-ci ont été recuits 24 heures à 1600°C. En se référant au diagramme de phases ternaire Cr-Mo-W que nous avons déterminé et présenté dans la partie précédente de ce mémoire, il est facile de voir qu'à 1600°C, la lacune de démixtion est nettement réduite et que la composition de l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Pd se trouve dans la zone de solution solide. L'alliage est donc parfaitement

homogène après la synthèse. A 1200°C, la lacune de démixtion est nettement plus étendue et englobe la composition de l'alliage étudié. Par conséquent, comme celui-ci s'est progressivement équilibré pendant le test de fluage, une phase très riche en tungstène doit se former au cours du temps. Cette mise en équilibre progressive peut expliquer le ralentissement de la déformation qui a été enregistré.

.III.D Conclusion partielle :

L'ensemble des essais de fluage qui ont été conduits jusqu'à présent n'a pas fourni de résultat satisfaisant. La raison semble être toujours la même, c'est à dire la présence d'une phase chrome-palladium aux joints de grains, ayant un faible point de fusion, induisant un fluage intergranulaire important de l'alliage. Les essais d'oxydation, qui sont présentés dans le chapitre suivant, montrent que le palladium est indispensable pour la résistance à l'oxydation et ne peut donc être retiré de l'alliage ou substitué par un autre métal.

Tenant compte de cette observation, nous avons entrepris une série d'essais ayant pour but de renforcer les joints de grains. Pour cela des compositions susceptibles d'être renforcées par des oxydes de chrome et d'yttrium ont été élaborées. Des alliages contenant des carbures ou la phase intermétallique RuAl ont également été synthétisés.

.IV Ajout d'une dispersion d'oxyde :

.IV.A Compositions :

O.Kessler a montré pendant sa thèse que l'ajout de 5 %vol de chromine en dispersion dans la matrice WMo améliore sensiblement la tenue en oxydation des alliages. Ce résultat a donné lieu à une importante étude sur des alliages base nickel dont les résultats sont présentés dans le dernier chapitre de ce mémoire. Ce travail a notamment permis d'optimiser un taux de chromine et d'yttrine à disperser pour permettre un accroissement optimal de la résistance à l'oxydation, et a conduit au concept d'alliage «bi-ODS». L'accent ayant été mis en priorité sur les alliages base nickel, un travail identique ne pouvait pas être réalisé avec les alliages base WMo en raison de l'important volume de travail qu'il aurait demandé. Par conséquent, la décision a été prise de tester un alliage base WMo contenant les taux de chromine et d'yttrine optimisés pour les alliages base nickel. Deux alliages ont été préparés, dont les compositions sont données dans le tableau suivant (Tableau 6) :

	Cr	Mo	W	Pd	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
A16	37,96	29,2	29,2	0,97	2,67 (5% vol)	0
A17	38,23	29,41	29,41	0,98	1,33 (2,5 %vol)	0,64 (1,25%vol)

Tableau 6 : Composition des alliages WMo avec dispersion d'oxydes (% massique)

.IV.B Microstructure et dispersion des oxydes :

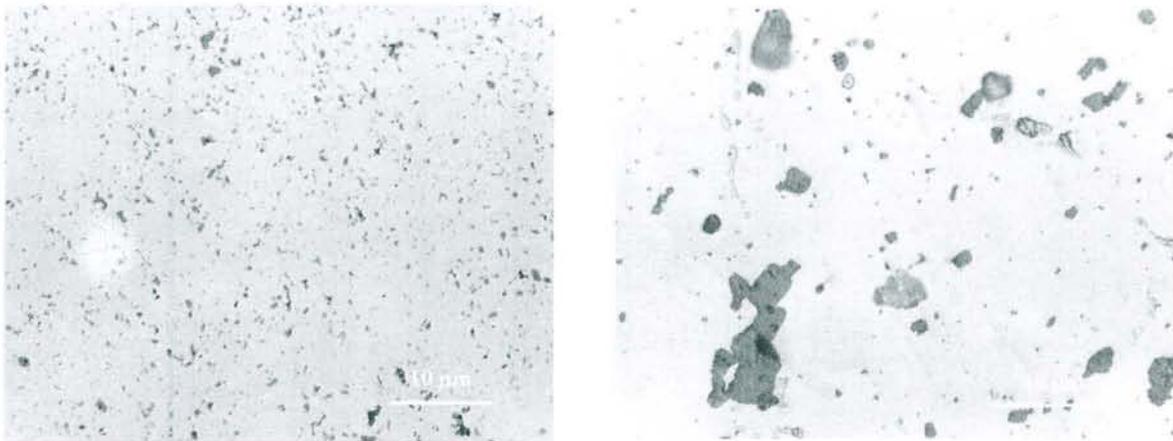


Figure 15 : Alliage A16 (5% vol de chromine) a) dispersion avant recuit b) dispersion après recuit

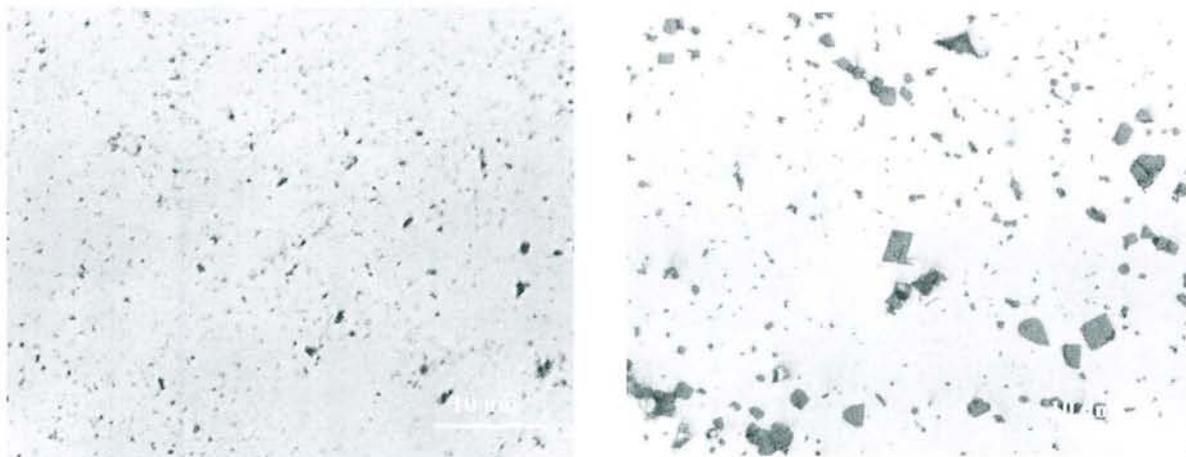


Figure 16 : Alliage A16 (2.5% vol de chromine + 1.25% vol d'yttrine) a) dispersion avant recuit b) dispersion après recuit

Les figures ci-dessus présentent la répartition des oxydes pour les deux alliages considérés avant et après recuit d'homogénéisation de 24 heures à 1600°C (Figure 15 et Figure 16).

On constate une modification importante de la répartition des oxydes après le recuit. Avant traitement thermique, les oxydes sont relativement bien répartis et ont des tailles inférieures à 1 μm . Par contre, après recuit à 1600°C, une importante coalescence, de l'oxyde de chrome exclusivement, est observée. Les agglomérats se distinguent par leur taille pouvant atteindre 10 μm et par leur forme cubique.

Une révélation des grains (Figure 17) sur les alliages après le recuit met en évidence une répartition des oxydes essentiellement aux joints de grains. Quant à la taille des grains, elle reste bloquée à 50 μm environ, ce qui est cohérent avec les observations mentionnées précédemment.

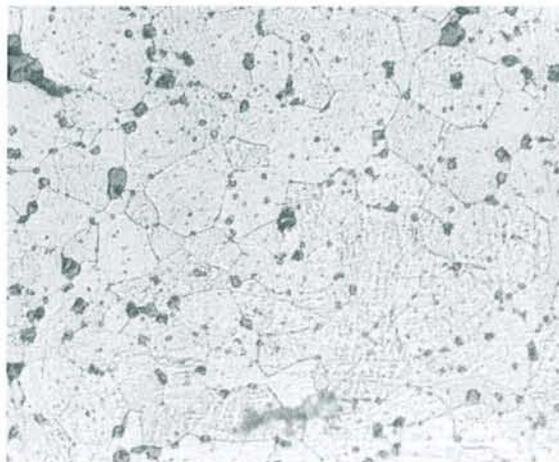


Figure 17 : Révélation des grains de l'alliage A17 contenant 2,5% vol de chromine et 1,25% vol d'yttrine après un recuit de 24 h à 1600°C

Le tableau suivant présente les résultats obtenus en termes de taille de grains et de dureté des alliages (Tableau 7).

	Taille des grains (μm)	Dureté (Hv)
A16	50	730
A17	50	810

Tableau 7 : Taille des grains et microdureté en fonction de la dispersion d'oxydes après recuit d'homogénéisation

Le fait que la coalescence des oxydes ne concerne que le chrome permet de supposer que celle-ci est due à un transport de l'oxygène de la chromine via le chrome métallique de l'alliage. Ce mécanisme d'agglomération des oxydes conduit par conséquent à un blocage de la croissance des grains limitant leur taille à 50 μm .

Les alliages se distinguent essentiellement par leur dureté. Une différence de près de 100 Hv est mesurée entre les deux compositions en faveur de l'alliage A16. Cette élévation de dureté peut s'expliquer par la présence de la dispersion d'yttrine que contient cet alliage. En effet, contrairement à la chromine, cet oxyde n'a pas coalescé, il est au contraire parfaitement dispersé et de très petite taille ($< 1 \mu\text{m}$). Il peut donc jouer un rôle de renfort pour les grains.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
 Rue du Jardin Botanique
 54600 VILLERS-LES-NANCY

.IV.C Caractérisation en fluage :

Les courbes de fluage trois points à 1200°C ont été déterminées en appliquant une pression de 20 MPa. Un test supplémentaire a été réalisé avec l'alliage A17 sous une charge de 30 MPa.

Les courbes de fluage présentées sur la figure ci-contre (Figure 18) mettent en évidence une résistance nettement plus élevée que celles enregistrées précédemment. En effet, l'alliage A17 présente une déformation moyenne de $17 \mu\text{m}/\text{h}$. En revanche, l'alliage A16 flue très rapidement puisque la vitesse de déformation moyenne enregistrée est de $420 \mu\text{m}/\text{h}$ environ. Cette valeur est comparable à celles qui ont été déterminées avec toutes les compositions testées, contenant du palladium comme agent de frittage.

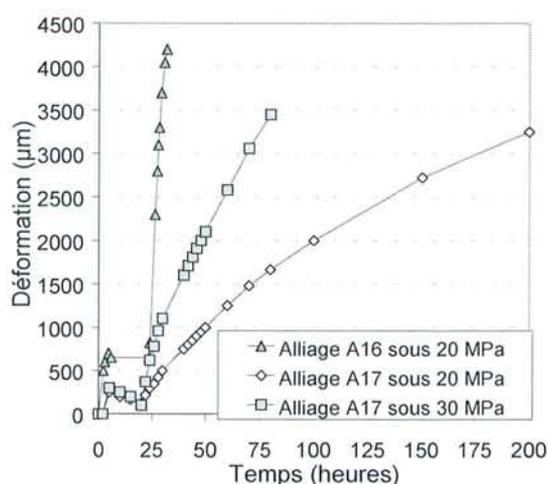


Figure 18 : Courbes de fluage trois points à 1200°C des alliages A16 et A17

Sous une charge de 30 MPa, la déformation de l'alliage A17 augmente sensiblement puisqu'une vitesse de fluage de $50 \mu\text{m}/\text{h}$ a été déterminée illustrant ainsi l'effet positif de la dispersion d'oxyde qui a été ajoutée à l'alliage.

L'amélioration de la résistance mécanique de ces alliages est à attribuer incontestablement à l'ajout d'yttrine. La déformation extrêmement rapide de l'alliage A16 contenant 5% de chromine en volume prouve que cet oxyde n'apporte aucune amélioration en terme de fluage, les particules étant beaucoup trop grosses pour avoir un rôle de frein au glissement des grains. En revanche, l'oxyde d'yttrium, beaucoup plus petit, remplit ce rôle de blocage des grains et permet de diviser par 25 la vitesse de déformation.

L'amélioration de la tenue mécanique des alliages semble donc passer par l'ajout de renforts aux joints de grains. La solution de l'ajout d'oxyde donne des résultats encourageants, néanmoins d'autres solutions ont été envisagées comme l'ajout de carbures.

.V Ajout de carbure :

L'ajout de carbure a été réalisé in-situ en mélangeant du graphite à la poudre initiale, les carbures se formant pendant l'étape de frittage.

.V.A Compositions :

Deux séries de synthèses ont été nécessaires pour élaborer ces matériaux. La première a été effectuée selon le protocole classique c'est-à-dire frittage sous charge puis recuit à 1600°C pendant 24 heures. Ces alliages n'ont pu être exploités en raison d'un problème de stabilité des carbures qui sera détaillé par la suite. La deuxième série a quant à elle été recuite à 1500°C pendant 24 heures. Le détail des compositions est donné dans le tableau suivant (Tableau 8).

	T recuit	Cr	Mo	W	Pd	C
A18	1600°C	38.80	29.85	29.85	1	0.5
A19	1500°C	38.80	29.95	29.95	1	0.3
A20	1500°C	38.9	30	30	1	0.1

Tableau 8 : Composition des alliages : ajout de carbone (% massique)

V.B Caractérisation microstructurale :

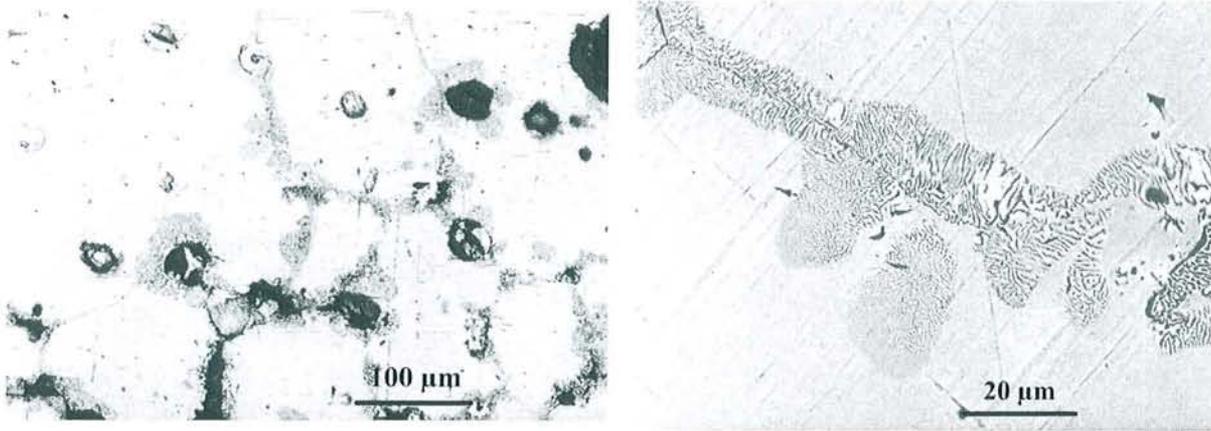


Figure 19 : Structure de l'alliage A18 a) : vue générale b) : Détail d'un joint de grain

Après recuit d'homogénéisation à 1600°C, l'échantillon A18 contenant 0.5% de carbone en masse est ressorti du four totalement déformé, l'alliage ayant flué sous son propre poids. Les micrographies réalisées en électrons rétrodiffusés révèlent une importante quantité de carbures répartis exclusivement aux joints de grains de l'alliage, celui-ci présentant par ailleurs une porosité non négligeable (Figure 19).

L'observation plus fine d'un joint de grain révèle que les carbures formés se répartissent sous forme de fines lamelles disposées transversalement à la direction du joint de grain. Les phases étant trop fines pour être analysées correctement par microsonde électronique, nous avons eu recours à une analyse semi-quantitative par spectrométrie EDS réalisée au microscope électronique à balayage.

Le spectre X enregistré est présenté à la figure ci-contre (Figure 20). Il confirme que la phase noire, observée au joint de grain est un carbure contenant majoritairement du chrome mais également une quantité non négligeable de molybdène et de tungstène.

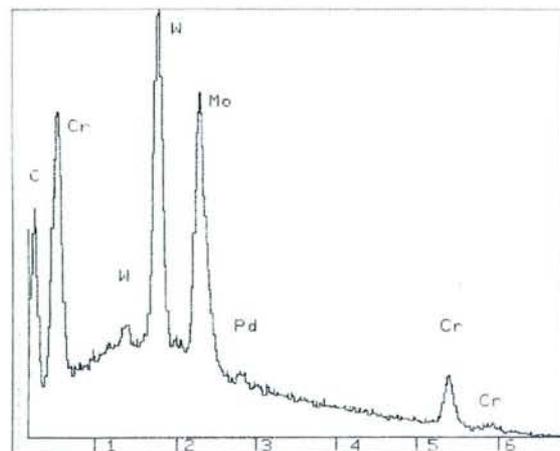


Figure 20 : Spectre EDS du carbure observé dans l'alliage A18 (7 KeV)

Les analyses semi-quantitative donnent un rapport atome de métal sur atome de carbone voisin de 7/3. Ceci permet de supposer que les carbures observés aux joints de grains sont de composition M_7C_3 . En supposant que les carbures soient majoritairement de type Cr_7C_3 , le diagramme de phases binaire CrC, fournit une explication au problème de fluage rencontré pendant le recuit.

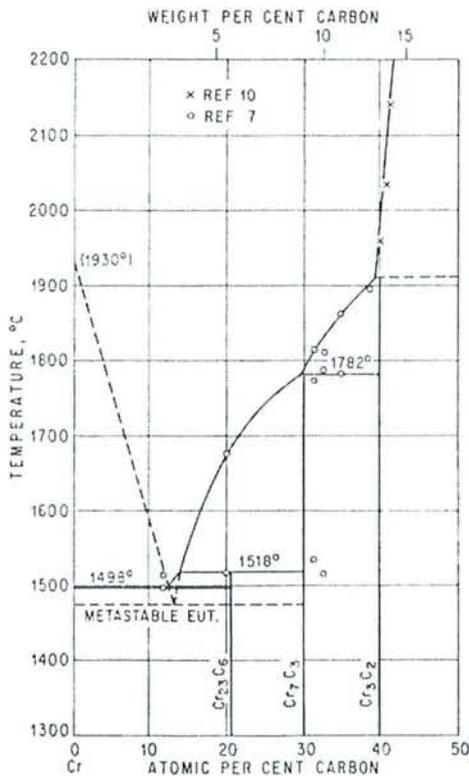


Figure 21 : Diagramme de phases CCr

Le diagramme ci-contre (Figure 21) montre une instabilité des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ lorsque la température dépasse 1500°C. Au-delà de cette valeur, le carbure se transforme en un carbure de type Cr_7C_3 et en une phase liquide. Nous pouvons donc supposer que le frittage de l'alliage a donné lieu à la formation de carbures de type $M_{23}C_6$ instables à la température de recuit de 1600°C et qui se sont donc décomposés.

Cette instabilité des carbures formés à haute température nous a donc amené à abaisser la température de recuit des alliages à 1500°C. Les microstructures des échantillons A19 et A20 sont présentées à la figure suivante (Figure 22). L'image en électrons rétrodiffusés permet cependant de constater une hétérogénéité de composition due à la température de recuit trop faible, qui induit une taille de grain relativement petite. Les micrographies permettent d'observer des taches blanches au centre des grains correspondant à du tungstène non-allié.

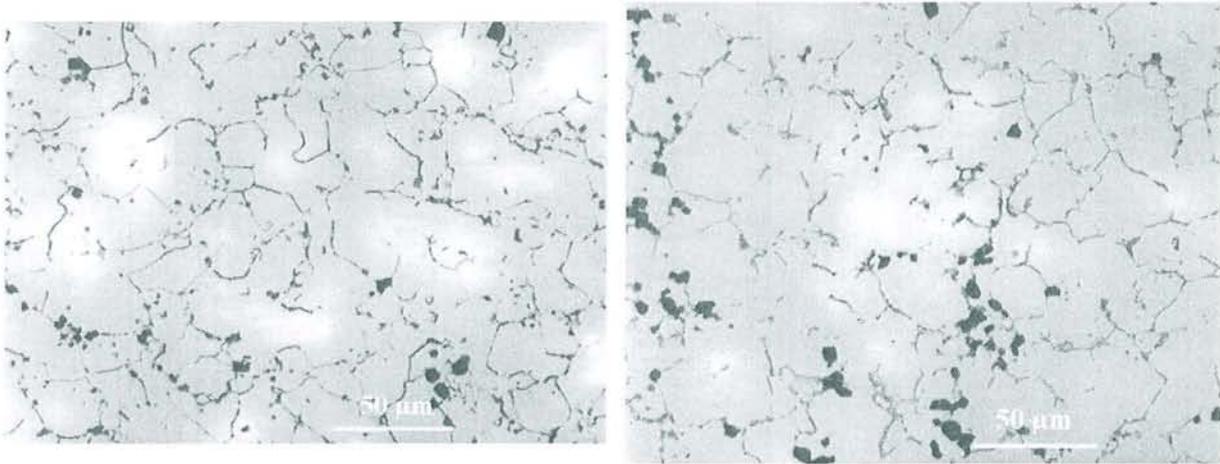


Figure 22 : Microstructure des alliages contenant des carbures et recuits 24 heures à 1500°C
a) Alliage A19 b) alliage A20

L'observation à fort grossissement des joints de grains révèle la présence de phases noires très fines et disposées transversalement à la direction des joints de grains (Figure 23). Compte tenu des résultats précédents, on peut supposer qu'il s'agit de carbures de composition M_3C_6 bien qu'une analyse n'ait pu être réalisée en raison de la très faible taille de ces phases, qui est de l'ordre du nanomètre.

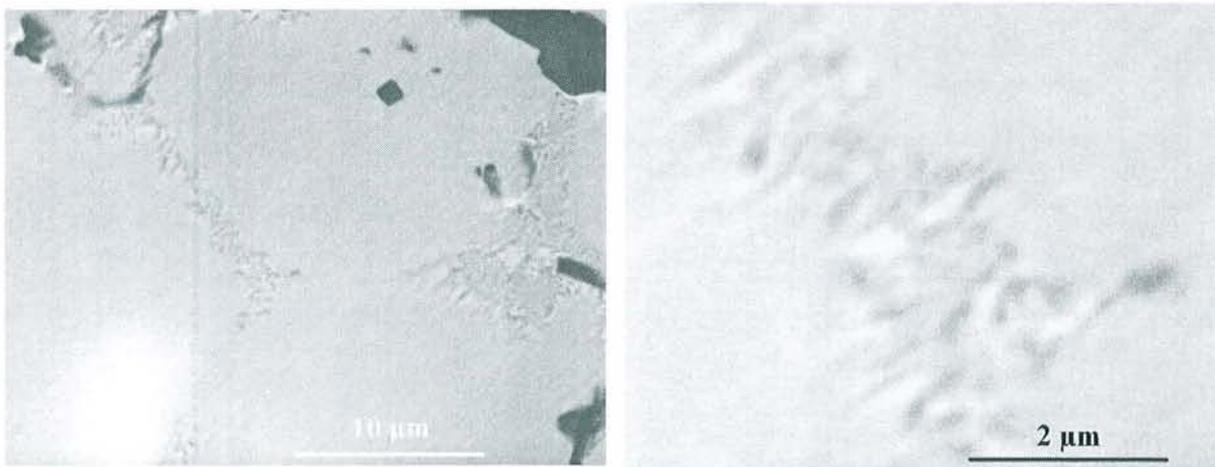


Figure 23 : Visualisation des carbures de l'alliage A19 a) Vue générale d'un joint de grain
b) détail

Outre la plus faible température de recuit, l'ajout de carbone, donc la formation de carbure aux joints, influence nettement leur grossissement. Les diamètres moyens mesurés et présentés dans le tableau suivant (Tableau 9) mettent en évidence une diminution de la taille des grains avec l'augmentation du taux de carbone. Ce résultat était prévisible étant donné que toute particule est un obstacle au mécanisme de cristallisation par migration des joints.

	Taille des grains (μm)	Microdureté (Hv)
A19	40	425 < 690 < 830
A20	25	620 < 750 < 775

Tableau 9 : Taille des grains et microdureté en fonction de taux variables de carbone

Les alliages étant très hétérogènes, une grande dispersion a été observée sur les mesures de microdureté; c'est pourquoi nous donnons les valeurs minimales et maximales. Au regard des valeurs moyennes, la microdureté du matériau augmente avec le taux de carbure mais la trop grande dispersion des mesures n'autorise pas de conclusion définitive. Néanmoins, un essai de fluage à chaud a été réalisé avec l'alliage A19.

.V.C Caractérisation en fluage :

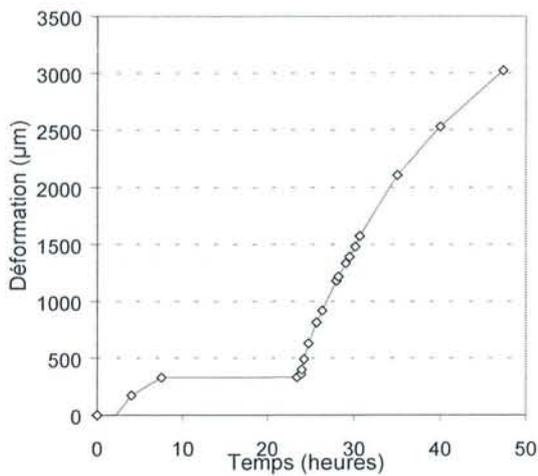


Figure 24 : Courbe de fluage trois points de l'alliage A20 à 1200°C sous 20 MPa.

L'essai de fluage a été réalisé dans les conditions standards c'est-à-dire sous une charge de 20 MPa à une température de 1200°C (Figure 24). L'alliage se déforme rapidement à une vitesse moyenne de 114 $\mu\text{m}/\text{h}$. Une amélioration est toutefois observée si l'on compare ce résultat à ceux enregistrés avec les alliages sans particule aux joints de grains

Comme pour certains des alliages précédents, l'alliage A20 a subi une oxydation très importante induisant l'arrêt prématuré de l'essai de fluage. Ainsi que nous le verrons au chapitre suivant, la formation de carbures aux joints de grains est néfaste pour la résistance à l'oxydation et conduit à envisager l'exploration d'une autre voie à savoir l'ajout d'une phase intermétallique susceptible de «souder» les grains les uns aux autres.

.VI Ajout de RuAl :

La phase intermétallique retenue doit être totalement insoluble dans la matrice WMo et avoir une résistance mécanique intrinsèque satisfaisante à haute température. De ce point de vue, la phase RuAl nous a paru la plus intéressante car elle répond à plusieurs des critères recherchés. Sa température de fusion est très élevée (2060°C), sa structure est cubique centrée, (paramètre de maille de 3 Å), isotype de celle des alliages que nous étudions. Par conséquent, on pourrait penser que la cohérence entre les grains et la phase intermétallique serait satisfaisante.

O.Kessler [1] ayant montré que le ruthénium n'est absolument pas soluble dans les alliages WMo, on pouvait par ailleurs espérer que la phase RuAl ne le soit pas non plus.

Enfin, la littérature [6, 7, 8] présente la phase RuAl comme ayant des propriétés mécaniques intéressantes à haute température. R.L.Fleischer et al [6] entre autre, ont montré, via des mesures de microdureté à haute température, une constance des propriétés mécaniques avec la température jusqu'à 1200°C.

.VI.A Protocole expérimental et compositions :

Deux échantillons ont été élaborés suivants des protocoles expérimentaux différents.

La composition A21 a été synthétisée par ajout direct de poudre d'aluminium et de ruthénium purs dans le mélange initial. Etant donné l'importante exothermicité qui caractérise la formation de l'aluminiure de ruthénium, l'hypothèse est que celui-ci puisse se former pendant l'étape de synthèse avant toute autre réaction entre l'aluminium et les autres poudres.

Ce premier protocole reposant sur une hypothèse contestable, nous avons élaboré un deuxième échantillon dans la poudre duquel nous avons mélangé la phase RuAl synthétisée préalablement. La phase RuAl a été élaborée par frittage dans une ampoule scellée sous argon après qu'un vide secondaire ait été réalisé. Des poudres de ruthénium et d'aluminium ont été mélangées manuellement dans les proportions stœchiométriques recherchées puis l'ampoule a subi le cycle de température suivant : montée à 0.5°C/min jusqu'à 600°C, palier de 4 heures, montée à 0.5°C/min jusqu'à 1200°C, palier de 48 heures, puis trempé. Le fritté obtenu a été broyé très finement dans un mortier en agate et mélangé ensuite à la poudre de Cr-Mo-W.

Les compositions des alliages sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 10) :

Alliage		Cr	Mo	W	Ru	Al
A21	(% at)	58,24	23,77	12,40	2,8	2,79
	(% mass)	38,10	28,7	28,7	0,95	3,55
						RuAl
A22	(% at)	58,23	23,55	12,28	5,94	
	(% mass)	38,2	28,5	28,5	4,8	

Tableau 10 : Composition des alliages WMo avec ajout de RuAl

.VI.B Microstructure :

Contre toute attente, les alliages présentent les mêmes microstructures. Les micrographies suivantes (Figure 25) mettent en évidence une phase aux joints de grains, mais son analyse quantitative n'a pu être réalisée en raison de sa trop faible taille. Toutefois, le spectre EDS déterminé au microscope électronique à balayage révèle qu'il s'agit d'une phase contenant les éléments Cr, Mo et W avec un taux très élevé de chrome (Figure 26).

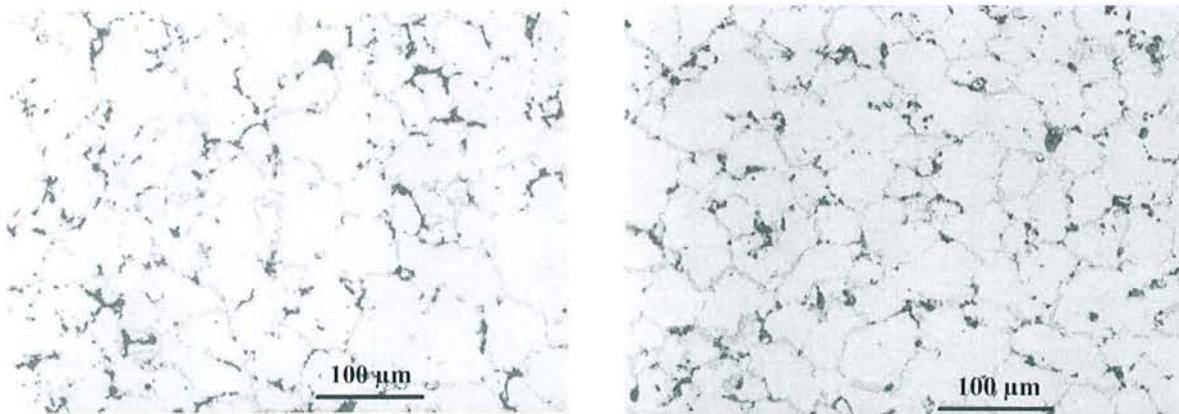


Figure 25 : Microstructure des alliages contenant Ru et Al a) Alliage A21 b) Alliage A22

On s'aperçoit également que l'oxyde rencontré en dispersion dans le matériau n'est plus de l'oxyde de chrome mais de l'oxyde d'aluminium (Figure 27). L'enthalpie de réaction du chrome avec l'oxygène étant supérieure à celle de l'aluminium, ce dernier a servi de piège à oxygène pendant le frittage des poudres.

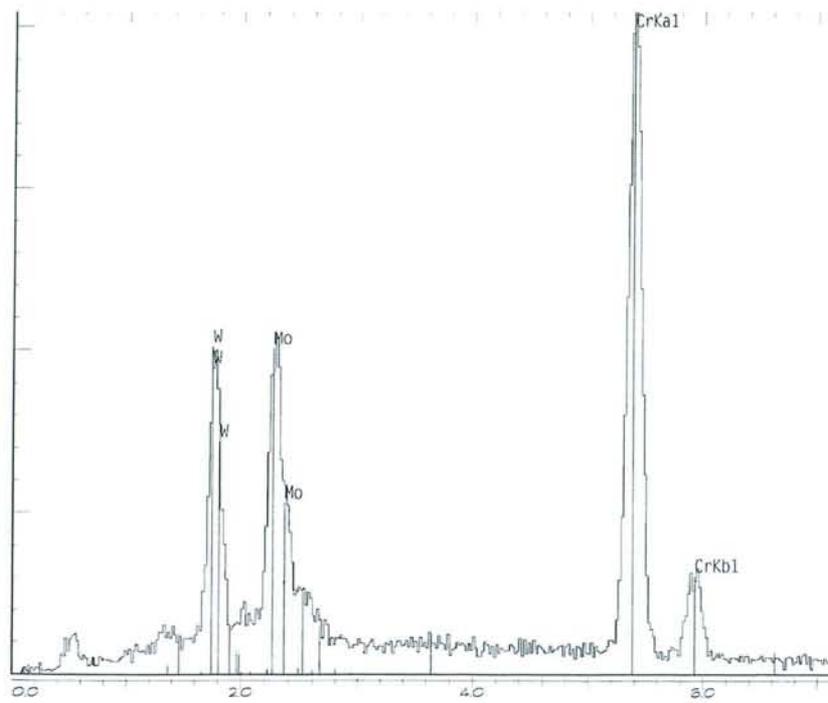


Figure 26 : Spectre EDS de la phase grise observée aux joints de grains des alliages A21 et A22

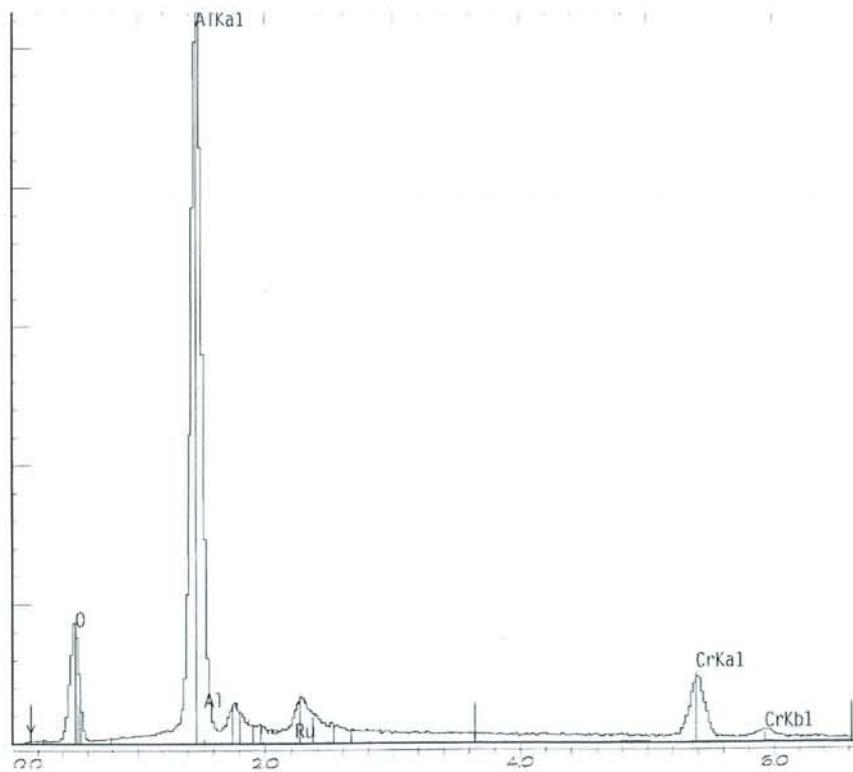


Figure 27 : Oxyde d'aluminium observé en dispersion dans les alliages

Contrairement à ce qui a été observé par O.Kessler, le ruthénium se retrouve totalement solubilisé dans l'alliage WMo. Les analyses par microsonde des deux alliages sont données dans le tableau suivant, ainsi que les mesures de taille de grain et de dureté (Tableau 11).

		Cr	Mo	W	Ru	Al	Taille des grains (μm)	Dureté (Hv)
A21	% (at)	58,69	25,19	12,45	3,21	0,32	100	380 < 625 < 775
	% (mass)	37,43	29,64	28,07	3,98	0,106		
A22	% (at)	59,18	23,62	11,67	3,04	2,36	75	630 < 705 < 760
	% (mass)	38,49	28,36	26,85	3,85	0,80		

Tableau 11 : Caractéristique des alliages A21 et A22 contenant aluminium et ruthénium.

Les deux compositions contiennent chacune environ 3% atomique de ruthénium ce qui correspond à la quantité que nous avons mise initialement. La différence est par contre très nette en ce qui concerne l'aluminium. On s'aperçoit que l'alliage A21 dans lequel nous avons ajouté l'aluminium sous forme de poudre pur n'en contient que 0,32%. Dans ce cas, pratiquement tout le métal a été oxydé en alumine pendant la synthèse. Par contre, dans le cas de l'alliage A22, le fait que l'aluminium soit initialement allié au ruthénium a permis un passage en solution plus important. Les analyses par microsonde donnent un taux de 2.36% atomique. Ce taux est inférieur à ce qui est attendu, ce qui prouve qu'une partie a été oxydée.

La mesure des tailles de grain révèle une différence relativement grande entre les deux alliages. La composition A21 présente des grains nettement plus gros que ceux de l'alliage A22. Nous pouvons supposer que l'aluminium pur présent dans la poudre de départ a permis un frittage en phase liquide lorsque la température a dépassé la température de fusion de ce métal.

En ce qui concerne les duretés, une valeur moyenne plus élevée a été mesurée dans le cas de l'alliage A22, mais l'importante dispersion des mesures, notamment pour l'alliage A21 ne permet pas de tirer de conclusion.

.VI.C Caractérisation en fluage :

En raison d'un comportement en oxydation très insuffisant, seul l'alliage A22 a été testé en fluage trois points à 1200°C. La courbe est présentée sur la figure suivante (Figure 28).

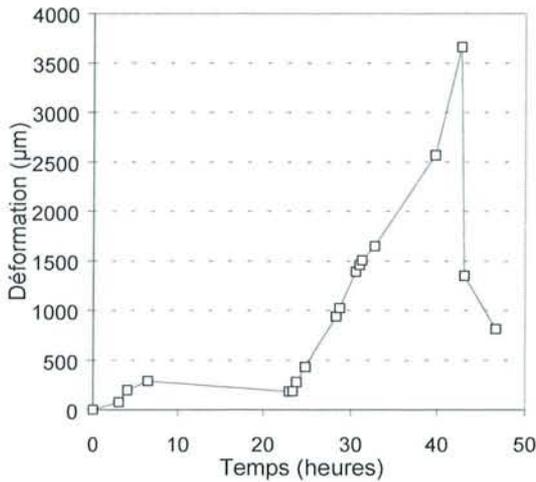


Figure 28 : Courbe de fluage trois points à 1200°C sous 20 MPa de l'alliage A22

Une déformation très rapide est mesurée (180 µm/h) suivi d'une rupture de l'échantillon après seulement 45 heures d'essais, principalement due à l'oxydation de l'échantillon.

La formation d'une phase intermétallique aux joints de grain de l'alliage est un problème difficilement surmontable étant donné l'état actuel des connaissances sur le système ternaire Cr-Mo-W et a fortiori sur tout autre quaternaire ou quinaire. Par conséquent, cette voie n'a pas été poussée plus avant.

.VII Conclusion

Les essais que nous avons réalisés avaient pour but de déterminer une composition d'alliage base WMo chromine formeur ayant une résistance en fluage suffisamment élevée pour envisager une application industrielle. L'influence de la nature et de la proportion de l'agent de frittage a été étudiée, de même que l'influence de la microstructure. Nous nous sommes intéressés au rapport massique molybdène sur tungstène et à l'ajout de particules pouvant renforcer les joints (oxydes, carbures ou intermétallique RuAl). Nous avons montré que le meilleur agent de frittage était le nickel mais pour des raisons de mauvaise tenue en oxydation, il n'a pu être retenu. La microstructure de l'alliage joue un rôle très mineur, au même titre que le rapport Mo/W.

Les résultats médiocres obtenus avec les alliages frittés en présence de palladium, sont dûs à la présence de la phase α -CrPd aux joints de grains qui, de par sa faible température de fusion (eutectique Cr-Pd à 1313°C) ne peut assurer la cohésion des grains. Les essais les plus encourageants ont été obtenus lorsqu'une dispersion d'oxyde a été ajoutée. Les oxydes, en particulier l'yttrine, semblent bloquer le glissement des joints de grains.

Le résultat le plus satisfaisant a été obtenu avec l'alliage noté A17 dont la composition massique est la suivante : 39Cr-30Mo-30W-1Pd + 2,5 %vol Cr_2O_3 + 1,25 %vol de Y_2O_3 en dispersion. Une vitesse de déformation de 17 $\mu\text{m}/\text{h}$ a été mesurée à 1200°C sous une charge de 20 MPa. Comparé à l'ODS MA758 qui se déforme à une vitesse de moins de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans les mêmes conditions, l'alliage A17 présente toutefois des performances encore largement insuffisantes.

La mauvaise tenue mécanique des alliages a un effet négatif sur la tenue en oxydation. En effet, la déformation mécanique entraîne une fissuration de la couche de chromine protectrice, induisant une oxydation des métaux réfractaires molybdène et tungstène en oxydes volatils. Ce mécanisme d'oxydation est illustré par les figures suivantes (Figure 29), typiques de l'oxydation de tous les alliages présentés précédemment.

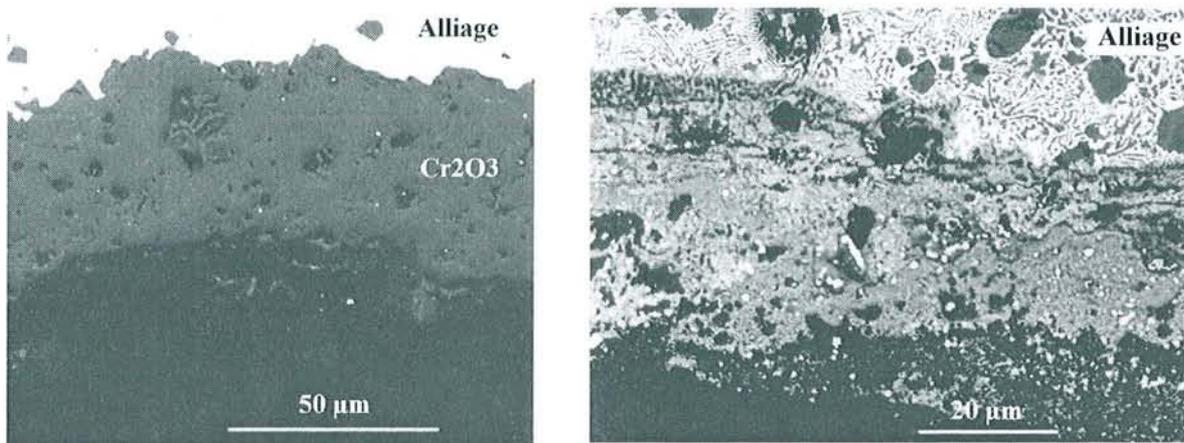


Figure 29 : oxydation de l'alliage A17 pendant l'essai de fluage trois points a) face en compression b) face en extension

Les micrographies présentent l'état de l'oxyde pendant l'essai de fluage trois points sur la face de l'échantillon en compression et sur la face en extension. La partie comprimée ne présente pas de fissuration de l'oxyde, par conséquent l'alliage est parfaitement protégé. La partie en extension est totalement oxydée, l'oxyde de chrome ne recouvre plus l'alliage, ce qui permet la formation d'autres oxydes comme MoO_3 volatil ou Cr_2WO_6 .

Ces mécanismes d'oxydation accélérés par la déformation ne devraient plus être observés une fois le problème de fluage des alliages réglé. Le prochain chapitre décrit les comportements réels en oxydation des alliages, en l'absence de contrainte.

REFERENCES

- [1] **O.KESSLER**, Thèse de l'université Henri Poincaré (1997)
- [2] **C.W.CORTI**; Platinum Metals Rev., 1986, 30, (4), 184-195
- [3] **G.W.SAMSONOV, & W.I. JAKOWLEV**, Z.Metall. Powder Technol., 1976, 12, (2), 115
- [4] **J.H.BROPHY, H.W.HAYDEN, & J.WULFF**, trans AIME, 1962, 224, 797,
- [5] **M.MUJAHID, C.A.GATER, & J.W.MARTIN**, J. Mat. Eng. and Perf. Vol. 7(4), august 1998, p.524 - 532
- [6] **R.L.FLEISCHER, R.D.FIELD, & C.L.BRIANT**, Met trans A, vol 22A, feb 1991, p.403 – 414
- [7] **R.L.FLEISCHER, & D.W.McKEE**, Met trans A, vol 24A, march 1993, p.759 – 763
- [8] **I.M.WOLFF**, J.O.M. january 1997, p.34 - 39

CHAPITRE V : OXYDATION HAUTE TEMPERATURE
DES ALLIAGES "CRMOW"

CHAPITRE V : OXYDATION HAUTE TEMPERATURE DES
ALLIAGES "CRMOW"

INTRODUCTION	98
.I INFLUENCE DE L'AGENT DE FRITTAGE	99
.I.A Nature de l'agent de frittage :.....	99
.I.A.1 Compositions	99
.I.A.2 Caractérisation en oxydation	100
.I.B Influence du taux de palladium :.....	100
.I.B.1 Observations :.....	102
.I.C Influence du taux de nickel :.....	105
.I.C.1 Thermogravimétrie	105
.I.C.2 Observations :.....	106
.I.D Conclusion partielle :	109
.II INFLUENCE DU RECUIT	109
.II.A.1 Observations	110
.II.A.2 Conclusion partielle.....	113
.III INFLUENCE DU RAPPORT MO/W.....	113
.III.A.1 Compositions	113

.III.A.2	Thermogravimétrie	114
.III.A.3	Observations	114
.III.A.4	Discussion.....	117
.IV	INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	119
.IV.A.1	Conclusion partielle.....	123
.IV.B	Ajout d'une dispersion d'oxyde :	124
.IV.B.1	Compositions	124
.IV.B.2	Thermogravimétrie	124
.IV.B.3	Observations	125
.V	AJOUT DE CARBURES ET DE RUAL	126
.V.A.1	Thermogravimétrie	127
.V.A.2	Observations	128
.V.A.3	Conclusion partielle :	128
.VI	CONCLUSION	129
REFERENCES :	130

INTRODUCTION

Le chapitre précédent a présenté l'évolution des caractéristiques microstructurales et mécaniques d'alliages $x\text{Cr-}y\text{Mo-}z\text{W}$ en fonction de plusieurs paramètres. Ceux-ci sont d'abord l'ajout d'un agent de frittage, indispensable à l'obtention d'un alliage homogène, mais également l'influence du temps de recuit. Les alliages ont également été caractérisés en fonction du rapport massique Mo/W et des tentatives de renforcement des joints de grains nous ont conduit à synthétiser des alliages contenant des dispersions d'oxydes, de carbures ou d'intermétalliques.

Les essais de fluage à 1200°C se sont déroulés à l'air donc sous atmosphère oxydante, ce qui implique que les alliages doivent présenter une très bonne résistance à l'oxydation. Une caractérisation systématique par thermogravimétrie a donc été réalisée sur chacune des compositions synthétisées.

L'objectif final de cette étude étant de proposer un alliage susceptible d'être utilisé à très haute température, c'est-à-dire 1300°C et plus, la majorité des essais d'oxydation que nous allons présenter dans ce chapitre ont été réalisés à cette température.

.I Influence de l'agent de frittage

.I.A Nature de l'agent de frittage :

.I.A.1 *Compositions*

Nous avons rappelé dans le chapitre bibliographique que les publications ayant trait à l'oxydation concernent uniquement des alliages frittés en présence de palladium [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Les alliages étudiés ont des résistances en oxydation très intéressantes, essentiellement grâce à une activation de la diffusion du chrome par la phase α -CrPd présente aux joints de grains. D'autres auteurs ont montré que le nickel a également un effet très positif sur la diffusion [7, 8, 9, 10] ce qui a motivé nos essais avec des compositions contenant cet élément.

Enfin, afin d'apporter une contribution supplémentaire à l'exploration des alliages base WMo, nous avons réalisé des tests d'oxydation avec des alliages frittés en présence d'aluminium. Nous rappelons les compositions des alliages considérés dans le tableau suivant (Tableau 1).

Alliages	Cr	Mo	W	Pd	Ni	Al
A0	40	30	30	-	-	-
A1	39	30	30	1	-	-
A2	39	30	30	-	1	-
A4	39	30	30	-	-	1

Tableau 1: Composition des alliages base WMo : Variation de la nature de l'agent de frittage

Les courbes d'oxydation ont été enregistrées à 1300°C en respectant le protocole expérimental décrit dans le chapitre correspondant.

.I.A.2 Caractérisation en oxydation

Les courbes obtenues sont présentées ci-après (Figure 1).

Différents comportements sont mis en évidence. Les compositions sans palladium n'offrent pas de résistance à l'oxydation sur la durée. Les courbes correspondantes révèlent une légère prise de masse après un temps relativement court, puis une perte de masse rapide reflétant un mécanisme de destruction de l'alliage par volatilisation d'oxydes tels que MoO_3 . Ce processus d'oxydation catastrophique a été également observé par Kessler [11] avec les alliages base WMo contenant très peu de chrome.

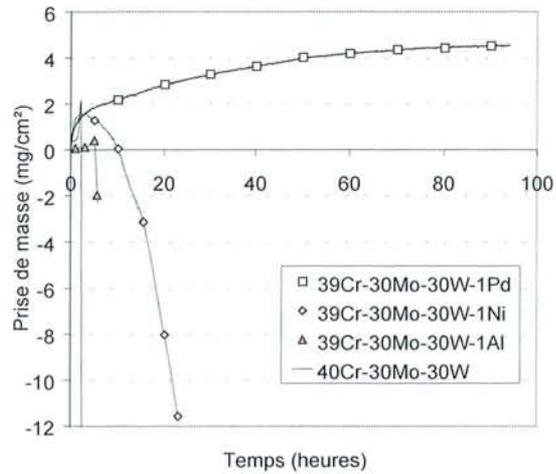


Figure 1 : Courbe d'oxydation à 1300°C d'alliages 39Cr-30Mo-30W-1X en fonction de la nature de l'agent de frittage (X = Pd, Ni ou Al)

L'alliage sans agent de frittage et celui contenant 1 % d'aluminium n'offrent aucune tenue puisque le mécanisme d'oxydation catastrophique est observé dès les premières heures d'essai. L'alliage contenant 1% de nickel montre davantage de résistance dans le sens où la perte de masse est moins brutale que dans le cas des compositions précédentes. Enfin, l'alliage contenant 1% de palladium résiste parfaitement au test d'oxydation à 1300°C puisqu'une prise de masse légèrement supérieure à 4,5 mg/cm² est enregistrée après 100 heures.

Le palladium semble donc être l'élément de frittage conférant à l'alliage une résistance à l'oxydation satisfaisante. Les tests de fluage à chaud ayant montré une tenue mécanique quasi nulle, avec 1% de palladium, nous avons donc testé une composition contenant une concentration en palladium plus faible.

.I.B Influence du taux de palladium :

Une composition contenant 0,5 % massique de palladium (notée A0,5) a été élaborée et testée à 1300°C. A cette concentration, le palladium doit être totalement dissous dans la matrice WMo et la phase $\alpha\text{-CrPd}$ ne doit donc plus être présente aux joints de grains du matériau. Un essai supplémentaire a également été entrepris dans le même temps avec l'alliage A1

contenant 1 % de palladium. Les résultats sont présentés à la figure suivante (Figure 2). On s'aperçoit que l'alliage A0,5 se comporte comme les compositions sans agent de frittage ou avec aluminium c'est-à-dire que l'alliage subit une oxydation catastrophique dès les premières heures d'expérimentation.

Le deuxième essai réalisé avec l'alliage A1 révèle une évolution comparable à celle observée précédemment jusqu'à environ 100 heures puis une brutale perte de masse se manifeste. Ce manque de reproductibilité peut s'expliquer à partir du profil de concentrations réalisé par microsonde sur l'échantillon oxydé 100 heures à 1300°C (Figure 3).

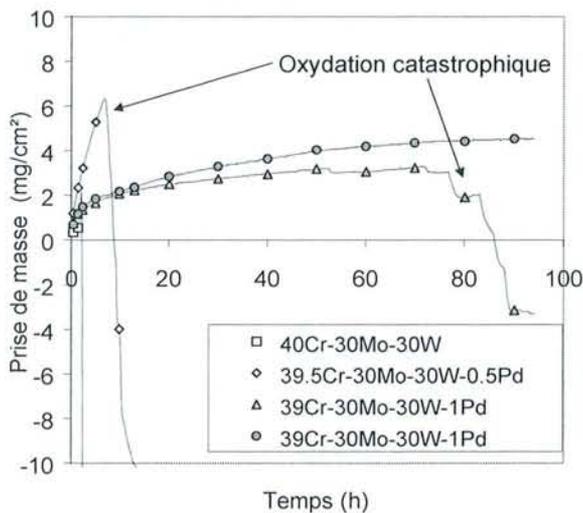


Figure 2 : Courbes d'oxydation à 1300°C d'alliages WMo en fonction du taux de palladium.

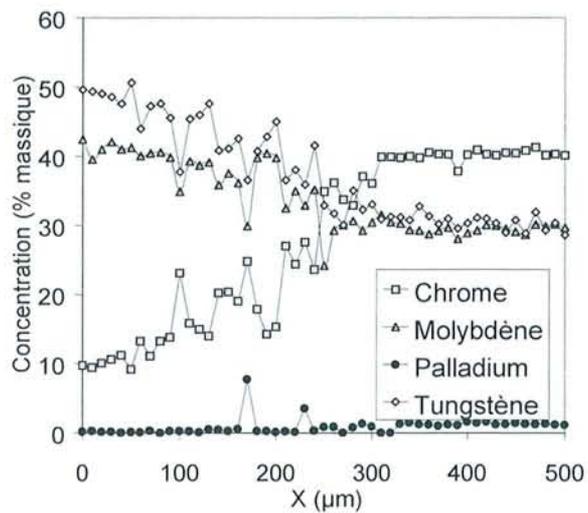


Figure 3 : Profil de concentration de l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Pd après une oxydation de 100 heures à 1300°C.

Ce profil montre en effet que le taux de chrome en surface passe de 39 % massique à seulement 10 % massique après une oxydation de 100 heures. On constate également que la déchromisation concerne les premiers 300 µm de l'alliage. Enfin, il est visible que le taux de palladium, voisin de 1 % à cœur, est nul dans la zone déchromisée confirmant l'insolubilité du palladium dans les alliages base WMo à faible teneur en chrome. Certains points révèlent des taux de palladium élevés, signifiant que l'élément est rejeté de l'alliage consécutivement à l'appauvrissement en chrome.

Ce profil montre également que la réserve en chrome en dessous de la couche de chromine protectrice est plutôt faible. Par conséquent, on comprend facilement que la moindre imperfection de la couche de chromine peut exposer à l'atmosphère oxydante une partie composée majoritairement de molybdène et de tungstène et donc permettre l'initiation du mécanisme d'oxydation catastrophique.

Nous détaillerons plus précisément les mécanismes mis en jeu dans une partie ultérieure de ce chapitre.

Les tests d'oxydation révèlent donc qu'un minimum de 1 % en masse de palladium est nécessaire pour obtenir une résistance d'au moins 100 heures à 1300°C. La diffusion du chrome dans une matrice WMo n'est pas suffisamment rapide pour alimenter une couche de chromine en surface et par conséquent, il est nécessaire qu'une phase intermédiaire serve de chemin de diffusion préférentielle. Dans le cas du palladium, l'ajout de 1 % massique est suffisant pour entraîner la formation de la phase α -CrPd sachant que nous avons montré que du point de vue des propriétés mécaniques, cette phase est à éviter.

En raison du problème au fluage engendré par la présence de palladium mais aussi pour des raisons de coût, (eu égard à l'application envisagée), nous n'avons pas synthétisé de compositions avec des teneurs plus élevées en palladium.

.I.B.1 Observations :

Les coupes métallographiques des échantillons après les tests d'oxydation permettent de visualiser la morphologie de la couche d'oxydes formée sur les alliages. Les figures ci-après mettent en évidence le caractère non protecteur de l'oxyde formé sur les alliages subissant une oxydation catastrophique.

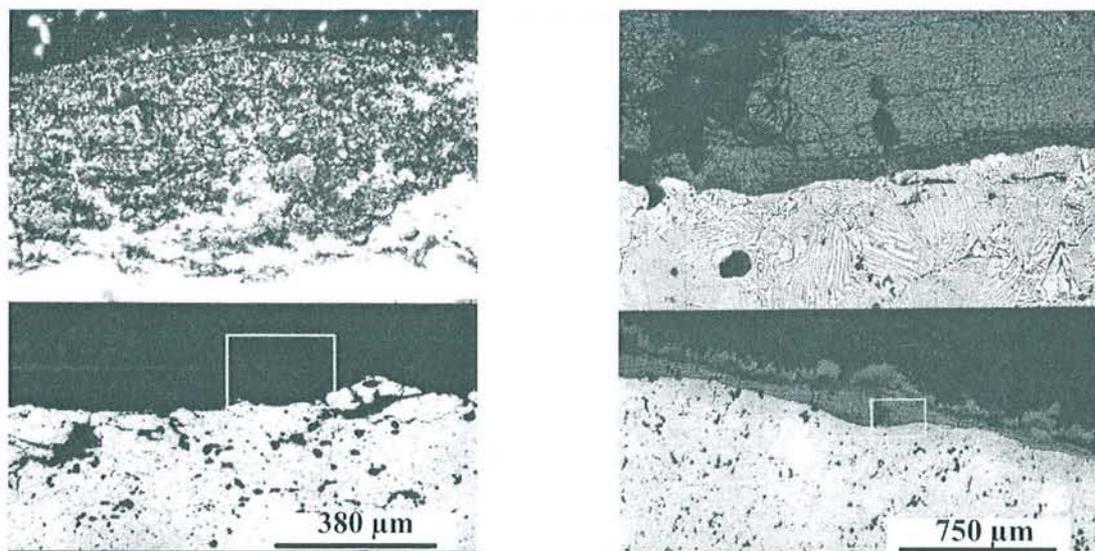


Figure 4 : Couches d'oxyde formées après oxydation a) Alliage A0 après 2 h à 1300°C b) Alliage A0.5 après 15 heures à 1300°C

Les couches d'oxydes sont très épaisses et pulvérulentes en raison de la formation simultanée de chromine et des oxydes volatils MoO_3 et WO_3 . L'alliage n'étant pas protégé contre

l'atmosphère, une importante nitruration est observée, avec la formation de fines lamelles apparaissant en noir sur les images réalisées en électrons rétrodiffusés.

Dans le cas de l'alliage A1, la couche d'oxyde est beaucoup plus compacte ce qui justifie la bonne tenue en oxydation de cette composition (Figure 5). L'image en électrons secondaires permet par ailleurs de mettre en évidence la bonne adhérence de l'oxyde sur l'alliage.

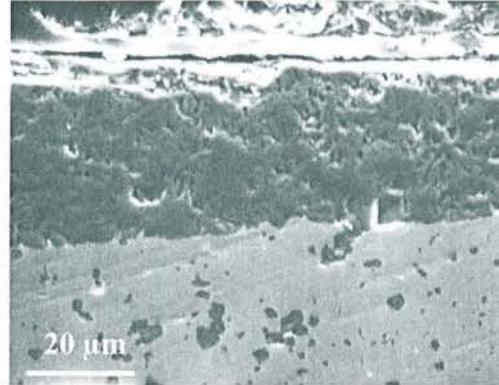


Figure 5 : Couche d'oxyde formé sur l'alliage A1 après 100 heures d'oxydation à 1300°C

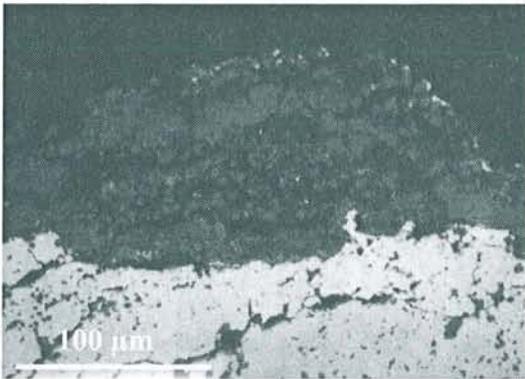


Figure 6 : Excroissance de la couche d'oxyde de chrome formée sur l'alliage A1 après 90 heures de recuit

L'observation du deuxième échantillon A1, qui montre une perte de masse après 60 heures d'oxydation, permet de constater la présence d'excroissances de la couche de chromine. En périphérie de ces excroissances, on devine la couche initiale dense, qui s'est soulevée sous la pression des oxydes de Mo et W qui se sont formés à l'interface, probablement du fait de la fissuration de la couche de chromine.

Ce mécanisme de dégradation des alliages est totalement similaire au phénomène de peste rencontré avec des siliciures de type MSi_2 ($M = Mo, W, Ta$ etc...) lorsqu'ils sont oxydés à trop basse température (aux alentours de 800K). Les différents auteurs qui ont travaillé sur ce sujet [12, 13, 14, 15] s'accordent pour dire que la raison principale de cette dégradation d'un type particulier, est l'imperfection de la couche de silice (micro-fissures ou porosités) qui permet l'oxydation du métal réfractaire, entraînant une expansion de volume de la couche d'oxyde. Le parallèle avec les alliages CrMoW semble donc pertinent: la moindre imperfection de la couche de chrome devrait en effet permettre l'initiation du phénomène de peste et conduire à la dégradation totale de l'alliage.

Lorsque ce mécanisme se généralise à l'ensemble de l'échantillon comme c'est le cas pendant les tests de fluage, on peut constater la formation d'un deuxième oxyde que l'analyse EDS a permis d'identifier comme étant Cr_2WO_6 (Figure 7). Les deux oxydes se répartissent en feuillets disposés les uns sur les autres et sur une épaisseur de plusieurs centaines de microns (Figure 8).

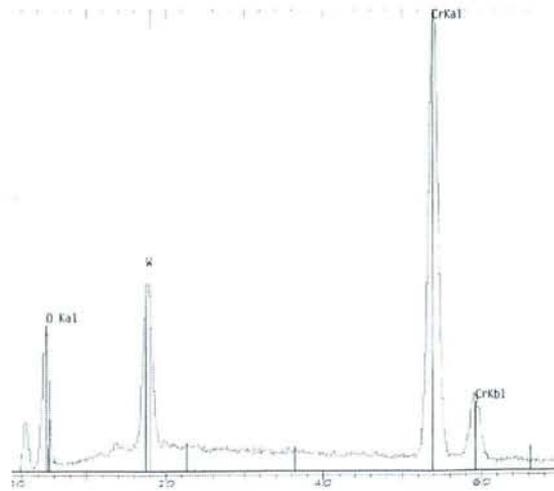


Figure 7 : Spectre EDS de l'oxyde Cr_2WO_6

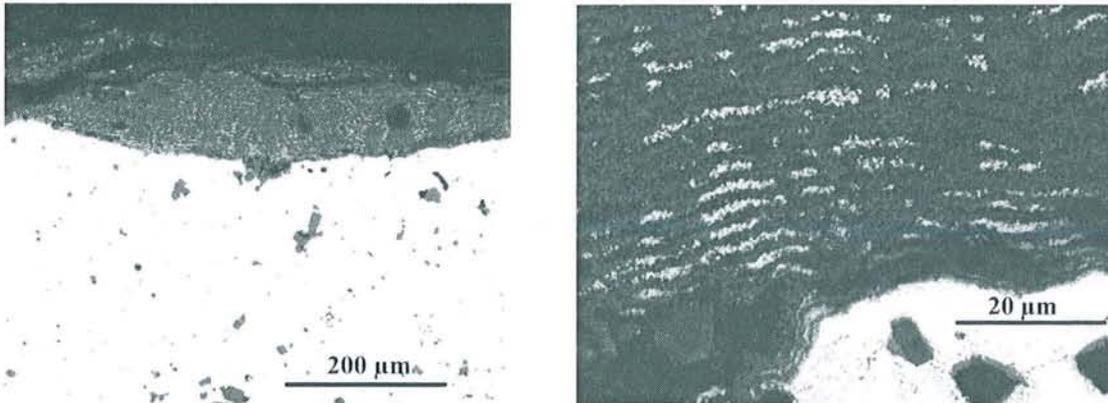


Figure 8 : Visualisation du phénomène de peste de l'alliage : a) vue générale b) Visualisation de la répartition en feuillets de Cr_2O_3 et Cr_2WO_6

En tenant compte de l'ensemble de ces observations, le mécanisme d'oxydation catastrophique peut être décrit par la séquence suivante :

- ① Croissance de Cr_2O_3 et déchromisation corrélative de l'alliage,
- ② Fissuration de la chromine, nitruration de l'alliage et oxydation de la zone déchromisée en MoO_3 et Cr_2WO_6
- ③ Formation d'une nouvelle couche de chromine qui accentue encore la déchromisation,

④ Nitruration et oxydation de la nouvelle zone déchromisée.

La répétition de cette succession d'étapes conduit à terme à l'oxydation totale du matériau, qui peut être très rapide.

Ce résultat montre l'intérêt d'un agent de frittage qui puisse induire une diffusion rapide du chrome pour alimenter la couche d'oxyde protectrice, sans entraîner d'effet néfaste sur la tenue mécanique et par conséquent sur l'oxydation. Les synthèses d'alliages avec le nickel comme agent de frittage avaient été réalisées dans le but de vérifier si cet élément répondait à ces critères.

.I.C Influence du taux de nickel :

Alliage	Cr	Mo	W	Ni
A2	39	30	30	1
A5	39	29	29	3
A6	39	28	28	5

Tableau 2 : Composition des alliages base WMo : Variation du taux de nickel

En ce qui concerne le nickel, aucune phase à bas point de fusion n'étant susceptible de se former, deux compositions plus riches en cet élément ont été élaborées et comparées à l'alliage A2 déjà testé. Ces compositions sont rappelées dans le tableau précédent (Tableau 2).

.I.C.1 *Thermogravimétrie*

Les courbes de prise de masse des trois échantillons mettent en évidence des comportements homogènes vis à vis de l'oxydation à 1300°C. La figure ci-contre (Figure 9) montre que les alliages subissent une forte perte de masse traduisant un caractère non protecteur de la couche d'oxyde formée avec encore une fois volatilisation de MoO_3 et WO_3 .

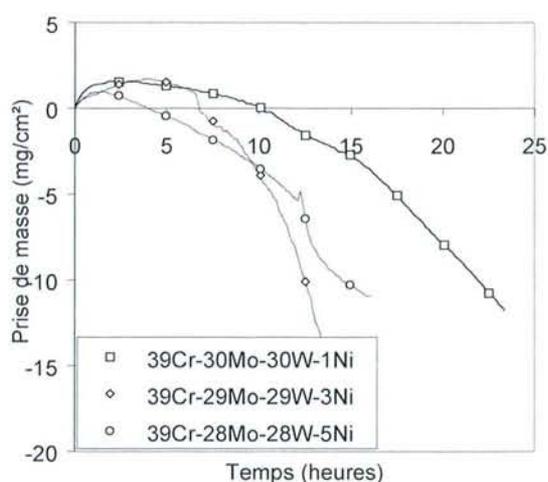


Figure 9 : Courbes d'oxydation à 1300°C d'alliages WMo en fonction du taux de nickel.

J.C.2 Observations :

Les profils de diffusion présentés à la figure suivante montrent que, quel que soit le taux de nickel, une importante déchromisation apparaît à l'interface métal-oxyde (Figure 10), sur une profondeur d'environ 30 μm . On observe deux types de profils:

➤ Dans le cas où l'alliage contient 1 % en masse de nickel, la concentration en chrome passe brutalement de 39 % mass à 20 % mass puis diminue progressivement à 10 % mass.

➤ Dans le cas des alliages contenant 3 et 5 % massique de nickel, deux parties sont observables.

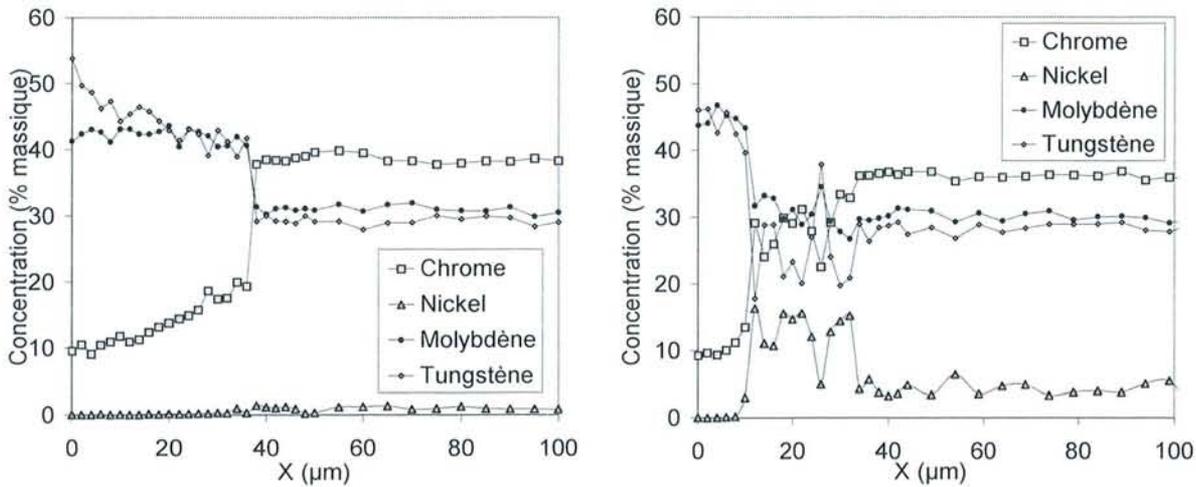


Figure 10 : Profils de concentration d'alliages base WMo contenant du nickel. a) 39Cr-30Mo-30W-1Ni oxydé 25 heures b) 39Cr-27Mo-27W-5Ni oxydé 15 heures

La première est constituée de deux phases dont l'une est très riche en nickel. La deuxième partie, juste sous l'interface métal-oxyde, a une composition similaire à celle observée pour les alliages avec palladium c'est-à-dire une concentration massique en chrome de 10 % seulement, et une concentration en agent de frittage pratiquement nulle.

Les micrographies des interfaces réalisées au microscope électronique à balayage illustrent clairement ces différentes configurations (Figure 11).

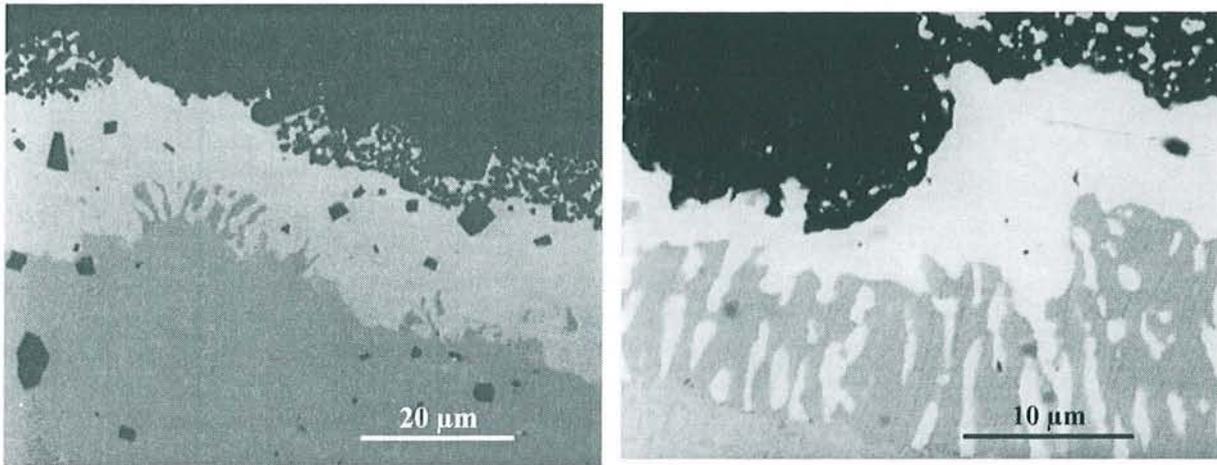


Figure 11 : Images en électrons rétrodiffusés d'alliages base WMo contenant du nickel a) 39Cr-30Mo-30W-1Ni b) 39Cr-30Mo-30W-5Ni

Elles montrent l'équilibre entre une phase très riche en nickel et une deuxième contenant une concentration relativement faible en chrome. Lorsque l'alliage ne contient que 1 % de nickel, la phase riche en nickel est difficilement visible, par contre, à un taux de 5 % massique en nickel, on observe une interface biphasée très nette avec une forte proportion de phase « nickel ». Une analyse par microsonde permet de déterminer les compositions des deux phases.

Composition % massique	Cr	Mo	Ni	W
Phase 1	10,5	43,7	0,1	45,48
Phase 2	29,3	30,18	14,76	22,15

Tableau 3 : Compositions des phases formées à l'interface de l'alliage 39Cr-28Mo-28W-5Ni après un test d'oxydation de 25 heures à 1300°C

Comme l'a montré O.Kessler [11] pour le palladium, le taux de chrome a une incidence directe sur la solubilité du nickel dans les alliages base WMo. On s'aperçoit que lorsque la teneur en chrome diminue dans l'alliage, du fait de la consommation de celui-ci par la formation de la couche de chromine, le nickel est rejeté de la matrice. Toutefois, contrairement au palladium, la phase ainsi formée ne borde pas les joints de grains, mais s'individualise au sein du matériau.

Dans ces conditions, le nickel ne remplit donc plus son rôle d'activateur de la diffusion du chrome. La couche de chromine n'est plus alimentée et l'alliage se dégrade suite à l'initiation

du phénomène de peste. La conséquence de ceci est illustrée par la micrographie suivante (Figure 12) sur laquelle on peut observer la surface de la plaquette ayant subi une oxydation à 1300°C.

Les bords de l'échantillon sont des endroits particuliers où l'oxyde est soumis à des tensions mécaniques, qui provoquent une fissuration de l'oxyde et permettent l'oxydation du molybdène et du tungstène. Leur volatilisation entraîne l'écaillage de la couche initiale, et la formation d'une pustule.

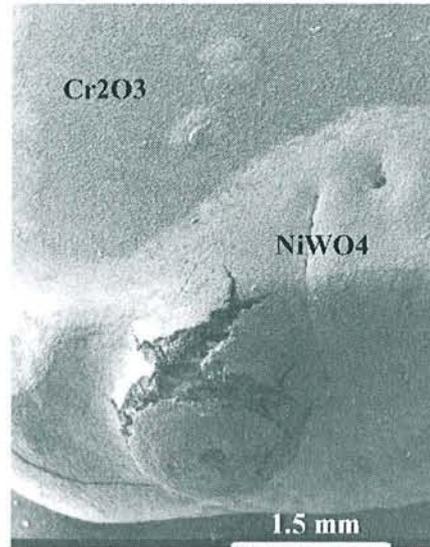


Figure 12 : Illustration de la dégradation de l'alliage 39Cr-28Mo-28W-5Ni par le phénomène de peste (oxydation de 15 heures à 1300°C).

Cette micrographie (Figure 12) réalisée en mode électrons secondaires nous permet de visualiser un deuxième oxyde (en blanc). Une analyse EDS permet de déterminer qu'il s'agit de l'oxyde NiWO_4 . Il est observable essentiellement sur le pourtour de l'échantillon, à l'endroit où la couche d'oxyde est soumise aux plus fortes tensions. On en conclut donc que sa formation est liée au mécanisme d'oxydation catastrophique de l'alliage.

Enfin, la micrographie ci-contre (Figure 13) présente la répartition des oxydes Cr_2O_3 et NiWO_4 dans l'épaisseur de la couche. On observe qu'ils sont disposés en feuillets plus ou moins réguliers. L'épaisseur de la couche d'oxyde (plus de 500 μm) traduit la rapidité de la destruction de l'alliage

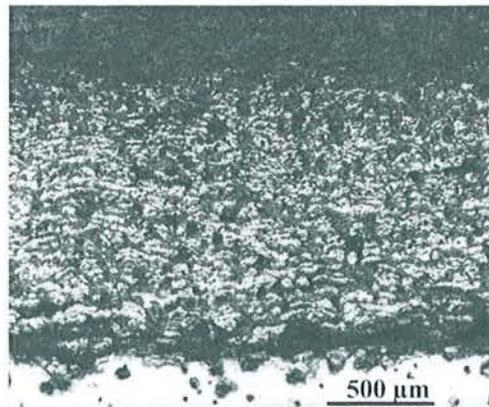


Figure 13 : Disposition en feuillets des oxydes Cr_2O_3 et NiWO_4 (alliage 39Cr-28Mo-28W-5Ni oxydation de 15 heures à 1300°C).

Un mécanisme équivalent à celui proposé pour les alliages base WMo frittés avec du palladium peut être invoqué pour illustrer l'oxydation catastrophique des compositions contenant du nickel. Les phases enrichies en cet élément, ne jouent pas de rôle de chemin de diffusion pour le chrome. Très rapidement, la couche de chromine initiale n'est donc plus alimentée et les défauts permettent l'oxydation des éléments réfractaires molybdène et tungstène.

.I.D Conclusion partielle :

Plusieurs éléments ont été testés comme agent de frittage, produisant des effets différents. Le cobalt ne permet pas d'obtenir un alliage parfaitement homogène par le protocole expérimental que nous nous sommes fixé. L'aluminium est un bon agent de frittage mais il n'a pas d'effet significatif sur la diffusion des éléments, du chrome en particulier, aux températures d'essai. La résistance en oxydation qui est observée est donc insuffisante. Le nickel est le métal le plus efficace en terme d'activation du frittage des poudres. Toutefois, son rejet de la matrice WMo lorsque le taux de chrome diminue, conduit à la formation d'une phase très riche en nickel, qui s'oxyde pour former NiWO_4 non couvrant et initie le mécanisme d'oxydation catastrophique du matériau. Le palladium est donc incontestablement le métal le plus approprié pour obtenir des alliages résistants à l'oxydation à 1300°C . Un taux minimal de 1 % massique est toutefois nécessaire afin de former autour des grains de l'alliage la phase $\alpha\text{-CrPd}$ servant de chemin de diffusion préférentielle pour le chrome.

Partant de ce constat, et comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, les compositions qui ont été élaborées par la suite ont eu pour objectif de tenter de pallier au problème de fluage de l'alliage de référence 39Cr-30Mo-30W-1Pd. Chacune de ces compositions a été testée en thermogravimétrie.

.II Influence du recuit

Des alliages ayant la composition de référence ont été recuits à 1600°C pendant des durées variables afin de faire croître les grains et d'améliorer la résistance mécanique de l'alliage. La caractérisation microstructurale a révélé un blocage de la croissance des grains après 24 heures de recuit, blocage que nous avons attribué à la présence d'oxydes internes.

Tous les alliages n'ont pas pu faire l'objet à la fois de tests de fluage et d'oxydation. Les courbes présentées à la figure suivante sont relatives aux alliages recuits 16, 24 et 50 heures (compositions identifiées A9, A10 et A11 respectivement).

Les courbes sont comparées à celle obtenue avec l'alliage A1, qui n'a pas subi de traitement thermique à 1600°C.

Les essais ont été conduits sur des durées supérieures à 100 heures pour les alliages les plus résistants c'est-à-dire ceux ayant subi les temps de recuit les plus courts. La figure ci-contre (Figure 14) illustre clairement que l'augmentation du temps de recuit diminue considérablement la résistance en oxydation. L'alliage recuit 50 heures subit une brutale perte de masse après seulement 10 heures d'oxydation à 1300°C.

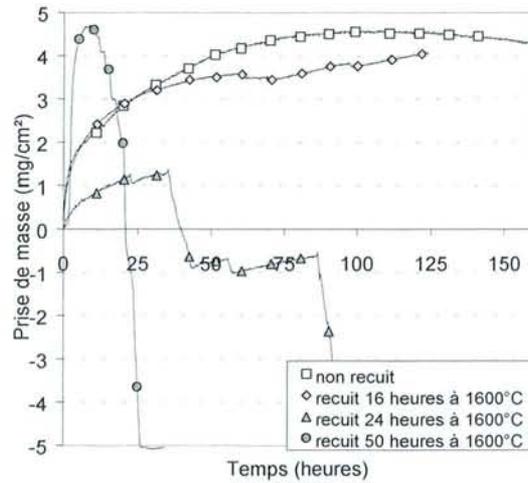


Figure 14 : Courbes d'oxydation à 1300°C d'alliages WMo en fonction du temps de recuit à 1600°C.

Les courbes thermogravimétriques montrent donc que le grossissement des grains influence négativement sur la résistance des alliages vis-à-vis de l'oxydation à 1300°C. L'explication la plus probable qui puisse être avancée s'oriente une fois de plus vers la problématique de la diffusion du chrome. En effet, nous avons montré que cet élément diffuse presque exclusivement au joints de grains via la phase CrPd. Par conséquent, le grossissement des grains entraîne une diminution du nombre de joints de grains arrivant à la surface de l'échantillon, et ralentit donc l'approvisionnement de la surface en chrome nécessaire à la croissance de la couche de chromine.

.II.A.1 Observations

L'observation des échantillons après les tests d'oxydation révèle des faciès identiques à ceux observés auparavant, c'est-à-dire une dégradation de l'alliage par oxydation des métaux réfractaires en oxydes non couvrants type Cr_2WO_6 ou volatils comme MoO_3 .

L'observation de l'échantillon A11, recuit 50 heures à 1600°C et qui se caractérise par une oxydation catastrophique après un temps d'expérimentation très court, a permis de révéler une

ségrégation importante de palladium en surface du matériau. Les images X ci-après (Figure 15) mettent en évidence la répartition des 4 éléments de l'alliage à l'interface métal oxyde.

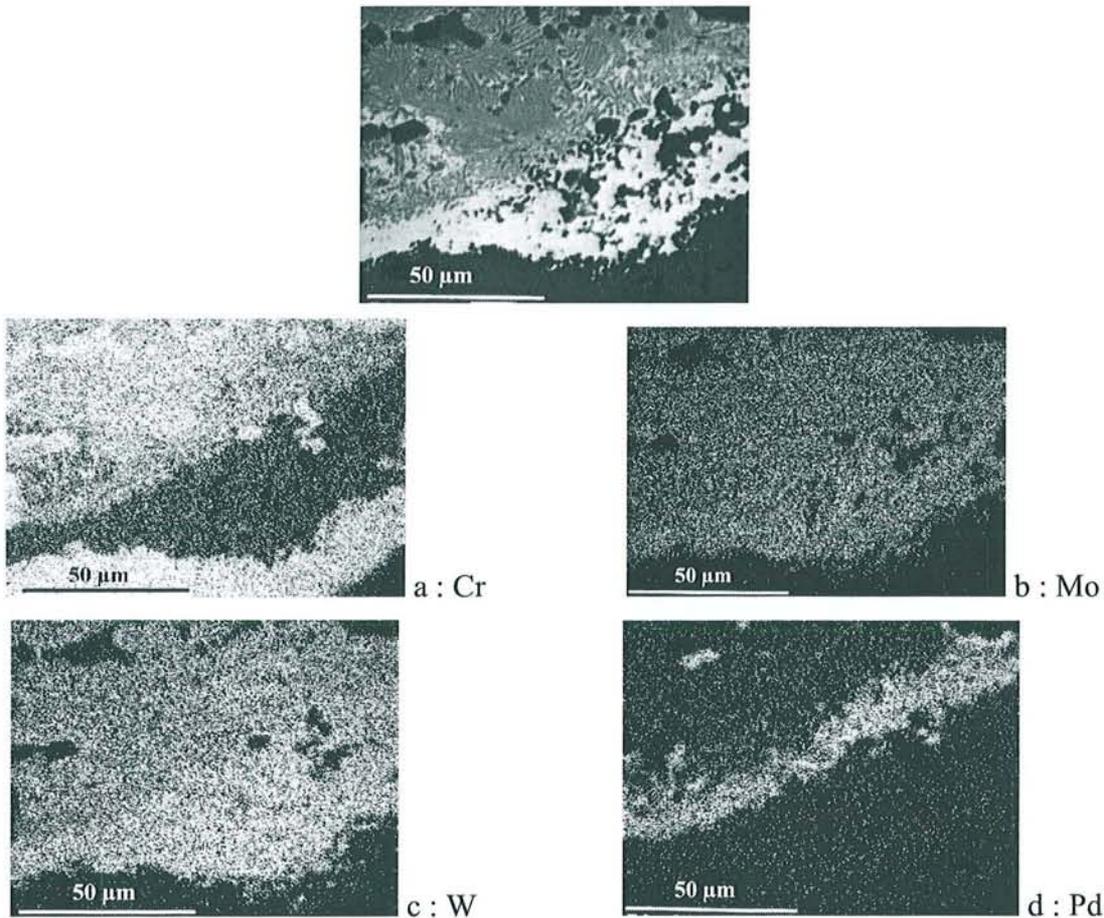


Figure 15 : Images X de l'interface Métal/oxyde de l'alliage A11 après 50 heures d'oxydation à 1300°C

En raison du fort contraste existant entre les différentes phases, l'image en électrons rétrodiffusés de l'interface ne permet pas de visualiser l'oxyde de chrome. Celui-ci est mis en évidence par l'image X du chrome (a) qui révèle nettement le soulèvement de la couche par les oxydes de molybdène et de tungstène, comme le montrent les images X correspondantes (b, c).

La répartition du palladium est illustrée par l'image X notée (d). On s'aperçoit qu'il s'est formé une large bande enrichie en palladium que l'on situe, par comparaison avec l'image générale, à l'extrême surface du matériau. Aucune analyse précise n'a pu être réalisée de cette interface en raison de la très forte nitruration de l'alliage qui a lieu pendant l'oxydation catastrophique de l'alliage.

La présence de cette zone enrichie en palladium n'a été observée que dans ce cas précis où l'alliage a subi une oxydation catastrophique pendant plusieurs dizaines d'heures. Dans les

autres cas, l'essai était stoppé rapidement lorsque la volatilisation devenait trop importante afin de ne pas polluer l'appareillage. Ce résultat illustre le rejet du palladium de l'alliage pendant l'oxydation, L'oxydation entraîne en effet un appauvrissement en chrome de l'interface, induisant un rejet du palladium d'abord au joint de grain. Ce résultat a été mis en évidence par le profil de concentration réalisé sur l'alliage A1 (Figure 3). Lorsque le matériau subit une oxydation catastrophique, la zone déchromisée s'oxyde à son tour en MoO_3 et Cr_2WO_6 , ne laissant en surface que la phase enrichie en palladium.

La présence en surface de cette phase riche en palladium, qui semble manifester une bonne résistance à l'oxydation, peut expliquer la structure en feuillets de l'oxyde pendant l'oxydation catastrophique. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'oxydation du molybdène et du tungstène est arrêtée lorsque cette phase se forme, celle-ci servant ensuite de barrière de diffusion pour les éléments réfractaires. Ce mode d'action pourrait permettre à la couche de chromine de se reformer, en même temps qu'une zone déchromisée qui s'oxyde à son tour, et ainsi de suite.

Ce raisonnement est renforcé par l'observation des couches d'oxyde des alliages ayant subi un test de fluage à chaud et qui, comme nous l'avons précisé précédemment, se sont très fortement oxydés.

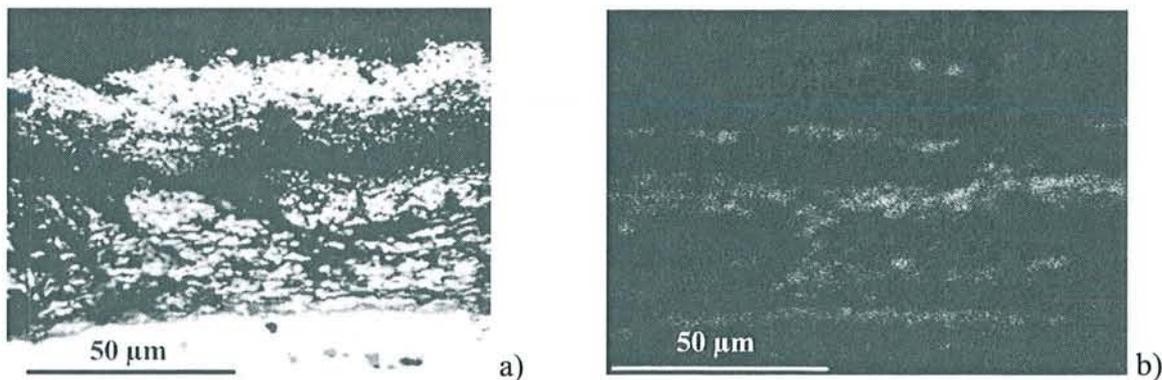


Figure 16 : Couche d'oxyde formée au cours d'un test de fluage trois points de 200 heures avec l'alliage A17 à 1200°C sous 20 MPa a : image générale b : image X du palladium.

Les images de la figure ci-dessus (Figure 16) mettent en évidence la répartition du palladium dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Pd contenant une dispersion d'oxyde de chrome et d'yttrine. Nous avons montré dans le chapitre précédent que cet alliage offre la meilleure tenue en fluage mais qu'après un test de 200 heures, il était ressorti très oxydé.

L'image X met en évidence des bandes d'oxydes riches en palladium, ainsi qu'un enrichissement en ce métal à l'extrême surface de l'alliage.

.II.A.2 Conclusion partielle

L'étude de l'influence de la microstructure sur la résistance en oxydation a montré qu'un grossissement des grains est néfaste, car il conduit à une diminution du nombre de joints de grains donc du nombre de chemins de diffusion pour le chrome.

Les essais effectués ont permis de préciser le mécanisme d'oxydation catastrophique. L'oxydation successive du chrome, puis des métaux réfractaires molybdène et tungstène conduit à la ségrégation du palladium à la surface de l'alliage. Cet élément se retrouve ensuite dispersé dans la couche d'oxyde lorsque l'alliage subit une oxydation catastrophique de longue durée.

Comme indiqué au chapitre IV, ces alliages n'ayant pas montré de tenue en fluage satisfaisante, des compositions, à teneurs variables en Mo et W, ont été préparées et testées en oxydation à 1300°C. Les résultats correspondants sont donnés ci-après.

.III Influence du rapport Mo/W

.III.A.1 Compositions

Les compositions des alliages sont rappelées dans le tableau suivant (Tableau 4). En raison de leur forte proportion en métaux réfractaires, ces nouvelles compositions ont été recuites à 1600°C pendant 24 heures. Les résultats des essais d'oxydation correspondants sont comparés à ceux obtenus avec l'alliage A10 recuit dans les mêmes conditions.

	Mo/W	Cr	Mo	W	Pd
A12	3	39	45	15	1
A13	2	39	40	20	1
A10	1	39	30	30	1
A14	1/2	39	20	40	1
A15	1/3	39	15	45	1

Tableau 4 : Composition des alliages CrMoWPd : variation du rapport Mo/W

III.A.2 Thermogravimétrie

Les courbes thermogravimétriques (Figure 17) mettent en évidence une nette amélioration de la tenue en oxydation lorsque le taux de molybdène diminue. Les compositions ayant un rapport Mo/W supérieur à 1 subissent une oxydation catastrophique dès les premières heures d'oxydation. Par contre, les compositions contenant majoritairement du tungstène, résistent à une oxydation de plus de 100 heures à 1300°C.

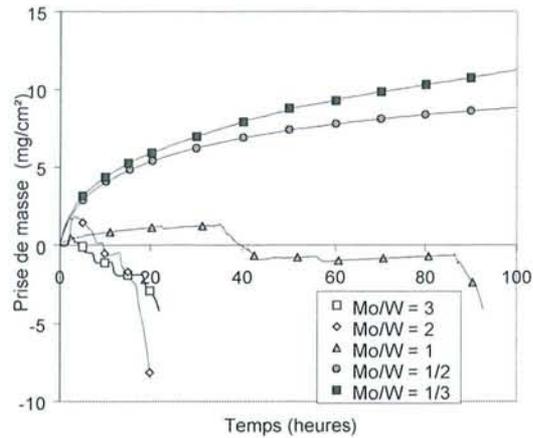


Figure 17 : Courbes thermogravimétriques d'alliages WMo : influence du apport Mo/W

Les résultats de cette série d'expériences d'oxydation indiquent que le phénomène d'oxydation catastrophique semble plus directement lié à la volatilisation de MoO_3 qu'à la diffusion du chrome. En effet, celui-ci diffusant a priori moins rapidement dans le tungstène que dans le molybdène, on aurait pu s'attendre à avoir un classement inverse des alliages.

III.A.3 Observations

L'observation de l'interface métal oxyde des alliages enrichis en molybdène ($\text{Mo/W} = 2$ et 3) montre deux types de faciès qui sont présentés sur les micrographies suivantes (Figure 18). Ces deux faciès d'oxydation sont observables sur les deux échantillons.

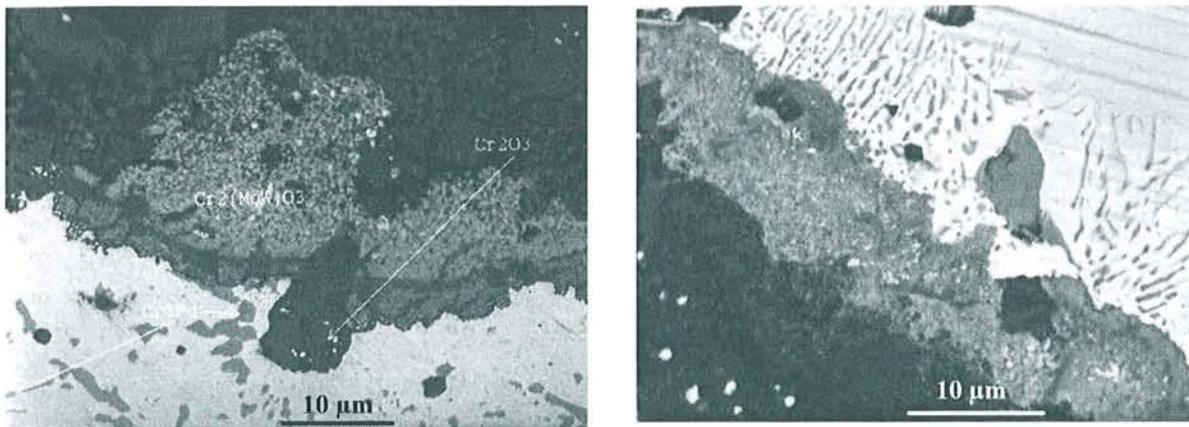


Figure 18 : Interfaces métal oxyde des alliages A12 et A13 oxydés 20 heures à 1300°C
a : Visualisation des oxydes en surface b : Visualisation de l'oxydation interne de l'alliage

La première micrographie met en évidence les oxydes présents à l'interface. Une importante couche d'oxyde de chrome s'est formée (en noir) en dessous de laquelle on observe des oxydes mixtes de chrome, molybdène et tungstène de type $\text{Cr}_2(\text{MoW})\text{O}_6$. Les images mettent également en évidence des précipités d'une phase très riche en palladium, suffisamment gros pour être analysés par microsonde électronique. La composition de cette phase est donnée dans le tableau ci-après (Tableau 5). La micrographie (b) révèle une oxydation interne de l'alliage sous l'oxyde de chrome, illustrant le fait que l'oxydation catastrophique débute par une diffusion de l'oxygène dans la zone déchromisée. Enfin, la phase riche en palladium se présente sous la forme de fines lamelles orientées perpendiculairement à l'interface.

	Chrome	Molybdène	Palladium	Tungstène
% massique	64,31	5,40	24,52	5,77
% atomique	79,54	3,62	14,82	2,02

Tableau 5 : Composition de la phase riche en palladium

Les observations des alliages riches en tungstène après plus de 100 heures d'oxydation mettent en évidence des couches d'oxydes beaucoup plus compactes et adhérentes, justifiant les résistances en oxydation mesurées. Les micrographies suivantes (Figure 19) montrent des couches composées exclusivement de chromine.

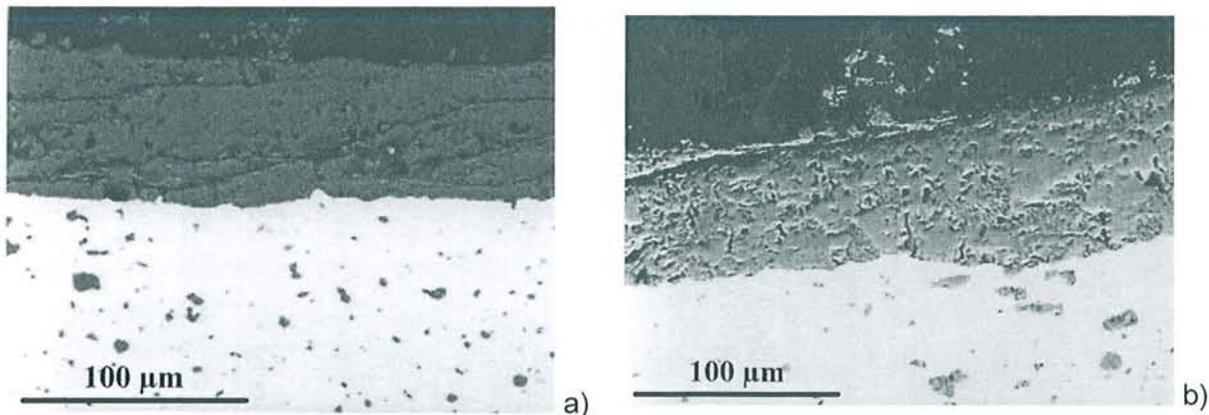


Figure 19 : Couches d'oxydes formées sur les alliages A14 et A15 oxydés 100 heures à 1300°C

L'oxyde mixte Cr_2WO_6 est observé en faible quantité en surface de la couche d'oxyde et uniquement dans les premières heures d'oxydation. Après une certaine durée d'oxydation, l'oxyde est constitué exclusivement de chromine. Ce résultat sera davantage explicité dans la partie suivante. La micrographie ci-contre (Figure 20) réalisée en mode électrons rétrodiffusés permet de distinguer très facilement cet oxyde de la chromine.

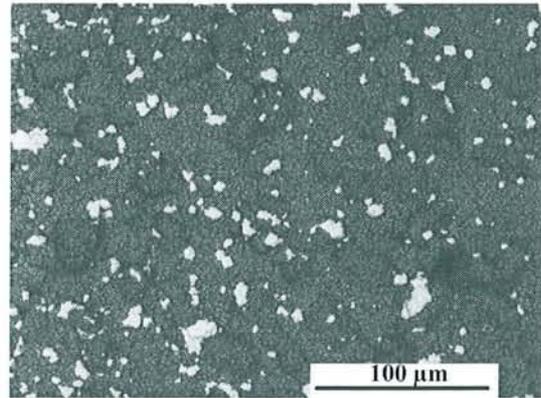


Figure 20 : Visualisation de l'oxyde Cr_2WO_6 formée sur l'alliage A15 oxydé 10 heures à 1300°C

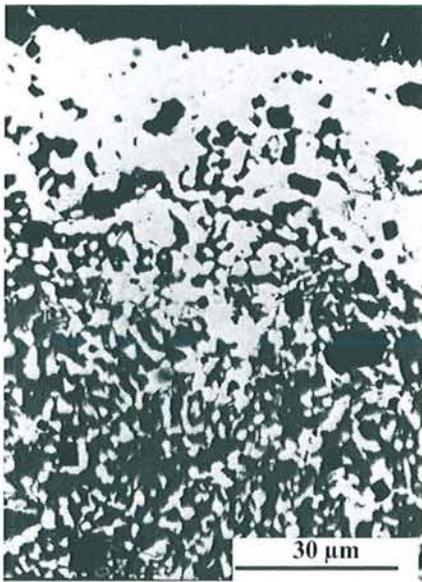


Figure 21 : Visualisation de la structure de l'alliage A15 après mise à l'équilibre à 1300°C

Enfin, l'observation en coupe de l'alliage A15, ayant le taux de tungstène le plus élevé montre que l'alliage est devenu biphasé. L'alliage homogène après un recuit à 1600°C s'est équilibré pour donner deux phases à 1300°C conformément au diagramme de phases que nous avons déterminé et présenté au chapitre III.

La micrographie ci-contre (Figure 21) met en évidence une phase sombre majoritaire, riche en chrome, et une phase blanche riche en tungstène.

Les compositions des deux phases sont données dans le tableau suivant (Tableau 6):

Phase		Chrome	Molybdène	Palladium	Tungstène
Phase blanche	% massique	10,70	21,20	0	67,38
	% atomique	25,27	28,10	0	46,62
Phase noire	% massique	47,75	15,71	0,82	34,46
	% atomique	71,90	12,82	0,60	14,68

Tableau 6 : Compositions des deux phases constituant l'alliage A15 ($Mo/W = 1/3$) après mise à l'équilibre à 1300°C

Un profil de diffusion a été réalisé sur cet alliage (Figure 22), qui a permis de montrer que l'interface déchromisée a exactement la même composition que la phase blanche enrichie en tungstène rencontrée à cœur de l'alliage. Enfin, ce profil révèle la présence de précipités d'une phase riche en palladium de composition voisine de celle observée dans les alliages A12 et A13 (Tableau 5).

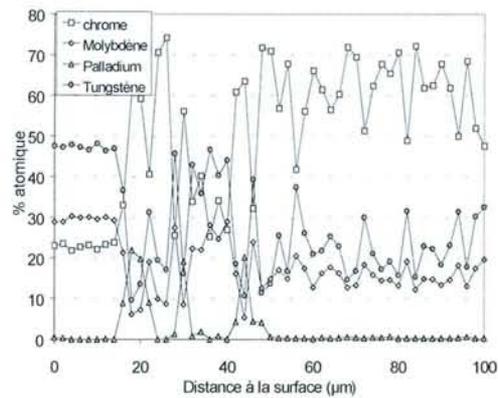


Figure 22 : Profil de diffusion dans l'alliage A15 après 100 heures d'oxydation à 1300°C

.III.A.4 Discussion

Les études de Lee et Simkovitch [3, 4, 5, 6] sur les alliages base W et/ou Mo ont montré que l'initiation de l'oxydation de ces matériaux consistait en une oxydation simultanée des trois éléments Cr, Mo et W en Cr_2O_3 , Cr_2WO_6 et/ou Cr_2MoO_6 . Puis les oxydes mixtes se décomposent en Cr_2O_3 et WO_3 ou MoO_3 volatils pour former une couche de chromine dense en surface du matériau.

Ce mécanisme est vérifié pour les alliages CrMoW dont le rapport massique Mo/W est inférieur à 1 puisque l'oxyde Cr_2WO_6 a été observé uniquement en surface de la couche de chromine après quelques heures d'oxydation, signifiant ainsi qu'il s'est formé pendant les premières minutes du test. Le fait qu'il soit toujours observable après 10 heures d'oxydation à 1300°C indique une stabilité relativement grande, sa décomposition en Cr_2O_3 et WO_3 se faisant très lentement.

En revanche, l'oxyde Cr_2MoO_6 est instable à la température d'expérimentation. Une grande quantité de cet oxyde se forme durant l'oxydation des alliages riches en molybdène. Sa décomposition très rapide et la volatilisation de MoO_3 induisent une destruction de la couche de chromine initiale et par conséquent une oxydation catastrophique du matériau.

Ces deux cas de figure mettent clairement en évidence que le phénomène de peste qui peut dégrader les alliages est directement relié à la formation d'oxyde de molybdène et à sa volatilisation. Lorsque l'on enrichit la matrice de l'alliage en tungstène, on minimise les risques d'oxydation catastrophique du matériau.

La concentration élevée en tungstène de l'alliage A15 a induit une mise à l'équilibre du matériau en deux phases. Les analyses par microsonde électronique indiquent que la zone déchromisée de l'alliage a la même composition que la phase riche en tungstène observée à cœur du matériau. La résistance à l'oxydation semble donc assurée par la seconde phase qui offre une importante réserve en chrome pouvant diffuser rapidement vers la surface.

Enfin, ces tests ont permis d'identifier par microsonde la composition de la phase appelée jusqu'à présent $\alpha\text{-CrPd}$. En réalité, cette phase a une composition proche de Cr_3Pd (% massique). Or, d'après le diagramme binaire Cr-Pd (Figure 23), cette phase Cr_3Pd n'existe pas. Il semble donc qu'elle soit stabilisée par la présence des très faibles quantités de molybdène et de tungstène qui ont été identifiées.

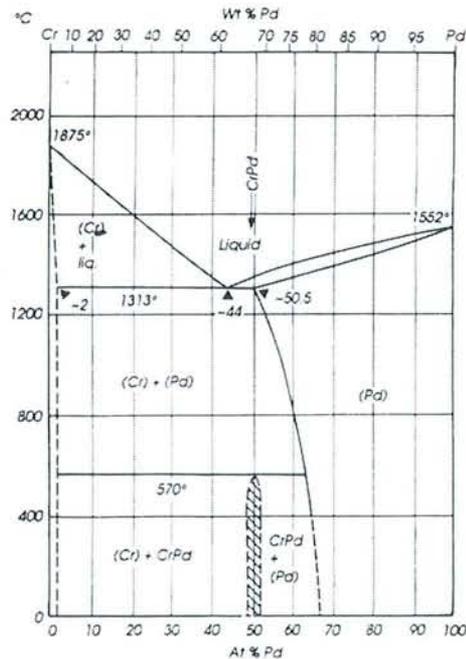


Figure 23 : diagramme de phase Cr-Pd [16]

Cette étude ayant permis de mettre à jour des compositions résistant à l'oxydation sur de longues durées, les alliages correspondants ont fait l'objet d'un travail plus approfondi, en faisant varier entre autre la température d'oxydation.

.IV Influence de la température

Le comportement en oxydation des trois meilleures compositions, c'est-à-dire les alliages A10, A14 et A15 (Mo/W = 1, 1/2, 1/3 recuits 24 heures à 1600°C) a été étudié à 1100, 1200 et 1300°C. Les figures suivantes (Figure 24) présentent les évolutions des prises de masse avec le temps.

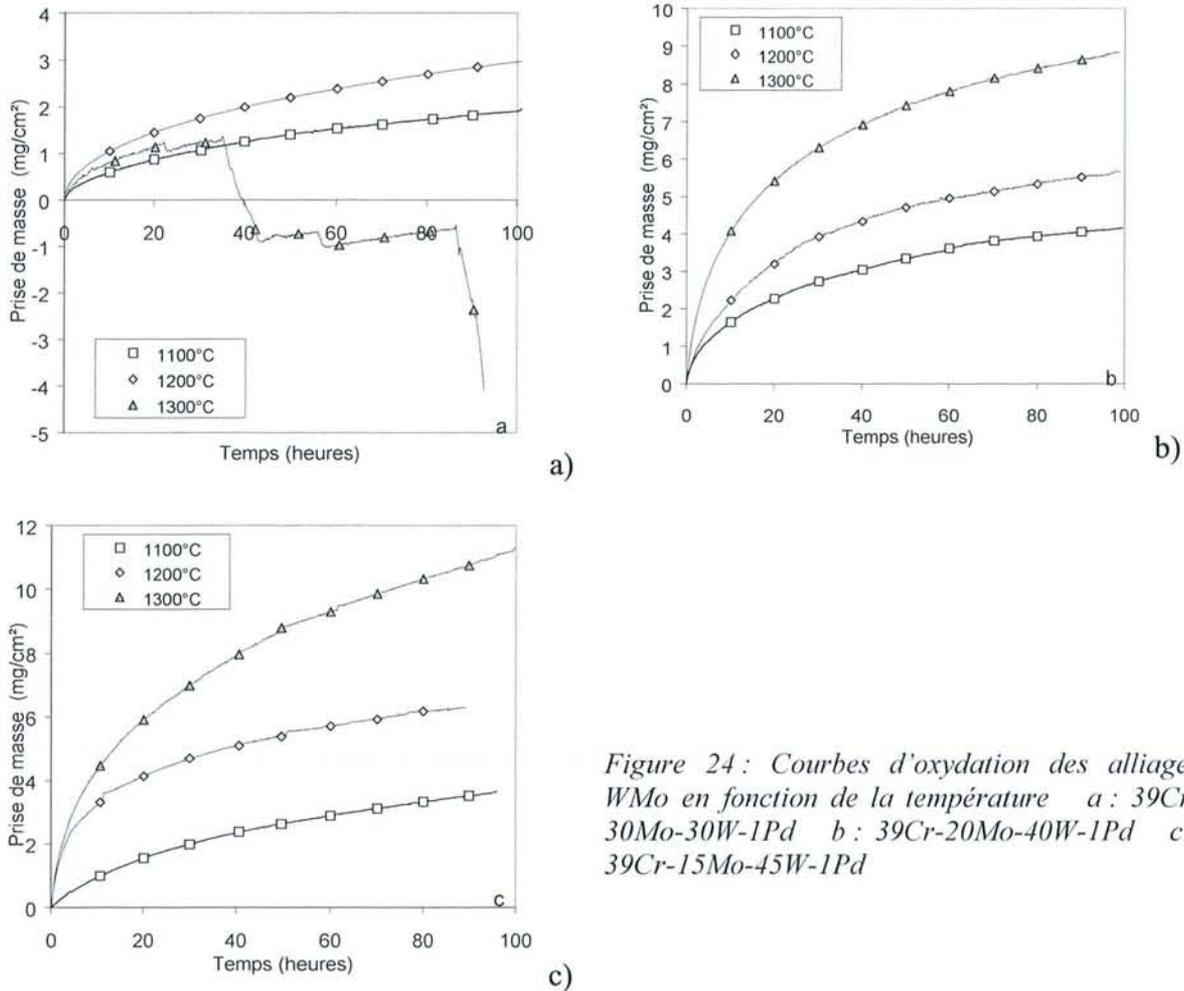


Figure 24 : Courbes d'oxydation des alliages WMo en fonction de la température a : 39Cr-30Mo-30W-1Pd b : 39Cr-20Mo-40W-1Pd c : 39Cr-15Mo-45W-1Pd

Les courbes correspondant à l'alliage 39Cr-30Mo-30W-1Pd, montrent que celui-ci ne souffre plus du phénomène de peste aux températures de 1200 et 1100°C. Les thermogrammes mettent en évidence une croissance parabolique classique d'une couche d'oxyde en surface de l'alliage.

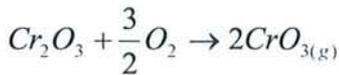
Dans le cas des alliages enrichis en tungstène (A14 et A15) aucun phénomène de peste n'est observé quelle que soit la température.

D'un point de vue cinétique, si l'on suppose que la croissance de la couche d'oxyde est régie par la diffusion à l'état solide, la cinétique parabolique peut être décrite par l'expression suivante :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = \frac{k'_p}{\frac{\Delta m}{S}} \quad \text{①}$$

où $\frac{\Delta m}{S}$ est la prise de masse en g.cm^{-2} et k'_p la contante parabolique d'oxydation.

Certains auteurs [17, 18] ont montré qu'il fallait tenir compte de la volatilisation de l'oxyde de chrome lorsque la température d'expérimentation est supérieure à 1000°C . En effet, l'oxyde Cr_2O_3 réagit avec l'oxygène de l'atmosphère pour former un oxyde de Cr^{VI} volatil conformément à la réaction suivante :



L'évaporation de CrO_3 est une réaction d'interface, la cinétique décrivant ce procédé doit donc être linéaire et l'équation correspondante s'écrit :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = k'_i \quad \text{②}$$

Où k'_i est la constante d'évaporation.

La vitesse instantanée de la prise de masse peut donc être décrite par l'équation de Tedmon [19]

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = \frac{k'_p}{\frac{\Delta m}{S}} - k'_i \quad \text{③}$$

La détermination des constantes k'_p et k'_i a été réalisée en traçant l'évolution de la pente de la

courbe expérimentale en fonction de la prise de masse $\left(\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = f\left(\frac{\Delta m}{S}\right)\right)$ et en modélisant

la courbe obtenue par l'équation ③ par la méthode des moindres carrés.

Le traitement numérique a été réalisé grâce au logiciel Microcal Origin software¹. Un exemple représentatif des calculs qui ont été réalisés est présenté à la figure ci-après (Figure 25).

Cette figure illustre le résultat du traitement de la courbe de thermogravimétrie obtenu avec l'alliage A15 (Mo/W = 1/3) oxydé 100 heures à 1300°C. La courbe expérimentale a bien une allure d'hyperbole et se modélise parfaitement conformément à l'équation théorique. Des coefficients de corrélation R^2 voisins de 0,95 ont été obtenus pour l'ensemble des courbes ainsi traitées.

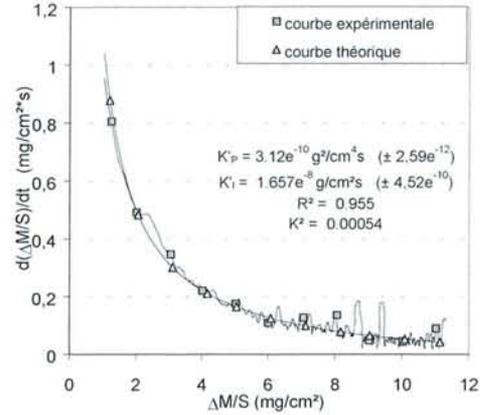


Figure 25 : Détermination des constantes K'_p et k'_i de l'alliage A15 oxydé 100 heures à 1300°C

Les constantes ont été déterminées pour les alliages n'ayant pas subi d'oxydation catastrophique - donc les alliages A14 et A15 (Mo/W = 1/2 et 1/3) - aux trois températures et l'alliage A10 (Mo/W = 1) à 1100 et 1200°C. Les résultats sont présentés sur les figures suivantes (Figure 26).

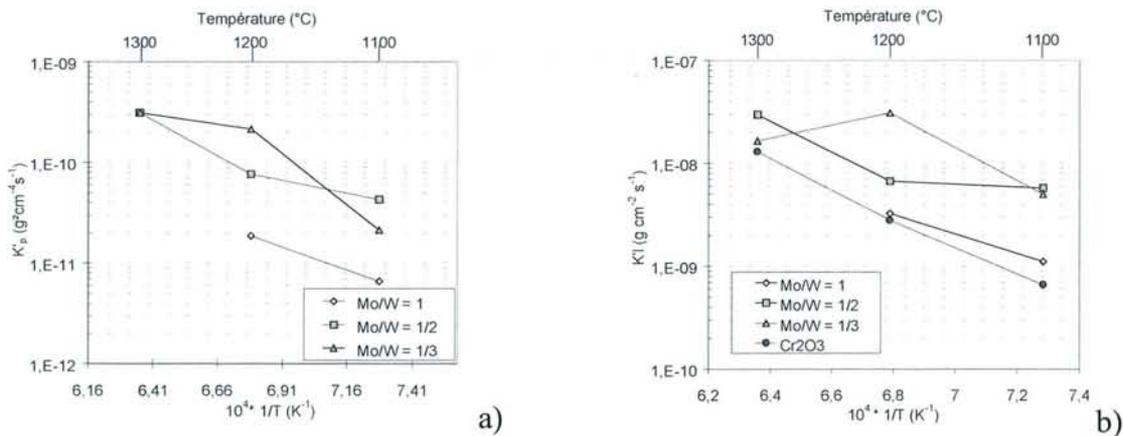


Figure 26 : Constantes d'oxydation et de volatilisation des alliages A10, A14 et A15 en fonction de la température a : K'_p b : K'_i

¹ Microcal TM

Une comparaison des mesures de K'_p à 1100°C et 1200°C met en évidence des constantes relativement proches. On note toutefois un meilleur comportement de l'alliage A10. En considérant plus particulièrement les compositions A15 et A14, on observe que le passage de 1100°C à 1200°C inverse la hiérarchie, l'alliage le plus riche en tungstène ayant la constante d'oxydation la plus faible à 1100°C.

Les valeurs de K'_p observées avec l'alliage A10 s'expliquent car l'alliage contient moins de tungstène que les deux autres nuances et par conséquent, la diffusion du chrome doit y être plus rapide. Toutefois, un faible taux de tungstène implique une concentration plus élevée en molybdène et c'est la raison pour laquelle cet alliage est victime du phénomène de peste à 1300°C.

En ce qui concerne les alliages A14 et A15, aucune comparaison raisonnable ne peut être réalisée étant donné que la mise en équilibre qui s'opère dans l'alliage A15 doit influencer sur les propriétés en oxydation du matériau.

Les mesures de K'_1 montrent des valeurs équivalentes à 1300°C pour les deux compositions A14 et A15. Une comparaison avec la constante de volatilisation enregistrée sur une pastille d'oxyde de chrome pur met en évidence que cet oxyde est exclusivement formé sur les alliages pendant l'oxydation à 1300°C.

La même conclusion peut être tirée au regard des résultats obtenus avec l'alliage A10 à 1100°C et 1200°C, les constantes K'_1 déterminées étant égales aux constantes de volatilisation de la pastille de chromine.

Par contre, pour ces températures les vitesses de volatilisations calculées avec les compositions A14 et A15 sont beaucoup plus élevées. De plus, les évolutions des constantes avec la température sont différentes pour ces deux alliages.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'oxyde Cr_2WO_6 est observable en surface de la plaquette d'oxydation après plusieurs heures d'oxydation à 1300°C (Figure 20). Cet oxyde se décompose progressivement en Cr_2O_3 et WO_3 volatils à de telles températures. Par conséquent, l'importante volatilisation observée aux basses températures s'explique par le fait que la constante k'_1 calculée reflète la somme de la volatilisation de la chromine et de la volatilisation de l'oxyde WO_3 . Plus la température d'oxydation est basse, et plus la formation d'oxyde de tungstène est favorisée par la faible diffusion du chrome.

Ainsi, à 1100°C, les alliages A14 et A15 présentent de fortes constantes de volatilisation. A 1200°C, la constante de volatilisation de l'alliage A14 n'augmente pas car la hausse de la

température permet au chrome de diffuser plus rapidement et par conséquent de former la chromine au détriment de l'oxyde de tungstène.

Dans le cas de l'alliage A15, le même mécanisme doit avoir lieu mais la grande concentration en tungstène induit obligatoirement la formation d'une grande quantité d'oxyde Cr_2WO_6 , la constante de volatilisation reste donc très supérieure à celle correspondant à de la chromine pure.

A 1300°C , le chrome diffuse suffisamment rapidement pour prendre le pas sur la formation de l'oxyde mixte et la constante de volatilisation que nous déterminons pour ces alliages correspond donc majoritairement à la volatilisation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

.IV.A.1 Conclusion partielle

L'exploration des propriétés en oxydation des alliages base WMo en fonction du ratio massique Mo/W et de la température a permis de montrer que le molybdène est l'élément responsable de la dégradation des alliages par le phénomène de peste et qu'une augmentation du taux de tungstène permet de s'affranchir de ce problème. Toutefois, une proportion trop élevée en cet élément n'est pas favorable car elle conduit à la formation de Cr_2WO_6 non protecteur et qui se décompose relativement lentement en WO_3 volatil et Cr_2O_3 .

Le positionnement des constantes d'oxydation dans le diagramme d'Hindam et Whittle [20] montre par ailleurs que ces alliages riches en tungstène font partie des meilleurs alliages chromine formeur.

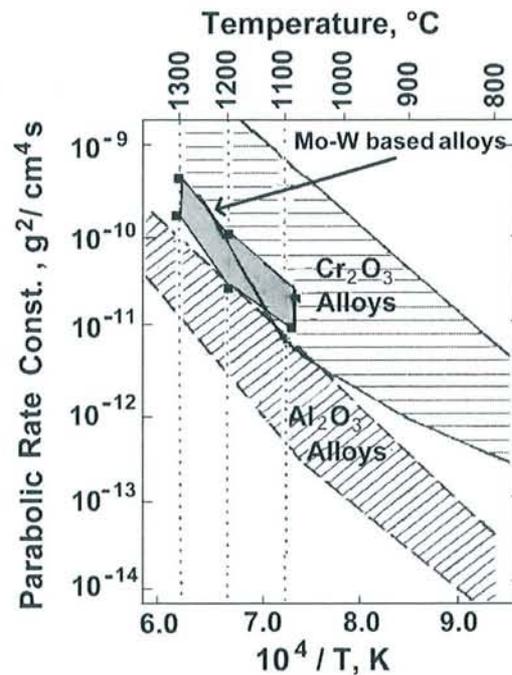


Figure 27 : Positionnement des constantes paraboliques des alliages base WMo dans le diagramme d'Hindam et Whittle

Comme indiqué au chapitre IV, afin d'améliorer les propriétés en fluage, une série de composition a été synthétisée, comportant des ajouts d'une seconde phase. Les résultats obtenus en oxydation à 1300°C avec ces alliages sont décrits ci-après.

.IV.B Ajout d'une dispersion d'oxyde :

Des essais ont été réalisés afin d'améliorer les propriétés en fluage des alliages base WMo. Ils ont consisté à ajouter une dispersion d'oxyde de chrome et d'yttrium dont les proportions ont été déterminées par une étude sur des alliages base nickel et que nous présentons au dernier chapitre de ce document. Il a été montré antérieurement que cette dispersion avait un effet très bénéfique sur les propriétés en oxydation, déjà observé par O.Kessler avec des ajouts de 5% volumique de chromine dans ces alliages.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

.IV.B.1 *Compositions*

Les compositions des alliages synthétisés sont rappelées dans le tableau ci-dessous (Tableau 7).

	Cr	Mo	W	Pd	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
A16	37,96	29,2	29,2	0,97	2,67 (5% vol)	0
A17	38,23	29,41	29,41	0,98	1,33 (2,5 %vol)	0,64 (1,25%vol)

Tableau 7 : Composition en % massique des alliages WMo avec dispersion d'oxydes

Les alliages ont été recuits 24 heures à 1600°C et par conséquent une comparaison directe peut être réalisée avec l'alliage A10 qui a subi ce même traitement thermique.

.IV.B.2 *Thermogravimétrie*

Les courbes thermogravimétriques mettent en évidence des comportements très différents entre les deux compositions. L'alliage A16 (Figure 28) subit dans un premier temps une très importante prise de masse puisque celle-ci atteint près de 20 mg/cm², après environ 50 heures. La courbe chute ensuite brutalement, révélant une destruction par oxydation catastrophique. L'alliage A17 (Figure 29) contenant une dispersion de chromine et d'yttrine résiste par contre parfaitement à 100 heures d'oxydation, avec une prise de masse relativement faible.

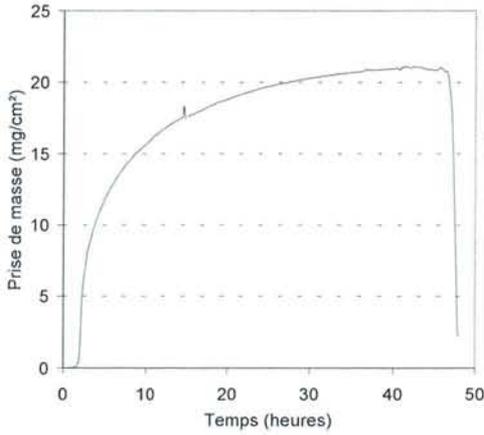


Figure 28 : Prise de masse de l'alliage A16 oxydé à 1300°C

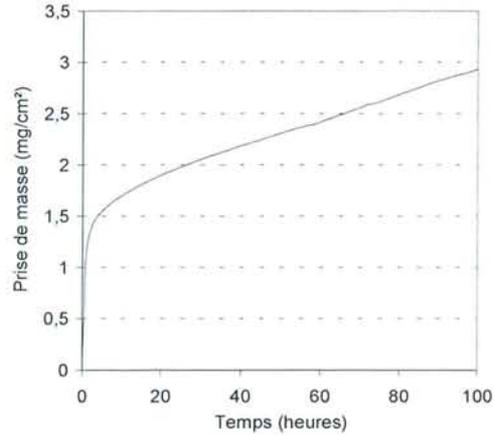


Figure 29 : Prise de masse de l'alliage A17 oxydé à 1300°C

Une détermination des constantes d'oxydation et de volatilisation a été réalisée à partir de la courbe de prise de masse de l'alliage A17. Les valeurs obtenues ne sont pas très satisfaisantes car il est évident que la courbe n'a pas une allure parabolique et ne correspond donc pas au modèle utilisé.

La figure ci-contre illustre cette difficulté (Figure 30). La courbe expérimentale ($d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de $(\Delta m/S)$) a bien une allure hyperbolique mais n'est que très difficilement modélisable, les paramètres d'affinement n'étant pas suffisamment optimisés. On obtient au mieux une valeur de R^2 égale à 0,77. Les valeurs montrent qu'il existe une incertitude de plus de 10 % sur la constante de volatilisation.

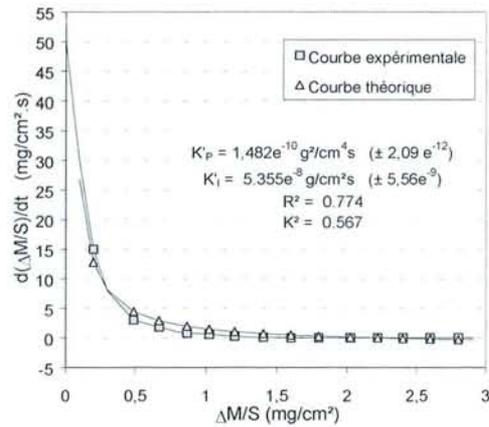


Figure 30 : déterminations des constantes d'oxydation et de volatilisation de l'alliage A17 à 1300°C

La valeur de $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ g cm}^{-2}$ est toutefois du même ordre de grandeur que la constante de volatilisation de la chromine à 1300°C.

.IV.B.3 Observations

L'observation de l'alliage A16 après oxydation révèle une dégradation par oxydation catastrophique selon un mécanisme identique à ce qui a été décrit pour certains des essais présentés précédemment.

En ce qui concerne l'alliage A17, nous avons observé un oxyde relativement dense et compact et d'une épaisseur très faible de l'ordre de 20 μm (Figure 31). La dispersion d'oxyde de chrome et d'oxyde d'yttrium est mise en évidence par les images X des éléments correspondants (Figure 31a et Figure 31b).

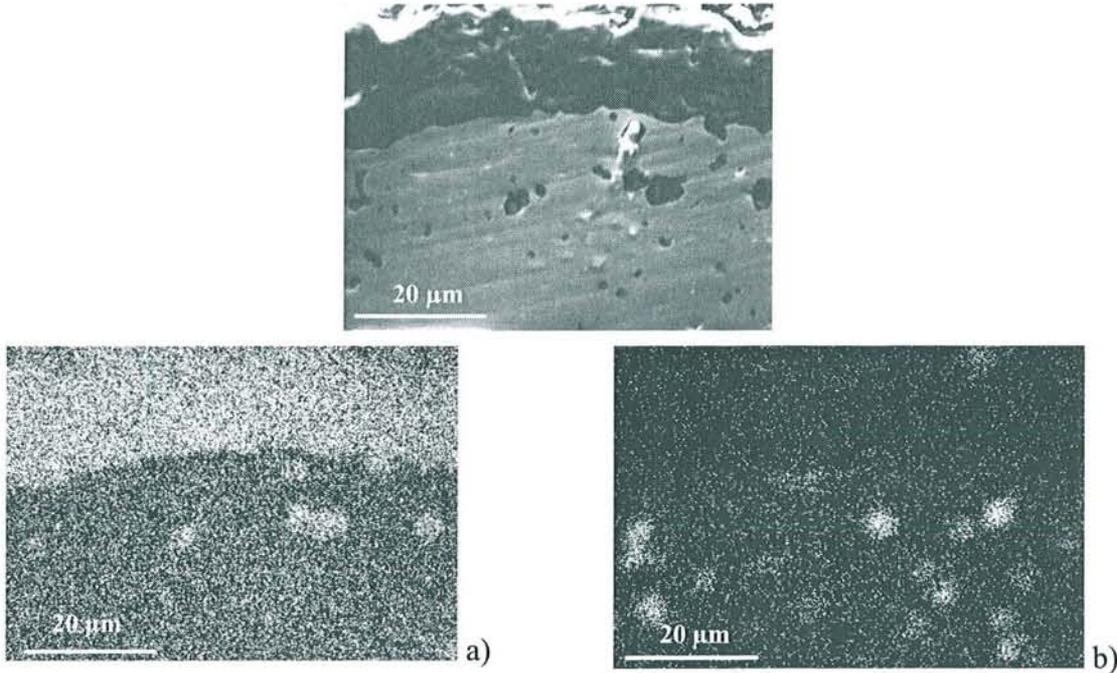


Figure 31 : Visualisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage A17 après 100 heures d'oxydation à 1300°C a : image X du chrome b : image X de l'yttrium

.V Ajout de carbures et de RuAl

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre relatif aux caractérisations en fluage à chaud, les tentatives d'ajout de carbure et d'intermétallique RuAl n'ont pas permis d'améliorer les propriétés en fluage et les échantillons se sont révélés être très peu résistants en oxydation durant les essais mécaniques. Nous avons donc réalisé des tests d'oxydation sur ces compositions. Les tableaux suivants rappellent les compositions des alliages élaborés (Tableau 8 et Tableau 9).

	T recuit	Cr	Mo	W	Pd	C
A19	1500°C	38,80	29,95	29,95	1	0,3
A20	1500°C	38,9	30	30	1	0,1

Tableau 8 : Composition des alliages : ajout de carbone

Alliage		Cr	Mo	W	Ru	Al
A21	(% at)	58,24	23,77	12,40	2,8	2,79
	(% mass)	38,10	28,7	28,7	0,95	3,55
RuAl						
A22	(% at)	58,23	23,55	12,28	5,94	
	(% mass)	38,2	28,5	28,5	4,8	

Tableau 9 : Composition des alliages WMo avec ajout de RuAl

.V.A.1 Thermogravimétrie

En raison de l'importante oxydation des alliages pendant le test de fluage à chaud, nous avons testé uniquement les échantillons A19 et A20 à 1200°C. La figure ci-contre (Figure 32) met en évidence qu'à cette température, ces échantillons n'offrent aucune résistance en oxydation puisqu'une perte brutale de masse est enregistrée après seulement quelques heures.

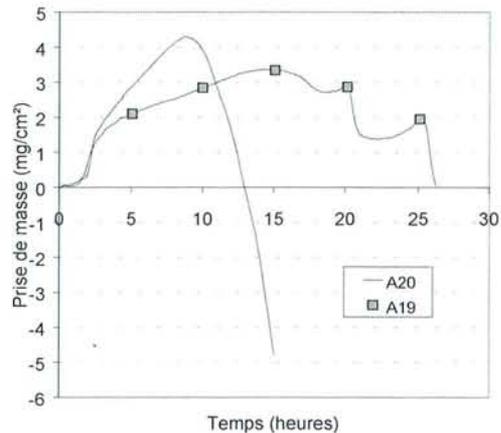


Figure 32 : Oxydation à 1200°C des alliages A19 et A20

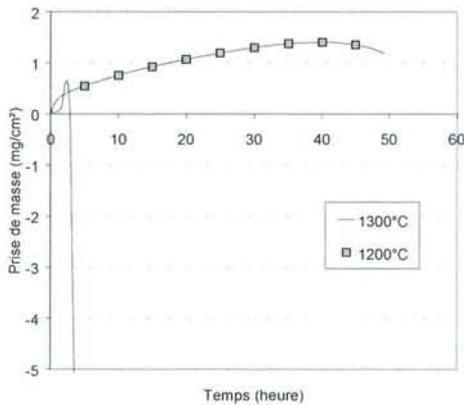


Figure 33 : Oxydation à 1300°C et 1200°C de l'alliage A22

Des résultats équivalents sont observés avec les alliages contenant du ruthénium et de l'aluminium. La figure ci-contre montre les résultats obtenus avec l'alliage A22 à 1300°C et 1200°C. L'alliage A21 n'a pas été testé étant donné que sa microstructure est identique. On constate une oxydation catastrophique dès les premières heures d'oxydation à 1300°C et après 50 heures environ à 1200°C.

.V.A.2 Observations

La micrographie ci-après (Figure 34) montre le faciès des couches d'oxydes qui se sont formées sur les alliages A19 et A20 contenant du carbone, et A22 contenant aluminium et ruthénium. La nature et la structure des couches d'oxydes observées reflètent une dégradation par le mécanisme de peste de l'alliage. Le contraste de phase permet de visualiser aisément les oxydes Cr_2O_3 et Cr_2WO_6 .

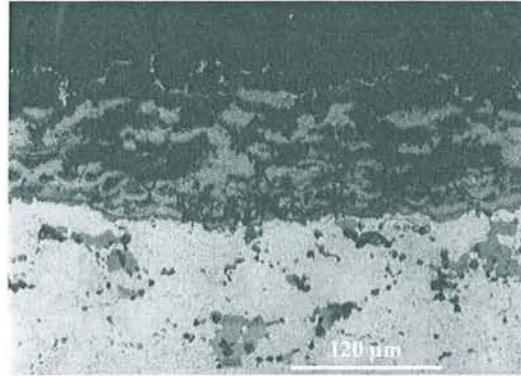


Figure 34 : Interface métal/oxyde de l'alliage A19 après oxydation à 1200°C

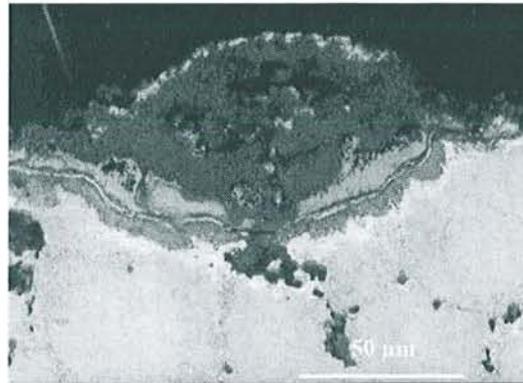
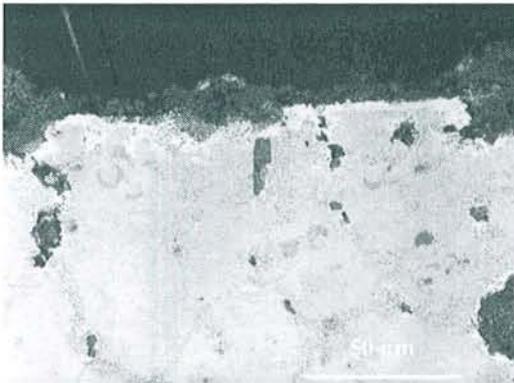


Figure 35 : Interface métal-oxyde de l'alliage A22 après oxydation à 1200°C a : aspect général b : Phénomène de peste

.V.A.3 Conclusion partielle :

Les tests d'oxydation ont donc confirmé les observations faites sur les échantillons après fluage c'est-à-dire que l'ajout de carbures ou de RuAl au matériau de départ diminue les propriétés de résistance à l'oxydation des alliages.

Par contre, les essais avec des dispersions d'oxyde ont montré un effet très bénéfique de ces éléments. Ce résultat n'est pas étonnant car il est connu que l'oxyde d'yttrium dispersé dans un alliage a un effet positif sur la tenue de la couche d'oxyde protectrice [21, 22, 23, 24, 25].

.VI Conclusion

Cette étude thermogravimétrique a permis de caractériser les alliages base WMo élaborés dans le but d'avoir des propriétés mécaniques à chaud satisfaisantes. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence de la nature de l'agent de frittage et nous avons pu constater que seul le palladium offre la possibilité à ces matériaux de montrer des résistances en oxydation à 1300°C de plusieurs heures. Ce métal est très peu soluble dans la matrice WMo et forme une phase, dont nous avons déterminé la composition, qui permet une diffusion rapide du chrome vers la surface de l'alliage.

Les multiples essais effectués nous ont montré que le paramètre principal à optimiser était la diffusion du chrome au sein de la matrice. Celle-ci est assurée presque uniquement aux joints de grains et c'est la raison pour laquelle un grossissement de ceux-ci par un traitement thermique a des conséquences négatives en oxydation.

Certaines compositions ont subi une importante dégradation en raison d'un phénomène de peste dont nous avons décrit le mécanisme. Ce phénomène paraît être essentiellement dû à la présence de molybdène.

Des compositions enrichies en tungstène ne subissant pas de phénomène de peste nous ont permis de réaliser une étude à plusieurs températures et de déterminer leurs constantes paraboliques d'oxydation. Les valeurs obtenues ont montré que ces matériaux font partie des meilleurs alliages chromine formeurs.

Enfin, de très bons résultats ont été obtenus avec une composition contenant des oxydes de chrome et d'yttrium en dispersion. Cette composition est en outre celle qui a offert le meilleur résultat en fluage trois points. Cet alliage a été élaboré suite aux résultats d'une étude sur des alliages nickel-chrome que nous présentons dans le chapitre suivant.

REFERENCES :

- [1] **D.S.EVANS**, High Temperature Materials, 6th plansee Seminar, (1968) p ;42 - 56
- [2] **Y.MURAMATSU, & T.TAKEDA**, J.Japan Soc. Powder and Powder Met., 23 (1976) 25
- [3] **D.B.LEE, & G.SIMKOVICH**, Oxid. Of Met. Vol.31, Nos.34, 1989
- [4] **D.B.LEE, & G.SIMKOVICH**, Oxid ; of Met. Vol 34, Nos 1/2, 1990
- [5] **D.B.LEE, & G.SIMKOVICH**, J. Less Common Met., 163 (1990) 51 - 62
- [6] **D.B.LEE,& G.SIMKOVICH**, J. Less Common Met., 169 (1991) 19 - 23
- [7] **J.KURTZ**, Proc. Second Annu. Spring Meeting, Metal Powder Assoc., 1946, 40
- [8] **J.H.BROPHY, L.A.SHEPHERD, & J.WULFF**, « Powder Metallurgy », ed. W. Leszinsky, AIME-MPI, Interscience, New York, 1961, p.113
- [9] **.H.BROPHY, H.W.HAYDEN, & J.WULFF**, trans AIME, 1962, 224, 797,
- [10] **H.W.HAYDEN & J.H.BROPHY**, J.Electrochem. Soc., 1963, 110, (7), 805
- [11] **O.KESSLER**, Thèse de l'université Henri Poincaré (1997)
- [12] **C.G.McKAMEY, P.F.TORTORELLI, J.H.DeVAN, & C.A.CARMICHAEL**, L. Matter. Res., 7 (1992) 2747
- [13] **T.C.CHOU, & T.G.NIEH**, JOM, December (1993) 15
- [14] **D.A.BERZTISS, R.R.CERCHIARA, E.A.GULBRANSEN, F.S.PETTIT, & G.H.MEIER**, Mater. Sci. Eng. **A155** (1992) 33
- [15] **K.YANAGIHARA, T.MARUYAMA, & K.NAGATA**, Intermetallics, 4 (1996) 33
- [16] **SMITHEL METALS REFERENCE BOOK**, 7th edition, ed.E.A.Brandes and G.B.Brook, 1992
- [17] **WAGNER**, Z.Phys chem, B21 1933
- [18] **P.KOFSTAD** : High temperature corrosion, ed Elsevier applied science , 1988
- [19] **C.S.TEDMON**, J.Electrochem Soc. 113, 8, (1966) p 766-768
- [20] **H.HINDAM., & D.P WHITTLE**, Oxid Met, Vol 18, N° 5/6, (1982) p 245-282
- [21] **J.LI, M.K.LOUDJANI, B.LESAGE, & A.M.HUNTZ**, Philosophical Mag. A, (1997), N°4, P 857 - 869

- [22] **A.E.PINT, M.TRESKA, & L.W.HOBBS**, Oxid of Metals, vol.47, Nos. 1/2, (1997)
- [23] **J.L.GONZALEZ-CARRASCO, P.PERZ, P.ADEVA, & J.CHAO**, Intermetallics 7 (1999) p 69-78
- [24] **M.F.STROOSNIJDER, J.D.SUNDERKOTTER, M.J.CRISTOBAL, H.JENETT, K.ISENBUGEL, & M.A.BAKER**, Surface and coating technology 83 (1996) p 205 - 211
- [25] **P.Y.HOU, Z.R.SHUI, & J.STRINGER**, Corrosion vol48, N°12 (1992) p 990 - 1000

CHAPITRE VI : ETUDE DE L'AJOUT D'UNE
DISPERSION DE Cr_2O_3 DANS UN ALLIAGE BASE
NICKEL «BI-ODS»

CHAPITRE VI : ETUDE DE L'AJOUT D'UNE DISPERSION DE
 Cr_2O_3 DANS UN ALLIAGE BASE NICKEL
«BI-ODS»

. INTRODUCTION :	135
.I. AJOUT DE CHROMINE DANS UN ALLIAGE BASE NICKEL :	136
.I.A. Vérification de l'effet de la chromine sur les alliages base nickel :	136
.I.A.1. Synthèse :.....	136
.I.A.2. Observations microscopiques :.....	137
.I.A.3. Essais thermogravimétriques :.....	139
.I.A.4. Corrosion par le verre fondu :.....	141
.I.A.5. Conclusion partielle :.....	143
.I.B. Optimisation des taux d'oxydes de chrome et d'yttrium :	143
.I.B.1. Synthèse :.....	144
.I.B.2. Observations microscopiques :.....	144
.I.B.3. Essais thermogravimétriques.....	145
.I.B.4. Conclusion partielle :.....	146

.II. RECHERCHE DES CONDITIONS D'ÉLABORATION D'UN ODS EN LABORATOIRE : 147

.II.A. Synthèse industrielle de l'ODS MA758 : 147

.II.A.1. Composition : 147

.II.A.2. Synthèse : 148

↳ Mécanosynthèse : 148

↳ Extrusion : 150

↳ Laminage : 150

↳ Recuit : 150

.II.A.3. Contrôle de la qualité des plaques : 150

.II.A.4. Structure et dispersion : 151

.II.A.5. Exemple de propriétés mécaniques : 152

.II.A.6. Conclusion partielle..... 153

.II.B. Etude de la synthèse d'un ODS en laboratoire : 153

.II.B.1. Mécanosynthèse..... 154

.II.B.2. Conclusion partielle : 157

.II.B.3. Etude du frittage des poudres par dilatométrie: 157

.II.B.4. Synthèse par frittage et forgeage..... 159

.II.B.5. Conclusion et perspectives sur la synthèse en laboratoire:..... 165

.III. SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DES ALLIAGES BI-ODS : 168

.III.A. Conditions de synthèse des alliages : 168

.III.B. Caractérisation : 169

.III.B.1. Dispersion et structure des alliages : 169

.III.B.2. Conclusion partielle : 171

.III.B.3. Caractérisation en thermogravimétrie: 171

.III.B.4. Conclusion partielle :	173
. CONCLUSION ET PERSPECTIVES :	173
. REFERENCES	175

. INTRODUCTION :

L'étude menée par O.Kessler [1] sur les alliages base tungstène et molybdène a montré qu'il était possible d'améliorer sensiblement la résistance de ces matériaux vis-à-vis de l'oxydation en leur ajoutant une dispersion d'oxyde de chrome. L'objectif du présent travail était de transposer ce résultat aux alliages base nickel et en particulier l'alliage ODS MA758 qui, comme tous les alliages de type ODS, contient déjà une dispersion d'oxyde (Y_2O_3). Cet oxyde a pour principal intérêt de renforcer le matériau. Sa dispersion très fine au sein de la matrice NiCr bloque les mouvements de dislocations lorsque l'alliage est soumis à des contraintes mécaniques. Ceci lui confère ainsi une très bonne résistance vis-à-vis de la déformation et ce même à haute température (jusqu'à 1300°C).

Compte tenu des résultats intéressants obtenus en oxydation avec une dispersion d'oxyde de chrome dans des alliages à base réfractaire, l'ajout de Cr_2O_3 à l'alliage MA 758 méritait d'être étudié sous tous ses aspects :

- impact sur le comportement en oxydation et comparaison à celui de l'alliage commercial
- influence de l'oxyde de chrome sur la structure métallurgique et les propriétés mécaniques, ce dernier point nécessitant la validation de la gamme de traitements de préparation de l'alliage (préparation des poudres par broyage, consolidation et traitement thermique).

La première phase de l'étude a consisté à optimiser le taux de chromine et d'yttrine dans un alliage préparé par frittage «classique», «optimiser» s'entendant au sens des caractéristiques en oxydation. Cette étude, validée par des essais thermogravimétriques a été réalisée avec des alliages binaires Ni-30Cr frittés sous charge dans lesquels les quantités d'oxydes étaient ajoutées aux concentrations souhaitées. Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons tenté de fabriquer en laboratoire un ODS type MA758 «modifié» afin de pouvoir confirmer les résultats obtenus au cours de l'étude préliminaire.

Les résultats obtenus dans ces deux phases successives sont décrits ci-après.

I. Ajout de chrome dans un alliage base nickel :

La première étape de cette étude a consisté à vérifier que l'ajout de chrome, à un superalliage base nickel améliore sa résistance à l'oxydation haute température. Quelques tests électrochimiques dans le verre fondu ont également été réalisés.

I.A. Vérification de l'effet de la chrome sur les alliages base nickel :

I.A.1. Synthèse :

Trois compositions ont été synthétisées par frittage sous charge et testées en oxydation à 1300°C. Leurs compositions sont données dans le tableau 1: L'ensemble des compositions données dans ce document est exprimé en pourcentage massique en ce qui concerne les métaux et en pourcentage volumique pour les oxydes.

Identification :	Composition :
Ni 1	$Ni_{70}Cr_{30}$
Ni 2	$Ni_{67,76}Cr_{29,04} + Cr_2O_3$ (5%vol)
Ni 3	$Ni_{68,89}Cr_{29,52} + Cr_2O_3$ (2,5%vol)

Tableau 1 : Composition des alliages base nickel frittés sous charge

Pour cette étude préliminaire, les poudres ont été mélangées manuellement dans un mortier en agate puis frittées sous charge suivant le protocole explicité à la figure ci-après (Figure 1).

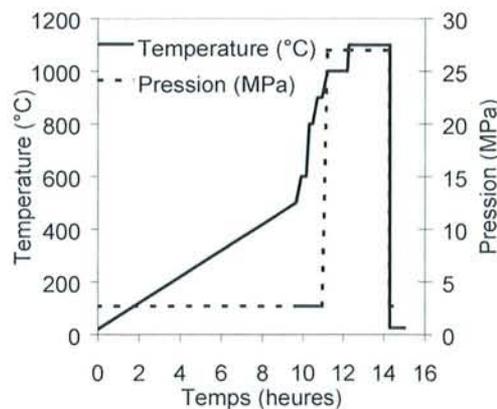


Figure 1 : Montées en température et pression lors du frittage sous charge d'alliages $NiCr + Cr_2O_3$

Ce protocole expérimental permet d'obtenir des alliages parfaitement denses.

.I.A.2. Observations microscopiques :

Les photos des figures ci-dessous (Figure 2 et Figure 3) mettent en évidence la dispersion d'oxyde au sein de la matrice nickel chrome. La première micrographie montre que l'alliage NiCr sans chromine contient une proportion non négligeable d'oxyde. Cet oxyde résulte de la synthèse par frittage. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, cette technique n'est pas parfaitement propre et une quantité non négligeable d'oxygène subsiste dans l'atmosphère d'argon. On observe également une certaine hétérogénéité de la matrice dans laquelle certaines zones ont une concentration en chrome élevée. La deuxième micrographie (Figure 3) montre la dispersion d'oxyde que nous avons volontairement ajoutée à l'alliage. On remarque que celle-ci n'est pas optimale puisque l'oxyde se présente sous forme d'agglomérats irréguliers pouvant atteindre 10 μm .

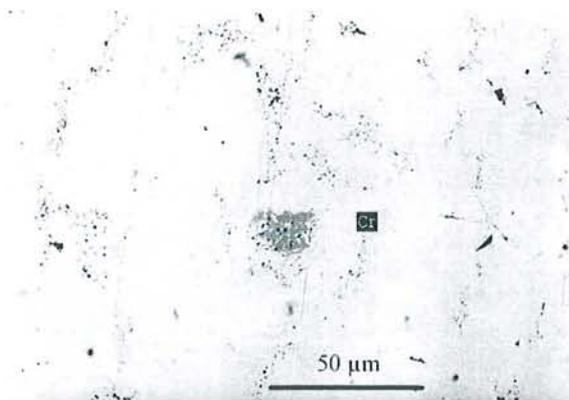


Figure 2 : Alliage de référence Ni1

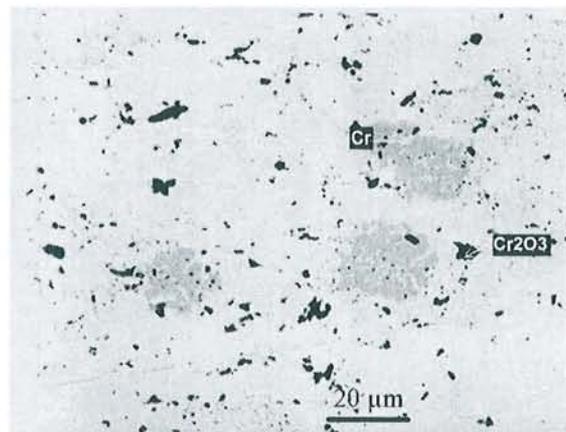


Figure 3 : Alliage Ni2 : Mise en évidence de la dispersion de 5 vol% de chromine

Une révélation par attaque électrolytique de la structure des échantillons révèle des grains équiaxes de faible taille ($\approx 20 \mu m$) pour les deux types d'alliages (avec ou sans dispersion d'oxyde), (Figure 4).

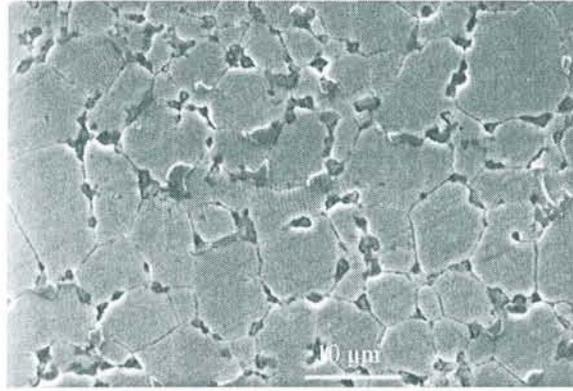


Figure 4 : Structure des alliages après frittage sous charge

Après un recuit de recristallisation de 2h à 1300°C, les alliages présentent des tailles de grains nettement plus élevées. Les micrographies présentées ci-après (Figure 5 et Figure 6) montrent les structures des alliages Ni2 et Ni3. On mesure des grains de plus de 300 µm dans l'alliage sans chromine et des tailles inférieures à 200 µm avec l'alliage contenant 2.5% volumique d'oxyde.

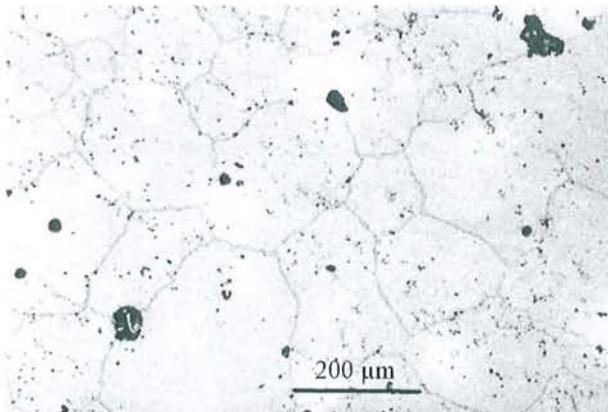


Figure 5 : Structure et dispersion d'oxyde dans l'alliage Ni1 après recristallisation à 1300°C

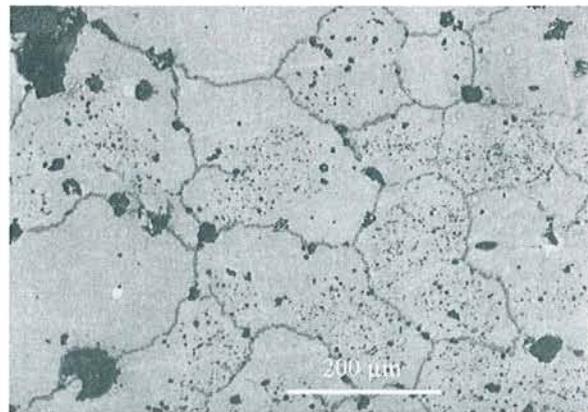
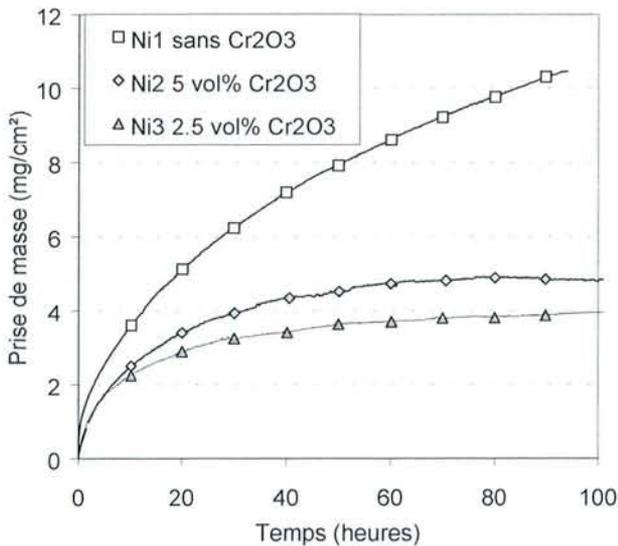


Figure 6 : Structure et dispersion d'oxyde dans l'alliage Ni2 après recristallisation à 1300°C

Ces micrographies montrent que l'oxyde présent à l'état dispersé agit sur la recristallisation de l'alliage. La présence des particules ralentit le mouvement des dislocations et des joints de grains, ce qui conduit à une limitation de leur taille.

I.A.3. Essais thermogravimétriques :

Les thermogrammes de la figure suivante (Figure 7) présentent les prises de masse des échantillons exposés 100 heures à 1300°C à l'air. Les constantes paraboliques d'oxydation correspondantes sont présentées dans le tableau ci-après (Tableau 2) : elles ont été calculées sur la base d'une loi cinétique d'oxydation parabolique décrite dans le chapitre V.



Constantes paraboliques d'oxydation		
K _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)		
Ni1	Ni2	Ni3
3,9.10 ⁻¹⁰	1,26.10 ⁻¹⁰	1,06.10 ⁻¹⁰

Figure 7 : Influence du taux de chromine sur la résistance à l'oxydation

Tableau 2 : Constantes paraboliques d'oxydation des alliages.

Les courbes thermogravimétriques montrent nettement que les alliages contenant de la chromine en dispersion connaissent une oxydation ralentie, qui se traduit par des constantes paraboliques trois à quatre fois plus faibles. Ces données indiquent également que l'alliage contenant 2.5 % de chromine en volume se comporte mieux que l'échantillon en contenant 5 %.

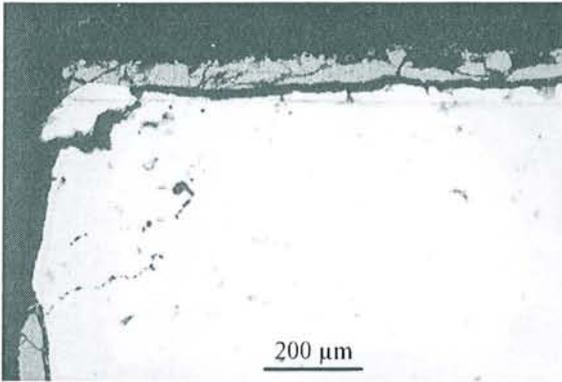


Figure 8 : couche protectrice formée sur l'alliage Ni1 après oxydation de 100 h à 1300°C

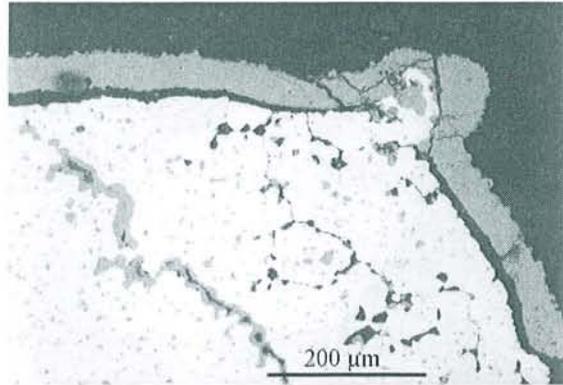


Figure 9 : couche protectrice formée sur l'alliage Ni2 après oxydation de 100 h à 1300°C

L'influence de l'ajout d'oxyde dans une matrice nickel est constatée également par l'observation des couches d'oxydes formées en surface des échantillons. Les figures ci-dessus (Figure 8 et Figure 9) présentent les sections polies des alliages Ni1 et Ni2.

D'une façon générale, on observe en premier lieu une dégradation des alliages. Des fissures se sont formées et sont accompagnées d'une oxydation interne. La figure 8 montre notamment une décohésion totale du coin de l'échantillon. On note surtout une nette différence de qualité de couche d'oxyde selon que l'alliage est ou non additionné de chromine. Celle qui est formée en surface de l'échantillon sans chromine est beaucoup plus fissurée que celle formée sur l'échantillon Ni2. Les figures 10 et 11 montrent des agrandissements de ces couches d'oxyde.

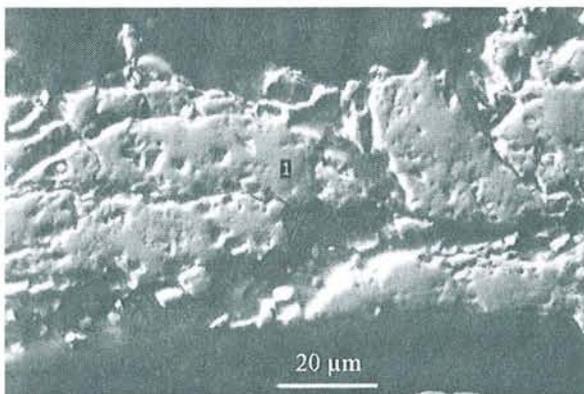


Figure 10 : Oxyde formée sur l'alliage Ni1 après oxydation de 100 h à 1300°C

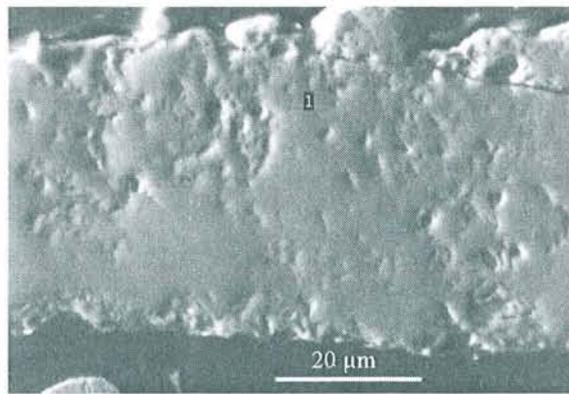


Figure 11 : Oxyde formée sur l'alliage Ni2 après oxydation de 100 h à 1300°C

Les clichés réalisés en électrons secondaires permettent de visualiser les pores et fissures dans la couche et de rendre compte du caractère protecteur de celle-ci. On constate que l'oxyde formé sur l'alliage Ni2 est parfaitement dense et par conséquent plus protecteur que l'oxyde fissuré présent sur l'alliage ne contenant pas de chromine.

Les profils de diffusion déterminés à la microsonde électronique sont présentés en figures 12 et 13. Ils montrent des profondeurs de diffusion de plus de 500 μm , quelle que soit la composition, avec un appauvrissement relativement limité du chrome en surface. Ceci indique une diffusion rapide de cet élément, qui assure ainsi un approvisionnement constant de la couche d'oxyde. Une différence sensible est observée en ce qui concerne le taux de chrome à l'extrême surface de l'échantillon : il est de 20 % massique pour l'alliage de référence contre 24% massique avec l'alliage Ni2.

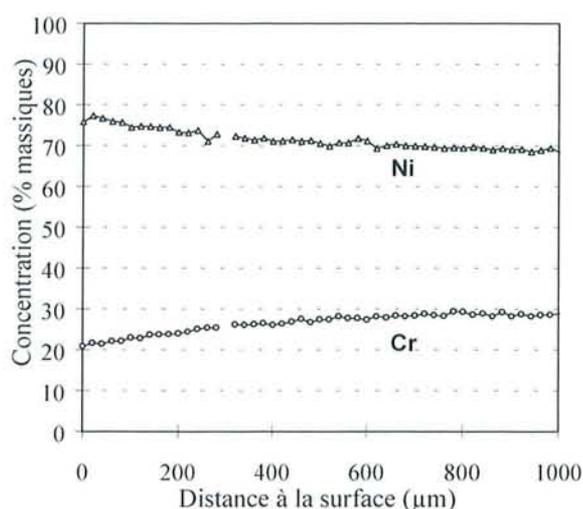


Figure 12 : profil de concentration enregistré sur l'alliage de référence Ni1 après oxydation de 100 h à 1300°C

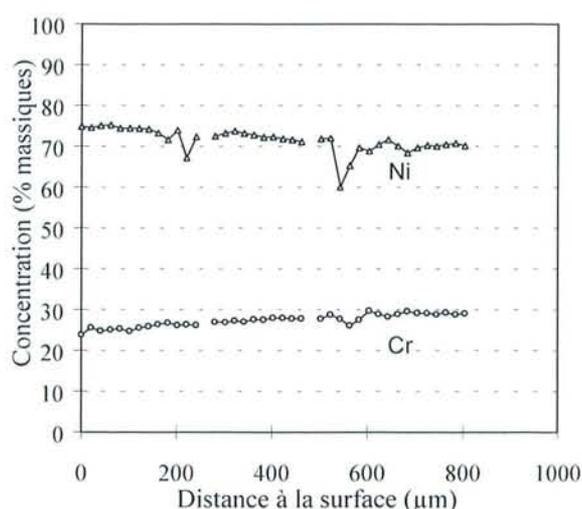


Figure 13: profil de concentration enregistré sur l'alliage Ni2 après oxydation de 100 h à 1300°C

.I.A.4. Corrosion par le verre fondu :

Afin d'estimer l'influence de la dispersion de chromine sur la résistance à la corrosion de l'alliage par le verre en fusion, nous avons réalisé quelques expériences caractéristiques d'électrochimie.

Des éprouvettes ayant les compositions des alliages Ni1 et Ni2 ont été préparées par frittage sous charge dans des conditions de température et de pression identiques.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans le verre C3 à 1050°C.

Un suivi de potentiel à l'abandon a été réalisé sur chacun des alliages ainsi qu'un tracé de courbe intensité-potentiel. Les expériences de mesure du potentiel à l'abandon ont été précédées d'une préoxydation de l'électrode pendant 20 min au-dessus du verre afin de former une couche d'oxyde de chrome initiale. Les travaux précédents réalisés par D.Lizarazu

pendant sa thèse de doctorat [2] ont en effet montré que cette étape de préoxydation du matériau est indispensable dans le cas des alliages base Ni. Sans préoxydation, l'alliage prend un potentiel de corrosion très bas de -1.2 V qui correspond à la réduction de la silice en silicium. Ce dernier diffuse dans le métal pour former des siliciures de nickel dont la température de fusion est inférieure à la température de travail. On assiste donc à une dégradation très rapide du matériau.

La figure 14 compare les mesures de potentiels à l'abandon enregistrés avec les alliages Ni1 et Ni2.

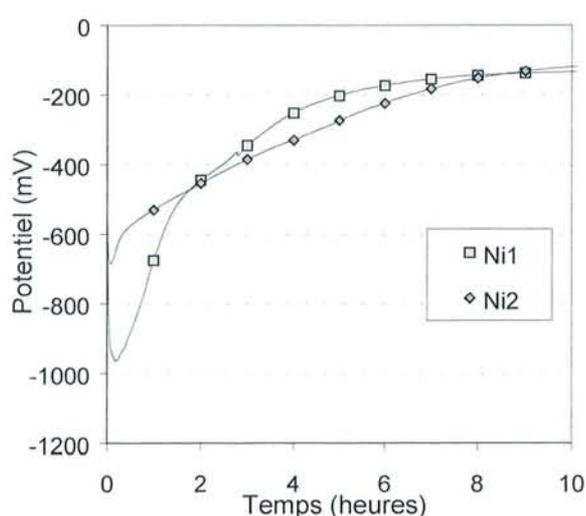


Figure 14 : Potentiel à l'abandon des alliages Ni1 et Ni2 dans le verre C3 à $1050^{\circ}C$

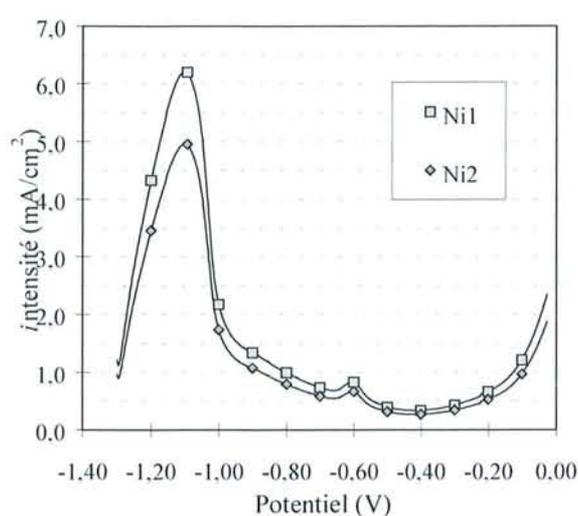


Figure 15 : Courbes $I = f(E)$ anodiques enregistrées avec les alliages Ni et Ni2 dans le verre C3 à $1050^{\circ}C$

Les mesures de potentiel de l'alliage de référence Ni1, montrent une chute de ce potentiel pendant les premières minutes de l'expérience. Il descend à une valeur proche de -1 V correspondant au début de la siliciuration, pour remonter ensuite en quelques heures à des valeurs de l'ordre de -300 mV correspondant au potentiel de passivation de l'alliage.

Lorsque l'électrode est immergée dans le bain, deux mécanismes antagonistes interviennent. Le premier est la dissolution de l'oxyde de chrome formé pendant la préoxydation et qui doit normalement assurer la passivation de l'alliage. Le deuxième est la formation d'une couche passivante de Cr_2O_3 par diffusion du chrome vers la surface et oxydation de cet élément. Ce second mécanisme de reconstruction fait appel à la mise en place de processus de diffusion en phase solide, et nécessite donc un certain laps de temps avant de permettre la formation d'une couche de chromine d'épaisseur suffisante, alors que la dissolution débute dès l'immersion et

se produit à vitesse constante. On assiste ainsi à une chute du potentiel dès les premières minutes de l'immersion, puis à une remontée de sa valeur lorsque le mécanisme de croissance de la couche passivante parvient à suppléer la dissolution.

L'observation de l'évolution du potentiel de l'alliage Ni2 contenant de la chromine montre que le potentiel descend très peu pendant les premières minutes de l'expérience. Ceci semble confirmer que les précipités de chromine présents dans l'alliage favorisent la formation d'une couche de Cr_2O_3 plus compacte et donc moins réactive vis-à-vis du verre.

La figure 15 montre les résultats des tracés des courbes intensité-potentiel. La différence entre ces deux courbes se situe au niveau des valeurs des courants critiques de passivation (différence de la hauteur du pic anodique) et des courants des paliers de passivation. On constate qu'elles sont sensiblement plus faibles avec l'alliage Ni2 ce qui traduit une meilleure aptitude à se protéger contre la corrosion.

.I.A.5. Conclusion partielle :

Cette première approche a consisté à vérifier le bien fondé de l'hypothèse de départ. L'ajout de chromine en dispersion dans une matrice nickel-chrome améliore ses caractéristiques de résistance à l'oxydation haute température et en corrosion par le verre fondu. Pour cela nous avons réalisé une série de synthèses et de caractérisations par thermogravimétrie et électrochimie dans le verre fondu.

Les tests de thermogravimétrie effectués ont mis en évidence le fait qu'une proportion de 2.5% de chromine en volume accroît plus sensiblement la résistance en oxydation que 5 %. Pour un alliage devant contenir Cr_2O_3 et Y_2O_3 , il devenait donc indispensable d'optimiser les taux des deux oxydes.

.I.B. Optimisation des taux d'oxydes de chrome et d'yttrium :

La détermination des proportions optimales d'oxydes à disperser dans une matrice a nécessité la synthèse par frittage sous charge d'un nombre relativement important de compositions. Les expériences d'électrochimie dans le verre fondu étant lourdes à mettre en place, nous avons choisi de ne réaliser que des tests de thermogravimétrie pour cette étude préliminaire. Ces essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux présentés dans la partie précédente.

.I.B.1. Synthèse :

Le protocole expérimental utilisé pour synthétiser les compositions est le même que celui décrit précédemment. Les poudres ont été mélangées manuellement et compactées par frittage sous charge. Les compositions des alliages sont données dans le tableau 3.

Identification :	Composition
Ni4	$Ni_{69,56}Cr_{29,81} + Cr_2O_3$ (1% vol)
Ni5	$Ni_{68,93}Cr_{29,54} + Y_2O_3$ (2,5% vol)
Ni7	$Ni_{68,91}Cr_{29,53}$ + Y_2O_3 (1,25% vol) + Cr_2O_3 (1,25% vol)
Ni8	$Ni_{67,8}Cr_{29,06}$ + Y_2O_3 (2,5% vol) + Cr_2O_3 (2,5% vol)
Ni9	$Ni_{68,35}Cr_{29,29}$ + Y_2O_3 (1,25% vol) + Cr_2O_3 (2,5% vol)

Tableau 3 : Compositions des alliages base nickel : étude du taux d'oxyde

.I.B.2. Observations microscopiques :

Les micrographies des figures 16, 17 et 18 montrent l'évolution des dispersions d'oxydes observées dans les alliages en fonction de leur composition.

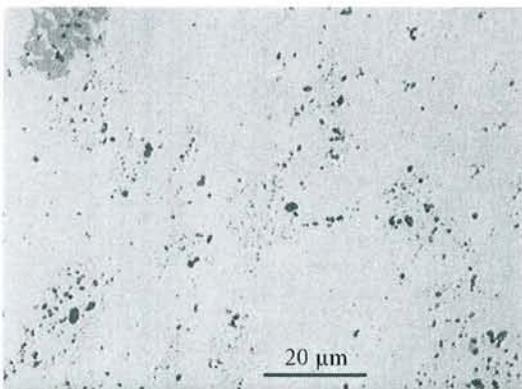


Figure 16 : dispersion des oxydes dans l'alliage Ni4 (1 vol% Cr_2O_3)

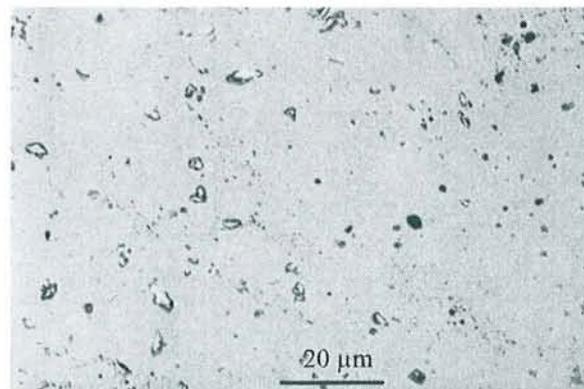


Figure 17 : dispersion des oxydes dans l'alliage Ni5 (2,5 vol% Y_2O_3)

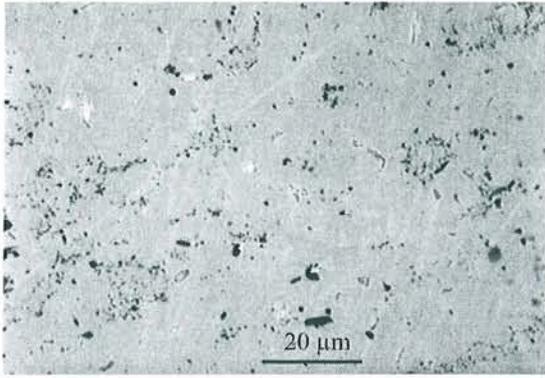


Figure 18 : dispersion des oxydes dans l'alliage Ni7 (1,25 vol% Cr_2O_3 + 1,25 vol% Y_2O_3)

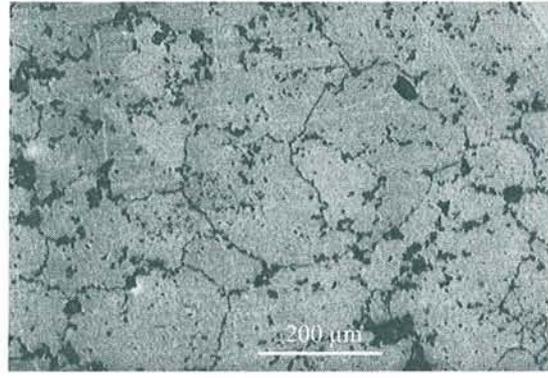


Figure 19 : taille des grains de l'alliage Ni8 après recuit à 1300°C (2,5 vol% Cr_2O_3 + 2,5 vol% Y_2O_3)

Les micrographies montrent des dispersions grossières des oxydes dans la matrice. Dans l'alliage Ni5 entre autres, on observe des grains d'oxydes d'yttrium pouvant avoir des tailles supérieures à 5 µm, ce qui est nettement au-delà de ce qui est observé industriellement dans les alliages de type ODS.

Comme dans le cas des alliages Ni2 et Ni3, ces oxydes bloquent partiellement les joints et limitent le grossissement des grains. La figure 19 présente la microstructure de l'alliage Ni8 après un recuit de deux heures à 1300°C. La révélation de grains met en évidence des tailles de l'ordre de 200 µm en moyenne mais surtout, elle illustre le rôle des oxydes sur la croissance des grains.

.I.B.3. Essais thermogravimétriques

Les courbes thermogravimétriques des différentes compositions, ainsi que les constantes correspondantes, sont présentées en figure 20 et tableau 4.

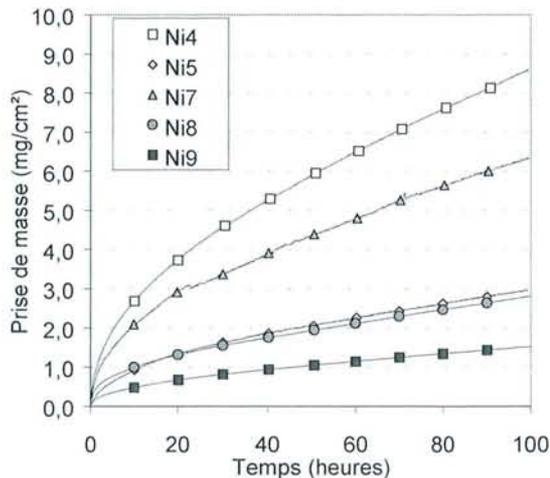


Figure 20 : Evolution de la résistance à l'oxydation des alliages base nickel à 1300°C en fonction des taux d'oxydes

Constantes paraboliques d'oxydation :				
K_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)				
Ni4	Ni5	Ni7	Ni8	Ni9
$2,03.10^{-10}$	$2,44.10^{-11}$	$1,18.10^{-10}$	$2,78.10^{-11}$	$6,39.10^{-12}$

Tableau 4 : Constantes paraboliques d'oxydation des alliages base nickel après oxydation à 1300°C

Les résultats montrent que certaines compositions présentent des prises de masse très faibles, la valeur minimale étant enregistrée avec l'alliage Ni9 qui contient un taux de chromine en dispersion de 2.5 vol % et 1.25 vol % d'oxyde d'yttrium.

Les figures 21 et 22 mettent en évidence les caractéristiques des couches de chromine formées sur les alliages Ni4 et Ni9 pendant le test d'oxydation à 1300°C pendant 100 heures. On observe une grande différence d'épaisseur de ces couches. L'alliage Ni4 est recouvert d'environ 50 μm d'oxyde en moyenne alors que l'épaisseur de l'oxyde en surface de l'alliage Ni9 n'est que de 15 μm .

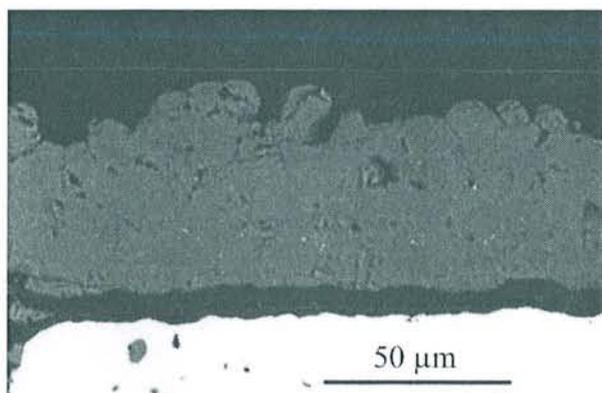


Figure 21 : couche passivante formée sur l'alliage Ni4 après oxydation à 1300°C

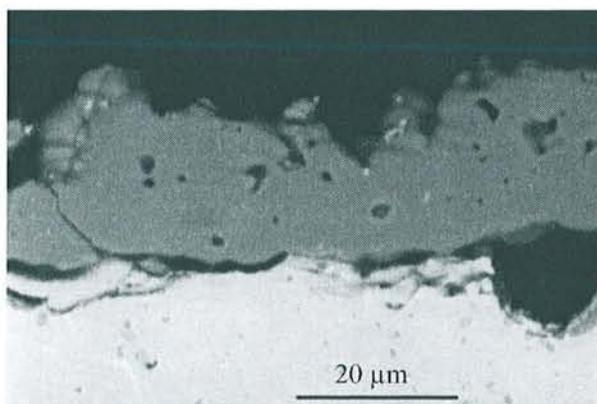


Figure 22 : couche passivante formée sur l'alliage Ni9 après oxydation à 1300°C

.I.B.4. Conclusion partielle :

L'influence bénéfique de l'ajout de chromine en dispersion dans une matrice nickel-chrome a été clairement illustrée par des expériences d'oxydation à haute température. Les essais de thermogravimétrie et d'électrochimie dans le verre fondu laissent penser que la dispersion de

chromine joue un rôle déterminant dans l'étape initiale de la formation de la couche passivante.

L'objectif visé étant d'ajouter cet oxyde à l'ODS MA758, il restait à vérifier s'il n'affecte pas les autres caractéristiques du matériau comme la recristallisation secondaire ou les propriétés mécaniques.

.II. Recherche des conditions d'élaboration d'un ODS en laboratoire :

L'alliage ODS MA758 est actuellement utilisé par St-Gobain comme matériau pour les assiettes de fibrage, pour des applications à des températures supérieures à 1200°C. De par sa structure, cet alliage présente de très bonnes résistances au fluage et en oxydation-corrosion. Celles-ci sont essentiellement dues à la taille de grains, (de l'ordre de plusieurs millimètres), et à la présence d'yttrine en dispersion qui bloque le mouvement des dislocations et renforce ainsi les propriétés mécaniques. L'yttrine agit par ailleurs positivement sur la croissance de la couche d'oxyde qui est plus protectrice et adhérente au substrat.

L'objectif de l'étude était donc de vérifier que l'ajout de chromine n'interfère pas avec la recristallisation de l'ODS, en diminuant éventuellement ses propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, nous décrivons le procédé d'élaboration de l'alliage ODS MA758 mis au point par Special Metals (qui fabrique industriellement l'alliage ODS MA 758), puis nous détaillerons les essais réalisés afin de synthétiser le nouvel alliage ODS contenant de la chromine, dénommé pour plus de commodité «Bi-ODS ».

.II.A. Synthèse industrielle de l'ODS MA758 :

.II.A.1. Composition :

Le tableau 5 donne la composition de l'alliage industriel ainsi que les tailles des différentes poudres utilisées. Le tableau présente aussi les fonctions des éléments d'addition incorporés à la base Ni-30Cr.

Eléments	Ni	Cr	Al	Ti	C	Fe	Y_2O_3
% massique	base	30,0	0,3	0,5	0,05	1,0	0,6
Taille des poudres	< 44 μm	< 44 μm	$\cong 10 \mu m$				<250 nm
Fonction	anti-mottant piège à O_2 piège à N_2			renfort mécanique			

Tableau 5 : Composition de l'alliage MA 758

Les alliages sont synthétisés par métallurgie des poudres. Les mécanismes de synthèse étant basés sur l'interdiffusion des éléments constitutifs, les poudres utilisées doivent donc être micrométriques.

Le titane et l'aluminium ne sont pas introduits à l'état de métaux purs mais sous forme d'alliage qui peut être soit TiAl soit un alliage ternaire NiTiAl. Quelle que soit sa composition, l'ajout d'une faible quantité d'une phase intermétallique fragile permet d'éviter l'agglomération des poudres pendant l'étape de mécanosynthèse.

Le fer et carbone ne sont pas introduits volontairement dans la composition, mais proviennent d'une pollution du broyeur pendant l'étape de mécanosynthèse.

.II.A.2. Synthèse :

La synthèse de l'alliage se déroule en quatre phases qui sont la mécanosynthèse, une extrusion, un laminage et un recuit de recristallisation après mise en forme de la plaque.

↳ Mécanosynthèse :

Cette étape est réalisée avec un broyeur à boulet. Ce dernier se présente sous la forme d'un tambour cylindrique tournant autour d'un axe horizontal (Figure 23). La rotation entraîne les billes en acier qui viennent écraser la poudre. La vitesse de rotation est optimisée de telle manière que les billes décrochent de la paroi lorsqu'elles sont à leur hauteur maximale. Ces broyeurs permettent de travailler sous atmosphère contrôlée. Ils sont peu énergétiques et nécessitent donc des durées de broyage pouvant aller jusqu'à 150 heures.

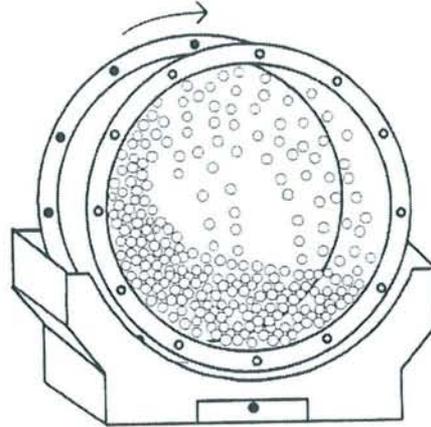
Les broyeurs exploités par Special Metals permettent de broyer jusqu'à 1500 kg de poudre. Le rapport masse bille sur masse de poudre est de 15.

Le broyage est réalisé sous atmosphère d'air enrichie en azote.

La durée d'un broyage est de 100 heures.

Le produit issu de la mécanosynthèse est récupéré et tamisé à $500\ \mu\text{m}$

Figure 23 : Schéma du broyeur à boulet



L'observation d'un refus de tamisage de l'ODS MA754, contenant normalement 20 % massique de chrome met en évidence une hétérogénéité de composition de l'alliage (Figure 24). La micrographie réalisée en électrons rétrodiffusés révèle d'importants contrastes de phase au sein de l'alliage. On observe ainsi la présence d'une phase apparaissant en gris sur le cliché, et qui correspond à du chrome non allié.

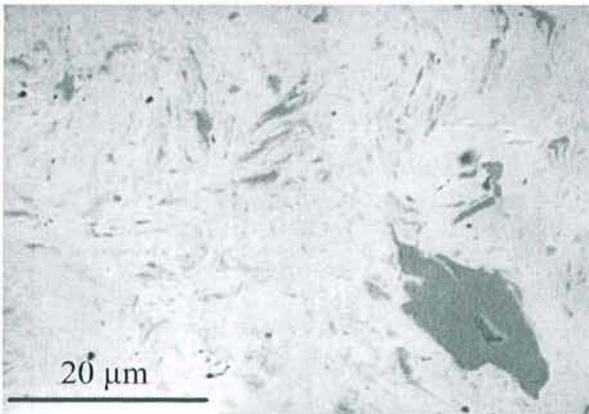


Figure 24 : Micrographie BSE d'un grain de MA 754 après mécanosynthèse

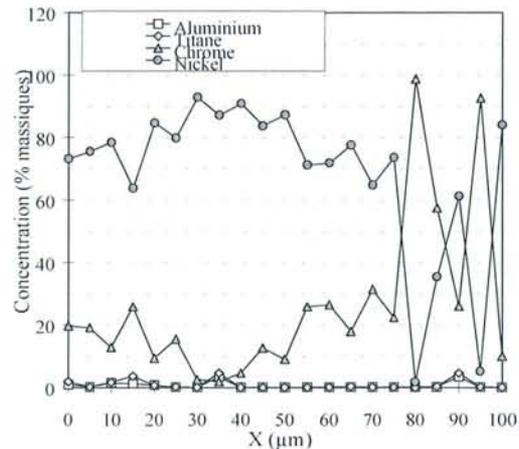


Figure 25 : Profil de concentration dans un grain de MA 754 après mécanosynthèse

Cette hétérogénéité est confirmée par le profil de concentration réalisé dans un grain (Figure 25). On note une concentration en nickel qui varie entre 65 et 95% massique dans les zones alliées et des zones constituées de chrome pur.

↳ Extrusion :

Le compactage de la poudre est réalisé par extrusion. Peu d'informations sont disponibles sur les conditions expérimentales utilisées par Special Metals. La poudre issue de la mécanosynthèse est dans un premier temps insérée dans un container en forme d'obus en acier puis chauffée à 1100°C.

L'ensemble est porté à une température de 1100°C puis extrudé par passage dans une filière rectangulaire dont les dimensions sont de 80×40 mm environ.

↳ Laminage :

La barre obtenue après extrusion est recouverte d'une gaine en fer (ou acier doux) dont le but est d'augmenter l'inertie thermique du matériau pendant l'étape de laminage. Elle est portée à 1100°C et laminée avec un taux de 400% permettant d'obtenir des plaques de 10 mm environ. Le laminage est réalisé dans le sens perpendiculaire à la direction d'extrusion.

↳ Recuit :

Après laminage, la plaque est débarrassée de sa gangue en fer par immersion dans une solution d'acide.

Un contrôle de la structure est réalisé afin de vérifier si aucune recristallisation primaire ne s'est produite pendant les étapes précédentes le recuit de recristallisation. Celui-ci est effectué pendant deux heures à 1315°C, après la mise en forme de la pièce par fluotournage ou forgeage.

.II.A.3. Contrôle de la qualité des plaques :

Avant la mise en forme des plaques, leur microstructure et leur dispersion sont contrôlées afin de vérifier qu'aucune recristallisation primaire n'est apparue pendant les différentes étapes de la synthèse, sachant que la recristallisation primaire est un paramètre défavorable à la croissance des grains pendant la recristallisation finale qui suit l'opération de mise en forme.

Les images des figures 33 et 34 présentent les configurations respectivement favorables et défavorables à une recristallisation secondaire.

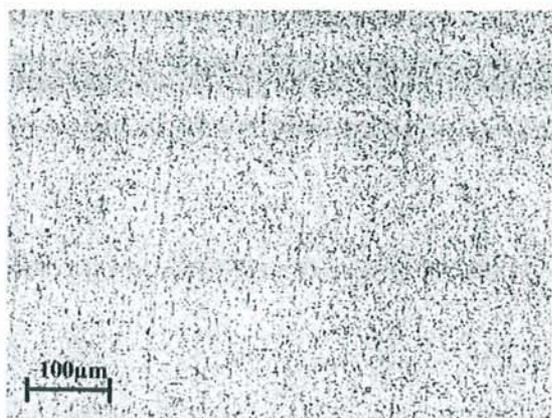


Figure 26 : dispersion des oxydes après laminage d'une plaque MA 758 acceptable. Forte densité de précipités susceptible de donner des gros grains

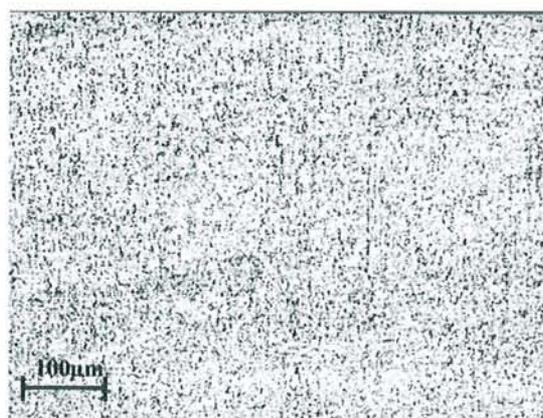


Figure 27 : dispersion des oxydes après laminage d'une plaque MA 758 non acceptable. densité de précipités plus faible et de taille plus importante

La figure 26 ne révèle aucune recristallisation primaire. On observe une très fine dispersion des précipités, susceptible de donner des gros grains lors de la recristallisation. La figure 27 révèle la présence de très petits grains prouvant que l'échantillon a subi une première recristallisation.

.II.A.4. Structure et dispersion :

Les micrographies des figures 28 et 29 révèlent qu'après mise en forme et recuit, l'alliage présente des grains plats. Un échantillon utilisable industriellement doit montrer des grains d'au minimum 20 mm dans le sens de la longueur, 10 mm dans la largeur et 3 mm en hauteur.

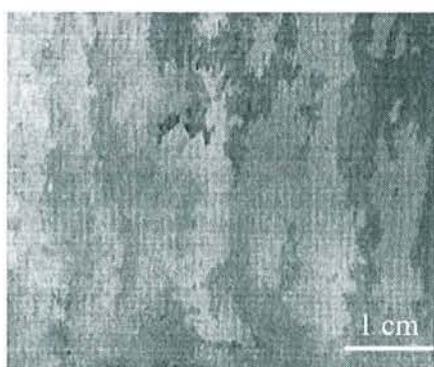


Figure 28 : Grains d'une plaque ODS MA758 après recuit : coupe longitudinale



Figure 29 : Grains d'une plaque ODS MA758 après recuit : coupe transversale

L'observation des alliages par microscopie électronique à balayage révèle une très fine dispersion dans la matrice. Celle-ci est de deux sortes: oxyde d'aluminium résultant du

piégeage de l'oxygène pendant l'étape de mécanosynthèse, et nitrures de titane (Figure 30 et Figure 31).

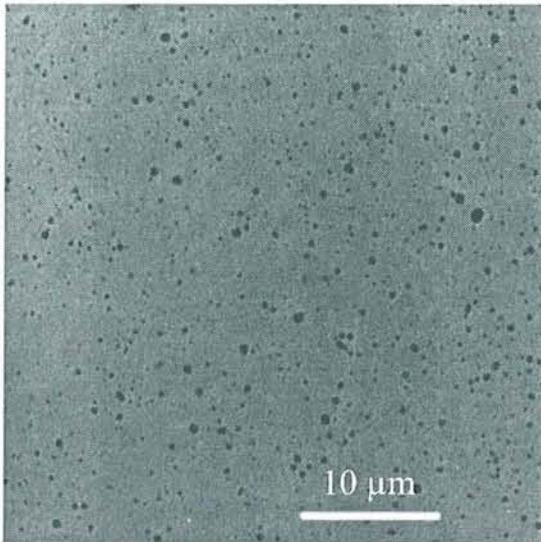


Figure 30 : Dispersion des oxydes dans l'ODS MA758

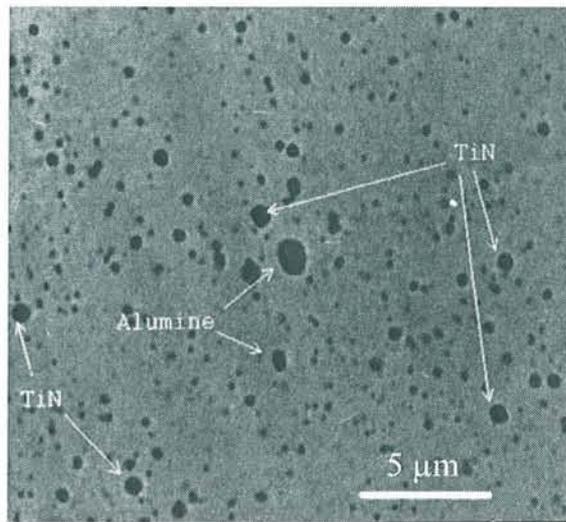


Figure 31 : Dispersion des oxydes dans l'ODS MA758 (détails)

.II.A.5. Exemple de propriétés mécaniques :

Les alliages ODS se caractérisent par de très bonnes propriétés mécaniques à haute température, comparativement aux alliages classiques obtenus par coulée, comme le montre la figure 32. Celle-ci montre l'évolution de la résistance au fluage de trois ODS en fonction de la température. Ces résultats sont comparés à ceux enregistrés avec un superalliage Fe-Cr-Ni synthétisé par fusion.

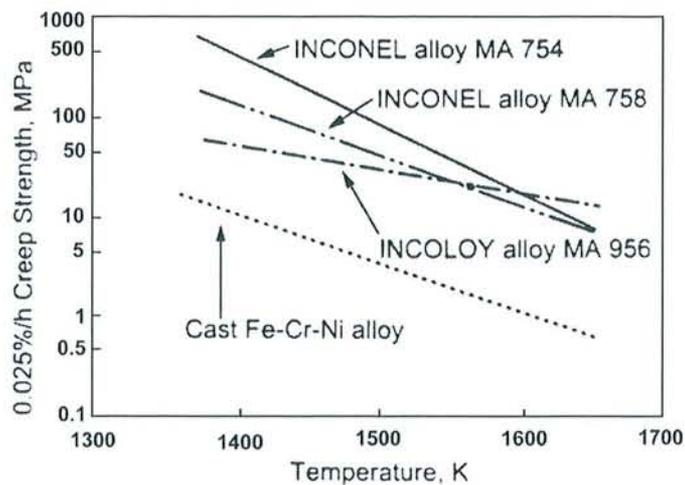


Figure 32 : propriétés en fluage de quelques alliages [8]

.II.A.6. Conclusion partielle

La synthèse d'un ODS peut se résumer en quatre étapes successives: activation (mécanosynthèse); compactage (extrusion); déformation mécanique (forgeage) et traitement thermique. Chacune des étapes requiert la mise au point de conditions de process permettant d'éviter toute recristallisation prématurée du matériau.

Les étapes de laminage et d'extrusion ne sont pas réalisables à l'échelle du laboratoire, d'autres techniques ont donc été employées. L'étape de compactage a été réalisée par frittage sous charge et la déformation a consisté en un forgeage à chaud.

La mécanosynthèse avec un broyeur à boulets peut être réalisée en laboratoire mais nous avons opté pour un broyeur planétaire permettant des broyages de haute énergie. Ceci a permis de diminuer considérablement les temps de broyage.

.II.B. Etude de la synthèse d'un ODS en laboratoire :

Pour coller au mieux avec le procédé industriel, les techniques qui ont été utilisées au laboratoire ont été la mécanosynthèse (haute énergie), le frittage sous charge, et le forgeage.

Les travaux ont été menés sur une composition de référence qui est celle de l'ODS MA758 et une composition contenant de la chromine (alliage Bi-ODS). Ces compositions et les paramètres des produits utilisés sont rappelés dans le tableau 6.

Poudres	Ni	Cr	TiAl	Y_2O_3	Cr_2O_3
MA 758	base	30	0,6	0,8	-
Bi-ODS	base	30	0,6	0,8	1,6
Taille des poudres	<44 μm	<44 μm	44 μm	<10 μm	< 1 μm
Fournisseur	Cerac	Cerac	Cerac	SEPR	SEPR
Fonction			anti-mottant	renfort mécanique	oxydation - corrosion

Tableau 6 : Compositions (% massique) et caractéristiques des alliages ODS et Bi-ODS

Les éléments titane et aluminium ont été apportés indirectement dans l'alliage sous forme de l'alliage binaire TiAl, disponible commercialement.

Les oxydes à disperser dans la matrice nickel-chrome doivent être les plus fins possibles. Nous avons choisi d'utiliser des oxydes fournis par la société SEPR. Ceux-ci ont pour référence Y_2O_3 SEPR et Cr_2O_3 AccroxR (figures 40 et 41).

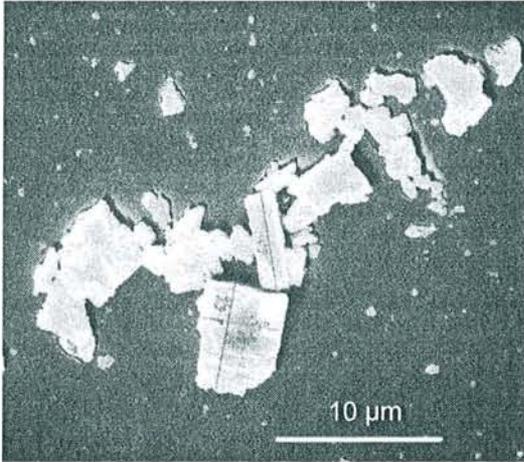


Figure 33 : Taille de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 SEPR

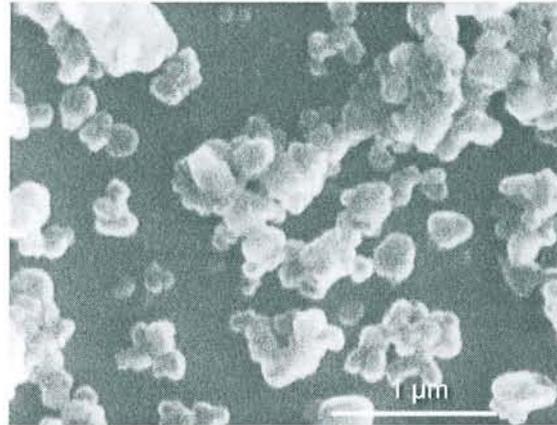


Figure 34 : taille de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 Accrox R

.II.B.1. Mécanosynthèse

Concernant l'opération de mécanosynthèse, plusieurs de ses paramètres sont affinaibles. Certains nous paraissant moins essentiels que d'autres, nous avons choisi de les fixer immédiatement. Ainsi, toutes les expériences que nous avons réalisées se sont déroulées sous atmosphère inerte d'azote.

Le broyeur planétaire permettant un broyage de haute énergie, induit un dégagement important de chaleur pendant l'expérience. Par conséquent, le broyage est arrêté toutes les heures pendant un quart d'heure afin de permettre le refroidissement des jarres. Le rapport masse de bille sur masse de poudre a été fixé à 10. Ceci nous a permis de synthétiser jusqu'à 50 g de poudre par jarre. Les billes utilisées ont une masse de 32g.

Les paramètres à déterminer étaient donc la vitesse de rotation du broyeur et la durée de mécanosynthèse.

L'activation des poudres a été contrôlée en suivant l'évolution de la composition de l'alliage formé par microsonde électronique et diffraction des rayons X.

Le tableau 7 présente les principales conditions que nous avons testées.

Vitesse de rotation (tours/min)	Temps de broyage (heures)	Observations
300	4	grains très hétérogènes
	6	grains hétérogènes collage de la poudre sur les billes
	8	grains homogènes collage de la poudre sur les billes pollution par le fer des billes
250	8	grains hétérogènes
	12	grains homogènes
	16	grains homogènes

Tableau 7 : Conditions de mécanosynthèse étudiées

Le broyage à 300 tours/min permet d'obtenir très rapidement des grains homogènes en composition mais deux problèmes se posent. On assiste à un collage de la poudre sur les billes et les parois de la jarre, ce qui peut conduire à une perte de poudre de près de 10 % en masse. Le deuxième problème est l'importante pollution par le fer (Figure 35). A cette vitesse de rotation, les chocs très violents des billes sur les parois des jarres détachent des particules d'acier que l'on retrouve au sein de l'alliage.

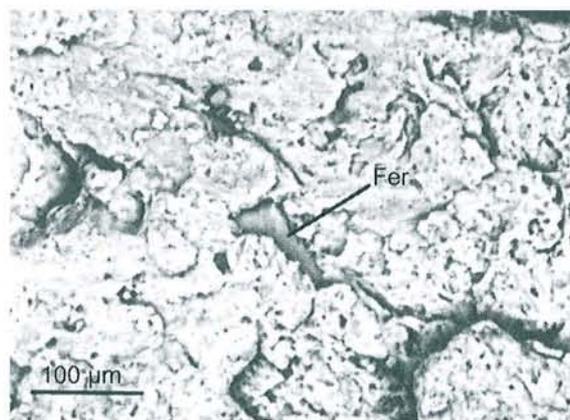


Figure 35 : visualisation de la pollution par le fer pendant la mécanosynthèse

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Après plusieurs essais, les conditions de mécanosynthèse suivantes ont été retenues: 12 heures de broyage à 250 tours/min.

Un profil de concentration réalisé sur un grain de bi-ODS après une mécanosynthèse dans les conditions citées ci-dessus, montre des écarts relativement faibles autour de la concentration

théorique (Figure 36). On note une pollution par le fer de l'ordre de 1% massique en moyenne ce qui est du même ordre que la pollution de l'alliage industriel (Figure 37).

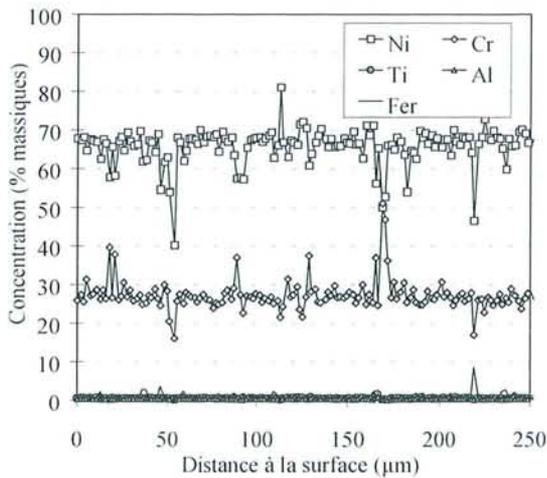


Figure 36 : Profil de concentration dans un grain après 12 heures de mécanosynthèse à 250 tours/min

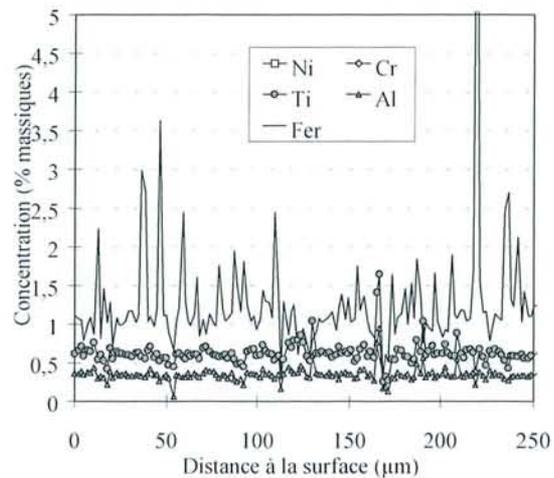


Figure 37 : Profil de concentration dans un grain après 12 heures de mécanosynthèse à 250 tours/min

Les micrographies des figures 38 et 39 mettent en évidence la morphologie des grains issus de la mécanosynthèse. Les grains ont une géométrie sphérique avec un diamètre de 100 μm. La figure 39 révèle une certaine hétérogénéité de composition. On observe des zones plus sombres qui correspondent à des enrichissements en chrome. On distingue par ailleurs une dispersion des oxydes de chrome plutôt satisfaisante. Enfin, les dispersoïdes ont une taille de l'ordre du micron.

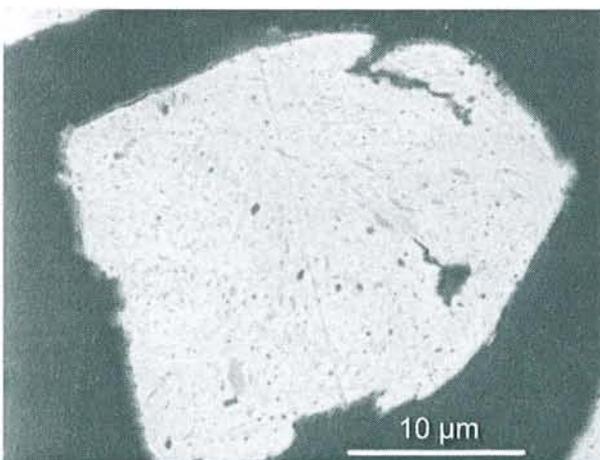


Figure 38 : visualisation d'un grain d'alliage après mécanosynthèse

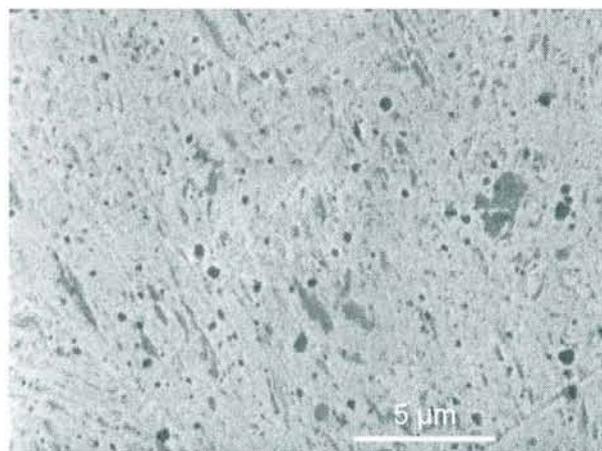


Figure 39 : micrographie BSE d'un grains d'alliage après mécanosynthèse : visualisation de l'hétérogénéité de concentration

.II.B.2. Conclusion partielle :

Des conditions satisfaisantes de mécanosynthèse ont été arrêtées. Une dispersion fine des oxydes et une relative homogénéité de composition peut être obtenue après 12 heures de mécanosynthèse. L'homogénéité totale doit être obtenue lors de l'étape de frittage qui se déroule à haute température.

Afin de bien cibler la température à laquelle les poudres devaient être frittées, nous avons réalisé une série de suivis du frittage des poudres par dilatométrie. Cette technique a permis de déterminer la température minimale permettant l'interdiffusion des éléments et donc le compactage de la poudre. La détermination de cette température permet de sélectionner une valeur compatible avec l'absence de recristallisation primaire des grains, qui pourrait se produire si la température de frittage était trop élevée.

.II.B.3. Etude du frittage des poudres par dilatométrie :

Le suivi du frittage des grains de Bi-ODS a été réalisé sur des échantillons compactés à froid. Les pastilles obtenues par cette méthode sont chauffées sous argon à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à un palier dont nous avons fait varier la température. L'alliage est ensuite maintenu à la température du palier pendant 3 heures.

La figure 40 présente les évolutions d'épaisseur de cinq échantillons à des températures de palier différentes.

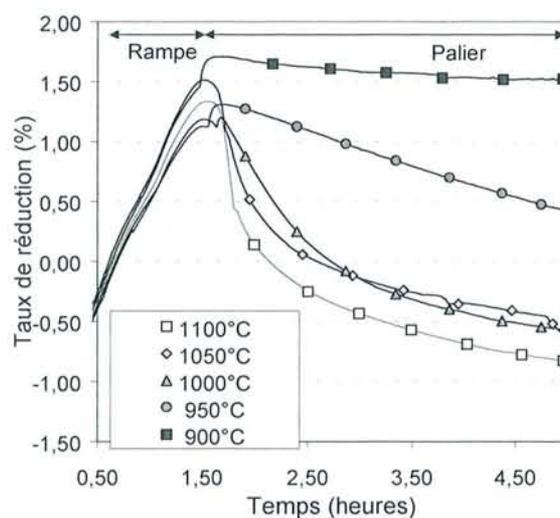


Figure 40 : Suivi par dilatométrie du frittage des poudres à différentes températures

Les courbes se décomposent en deux parties principales. Dans un premier temps, on enregistre une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon pendant la montée en température, correspondant à la dilatation de la poudre compactée. Lorsque le palier est atteint, on enregistre une diminution de l'épaisseur, qui traduit le frittage de la poudre.

A ce stade, deux cas se présentent. A 900 et 950°C, on enregistre une régression lente et linéaire de l'épaisseur de l'échantillon. Au-delà de 950°C, on assiste à un retrait rapide de la poudre pendant la première heure de palier, suivi d'un ralentissement progressif. Le retrait est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Cette différence de comportement importante, selon que l'on se trouve au-dessus et en dessous de 1000°C s'explique par le fait que les régimes de diffusion sont différents. En dessous de 1000°C, le régime qui gouverne le mécanisme de frittage est la diffusion en surface : on observe donc uniquement une agglomération des grains de la poudre, sans comblement des pores.

Au-delà de 1000°C, Le régime de diffusion en volume devient prédominant. L'interdiffusion entre les grains permet de refermer la porosité de la poudre et le retrait est donc plus important. Le ralentissement progressif du frittage est dû à l'augmentation du taux de porosité fermée par rapport à la porosité ouverte. La disparition de cette porosité fermée nécessite plus d'énergie et demande donc des temps de recuit très importants ou une température plus élevée sachant que, plus la température est élevée, plus on favorise la recristallisation primaire.

Le frittage à une température inférieure à 1000°C est intéressant car il permet une agglomération des poudres dans des conditions de diffusion limitée; on peut donc espérer ne pas être confronté au problème de grossissement des grains. Le désavantage est l'importante porosité qui accompagne un frittage à de si faibles températures qui peut être en partie compensé par l'application d'une charge pendant le frittage.

Une série de suivis du frittage d'un bi-ODS a été réalisée dans les mêmes conditions que par dilatométrie, mais avec une charge de 50 MPa appliquée sur l'échantillon. Le résultat d'un frittage de 1 heure à 900°C est présenté figure 41.

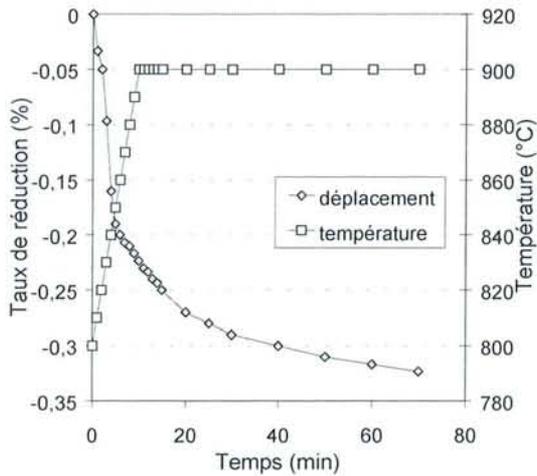


Figure 41 : suivi du frittage sous charge de l'alliage à 900°C

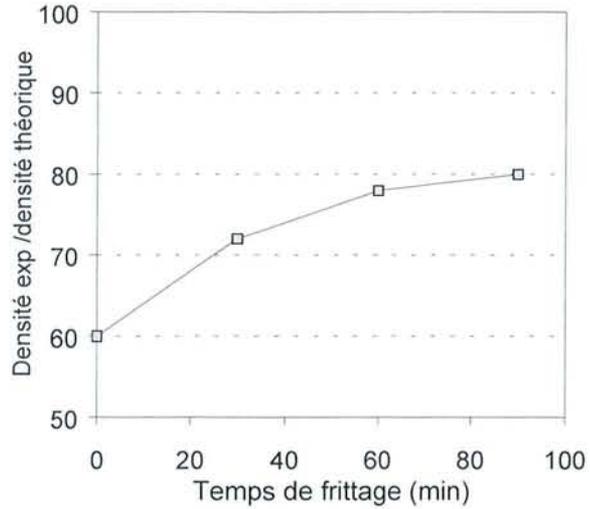


Figure 42 : évolution de la densité de l'échantillon en fonction du temps de frittage à 900°C

On note immédiatement que la compacité est nettement supérieure lorsque l'on applique une charge. La pression exercée sur la poudre améliore le compactage en forçant l'arrangement des grains les uns par rapport aux autres. Ce réarrangement induit également une augmentation de la surface de contact entre les grains. Le frittage étant facilité, l'alliage est d'autant plus compact.

La figure 42 montre l'évolution de la densité de l'échantillon après frittage en fonction de la durée du palier à 900°C. On constate qu'une importante porosité reste présente et que l'augmentation du temps de frittage ne permet pas d'améliorer la compacité de manière appréciable, du fait de la difficulté de combler la porosité fermée.

.II.B.4. Synthèse par frittage et forgeage.

Les différentes études décrites précédemment nous ayant permis d'orienter nos essais, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences de synthèse d'alliage bi-ODS. Le tableau 8 liste l'ensemble des conditions de frittage (à basse et haute température) et de forgeage que nous avons utilisées pour la synthèse. Les caractéristiques principales qui ont été observées sur les échantillons issus de ces traitements sont également mentionnées.

N°	alliage	Conditions de frittage				Conditions de forgeage		Observations
		Rampe °C/min	°C palier	Tps (min)	Charge MPa	°C	Taux	
1	Bi-ODS	10	900	90	50	1100	400	Forte porosité observée après le frittage 1 grain macroscopique (bi-ODS) La porosité a été partiellement fermée
2	Bi-ODS	15	1000	30	50	Non forgé		Observation d'une recristallisation primaire, au niveau de l'interdiffusion des particules
3		10		90	27			
4	Bi-ODS	30	1100	10	50	Non forgé		Observation d'une recristallisation primaire au joint de grains
5						1100	400	Taille moyenne des grains 50µm. Résultat cohérent avec l'observation de la recristallisation primaire
6	Bi-ODS	15	1200	5	50			Recristallisation primaire

Tableau 8 : Etude du frittage sur la recristallisation des alliages et essais préliminaires de forgeage.

Le frittage sous charge des poudres issues de la mécanosynthèse présente un certain nombre d'inconvénients car il impose de tenir compte de plusieurs paramètres. Dans un premier temps, il ne doit pas être effectué à une température supérieure à 1000°C car on s'expose au phénomène de recristallisation primaire (Figure 43). A basse température (inférieure à 1000°C) il n'est d'ailleurs pas possible de densifier l'échantillon. Toutefois, un résultat partiellement positif nous a encouragé à poursuivre sur cette voie du frittage à basse température. Les conditions présentées en 1 (tableau 8) ont en effet permis de générer un grain ayant les caractéristiques d'un ODS c'est à dire une dispersion fine des oxydes dans le grain, une taille macroscopique et une dureté voisine de celle mesurée avec l'ODS MA758. La figure 44 met en évidence les différences de dureté mesurées sur l'échantillon. Une valeur de 321 Hv a été observée sur le grain type ODS, contre 180 Hv sur les zones de l'alliage non cristallisées.



Figure 43 : Essai 4 : Visualisation de la recristallisation primaire après un compactage à 1100°C

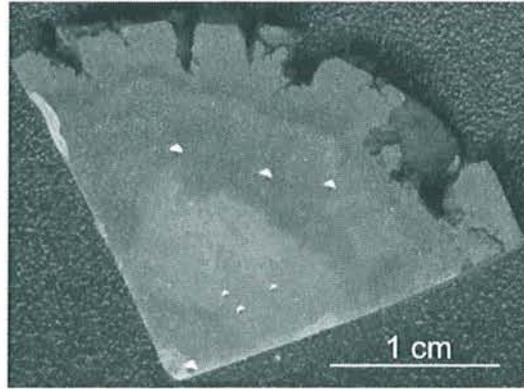


Figure 44 : Essai 1 Alliage Bi-ODS présentant un grain macroscopique.

Désireux néanmoins de ne négliger aucune possibilité, nous avons tenu à réaliser une série de forgeage sur des matériaux frittés à haute température. Des échantillons frittés sous charge dans des conditions qui assurent l'homogénéité chimique et une parfaite densification ont été forgés à des taux et des températures variables (tableau 9).

N°	alliage	Conditions de frittage	Conditions de forgeage		Observations
			T (°C)	Taux	
7	Bi-ODS	1 h à 1000°C 2 h à 1100°C 27 MPA	1000	100%	Taille moyenne des grains : 50μm Coalescence de l'oxyde de chrome
8	Bi-ODS			150%	
9	Bi-ODS			200%	
10	Bi-ODS		1100	100%	
11	Bi-ODS			150%	
12	Bi-ODS			200%	
13	MA 758		1100	150%	Taille moyenne des grains : 50μm
14	Bi-ODS			400%	Taille moyenne des grains : 100 μm
15	MA 758			400%	Taille moyenne des grains 50 μm (résultats en désaccord avec Bi-ODS)

Tableau 9 : Frittage à haute température et forgeage en conditions variables des alliages

Les résultats montrent que le forgeage après un frittage à haute température, ne permet pas l'obtention de la structure à grain millimétrique recherchée. Les grains observés ont des tailles qui ne dépassent pas 100 μm (Figure 45). On observe en outre une coalescence des oxydes aux joints de grains (Figure 46), résultat que nous avons déjà obtenu avec les alliages synthétisés pour les expériences de confirmation de l'intérêt de la chromine.

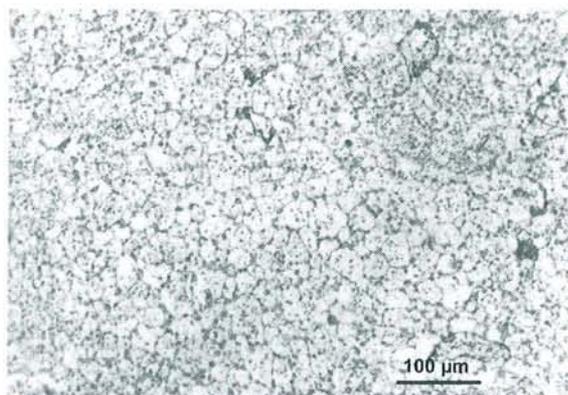


Figure 45 : taille des grains de l'alliage MA 758 (N°15)

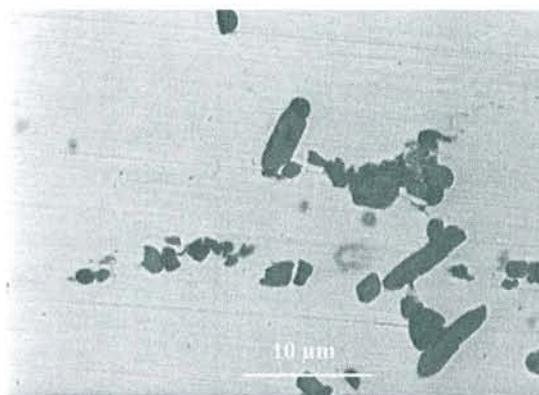


Figure 46 : Coalescence des oxydes de chrome après recuit

N'ayant pu obtenir le résultat escompté par un frittage à haute température, et tenant compte du résultat encourageant obtenu avec un frittage à $900^{\circ}C$, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des conditions de forgeage de ce type d'échantillons.

Le tableau 10 récapitule les différents essais réalisés sur des échantillons consolidés sous charge et forgés à des taux variables. Après forgeage, les échantillons ont été recuits à $1315^{\circ}C$ pendant deux heures puis observés en microscopie.

	alliage	Conditions de frittage				Conditions de forgeage		Observations
		Rampe $^{\circ}C/min$	$^{\circ}C$ palier	Tps (min)	Charge MPa	$^{\circ}C$	Taux	
16	Bi-ODS	10	900	30	50	1100	300	Porosité
17	Bi-ODS	10		60	50	1100	317	Porosité
18	Bi-ODS	10		90	50	1100	630	Forgeage en deux étapes
19	Bi-ODS	10		90	50	1100	27	Porosité
20	Bi-ODS			90	50	1100	240	Porosité
21	MA 758			90	50	1100	430	Porosité
22	Bi-ODS			90	50	1100	560	Porosité
23		20	900	60	50	1100	272	Porosité Ajout de $YCrO_3$

Tableau 10 : essais de frittage à basse température et forgeage à taux variables des alliages

Les observations réalisées sur tous les échantillons de cette série mettent en évidence une importante porosité qui d'une part n'est pas refermée par le forgeage et d'autre part est aggravée par le recuit à $1315^{\circ}C$. Les figures 47 et 48 montrent l'évolution de la taille des pores avant et après recuit. Avant l'étape de recristallisation, ils ont un diamètre moyen de 40

μm qui passe à $60 \mu\text{m}$ après le recuit. Cette évolution résulte simplement de la dilatation du gaz contenu dans la porosité fermée. A 1300°C ; la pression à l'intérieur de la porosité est multipliée par 5 et parvient à déformer le matériau ductile à cette température.

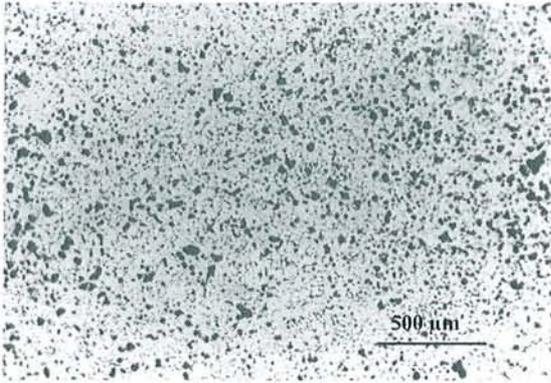


Figure 47 : visualisation de la porosité dans l'échantillon N°20 avant recuit

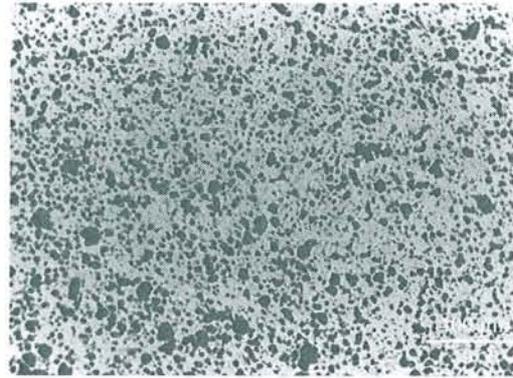


Figure 48 : visualisation de la porosité dans l'échantillon N°20 après recuit

La taille des grains de ces alliages est de $50 \mu\text{m}$. Le fait de faire varier les conditions de frittage et de forgeage n'apporte aucune évolution significative. Les échantillons ont tous la structure présentée ci-après (Figure 49). Les grains sont équiaxes, ce qui signifie que la déformation n'apporte pas d'orientation préférentielle des grains comme c'est le cas pour les ODS. On observe également une coalescence des oxydes aux joints de grains, ce qui bloque rapidement la recristallisation. Certains grains, plus gros que la moyenne de l'alliage, sont observés en faible quantité dans la matrice (Figure 50). Ils renferment une dispersion fine d'oxyde à cœur et montrent une bande d'alliage sans dispersion à la périphérie des grains. Enfin, on observe que les joints de grain sont bloqués par de gros précipités d'oxydes.

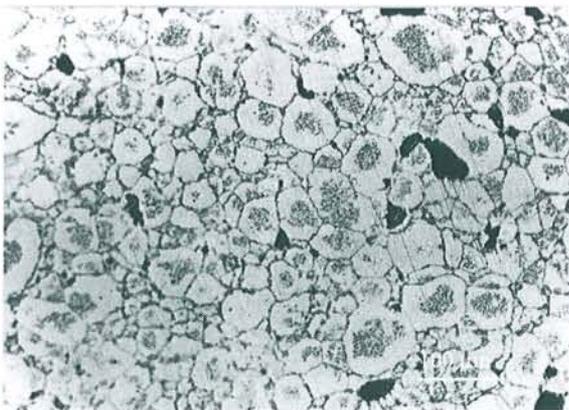


Figure 49 : Révélation de grains de l'échantillon Ni21

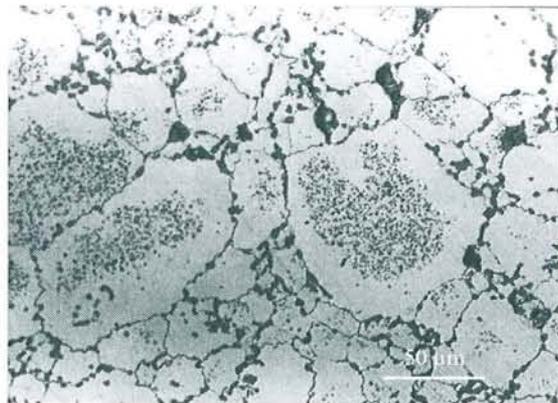


Figure 50 : Révélation des grains de l'échantillon Ni22

L'un des problèmes rencontrés pendant le forgeage est la baisse rapide de température de l'échantillon entre sa sortie du four de maintien et l'opération de forgeage proprement dite. Pour tenter de limiter cette évolution thermique, une série de forgeage à été réalisée avec des échantillons frittés sous charge et placés dans des containers en fer.

N°	alliage	Conditions de frittage				Conditions de forgeage		Observations
		Rampe °C/min	°C palier	Temps (min)	P : MPa	°C	Taux	
24	Bi-ODS	10	900	30	50	1100	430	Encapsulation Très peu de porosité Taille des grains < 50 µm
25	Bi-ODS	10		30		1100	460	
26	Bi-ODS	10		60		1100	440	
27	Bi-ODS	10		60		1100	260	
28	Bi-ODS	10		60	3	1100	320	
29	Bi-ODS	Compactage à froid			500	1100	300	Encapsulation Forte porosité
30	Bi-ODS	Compactage à froid				1000	320	
31	Bi-ODs	poudre				1100	500	
32	Bi-ODS	Poudre				1000	500	

Tableau 11 : essais de forgeage en capsule de fer

Les résultats de ces essais confirment qu'en l'absence des containers, la température de l'échantillon pendant le forgeage n'est pas contrôlée. L'inertie thermique apportée par le container permet en effet de maintenir une température de déformation plus élevée que dans le cas des échantillons nus. Nous n'avons toutefois pu atteindre les taux de déformation visés en raison de la taille importante de l'ensemble échantillon-capsule. Cependant, même si la porosité a été totalement fermée, la déformation n'a pas apporté le résultat escompté sur la recristallisation (figures 51 et 52).

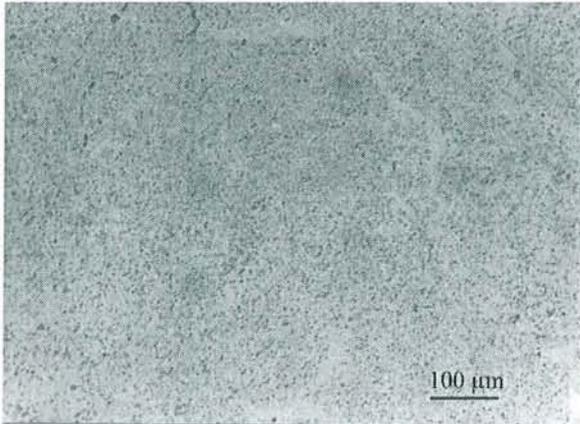


Figure 51 : Aspect général de l'alliage bi-ODS après l'essai N°26 et avant le recuit à 1315°C. Aucune porosité n'est observée

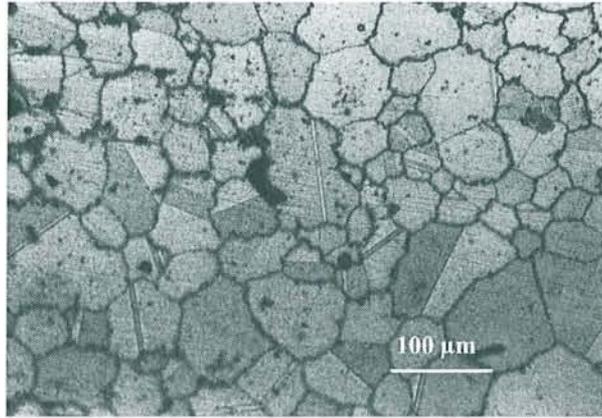


Figure 52 : Recristallisation des alliages après forgeage en capsule de fer

.II.B.5. Conclusion et perspectives sur la synthèse en laboratoire:

Les nombreux essais de synthèse d'un alliage ODS en laboratoire avec recours à des techniques différentes de celles employées en industrie n'ont pas apporté le résultat recherché, à l'exception d'un essai qui a permis d'obtenir un résultat encourageant, une partie de l'échantillon ayant recristallisé dans les proportions voulues. Ce résultat n'a toutefois pu être reproduit par la suite, compte tenu de la trop grande variabilité des conditions des essais due, entre autres, aux variations de température importantes et non contrôlables durant le forgeage. Plusieurs paramètres importants n'ont donc pas pu être optimisés.

La croissance des grains dans un alliage ODS dépend dans un premier temps des oxydes dispersés dans la matrice. Ces oxydes ont un intérêt dans le renfort mécanique du matériau final, mais ils interviennent également dès le début de la synthèse pour bloquer la recristallisation primaire. Le mouvement des dislocations, qui induit le grossissement des grains, s'exprime en terme de force de migration. Dans un matériau comme l'ODS, il existe des forces d'ancrage qui proviennent essentiellement des précipités. Lorsqu'un joint de grain est en contact avec un précipité, une surface de joint de grain est remplacée par l'interface précipité-matrice. Il en résulte une réduction d'énergie libre, proportionnelle à la surface du joint. Pour faire migrer le joint en présence du précipité, il faut lui appliquer une force supérieure à la force d'ancrage donnée par la relation.

$$F_{\text{ancrage}} = \frac{4 \cdot f \cdot \gamma_{\text{joint}}}{d}$$

avec f : fraction volumique des précipités

γ : énergie de surface du joint de grain

d : diamètre moyen des précipités

La figure 53 donne des ordres de grandeur des forces d'ancrage en fonction des fractions volumiques et des tailles des précipités.

Calcul théorique de la force d'ancrage exercée par des précipités (1)		
Diamètre moyen des précipités μm	Force d'ancrage N/cm ²	
	Fraction volumique précipitée : 0.1 %	Fraction volumique précipitée : 1 %
0,01	10	10 ²
0,1	1	10
1,0	10 ⁻¹	1

$$(1) \gamma_{\text{joint}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$$

Figure 53 : Force d'ancrage exercée par quelques précipités

La force de propulsion des dislocations étant de 10² N/cm², le blocage de la recristallisation primaire n'est possible que si l'on a recours à des oxydes nanométriques qu'il nous a malheureusement été impossible de nous procurer.

La déformation appliquée au matériau est également un facteur déterminant. La croissance des grains nécessite une déformation importante qui induit une structure dite de Goss au sein du matériau. Cette structure consiste en une orientation préférentielle des grains qui apparaît grâce à des contraintes de cisaillement. La recristallisation secondaire, qui a lieu pendant le recuit statique, est une croissance anormale d'une minorité de grains de Goss, due à l'inhibition de la croissance normale de la matrice due à la présence des fins précipités d'yttrine.

Le procédé de synthèse en laboratoire d'un ODS, adopté au début de cette étude, s'est avéré inadapté sur le point précis de la déformation. Ne disposant pas d'oxydes nanométriques et, la déformation par forgeage n'induisant pas suffisamment de contraintes de cisaillement, les résultats obtenus ne pouvaient être optimaux.

Depuis cette étude préliminaire, des solutions pour améliorer le procédé sont en passe d'être trouvées. L'école des Mines de Nancy dispose d'un laminoir qui permettra, après des tests de validation, d'appliquer la déformation par cisaillement indispensable à la recristallisation. Le laminoir est en outre à l'échelle du laboratoire ce qui laisse la possibilité de traiter des échantillons préparés par frittage sous charge.

Le problème de la disponibilité d'oxydes nanométriques est également résolu. Nous sommes en effet en mesure de préparer de l'oxyde de chrome nanométrique par broyage comme le montre la figure suivante (Figure 54).

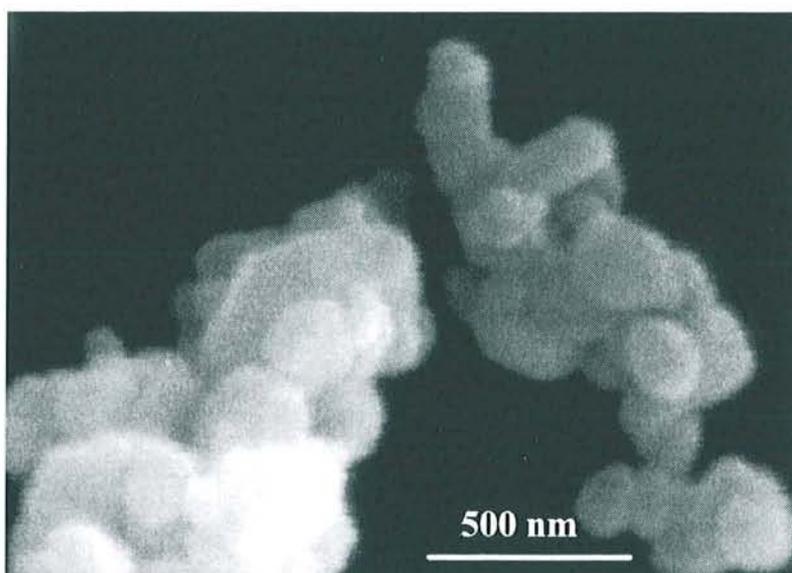


Figure 54 : oxyde de chrome nanométrique préparé par broyage de poudre micronique de Cr_2O_3

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

.III. Synthèse industrielle des alliages Bi-ODS :

.III.A. Conditions de synthèse des alliages :

La synthèse en laboratoire n'ayant pas permis de valider la gamme de préparation pour un ajout de chromine dans les ODS, le travail a été confié à Special Metals qui produit actuellement l'ODS MA 758 et par conséquent maîtrise parfaitement le procédé de synthèse.

Deux barreaux de composition MA758 (que l'on notera MA758b) et de Bi-ODS ont été préparés (tableau 12). Le procédé de synthèse étant particulièrement lourd, l'étape de laminage n'a pas été réalisée sur les barreaux : le recuit de cristallisation a donc été fait immédiatement après l'étape d'extrusion.

Alliage	Ni	Cr	Al	Ti	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Barreau 1 MA 758b	base	30,0	0,3	0,5	0,6	0
Barreau 2 Bi-ODS	base	30,0	0,3	0,5	0,6	1,6

Tableau 12 : Composition des alliages Bi-ODS et Ma 758 synthétisés par Special Metals

De plus, pour ne pas avoir à valider une étape de mécanosynthèse spécialement adaptée à la composition Bi-ODS, l'oxyde de chrome a été ajouté à de la poudre de composition MA 758 ayant déjà subi un broyage. Il est donc important de noter que la chromine n'a pas subi le même traitement que l'yttrine et que sa répartition au sein du matériau ne peut donc être aussi homogène. Enfin, Special Metals ne disposant pas de chromine nanométrique nous devons nous attendre à observer un taux de recristallisation plus faible avec le bi-ODS.

Le tableau 13 résume les différentes étapes de la synthèse du Bi-ODS.

Ma 758	Bi-ODS
Mécanosynthèse sur une poudre de composition MA 758	
Ajout de chromine + mélange dans des conditions inconnues	
Extrusion	
Recuit	

Tableau 13 : Procédé de synthèse du Bi-ODS par Special Metals

.III.B. Caractérisation :

.III.B.1. *Dispersion et structure des alliages* :

Les deux barreaux préparés par Special Metals présentent des dispersions d'oxyde très différentes. L'alliage MA 758 a une dispersion équivalente à celle observée dans l'alliage industriel classique, déjà décrit dans un chapitre précédent. L'oxyde d'yttrium n'est pas décelable métallographiquement du fait de sa très petite taille, mais on observe des précipités d'alumine et de nitrure de titane (Figure 55). Cette figure montre une légère orientation des précipités dans le sens de l'extrusion. L'alliage bi-ODS présente une densité de précipités beaucoup plus importante (Figure 56). La figure a été réalisée selon une coupe transversale. Un taux d'oxyde plus important aux joints révèle des grains de forme cylindrique, contre des plaquettes d'un MA 758 classique. Cette différence est due à l'absence de l'étape de laminage qui a été omise sur les barreaux.

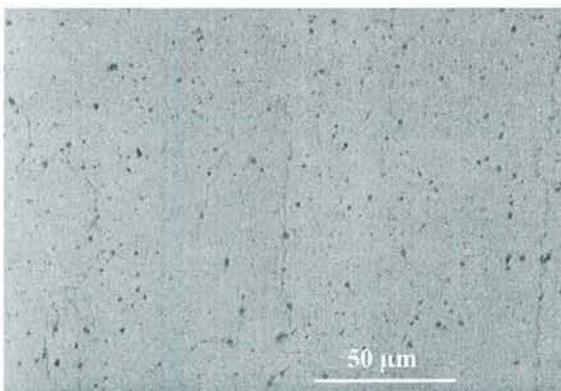


Figure 55 : dispersion des oxydes dans l'alliage MA758b : coupe longitudinale

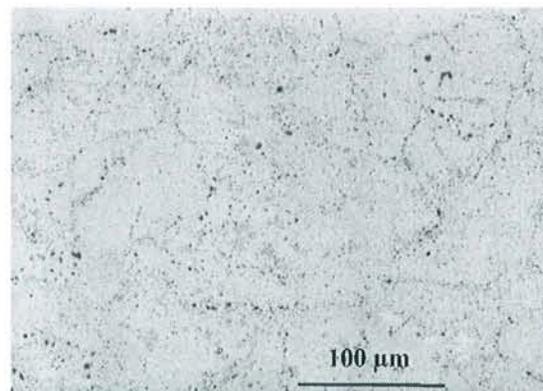


Figure 56 : dispersion des oxydes dans l'alliage Bi-ODS : coupe transversale

Une révélation des grains par attaque acide confirme que l'alliage Bi-ODS a une taille de grain plus faible que celle correspondant à la composition MA 758. Les figures 57 et 58 mettent en évidence des grains longitudinaux de 2 à 3 millimètres dans le cas du MA 758 et 1 mm pour le bi-ODS.

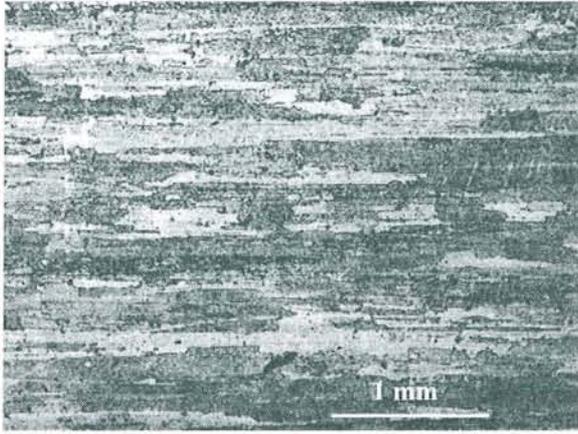


Figure 57 : taille des grains de l'alliage MA758b

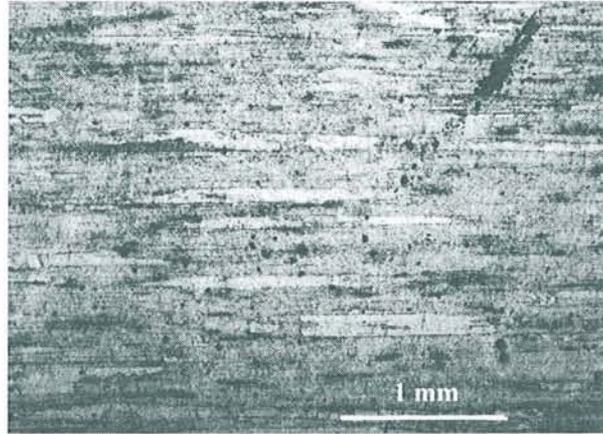


Figure 58 : taille des grains de l'alliage Bi-ODS

Une observation plus fine des alliages révèle la présence, en quantité relativement faible, d'une nouvelle phase (figures 59 et 60). Une analyse EDS de cette phase montre qu'elle contient du chrome et du titane. Des analyses plus poussées sont nécessaires afin de déterminer clairement sa composition mais l'hypothèse la plus probable est que le titane a réduit une partie de la chromine pour produire un oxyde mixte titane-chrome.

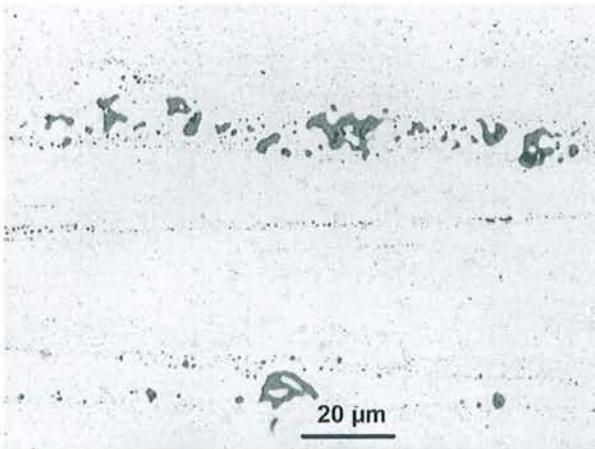


Figure 59 : Phase X observée après recuit dans l'alliage Bi-ODS

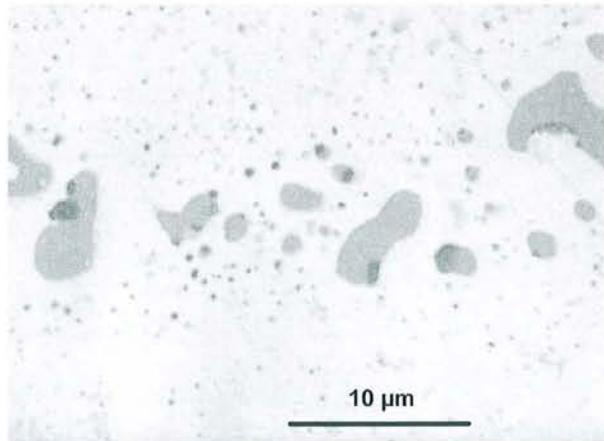


Figure 60 : Phase X observée après recuit dans l'alliage Bi-ODS

.III.B.2. Conclusion partielle :

Ces premiers tests de synthèse d'un bi-ODS par le procédé industriel montrent qu'il est tout à fait possible d'obtenir la structure à gros grains qui caractérise les ODS malgré la présence de chromine. La structure n'est pas aussi satisfaisante en présence d'oxyde de chrome que dans l'alliage conventionnel, mais ce problème devrait pouvoir être réglé en améliorant les conditions de préparation comme suit.

Dans un premier temps, il faudrait utiliser de la chromine nanométrique afin que les dispersoïdes ne bloquent pas la croissance des joints de grains ; la chromine doit par ailleurs être ajoutée aux autres poudres avant l'étape de mécanosynthèse pour être correctement répartie dans la matrice.

.III.B.3. Caractérisation en thermogravimétrie :

Les premiers essais de thermogravimétrie avaient montré une amélioration très nette de la tenue en oxydation des alliages lorsqu'on leur ajoute de l'oxyde de chrome en dispersion. Ce résultat concernait des alliages frittés sous charge présentant une microstructure très fine (taille de grains de 50 μm en moyenne) et devait être validé avec une véritable structure ODS, ce que nous avons voulu faire avec les échantillons préparés par Special Metals.

Les grains des alliages étant fortement orientés suivant le sens de laminage, les caractérisations par thermogravimétrie ont été réalisées sur des échantillons (de dimensions 10×10×3) découpés dans le sens longitudinal et dans le sens transversal des grains.

Les thermogrammes ont été enregistrés à 1300°C sur une durée de 100 heures (Figure 61)

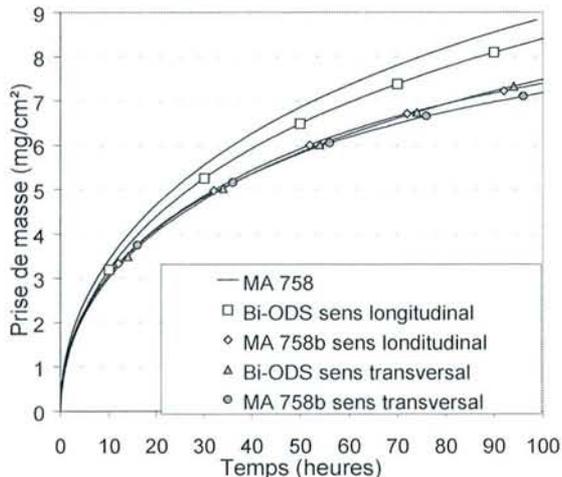


Figure 61 : Thermogrammes à 1300°C des alliages MA758b et Bi-ODS

Contrairement à ce qui était espéré, aucune amélioration de la tenue en oxydation n'est observée, quelle que soit la composition et quelle que soit l'orientation des grains. Les thermogrammes ont par ailleurs été comparés à celui enregistré avec l'alliage MA 758 industriel.

L'observation en coupe des plaquettes de bi-ODS ayant subi le test de thermogravimétrie permet d'expliquer ce résultat.

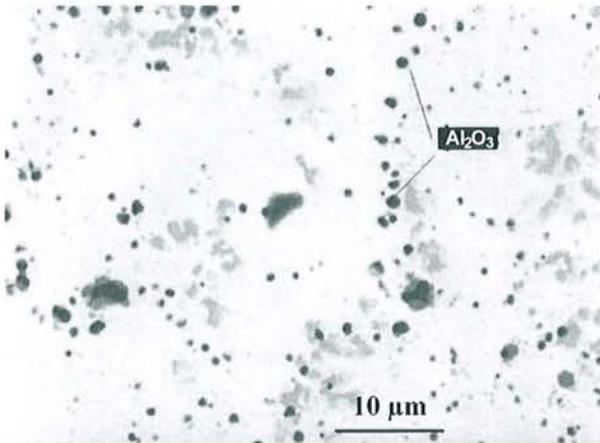


Figure 62 : Dispersion des oxydes dans le Bi-ODS après oxydation de 100 heures à 1300°C

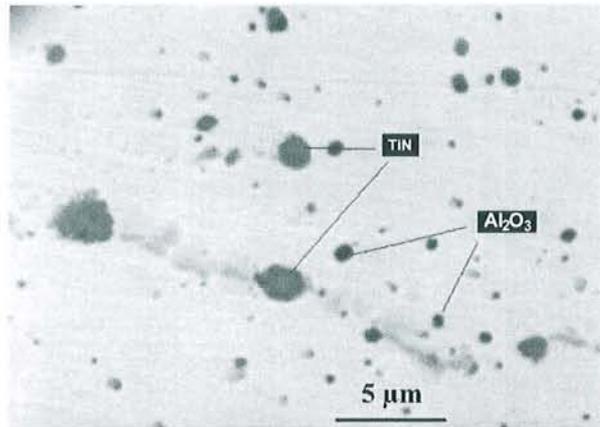


Figure 63 : Dispersion des oxydes dans le Bi-ODS après oxydation de 100 heures à 1300°C

Des analyses ponctuelles en EDS sur un grand nombre de dispersoïdes ne permettent pas en effet de déceler la présence d'oxyde de chrome. Seuls des précipités d'alumine et de nitrure de titane ont été mis en évidence. Curieusement, la phase observée avant l'essai d'oxydation n'a pas été retrouvée.

Une phase grise est également observée en dispersion dans la matrice nickel-chrome. L'analyse EDS révèle qu'elle est constituée de chrome pratiquement pur.

A la lueur de ces observations, l'hypothèse de la possibilité de réduction de la chromine par l'aluminium et le titane présents dans l'alliage se vérifie donc. Après 100 heures à 1300°C, toute la chromine a été réduite in situ, conduisant à une dispersion importante d'alumine tandis que le chrome formé par la réduction de l'oxyde se retrouve par ailleurs sous forme de petits précipités métalliques dispersés.

L'absence de chromine conduit donc très logiquement à un résultat identique à celui correspondant à un alliage MA 758 classique. Ceci montre par ailleurs que, contrairement au cas de la chromine, une dispersion d'alumine n'apporte aucune amélioration en terme de résistance à l'oxydation.

.III.B.4. Conclusion partielle :

D'autres tests de caractérisation étaient envisagés comme des mesures d'électrochimie dans le verre fondu mais aussi des tests de traction et fluage à chaud. D'autres alliages devaient également être synthétisés par Special Metals en respectant cette fois le procédé d'élaboration des ODS. Compte tenu du problème posé par la réduction de la chromine par l'aluminium et le titane utilisés dans le process industriel de fabrication des alliages, ces essais ont été annulés. Ces résultats amènent d'autre part à reconsidérer le problème de la préparation, en s'affranchissant de la présence de ces éléments.

. CONCLUSION ET PERSPECTIVES :

L'objectif de cette recherche était de tenter de transposer un résultat obtenu pendant l'étude des alliages WMo aux alliages ODS base nickel et en particulier à l'ODS MA758 : l'ajout d'oxyde de chrome en dispersion dans un alliage base tungstène-molybdène chromine formeur améliore en effet sensiblement la résistance à l'oxydation à haute température.

Des expériences de thermogravimétrie et de corrosion par le verre fondu, menées sur des alliages Ni-30Cr, ont permis de confirmer l'influence bénéfique de la chromine en dispersion sur les propriétés en oxydation-corrosion de ces matériaux.

L'application de ce résultat à un alliage ODS a nécessité la recherche d'un procédé de synthèse en laboratoire qui permette de recréer un ODS. Les objectifs étaient multiples :

- Vérifier que la chromine ne bloque pas la recristallisation des ODS en fin de process,
- Contrôler que les propriétés mécaniques à très hautes températures ($>1200^{\circ}C$) ne sont pas altérées par la présence de la chromine,
- Valider l'amélioration des propriétés en oxydation-corrosion.

L'ODS MA758 a été synthétisé industriellement par une succession d'étapes qui sont la mécanosynthèse de faible énergie, l'extrusion, le laminage à chaud et un recuit de cristallisation. Ne pouvant disposer du même appareillage que l'industrie, nous avons tenté d'obtenir la structure ODS avec les étapes suivantes : mécanosynthèse de haute énergie, frittage sous charge, forgeage et recuit.

Des expériences de mécanosynthèse et de dilatométrie ont permis d'affiner les paramètres des deux premières étapes. Nous avons montré qu'un broyage de haute énergie de 12 heures permettait d'obtenir une poudre homogène. Les expériences de dilatométrie ont montré qu'un frittage à basse température ($<1000^\circ C$) conduit à des taux de compactage des poudres de l'ordre de 75%, sans générer une recristallisation primaire.

Un frittage à $900^\circ C$ pendant 1 heure et un forgeage à $1100^\circ C$ à un taux de déformation de 400% peuvent provoquer la recristallisation partielle de l'alliage dans les proportions visées. Malheureusement, la reproductibilité de ce résultat est très faible, compte tenu d'une part des incertitudes sur la température de forgeage et d'autre part du forgeage lui-même. L'obtention de la structure souhaitée, lors de la recristallisation finale de l'alliage, nécessite que celui-ci ait subi une déformation par cisaillement. De ce point de vue, le forgeage souffre d'importantes limitations car il ne permet pas d'appliquer des contraintes de cisaillement suffisantes.

La synthèse des alliages a été confiée à Special Metals qui produit l'ODS MA758 et maîtrise donc parfaitement le process de fabrication. Les alliages qui ont été élaborés ont montré qu'une recristallisation produisant des gros grains est possible avec un ajout de chromine. Des tests de caractérisation en oxydation haute température ont donc pu être entrepris. Aucune amélioration n'a été enregistrée lors de ces essais en raison de la réduction de la chromine dispersée par l'aluminium et le titane, métaux présents initialement dans l'alliage industriel.

Ce résultat nous amène donc à proposer d'étudier la faisabilité d'un ODS avec chromine, mais sans titane ni aluminium sachant que dans le procédé actuel de Special Metals, ces métaux sont ajoutés à l'alliage pour les raisons suivantes : l'aluminium est un piège à oxygène pendant l'étape de mécanosynthèse et le titane fixe l'azote

En l'absence d'aluminium, le piège à oxygène devrait être le chrome de l'alliage lui-même. Pour ce qui concerne l'interaction avec l'azote, la suppression du titane pourrait conduire à la formation de nitrures de chrome, défavorables à une bonne tenue mécanique. Une modification de la technique, avec un broyage sous gaz rare, devrait donc être envisagée.

. REFERENCES

- [1] **O.KESSLER**, Thèse de l'université Henri Poincaré (1997)
- [2] **D.LIZARARU**, Thèse de l'université Henri Poincaré (1996)
- [3] **J.LI, M.K.LOUDJANI, B.LESAGE, & A.M.HUNTZ**, Philosophical Mag. A, (1997), N°4, P 857 - 869
- [4] **A.E.PINT, M.TRESKA, & L.W.HOBBS**, Oxid of Metals, vol.47, Nos. 1/2, (1997)
- [5] **J.L.GONZALEZ-CARRASCO, P.PEREZ, P.ADEVA, & J.CHAO**, Intermetallics 7 (1999) p 69-78
- [6] **M.F.STROOSNIJDER, J.D.SUNDERKOTTER, M.J.CRISTOBAL, H.JENETT, K.ISENBUGEL, & M.A.BAKER**, Surface and coating technology 83 (1996) p 205 - 211
- [7] **P.Y.HOU, Z.R.SHUI, & J.STRINGER**, Corrosion vol48, N°12 p 990 – 1000
- [8] **INCO ALLOYS INTERNATIONAL** : IAI-126 / 4M / 1993

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans le travail que nous venons de présenter, une gamme de compositions d'alliages réfractaires Cr-Mo-W a été caractérisée depuis leur synthèse par frittage sous charge jusqu'à leurs propriétés mécaniques à chaud et leur résistance à l'oxydation.

Nous avons dans un premier temps mené une étude fondamentale du système Cr-Mo-W qui a permis de tracer la section à 1300°C du diagramme ternaire correspondant. Le calcul des coefficients de diffusion a mis en évidence l'influence des agents de frittage Pd et Ni sur la vitesse de diffusion des espèces. L'ajout de 1% massique de palladium permet de multiplier par 5 environ la vitesse de diffusion des espèces tandis que le nickel n'a pas d'influence.

L'amélioration des propriétés mécaniques des alliages a impliqué la synthèse de nombreuses compositions. Leur mauvais comportement en fluage est dû à la présence d'une phase riche en palladium aux joints de grains qui n'assure pas une cohérence suffisante entre ces derniers et induit donc un fluage très rapide à 1200°C. La solution la plus efficace qui a été validée semble être l'ajout d'une dispersion d'oxyde de chrome et d'oxyde d'yttrium. Ceci a permis de diminuer la vitesse de fluage des alliages de 530 $\mu\text{m/h}$ à 17 $\mu\text{m/h}$, soit un facteur 30.

La substitution du palladium par le nickel permet également d'améliorer la tenue en fluage, avec une vitesse de déformation de « seulement » 30 $\mu\text{m/h}$. Les mauvaises caractéristiques observées en oxydation interdisent cependant toute application éventuelle.

L'étude des propriétés en oxydation des alliages, par thermogravimétrie, a permis de mettre en évidence que le facteur essentiel est la diffusion des éléments et du chrome en particulier. La présence de la phase riche en palladium aux joints de grains facilite cette diffusion et permet la tenue en oxydation à 1300°C. Les synthèses dont le but était la substitution ce métal par un autre ou la diminution de la proportion de cette phase par un recuit de cristallisation, ont eu pour conséquence une destruction de l'alliage par un mécanisme de peste qui a été décrit dans le chapitre correspondant.

Comme dans le cas du fluage, l'ajout d'une dispersion d'oxyde de chrome et d'yttrium a permis d'obtenir d'excellents résultats en oxydation. En particulier, l'ajout d'oxyde de chrome en fine dispersion semble être une solution au phénomène de peste rencontré dans ces matériaux.

Précédemment à notre étude, O.Kessler avait déjà mis en évidence l'effet d'une dispersion de chromine sur la tenue en oxydation de certains alliages WMo, ce qui nous a conduit à réaliser une étude sur les alliages base nickel afin de vérifier si cet effet bénéfique pouvait intervenir sur cette famille d'alliages.

Une étude préliminaire en thermogravimétrie et électrochimie dans le verre fondu a permis de confirmer l'effet bénéfique de l'ajout d'une dispersion de chromine sur la résistance en oxydation-corrosion. La confirmation de ce résultat avec des alliages ODS base nickel nous a conduit dans un premier temps à mettre au point un protocole expérimental permettant d'obtenir en laboratoire un alliage type MA758 contenant de la chromine et ayant les mêmes caractéristiques structurales. Toutefois, nous avons été confronté au problème de la réduction de la chromine par l'aluminium métal présent dans l'alliage industriel, qui oblige à reformuler totalement la composition de l'alliage initial.

Monsieur DILIBERTO Sébastien

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIÈRE & DES MATÉRIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 23 octobre 2000 n° 422

Le Président de l'Université



**Elaboration and characterisation of refractory alloys
for the glass fusion:
MoWCr alloys
Nickel base alloys "bi-ODS"**

Elaboration of glass (fusion and working) is done at very high temperatures. The refractory materials used in the corresponding industrial processes must satisfy three essential criteria (good resistance to corrosion by glass melts and to H.T. oxidation by air, good mechanical properties). Since some process temperature can exceed 1300°C, Ni or Co base alloys cannot be used in such cases. We have thus focused our study on chromia forming Mo and W base alloys (these two metals being known for their resistance to molten glass and their good mechanical properties at high temperature, chromia being very resistant to molten glass).

The melting temperatures of the components are very different. Elaboration by melting techniques cannot be used; all syntheses have thus been done by sintering of metallic powders, with palladium as an activating agent.

The study of the mechanical properties and of the resistance to oxidation resistance of these alloys has concerned a wide range of compositions. It was shown that the mechanical properties and the oxidation behaviour are closely related to the characteristics of diffusion in the alloys. Part of this work was thus devoted to the determination of the Cr-Mo-W ternary phase diagram and to the diffusion coefficients of the elements.

The study of the MoW base alloys oxidation properties has evidenced the beneficial effect of a chromia dispersion in the alloy. By extension, this result led us to study new ODS Ni base alloy (MA758 type) with an original alloy concept ("Bi-ODS" alloy containing two oxide dispersions), the behaviour of which is significantly improved as regards H.T. oxidation and corrosion by molten glass.

**Elaboration et caractérisation d'alliages réfractaires
pour la fusion du verre :
Alliages MoWCr
Alliage base Ni «bi-ODS»**

L'élaboration d'un verre fait appel à des procédés de fusion et de mise en forme à de très hautes températures. Les matériaux réfractaires utilisés par l'industrie verrière doivent satisfaire à trois critères essentiels (résistance à la corrosion par le verre fondu, à l'oxydation par l'air et bonnes propriétés mécaniques à chaud). A ces températures pouvant dépasser 1300°C, les alliages base Ni ou Co ne peuvent plus être utilisés. Nous nous sommes donc intéressés à des alliages base Mo et W (métaux connus pour leur résistance vis à vis du verre fondu et leur bonnes propriétés mécaniques à chaud) alliés à du chrome, ce dernier permettant la formation d'un oxyde protecteur contre l'oxydation à l'air.

En raison de l'importante différence de propriétés des constituants, les alliages ne peuvent être préparés par fusion. La technique adoptée a donc été le frittage sous charge en présence d'un agent activant la diffusion, dont le choix a fait l'objet d'une étude détaillée. Celle-ci a permis de conclure que le palladium était l'élément le plus approprié à cet effet.

L'étude des propriétés mécaniques et de la résistance à l'oxydation a concerné une large gamme de compositions. Il a été montré que les propriétés mécaniques et de tenue en oxydation sont intimement liées aux caractéristiques de diffusion. C'est pourquoi une partie du travail a été consacrée à la détermination du diagramme de phase ternaire Cr-Mo-W et des coefficients de diffusion des éléments dans ce système.

L'étude de l'oxydation haute température des alliages base MoW a mis en évidence l'effet bénéfique d'une dispersion de chromine dans l'alliage. Les résultats obtenus ont orienté la suite de l'étude vers de nouvelles formulations d'alliages ODS base Ni (type MA758). Ce travail a abouti à la formulation d'un nouvel alliage contenant deux dispersoïdes (concept de Bi-ODS), dont le comportement en oxydation et en corrosion par le verre est amélioré de façon sensible par rapport aux alliages classiques.