

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Sur le développement de poudres et mélanges d'aciers ferritiques durcis avec
du NiAl et des phosphures**

OLIVIER SIOUI-LATULIPPE

Département de mathématiques et de génie industriel

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie métallurgique

Mai 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Sur le développement de poudres et mélanges d'aciers ferritiques durcis avec du NiAl et des phosphures

présentée par **Olivier SIOUI-LATULIPPE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Sylvain TURENNE, Ph. D., président

Gilles L'ESPÉRANCE, Ph. D., membre et directeur de recherche

Jean-Paul BAÏLON, D. Sc. A., membre

Carl BLAIS, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

“Is there an actual plan running around in your head?” ...

“Crap sparks until something catches fire.”

Scott Lynch

REMERCIEMENTS

Je veux premièrement remercier mon directeur de recherche, Gilles L’Espérance, pour le mentor qu’il a été lors de ce cheminement.

Je veux également remercier les gens de chez Tenneco Powertrain pour le sérieux avec lequel ils ont traité ce projet et aussi pour le temps et l’aide qu’ils y ont consacré.

Je veux remercier Élise Campeau pour sa précieuse aide pour le côté administratif.

Merci à Jean-Philippe Masse pour les observations MET. Sans ton aide, ma persévérance aurait probablement failli.

Je tiens aussi à remercier mes collègues, mes amis et ma famille pour les coups de main sporadiques et les encouragements.

Je veux finalement remercier ma conjointe pour sa patience, sa compréhension et son soutien.

RÉSUMÉ

Ce document présente le développement d'un acier inoxydable ferritique durci par durcissement structural, allié avec de l'aluminium et produit par métallurgie des poudres pour des applications de résistance à l'usure et à la corrosion à 300 °C. Les principaux enjeux de ce projet ont été l'oxydation de l'aluminium et la formation de précipités NiAl dans la ferrite. Ce document donne une bonne idée du potentiel de ce type d'acier et identifie les défis à relever pour en continuer le développement.

Dans cette étude, les phases responsables du durcissement structural sont des précipités riches en NiAl et des phosphures riches en chrome. Pour les compositions chimiques étudiées, le pic de dureté associé au NiAl est atteint à 550 °C alors qu'il est atteint à 500 °C pour les phosphures (revenus de 2 h) et le gain de dureté est nettement supérieur avec les phosphures (gain de 11 HRA) qu'avec les précipités NiAl (gain de 5 HRA). C'est en utilisant les deux phases en même temps qu'il est possible de maximiser la dureté et la résistance à l'adoucissement de l'acier ferritique.

La première partie du texte présente le développement d'une poudre préalliée (LCR0 = 11.4 Cr, 10.0 Co, 5.7 Al, 5.1 Ni et Fe en %m) atomisée au gaz. À l'état atomisé, les particules sont recouvertes d'une fine couche (< 10 nm) d'oxyde riche en fer et contenant de l'aluminium. Lors du frittage d'un mélange contenant de la poudre de fer et de la poudre LCR0, l'aluminium diffuse à la surface des particules LCR0 et forme une couche d'alumine qui empêche le frittage. Il est toutefois possible d'activer le frittage à l'aide d'une phase liquide riche en Cu qui diffuse à l'interface acier/alumine, détache l'alumine de l'acier et la modèle sous forme de sphères dont le diamètre est de l'ordre du micron. La poudre LCR0 a également été mise en forme par frittage sélectif par laser. La surface des échantillons imprimés contient des fissures et la microstructure contient des particules arrondies d'alumine distribuées aléatoirement de tailles micrométriques et nanométriques. L'analyse des résultats suggère qu'utiliser une puissance de laser plus faible pourrait minimiser la quantité de fissures en surface des pièces imprimées.

La deuxième partie du texte présente le développement d'un mélange pour fabriquer un acier par compaction et frittage contenant de la poudre d'acier inoxydable 316L, des particules de FeAl et des particules de Fe₃P. Le frittage de ce type de matériau doit être effectué dans une atmosphère pauvre en azote étant donné que ce dernier consomme l'aluminium ce qui empêche la formation de précipités NiAl et peut même empêcher le frittage. Une dureté de 71 HRA a été obtenue avec

un mélange contenant 15 %m de FeAl et 8 %m de Fe₃P après un revenu de 24 h à 500 °C. Le matériau est durci par des précipités NiAl et des phosphures nanométriques. Le matériau est plus résistant à l'usure à 300 °C que l'acier de travail à chaud corroyé AISI H13 (profondeur d'usure de 268 µm et 309 µm respectivement) et forme une couche protectrice d'alumine lorsqu'exposé à l'air à haute température (900 °C). Cependant, la quantité de phosphore nécessaire pour assurer un bon frittage crée un réseau intergranulaire riche en phosphore qui fragilise le matériau et qui se corrode de manière préférentielle.

La dernière partie du texte évalue la possibilité de fritter ce type d'acier sans générer une phase intergranulaire fragile riche en phosphore. Bien que le cuivre soit efficace pour activer le frittage, celui-ci précipite avec une forme allongée dans la ferrite, agit comme site de germination hétérogène et modifie la morphologie des précipités NiAl primaires. Ceux-ci adoptent alors une forme allongée plutôt que la forme cubique usuelle ce qui diminue la dureté du matériau (54 HRA). L'utilisation de l'étain conjointement avec le cuivre provoque la formation de précipités de type (Cu,Ni)Sn dans la ferrite au lieu des précipités de cuivre. La formation de ces précipités au lieu des précipités de cuivre permet de rétablir la morphologie cubique des précipités NiAl ce qui a pour effet d'augmenter la dureté (de 54 à 64 HRA).

Une poudre préalliée et atomisée à l'eau (15.7 Cr, 5.0 Ni, 2.5 Mo, 2.2 Al et Fe en %m) est recouverte d'une couche d'oxyde riche en fer qui contient de l'aluminium et des îlots d'oxynitrures riches en Al. La poudre contient également des flocons d'oxynitrures d'aluminium internes. Un mélange contenant cette poudre préalliée, 8 Cu, 2 Sn et 2 Fe₃P (en %m) a une dureté de 63 HRA après un revenu de 24 h à 500 °C. La limite de rupture transversale de cet acier est supérieure à celle de l'acier contenant de la poudre 316L, 15 %m de FeAl et 8 %m de phosphore (830 vs 490 MPa), mais sa résistance à l'usure est inférieure (profondeur d'usure de 540 µm vs 268 µm).

Finalement, du NiMg a été ajouté à des mélanges pour protéger l'aluminium de l'oxydation lors du frittage. La protection est efficace lorsqu'un taux de chauffe rapide est utilisé lors du frittage. Le taux de chauffe limite à partir duquel la protection s'active reste encore à déterminer.

Ce document est possiblement un des premiers qui discute en détail de la métallurgie des poudres d'aciers alliés avec de l'aluminium. Les résultats, discussions et recommandations présentées constituent un nouveau point de départ pour en poursuivre le développement.

ABSTRACT

This document presents the development of an age-hardened ferritic stainless-steel alloyed with aluminum for resistance to wear and corrosion at 300 °C and produced by powder metallurgy. The main challenges of this project were the oxidation of aluminum and forming NiAl precipitates in ferrite. This document gives a good idea of the potential of this type of steel and identifies the challenges that remain.

In this project, two different types of precipitates generate hardening: the NiAl-rich precipitates and chromium-rich phosphides. For the chemical compositions investigated, the peak hardness associated with the formation of the NiAl-rich precipitates is reached at 550 °C and that of phosphides is reached at 500 °C (dwell time = 2 h) and the amount of hardening is larger with the phosphides (gain of 11 HRA) than with the NiAl precipitates (gain of 5 HRA). The hardening effect and the resistance to softening are maximized when using both types of precipitates at the same time.

The first part of the document presents the development of a gas-atomized pre-alloyed steel powder (11.4 Cr, 10.0 Co, 5.7 Al, 5.1 Ni et Fe wt%). The as-atomized particles are covered with a thin layer (< 10 nm) of an iron-rich oxide which also contains aluminum. During sintering, aluminum diffuses at the surface of the particles and forms an alumina layer that prevents sintering. Sintering can be activated with a copper-rich liquid phase which diffuses at the steel-alumina interface, detaches the alumina layer and shapes it into micrometric spheres. The powder was 3D printed with the selective laser melting process. The samples contain microscopic cracks located close to the surface. The microstructure contains micrometric and nanometric rounded alumina particles. Analysis of the results suggests that using a lower power could prevent the formation of cracks.

The second part of the document presents the development of a mix to produce parts with the press and sinter process. The mix contains the 316L stainless steel powder, FeAl particles and Fe₃P particles. Sintering must be performed in a nitrogen-free gas otherwise it reacts with aluminum and prevents the formation of NiAl and can even prevent sintering. A hardness of 71 HRA was reached with a mix containing 15 wt% FeAl, 8 wt% Fe₃P and 316L after tempering 24 h at 500 °C. The material is hardened by NiAl and phosphide precipitates. The wear resistance of this material at 300 °C is better than that of the hot work tool steel AISI H13 (268 and 309 µm respectively). The material forms a protective alumina layer when exposed to air at high temperature (900 °C).

However, the amount of phosphorus required to generate enough liquid phase to activate sintering also creates a P-rich inter-granular brittle network which corrodes preferentially.

The last part of this document investigates the possibility to sinter this type of material without generating an inter-granular brittle network by using liquid copper. Copper is efficient at activating sintering, but it modifies the morphology of the NiAl precipitates from cubic to elongated which reduces the hardness of the material (54 HRA). Using tin along with copper promotes the formation of CuSn or (Cu,Ni)Sn precipitates rather than copper precipitates. These new rounded precipitates restore the cubic shape of the NiAl precipitates. This explains at least partly the increase in hardness (from 54 to 643 HRA) that is obtained when admixing tin along with copper instead of using copper only.

A pre-alloyed powder (15.7 Cr, 5.0 Ni, 2.5 Mo, 2.2 Al et Fe wt%) was water-atomized. The particles are covered with an iron-rich oxide layer which contains aluminum and patches of aluminum oxynitrides. The particles contain internal oxynitride flakes. The hardness of a mix containing this powder, 8 wt% Cu, 2 wt% Sn and 2 wt% Fe₃P, is 63 HRA after tempering 24 h at 500 °C. The transverse rupture strength of this material is much larger than that of the mix containing the 316 L powder, 15 wt% FeAl and 8 wt% Fe₃P (830 vs 490 MPa). The wear resistance, however, is less (540 µm).

Finally, NiMg particles were admixed to protect the aluminum from oxidation during sintering. The protection is effective only when a fast heating rate is used which requires to neglect the delubrication step. The minimum heating rate beyond which the protection is activated should be determined in the future.

This document is possibly the first to present details about the production of steels alloyed with aluminum by powder metallurgy. The results, discussions and recommendations presented here constitute a new starting point to continue the development of this type of steel.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXIII
LISTE DES ANNEXES.....	XXIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	5
2.1 Défaillance des sièges de soupape	5
2.2 Les aciers Fe-Cr-Ni	6
2.3 Rôle de l'aluminium contre la corrosion et l'oxydation des aciers.....	7
2.4 Les aciers ferritiques Fe-Cr-Ni-Al	8
2.5 Aciers alliés avec de l'aluminium et fabriqués par MdP	14
2.6 Commentaire sur la littérature portant sur les aciers Fe-Cr-Ni-Al corroyés et de métallurgie des poudres.....	19
CHAPITRE 3 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL DE RECHERCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT INDIQUANT LA COHÉRENCE DES ARTICLES PAR RAPPORT AUX OBJECTIFS DE LA RECHERCHE	21
CHAPITRE 4 CALCULS THERMODYNAMIQUES PRÉLIMINAIRES	24
4.1 Commentaires sur les résultats obtenus avec FactSage	28

CHAPITRE 5	ARTICLE 1: THE CHARACTERIZATION OF A GAS-ATOMIZED FERRITIC STEEL POWDER PRE-ALLOYED WITH 6 WT% ALUMINUM	30
5.1	Abstract	30
5.2	Introduction	30
5.3	Experimental procedure	31
5.4	Results and discussion.....	33
5.4.1	Characterization of the as-atomized Fe-Cr-Co-Ni-Al powder	33
5.4.2	Sintering the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder	37
5.4.3	Sintering the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder with a copper-rich liquid phase.....	38
5.4.4	Tempering behavior of the as-atomized powder and the evolution of the microstructure	43
5.4.5	Selective laser melting of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder	48
5.5	Conclusions	53
5.6	Acknowledgements	54
5.7	Ajouts au chapitre 5.....	54
CHAPITRE 6	ESSAIS PRÉLIMINAIRES POUR DÉVELOPPER UN MÉLANGE DE TYPE FE-CR-NI-AL.....	55
6.1	Broyage, compaction et frittage de la poudre LCR0.....	55
6.2	Essais préliminaires pour le développement de mélanges pour produire un acier de type Fe-Cr-Ni-Al par compaction et frittage.....	57
CHAPITRE 7	ARTICLE 2: DEVELOPMENT OF A FERRITIC STEEL POWDER MIX CONTAINING FERRO-ALUMINUM AND FERRO-PHOSPHORUS FOR WEAR AND OXIDATION RESISTANCE APPLICATIONS.....	63
7.1	Abstract	63
7.2	Introduction	63
7.3	Methodology	65

7.4	Results	66
7.4.1	Sintering of a steel powder mixed with FeAl and Fe ₃ P particles in a nitrogen-hydrogen atmosphere	66
7.4.2	Sintering of a steel powder mixed with FeAl and Fe ₃ P in an argon-hydrogen atmosphere	67
7.4.3	Effect of the P-rich liquid phase on alumina.....	69
7.4.4	Effect of FeAl and Fe ₃ P on density and hardness	72
7.4.5	Characterization of the microstructure of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe ₃ P)	75
7.4.6	Influence of NiAl-rich β precipitates and Cr-rich phosphides on the hardness of ferrite	81
7.4.7	Wear resistance of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe ₃ P).....	82
7.4.8	Oxidation resistance of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe ₃ P)	83
7.5	Discussion	86
7.6	Conclusions	89
7.7	Acknowledgements	90
7.8	Ajouts à l'article présenté au chapitre 7	91
CHAPITRE 8 ARTICLE 3: THE DETAILED CHARACTERIZATION OF CR-RICH HARDENING PHOSPHIDES IN A POWDER METALLURGY FERRITIC FE-CR-NI-AL-MO-P-SI STEEL.....		94
8.1	Abstract	94
8.2	Introduction	94
8.3	Experimental procedure	95
8.4	Results and discussion.....	95
8.5	Funding.....	110
8.6	Conclusions	110

8.7	Appendix 1: SAED that includes multiple M_2P phosphides after aging 24 h at 600 °C and comparison between the measured and the calculated d_{hkl} values.	111
8.8	Appendix 2: list of d_{hkl} distances for the M_2P phosphide that was characterized in this paper.....	112
CHAPITRE 9 DÉVELOPPEMENT DE MÉLANGES CONTENANT MOINS DE Fe_3P ...		113
9.1	Effets du cuivre et de l'étain	113
9.2	Mélanges contenant la poudre LCR-E	120
9.3	Microstructure et propriétés du mélange LCR-E_5	125
9.4	Résultats d'essais de corrosion.....	139
9.5	Mélanges contenant du NiMg	145
CHAPITRE 10 DISCUSSION GÉNÉRALE		148
10.1	Comparaison des calculs thermodynamiques avec les résultats réellement obtenus pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon.....	149
CHAPITRE 11 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		155
11.1	Conclusions	155
11.2	Recommandations	161
RÉFÉRENCES.....		162
ANNEXES		170

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Composition chimique d'aciers corroyés durcis avec des NiAl en %m.	9
Tableau 4.1 Gamme de compositions chimiques calculées pour la première itération de calculs thermodynamiques en %m.	25
Tableau 4.2 Critères que les compositions chimiques doivent respecter pour être considérées pour la suite du projet.	25
Tableau 4.3 Compositions chimiques respectant les conditions énumérées dans le tableau 4.2 suite au plan d'expériences résumé dans le tableau 4.1	26
Tableau 4.4 Gamme de compositions chimiques calculées pour la deuxième itération de calculs thermodynamiques en %m.	27
Tableau 4.5 Compositions chimiques obtenues suite à l'analyse des résultats obtenus lors de la deuxième itération.	27
Table 5.1 Chemical composition of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder in weight percent (wt%).	32
Table 5.2 Porosity level of the 3D printed samples for the printing parameters investigated. An “x” indicates a successful printing and an “-” indicates samples with macroscopic cracks. Each number is the porosity % of a successful printing.	49
Table 7.1 Composition of the mixes in wt%.	65
Tableau 7.2 Comparaison de la densité mesurée et de la densité théorique calculée pour deux aciers corroyés provenant de la littérature	92
Table 8.1: Angles between diffraction vectors of the M_2P phosphides in ferritic steel powder mix 15-8 after sintering 1 h at 1200 °C, cooling to room temperature and tempering 24 h at 600 °C.	100
Table 8.2: Angles between zone axes of the M_2P phosphides in ferritic steel powder mix 15-8 after sintering 1 h at 1200 °C, cooling to room temperature and tempering 24 h at 600 °C.	100
Table 8.3: Comparison of the phosphides formed during tempering 24 h at 500 °C and 600 °C.	109
Tableau 9.1 Deux mélanges montrant l'effet du cuivre sur la densité et la dureté.	114

Tableau 9.2 Mélanges à base de 316L contenant du cuivre et de l'étain.	115
Tableau 9.3 Densité et dureté des mélanges contenant la poudre de base LCR-E.	123
Tableau 9.4 Perte de masse des matériaux dont la résistance à la corrosion a été évaluée. Les compositions sont en %m.....	140
Tableau 10.1 Masse volumique calculée des phases de la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon prédites par FactSage 7.3 à 650 °C	151
Tableau 11.1 Résumé de la microstructure des principaux matériaux présentés dans cette thèse	160

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Localisation du siège de soupape dans le moteur à combustion d'une automobile.	2
Figure 2.1 Taux de fluage secondaire pour des alliages avec différentes quantités de Ni et de Al.	12
Figure 2.2 Taux de fluage secondaire pour des alliages contenant différentes quantités de Ni et de Al et effet du titane sur la résistance au fluage.	13
Figure 5.1 Cross section of the as-atomized powder showing A) the grain size (SEM) B) the nanometric β precipitates (TEM) and C) a diffraction pattern of the [001] zone axis of ferrite.	34
Figure 5.2 Oxide layer covering the as-atomized particles. A) SEM image of the surface of the particles, B) TEM cross section of the thinner oxide layer [lighter particle] and C) TEM cross section of the thicker oxide layer [darker particle].	36
Figure 5.3 EDS spectra performed in the TEM A) in the core of a particle, B) in the thin oxide layer C) in the thick oxide layer and a table with the x-ray intensity ratios. $I_i = I_{O_k\alpha} + I_{Al_k\alpha} + I_{Cr_k\alpha} + I_{Fe_k\alpha}$	37
Figure 5.4 Microstructure of the mix containing the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder and the unalloyed iron base powder: A) SEM cross section, B) TEM lamella, C) higher magnification TEM image and D) EDS analysis of the region circled in C).	40
Figure 5.5 Microstructure of the mix containing the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder, admixed Cu and the unalloyed iron base powder. A) SEM image, B) STEM image and C) higher magnification STEM image.	41
Figure 5.6 Evolution of the microstructure during sintering the mix containing copper. A) Thickness of the oxide layer on the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder at 1050 °C, B) EDS spectrum of the oxide layer on the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder at 1050 °C, C) Diffusion of Cu into steel particles at 1050 °C, D) Diffusion of Cu at the steel-Al ₂ O ₃ interface at 1100 °C and E) alumina spheres in the copper network after sintering.....	42
Figure 5.7 Tempering behavior of the Fe-Cr-Co-Ni-Al material.....	43

Figure 5.8 Dark field TEM images obtained with the (010) diffracted beam of the β super-lattice showing the evolution of the microstructure for different tempering times and temperatures in A) 24 h at 500 °C, B) 160 h at 500 °C and C) 24 h at 700 °C and a typical diffraction pattern in D.....	46
Figure 5.9 EDS spectra of the matrix and the β precipitates after tempering 24 h at 700 °C compared with the as-atomized powder. $I_i = I_{Al_k\alpha} + I_{Cr_k\alpha} + I_{Fe_k\alpha} + I_{Co_k\alpha} + I_{Ni_k\alpha}$	47
Figure 5.10 Coarsening kinetics of the β precipitates during tempering of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder.....	47
Figure 5.11 A) 3D printed sample showing macroscopic cracks [0.10 mm, 310 W, 800 mm/s] and B) sample without macroscopic cracks [0.11 mm, 290 W, 1200 mm/s].	48
Figure 5.12 Cross section of 5 samples showing microscopic cracks and porosities.	50
Figure 5.13 Microstructure of the sample printed with the following parameters 0.11 mm, 270 W, 1200 mm/s. A) Solidification structure (optical, etched with Vilella's reagent) B) low magnification (SEM) and C) high magnification (STEM).	52
Figure 5.14 Dark-field images of the printed Fe-Cr-Co-Ni-Al powder with the (001) diffracted beam of NiAl A) as-printed and B) after tempering 2 h at 600 °C.	53
Figure 6.1 Évolution de la morphologie des particules LCR0 en fonction du temps de broyage.	56
Figure 6.2 Petits morceaux compressés de la poudre LCR0 broyée 15 minutes et recuite.	57
Figure 6.3 Particule de 316L dans laquelle de l'aluminium a diffusé après un maintien de 24 h à 620 °C, A) image MEB, B) profil EDS le long de la ligne montrée dans la figure.	59
Figure 6.4 Spectre EDS et estimation de la composition chimique de la partie riche en aluminium présentée à la figure 6.3.....	60
Figure 6.5 Évolution de la densité après frittage et de la dureté en fonction de la teneur en FeAl de mélanges contenant de la poudre 316L et des particules de FeAl.	62
Figure 7.1 Microstructure of a mix containing 316L, FeAl and Fe ₃ P particles after sintering in N ₂ /H ₂ . A) SEM image. B) higher magnification image with the location of the EDS analysis. C, D, E) EDS spectra.....	67

- Figure 7.2 EDS maps showing the distribution of aluminum, nickel and phosphorus during sintering at different temperatures of a mix containing 316L, FeAl and Fe₃P particles. 69
- Figure 7.3 SEM-LABE images highlighting the alumina particles for different Fe₃P contents. A) 0% Fe₃P, B) 5% Fe₃P and C) 8% Fe₃P. White arrows indicate porosities and yellow arrows indicate alumina flakes or particles. 70
- Figure 7.4 SEM images showing the evolution of alumina during incremental sintering. Mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P). A) at 1040°C, B) at 1100°C, C) at 1200°C and D) after 30 min at 1200°C.....71
- Figure 7.5 The green density (in black) and the sintered density (in blue) of A) mixes containing 8% Fe₃P as a function of the FeAl content and B) mixes containing 15% FeAl as a function of the Fe₃P content. 73
- Figure 7.6 Hardness of A) mixes containing 8% Fe₃P as a function of the FeAl content and B) mixes containing 15% FeAl as a function of the Fe₃P content. 74
- Figure 7.7 Tempering curves of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P) sintered 1 h at 1200 °C and cooled in the cold section of the tube furnace. 75
- Figure 7.8 XRD spectrum of mixes 5-8 (316L + 5% FeAl + 8% Fe₃P) and 10-8 (316L + 10% FeAl + 8% Fe₃P) showing that the volume fraction of ferrite increases and that of austenite decreases as the FeAl content increases. 76
- Figure 7.9 A) Dark field TEM image of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P) after sintering using the (100)_β diffraction spot. X-ray EDS spectra are shown in B, C and D. The Cu signal is generated by the grid to which the sample is attached. 78
- Figure 7.10 A) Bright field TEM image of material 15-8 as-sintered, B) the diffraction conditions for image A, C) bright field TEM image of material 15-8 after tempering 24 h at 500 °C and D) the diffraction conditions of image C. 80
- Figure 7.11 Tempering curve of mixes containing base powder 410L and different amounts of FeAl, Fe₃P and Ni powders after tempering 2 hours. The apparent hardness is normalized with density. 82
- Figure 7.12 Depth of the wear scar of the three steels after wear testing at 300 °C. 83

Figure 7.13 Material 15-8 after oxidation A) at 600 °C and B) at 900 °C and material 316PM after oxidation C) at 600 °C and D) at 900 °C.	85
Figure 7.14 EDS maps of materials 15-8 (A) and 316PM (B) after oxidation at 900 °C.	86
Figure 7.15 Microstructure of mix 15-8 A) after water-quenching and B) after cooling at a rate of 20°C/min.	88
Figure 7.16 Apparent hardness of mix 15-8 cooled at different cooling rates after sintering.	88
Figure 7.17 Densité relative après frittage pour des mélanges contenant la poudre de base 316L et A) 8 %m de Fe ₃ P en fonction de la teneur en FeAl et B) 15 %m de FeAl en fonction de la teneur en Fe ₃ P.....	92
Figure 7.18 Exemple d'une image de la microstructure du matériau 15-8 qui été utilisée pour estimer le pourcentage de porosité du matériau. Cette image donne un pourcentage de porosité de 10 %.....	93
Figure 8.1: XRD spectrum of the material tempered 24 h at 600 °C showing phosphide peaks...	96
Figure 8.2: A) TEM bright field image of a phosphide after tempering 24 h at 600 °C, B) SAED of the phosphide, C) SAED of the ferrite. Red circles added to the SAED patterns highlight the diffraction spots of ferrite. D) EDS spectrum of the phosphide where $Z = I PK_{\alpha} + I MoL_{\alpha} + I CrK_{\alpha} + I FeK_{\alpha} + I NiK_{\alpha}$. The Cu peaks come from the Cu grid that supports the sample...	97
Figure 8.3: Indexation of three zone axes of a M ₂ P phosphide with common diffraction vectors obtained in the reciprocal space of the precipitate. The sample was tempered 24 h at 600 °C. The insets in the left corner of the SAEDs are the diffraction patterns of ferrite.	99
Figure 8.4:Stereographic projection centered on the [111] _{ferrite} and the [153] _{M₂P} zone axes and with (211) _{ferrite} set parallel with (413) _{M₂P} for the material tempered at 600 °C. Calculated with the CaRIne software for hkl values between -3 and 3. Ferrite is in blue and M ₂ P is in red.	101
Figure 8.5: Comparison of the SAED of ferrite for the two tempering treatments (24 h at 500 °C VS 24 h at 600 °C) at different zone axes. Diffraction spots that belong to phosphides are highlighted with yellow arrows.....	103
Figure 8.6: Diffraction pattern of the ferrite matrix at zone axis <001> after tempering 24h at 500 °C.....	104

- Figure 8.7: A) [001] zone axis of ferrite and NiAl after tempering at 500 °C for 24 h, B) diffraction pattern 9.4° away from B=[001] following the (200) Kikuchi lines and C) diffraction pattern 0.6° away from the (200) diffraction spot presented in B. 105
- Figure 8.8: Centered dark field images of the same area of A) the NiAl precipitates with diffracted beam {100} and B) the hardening phosphides. 106
- Figure 8.9: A) centered dark-field image of the phosphides and B) bright field image after tempering 24 h at 500 °C in the ferrite matrix between 4 larger primary NiAl-rich β precipitates. The red circle shows the diffracted beam that was centered to obtain the dark field image. The yellow arrows highlight phosphides observed with different diffraction conditions. 107
- Figure 8.10: EDS spectrum of a nanometric phosphide after tempering 24 h at 500 °C with X-ray intensity ratios extracted from the spectrum (where $Z = I_{Si\alpha} + I_{P\alpha} + I_{MoL\alpha} + I_{Cr\alpha} + I_{Fe\alpha}$), a TEM bright field image of the precipitate on the extraction replica and a EDS spectrum in a hole of the grid. The Cu peaks come from the Cu grid that supports the sample. 108
- Figure 9.1 Effet du cuivre sur la morphologie de l'alumine et la morphologie des précipités NiAl pour un mélange contenant la poudre de base 316L, 15 %m de FeAl, 2 %m de Fe₃P et A) 5 %m de Cu et B) 15 %m de Cu. 115
- Figure 9.2 Effet de l'ajout de 5 %m d'étain sur la morphologie de l'alumine et celle des précipités NiAl pour un mélange contenant la poudre de base 316L, 15 %m de FeAl, 2 %m de Fe₃P et A) 5 %m de Cu et B) 15 %m de Cu. 117
- Figure 9.3 Analyses EDS des phases dans le matériau 5Cu-5Sn, $E_0 = 5$ keV. 118
- Figure 9.4 Analyses EDS des phases dans le matériau 15Cu-5Sn. 119
- Figure 9.5 A) section transversale et B) morphologie des particules LCR-E. 121
- Figure 9.6 Surface d'une particule LCR-E observée avec les électrons rétrodiffusés et analyses EDS d'une région claire (spectre bleu) et d'une région foncée (spectre rouge). 122

Figure 9.7 A) Section transversale d'une particule LCR-E montrant des oxynitrures d'aluminium (flèches) et B) comparaison de spectres EDS de la matrice et d'un oxynitride d'aluminium.	122
Figure 9.8 Microstructure des mélanges A) LCR-E_1 (flèche = flocon d'oxynitride d'aluminium) et B) LCR-E_2 après frittage.	123
Figure 9.9 Microstructure des mélanges A) LCR-E_3, B) LCR-E_4, C) LCR-E_5, D) LCR-E_6 après frittage.	124
Figure 9.10 Courbe de revenu du matériau LCR-E_5 pour un revenu d'une durée de 2 h.	125
Figure 9.11 Microstructure du mélange LCR-E_5 à plus fort grossissement au MEB.	126
Figure 9.12 Analyses EDS de 2 phases aux joints interparticulaires du mélange LCR-E_5.	126
Figure 9.13 Image en fond sombre des précipités NiAl dans le matériau LCR-E_5 A) à l'état tel que fritté et B) après revenu 2 h à 500 °C.	127
Figure 9.14 Image STEM d'un nitrure d'aluminium, d'un précipité riche en cuivre et d'un précipité contenant du cuivre de l'étain et du nickel avec une analyse EDS de chacune de ces phases.	129
Figure 9.15 Cliché de diffraction de la matrice (Fe), du précipité sphérique Cu_9NiSn_3 et du précipité de cuivre.	130
Figure 9.16 Image en fond clair d'un précipité allongé riche en cuivre avec analyses EDS.	131
Figure 9.17 Image en fond clair d'un amas de précipités riches en cuivre autour d'un Cu_9NiSn_3 , quelques analyses EDS et les ratios d'intensité où $I = I_{Al\alpha} + I_{P\alpha} + I_{MoL\alpha} + I_{SnL\alpha} + I_{Crk\alpha} + I_{Fe\alpha} + I_{Ni\alpha} + I_{Cu\alpha}$	133
Figure 9.18 Images en fond sombre du matériau LCR-E_5 à l'état fritté. L'image FS1 de précipités NiAl et l'image FS2 de précipités de cuivre.	134
Figure 9.19 Images en fond sombre du matériau LCR-E_5 revenu 2 h à 500 °C. Images FS1 et FS2 de phosphore et images FS3 et FS4 de précipités de cuivre.	135
Figure 9.20 Faciès de rupture TRS des matériaux A) 15-8 et B) LCR-E_5.	137
Figure 9.21 Limite de rupture transversale (TRS) des aciers 15-8 et LCR-E_5.	138

Figure 9.22 Section transversale des aciers inoxydables 316 A et B) corroyé et C et D) compaction et frittage après l'essai de corrosion.	141
Figure 9.23 Section transversale du matériau 15-8 après l'essai de corrosion. A) près de la surface externe à faible grossissement, B) près de la surface externe à plus fort grossissement et C) au cœur de l'échantillon.	142
Figure 9.24 Section transversale du matériau LCR-E_5 après l'essai de corrosion A) près de la surface externe à faible grossissement et B) près de la surface externe à plus fort grossissement.	143
Figure 9.25 Section transversale de l'échantillon « LCR0 SLM tel qu'imprimé » après l'essai de résistance à la corrosion et analyse EDS de l'oxyde observé en surface de l'échantillon. ..	144
Figure 9.26 Microstructure du mélange contenant de la poudre de fer, de la LCR0 et du NiMg A) fritté à raison de 900 °C/h et B) inséré directement dans la partie chaude du four et C) microstructure du mélange contenant de la poudre de fer et de la LCR0 (sans NiMg) inséré directement dans la partie chaude du four. Les flèches désignent des particules LCR0.....	146
Figure 9.27 Cristaux d'oxyde de magnésium récupérés sur la paroi du tube du four tubulaire.	147
Figure 10.1 Évolution du %m des phases en fonction de la température selon les calculs thermodynamiques (FactSage version 7.3) pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon.	150
Figure 10.2 Évolution de la composition chimique de la ferrite en %m selon les calculs thermodynamiques pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon. Bleu foncé = fer, rouge = chrome, vert = cobalt, bleu = aluminium et noir = nickel.	153
Figure 10.3 Évolution de la composition chimique du NiAl et de la ferrite en %m selon les calculs thermodynamiques pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon. Bleu foncé = fer, rouge = chrome, vert = cobalt, bleu = aluminium et noir = nickel.	154
Figure A.1 Évolution des phases de la composition chimique #9 en fonction de la température selon FactSage 2015	170
Figure B.1 Évolution des phases de la composition chimique #14 en fonction de la température selon FactSage 2015.....	171

Figure C.1 Évolution des phases de la poudre LCR0 en fonction de la température selon FactSage 2015.....	172
Figure D.1 Évolution de la solubilité de l'aluminium et du chrome dans la ferrite de la poudre LCR0 selon FactSage 2015.....	173
Figure E.1 Évolution des phases et de la composition chimique de la phase B2 de la poudre LCR0 en fonction de la température avec FactSage 2019 (version 7.3)	174
Figure F.1 Comparaison d'un spectre EDS de la phase riche en Sn-Cu-Ni du matériau contenant 316L+15FeAl+5Cu+5Sn+2Fe3P avec des simulations calculées avec le logiciel NIST DTSA-II.....	175

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste des sigles et abréviations présente, dans l'ordre alphabétique, les sigles et abréviations utilisés dans la thèse ainsi que leur signification. En voici quelques exemples :

EDS Analyse dispersive en énergie

FIB Sonde ionique focalisée

MdP Métallurgie des poudres

MEB Microscope électronique à balayage

MET Microscope électronique à transmission

PM Métallurgie des poudres

SLM Frittage sélectif au laser

XRD Diffraction des rayons X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Évolution des phases de la composition chimique #9 en fonction de la température selon FactSage.....	170
Annexe B	Évolution des phases de la composition chimique #14 en fonction de la température selon FactSage.....	171
Annexe C	Évolution des phases de la poudre LCR0 en fonction de la température selon FactSage	172
Annexe D	Évolution de la solubilité de l'Aluminium et du chrome dans la ferrite de la poudre LCR0 selon FactSAGE	173
Annexe E	Évolution des phases et de la composition chimique de la phase β_2 de la poudre LCR0 en fonction de la température avec la version 2019 de FactSage.....	174
Annexe F	Comparaison d'un spectre EDS de la phase riche en Sn-Cu-Ni du matériau contenant 316L+15FeAl+5Cu+5Sn+2Fe ₃ P avec des simulations calculées avec le logiciel NIST DTSA-II	175

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Cette thèse présente les résultats obtenus lors de la conception d'une nouvelle poudre d'acier pour la fabrication de sièges de soupape par compaction et frittage. De manière générale, ces pièces nécessitent une bonne résistance à l'usure et une bonne résistance à la corrosion. De plus, ces propriétés doivent être obtenues à un coût compétitif.

La figure 1.1 illustre la position des sièges de soupape dans le moteur automobile et permet d'apprécier la configuration du siège de soupape par rapport à la culasse et à la soupape. Pour bien comprendre le rôle du siège de soupape, il faut connaître le fonctionnement du moteur à combustion. Le fonctionnement simplifié du moteur automobile débute par le mouvement de la soupape d'admission qui est poussée dans la chambre de combustion pour que du carburant puisse y pénétrer par le port d'admission. Une fois le carburant acheminé, la soupape d'admission est retirée vers le haut pour couper le débit de carburant entrant. C'est alors que le vilebrequin, entraîné par les évènements se déroulant dans les autres cylindres qui sont eux aussi reliés au vilebrequin, entraîne le piston vers le haut provoquant la compression du carburant. Une fois que le piston est en position de compression, la bougie d'allumage s'allume et provoque l'explosion du carburant. La force générée au moment de l'explosion du carburant propulse le piston vers le bas ce qui provoque la rotation du vilebrequin qui est éventuellement transmise aux roues grâce à la transmission. Les évènements survenant dans les autres cylindres forcent le piston à remonter dans le cylindre. Pendant cette remontée, la soupape du côté échappement est poussée dans la chambre de combustion ce qui permet au piston d'expulser le carburant brûlé par le port d'échappement. Une fois le carburant expulsé, la soupape d'échappement est remontée vers le haut pour bloquer le port d'échappement du cylindre. Encore une fois entraîné par le vilebrequin, le piston se redirige vers le bas du cylindre pour que le cycle puisse recommencer [1].

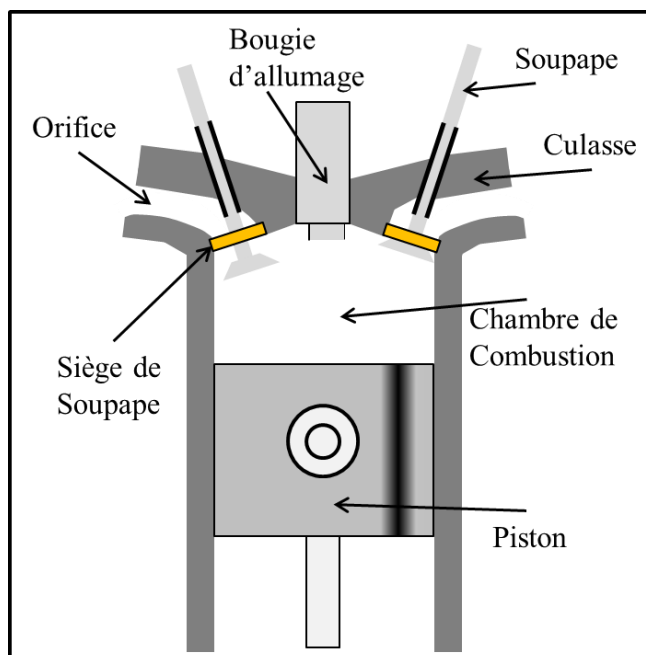


Figure 1.1 Localisation du siège de soupape dans le moteur à combustion d'une automobile.

Le rôle de la soupape est donc de contrôler l'admission et l'expulsion du carburant en ouvrant et en scellant l'accès de la chambre de combustion aux ports d'admission et d'expulsion. Un bon scellage est très important puisque des pertes de carburant par fuites lors de la compression et de l'explosion se traduisent par des pertes de puissance et d'efficacité énergétique. Les utilités du siège de soupape sont d'offrir une surface d'appui à la soupape et de protéger la culasse contre l'usure.

La soupape et le siège de soupape sont situés tout près de la chambre de combustion. Pour cette raison, les conditions de fonctionnement peuvent être considérées sévères. La température de fonctionnement du siège de soupape se situe entre 300 et 500°C tout dépendant de l'application [2]. De plus, les pièces sont exposées à un environnement corrosif complexe. D'autre part, la configuration géométrique du contact entre ces pièces fait en sorte qu'il y a du frottement à la surface de celles-ci.

Les propriétés recherchées pour les sièges de soupape sont la dureté à chaud, la résistance à la corrosion et à l'oxydation, la résistance à l'usure à haute température et l'usinabilité. De plus, le coefficient d'expansion thermique du siège de soupape doit être bien agencé à celui de la culasse pour éviter que le siège glisse hors de sa position à haute température. Finalement, une bonne conductivité thermique est désirable pour transférer la chaleur à la culasse et ainsi minimiser la température d'opération de la soupape et du siège de soupape [1].

Les matériaux habituellement utilisés pour fabriquer les sièges de soupape du côté admission sont des aciers martensitiques tandis que des aciers à outils voir même des superalliages de nickel doivent être utilisés du côté échappement [1] puisque la température de fonctionnement du côté échappement est de 200 à 300 °C [3] plus élevée que celle du côté admission. Aujourd'hui, la plupart des sièges de soupape sont fabriqués par métallurgie des poudres (MdP) selon le procédé de compaction et frittage. Il faut toutefois mentionner que certains moteurs à haute performance nécessitent des pièces corroyées. Les avantages du procédé de MdP sont l'économie au niveau des coûts de production pour la production de masse, la minimisation des rebuts de métal et une plus grande variété de matériaux et de microstructures. Le plus grand désavantage des pièces fabriquées par MdP est qu'elles peuvent contenir des porosités qui réduisent les propriétés mécaniques.

Une poudre d'acier à outils (poudre appelée TS4) et un mélange de poudres (appelé LMO) ont récemment été développés pour remplacer à faibles coûts les matériaux actuellement utilisés pour la production de sièges de soupapes du côté admission [4]. La poudre TS4 est un acier à outil fortement allié contenant 3.5%C, 12%Cr, 1.5%Mo, 5.6%V, 2%W et du fer. La composition approximative du mélange LMO est de 20% de poudre TS4 et 80% d'une poudre d'acier autotrempant. Ce matériau LMO a connu du succès dans l'industrie et est actuellement utilisé pour produire des sièges de soupape du côté admission. Cependant, les performances de ce dernier ne sont pas suffisantes dans les moteurs où les conditions sont particulièrement corrosives.

L'objectif de cette thèse de doctorat est de concevoir un nouvel acier qui pourrait être utilisé dans ces applications où la performance du mélange LMO est insuffisante. Le nouvel acier devra être plus résistant à la corrosion tout en conservant sa bonne résistance à l'usure et mis en forme avec le procédé de compaction et frittage. La piste de solution qui a été étudiée a été la conception d'un acier inoxydable ferritique durci par la précipitation d'aluminure de nickel (NiAl). Les hypothèses de travail sont les suivantes :

- L'ajout d'aluminium à un acier inoxydable contenant déjà du chrome favorisera la croissance d'une couche d'alumine autoprotectrice ce qui procurera au matériau la résistance à la corrosion nécessaire pour l'application visée.
- L'ajout d'aluminium à un acier inoxydable contenant déjà du nickel provoquera la précipitation du NiAl. Ces précipités caractérisés par une haute stabilité thermique et un faible taux de croissance seront à l'origine d'un durcissement structural de la ferrite. La ferrite ainsi durcie sera résistante à l'usure aux températures visées (300 °C).

L'originalité du projet réside dans le fait que l'acier suggéré contiendra de l'aluminium et sera fabriqué par MdP. Or, les aciers destinés au procédé de compaction et frittage et contenant une quantité d'aluminium importante sont rares et très peu documentés. La formation possible d'une couche d'alumine en surface des particules d'acier lors de l'atomisation ou du frittage pourrait expliquer la faible quantité d'aciers de MdP alliés avec de l'aluminium puisque cette couche d'alumine entraverait le frittage en empêchant la diffusion d'éléments chimiques entre les particules. La présence d'alumine représente donc un risque pour la faisabilité du projet, mais aussi une opportunité de relever des défis et de développer un matériau unique.

Ce texte débute avec une revue de la littérature critique pertinente à ce projet. Par la suite, un bref chapitre est dédié à la mise en contexte des travaux réalisés et présentés dans cette thèse. Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus. La majorité des résultats sont présentés à l'intérieur des trois articles scientifiques qui ont été intégrés à la thèse. Les articles sont entrecoupés de paragraphes dans lesquels des résultats complémentaires sont présentés et qui permettent de faire les liens nécessaires entre les articles. Le texte termine avec une brève discussion générale et des conclusions et recommandations.

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Défaillance des sièges de soupape

La défaillance des sièges de soupape résulte généralement d'une combinaison de mécanismes comme l'usure par adhésion, l'usure par cisaillement, l'usure par abrasion et l'usure par oxydation. Cependant, les conditions d'usures spécifiques varient d'un moteur à un autre et le couple siège/soupape doit être choisi spécifiquement pour chaque moteur. De plus, pour un moteur donné, les conditions d'usure spécifiques ne sont pas les mêmes pour le côté admission que pour le côté échappement [3]. De manière générale, il est admis que le taux d'usure augmente lorsque la pression de combustion, la vitesse d'action des soupapes et l'angle de contact siège/soupape augmentent [5].

Étant donné sa géométrie, son utilisation et sa disposition par rapport aux autres pièces du moteur, le siège de soupape est exposé à deux sources principales de frottement. La première est l'impact qui est généré chaque fois que la soupape vient s'appuyer sur le siège pour sceller le cylindre. La deuxième se déroule lors de l'explosion du carburant. À ce moment, la soupape est en contact avec le siège de soupape et la force de l'explosion fait glisser la soupape contre la surface d'appui du siège de soupape [1].

Le coefficient de friction à l'interface entre le siège de soupape et la soupape ne peut pas être diminué avec l'ajout d'un film d'huile lubrifiante parce que la chaleur la vaporiserait. Autrefois, les produits de la combustion du carburant pouvaient s'accumuler à l'interface et agir de lubrifiant solide. Cependant, la quantité de particules résiduelles dans les produits de combustion a été considérablement réduite dans les dernières années [6]. Ainsi, les essences « propres » ne représentent plus une source importante de lubrification. Avec les essences « propres », Forsberg et al. ont identifié que le film tribologique peut se former à partir de l'huile du moteur qui s'évapore plutôt que des produits de combustion du carburant [7]. Ces changements au niveau du carburant, en plus de la hausse de la température de fonctionnement des moteurs pour augmenter leur efficacité énergétique, ont accru l'usure du siège de soupape et de la soupape [8].

La formation d'un oxyde sur la surface du siège de soupape à partir du matériau qui constitue le siège de soupape peut diminuer la vitesse de dégradation du couple siège/soupape. C'est notamment le cas de matériaux dont la poudre de base est de l'acier à laquelle un alliage riche en Co et en Mo, dont la composition chimique varie entre $60 < \text{Co} + \text{Mo} < 100 \text{ \%m}$, est ajouté [9]. Dans l'article en question, la poudre d'acier confère la rigidité nécessaire à la pièce alors que la poudre riche en Co et en Mo génère un film tribologique. Selon les auteurs, une teneur de 40 %m de particules riches en Co et/ou en Mo est requise pour générer l'oxyde et diminuer à un niveau satisfaisant l'usure totale du couple siège/soupape.

2.2 Les aciers Fe-Cr-Ni

Le principe des aciers inoxydables est basé sur la présence de chrome en solution solide dans le fer pour former une couche d'oxyde protectrice en surface de la pièce. Une quantité minimale de 10.5 %m de chrome en solution solide est nécessaire pour activer la formation de la couche protectrice [10]. En général, les aciers ferritiques contiennent de 11 à 25% de chrome et de petites quantités (2% et moins) d'autres éléments d'alliage comme le Ni, le Mo, le Ti et le Nb. Les aciers inoxydables austénitiques, quant à eux, sont obtenus en ajustant les quantités de chrome et de nickel pour créer un acier dont l'austénite est stable à température ambiante et qui contient assez de chrome en solution solide pour générer la couche d'oxyde protectrice. Ces aciers contiennent de 16 à 19% de Cr pour les applications à basse température et de 19 à 25% de Cr pour les applications à haute température et leur teneur en nickel varie de 4 à 15%. La résistance à la corrosion des nuances ferritiques est similaire à celle des nuances austénitiques, mais les propriétés mécaniques des nuances ferritiques sont nettement inférieures à celles des nuances austénitiques [11]. L'avantage des aciers inoxydables ferritiques sur les aciers inoxydables austénitiques est qu'ils sont moins coûteux parce qu'ils contiennent une quantité d'éléments d'alliage plus faible.

Des éléments d'alliage peuvent être ajoutés aux aciers Fe-Cr-Ni pour en améliorer les propriétés mécaniques. C'est le cas du cuivre dans l'acier martensitique 17-4PH pour obtenir un durcissement par précipitation de cuivre [12], [13]. C'est aussi le cas de l'aluminium dans l'acier martensitique PH 13-8 [14], [15] et l'acier austénitique A286 pour obtenir un durcissement par précipitation de NiAl et de Ni₃Al [16], [17].

2.3 Rôle de l'aluminium contre la corrosion et l'oxydation des aciers

L'amélioration de la résistance à la corrosion grâce à l'ajout d'aluminium à de l'acier est bien documentée dans la littérature [11]. Dans tous les cas, l'aluminium est utilisé conjointement avec le chrome pour améliorer la résistance à la corrosion. Selon Tomaszewicz [18], de l'alumine se forme à 800 °C dans l'air lorsque la teneur en aluminium d'un acier est de 4 %m ou plus si l'acier contient plus de 5 %m de chrome.

Des aciers austénitiques formant de l'alumine (*alumina forming austenitic AFA steel*) ont récemment été développés [19]. Les résultats montrent qu'ajouter de 2 à 4 %m d'aluminium à un acier inoxydable austénitique permet la création d'une fine couche d'alumine en surface du matériau qui améliore significativement la résistance à la corrosion à 800°C dans l'air.

Cependant, les résultats montrent que le seul ajout de l'aluminium dans l'acier ne garantit pas la formation d'une couche d'alumine. D'autres éléments d'alliage peuvent donc être ajoutés pour favoriser la formation d'un film d'alumine. C'est entre autres le cas du titane, du vanadium et du tantale. Le mécanisme suggéré est l'accélération de la vitesse de diffusion de l'aluminium dans l'austénite par la création de lacunes lors de l'ajout de ces éléments d'alliage [20].

De plus, l'ajout de faibles quantités d'autres éléments d'alliage comme le zirconium et le hafnium permet d'améliorer l'adhésion de l'alumine à la surface de l'acier [21], [22]. Le mécanisme présenté par Pilone et al. dans [23] est la formation de d'oxydes à partir du film protecteur qui croient vers l'intérieur de l'acier sur une épaisseur d'une dizaine de micromètres. Ces flocons ancrent le film d'oxyde protecteur à la surface de l'acier.

La présence d'aluminium dans l'acier peut donc améliorer la résistance à la corrosion à condition que la formation d'une couche d'alumine soit favorisée. De plus, l'adhésion de cette couche d'oxyde peut être maximisée par l'ajout de petites quantités d'éléments d'alliage.

2.4 Les aciers ferritiques Fe-Cr-Ni-Al

Au sujet d'alliages développés plus récemment, il y a le cas des aciers inoxydables ferritiques corroyés durcis par la précipitation de NiAl. La précipitation du NiAl dans la ferrite est intéressante parce que les propriétés cristallographiques des deux phases sont très similaires. En effet, les deux ont une structure cubique centrée avec des paramètres de maille similaires: le paramètre de maille du NiAl est de 0.2888 nm [24] alors que celui de la ferrite est de 0.2866 nm [25]. Ces ressemblances font en sorte que l'énergie d'interface γ entre la ferrite et le NiAl est faible (de l'ordre de 20 mJ/m² [26]) et que les précipités sont cohérents avec la matrice. À titre de comparaison, l'énergie d'interface d'un précipité incohérent est de l'ordre de 500 à 1000 mJ/m² [27] alors que l'énergie d'interface des précipités cohérents dans les super alliages de nickel varie de 10 à 30 mJ/m² [28]. Une faible énergie d'interface est responsable de la minimisation du seuil d'énergie nécessaire à la germination ΔG^* ce qui permet d'activer une germination homogène ($\Delta G^* = 16\pi\gamma^3 / (3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2)$ où ΔG_v est la force motrice chimique et ΔG_s est l'énergie de déformation élastique [29]). Un autre avantage de cette faible énergie d'interface est qu'elle permet un faible taux de croissance des précipités. En effet, puisque la croissance des précipités NiAl dans la ferrite est contrôlée par la diffusion [30], il découle que la vitesse de croissance des précipités est proportionnelle à $D \cdot \gamma \cdot X_e$ où D est le coefficient de diffusion et X_e la solubilité du précipité dans la matrice [28].

Un résumé des alliages ferritiques corroyés durcis avec des précipités NiAl trouvés dans la littérature scientifique est présenté dans le tableau 9.1. Chaque ligne représente un ou des alliages étudiés par un groupe de recherche. En général, les résultats concernant ces alliages portent sur la microstructure, la dureté, la ductilité à température ambiante et le fluage. Ces sujets sont souvent abordés en fonction de la composition chimique. Malheureusement, bien que plusieurs auteurs précisent qu'un des objectifs de leur recherche est de développer un matériau résistant à l'oxydation, aucun résultat concernant la résistance à l'oxydation de ce type d'alliage n'a été trouvé dans la littérature.

La majorité des microstructures décrites dans la littérature sont celles après revenu. En général, celui-ci est effectué à une température se situant entre 700 et 900 °C puisque l'application visée est la résistance au fluage à 700 °C. Dans les alliages contenant une plus faible quantité de nickel et d'aluminium (4 et 2 %m respectivement), les NiAl obtenus sont sphériques et leur diamètre est de quelques dizaines de nanomètres et la distribution de la taille des précipités est Gaussienne [30].

Lorsque les teneurs en nickel et aluminium sont élevées (24 et 14 %m respectivement), une quantité importante de NiAl formant un réseau presque continu est obtenue à l'intérieur des grains de ferrite [31]. Finalement, lorsque les teneurs en nickel et en aluminium sont « moyennes » (10 et 7 %m respectivement), la distribution de la taille des précipités dépend beaucoup du taux de refroidissement. Un refroidissement rapide donne de petits précipités, un refroidissement lent donne des précipités grossiers et refroidir à une vitesse intermédiaire peut donner une distribution bimodale de la taille des précipités [32], [33]. Plus de détails sont présentés à ce sujet dans le chapitre 7, mais il est utile de préciser ici qu'une distribution bimodale de la taille des précipités NiAl est fort possiblement obtenue lors d'un refroidissement à une vitesse intermédiaire avec une première vague de précipitation à haute température suivie d'une deuxième vague de précipitation à plus basse température. Les précipités qui se forment lors du refroidissement à haute température sont appelés les précipités primaires alors que ceux qui se forment lors du refroidissement à plus basse température sont appelés les précipités secondaires (*à ne pas confondre avec les précipités traditionnellement appelés secondaires qui se forment lors d'un revenu de durcissement structural*).

Tableau 2.1 Composition chimique d'aciers corroyés durcis avec des NiAl en %m.

	Al	Ni	Cr	Mo	Autres
[32], [34]–[37]	3, 4, 5, 6.5, 8, 10	10	10	3.4	0.25Zr 0.005B
[38]	5.7	6.5	10, 8.6, 7, 6	0, 3, 6, 8	-
[31], [33]	4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14	5, 8, 10, 13, 16, 18, 21, 24	10	-	-
[30], [39]	1, 2	2, 4	19	-	-
[40]	7	8.7	17	-	6.2Mn 0.5C

La composition chimique des précipités NiAl varie en fonction de la température. Bien sûr, les éléments d'alliage principaux demeurent le Ni et le Al. Par ailleurs le ratio Ni/Al (en %at) demeure près de 1 peu importe la température. Cependant, la quantité de fer augmente grandement lorsque la température augmente. Lorsqu'un matériau contenant 10%Ni, 10%Cr, 6.5%Al, 3.4%Mo et du

Fe (en %m) est revenu à 700 °C pendant 100 h, les précipités NiAl contiennent 13 %at de fer¹. Lorsque revenu à 800 °C pendant 504 h, ils en contiennent 30 %at et lorsque revenu à 900 °C pendant 95 h, ils en contiennent 37 %at. En contrepartie, la solubilité du chrome dans le NiAl est plutôt faible. Par exemple, suite au revenu à 700 °C, la teneur en Cr dans le précipité NiAl est de 0.8 %at [41]. Notons que la température de solubilisation des NiAl dans la ferrite se situe entre 1000 et 1100 °C [29], [35], [37] en fonction de la composition chimique de l'alliage. Les précipités primaires qui se forment à haute température sont donc sursaturés en éléments d'alliage (principalement le fer). Lors du revenu, le précipité retourne vers l'équilibre en rejetant le surplus de fer. C'est ainsi que se développent des précipités riches en fer à l'intérieur des précipités NiAl primaires. De telles zones enrichies en fer ont été observées par plusieurs groupes de recherche [32], [33], [42].

Dans tous les cas rapportés dans la littérature, la relation cristallographique des NiAl dans la ferrite est de type cube-cube de sorte que $(hkl)_{\text{NiAl}} // (hkl)_{\text{ferrite}}$ et $\langle hkl \rangle_{\text{NiAl}} // \langle hkl \rangle_{\text{ferrite}}$. Pour l'alliage le moins allié, une fraction volumique de précipité NiAl d'une valeur de 3.6% [39] est rapportée alors qu'elle est de 45% pour l'alliage le plus allié [31].

Une autre particularité de ces alliages est la formation de précipités de refroidissement (« *cooling precipitates* ») lors du refroidissement qui suit le revenu thermique. Cette particularité découle du fait que les revenus réalisés à haute température ont pour effet de garder en solution solide une partie du nickel et de l'aluminium dans la ferrite. Lors du refroidissement, la germination et la croissance de fins précipités surviennent. Leur taille varie entre 1.5 et 8 nm et dépend de la température du revenu et de la vitesse de refroidissement [34], [43].

La macrostructure des alliages Fe-Cr-Ni-Al est très peu discutée dans la littérature. Teng et al. présentent des images d'un de leurs matériaux qui a une taille de grain moyenne de 100 μm [44]. Bien que la précipitation des NiAl dans la ferrite soit homogène [30], aucun article ne présente d'images à faible grossissement des joints de grains pour confirmer l'absence d'une phase riche en nickel et aluminium aux joints de grains.

¹ Compositions chimiques déterminées par sonde atomique tomographique.

Selon les valeurs de dureté disponibles dans la littérature, il est possible de conclure que celle-ci varie entre 280 et 505 HV à l'état durci pour des revenus à une température égale à ou plus élevée que 700 °C [30], [32], [45].

La ductilité des alliages Fe-Cr-Ni-Al est plutôt faible. Dans une étude, Cho et al. étudient l'effet du molybdène sur la ductilité à l'ambiante d'un alliage contenant 5.7 % Al, 6.6 % Ni, x % Mo, 10 – x % Cr et du fer en %m. Les teneurs en molybdène évaluées sont de 0, 3.1, 6.2 et 7.8 %m. Avec 0 %m Mo, l'alliage se rompt dans le domaine élastique alors que de la déformation plastique de 9.2 %, 7.8 % et 0.8 % est obtenue pour les alliages contenant 3.1, 6.2 et 7.8 %m de Mo respectivement. Pour expliquer par quel mécanisme le molybdène modifie la ductilité de l'alliage, les auteurs commencent par montrer que le molybdène n'a pas d'effet sur la quantité et la taille des précipités NiAl. Par la suite, ils montrent que le durcissement par le raffinement de la taille des grains n'est pas significatif et concluent que le molybdène durcit la ferrite essentiellement par solution solide. La rupture du matériau contenant 0 %m Mo est intergranulaire. La rupture devient mixte ductile-fragile pour les alliages contenant 3.1 et 6.2 %m Mo et devient principalement transgranulaire pour une quantité de 7.8 %m Mo. Les auteurs expliquent que le durcissement par solution solide occasionné par la présence de molybdène améliore la résistance mécanique près des joints de grains ce qui supprime partiellement la fissuration intergranulaire et actionne la déformation plastique de la matrice. Cependant, l'ajout d'une quantité trop importante de Mo rend la ferrite trop dure et fragile ce qui occasionne une rupture transgranulaire [38].

La vitesse de fluage de différents alliages a été mesurée par trois groupes différents. La totalité des résultats obtenus ne sera pas étalée ici. Seront plutôt comparés des résultats pour des alliages contenant différentes quantités de Ni et de Al. Un premier alliage, qui contient 20 Cr, 4.4 Ni et 1.6 Al en %m, (Ni+Al=6) a une vitesse de fluage de 10^{-4} s^{-1} à 600 °C sous une contrainte de 150 MPa [46]. Le deuxième alliage, dont la teneur en Ni et en Al est plus élevée (10 Cr, 10.6 Ni et 6.7 Al en %m, Ni+Al=17.3) a une vitesse de fluage moins rapide ($4.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) dans les mêmes conditions [33]. Finalement, la vitesse de fluage d'un alliage contenant la plus grande quantité de Ni et de Al trouvée dans la littérature (10 % Cr, 21.5 % Ni, 12.5 % Al en %m, Ni+Al=34) est de $4.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ à 600 °C sous une contrainte de 250 MPa [33]. Les résultats, résumés dans la figure 2.1, montrent que la vitesse de fluage diminue lorsque la teneur en Ni et Al augmente.

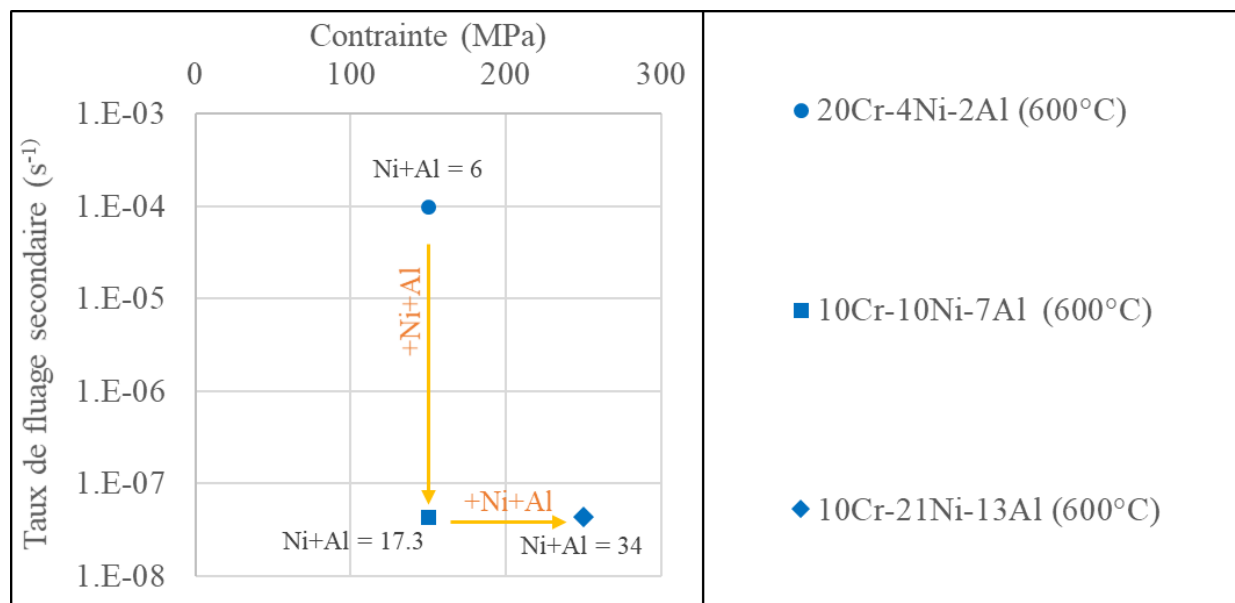


Figure 2.1 Taux de fluage secondaire pour des alliages avec différentes quantités de Ni et de Al.

Dans l'objectif d'améliorer davantage la résistance au fluage, un groupe de recherche a ajouté du titane à l'alliage constitué de 6.5 % Al, 10 % Ni, 10 % Cr, 3.4 % Mo, 0.25 % Zr, 0.005 % B, bal. = Fe en %m. Des quantités de 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 et 4.0 %m de titane ont été ajoutées à l'alliage.

L'effet du titane sur la microstructure et la résistance au fluage est décrit en détail par les chercheurs. Suite à la mise en solution et la trempe, la microstructure contient des précipités ayant un diamètre moyen de 80 nm pour l'acier contenant 0 % Ti, de 96 nm pour les aciers contenant 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 % Ti et de 210 nm pour l'acier contenant 4 % Ti [47]. Les précipités à l'état trempé sont de types β_2 – NiAl sauf pour l'alliage contenant 4 % de Ti. Pour cet alliage, les précipités sont de type L_{21} – Ni_2TiAl . C'est donc dire que l'ajout de titane modifie la nature des précipités dans l'alliage [47]. Une façon simple de comprendre la phase L_{21} – Ni_2TiAl est de commencer par la structure cristallographique de la ferrite. La ferrite pure a une structure cubique centrée constituée uniquement d'atomes de fer. La phase β_2 NiAl, elle aussi cubique centrée, est obtenue en plaçant des atomes de Al aux coins du cube et en plaçant un atome de Ni au centre du cube. La phase L_{21} – Ni_2TiAl , quant à elle, est construite en prenant la structure du NiAl et en remplaçant la moitié des atomes d'aluminium par des atomes de titane. Le Ni_2TiAl est donc lui aussi cubique. De plus, son paramètre de maille ($a=b=c= 0.5895$ [48]) s'agence bien à celui de la

ferrite puisque sa valeur est près du double de celle du paramètre de maille de la ferrite. Par contre, la similitude entre le paramètre de maille du Ni_2TiAl et celui de la ferrite est moindre que celle entre le paramètre de maille du NiAl et celui de la ferrite [49].

Suite à la mise en solution et la trempe des alliages contenant entre 1.5 et 3.5 % de Ti, les précipités primaires sont des NiAl sursaturés en fer et en titane. Lors du revenu à haute température entre 700 et 900 °C, le titane en solution solide s'ordonne et transforme la phase β_2 en un précipité de type de type Ni_2TiAl [49]. La formation de cette phase réduit la cohérence entre le précipité et la matrice et génère une énergie de déformation élastique à l'interface matrice/précipité.

Lors du fluage à une température plus élevée que 650 °C, le taux d'écrouissage de la ferrite est faible ce qui empêche le transfert de la charge aux précipités NiAl [37]. L'amélioration de la résistance au fluage grâce à l'ajout de titane provient du fait que la formation de la phase Ni_2TiAl dans les précipités NiAl génère de l'énergie de déformation élastique à l'interface matrice-précipité. Ainsi, lors du fluage, le champ d'énergie localisé autour des précipités ralentit le mouvement des dislocations et améliore la résistance au fluage [50]. L'alliage le plus performant est celui contenant 3.5 % Ti et a une vitesse de fluage de $6.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ à 700 °C sous une contrainte de 250 MPa [47]. À titre comparatif, la contrainte doit être diminuée à 85 MPa pour qu'un alliage très similaire, mais sans titane ajouté, ait la même vitesse de fluage de $6.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ à 700 °C (voir la figure 2.2).

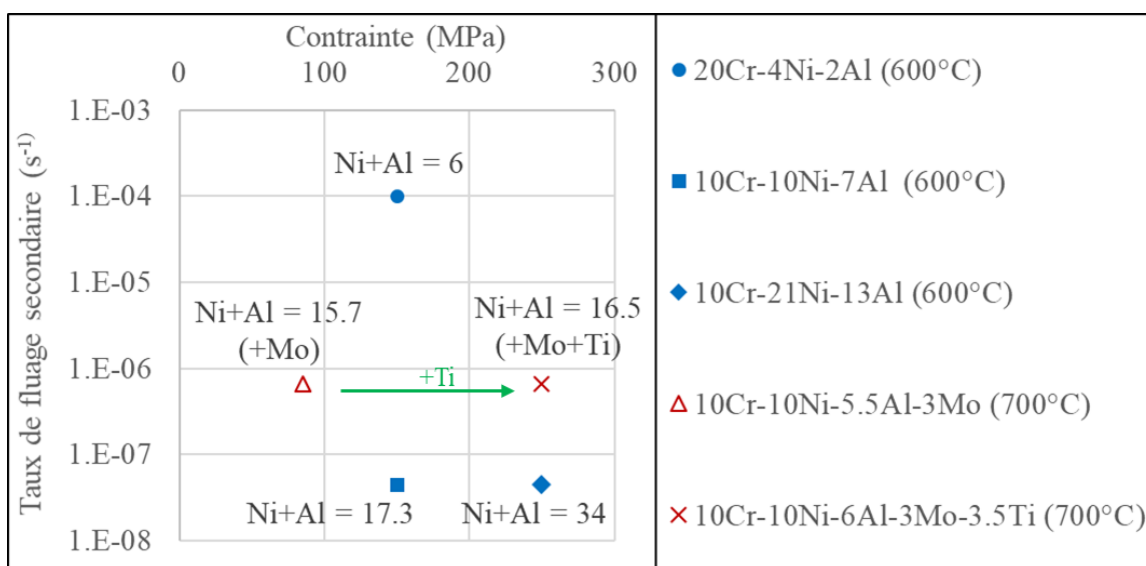


Figure 2.2 Taux de fluage secondaire pour des alliages contenant différentes quantités de Ni et de Al et effet du titane sur la résistance au fluage.

Un groupe a vu le potentiel des alliages Fe-Cr-Ni-Al pour des applications différentes de la résistance au fluage. Takiguchi et Ebata décrivent dans un brevet l'utilisation de ce type d'acier pour des applications où du magnétisme et une résistance à l'usure sont requis (p. ex. électrovalves et injecteurs à contrôle électronique) [51]. L'acier contient de 12 à 19 %m Cr, 1 à 4 %m Ni, 0.2 à 4 %m Al, de 0 à 4 %m Mo et de 0 à 2 %m Cu. Après avoir été mis en forme, l'acier subit un traitement de mise en solution à une température se situant entre 1000 et 1100 °C qui est suivi par une trempe à l'air et d'un revenu à une température se situant entre 500 et 600 °C pendant 2 à 3 h. En moyenne, la dureté augmente de 238 à 352 HV_{0.5} pour une moyenne d'augmentation de dureté de 114 HV_{0.5} entre l'état solution solide sursaturée et l'état durci. Le matériau le plus dur a une dureté de 411 HV_{0.5} et contient Fe, 16 %m Cr, 5 %m Ni, 1.2 %m Al et 1 %m Si. Ce brevet contient de précieuses informations quant au procédé à utiliser pour durcir ce type de matériau et confirme le potentiel pour des applications de résistance à l'usure. Cependant, il est dommage qu'il ne contienne pas de résultats de résistance à l'usure et que les teneurs en nickel et aluminium soient limitées à des quantités relativement faibles.

2.5 Aciers alliés avec de l'aluminium et fabriqués par MdP

La littérature scientifique contient très peu d'information sur les aciers alliés avec de l'aluminium et produits par MdP. Il est facile d'imaginer qu'une des raisons est la formation d'oxyde d'aluminium au cours des différentes étapes du procédé. Les moments les plus critiques pour la formation d'alumine sont lors de l'atomisation et du frittage. Lors de l'atomisation, l'aluminium dissout dans l'acier liquide peut réagir avec le médium atomisant et former une couche d'oxyde autour de la particule. Cette couche d'oxyde, si elle n'est pas décapée, est transportée dans le comprimé et devrait empêcher les mécanismes de frittage. Afin de contourner les problèmes de l'atomisation, il est possible d'ajouter une source d'aluminium à un mélange contenant des particules d'acier et allier l'acier par diffusion lors du frittage. Cependant, les conditions nécessaires pour empêcher l'oxydation de l'aluminium lors du frittage ne seront pas satisfaites. En effet, le vide requis pour une telle prévention à 1200 °C est de 10^{-29} atm selon le diagramme d'Ellingham des oxydes ce qui est trop faible pour les équipements présentement disponibles (vide atteignable avec les pompes les plus performantes [ioniques et turbomoléculaires] $\approx 10^{-9}$ Pa $\approx 10^{-14}$ atm). Néanmoins, quelques travaux de recherche et brevets ont été publiés au sujet d'aciers contenant de l'aluminium fabriqués par MdP.

Un seul acier de MdP préallié avec de l'aluminium a été trouvé. Il s'agit en fait d'un brevet sur un acier inoxydable martensitique à durcissement structural atomisé au gaz [52]. Il est mentionné que l'acier peut contenir jusqu'à 5 %m d'aluminium ($3.0 < \text{Ni} < 8.5$ %m, $12.0 < \text{Cr} < 20.0$ %m, $0.1 < \text{Mo} < 2.5$ %m et $1.0 < \text{Cu} < 5.0$ %m et/ou $1.0 < \text{Ti} + \text{Al} < 5.0$ %m). Cependant, des détails essentiels comme le gaz d'atomisation, la nature de la phase responsable du durcissement structural et les traitements thermiques menant au durcissement structural ne sont pas donnés dans le brevet.

Dans tous les autres cas trouvés dans la littérature, l'aluminium n'est pas préallié à l'acier. C'est plutôt une source d'aluminium (principalement Al ou FeAl) sous forme de poudre qui est ajoutée à de la poudre d'acier (le plus souvent de l'acier 316L). Les quelques exemples répertoriés sont résumés ci-dessous.

Deux brevets émis par Corning, un accepté en 1988 [53] et l'autre en 1997 [22], expliquent la fabrication de structures en nid d'abeille pour la filtration de liquides et de gaz à haute température. Dans le premier brevet, la composition chimique est obtenue par alliage mécanique en broyant un mélange de poudres élémentaires et contient entre 5 et 50 % Al, entre 30 et 90 % Fe et 1 % de magnésium ou de calcium. Le brevet prévoit également l'ajout optionnel d'étain, de cuivre et de chrome dont la somme des teneurs est plus petite que 20 %m. Le rôle de l'aluminium est de fournir de la résistance à l'oxydation. Le cuivre et l'étain, quant à eux, facilitent et activent le frittage. Le cuivre a aussi pour rôle de limiter l'expulsion de l'étain hors du comprimé qui est repoussé par l'aluminium puisque sa solubilité dans l'aluminium est pratiquement nulle. Le rôle du chrome est d'augmenter la ductilité du matériau (le mécanisme n'est pas expliqué). Le magnésium et le calcium, quant à eux, freinent la formation d'alumine lors du frittage en réagissant avec l'oxygène avant que l'aluminium ne s'oxyde. En effet, le diagramme d'Ellingham des oxydes indique que l'énergie libre de formation des oxydes de magnésium et de calcium est plus faible que celle de l'oxyde d'aluminium. Il est précisé dans le brevet que le Mg et le Ca peuvent être remplacés par d'autres sources de ces éléments chimiques moins réactives. Le brevet cite comme exemples les composés MgF_2 et CaF_2 . Il est également spécifié que la source de magnésium ou de calcium peut être ajoutée au mélange ou placée à proximité du comprimé dans le four de frittage si un gaz inerte est en mesure d'acheminer les vapeurs riches en Ca ou en Mg à la surface des particules d'aluminium. Le matériau du deuxième brevet est similaire à celui du premier à la différence que sont ajoutés à la composition chimique un ou des éléments chimiques qui favorisent la formation et l'adhésion d'une couche protectrice d'alumine. Les éléments chimiques cités pour améliorer la

couche d'alumine sont: les alcalino-terreux, les lanthanides, le lanthane, le zirconium, l'hafnium, le titane et le silicium dont la teneur se situe entre 0 et 4 %m. Le type de pièce dont il est question dans ces brevets est bien différent des sièges de soupape. En effet, les contraintes auxquelles sont soumises les structures en nid d'abeille sont faibles. Bien sûr, la pièce doit être assez rigide pour garder son intégrité, mais le rôle d'une telle pièce est de filtrer un fluide. Dans cette optique, ce type de pièce contient entre 25 et 75 % de porosité en fonction de l'application. Un tel niveau de porosité serait inacceptable pour un siège de soupape. Une procédure intéressante présentée dans ces brevets est l'utilisation d'une source de magnésium ou de calcium pour limiter la formation de l'alumine.

Dans une série de trois articles scientifiques, Almathami et al. étudient l'évolution de la microstructure et la résistance à l'oxydation de trois mélanges de poudres alliées par broyage cryogénique et frittés par « spark plasma sintering » (SPS). Les mélanges de poudres contiennent 6, 2 et 0 %m d'aluminium mélangé avec de la poudre d'acier inoxydable 316L. En plus de réduire la taille des grains de l'acier, le broyage cryogénique provoque la transformation de l'austénite cubique faces centrées de l'acier 316L en une phase cubique centrée. Les auteurs avancent que cette transformation est induite par déformation plastique et que l'arrangement cubique centré moins compact que l'arrangement cubique à faces centrées est naturellement privilégié parce qu'il permet d'accommoder plus facilement les grandes déformations plastiques du cristal. Lorsque la poudre obtenue par broyage cryogénique est chauffée, le cristal cubique centré retourne à sa disposition cubique faces centrées. La température à laquelle la transformation est complétée dépend du pourcentage d'aluminium et diminue lorsque la teneur en aluminium augmente. À 0 %m d'aluminium, la transformation n'est toujours pas complétée après un traitement à 1000 °C alors que la transformation est complète à environ 610 °C pour l'acier contenant 2 %m d'aluminium et à environ 580 °C pour l'acier en contenant 6 %m. Le traitement cause aussi la croissance des grains. La taille de grains de départ se situe entre 5 et 15 nm et termine dans les alentours de 150 nm à la fin du traitement thermique [54]. Suite à un frittage SPS, la dureté des matériaux frittés est fidèle à la loi de Hall-Petch ce qui implique que la dureté diminue indirectement avec la teneur en aluminium et varie de 476 HV à 302 HV [55]. Finalement, des essais de résistance à l'oxydation de revêtements produits par SPS sur des substrats d'acier inoxydable ont mis en évidence 2 résultats principaux. Premièrement, l'énergie d'activation d'oxydation est similaire pour tous les matériaux obtenus par SPS et varie entre 85 et 97 kJ/mol.

Elle est environ la moitié de celle d'un acier inoxydable usuel (181 kJ/mol). Cette différence est attribuée aux grains nanométriques des matériaux obtenus par SPS qui offrent beaucoup plus de surface pour la diffusion que l'acier ayant une taille de grain plus grande. Deuxièmement, l'ajout d'aluminium à l'acier 316L modifie la composition chimique de l'oxyde pour favoriser la formation d'alumine au détriment de l'oxyde Fe_2O_3 [56]. Les auteurs parlent brièvement de la présence d'oxyde et de nitrures d'aluminium dans la microstructure. Après le broyage cryogénique, des taches de diffraction d'oxyde d'aluminium et de nitrure d'aluminium ont été observées au MET [54]. Cependant, aucune image de ces phases n'est présentée dans les articles. De plus, la présence de ces phases suite au frittage SPS n'est pas discutée. D'autres phases auxquelles les auteurs ne font pas référence sont les phases NiAl et Ni_3Al . L'acier inoxydable 316L contient 13 %m nickel. Il est donc raisonnable de croire que l'ajout de 6 %m d'aluminium pourrait provoquer la précipitation d'une phase riche en Ni et Al. Cependant, les auteurs n'en font aucunement mention. Malgré tout, un résultat important est que l'ajout d'aluminium à la poudre d'acier inoxydable 316L a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation en favorisant la formation d'une couche protectrice d'alumine à haute température dans de l'air sec.

Kürnsteiner et al. ont eu l'idée de concevoir un matériau durci par durcissement structural suite au seul profil thermique généré lors d'un dépôt métallique par laser (laser metal deposition), donc sans traitement thermique de revenu [57]. Le profil thermique perçu par la matière lors du dépôt métallique par laser est particulier. Suite au passage du laser, le taux de refroidissement est rapide et peut atteindre 10^5 °C/s [58]. Lors de la création des couches suivantes, le matériau est soumis à de nouveaux cycles thermiques impliquant des chauffés et des refroidissements. Une autre particularité du procédé est qu'il utilise des buses pour acheminer la poudre. Il est donc possible d'acheminer plusieurs buses vers une chambre de mélange d'où les poudres mélangées ressortent par une autre buse pour être acheminées vers le dépôt en formation. L'idée des auteurs était de déterminer la composition chimique d'un acier martensitique durci par la précipitation de NiAl dans lequel le NiAl précipite lors des cycles thermiques. Pour y arriver, les chercheurs ont graduellement augmenté le %m de particules d'aluminium mélangées à une poudre de fer préalliée avec 19 % atomique de nickel. La composition chimique du matériau ainsi imprimé évolue graduellement de 0 à 25 % atomique d'aluminium le long de son épaisseur. Les résultats montrent que le NiAl ne précipite pas pour des teneurs en aluminium plus faibles que 3 à 5 % atomiques et qu'il y a une transition de martensite à ferrite grossière à partir de 15 % atomique d'aluminium. La

gamme de composition chimique d'intérêt pour les auteurs est donc de 5 à 15 % at. d'aluminium. Les auteurs présentent des valeurs de microdureté jusqu'à une teneur de 11.5 % atomique d'aluminium avec un maximum de dureté à 525 HV pour 11.5 % d'aluminium. La densité de précipités a été mesurée par sonde atomique tomographique pour une teneur de 9 % atomique d'aluminium et est d'une valeur de 10^{25} précipités/m³. L'article précise également que la microstructure est parsemée de fines particules d'alumine mesurant entre 100 et 500 nm [57].

Dans leur étude sur l'effet de l'aluminium sur les changements dimensionnels suite au frittage d'un acier inoxydable 430, Cambronero et al. montrent l'effet de l'ajout de différentes sources d'aluminium (Al, FeAl₂, Fe₂Al₅ et une poudre Fe-16Cr-3Al atomisée au gaz spécialement pour ce projet) sur la microstructure de la pièce frittée dont la composition chimique est autour de Fe, 16 %m de Cr et 3 %m d'Al. Pour tous les mélanges, le frittage sous azote mène à un gonflement des comprimés par la formation de nitrures d'aluminium. Le frittage sous vide, quant à lui, fonctionne et mène à une densification du comprimé [59]. Cette étude est axée principalement sur les changements dimensionnels et contient très peu d'information sur la microstructure et son évolution lors du frittage. De plus, les auteurs ne font pas mention de la présence possible d'alumine à la surface de la poudre atomisée au gaz en plus de ne pas commenter la formation possible d'alumine lors du frittage. Les quelques images fournies dans l'article permettent de deviner que l'aluminium quitte sa particule mère et diffuse dans l'acier lors du frittage sous vide.

Dans un brevet, Kosco mélange des particules de FeAl à une poudre d'acier inoxydable 316L ou 410L pour créer un matériau plus résistant à la corrosion [60]. Des particules de FeAl relativement grossières (taille moyenne de 150 µm) sont employées de sorte que la microstructure finale est constituée de particules FeAl incrustées dans une matrice d'acier inoxydable. Selon les indications du brevet, la présence de particules FeAl dans la microstructure finale est à l'origine d'une amélioration de la résistance à la corrosion. Le FeAl n'est donc pas utilisé pour allier l'acier par diffusion. Il sert à insérer dans un acier des régions riches en aluminium qui auront la responsabilité de former une couche protectrice d'alumine. Plusieurs résultats d'essai de corrosion sont présentés dans le brevet. Ceux-ci se déroulent dans une solution corrosive contenant 5 % de NaCl. La résistance à la corrosion est mesurée en notant le moment de l'apparition de rouille à la surface de la pièce. Par exemple, pour un alliage ne contenant que de la poudre 316L, la première rouille apparaît en moins d'une journée alors qu'elle apparaît après 10 jours pour un mélange contenant 5 %m de FeAl. Le brevet démontre aussi que ce principe permet d'améliorer la résistance à la

corrosion du fer pur. Ces exemples montrent l'efficacité de l'aluminium pour améliorer la résistance à la corrosion des aciers. Dans le cas des mélanges à base d'acier inoxydable 316L et 410L, le brevet souligne que la dureté augmente avec la teneur en particules FeAl. Des raisons pour expliquer l'augmentation de la dureté ne sont pas avancées dans le brevet. Toutefois, le lecteur peut remarquer que l'augmentation de la dureté est similaire pour les deux alliages. En effet, la dureté de l'alliage à base de 410L passe de 82 RB (0% FeAl) à 94 RB (10% FeAl) et celle de l'alliage à base de 316L passe de 74 RB (0% FeAl) à 81 RB (10% FeAl). Puisque l'acier 410L ne contient pas de nickel alors que l'acier 316L en contient 13 %m et que l'augmentation de dureté est similaire pour les deux alliages, on peut supposer que cette augmentation est due à la présence de particules FeAl dans la microstructure plutôt qu'à la formation de précipités NiAl dans l'acier. Le brevet spécifie finalement que le frittage peut être effectué dans de l'azote, de l'hydrogène ou sous vide. La formation possible de nitrures ou d'oxydes d'aluminium n'est pas mentionnée dans le brevet. La température de frittage utilisée se situe entre 1120 et 1260 °C pour une durée de 30 minutes.

2.6 Commentaire sur la littérature portant sur les aciers Fe-Cr-Ni-Al corroyés et de métallurgie des poudres

Plusieurs sources citées dans la section 2.4 datent de 2016 et plus. Bien qu'il serait présomptueux de dire que le développement des aciers ferritiques durcis par le NiAl est un sujet « chaud » dans le monde des aciers, il est tout de même pertinent de souligner que le développement des aciers ferritiques Fe-Cr-Ni-Al corroyés soulève présentement l'intérêt de près d'une dizaine de groupes de recherche à travers le monde.

Au terme de la section 2.5 on remarque que la moitié de l'information disponible sur les aciers de métallurgie des poudres alliés à l'aluminium provient de brevets, des documents qui ne sont pas soumis à la révision par la communauté scientifique avant publication. Les articles scientifiques, quant à eux, portent sur le frittage SPS d'une poudre alliée par broyage cryogénique, la déposition métallique par laser d'un mélange de poudres contenant de l'acier et de l'aluminium et un article de conférence sur l'effet de différentes sources d'aluminium sur le changement dimensionnel de mélanges à base d'acier inoxydable 430.

De toutes ces sources d'information, la précipitation du NiAl et l'évolution de la microstructure est bien décrite dans la littérature des aciers corroyés, mais omise dans la littérature de la métallurgie des poudres. Une description de l'évolution de la microstructure lors du frittage d'un acier allié avec de l'aluminium aurait été très intéressante. De plus, la présence ou la possibilité de la présence d'alumine dans la microstructure finale sont traitées de manière superficielle dans seulement trois des sources ([54], [57], [59]) et omises dans les autres. Une information pertinente est la formation de nitrures d'aluminium lors du frittage sous azote qui cause un gonflement de la pièce. Cependant, l'effet de cette réaction chimique sur les propriétés mécaniques et la diffusion de l'aluminium n'est pas discuté [59].

Il semble donc y avoir beaucoup à explorer au sujet de la métallurgie des poudres d'aciers contenant de l'aluminium et c'est précisément dans cette opportunité que réside l'aspect novateur de ce projet de recherche.

CHAPITRE 3 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL DE RECHERCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT INDIQUANT LA COHÉRENCE DES ARTICLES PAR RAPPORT AUX OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

Tel que mentionné dans l'introduction, l'objectif de ce projet est de développer un nouvel acier pour fabriquer des pièces résistantes à l'usure et à la corrosion avec le procédé de compaction et frittage. L'hypothèse de départ, qui est basée sur la revue de la littérature et les calculs thermodynamiques présentés au chapitre 4, est la suivante : un acier ferritique allié avec du chrome et durci par durcissement structural avec des précipités NiAl 1) devrait résister à l'usure à haute température grâce à la présence des précipités NiAl et 2) devrait résister à la corrosion grâce à la formation d'une couche protectrice d'alumine encouragée par la présence d'aluminium et de chrome en solution solide dans la ferrite.

Bien que l'objectif ultime du projet soit l'utilisation du procédé de compaction et frittage, le projet a débuté avec l'atomisation d'une poudre préalliée avec de l'argon (11.4 Cr, 10.0 Co, 5.7 Al, 5.1 Ni and Fe in %m). La composition chimique de cette poudre a été conçue à partir de la revue de la littérature et des calculs thermodynamiques présentés au chapitre 4. Procéder ainsi a permis d'obtenir une poudre très peu oxydée (0.01 %m O) avec laquelle il a été possible de confirmer le potentiel des aciers ferritiques durcis avec du NiAl pour l'application visée en faisant plusieurs expériences avec la poudre libre (voir chapitre 5). Parmi les points vérifiés avec cette poudre figurent l'évolution de la dureté et de la microstructure lors de revenus et la frittabilité. Cependant, tel que décrit dans la section 6.1, il n'a pas été possible d'obtenir un comprimé avec 100% de poudre atomisée avec de l'argon. Devant l'impossibilité de compacter cette poudre, il a été décidé d'en étudier la frittabilité en la mélangeant avec de la poudre d'acier (0.004 %m C) compressible. Ces résultats de frittabilité sont présentés dans les sections 5.4.2, 5.4.3 et 9.5.

Après avoir réalisé qu'il serait impossible de compacter dans des conditions normales (température ambiante, 830 MPa) la poudre atomisée au gaz, il a été décidé de commencer le développement de mélanges. Le développement des mélanges a été fondé sur deux idées générales tirées des résultats lus (revue de la littérature) et obtenus (calculs thermodynamiques et poudre atomisée à l'argon) jusqu'à ce point. La première idée est qu'à la fin des traitements thermiques l'acier doit être ferritique. La deuxième idée est que le mélange doit contenir une source de nickel et une source

d'aluminium. Les poudres commerciales d'acier préalliés avec de l'aluminium sont rares. De plus, il avait déjà été très ardu de trouver un partenaire enclin à atomiser au gaz l'acier préallié avec 6 %m d'aluminium. Pour ces raisons et afin d'éviter de compliquer et d'allonger inutilement le processus de développement, il a été décidé de développer des mélanges contenant de la poudre d'acier inoxydable (source de nickel) et une poudre qui agirait comme source d'aluminium. Au cours du projet, il a été déterminé que la source d'aluminium qui convient le mieux pour le procédé de compaction et frittage est de la poudre de FeAl. Le cheminement pour en arriver à cette conclusion est décrit dans la section 6.2. Une importante précision à faire ici est que contrairement au développement de la poudre d'acier préallié et atomisée au gaz, le développement des mélanges n'a pas été guidé par des calculs thermodynamiques. Le développement des mélanges a plutôt été encadré par les limites du procédé de compaction et frittage particulières aux aciers alliés avec de l'aluminium. Autrement dit, l'intention derrière le développement de mélanges n'était pas de produire une composition chimique calculée thermodynamiquement, mais plutôt de produire un matériau dont la mise en forme est possible par compaction et frittage et dont la résistance à l'usure et à la corrosion sont satisfaisantes pour l'application visée. Les calculs thermodynamiques présentés au chapitre 4 ne sont donc pas intimement liés au développement des mélanges (ces calculs ont été réalisés au début du projet pour concevoir la poudre d'acier allié atomisée avec de l'argon). Le développement des mélanges est présenté dans les chapitres 6, 7 et 9.

Cette façon de procéder au développement des mélanges, en s'adaptant aux limites du procédé de compaction et de frittage plutôt qu'en suivant les recommandations de FactSage, a mené à la découverte accidentelle de nouveaux précipités durcissants dans la ferrite. Ces précipités sont des phosphures alliés principalement avec du chrome, mais contenant également du molybdène et du nickel. Une description de ces précipités est présentée dans le chapitre 8.

Le mélange développé contenant de la poudre d'acier inoxydable et de la poudre de FeAl (le mélange contient aussi du Fe_3P , les détails sont présentés dans les chapitres 6, 7 et 9 [composition chimique = 13%Cr, 9%Ni, 2%Mo, 0.8%Si, 6%Al, 1.2%P and Fe en %m]) forme un réseau intergranulaire riche en phosphore qui rend le matériau fragile. Afin de régler cette problématique, des mélanges où le Fe_3P a été remplacé en grande partie par du cuivre ont été développés. L'utilisation du cuivre permet de remplacer un réseau intergranulaire fragilisant par un réseau intergranulaire plus ductile et diminue la fragilité du matériau. Le développement de ces mélanges est présenté dans le chapitre 9.

Après avoir obtenu un certain succès avec le développement de mélanges, il a été décidé de s'aventurer plus loin dans les limites du procédé de compaction et frittage des aciers alliés avec de l'aluminium en atomisant une poudre d'acier préalliée avec de l'aluminium par atomisation à l'eau. Cette atomisation a eu lieu relativement tard au cours du projet (mais avant la découverte des phosphures durcissants) et le choix de la composition chimique de cette poudre a été basé sur deux critères : 1) les résultats lus et obtenus jusqu'à maintenant et 2) la limitation de l'oxydation lors de l'atomisation. Avant l'atomisation à l'eau, on peut considérer que du succès avait été obtenu avec 2 matériaux : la poudre d'acier préallié et atomisée au gaz et un des mélanges contenant une poudre de base d'acier inoxydable, de la poudre de FeAl et de la poudre de Fe₃P. Dans les deux cas, le %m d'aluminium tourne autour de 6 %. Pour l'atomisation à l'eau il a cependant été décidé d'opter pour une quantité plus faible d'aluminium (2 %m) afin de minimiser les risques d'oxydation lors de l'atomisation (15.7 Cr, 5.0 Ni, 2.5 Mo, 2.2 Al, 0.2 Si, 0.02 C en %m). La caractérisation de la poudre préalliée et atomisée à l'eau et le développement de mélanges contenant de cette poudre est présenté dans le chapitre 9.

En résumé, le chapitre 4 présente la conception par calculs thermodynamiques de l'acier préallié et atomisé avec de l'argon. Le chapitre 5 présente les résultats obtenus avec la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon. Le chapitre 6 présente les résultats qui mènent à la conclusion que la meilleure source d'aluminium à ajouter à des mélanges pour produire de l'acier allié avec de l'aluminium par compaction et frittage est le FeAl. Le chapitre 7 présente le développement des mélanges contenant de la poudre d'acier inoxydable, de la poudre de FeAl et de la poudre de Fe₃P. Le chapitre 8 présente la caractérisation des phosphures durcissants dans la ferrite. Le chapitre 9 présente la poudre atomisée à l'eau et le développement de mélanges contenant du cuivre. Finalement, les chapitres 10 et 11 présentent une discussion générale et les conclusions et recommandations.

CHAPITRE 4 CALCULS THERMODYNAMIQUES PRÉLIMINAIRES

Le développement d'une poudre basée sur le système Fe-Cr-Ni-Al a commencé par une série de calculs thermodynamiques avec FactSage. Ces calculs ont été combinés à la planification d'expériences pour cibler les compositions chimiques intéressantes. Plusieurs itérations de calculs thermodynamiques ont été nécessaires et ces itérations ont été entrecoupées de calculs individuels pour mieux comprendre les résultats obtenus par planification d'expériences.

La planification d'expériences nécessite de définir des variables de contrôle et des propriétés à mesurer. Dans le cadre de ce projet, les variables de contrôle sont les éléments d'alliage. Les propriétés étudiées, quant à elles, sont les quantités des différents constituants microstructuraux d'intérêt. Une propriété typique ressemble à « la quantité de NiAl à 550°C ». Par la suite, c'est à l'expérimentateur de déterminer les valeurs minimales ou maximales qui sont satisfaisantes. Dans cet exemple, la quantité de NiAl doit être plus grande ou égale à 10 %m pour durcir suffisamment le matériau. Des plans complets de type 3^x où x est le nombre de variables de contrôle ont été réalisés. Un plan contenant 5 variables de contrôle contient $3^5 = 243$ expériences.

La gamme de compositions chimiques calculées lors de la première itération est résumée dans le tableau 4.1. Toutes les variations de compositions chimiques contenant Ni, Al, V, Mn, Cr et Fe résumées dans le tableau 4.1 ont été calculées. Par exemple, le premier calcul était 0Ni+0Al+0V+0Mn+5Cr+95Fe; le deuxième calcul était 5Ni+0Al+0V+0Mn+5Cr+90Fe et ainsi de suite. La quantité maximale de nickel a été restreinte à 10 %m puisque le coefficient de diffusion du nickel dans l'austénite est plutôt faible ce qui se traduit par une difficulté à fritter aux températures usuelles de frittage [61]. À priori, il est désiré de restreindre la teneur en aluminium à un maximum de 10 %m pour limiter l'ampleur des problèmes d'oxydation qui surviendront lors du procédé de fabrication. Le chrome est un élément dont l'importance est majeure pour favoriser la présence de la ferrite et pour activer la formation d'une couche d'oxyde protectrice. C'est pourquoi une grande gamme de teneur en chrome a été testée pour découvrir une composition chimique ayant le potentiel de donner une microstructure d'intérêt. Le manganèse est inclus parmi les éléments d'alliage étudiés parce qu'il pourrait durcir la ferrite par solution solide. Finalement, le vanadium fait partie de l'analyse parce qu'il s'agit d'un élément alphagène qui peut repousser à de plus basses températures la formation de phases riches en chrome.

Tableau 4.1 Gamme de compositions chimiques calculées pour la première itération de calculs thermodynamiques en %m.

Ni	Al	V	Mn	Cr	Fe
0	0	0	0	5	Bal.
5	5	3	3	12.5	Bal.
10	10	6	6	20	Bal.

Les propriétés qui ont été mesurées sont énumérées et expliquées dans le tableau 4.2. Les calculs ont été exécutés aux températures critiques anticipées du procédé de fabrication, c'est-à-dire 1120°C pour la température de frittage et 550 °C pour la température de revenu. Les propriétés à mesurer ont été définies de sorte que 1) la quantité de liquide produite lors du frittage ne nuise pas à l'intégrité de la pièce, 2) la ferrite et l'austénite ne peuvent cohabiter aux températures d'intérêt (1120 et 550°C), 3) le NiAl est disponible après le frittage pour faire du durcissement structural et que celui-ci précipitera en quantité suffisante lors du revenu et 4) la ferrite contiendra assez de chrome et d'aluminium (%m Cr + %m Al > 15 %m) pour former une couche d'oxyde protectrice.

Tableau 4.2 Critères que les compositions chimiques doivent respecter pour être considérées pour la suite du projet.

Propriétés et valeurs ciblées	Commentaires
Quantité de liquide à 1120°C < 10%	Pour la stabilité géométrique de la pièce durant le frittage.
$\frac{\text{Abs(ferrite-austenite)}}{\text{ferrite+austenite}}$ à 1120°C = 100%	Ces conditions permettent d'obtenir une matrice monophasée. Si le ratio = 100%, alors uniquement de la ferrite ou de l'austénite sont présents dans la microstructure, ils ne cohabitent pas.
$\frac{\text{Abs(ferrite-austenite)}}{\text{ferrite+austenite}}$ à 550°C = 100%	
Quantité de NiAl à 1120°C = 0%	Cette condition permet de s'assurer que le Ni et le Al sont en solution solide lors du frittage.
Quantité de NiAl à 550°C > 10%	Selon la littérature, environ 10% de NiAl est nécessaire pour obtenir une dureté similaire à celle d'une bainite. On cherche donc à avoir un minimum de 10 % de NiAl.
Quantité de phase sigma à 550 °C = 0%	Prévenir la formation de la phase sigma riche en chrome pour maintenir l'effet du chrome sur la résistance à la corrosion.
Quantité de Cr et de Al en solution solide dans la ferrite à 550°C > 15%	Critère pour assurer une bonne résistance à la corrosion.

Les compositions chimiques trouvées lors de l'itération #1 et respectant les conditions énumérées dans le tableau 4.2 sont présentées dans le tableau 4.3. Toutes les solutions trouvées sauf une ne contiennent que 5 %m de chrome. Or, idéalement il faudrait qu'il y ait au moins 11 %m de chrome pour favoriser la formation d'une couche protectrice. Le problème vient du dernier critère qui dit que la somme de l'aluminium et du chrome dans la ferrite doit être de 15 %m ou plus. Ce critère devrait être divisé en deux critères qui devraient être formulés de la façon suivante : la quantité de chrome en solution solide dans la ferrite doit être plus grande que 11 %m et la quantité d'aluminium en solution solide dans la ferrite doit être plus grande que 3 %m. Malgré tout, la première itération a permis d'identifier une première composition chimique intéressante, la #9, contenant 12.5 %m de chrome, 10%_m de nickel et 5 %m d'aluminium. L'évolution du %m des phases en fonction de la température selon FactSage pour la composition chimique #9 est présentée à l'annexe A (page 170).

Tableau 4.3 Compositions chimiques respectant les conditions énumérées dans le tableau 4.2 suite au plan d'expériences résumé dans le tableau 4.1.

Solutions	Cr	Ni	Al	V	Mn	Fe
#1	5	5	10	0	0	Bal.
#2	5	5	10	0	3	Bal.
#3	5	5	10	3	0	Bal.
#4	5	5	10	3	3	Bal.
#5	5	5	10	3	6	Bal.
#6	5	5	10	6	0	Bal.
#7	5	5	10	6	3	Bal.
#8	5	5	10	6	6	Bal.
#9	12.5	10	5	0	0	Bal.

Quelques calculs individuels effectués à partir de la composition chimique #9 ont permis de déterminer que l'ajout de cobalt a pour effet de diminuer la température de précipitation d'une phase riche en chrome. Une autre particularité du cobalt est que les paramètres cristallographiques du CoAl sont très similaires à ceux de la ferrite et du NiAl (cubique centré = ferrite = NiAl = CoAl et $a_{\text{ferrite}}=2.8664$, $a_{\text{NiAl}}=2.8880$ et $a_{\text{CoAl}}=2.8600$ Å). Le cobalt pourrait donc lui aussi participer au durcissement structural en modifiant la composition chimique des NiAl pour des (Ni,Co)Al.

La gamme de compositions chimiques étudiées pour la deuxième itération de calculs est présentée dans le tableau 4.4. Le manganèse a été retiré des calculs parce qu'il s'agit d'un élément gammagène et que, selon les résultats obtenus avec FactSage, de l'austénite commence à se former à 500 °C pour la composition chimique #9. Le manganèse a donc été retiré des calculs pour stabiliser la ferrite. Le vanadium a été conservé puisqu'il repousse à de plus basses températures la précipitation d'une phase riche en chrome.

Tableau 4.4 Gamme de compositions chimiques calculées pour la deuxième itération de calculs thermodynamiques en %m.

Cr	Ni	Al	Co	V	Fe
16	10	6	7	5	Bal.
14	8	5	5.5	3	Bal.
12	6	4	4	1	Bal.

Encore une fois, quelques compositions chimiques qui respectent les critères imposés ont été identifiées et sont présentées dans le tableau 4.5. L'évolution des phases de la composition chimique #14 en fonction de la température est présentée à l'annexe B (page 171). Les améliorations apportées par la composition chimique #14 en comparaison avec la composition chimique #9 sont les suivantes: la température à laquelle débute la formation de l'austénite est de 600 au lieu de 500 °C et la phase riche en chrome est totalement dissoute à 500 au lieu de 550 °C. Ces changements améliorent les chances d'obtenir un matériau ferritique et d'éviter la formation d'une phase riche en chrome lors du revenu de durcissement structural.

Tableau 4.5 Compositions chimiques obtenues suite à l'analyse des résultats obtenus lors de la deuxième itération.

Solutions	Cr	Ni	Al	Co	V	Fe
#10	16	10	6	7	5	Bal.
#11	16	10	5	7	3	Bal.
#12	16	8	4	7	1	Bal.
#13	16	10	4	7	1	Bal.
#14	13	10	4	7	1	Bal.

Des calculs additionnels ont mené à la décision d'atomiser une poudre ayant la composition chimique suivante: 10 Cr, 10 Co, 5 Al, 5 Ni et du fer, le tout en %m. Dans le cadre de ce projet, cette poudre a été nommée LCR0. L'évolution des phases de la poudre LCR0 en fonction de la température selon FactSage est présentée à la page 172. La température du début de la transformation de l'austénite pour cette composition chimique est plus élevée que celle de la composition chimique #14 (700 au lieu de 600 °C) ce qui est très intéressant dans l'optique d'obtenir un matériau ferritique. Augmenter la température de cette transformation a été possible en diminuant la teneur en nickel. Cependant, diminuer la teneur en nickel a eu pour effet d'augmenter la température de solubilité de la phase riche en chrome. La teneur en cobalt a donc été augmentée et celle du chrome diminuée pour réduire à 550 °C la température de solubilité de la phase riche en chrome. La composition chimique de la ferrite en fonction de la température selon FactSage est présentée à la page 173. Selon les résultats du calcul, la ferrite devrait contenir 13 %m de chrome et 3 %m d'aluminium ce qui, en théorie, devrait suffire pour activer la création d'une couche protectrice d'alumine.

Les résultats concernant la poudre LCR0 sont présentés au chapitre 5 où cette poudre est appelée Fe-Cr-Co-Ni-Al.

4.1 Commentaires sur les résultats obtenus avec FactSage

En comparant les résultats obtenus par calculs thermodynamiques avec les résultats DSC présentés dans la littérature [32], il est possible de conclure que FactSage surestime la stabilité de l'austénite. En effet, Teng et al. ont mesuré l'apparition d'austénite à environ 1250 °C pour un alliage contenant 10 Ni, 10 Cr, 6.5 Al, 3.4 Mo, 0.25 Zr, 0.005 B et du fer (en %m) alors que selon FactSage, de l'austénite commence à se former à 700 °C dans la poudre LCR0. Ainsi, il semble que la base de données FSStel de FactSage ne soit pas optimale pour le système Fe-Cr-Ni-Al. FactSage a donc servi à calculer des estimations de fractions volumiques du NiAl et de la solubilité du chrome et de l'aluminium dans la ferrite pour différentes compositions chimiques du système Fe-Cr-Ni-Al. Les résultats obtenus ont été utilisés pour nous guider à travers le système Fe-Cr-Ni-Al tout en ayant conscience que les caractéristiques des phases manquent probablement de précision.

Les calculs présentés dans la section précédente ont été réalisés en 2015. Depuis, quelques mises à jour ont été appliquées à FactSage et aujourd'hui (2019 – version 7.3) le logiciel donne des résultats qui sont plus en accord avec la littérature. Parmi les modifications apportées, il faut souligner que la phase AlNi a été retirée des phases disponibles dans la base de données des aciers. Maintenant, le logiciel oblige l'utilisateur à sélectionner la phase $\beta 2$ (dont la nomenclature est la suivante BCC_B2!BCC_A2). La différence entre ces deux phases est que la phase AlNi ne pouvait pas dissoudre d'autres éléments chimiques alors que la phase $\beta 2$ est une solution solide qui peut dissoudre d'autres éléments chimiques comme le fer et le cobalt. Une autre amélioration importante dans la base de données est qu'il semble que le problème de la surestimation de la stabilité de l'austénite ait été réglé.

Les phases en présence et la composition chimique des phases BCC#1 (ferrite) et BCC2#1 (NiAl) pour la composition chimique de la poudre LCR0 ont été recalculées avec la version 7.3 de FactSage et sont présentées à la page 174. Premièrement, on voit que la phase FCC austénite est absente ce qui est une nette amélioration comparativement aux résultats obtenus avec la version 2015. Deuxièmement, on voit que le calcul n'est peut-être pas tout à fait optimisé puisqu'il y a une alternance des phases BCC#1 et BCC2#1 en fonction de la température. Troisièmement, si on se fie aux résultats à basse température (450 °C), la phase BCC2#1 est un (Co,Ni)Al qui dissout du fer et du chrome. Par ailleurs, la solubilité du chrome dans le NiAl, qui est autour de 10 %m, est probablement surestimée si on compare avec les résultats présentés dans la littérature. Finalement, toujours en se fiant aux résultats à basse température, les graphiques montrent que la ferrite (BCC#1) devrait contenir un peu moins de 10 %m de Cr et environ 3 %m d'aluminium ce qui est potentiellement une mauvaise nouvelle pour la résistance à la corrosion de la poudre LCR0 en raison de la faible quantité de chrome en solution solide dans la ferrite.

CHAPITRE 5 ARTICLE 1: THE CHARACTERIZATION OF A GAS- ATOMIZED FERRITIC STEEL POWDER PRE-ALLOYED WITH 6 WT% ALUMINUM

Auteurs : Olivier Sioui-Latulippe, Philippe Beaulieu, Mathieu Boisvert, Jean-Philippe Masse, Denis Christopherson, Gilles L'Espérance.

Soumis à : Metallurgical and Materials Transactions A.

5.1 Abstract

In this paper, the microstructure of a gas-atomized steel powder pre-alloyed with aluminum (11.4 Cr, 10.0 Co, 5.7 Al, 5.1 Ni and Fe in wt%) is characterized. The as-atomized powder contains NiAl-rich precipitates and most of the particles are covered with a thin (< 10 nm) Fe-rich oxide layer alloyed with aluminium. During the heating ramp of the sintering treatment, aluminum diffuses at the surface of the powder to grow an alumina layer which prevents sintering. When adding copper to the powder mix, however, liquid copper diffuses at the interface between steel and alumina, detaches alumina flakes from the steel and reshapes them into rounded particles. The evolution of the microstructure and the hardness are described as a function of tempering temperatures and time. Finally, the possibility of 3D printing this powder using the selective laser melting technique is investigated.

5.2 Introduction

Steels hardened with NiAl-rich precipitates are being developed to replace nickel-based alloys in applications where resistance to creep and oxidation are needed at temperatures below 800 °C. More specifically, ferritic stainless steels are hardened with the precipitation of coherent NiAl or with a combination of NiAl/Ni₂TiAl [32], [33], [36], [47], [50]. The most promising steel for resistance to creep contains Fe-10Ni-10Cr-6.5Al-3.4Mo-3.5Ti-0.25Zr-0.005B in wt%. After solution treatment and quenching, the alloy is aged to promote the precipitation of Ni₂TiAl within the primary NiAl-rich precipitates. These ferritic materials can be as hard as bainite or tempered martensite after hardening [62].

Characteristics such as the slow coarsening rate of the coherent NiAl hardening phase [41], the relatively high hardness that can be achieved [32] and the good resistance to oxidation that is claimed [18] make these NiAl-strengthened steels interesting candidates for applications where resistance to wear and oxidation are needed. Very few papers, however, can be found on steel powders hardened with NiAl. That is because aluminum is rarely used as an alloying element in steel powders. During atomization, aluminum is expected to create an alumina layer around the particles, which would later prevent sintering. Only one document, a patent, was found about a steel powder pre-alloyed with aluminum [52]. This martensitic precipitation-hardened stainless steel is melted in vacuum and gas-atomized. It is mentioned that the powder can contain up to 5 wt. % of aluminum. However, the nature of the atomizing gas and of the hardening precipitates and details about the microstructure and the ageing treatment are not included in the patent. Furthermore, information about this powder was not found in the scientific literature.

A small number of papers on other powder metallurgy (PM) steels containing aluminum can be found in the literature. These steels, however, are obtained by admixing aluminum or ferro-aluminum to a base-steel powder (often PM 316L), they are not pre-alloyed with aluminum [22], [53], [57], [60].

This paper describes a gas-atomized steel powder pre-alloyed with aluminum. The microstructure of this powder is characterized in detail. Then, the sinterability, the tempering behavior and the evolution of the microstructure during tempering of the powder are presented. Finally, the ability to use this powder to manufacture parts with the selective laser melting process for applications where resistance to wear and oxidation are needed is examined.

5.3 Experimental procedure

Pure elements were used as the raw material to produce the powder. It was melted in vacuum and the liquid was gas-atomized in argon. The chemical composition that was obtained is presented in table 5.1. The main alloying elements are iron, chromium, cobalt, aluminum and nickel. The size distribution of the powder is relatively wide with a D_{10} of 18 μm , a D_{50} of 52 μm and a D_{90} of 132 μm . The powder is referred to as the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder in this paper.

Table 5.1 Chemical composition of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder in weight percent (wt%).

Fe	Cr	Co	Al	Ni	Si	C	O	S	N
Bal.	11.4	10.0	5.7	5.1	< 0.1	0.04	0.01	0.004	0.003

A Jeol JSM-7600F scanning electron microscope (SEM) was used to observe the metallurgical cross section with a 5 or a 15 kV electron beam with a low angle backscattered electron (LBE) detector. A Hitachi FB-2000A focussed ion beam (FIB) was used to prepare the lamellae that were observed with the transmission electron microscope (TEM). A permanent marker was used to add a layer of ink on the surface of the powder particles. This extra step insures that the very thin (smaller than 30 nm) oxide layer covering the powder particles is not accidentally pulverized during the preparation of the lamellae. The TEM observations were carried out with a Jeol JEM-2100F operated at 200 kV. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis were performed to characterize the chemical composition of the microstructural constituents. Net X-ray intensities were extracted from the spectra to calculate intensity ratios and to analyze the results. Extracting the net X-ray intensities was done using a software developed in our laboratory to model and subtract the intensity of the bremsstrahlung background from the area of the gaussian curve fitting the different x-ray peaks and making sure that each modeled spectrum fitted the data correctly.

The size and the amount of NiAl-rich precipitates were measured manually from TEM images taken at a magnification of 100 kX. After atomization, the size of the visible precipitates in the image ranges between 6 and 10 pixels and increases to 30-40 pixels after tempering 168 h at 500 °C. For the as-atomized precipitates, simple lines were drawn to measure the diameter of the precipitates. The size of the precipitates after tempering was measured by drawing the shape of the precipitates and calculating the equivalent circular diameter. The volume of material in which the characteristics of the precipitates was determined by multiplying the area of the image with the thickness of the TEM sample. The thickness was determined using electron energy loss spectrometry with the following equation $t = \lambda * \ln(I_t/I_0)$ where t is the thickness of the sample, I_t is the intensity of the low-loss region of the spectrum, I_0 is the intensity of the zero-loss peak and λ is the average mean free path for the low energy losses [63].

The sintering treatments were carried out in a tubular furnace (diameter = 4 cm) with an Ar-2,5% H_2 gas mixture at 1120 °C for 20 minutes. Argon was preferred to nitrogen to prevent the formation of aluminum nitrides [59]. The heating ramp was 900 °C/h with a de-lubrication step at 500 °C for 20 minutes. The flow rate of the gas mixture was 5 litres per minute. The tempering heat treatments were performed in a tubular furnace in air. The sintering behavior of two mixes of powders was examined: mix #1 contains 20 wt% Fe-Cr-Co-Ni-Al powder mixed with an unalloyed iron base powder (MPIF std35 designation code F-0000) and mix #2 contains the same 20 wt% Fe-Cr-Co-Ni-Al and unalloyed iron powders with 12 wt% admixed commercial copper powder.

Powder particles were mounted in bakelite and polished down to 1 μm to carry out the microhardness measurements necessary to generate the tempering curves. These measurements were performed with a Vickers indenter and a load of 25 gf.

The Fe-Cr-Co-Ni-Al powder was 3D printed using the selective laser melting (SLM) technique with 50 different combination of parameters. The power was varied from 270 to 310 W and the speed from 800 to 1200 mm/s. Two different hatch values were tested (0.10 and 0.11 mm). The layer thickness was 40 μm . The powder was sieved to -75 μm prior to printing. Printing was performed on a steel plate. Hardness measurements of the printed samples was performed on polished cross sections with a Vickers indenter and a load of 300 gf.

5.4 Results and discussion

5.4.1 Characterization of the as-atomized Fe-Cr-Co-Ni-Al powder

The grain size in the as-atomized particle ranges from 5 to 30 μm (figure 5.1 A). A diffraction pattern (DP) corresponding to the [001] zone axis of ferrite confirms that the as-atomized material is ferritic (figure 5.1 C). The DP also contains additional diffraction spots that belong to the NiAl-rich ordered β phase indicating that precipitates are present in the as-atomized material. For a BCC lattice, the value of the structure factor is usually zero when the sum of the indexes of a plane is odd. But, because the β precipitates are ordered, the difference between the Al and the Ni structure factors is different from 0 and additional diffraction spots are obtained [64]. The observations performed at more zone axes showed that the planes (hkl) of the β precipitates are aligned with the

corresponding planes (hkl) of the ferritic matrix. The β precipitates have an average diameter of 1.1 ± 0.3 nm and have a rounded irregular shape (see figure 5.1 B). The density of β precipitates is in the range of $450000/\mu\text{m}^3$. It is interesting to note that the cooling rate during gas-atomization was not large enough to prevent the precipitation of the β precipitates.

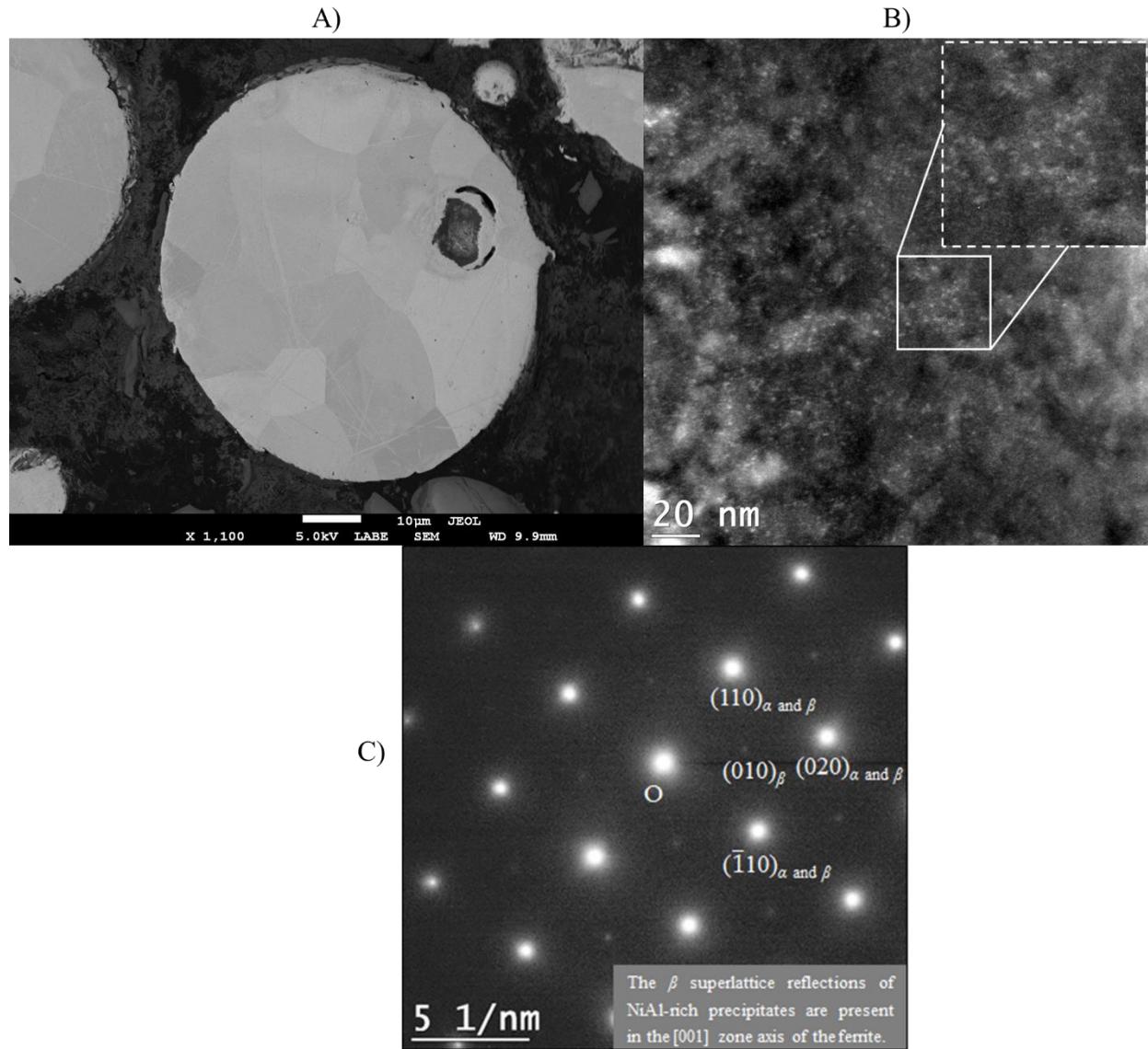


Figure 5.1 Cross section of the as-atomized powder showing A) the grain size (SEM) B) the nanometric β precipitates (TEM) and C) a diffraction pattern of the [001] zone axis of ferrite.

Figure 5.2 A shows that some of the powder particles are darker than others when imaging with backscattered electrons (see white arrows in figure 5.2 A). Because the backscattered electrons were used, the contrast is generated by the variation of the chemical composition. Therefore, a darker feature has a lower average atomic number than a brighter feature. For the accelerating voltage used (5 kV), it can be estimated that the electrons come from about 160 nm deep under the surface [65]. Thus, this technique is sensitive to features that are located on the surface of the particles. For these reasons, the contrast obtained between different particles in figure 5.2 A suggests that the darker particles are covered with a thicker oxide than the lighter particles. A cross section of the surface of the two types of particles (lighter and darker) was observed in the TEM (see figures 5.2 B and C). The oxide layer that covers the lighter particles is continuous and its thickness is less than 10 nm. The oxide is alloyed with mainly iron and contains smaller amounts of aluminum, silicon and chromium (see figure 5.3 B). In contrast, the thickness of the oxide layer that covers the darker particles is larger than that of the lighter particles, but not uniform and varies from 5 to 30 nm. EDS analysis carried out with the TEM indicate that the thicker oxide is alumina (see figure 5.3 C). The chloride and carbon peaks in the EDS analysis come from the ink that was applied on the surface of the particles to protect the oxide layer during milling in the FIB, the gallium peaks come from the ions used in the FIB and the copper peak comes from the grid which supports the lamella. X-ray intensity ratios are included to facilitate the interpretation of the EDS spectra.

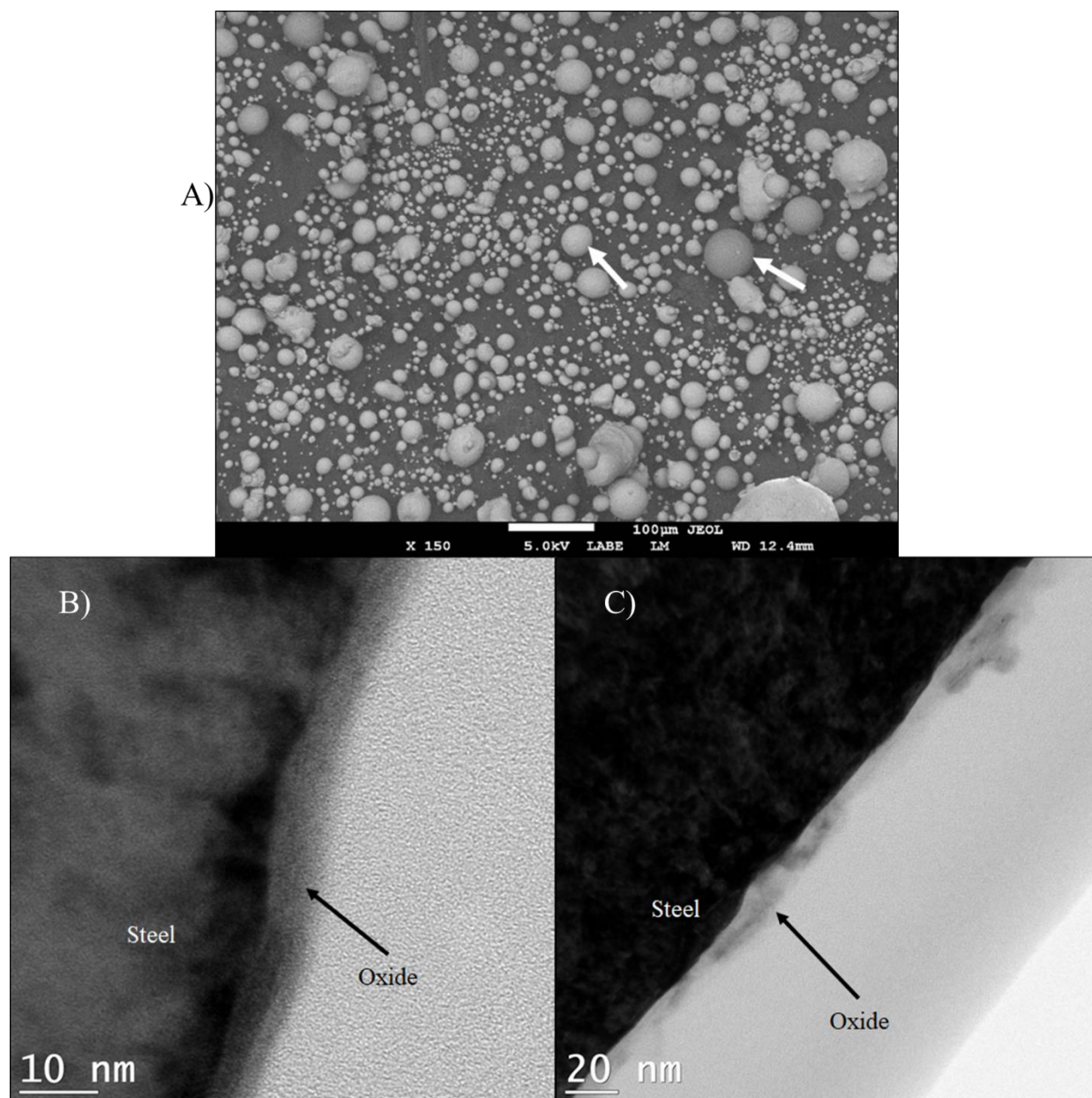


Figure 5.2 Oxide layer covering the as-atomized particles. A) SEM image of the surface of the particles, B) TEM cross section of the thinner oxide layer [lighter particle] and C) TEM cross section of the thicker oxide layer [darker particle].

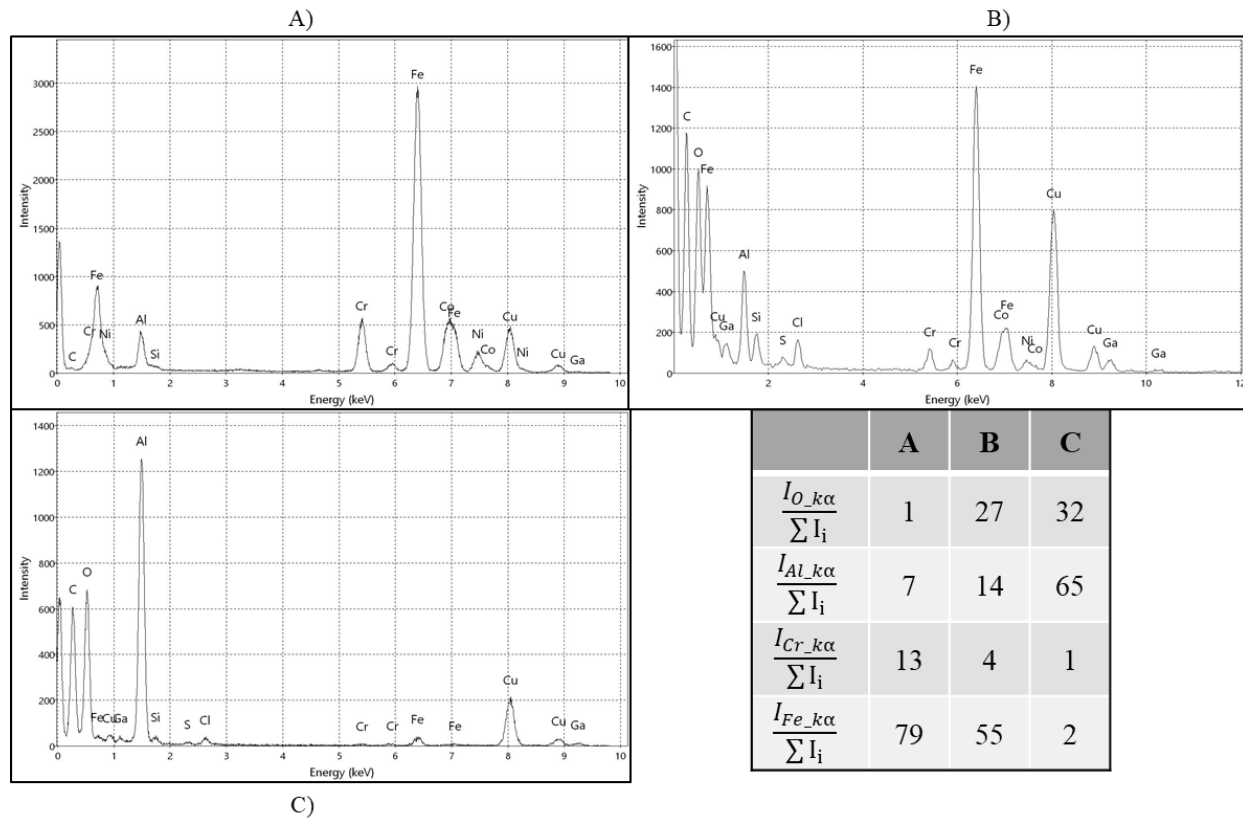


Figure 5.3 EDS spectra performed in the TEM A) in the core of a particle, B) in the thin oxide layer C) in the thick oxide layer and a table with the x-ray intensity ratios. $\sum I_i = I_{O_{k\alpha}} + I_{Al_{k\alpha}} + I_{Cr_{k\alpha}} + I_{Fe_{k\alpha}}$.

5.4.2 Sintering the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder

Had the particles been covered with a thick alumina layer, it probably would have been impossible to sinter with the usual sintering techniques because this stable oxide would have been very difficult to reduce. The TEM observations, however, showed that the oxide of most particles is thin and alloyed mainly with iron and smaller amounts of Al, Cr and Si. It is therefore reasonable to think that it should be possible to sinter this powder if the iron part of the oxide can be reduced during sintering. A mix containing 20 wt% of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder and unalloyed iron base powder was used to investigate the sinterability of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder. After sintering, an oxide layer surrounds most of the surface of the original Fe-Cr-Co-Ni-Al particles (see white arrows in figure 5.4 A). TEM observations confirmed that alumina grew on the surface of the Fe-Cr-Co-Ni-Al particles during sintering (see figure 5.4 B, C and D). These results suggest that aluminum

diffuses to the surface of the particles and either reduces the iron-rich oxide and/or reacts with the gaseous oxygen available at the surface. It is interesting to note, however, that some particles were able to create metallurgical bonds with neighbouring steel particles. Indeed, the alumina layer is discontinued on some of the Fe-Cr-Co-Ni-Al particles (see blue arrow in figure 5.4 A). Furthermore, alloying elements such as Co, Cr and Al were detected in the unalloyed iron particles indicating that they diffused out of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder. These observations suggest that the reduction of the iron-rich oxide, the formation of alumina and the creation of metallurgical bonds are competing processes that occur during sintering.

5.4.3 Sintering the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder with a copper-rich liquid phase

Another mix to which copper was added (20 wt% Fe-Cr-Co-Ni-Al powder + 12 wt% Cu + unalloyed iron base powder) was pressed and sintered using the same sintering parameters. The microstructure presented in figure 5.5 reveals that copper effaced the alumina that surrounded the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder. Indeed, round Fe-Cr-Co-Ni-Al particles surrounded by a thin alumina layer are much more difficult to locate in figure 5.5 A than in figure 5.4 A. Furthermore, the metal bonding between the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder and copper is very good and free of oxides (see the scanning transmission electron images (STEM) images in figures 5.5 B and C). Therefore, sintering with a copper-rich liquid phase allowed sintering between the alloyed particles and the iron particles.

The evolution of the microstructure during sintering was determined by removing samples of the mix containing copper from the furnace at 1050 and 1100 °C. At 1050 °C, the oxide layer is thicker (about 250 nm thick) and contains more aluminum than after atomization (see figures 5.6 A and B and figure 5.3). This indicates that aluminum diffuses at the surface of the particles and reacts with oxygen to grow an oxide during the heating ramp of the sintering heat treatment (note that the Mo signal is generated by the grid that supports the lamella). Also, this implies that the addition of copper does not prevent the formation of alumina. Still at 1050°C, copper is observed at grain boundaries in both the Fe-Cr-Co-Ni-Al and the originally unalloyed iron particles. This implies that strong metallurgical bonds are already in place at this temperature (figure 5.6 C). At 1100 °C, copper is observed diffusing at the interface between steel and alumina (figure 5.6 D). Following this, alumina flakes are now free to float in copper. The wetting between molten copper and

alumina, however, is poor. Indeed, the contact angle between liquid Cu and Al_2O_3 is large (between 100 and 160 ° [66]). Therefore, in response to this high solid-liquid interfacial energy $\gamma_{\text{S-L}}$, the Al_2O_3 -Cu system minimizes its energy by reshaping the fragile alumina flakes into small rounded particles. This is consistent with the observation of small alumina rounded particles (hundreds of nanometers) scattered in the copper network in the final microstructure (see figure 5.6 E). Therefore, the addition of copper does not prevent the formation of alumina but detaches it from the surface of the powder particles and reshapes it into rounded particles. By this mechanism, liquid copper enables sintering between the particles pre-alloyed with aluminum and the iron particles.

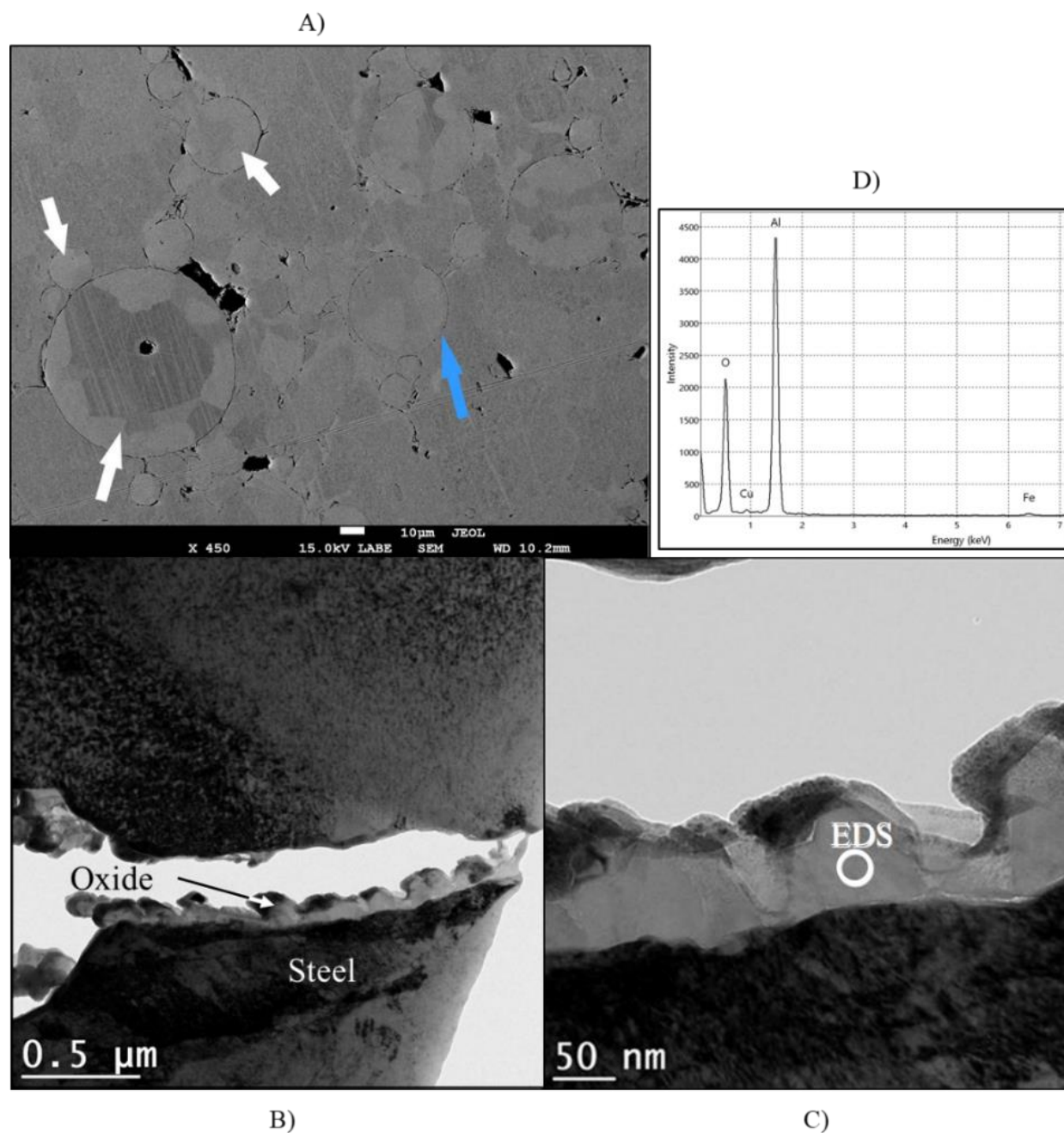


Figure 5.4 Microstructure of the mix containing the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder and the unalloyed iron base powder: A) SEM cross section, B) TEM lamella, C) higher magnification TEM image and D) EDS analysis of the region circled in C).

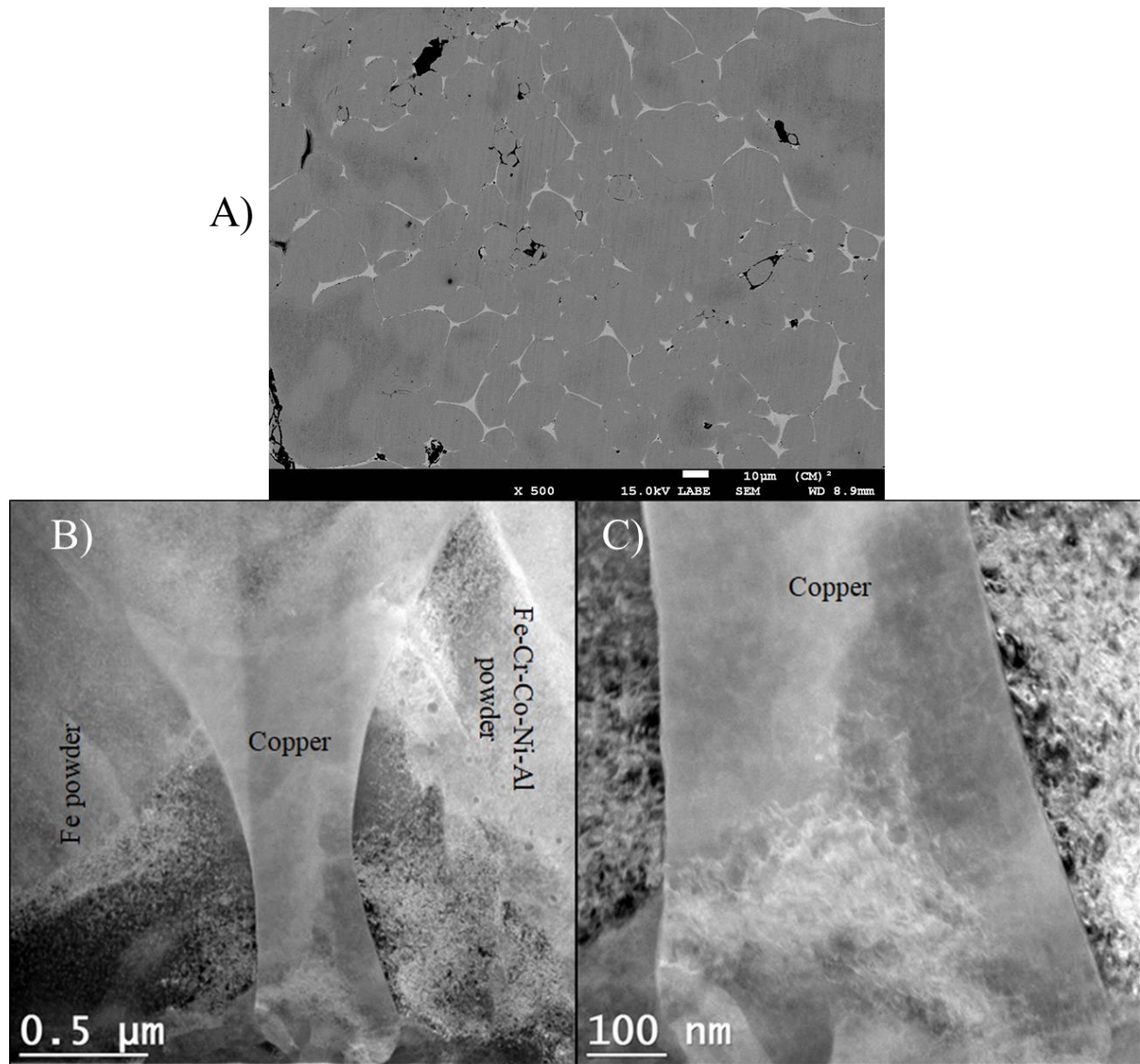


Figure 5.5 Microstructure of the mix containing the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder, admixed Cu and the unalloyed iron base powder. A) SEM image, B) STEM image and C) higher magnification STEM image.

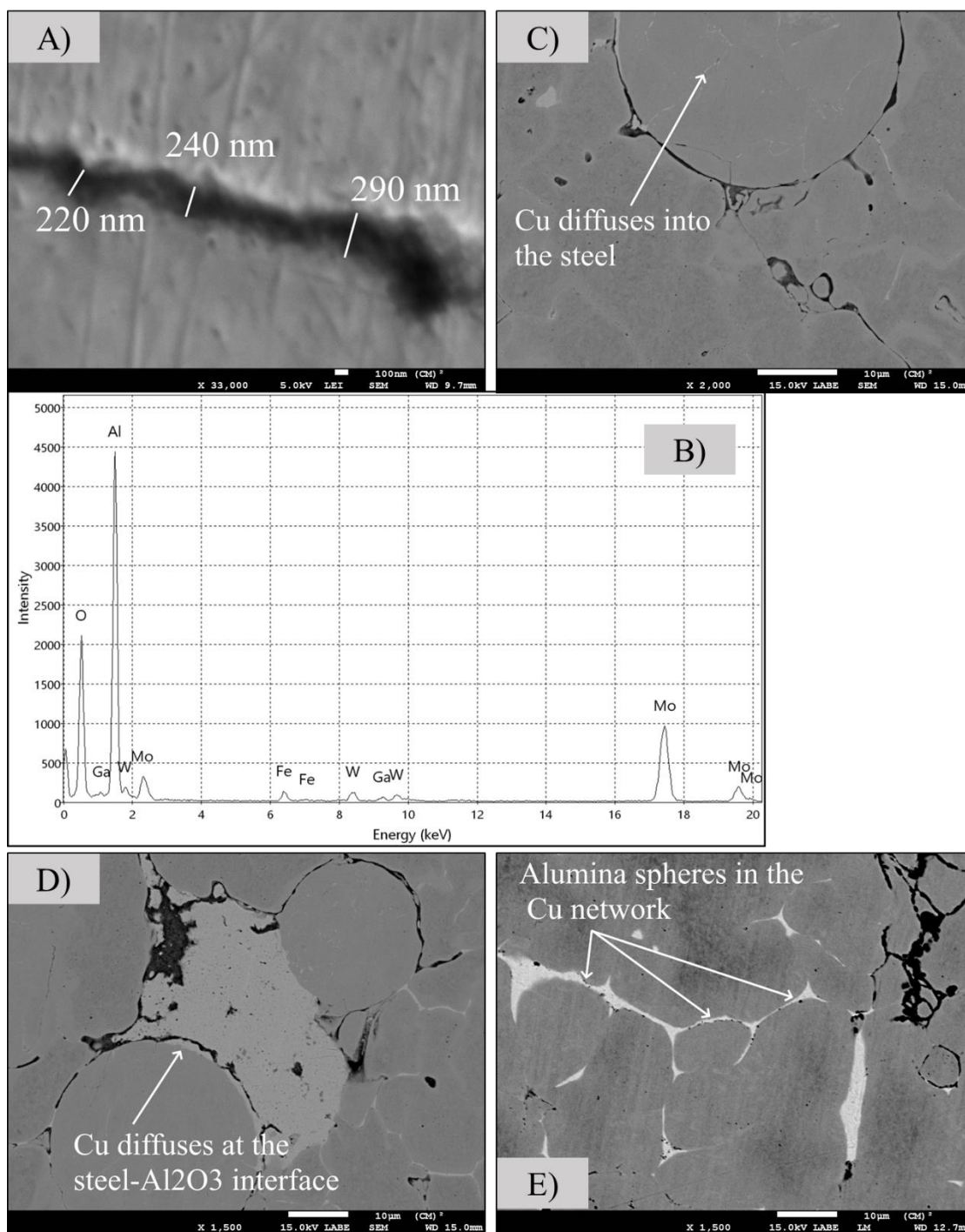


Figure 5.6 Evolution of the microstructure during sintering the mix containing copper. A) Thickness of the oxide layer on the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder at 1050 °C, B) EDS spectrum of the oxide layer on the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder at 1050 °C, C) Diffusion of Cu into steel particles at 1050 °C, D) Diffusion of Cu at the steel-Al₂O₃ interface at 1100 °C and E) alumina spheres in the copper network after sintering.

5.4.4 Tempering behavior of the as-atomized powder and the evolution of the microstructure

The as-atomized Fe-Cr-Co-Ni-Al powder was tempered at various temperatures for 24 h or 1 week. The hardness increases from 410 HV to 560 HV after tempering at 550 °C and decreases at higher tempering temperatures (see figure 5.7). This is in good agreement with differential scanning calorimetry work (DSC) carried out on a similar alloy which revealed that the β precipitates start to dissolve at about 750 °C to be completely dissolved at around 1050 °C [32]. It should be noted that at the peak hardness (560 HV), the material is as hard as bainite which makes this ferritic stainless steel interesting for applications where resistance to wear is needed. Furthermore, because the hardness is obtained with the precipitation of a coherent phase with a slow coarsening rate, the stability of the hardness is very good.

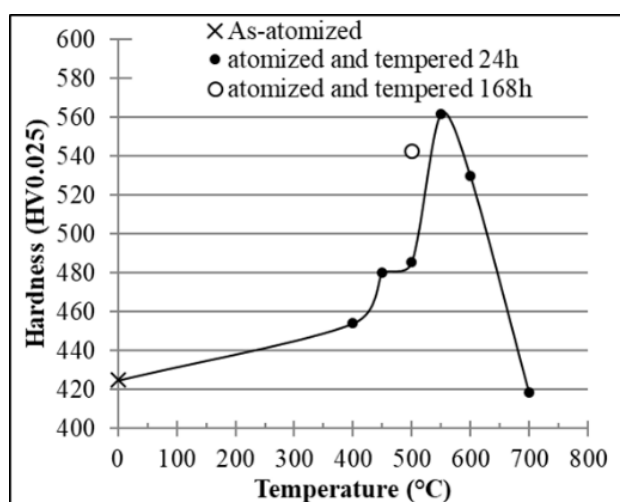


Figure 5.7 Tempering behavior of the Fe-Cr-Co-Ni-Al material.

The evolution of the microstructure of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder as a function of the tempering parameters is presented in figure 5.8. The starting microstructure is the as-atomized microstructure presented in figure 5.1. The amount of β precipitates in the as-atomized microstructure is estimated at $450000/\mu\text{m}^3$ and their average equivalent diameter is 1.1 nm. After tempering 24 h at 500 °C, the β precipitates are coarser (2.3 nm) and there is less of them (only $210000/\mu\text{m}^3$). In contrast, the β precipitates are even coarser (3.1 nm) after tempering 168 h at 500 °C and their amount is estimated to grow back to about $450000/\mu\text{m}^3$. Considering that before tempering the microstructure

is mostly a supersaturated solid solution created by gas atomization, it is surprising that the amount of precipitates decreases after 24 h at 500 °C while the hardness increases. One possibility is that the microstructure contains smaller precipitates that are difficult to observe, measure and count. Therefore, it is very much possible that the average size of the precipitates is overestimated and that the average amount of precipitates is underestimated because only the larger, easier to observe precipitates are considered.

During tempering at 700 °C, the β precipitates grow into spheres with an average diameter of 59 ± 12 nm and a density in the range of 1300 precipitates/ μm^3 . The β precipitates are alloyed with aluminum, cobalt and nickel (see figure 5.9 C). Because the diameter of the precipitates is smaller than the thickness of the TEM lamella, it is difficult to determine whether they contain iron and chromium without carefully analysing the results. One way to estimate the Cr content is by considering the $\text{Cr}_{\text{K}\alpha\text{-precipitate}} / \text{Cr}_{\text{K}\alpha\text{-matrix}}$ ratio. Considering that the diameter of the precipitate that was analyzed is 70 nm and that the thickness of the thin lamella in the region of the EDS analysis is 148 nm, then $70/148 = 47\%$ of the X-rays come from the precipitate. In this scenario, the maximum value of the Cr content in the β precipitates after tempering 24 h at 700 °C is $47\% * \text{Cr}_{\text{content}} * \text{Cr}_{\text{K}\alpha\text{-precipitate}} / \text{Cr}_{\text{K}\alpha\text{-matrix}} = 47\% * 11.4\% * 821/6382 = 0.71\%$ Cr. The same calculations made for iron shows that the precipitate can contain up to $47\% * 67.8\% * 15255/34922 = 13.9\%$ Fe. This is in good agreement with the results reported by Sun et al. [41] where they show that the NiAl-rich precipitates dissolve 0.8 % Cr and 13% Fe at 700 °C in a material with a similar chemical composition. The EDS spectra also show that almost all the nickel is used to create β precipitates and that almost none is left in the matrix after tempering at 700 °C (see figures 5.9 A and B).

Because the coarsening of the β precipitates is controlled by the diffusion of the alloying elements [30], the growth rate can be expressed with $r = kt^{(1/3)} + r_0$ where r is the radius of the precipitates, r_0 is the radius of the precipitates at $t = 0$, t is the time and k is the coarsening rate [28]. The coarsening rate at a given temperature can be obtained from the slope of a plot of r as a function of $t^{(1/3)}$. Such graphs were obtained for 500 and 700 °C (see figure 5.10). The coarsening rate of the β precipitates is $0.2 \text{ nm/h}^{1/3}$ at 500 °C and $10 \text{ nm/h}^{1/3}$ at 700 °C. The coarsening rate obtained at 700 °C is very close to that obtained by Sun et al. at the same temperature (they measured $12 \text{ nm/h}^{1/3}$) [41].

The microstructure of wrought alloys with similar chemical compositions has been studied extensively. Typically, the microstructure contains a ferritic matrix with primary (Ni,Fe)Al and secondary (Ni,Fe)Al β precipitates. The size, the shape and the amount of primary β precipitates is controlled mainly by the nickel and the aluminum contents [31]. These properties are also controlled by other parameters such as the temperature and time of the ageing heat treatment [41] and the cooling rate after the various heat treatments [43]. The alloying elements can also modify the characteristics of the β precipitates. For example, cobalt and molybdenum are two alloying elements that modify the value of the elastic strain energy to the interfacial surface energy ratio, which controls the coherency of the precipitates, by partitioning (e.g. Co [67] and Mo [34]) [68].

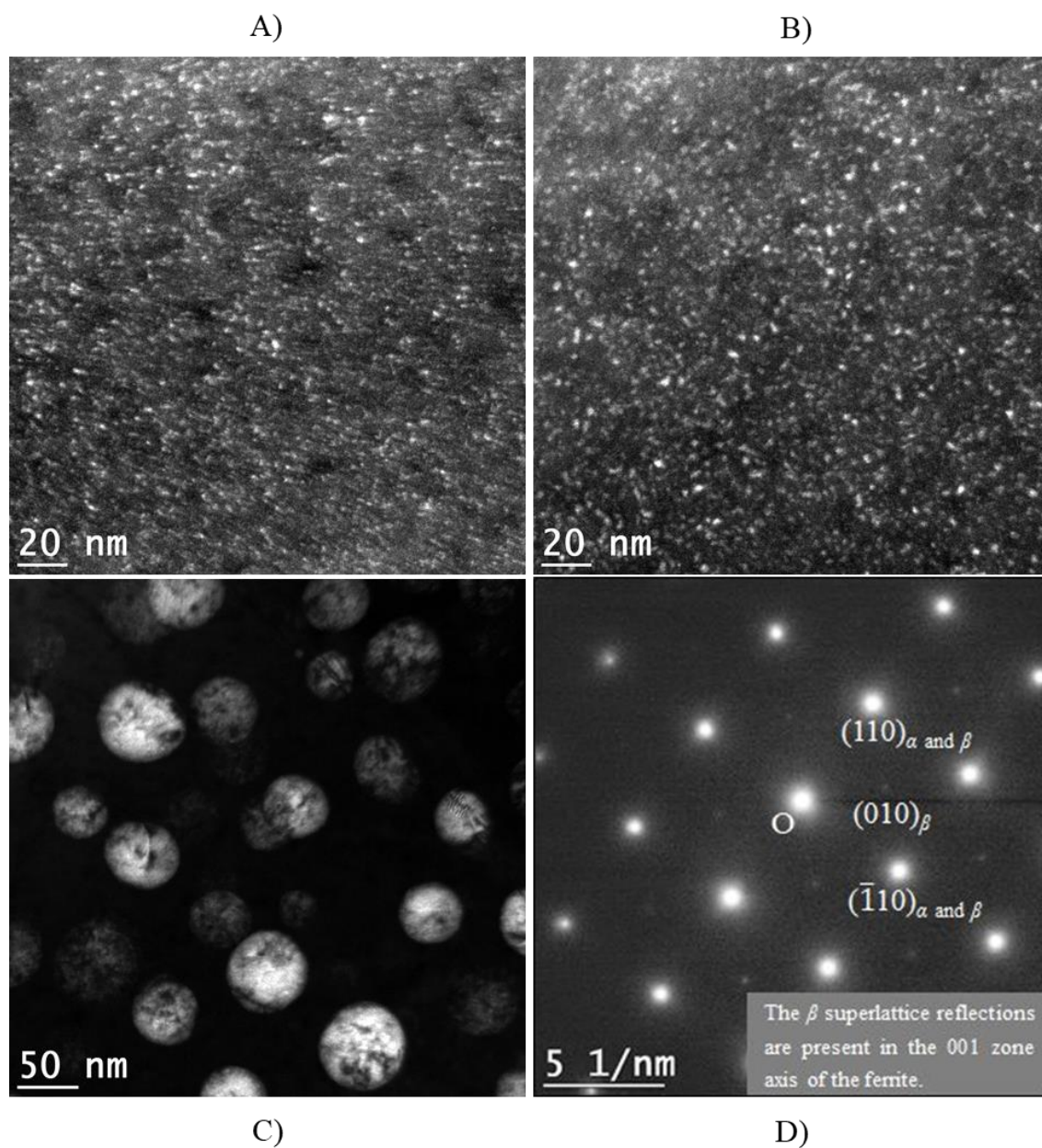


Figure 5.8 Dark field TEM images obtained with the (010) diffracted beam of the β super-lattice showing the evolution of the microstructure for different tempering times and temperatures in A) 24 h at 500 °C, B) 160 h at 500 °C and C) 24 h at 700 °C and a typical diffraction pattern in D.

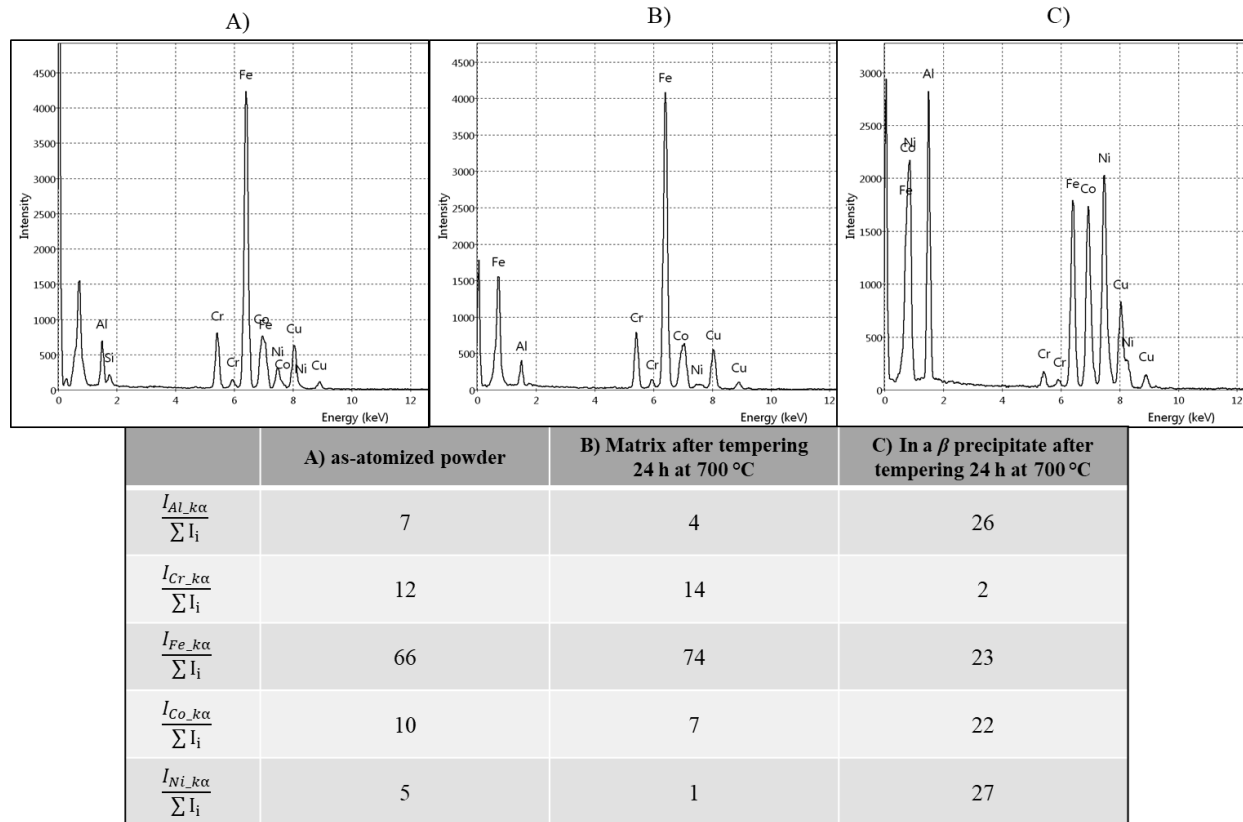


Figure 5.9 EDS spectra of the matrix and the β precipitates after tempering 24 h at 700 °C compared with the as-atomized powder. $\sum I_i = I_{Al_{k\alpha}} + I_{Cr_{k\alpha}} + I_{Fe_{k\alpha}} + I_{Co_{k\alpha}} + I_{Ni_{k\alpha}}$.

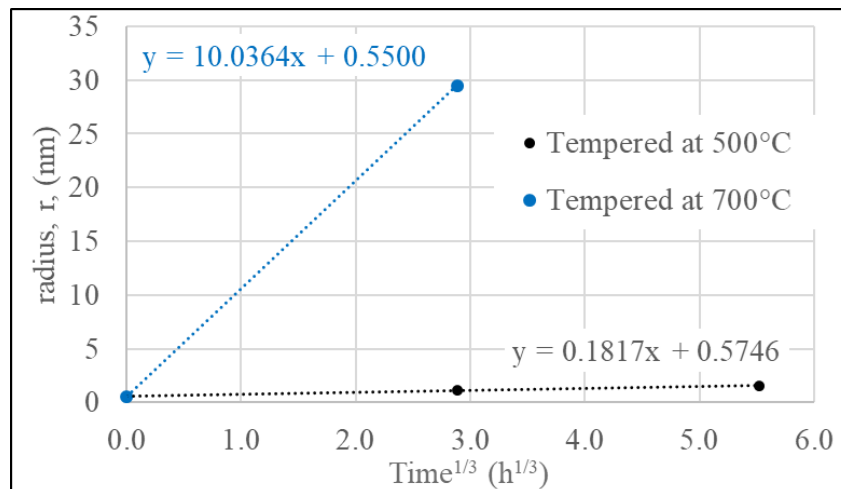


Figure 5.10 Coarsening kinetics of the β precipitates during tempering of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder.

5.4.5 Selective laser melting of the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder

The Fe-Cr-Co-Ni-Al powder was 3D printed using the selective laser melting (SLM) technique with 50 different combinations of parameters (speed between 800 and 1200 mm/s, power between 270 and 310 W, hatch distance 0.1 or 0.11 mm and layer thickness 40 μm). The quality of the printing was first assessed by performing a visual inspection of the samples. 23 of the 50 samples that were printed showed signs of cracking. An example of a cracked sample is presented in figure 5.11 A. The sample is still fixed to the steel plate, but it is severely cracked just above the base with the external surface of the cylinder bent outward. An example of a part that does not contain macroscopic cracking is presented in figure 5.11 B.

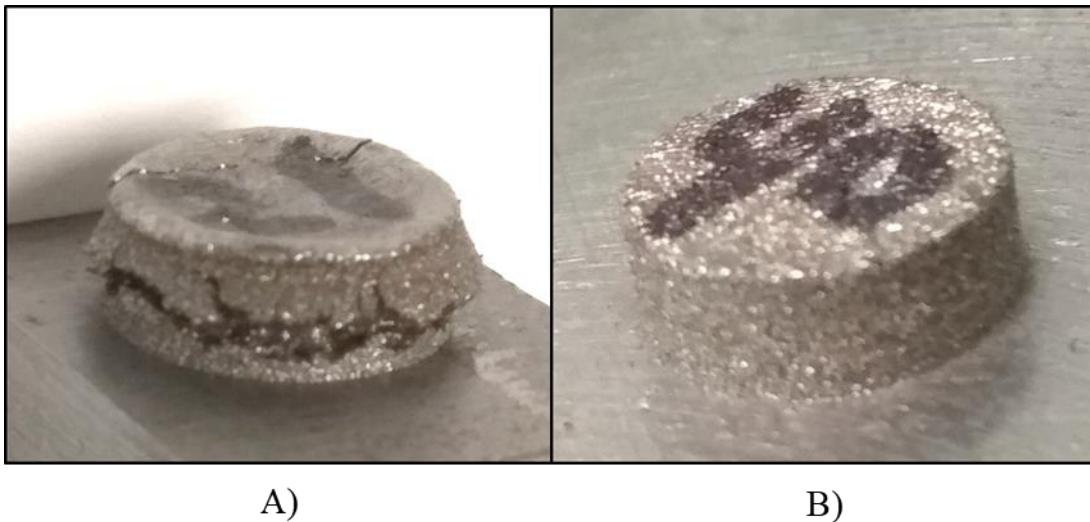


Figure 5.11 A) 3D printed sample showing macroscopic cracks [0.10 mm, 310 W, 800 mm/s] and B) sample without macroscopic cracks [0.11 mm, 290 W, 1200 mm/s].

Noter que le diamètre moyen des échantillons est de 10.0 mm et la hauteur moyenne des échantillons est de 2.7 mm.

Table 5.2 presents the successful printings and the porosity level evaluated by image analysis of some 3D printed samples as a function of the printing parameters. According to these results, the best hatching distance among the 2 that were tested is 0.11 mm because it generated 59% of the successful printings. Table 5.2 also shows that it is better to use the faster printing speeds because the slower ones generate macroscopic cracks. As for the power, however, the best value to use

cannot be determined from table 5.2 because the porosity levels are similar for 270 and 290 W. The microstructure of 5 printed samples (see figure 5.12) shows that all the samples contain microscopic cracks. One important observation, however, is that the cracks are located mostly near the surfaces of the samples. The images also show that the lowest number of cracks is obtained with the fastest scanning speed. Finally, the lowest number of defects is found in the sample that was printed with the lowest power (270 W), a hatch distance of 0.11 mm and the highest speed (1200 mm/s).

Table 5.2 Porosity level of the 3D printed samples for the printing parameters investigated. An “x” indicates a successful printing and an “-” indicates samples with macroscopic cracks. Each number is the porosity % of a successful printing.

Speed (mm/s)	Porosity % by image analysis									
1200	0.6	x	x	x	0.7	0.4	x	0.4	x	0.6
1100	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1000	0.7	-	-	-	-	0.4	x	x	x	0.8
900	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Power (W)	270	280	290	300	310	270	280	290	300	310
Hatch distance (mm)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11

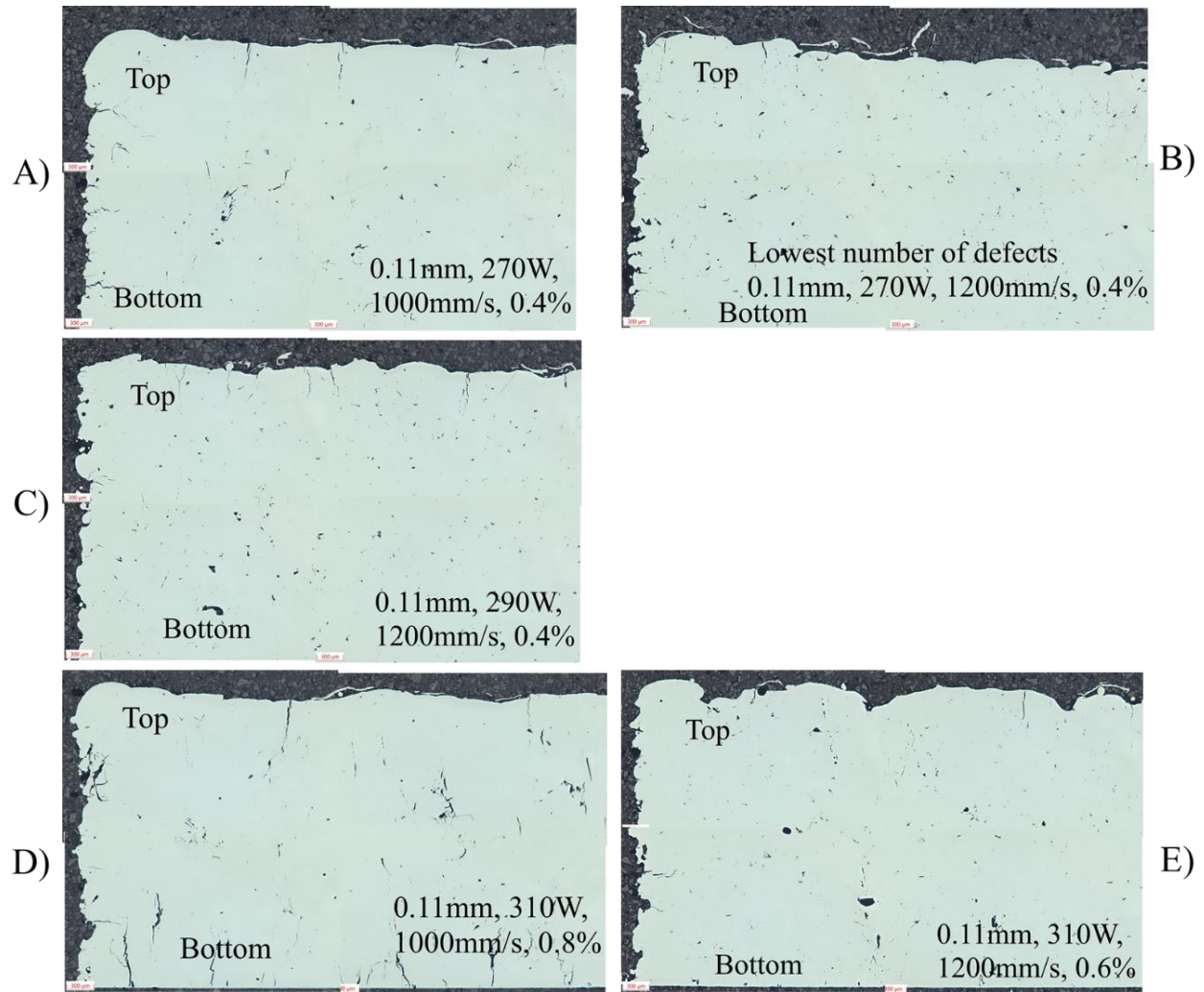


Figure 5.12 Cross section of 5 samples showing microscopic cracks and porosities.

In the literature, stainless steel powders 304 and 316 are printed with a smaller power than in this study. The power values generally used range between 100 and 220 W and the hatching distance between 45 and 125 μm [58], [69]–[72]. This is in agreement with the results presented in this paper and suggests that the power level could be further decreased to obtain better results with the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder. One very important difference between the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder and traditional stainless steels powders, however, is that it forms β precipitates. Rahimi and al. showed that the coefficient of thermal expansion (CTE) of a ferritic steel containing 7 wt% Al and 9 wt% Ni increases at a much faster rate in the 800 to 1050 $^{\circ}\text{C}$ range than that of a traditional ferritic stainless steel. They also observed that the CTE drops drastically when the rapid increase of the CTE stops at around 1050 $^{\circ}\text{C}$ [40]. The authors attribute this behavior to the dissolution of nickel

and aluminum into the ferritic matrix during heating. It is a possibility that the heating cycles during SLM cause a cyclic dissolution and precipitation of β precipitates which creates local CTE gradients that could contribute to internal stresses and microcracks. If this proposed mechanism is true, reducing the volume affected by the heat of the laser by further decreasing the power could reduce the number of small cracks.

After printing, the solidification structure is clearly visible (see figure 5.13 A) and EDS mappings acquired with the SEM showed that the alloying elements are distributed evenly in the microstructure (the EDS mappings are not included in the paper). The microstructure contains a small number of isolated alumina particles (see figures 5.13 B and C). Some of the alumina particles are micrometric while others are nanometric. SEM observations did not reveal the presence of β precipitates, but the $\{100\}$ reflections that belong to this phase were detected by electron diffraction in the TEM. The precipitates, however, are too fine to be observed (see figure 5.14 A).

The hardness after printing is 385 HV_{0.3} which is softer than the as-atomized powder (420 HV_{0.025}). The dark field image of the printed sample presented in figure 5.14 A shows that the β precipitates are less well defined than in the as-atomized powder (figure 5.1 B). Because the cooling rate during gas atomization is slower (10^4 °C/s [73]) than that during SLM of stainless steels (10^5 to 10^6 °C/s [58]), the precipitates have less time to nucleate and grow. Therefore, the printed sample contains less β precipitates and it is softer than the as-atomized powder. It is interesting to note that the SLM process prevents the formation of the secondary precipitates and contains nanometric primary precipitates. After tempering 2 h at 600 °C, the hardness of the printed samples increases to 535 HV_{0.3} for a gain of nearly 40 % hardness and the β precipitates are better defined than after printing, but they are still very fine (< 5 nm) (see figure 5.14 B).

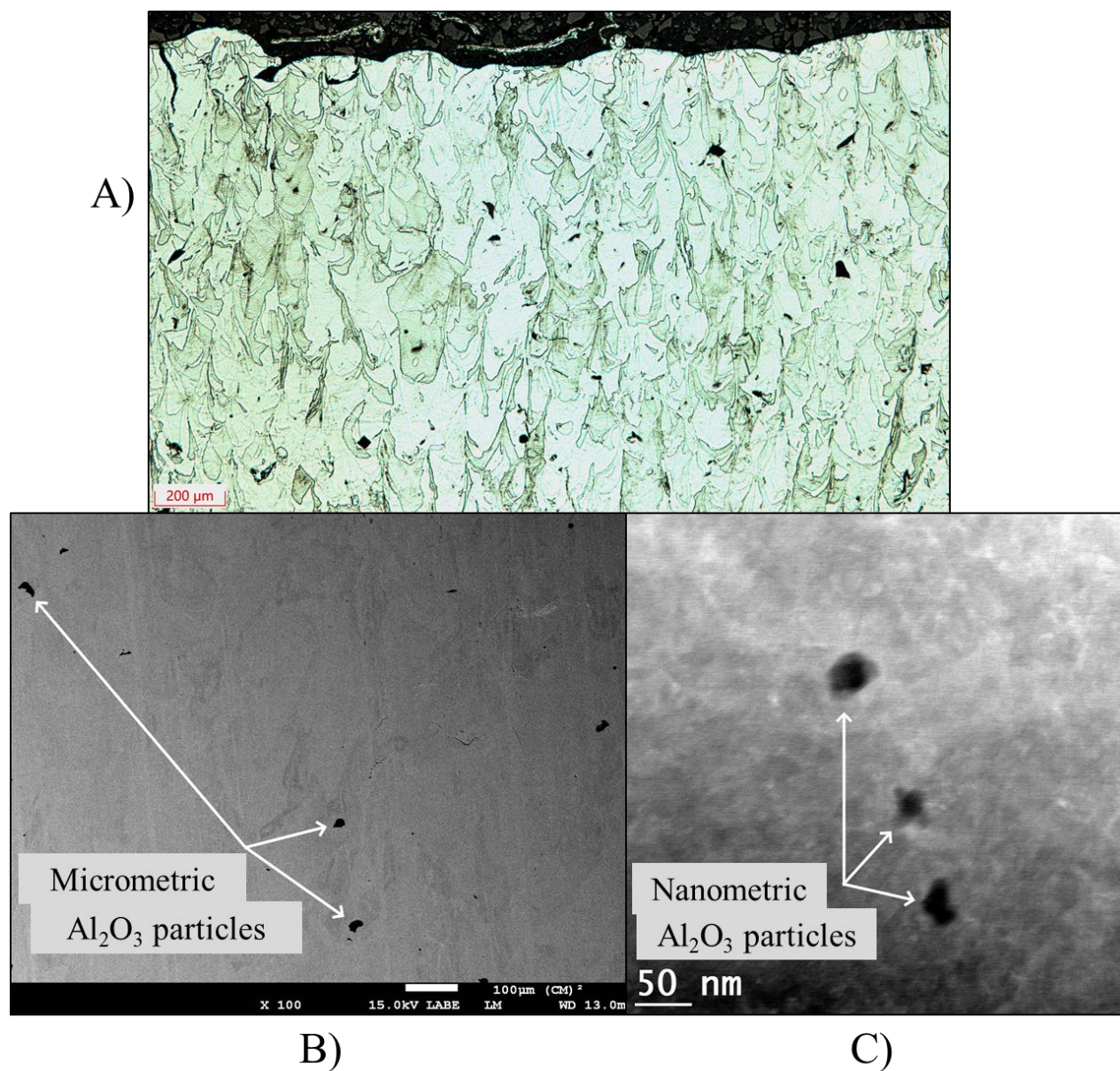


Figure 5.13 Microstructure of the sample printed with the following parameters 0.11 mm, 270 W, 1200 mm/s. A) Solidification structure (optical, etched with Vilella's reagent) B) low magnification (SEM) and C) high magnification (STEM).

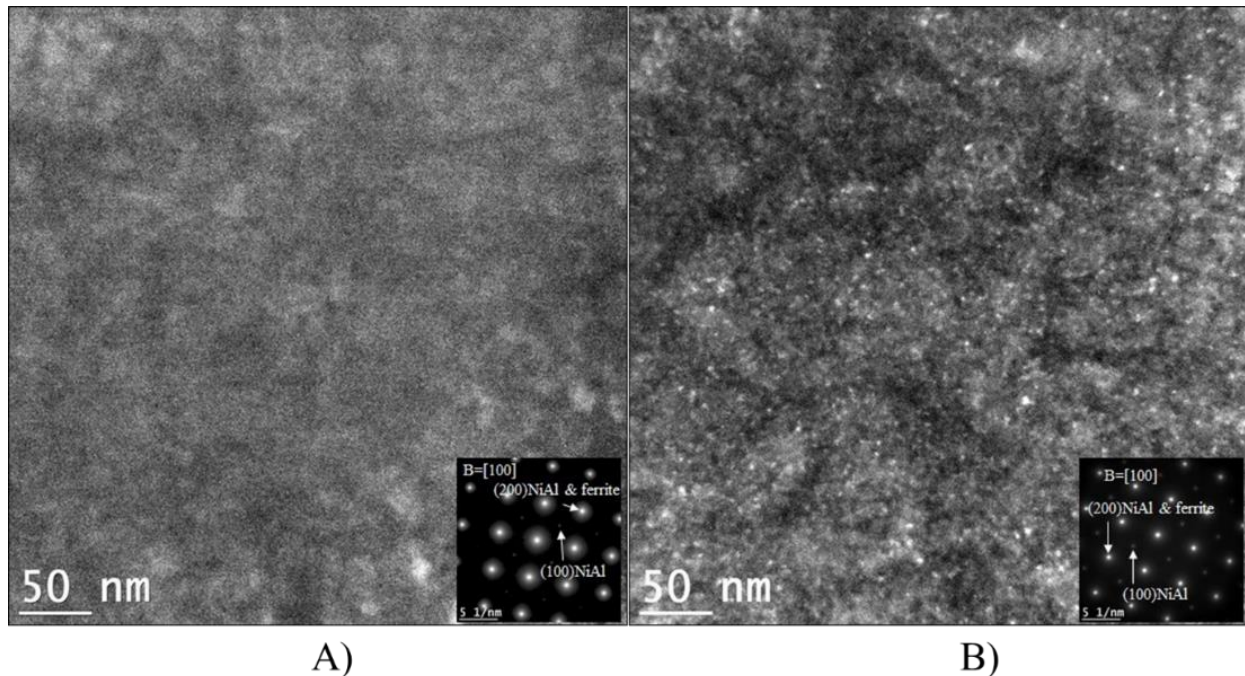


Figure 5.14 Dark-field images of the printed Fe-Cr-Co-Ni-Al powder with the (001) diffracted beam of NiAl A) as-printed and B) after tempering 2 h at 600 °C.

5.5 Conclusions

In this paper, the microstructure and the sinterability of a steel powder pre-alloyed with aluminum (11.4 Cr, 10.0 Co, 5.7 Al, 5.1 Ni and Fe in wt%) was investigated. The precipitation of NiAl-rich β precipitates in the ferritic matrix and the effect of this precipitation on hardness was also studied. Finally, the possibility to print samples with the selective laser melting technique was investigated. The following conclusions were drawn:

- The as-atomized powder is ferritic and contains nanometric β precipitates with a maximum average size of 1.1 nm.
- Most of the powder particles are covered with a continuous iron-rich oxide layer alloyed with small amounts of aluminum, silicon and chromium. The thickness of this oxide layer is less than 10 nm.
- During the heating ramp of the sintering treatment, aluminum diffuses at the surface of the particles to form an alumina layer that prevents sintering.

- When copper is added to the mix, however, the liquid phase it forms during sintering diffuses at the steel-alumina interface. Alumina is then free to float in copper where its shape changes from flakes to rounded particles to minimize the interfacial energy.
- The powder reaches its peak hardness after tempering 24 h at 550 °C. The hardness after atomization is 425 HV_{0.025} and it increases to 560 HV_{0.025} after tempering. The coarsening rate of the precipitates is 0.2 nm/h^{1/3} at 500 °C and 10 nm/h^{1/3} at 700 °C.
- The possibility to print the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder with the selective laser melting technique was investigated. Out of the 50 different combinations of parameters that were tested (speed between 800 and 1200 mm/s, power between 270 and 310 W and hatch distance 0.1 or 0.11 mm), 27 were successful at printing a cylinder shape. All these successful samples, however, contain microscopic cracks and porosities.
- The best SLM parameters found in this study to print the Fe-Cr-Co-Ni-Al powder are a power of 270 W, a speed of 1200 mm/s and a hatching distance of 0.11 mm. It is suggested that further lowering the power of the laser could reduce the number of cracks after printing.
- The Fe-Cr-Co-Ni-Al material contains less NiAl-rich precipitates after printing than after gas-atomization. The printed material contains small amounts of isolated micrometric and nanometric alumina particles.

5.6 Acknowledgements

This work was supported by the Metal Transformation Research and Innovation Consortium (CRITM) [grant number 2016-014]; and Tenneco Powertrain.

5.7 Ajouts au chapitre 5

Les deux mélanges dont il est question dans le chapitre 5 (mélange 1 : poudre d'acier (0.004 %m de C) + 20 %m de poudre Fe-Cr-Co-Ni-Al et mélange 2 : poudre d'acier (0.004 %m de C) + 20 %m de poudre Fe-Cr-Co-Ni-Al + 12 %m de poudre de cuivre) ont été compactés à 830 MPa.

CHAPITRE 6 ESSAIS PRÉLIMINAIRES POUR DÉVELOPPER UN MÉLANGE DE TYPE Fe-Cr-Ni-Al

6.1 Broyage, compaction et frittage de la poudre LCR0

Réaliser l'atomisation d'une première poudre avec un atomiseur au gaz avait pour but de limiter l'oxydation de l'aluminium comparativement au niveau d'oxydation auquel on peut s'attendre avec une atomisation à l'eau. Une fois caractérisée (voir chapitre 5), la poudre sphérique a été broyée pour créer des points d'ancrage dans l'espoir de pouvoir la compacter. Avant l'étape de broyage, les particules ont été tamisées pour séparer les plus grossières des plus fines. Les particules avec un diamètre plus grand que 75 μm ont été broyées. La technique de broyage qui a été utilisée est le broyage à billes à haute énergie et la poudre a été broyée 1, 2, 4, 8, 15, 30 et 90 minutes. L'évolution de la morphologie des particules en fonction du temps de broyage est illustrée à la figure 6.1. Les particules à l'état atomisé sont sphériques avec des satellites à leur surface. Au début du broyage, les particules se déforment et perdent leur aspect sphérique. Une partie des particules devient facettée alors que d'autres prennent la forme de disques. La taille des particules diminue légèrement, mais reste similaire à la taille de départ. Après 90 minutes de broyage, cependant, les particules adoptent une forme de flocon dont le diamètre équivalent varie de 16 à 123 μm . L'objectif du broyage était de déformer les particules sphériques pour créer des points d'ancrage et augmenter la résistance à vert.

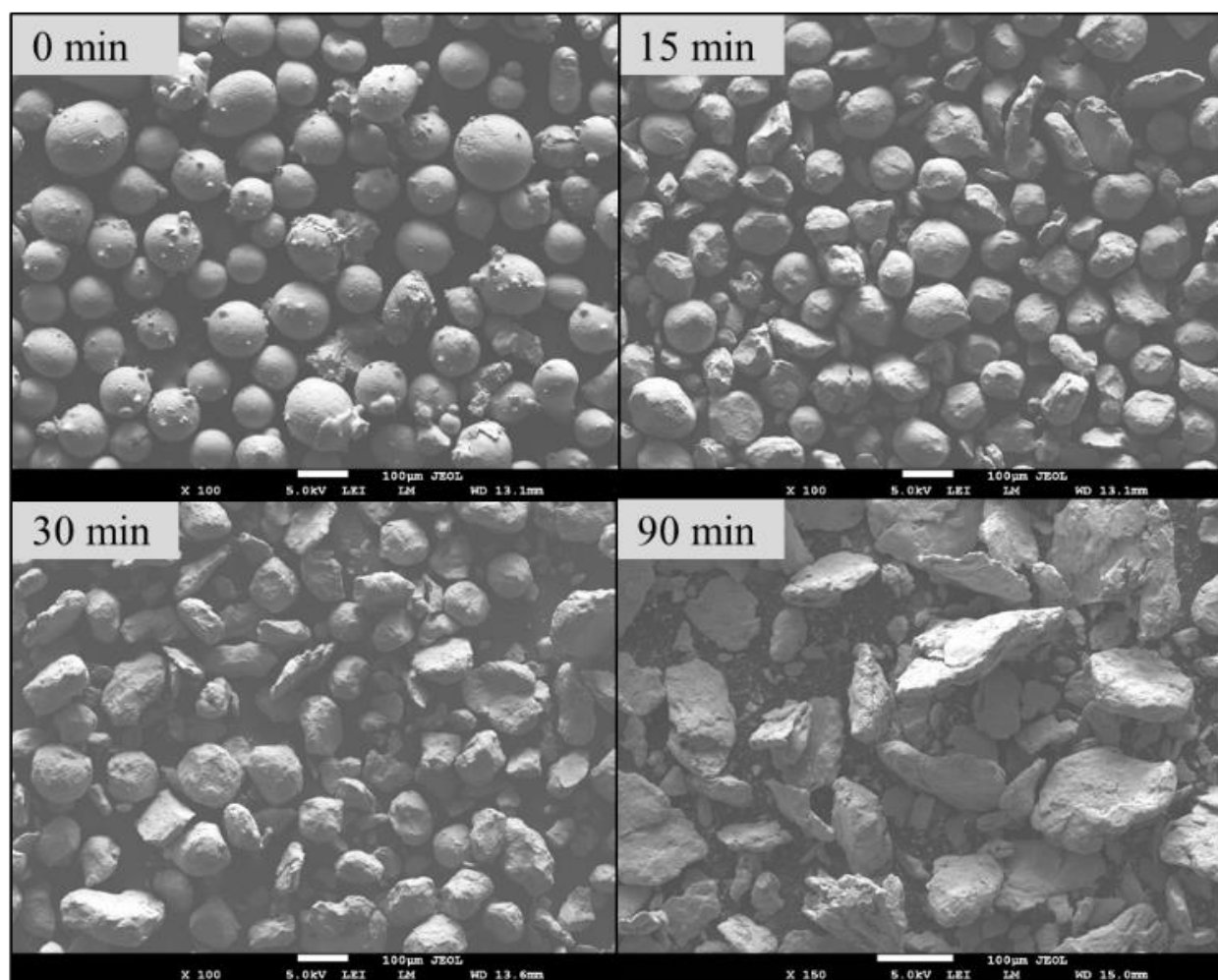


Figure 6.1 Évolution de la morphologie des particules LCR0 en fonction du temps de broyage.

La compressibilité de trois versions de la poudre LCR0 mélangées avec 0.5 %m Kenolube a été testée: la LCR0 à l'état atomisé, la LCR0 broyée 15 minutes et la LCR0 broyée 15 minutes et recuite. Le traitement de recuit consistait à maintenir la poudre à 1100 °C pendant 30 minutes et la laisser refroidir au rythme de refroidissement du four sous argon. La compaction des trois poudres n'a pas fonctionné à 625 et à 830 MPa et il a été impossible d'obtenir un comprimé. Le meilleur résultat a été d'obtenir de petits morceaux de comprimés suite à la compaction de la poudre LCR0 broyée 15 minutes et recuite (voir figure 6.2) à 830 MPa. Cependant ces petits morceaux étaient très friables et la figure 6.2 montre bien qu'une bonne partie de la poudre n'a pas été compactée. De plus, un essai de frittage de ces petits morceaux à 1120 °C pendant 20 minutes a démontré que des liens métallurgiques entre ces particules n'ont pas été créés.



Figure 6.2 Petits morceaux compressés de la poudre LCR0 broyée 15 minutes et recuite.

6.2 Essais préliminaires pour le développement de mélanges pour produire un acier de type Fe-Cr-Ni-Al par compaction et frittage

Devant l'impossibilité de mettre en forme la poudre LCR0 atomisée au gaz par compaction et frittage, il a été décidé de:

- 1) Conserver une quantité suffisante de poudre LCR0 pour faire de l'impression 3D (voir chapitre 5)
- 2) Étudier la frittabilité de la poudre LCR0 mélangée avec une poudre de base riche en fer (voir chapitre 5)
- 3) Développer des mélanges dans lesquels une source d'aluminium est ajoutée pour allier par diffusion une poudre d'acier préalliée au Cr et au Ni et ainsi obtenir un acier de type Fe-Cr-Ni-Al durci par la précipitation du NiAl (voir texte ci-dessous, chapitre 7 et chapitre 9).

Les résultats récoltés lors de travaux sur les points 1 et 2 sont présentés dans le chapitre 5. Pour les résultats reliés au troisième point, les travaux préliminaires sont présentés dans les prochains paragraphes et le développement des mélanges les plus prometteurs est présenté dans les chapitres 7 et 9.

Deux différents types de mélanges ont été étudiés lors des essais préliminaires. Le premier type de mélange contient de la poudre de base 316L et de la poudre d'aluminium. Le deuxième contient de la poudre de base 316L et de la poudre de FeAl.

Le frittage des mélanges contenant de la poudre de base 316L et entre 6 et 9 %m de poudre d'aluminium n'a pas fonctionné. En effet, les comprimés ont gonflé lors du frittage et étaient friables après le frittage. La première hypothèse pour expliquer ce phénomène a été d'associer le gonflement (augmentation du volume) à la fonte des particules d'aluminium. Pour vérifier cette hypothèse, le comprimé a été maintenu à une température plus faible que le point de fusion de l'aluminium (620 °C) pendant 8 et 24 h puis fritté à 1200 °C pendant 20 minutes. L'idée était de donner du temps à l'aluminium pour diffuser dans le fer et ainsi minimiser la quantité de phase liquide produite lors du frittage. L'épaisseur du comprimé, qui était de 5.92 mm avant le frittage, était de 6.40 mm après 8 h à 620 °C, de 7.02 mm après 24 h à 620 °C et de 7.30 mm à la fin du frittage. Le gonflement n'est donc pas dû uniquement à la fonte de l'aluminium. Les échantillons maintenus à 620 °C étaient très friables et il a donc été facile de les concasser en poudre et de les caractériser au microscope électronique à balayage (MEB). Les observations de l'échantillon maintenu pendant 24 h à 620 °C et concassé en poudre montrent que plusieurs particules de 316L ont un cœur riche en fer avec une partie riche en aluminium en périphérie. Entre ces deux parties, on trouve une zone de transition caractérisée par un important gradient d'aluminium (figure 6.3). Le profil d'analyse linéaire par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) présenté à la figure 6.3 montre que la partie riche en fer ne contient presque pas d'aluminium alors que la partie riche en aluminium contient une quantité importante de fer. Les deux extrémités sont séparées par une zone transitoire dont la teneur en aluminium varie rapidement sur une distance d'environ 2.5 μm .

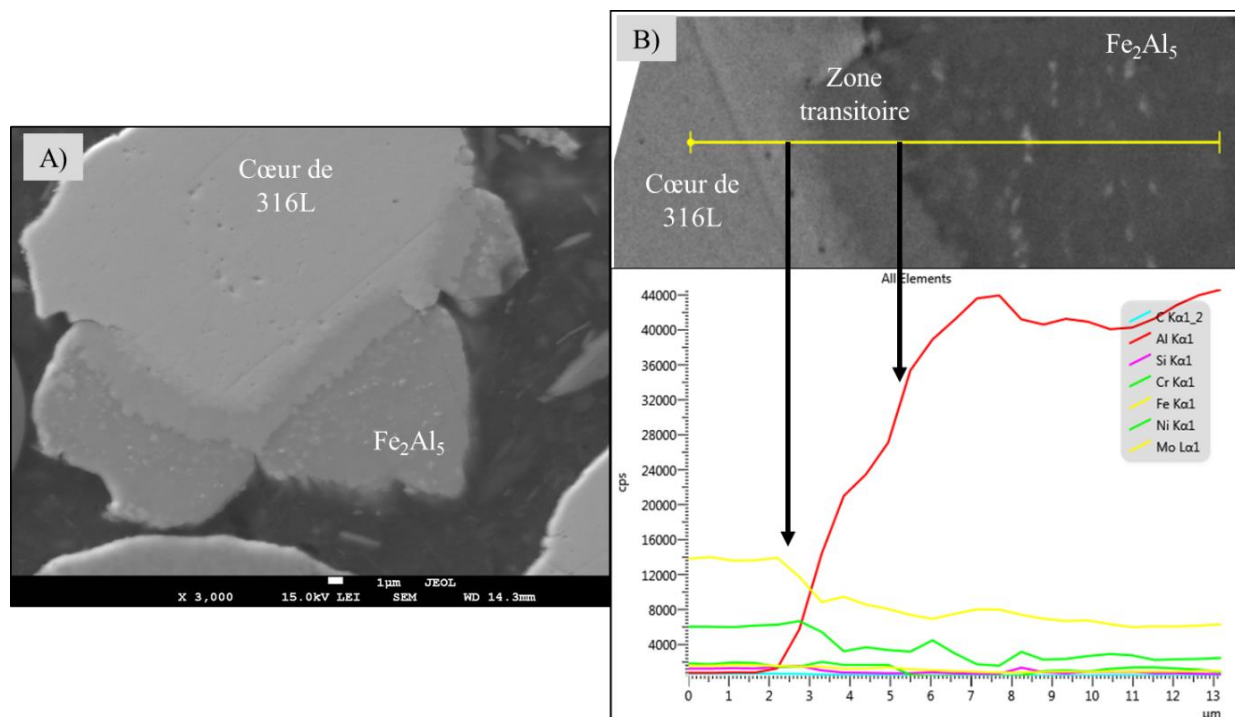


Figure 6.3 Particule de 316L dans laquelle de l'aluminium a diffusé après un maintien de 24 h à 620 °C, A) image MEB, B) profil EDS le long de la ligne montrée dans la figure.

L'estimation de la composition chimique fournie par le logiciel du fabricant du microscope (logiciel AZtec d'Oxford) pour la région riche en aluminium donne une stœchiométrie de type M_2Al_5 où $M = Fe + Cr + Ni$ (figure 6.4). Or, la littérature scientifique contient plusieurs exemples de l'interdiffusion du fer et de l'aluminium dans le cadre de la production de l'intermétallique FeAl et il ressort de ces études que la formation de la phase Fe_2Al_5 est dominante par rapport aux autres intermétalliques du système fer-aluminium² puisqu'elle est détectée dans la plupart des études alors que les autres intermétalliques sont observés lorsque la température est maintenue pendant plusieurs centaines d'heures [74]–[77]. Gedevanishvili et Deevi [74] avancent qu'au cours d'une rampe de chauffage (taux étudiés entre 0.5 et 10 °C/min) la formation du FeAl à partir de particules de fer et d'aluminium commence par la formation de Fe_2Al_5 et se poursuit par une réaction entre le fer et le Fe_2Al_5 pour former du FeAl. Les intermétalliques $FeAl_3$ et $FeAl_2$ n'ont pas été détectés au cours de la chaîne de réaction qui mène à l'obtention du FeAl.

² Selon le diagramme de phases Fe-Al, les intermétalliques $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$ et FeAl séparent l'Al du Fe.

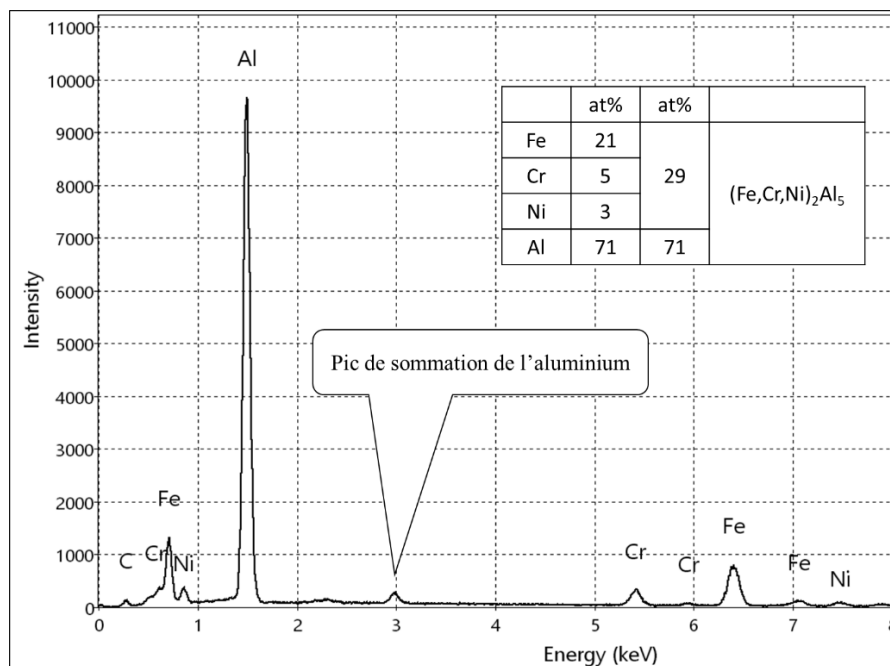


Figure 6.4 Spectre EDS et estimation de la composition chimique de la partie riche en aluminium présentée à la figure 6.3.

Ces études associent l'importante expansion du comprimé de particules de fer et d'aluminium à plusieurs facteurs : la formation d'une phase liquide par la fonte de l'aluminium, la formation du Fe_2Al_5 et l'expansion thermique soudaine accompagnée par cette réaction exothermique et la création de porosités par l'effet Kirkendall avec la formation d'intermétalliques autour de celles-ci qui ralentissent grandement la densification [74]–[79].

Pour ces raisons, la diffusion de l'aluminium pur dans l'acier sera toujours problématique pour les profils de frittage usuels. Pour contourner ces problèmes, il y a la possibilité de procéder à un frittage avec un taux de chauffe très rapide ($> 150\text{ °C/min}$ [79]) jusqu'à une température plus élevée que le plus haut point de fusion des intermétalliques Fe_xAl_y (1310 °C). Ce profil de frittage permettrait à l'Al de diffuser dans le Fe à haute température sans former d'intermétalliques. Cependant, l'aluminium pourrait toujours laisser derrière lui des porosités. Pour minimiser la taille des porosités ainsi créées, il faudrait utiliser de fines particules d'Al qui ne s'agglomèrent pas. La manipulation d'une telle poudre comporte son lot de complications (explosion, contamination croisée, poudrage « dusting ») pour l'industrie et est probablement à éviter dans une usine qui se spécialise dans la fabrication de pièces d'aciers par compaction et frittage.

La frittabilité de mélanges contenant de la poudre de base 316L et des particules de FeAl a été étudiée puisque l'intermétallique FeAl partage une frontière avec la ferrite dans le diagramme de phases Fe-Al. Les résultats obtenus avec ces mélanges ont montré que l'aluminium diffuse dans l'acier et vice versa. Tel qu'il sera rapporté dans le chapitre 7, cependant, l'oxydation des atomes d'aluminium qui diffusent en surface des particules lors du frittage provoque un gonflement des comprimés 316L + FeAl et une diminution de la densité (figure 7.3 A). Les mélanges ont été compactés avec 625 MPa, frittés à 900 °C/h jusqu'à 500 °C suivi de 900 °C/h jusqu'à 1200 °C pendant 1 h dans un gaz d'argon/hydrogène (2.5 % H₂) et contiennent 0.5 %m d'un lubrifiant polymérique. La figure 6.5 montre bien que la densité finale est plus faible que la densité à vert (gonflement du comprimé) pour ces mélanges contenant du FeAl. La figure montre également que la diminution de la densité s'amplifie lorsque la quantité de FeAl augmente. Toutefois, la courbe rouge de la figure 6.5 illustre bien l'effet bénéfique de l'ajout de FeAl sur la dureté de l'acier. En effet, bien que la densité diminue avec une augmentation de la teneur en FeAl, la dureté, elle, augmente. Cette augmentation de la dureté est due à la stabilisation de la ferrite grâce à la présence de l'aluminium et à la formation de précipités NiAl dans la ferrite.

La croissance de l'alumine lors du frittage est donc problématique, car elle diminue l'efficacité du frittage et cause le gonflement des comprimés. Tel que mentionné dans le premier paragraphe de la section 2.5, le vide requis pour empêcher l'oxydation de l'aluminium à 1200 °C est de 10⁻²⁹ atm selon le diagramme d'Ellingham des oxydes ce qui est trop faible pour les équipements présentement disponibles. Le frittage de ces mélanges n'a donc pas été testé sous vide. Pour améliorer le frittage il a plutôt été décidé d'ajouter des particules de Fe₃P à ces mélanges. La phase liquide que génère le Fe₃P lors du frittage peut rassembler et arrondir les flocons d'alumine qui croissent lors du frittage, activer le frittage et causer une densification. Le développement des mélanges 316L + FeAl + Fe₃P est présenté en détail dans le chapitre 7.

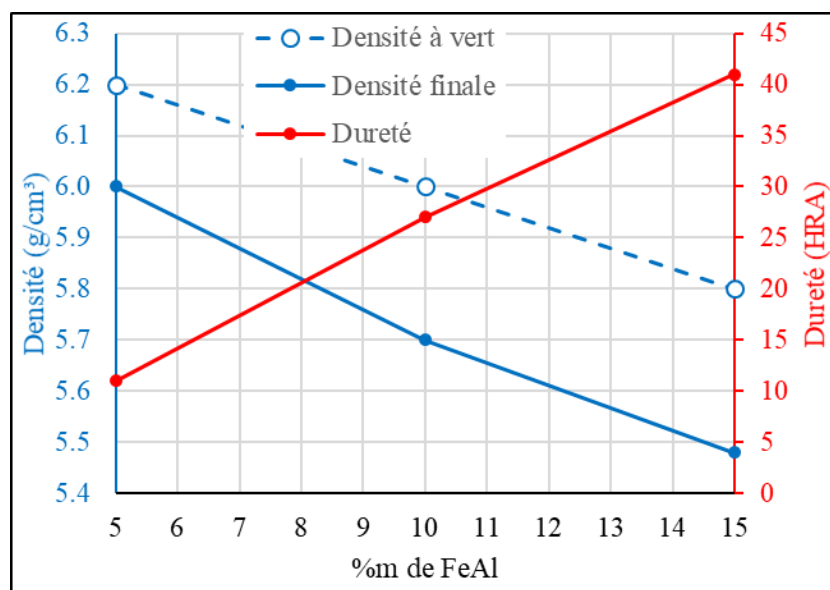


Figure 6.5 Évolution de la densité après frittage et de la dureté en fonction de la teneur en FeAl de mélanges contenant de la poudre 316L et des particules de FeAl.

CHAPITRE 7 ARTICLE 2: DEVELOPMENT OF A FERRITIC STEEL POWDER MIX CONTAINING FERRO-ALUMINUM AND FERRO- PHOSPHORUS FOR WEAR AND OXIDATION RESISTANCE APPLICATIONS

Auteurs : Olivier Sioui-Latulippe, Philippe Beaulieu, Mathieu Boisvert, Jean-Philippe Masse, Denis Christopherson, Gilles L'Espérance.

Soumis à : Metallurgical and Materials Transactions A.

7.1 Abstract

A precipitation hardened ferritic steel with a chemical composition of 13%Cr, 9%Ni, 2%Mo, 0.8%Si, 6%Al, 1.2%P and Fe was developed for the press and sinter process by admixing 15 wt% FeAl and 8 wt% Fe₃P particles to 316L stainless steel powder. After tempering, the hardness of the material is similar to that of bainite (71 HRA). The final microstructure contains ferritic grains surrounded by an intergranular phosphorus-rich network. Hardening of the ferritic grains is achieved by the precipitation of NiAl-rich β precipitates and Cr-rich phosphides. The β phase forms during cooling after sintering and during tempering while the phosphides form only during tempering. Sintering with a liquid phase (a phosphorus-rich liquid in this study) disrupts the alumina network that grows during sintering and reshapes it into small particles because of the large interfacial energy between the solid oxide and the metallic liquid. By this mechanism, the liquid phase sintering allows sintering and prevents the formation of an interparticular alumina network. The ferritic material is more resistant to wear at 300 °C than a wrought hot work tool steel (AISI H13) and forms a protective alumina layer when exposed to high temperatures (600 to 900 °C) in air.

7.2 Introduction

Increasing the resistance to oxidation as well as the hardness of stainless steels has always been of interest. One family of steels that is being developed to achieve these objectives is the NiAl-strengthened ferritic stainless steels [33], [50], [80]. The increased resistance to oxidation comes from the use of aluminum as an alloying element which forms a protective alumina layer [18], [21],

[60], [67]. The increased hardness and hardness stability come from the similarities between ferrite and NiAl: ferrite is a cubic-centered metal with the following lattice parameters $a=b=c=0.2866$ nm [25] while NiAl is also cubic-centered with $a=b=c=0.2888$ nm [24]. In these conditions, the interfacial energy γ between ferrite and NiAl is minimized which minimizes the activation energy barrier for nucleation ΔG^* and enables homogeneous nucleation {for spherical nuclei $\Delta G^*=16\pi \gamma^3/(3(\Delta G_v-\Delta G_s)^2)$ where ΔG_v is the chemical driving force and ΔG_s is the misfit strain} [29]. Moreover, minimizing the precipitate-matrix interfacial energy also reduces the growth rate of the precipitates. Indeed, because volume diffusion is the limiting factor [30], the growth rate is proportional to the product $D \cdot \gamma \cdot X_e$ where D is the diffusion coefficient and X_e is the solubility of the alloying elements in the matrix [28]. Considering that the energy associated with an incoherent interface is in the range of 500 to 1000 mJ/m² [27] and that that of ferrite/NiAl is in the range of 20 mJ/m² [26], the advantage of the ferrite/NiAl couple in terms of microstructure stability is very clear. After tempering, some of these ferritic materials are as hard as bainite [30], [45], [81].

In general, the NiAl-strengthened ferritic stainless steels presented in the literature are wrought steels and there is only a limited amount of information about powder metallurgy (PM) stainless steels containing aluminum. Almathami et al. published a few papers on sintering with spark plasma (SPS) a powder that was cryo-milled from a mix of 316L stainless steel and aluminum powders [54], [55], [82]. The results show that the oxidation resistance of the SPS coatings containing aluminum is better than that of the coating without aluminum due to the formation of a continuous alumina layer. In another study, aluminum, nickel and iron particles were admixed to a base stainless steel to increase densification by reactive sintering [83]. According to the authors, the exothermic reaction between aluminum and nickel creates an aluminum-rich liquid that reduces the surface oxides and allows sintering. Cambronero et al. diffusion-alloyed base powder 430L stainless steel by admixing different aluminum sources (Al, FeAl, Fe₂Al₅) [59]. Proper sintering was obtained after sintering in vacuum. However, details about the diffusion of aluminum during sintering and the effect of aluminum on the properties of the sintered material are not included in the paper.

This paper describes the development and characterization of a pressed and sintered ferritic stainless steel hardened with NiAl-rich β precipitates and Cr-rich phosphides obtained by admixing FeAl and Fe₃P particles to the 316L base powder. The effect of the microstructural constituents on

the properties (density, hardenability, microstructure, resistance to oxidation and resistance to wear) are discussed in detail. The objective of this work is to develop a PM material that can be manufactured with the press and sinter process for applications where a combination of resistance to wear and oxidation is needed.

7.3 Methodology

Mixes containing 316L, FeAl ($d_{90} = 40 \mu\text{m}$) and Fe₃P ($d_{90} = 40 \mu\text{m}$) were pressed at 625 MPa. Table 7.1 shows the mixes prepared for this study. The mixes are named after their FeAl content followed by their Fe₃P content. For example, mix 15-8 contains 15 wt% FeAl, 8 wt% Fe₃P and base powder 316L. The compacts were sintered in a tubular furnace (diameter = 4 cm) for 1 hour at 1200 °C in an Ar/H₂ (2.5 % H₂) gas mixture flowing at a rate of 5 litres per minute and cooled in the cold section of the tube with a cooling rate of about of 700 °C/min at 1050 °C and of about 450 °C/min at 500 °C. The cooling rate was measured at these two temperatures because 1050 °C is in the range of the solvus temperature of NiAl in ferrite [32], [40] and because the coarsening rate of the NiAl precipitates is very slow at 500 °C. The tempering heat treatments were performed in a tubular furnace, in air.

Table 7.1 Composition of the mixes in wt%.

Mix	0-0	15-0	15-5	15-6	15-7	15-8	15-10	0-8	5-8	10-8	15-8
FeAl	0	15	15	15	15	15	15	0	5	10	15
Fe ₃ P	0	0	5	6	7	8	10	8	8	8	8
316L	100	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

The scanning electron microscope (SEM) observations were carried out with a Jeol JSM-7600F at 5 kV or 15 kV with a low angle backscattered electron detector (LBE). A Hitachi FB-2000A focussed ion beam (FIB) was used to prepare the lamellae that were observed with the transmission electron microscope (TEM). The TEM observations were performed with a Jeol JEM-2100F operated at 200 kV. X-ray diffraction (XRD) patterns were acquired with a Philips X'PERT X-ray diffractometer with a Cu-source. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis were performed to characterize the chemical composition of the microstructural constituents.

The wear resistance was evaluated with the ball on block test. The trials were performed in a Bruker testing equipment by measuring the depth of the wear scar after the test. A block of the tested steel material was slid against an alumina ball with a load of 40 N for a total distance of 720 m at an average speed of 0.05 m/s at 300 °C.

Prior to the oxidation test, the surface of the samples was ground with a 240 grit paper. The samples were then cleaned in an ultrasonic bath in methanol for 30 minutes and held in vacuum for 30 minutes to remove as much methanol as possible. The resistance to oxidation was then evaluated by soaking the materials in a tube furnace in stagnant air for 24 h at 600 and 900 °C. A cross section of each samples was then observed with the SEM to observe the oxide layer that formed during the test.

7.4 Results

7.4.1 Sintering of a steel powder mixed with FeAl and Fe₃P particles in a nitrogen-hydrogen atmosphere

Nitrogen is widely used in the industry as a sintering atmosphere. According to Cambronero et. al., however, a nitride network is obtained when aluminum-containing steels are sintered in nitrogen. Details about the chemical composition of the nitride and the diffusion of aluminum during sintering, however, are not discussed in the paper [59]. A mix containing 316L, FeAl and Fe₃P particles was therefore sintered in nitrogen-hydrogen (2.5% H₂) to study the reactions that occur during sintering in nitrogen.

After sintering, the microstructure consists of aluminum oxynitrides located between 316L and FeAl particles (see figure 7.1 A, B and D). During sintering, phosphorus and nickel diffuse into the FeAl particles (see figure 7.1, EDS - E), but aluminum does not diffuse into the base steel powder (see figure 7.1, EDS - C). Indeed, the EDS spectra clearly show the absence of aluminum in the 316 particles. It can be concluded that if the objective of sintering mixes containing FeAl particles is to diffusion alloy the steel with aluminum, then nitrogen should be avoided because it reacts with aluminum and oxygen to form an oxynitride network that prevents the diffusion of aluminum into the steel particles.

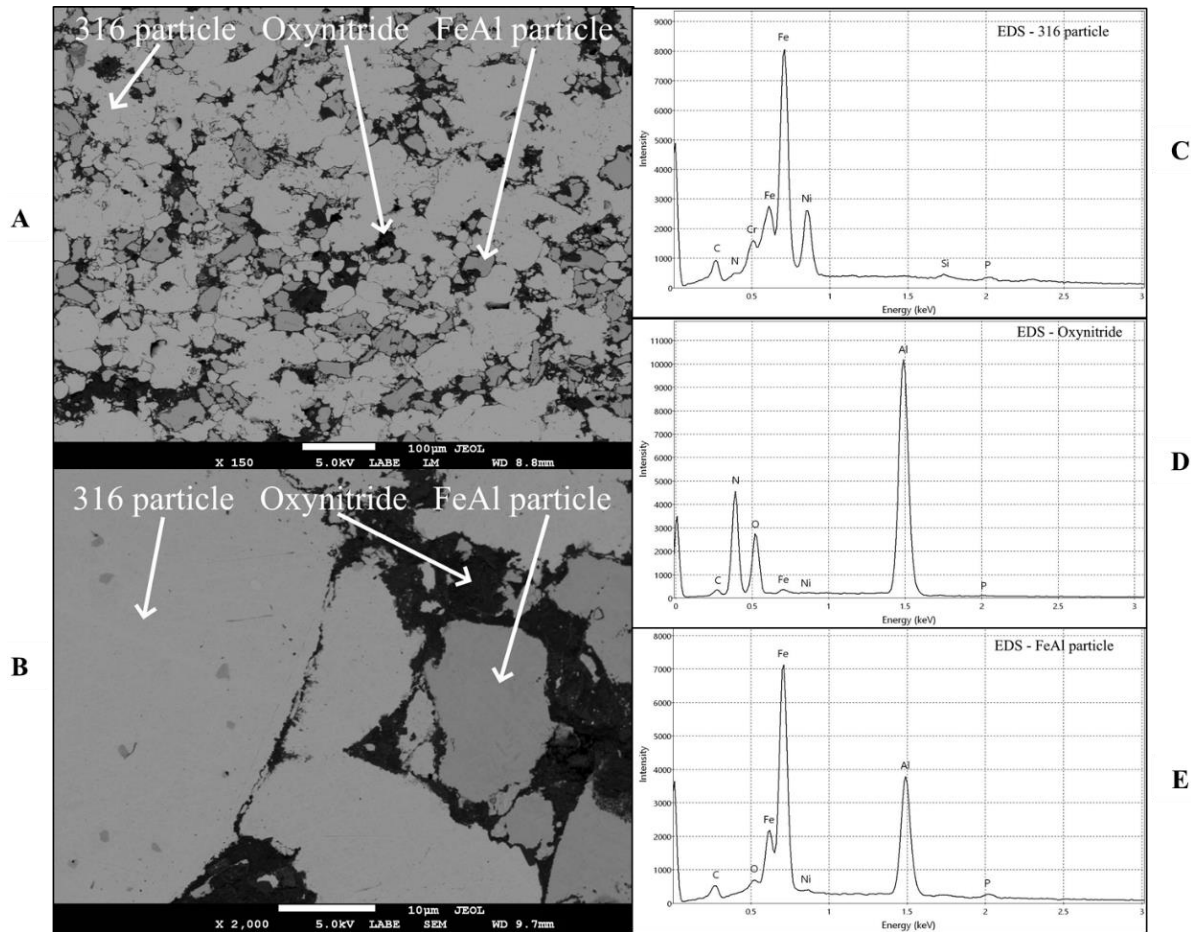


Figure 7.1 Microstructure of a mix containing 316L, FeAl and Fe₃P particles after sintering in N₂/H₂. A) SEM image. B) higher magnification image with the location of the EDS analysis. C, D, E) EDS spectra.

7.4.2 Sintering of a steel powder mixed with FeAl and Fe₃P in an argon-hydrogen atmosphere

Because nitrogen reacts with aluminum during sintering, the mix was sintered in an argon-hydrogen (2.5% H₂) gas mixture. After sintering, the microstructure is homogeneous: aluminum, chromium, nickel and molybdenum are distributed evenly in the microstructure implying that the alloying elements of the 316L particles diffused into the FeAl particles and vice-versa. Furthermore, the final microstructure does not contain an oxynitride network. Images of the microstructure are presented in figures 7.2 and 7.9.

Incremental sintering steps were carried out to investigate the evolution of the microstructure during sintering. This was performed by pulling samples out of the furnace at different temperatures (1040 °C, 1100 °C and after 30 minutes at 1200 °C) during sintering and rapidly cooling them with compressed air. The results are presented in figure 7.2. At 1040 °C the different particles present in the compact are still distinct. Most of the Al is still in the FeAl particles, most of the nickel is still in the 316L particles, the Fe₃P particles are still solid and small amounts of phosphorus can be found in the steel particles, but not in the FeAl particles. At 1100 °C, the Fe₃P particles have melted and phosphorus has started to diffuse everywhere in the microstructure except in the FeAl particles. Nickel appears to be gathering at the 316L/FeAl interfaces. Aluminum diffuses out of the FeAl particles into the 316L particles. After 30 minutes at 1200 °C, the P-rich liquid takes up a larger amount of the volume. The former FeAl particles can no longer be distinguished from the matrix and the distribution of aluminum and nickel is homogeneous. The distribution of chromium and molybdenum are also homogenized between the former 316L and FeAl particles although Cr and Mo do tend to partition into the P-rich phase. The final microstructure contains a phosphorus-rich network that contains chromium and molybdenum.

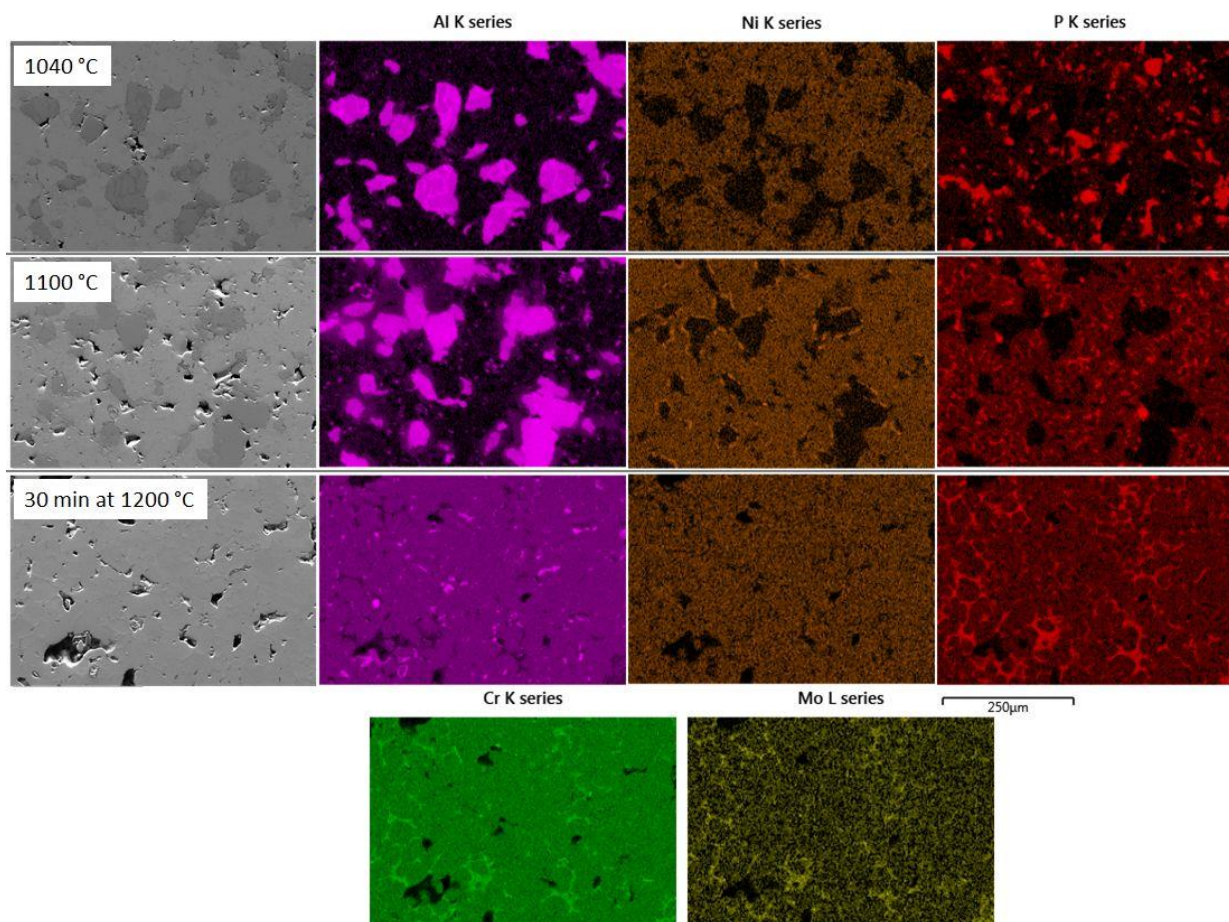


Figure 7.2 EDS maps showing the distribution of aluminum, nickel and phosphorus during sintering at different temperatures of a mix containing 316L, FeAl and Fe₃P particles.

7.4.3 Effect of the P-rich liquid phase on alumina

One concern with aluminum-containing PM materials is the oxidation of aluminum during sintering. For example, an alumina network grows in mix 15-0 (316L+15%FeAl) during sintering (see figure 7.3 A). Indeed, alumina flakes are found around every particles in the final microstructure, not just around the FeAl particles, and prevents sintering. For this reason, the sintered density (5.5 g/cm³) of mix 15-0 is lower than its green density (5.8 g/cm³) (see figure 7.5 B). When enough phosphorus is added to the mix, however, the alumina network is disrupted and replaced with a phosphorus-rich network. The shape of the alumina is changed from flakes to rounded particles measuring less than 10 μm located in the phosphorus-rich network (see figure

7.3 B and C). Therefore, although the addition of phosphorus creates a network, it does have the advantage of preventing the formation of an alumina network by shaping the alumina into rounded particles and therefore activating sintering.

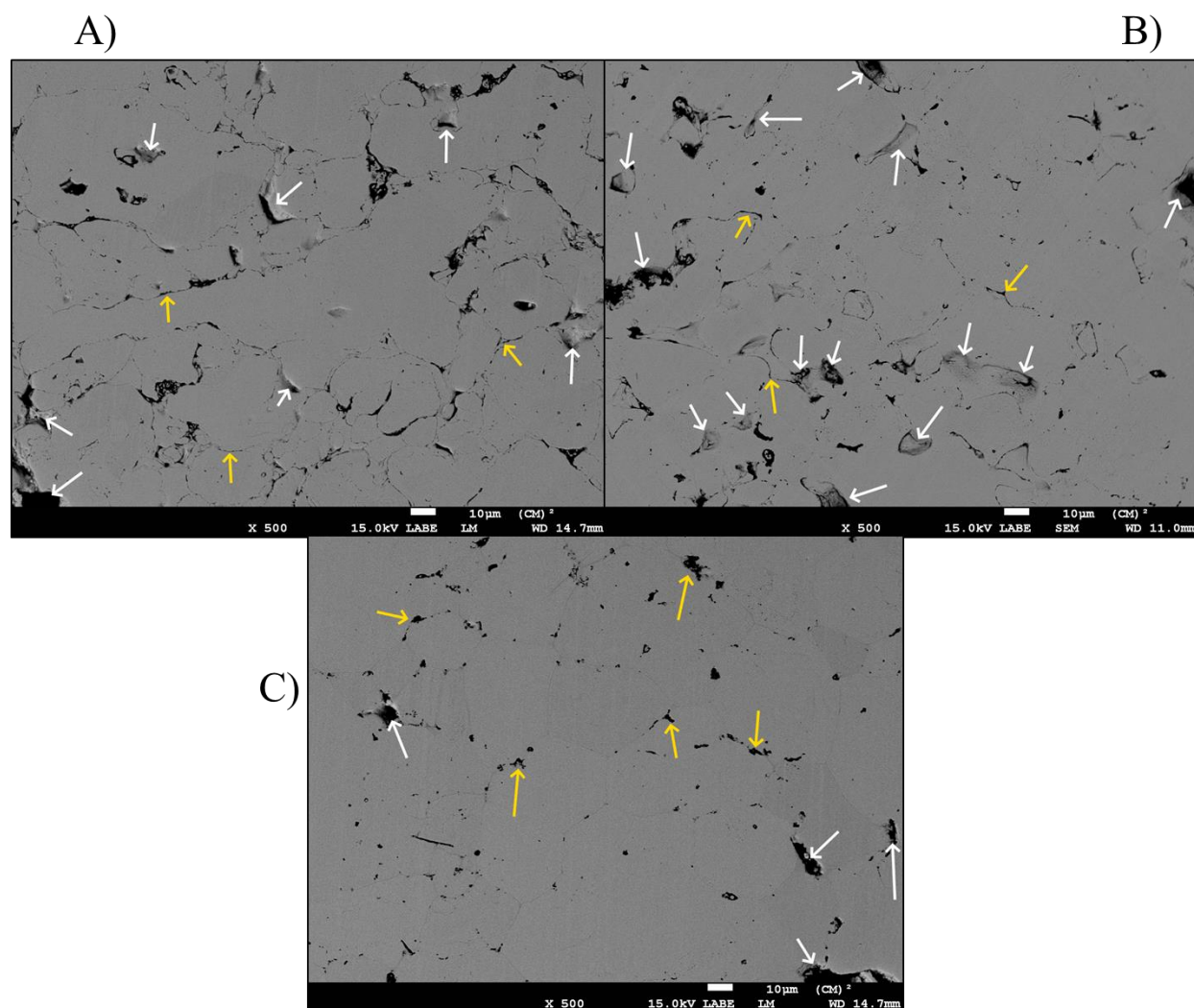


Figure 7.3 SEM-LABE images highlighting the alumina particles for different Fe₃P contents. A) 0% Fe₃P, B) 5% Fe₃P and C) 8% Fe₃P. White arrows indicate porosities and yellow arrows indicate alumina flakes or particles.

SEM images of the incremental sintering of mix 15-8 (316L + 15%FeAl + 8%Fe₃P) showed that early in the heating ramp (see 1040 °C in figure 7.4), aluminum starts diffusing out of the FeAl particles along the surface of the particles. There, some of the aluminum reacts with oxygen to start the creation of an alumina network. At 1100 °C, the Fe₃P particles melt and a P-rich liquid travels

in the compact. The image of the sample removed from the furnace at 1100 °C (figure 7.4) shows that the P-rich liquid phase encounters alumina and interacts with it. When the temperature reaches 1200 °C, however, the alumina network is still present implying that most of the interaction between the P-rich liquid and alumina occurs during the soak at 1200 °C. After 30 minutes at 1200 °C, it is possible to see that the P-rich liquid phase has modified the shape of the alumina. It has disrupted and gathered the alumina network into isolated alumina particles. Given that the interfacial energy between alumina and liquid metal is large [66], one possibility to explain this observation is that the fragile alumina flakes submerged in phosphorus-rich liquid minimize the interfacial energy by adopting a small rounded shape.

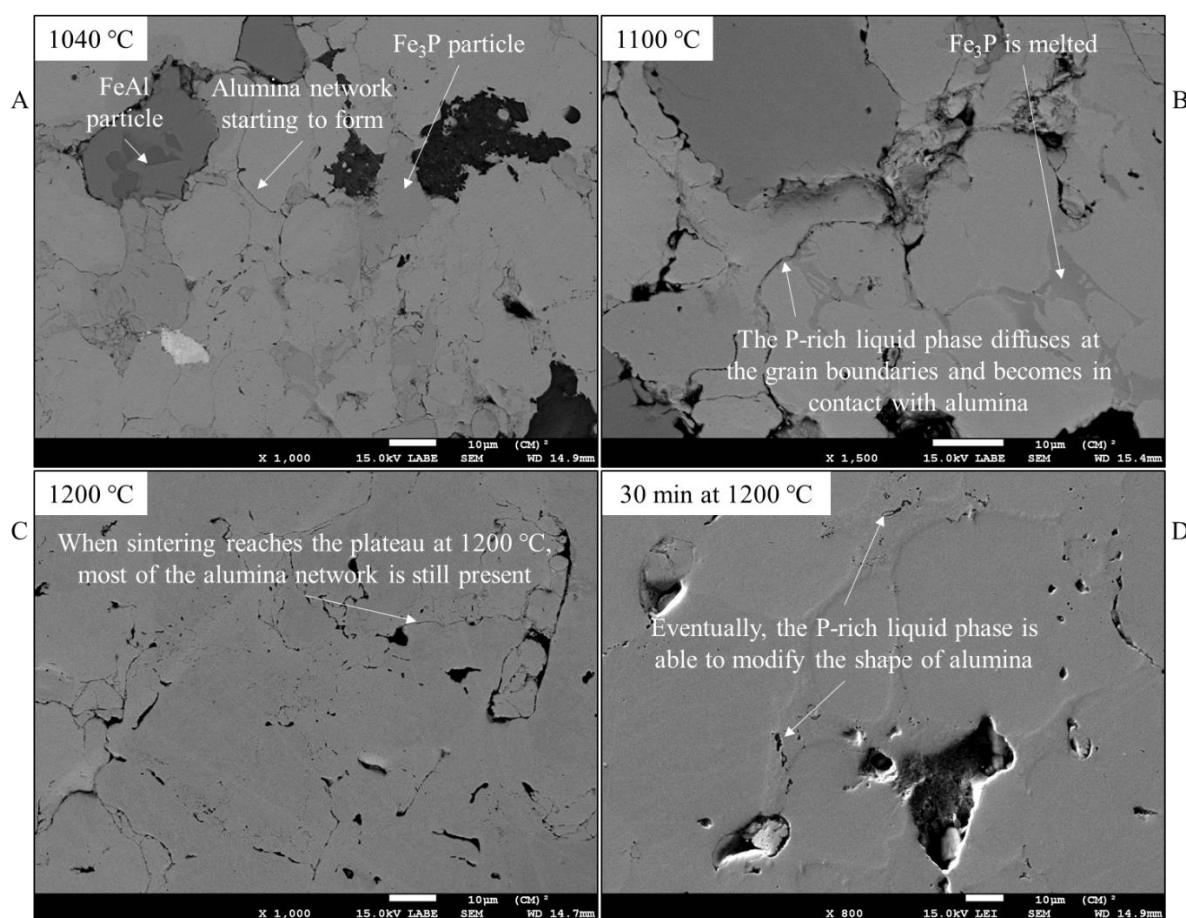


Figure 7.4 SEM images showing the evolution of alumina during incremental sintering. Mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P). A) at 1040°C, B) at 1100°C, C) at 1200°C and D) after 30 min at 1200°C.

7.4.4 Effect of FeAl and Fe₃P on density and hardness

Several mixes combining different amounts of 316L, FeAl and Fe₃P powders were investigated to identify the material with the best potential for wear resistance. Figure 7.5 A presents the effect of FeAl on the density of mixes containing 8 wt% Fe₃P and shows that the addition of FeAl reduces the compressibility and that the green density decreases linearly with increasing FeAl content. For example, the density of mix 0-8 is 6.4 g/cm³ and that of the mix containing 15 wt% FeAl (mix 15-8) is 5.6 g/cm³. The addition of FeAl also reduces the sintered density. The decrease of the sintered density with increasing amounts of FeAl, however, is not linear. Indeed, the sintered density firstly decreases rapidly from 0 to 5 % FeAl and then continues to decrease at a slower rate as the FeAl content increases. The steeper variation observed between mixes 0-8 and 5-8 is attributed to the precipitation of phases due to the addition of FeAl. During sintering, these reactions create phases that induce a density drop greater than that attributed to the decreased compressibility of the mix. The phases that are created during sintering are discussed in detail in the next section.

Figure 7.5 B presents the effect of Fe₃P on the density of mixes containing 15 wt% FeAl. The results show that the addition of Fe₃P improves densification and that the densification is particularly important for mixes containing 7 wt% Fe₃P or more. Indeed, it is possible to gain up to 0.6 g/cm³ after sintering when enough Fe₃P is admixed.

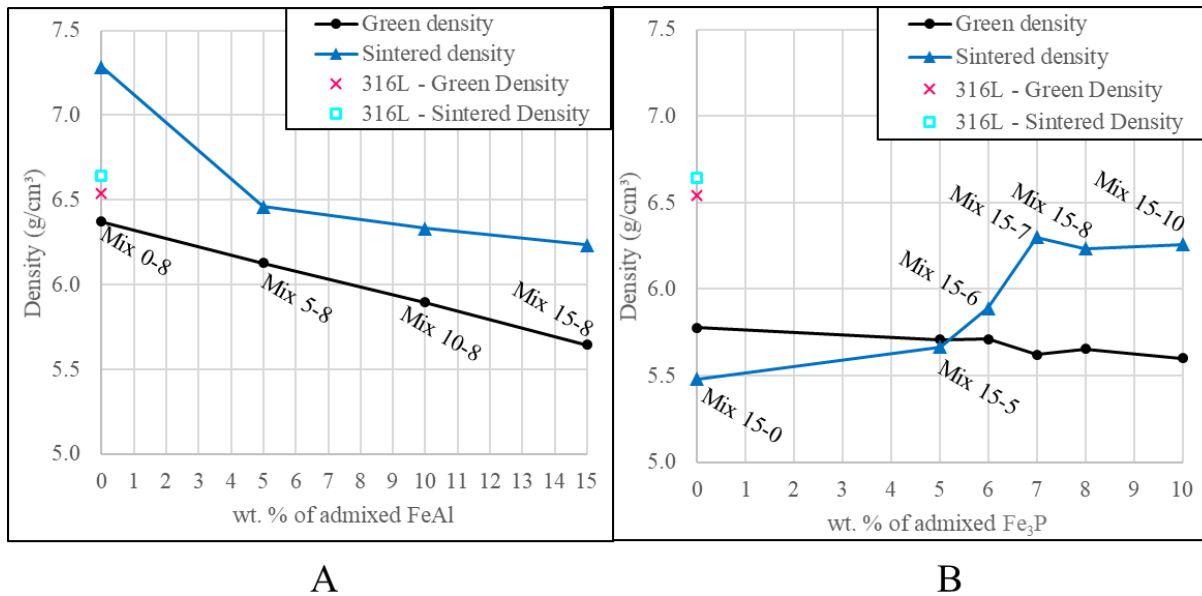


Figure 7.5 The green density (in black) and the sintered density (in blue) of A) mixes containing 8% Fe₃P as a function of the FeAl content and B) mixes containing 15% FeAl as a function of the Fe₃P content.

Figure 7.6 A presents the effect of FeAl on the hardness of mixes containing 8 wt% Fe₃P. The results show that when enough FeAl is added (10 wt% or more) the hardness increases (from 45 for mix 0-8 to 70 HRA for mix 15-8) even though the sintered density decreases. As will be shown in the next section, this increase in hardness is the result of precipitation hardening during tempering for mixes containing 10 and 15 wt% FeAl.

Lastly, figure 7.6 B, which presents the effect of Fe₃P on the density of mixes containing 15 wt% FeAl, shows that the hardness of mixes containing 15 wt% FeAl increases from 40 to 70 HRA as the Fe₃P content increases and reaches a plateau for 7 wt% Fe₃P.

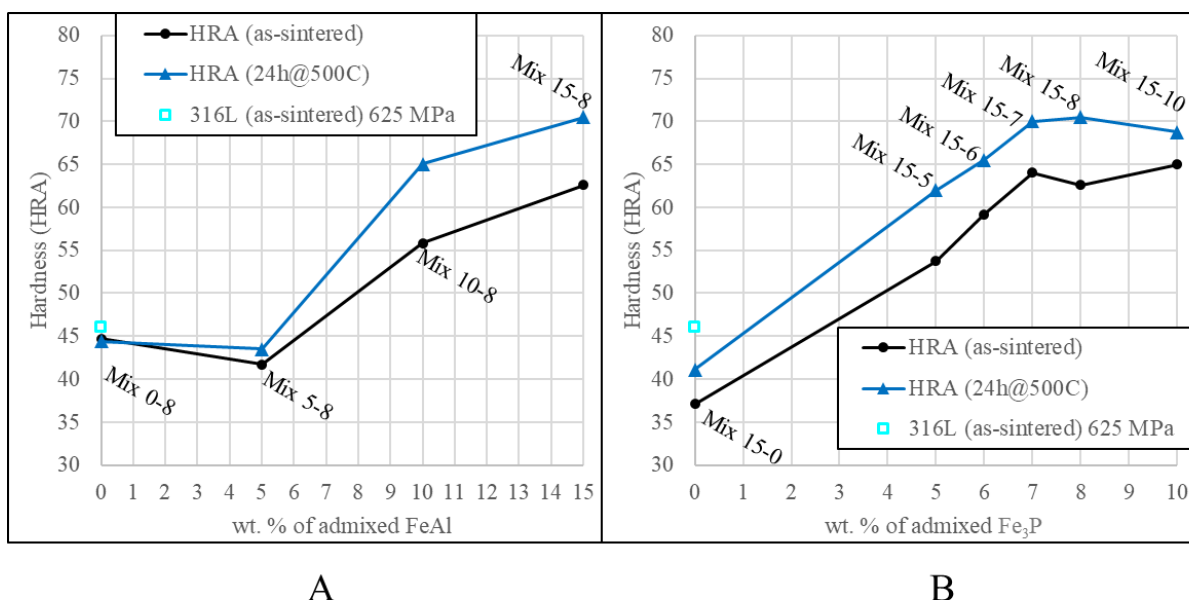


Figure 7.6 Hardness of A) mixes containing 8% Fe₃P as a function of the FeAl content and B) mixes containing 15% FeAl as a function of the Fe₃P content.

These results suggest that mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P) is the most promising material for wear resistance because its density is one of the largest, the alumina particles it contains do not form a network and it is also one of the hardest materials obtained with these mixes. The chemical composition of mix 15-8 is 13%Cr, 9%Ni, 2%Mo, 0.8%Si, 6%Al, 1.2%P and Fe in wt%. The tempering curves of mix 15-8 were generated and are presented in figure 7.7. The tempering temperature that maximises the hardness for this material is between 500 and 550 °C. The hardness of the as-sintered material is 63 HRA and the hardness increases to 71 HRA after tempering 24 h at 500 °C. Tempering 2 h at 550 °C is another interesting treatment to obtain a similar hardness value (70 HRA) in a shorter amount of time.

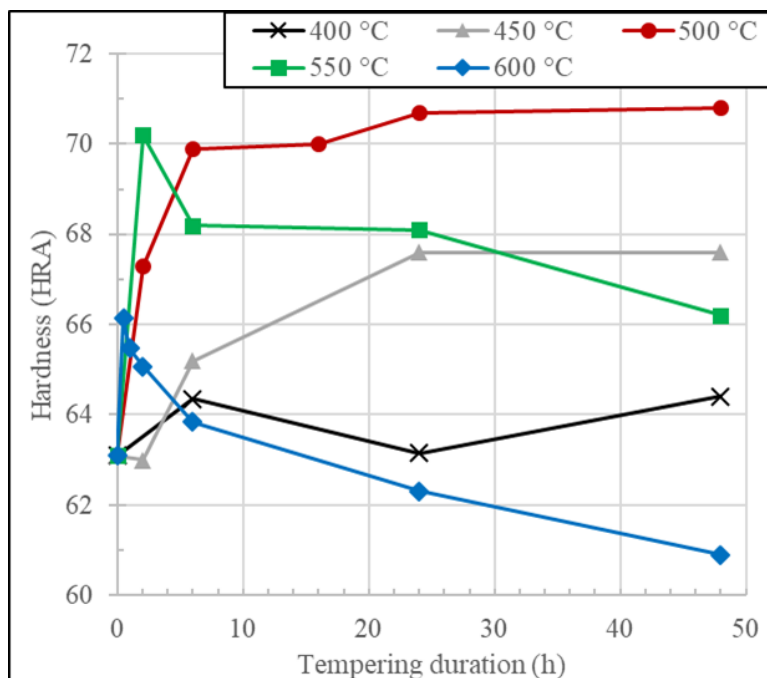


Figure 7.7 Tempering curves of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P) sintered 1 h at 1200 °C and cooled in the cold section of the tube furnace.

7.4.5 Characterization of the microstructure of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P)

The addition of aluminum to the 316L austenitic stainless steel powder stabilizes ferrite. The XRD spectra presented in figure 7.8 show that admixing 10 wt% of FeAl to the 316L base powder induces the transformation of austenite into ferrite. This transformation is very important because the lower solubility of alloying elements in ferrite in comparison to that in austenite enables the precipitation of hardening phases during sintering and tempering.

After sintering, mix 15-8 contains NiAl-rich β precipitates that formed during cooling and a ferrite matrix (see figure 7.9). The chemical composition of the matrix was estimated by calculating the intensity ratios from the EDS spectra acquired with the TEM. It contains 15% Cr, 3% Al, 1% Ni, 1% Si, <1% Mo, <1% P and Fe.

For a given chemical composition, the size and volume fraction of the β precipitates depend on the cooling rate. In this study, the cooling rate was about 700 °C/min at 1050 °C and about 450 °C/min at 500 °C and the size of the precipitates is characterized by a bimodal distribution. The average size of the coarser cuboidal precipitates is 210 nm and the size of the spherical NiAl-rich precipitates observed in the matrix varies between 5 and 30 nm (see figure 7.9).

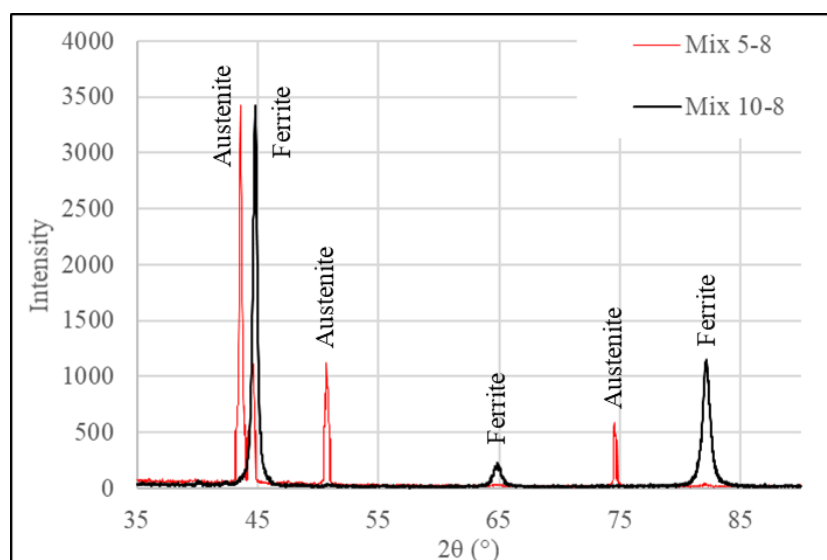


Figure 7.8 XRD spectrum of mixes 5-8 (316L + 5% FeAl + 8% Fe₃P) and 10-8 (316L + 10% FeAl + 8% Fe₃P) showing that the volume fraction of ferrite increases and that of austenite decreases as the FeAl content increases.

Similar bimodal microstructures are obtained in γ/γ' nickel-based superalloys after cooling the material with an intermediate cooling rate [84]–[86]. This is an interesting comparison because the γ/γ' interface energy is in the same range as that of NiAl in ferrite (10 to 30 mJ/m²). For nickel-based superalloys Wen et al. explained that one of the conditions for nucleation to occur in nickel superalloys is that the diffusion distance $\sqrt{Dt}$ where D is the diffusion coefficient and t is time, must be smaller than the distance between the precipitates [87]. According to their results, a first burst of homogeneous nucleation happens when the first solvus temperature of the phase is reached. Then, because the temperature is high, the growth of the precipitates is relatively fast and the distance between the precipitates rapidly becomes smaller than $\sqrt{Dt}$ thereby stopping nucleation. Meanwhile, the temperature decreases which increases the supersaturation of the matrix. At some point, when $\sqrt{Dt}$ becomes small enough (because D decreases as the temperature decreases), a

second nucleation burst occurs in the matrix. The precipitates originating from this second nucleation burst are smaller because they precipitate at a lower temperature and have access to a lower amount of thermal energy to grow. It is believed that the bimodal distribution of NiAl-rich precipitates in the microstructure of mix 15-8 is obtained following a similar precipitation sequence. The first precipitates that form at higher temperatures are referred to as the primary precipitates and the precipitates that form at lower temperature are referred to as the secondary precipitates.

The chemical composition of the NiAl-rich precipitates varies as a function of the temperature at which they form. According to the EDS spectra presented in figure 7.9 C and D, the primary precipitates that form at higher temperatures contain more Fe than those that form at lower temperatures. The Cr content, however, remains stable and at a low level which indicates that the solubility of chromium in NiAl is low. Similar chemical composition variations of the NiAl were obtained by Sun et al. by atom probe tomography [41].

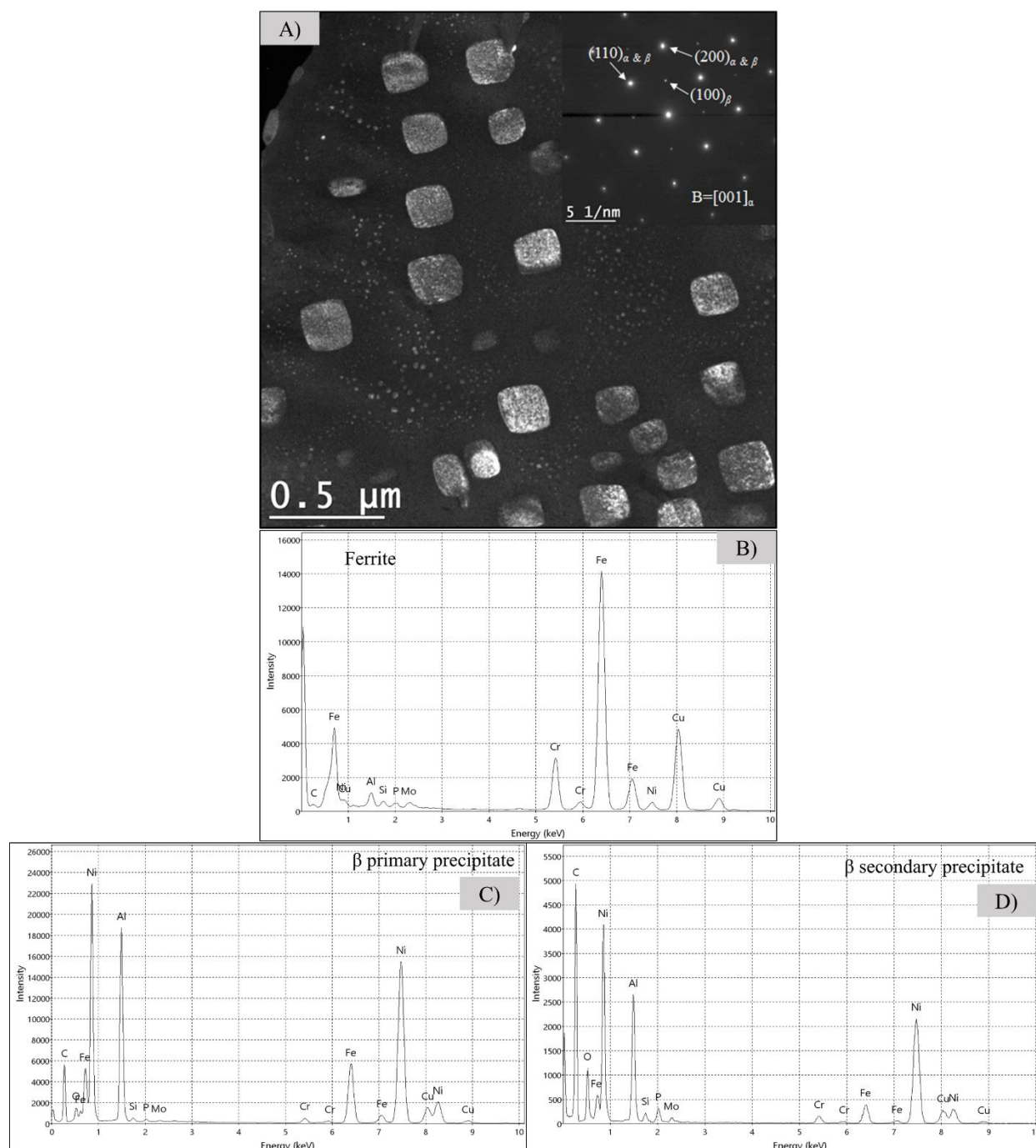


Figure 7.9 A) Dark field TEM image of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P) after sintering using the (100)_β diffraction spot. X-ray EDS spectra are shown in B, C and D. The Cu signal is generated by the grid to which the sample is attached.

The microstructure of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P) after sintering is compared with that after tempering in figure 7.10. The selected area electron diffraction (SAED) conditions are also included. The comparison of figure 7.10 A and B show that tempering at 500 °C leads to the precipitation of a large amount of nanometric precipitates ($d < 5$ nm) in the matrix. The additional diffraction spots present in the diffraction pattern of figure 7.10 D are a clear indication that ferrite and NiAl are not the only phases present in the material after tempering. EDS analysis carried out on these nanometric precipitates indicate that they contain Cr, P, Fe and Mo. Coarser (160 x 45 nm oval shaped) phosphorus-rich precipitates were characterized with the TEM after tempering 24 h at 600°C. It was determined that they are orthorhombic M₂P phosphides with lattice parameters $a = 0.5899$, $b = 0.3638$ and $c = 0.6841$ nm. The detailed characterization of the phosphides in mix 15-8 is presented in another paper [88].

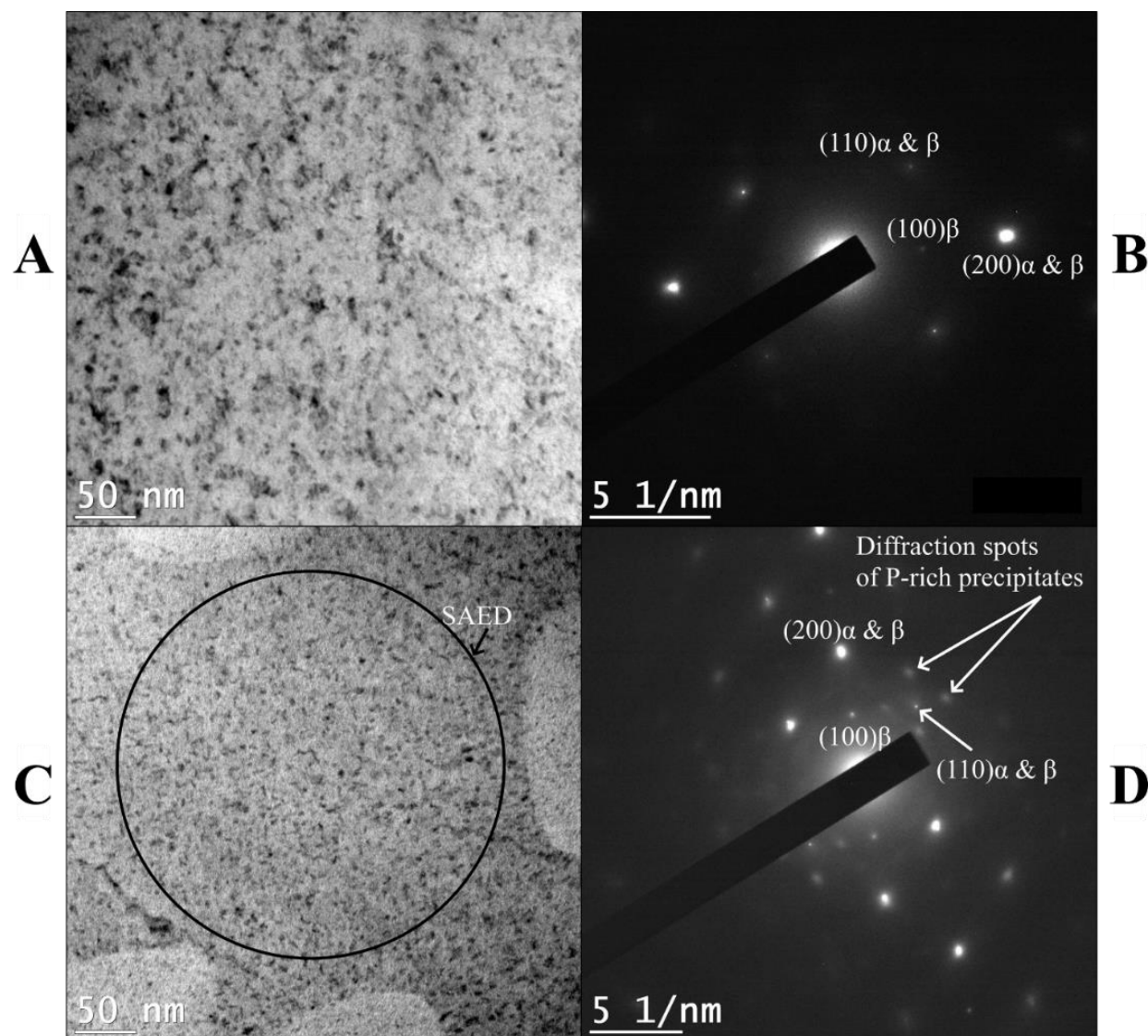


Figure 7.10 A) Bright field TEM image of material 15-8 as-sintered, B) the diffraction conditions for image A, C) bright field TEM image of material 15-8 after tempering 24 h at 500 °C and D) the diffraction conditions of image C.

7.4.6 Influence of NiAl-rich β precipitates and Cr-rich phosphides on the hardness of ferrite

Mixes containing FeAl, Ni and/or Fe_3P particles admixed to base powder stainless steel 410L were sintered and tempered to determine the relative influence of the NiAl-rich β precipitates and the Cr-rich phosphides on the hardness of ferrite. The choice to switch from the 316L base powder to a 410L base powder for this series of tests rests on the fact that the hardening phosphides seem to not form in an austenitic steel (see the absence of hardening for mix 0-8 [316+8 Fe_3P] in figure 7.6 A). Therefore, hardening from phosphides is not obtained in a mix containing the 316L base powder and Fe_3P . For a ferritic steel containing chromium (10 wt%) such as base powder 410L, however, hardening from the phosphides is expected.

Three different mixes were investigated: mix 410-P containing 410L and 8 wt% Fe_3P , mix 410-AlNi containing 410L, 10 wt% FeAl and 6 wt% Ni and mix 410-PAlNi containing 410L, 10 wt% FeAl, 6 wt% Ni and 8 wt% Fe_3P . The tempering curve of each material is presented in figure 7.11. The results indicate that the peak hardness associated with the precipitation of phosphides is obtained after tempering at 500 °C and that the hardness decreases significantly after tempering at 600 °C (see the green curve of mix 410-P in figure 7.11). For the NiAl-rich β precipitates (mix 410-AlNi), the peak hardness is obtained at higher temperature (550 °C) and the hardness also decreases significantly at higher temperature (650 °C). The hardness of mix 410-AlNi, however, is lower than that of mix 410-P implying that the amount of hardening obtained with the phosphides is larger than that obtained with the NiAl-rich precipitates for the level of alloying elements used in this series of mixes. Finally, combining both types of precipitates in the same material (mix 410-PAlNi) results in a material as hard as mix 410-P and that retains a large hardness after tempering at 600 °C. These results are another confirmation that mix 15-8 is hardened with two different phases: the NiAl-rich β precipitates that form during cooling after sintering and also during tempering and phosphides that precipitate during tempering only.

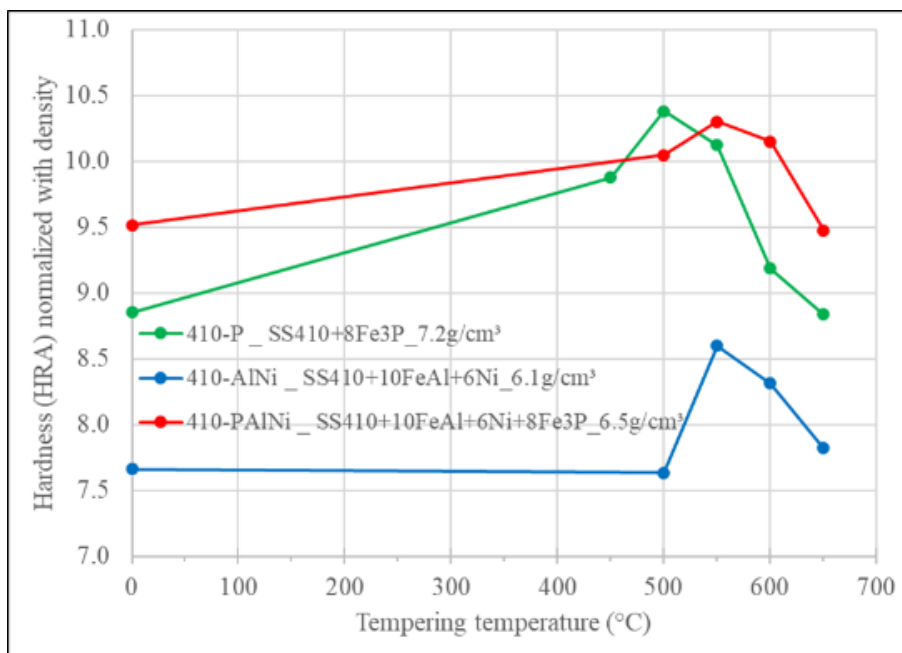


Figure 7.11 Tempering curve of mixes containing base powder 410L and different amounts of FeAl, Fe₃P and Ni powders after tempering 2 hours. The apparent hardness is normalized with density.

7.4.7 Wear resistance of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P)

The wear resistance of mix 15-8 after tempering 24 h at 500 °C was measured with the ball on block test at 300 °C. It is compared to the wear resistance of wrought tool steels AISI H13 and AISI M4 tested in the same conditions. Tool steel AISI H13 is a hot work tool steel alloyed with 0.4 wt% carbon, 5 wt% chromium, 1.5 wt% molybdenum and 1 wt% vanadium. It is a martensitic steel that is precipitation hardened with V-rich MC carbides during tempering. Cementite, Cr-rich and Mo-rich carbides also precipitate, but they coarsen rapidly and do not contribute significantly to strengthening [89]. Tool steel AISI M4 is a high-speed steel alloyed with 1.3 wt% carbon, 4.25 wt% chromium, 5 wt% molybdenum, 5.75 wt% tungsten and 4.2 wt% vanadium. The microstructure of this material contains martensite, primary V-rich MC and Cr-rich M₆C alloyed carbides and secondary V-rich MC and MoW-rich M₂C alloyed carbides. The coarser primary carbides provide improved resistance to wear and the secondary carbides that precipitate during tempering help to maintain a high hardness at high temperatures [90]. The wrought tool steels were heat treated to reach peak hardness before wear testing. Tool steel AISI M4 was austenitized at

1220 °C, water-quenched, tempered 2 h at 540 °C and air cooled and its final hardness was 64 HRC. Tool steel AISI H13 was austenitized at 1025 °C, water-quenched, tempered 2 h at 540 °C and air cooled and its final hardness was 51 HRC. When converted into HRC, the hardness of mix 15-8 after tempering 2 h at 500 °C is 40 HRC.

Figure 7.12 presents the depth of the wear scar for the three steels after wear testing at 300 °C. Material 15-8, which is the powder metallurgy ferritic material described in this paper, has a depth of wear of 268 µm. The depth of wear of tool steel AISI H13 is 309 µm and that of the AISI M4 tool steel is 103 µm. Therefore, material 15-8 is more resistant to wear than the wrought martensitic tool steel, but less than the wrought martensitic tool steel reinforced with the primary carbides.

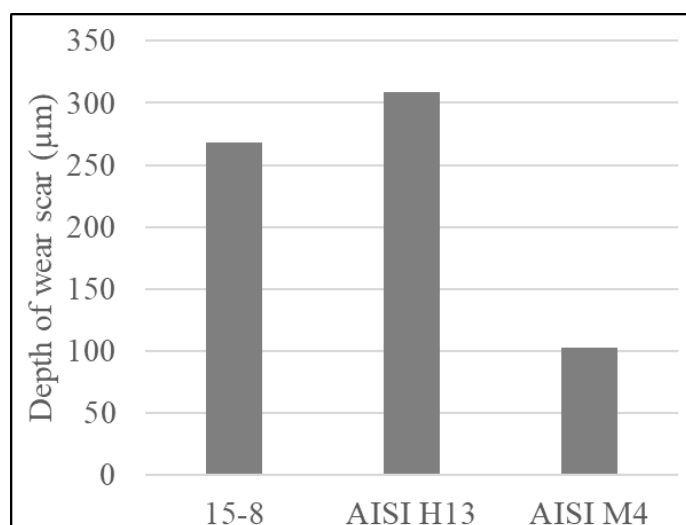


Figure 7.12 Depth of the wear scar of the three steels after wear testing at 300 °C.

7.4.8 Oxidation resistance of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P)

The resistance to oxidation was investigated by soaking the materials in a tube furnace in stagnant air for 24 h. The resistance to oxidation of materials 15-8 and PM 316L was tested at 600 °C and 900 °C. The results are presented in figures 7.13 and 7.14.

For the 316 PM material, it can be concluded that an iron-rich oxide forms along the grain boundaries at 600 °C (figure 7.13 C). At 900 °C, the chemical composition of the oxide changes to a Cr-rich oxide. An oxide layer can be found on the surface in contact with air and in the porosities where it grew and filled them (figures 7 D and 7 B). Finally, figure 7.14 B clearly shows that chromium is consumed from the matrix to create the Cr-rich oxide. At both temperatures the formation of the oxide is contained within a few hundreds of microns below the surface that was in contact with air.

In the case of material 15-8, the oxide formed during oxidation at 600 °C must be very thin because it is very difficult to observe on a cross section with the SEM. EDS analysis performed on the surface that was in contact with air during the test and compared with an analysis performed on a freshly polished surface revealed that an aluminum-rich oxide probably alloyed with chromium grew on the surface of the sample figure 7.13 A. In general, signs of oxidation after testing mix 15-8 at 600 °C were very difficult to observe. After testing at 900 °C, however, the X-ray maps presented in figure 7.14 A show that an aluminum-rich protective oxide layer formed on the surface of the sample as well as on the surface of the porosities. As for chromium, it was not oxidized at 900 °C. Instead, chromium can be found in the phosphorus-rich network and in the ferrite. Furthermore, a 20 µm thick precipitate free zone located just under the surface exposed to air (see the Ni map in figure 7.14 A) was formed during the oxidation test indicating that the aluminum initially in the NiAl-rich precipitates was consumed by the oxygen to form the alumina protective layer.

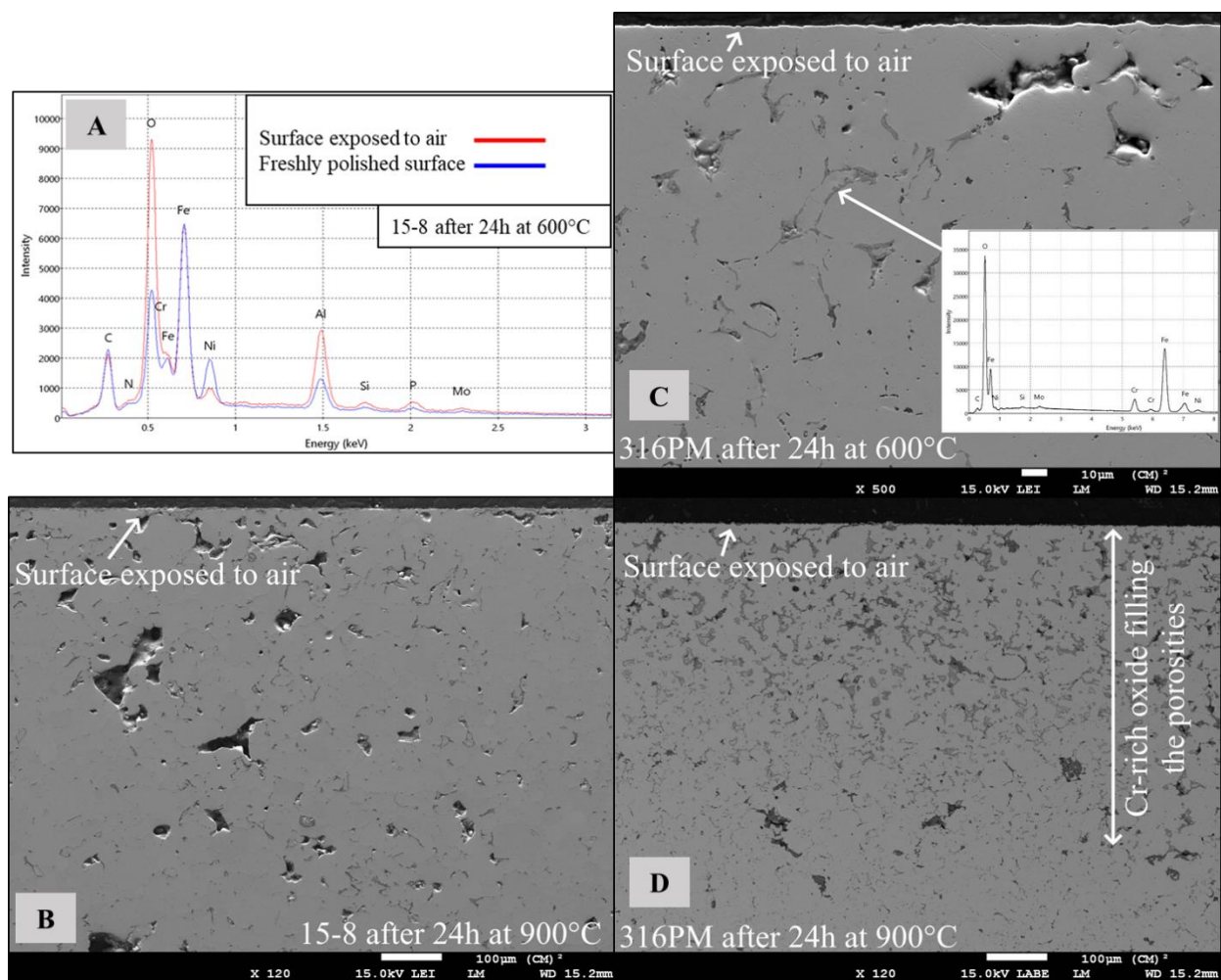


Figure 7.13 Material 15-8 after oxidation A) at 600 °C and B) at 900 °C and material 316PM after oxidation C) at 600 °C and D) at 900 °C.

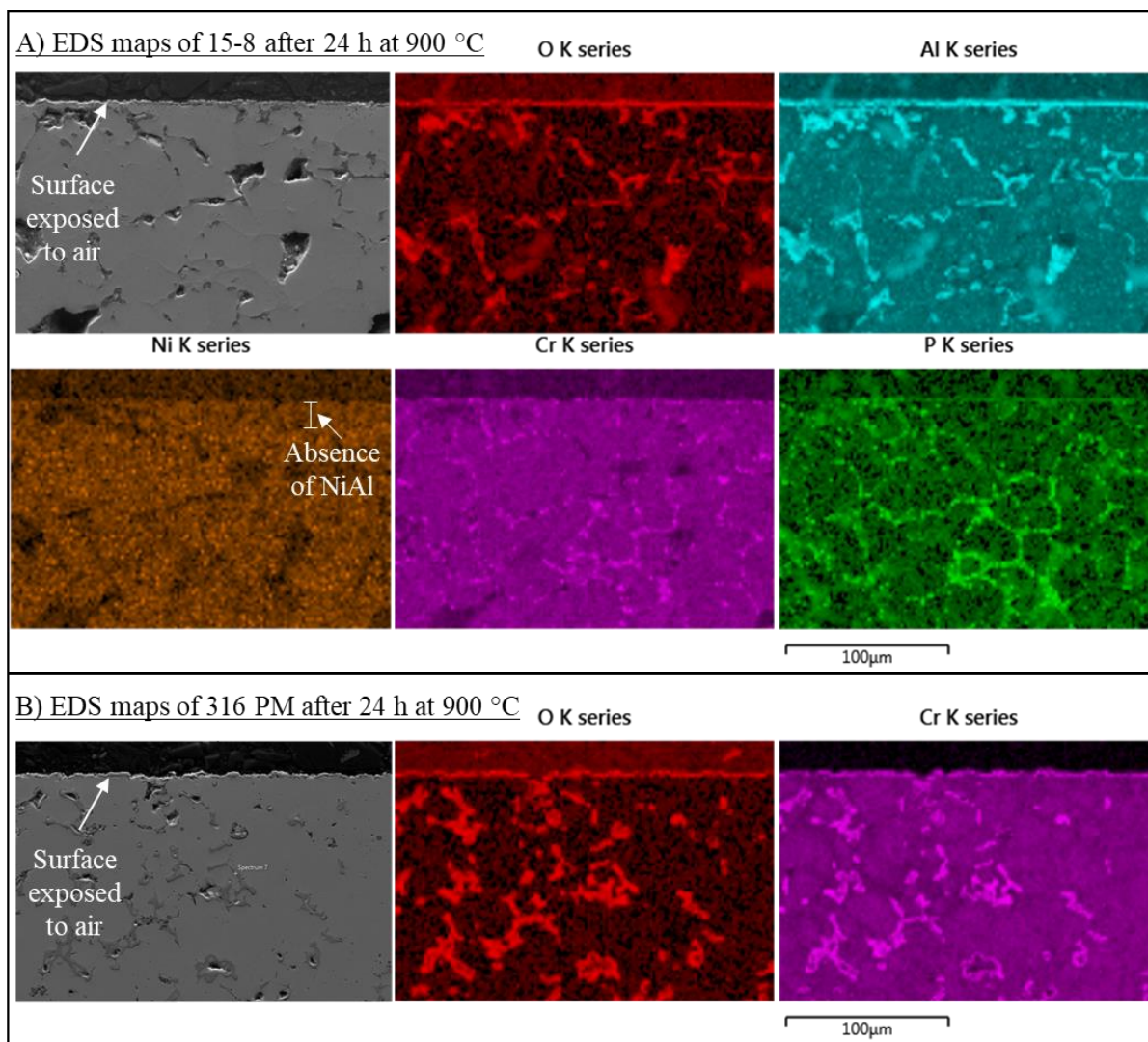


Figure 7.14 EDS maps of materials 15-8 (A) and 316PM (B) after oxidation at 900 °C.

7.5 Discussion

Because the precipitation of the NiAl-rich β precipitates begins at high temperature, the hardenability of mix 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe₃P) strongly depends on the cooling rate after the solution treatment (in this case, sintering at 1200 °C). The cooling rate discussed so far can be considered fast: it takes only 10 minutes to cool down from 1200 °C to room temperature (about 700 °C/min at 1050 °C and about 450 °C/min at 500 °C). However, it is even faster during water-quenching (from 1200 °C to 25 °C in a few seconds). Water-quenching material 15-8 at the end of the sintering profile produced a microstructure with small (44 nm) primary precipitates (see figure

7.15) with a hardness value (64.6 HRA) similar to that obtained after cooling in the cold section of the tube furnace (63.1 HRA). Although the hardness values resulting from these two cooling rates are similar, the faster cooling rate (water quenching) translates into a larger hardness increase after tempering (a gain of 10 HRA compared to 7 HRA, see figure 7.16). Therefore, minimizing the precipitation of primary and secondary NiAl-rich β precipitates during water-quenching maximizes the hardening during tempering. A similar behavior was confirmed with the nickel superalloys. Wen et al. mention that the cooling rate obtained during water-quenching is fast enough to prevent the formation of a bimodal microstructure although the precipitation of primary precipitates is not prevented [87]. The precipitation of primary precipitates, however, depends on the solvus temperature of the phase and thus on the chemical composition of the alloy. In our case, decreasing the aluminum and the nickel content would reduce the solvus temperature and could potentially prevent the formation and growth of primary precipitates. On the other hand, these fast cooling rates may not be the preferred option for the processing of PM parts. For this reason, mix 15-8 was cooled down very slowly after sintering at a rate of 20°C/min from 1200 °C to 500 °C and then pushed into the cold section of the tube furnace. After cooling at this slower cooling rate, the material contains large primary precipitates (average 576 nm) and smaller secondary precipitates (average 90 nm). It is softer (57.9 HRA after sintering) and has a potential for hardening of only 4 HRAs after tempering 48 h at 500 °C. Between a very fast cooling rate (water-quenched) and a very slow cooling rate (furnace cooled), the results show that the hardness of mix 15-8 ranges from 62 to 74 HRA after tempering and increases as the cooling rate after sintering increases.

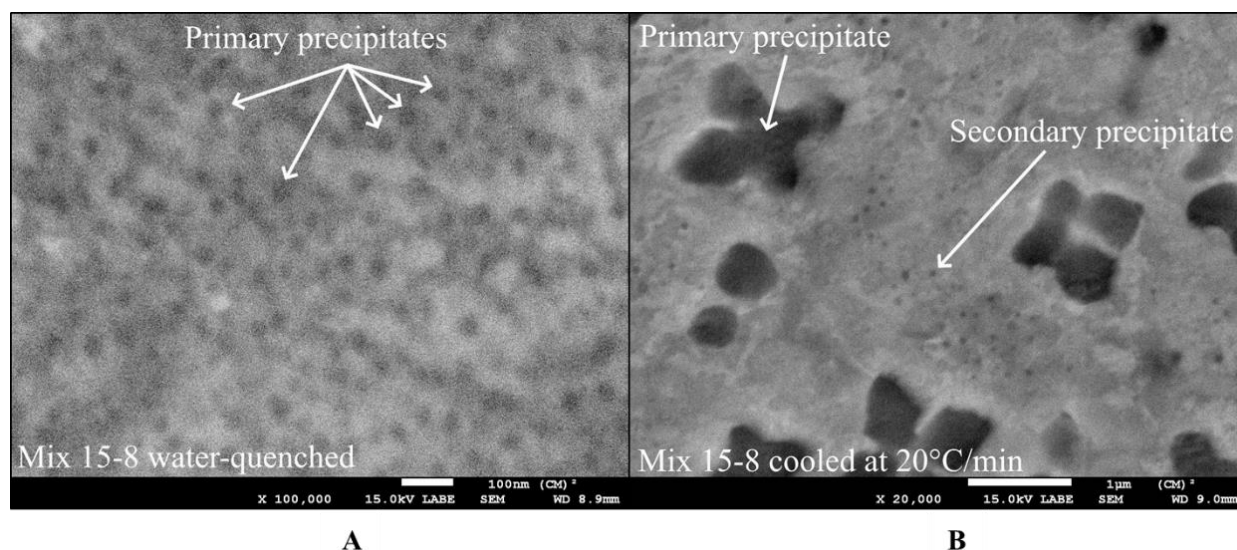


Figure 7.15 Microstructure of mix 15-8 A) after water-quenching and B) after cooling at a rate of 20°C/min.

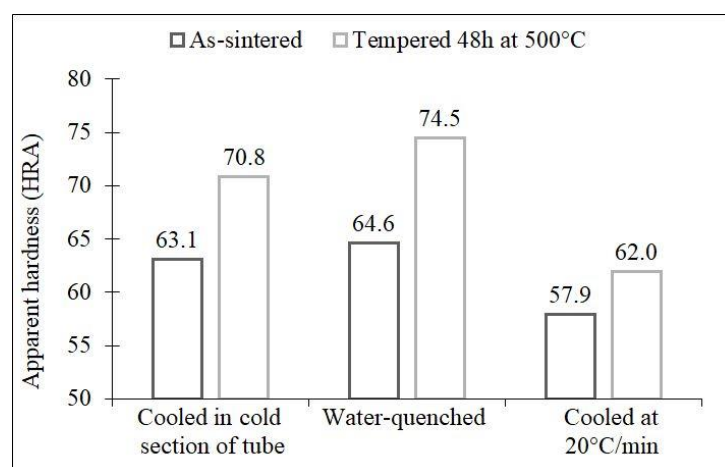


Figure 7.16 Apparent hardness of mix 15-8 cooled at different cooling rates after sintering.

The presence of a P-rich network in the final microstructure caused by the addition of large amounts of Fe_3P in the mix is not ideal, but useful. Indeed, phosphorus creates a liquid phase that disrupts and reshapes the alumina network into alumina particles. Furthermore, phosphorus reacts with chromium and molybdenum to form hardening phosphates in ferrite during tempering. The formation of a P-rich intergranular network, however, must be addressed to improve the strength. Indeed, the transverse rupture strength (TRS) of material 15-8 after tempering is low (400 MPa)

with a fracture surface typical of a brittle fracture. Because the creation of a liquid phase during sintering is needed to disrupt and reshape the alumina network, one possibility is to change the nature of the liquid phase that forms during sintering. One obvious candidate is copper because its melting point is lower than that of the typical sintering temperature of steels and because a Cu network would be ductile. The amount of phosphorus could therefore be adjusted to achieve hardening without forming a P-rich network and copper would be added to the mix or the part infiltrated with copper.

The presence of alumina particles in the final microstructure is not ideal either. Except for FeAl which can potentially contain small amounts alumina, the starting powders (316L and Fe₃P) that make the compacts are free of alumina. Nevertheless, large amounts of alumina grow during sintering. Preventing the formation of this very stable oxide is very difficult. Sintering in vacuum would be ineffective since the partial pressure of oxygen needed to prevent the oxidation of aluminum is too small for the current vacuum systems (10^{-29} atm at 1200 °C according to the Ellingham diagram for oxides). One approach is to use a sacrificial source of Mg that would protect Al from oxidation by reacting with oxygen before aluminum [53]. Should this solution work and that a magnesium oxide network is not formed, sintering with a liquid phase would no longer be necessary.

7.6 Conclusions

A mix containing 316L, FeAl and Fe₃P particles was developed to press and sinter a ferritic steel powder hardened with NiAl-rich β precipitates and Cr-rich phosphides. The evolution of the microstructure during sintering and after tempering is described in detail. The resistance to wear and oxidation are also presented. The following conclusions were drawn:

- The optimized mix contains 316L as the base powder, 15 wt% FeAl particles and 8 wt% Fe₃P with the following overall chemical composition: 13%Cr, 9%Ni, 2%Mo, 0.8%Si, 6%Al, 1.2%P and Fe in wt%. The diffusion of aluminum into the 316L particles transforms the austenitic 316L particles into a ferritic steel. This transformation enables the precipitation of the hardening phases because of the lower solubility of the alloying elements in ferrite.

- Sintering must be performed in a nitrogen-free atmosphere to avoid the formation of aluminum oxynitrides which prevents the diffusion of aluminum into the 316L particles as well as sintering.
- After sintering in Ar/H₂ and tempering, the hardness of this PM ferritic material ranges from 62 and 74 HRA depending on the cooling rate after sintering.
- During the heating ramp of sintering in Ar/H₂, aluminum diffuses to the surface of the particles where it forms alumina flakes. At higher temperatures, phosphorus creates a liquid phase which diffuses at the steel-alumina interface. This disrupts and reshapes the alumina flakes into rounded particles because the P-rich/alumina interface energy is large. It is this mechanism that allows bonding of the 316L particles during sintering.
- After sintering, the microstructure contains ferrite with primary (210 nm) and secondary (5 to 30 nm) NiAl-rich β precipitates. More precipitation occurs in the matrix during tempering with the formation of NiAl and Cr-rich phosphides both with a size smaller than 5 nm. The microstructure also contains a phosphorus-rich intergranular network.
- The phosphides that form during tempering lead to significant hardening after tempering at 500 °C while NiAl further increases the hardness and enhances the resistance to softening.
- This new powder metallurgy material is more resistant to wear at 300 °C than a wrought hot work tool steel AISI H13 and forms a protective alumina layer when exposed to high temperatures (600 to 900 °C) in air.
- To further improve the material, it is suggested to use copper as the liquid phase during sintering and/or to use sacrificial magnesium during sintering to prevent the formation of alumina. Furthermore, the phosphorus content should be adjusted to obtain hardening without forming a phosphorus-rich network.

7.7 Acknowledgements

This work was supported by the Metal Transformation Research and Innovation Consortium (CRITM) [grant number 2016-014]; and Tenneco Powertrain.

7.8 Ajouts à l'article présenté au chapitre 7

Étant donné l'ajout en quantité relativement importante d'aluminium (jusqu'à 6 %m) dans l'acier, un élément d'alliage dont la densité est faible (2.7 g/cm^3) comparativement à celle du fer (7.87 g/cm^3), il serait peut-être plus indicatif de présenter la densité des matériaux en valeur relative plutôt qu'en valeur absolue.

Les densités relatives ont été calculées par rapport à la densité théorique qui elle a été calculée à partir de la composition chimique théorique. La composition chimique théorique a été calculée à partir de la composition chimique des différentes poudres qui constituent les mélanges en %m. La quantité de chacun des atomes a été déterminée à partir de la composition chimique en %m et de la masse molaire de chacun des atomes. La composition chimique en % atomique a été calculée à partir de la quantité des atomes en transformant ces quantités en pourcentages. La densité volumique théorique de chaque mélange a ensuite été calculée en multipliant les pourcentages atomiques avec la masse volumique de chaque élément qui constitue la composition chimique (%m $\rightarrow$ # d'atomes $\rightarrow$ % atomique $\rightarrow$ masse volumique théorique).

La valeur d'une densité de 100% des mélanges développés n'a pas été mesurée. Il n'est donc pas possible d'évaluer la qualité de l'estimation obtenue avec le calcul de la densité théorique pour les mélanges développés. La littérature, cependant, contient des données pour des aciers corroyés (donc 100 % dense) alliés avec de l'aluminium. Bien que peu de chercheurs présentent la valeur de la densité mesurée, il a été possible de trouver deux compositions chimiques mesurées et les densités volumiques mesurées correspondantes. Ces données ont été utilisées pour comparer la valeur de densité mesurée d'un acier 100% dense avec la valeur de la densité théorique calculée avec la méthode décrite dans le paragraphe précédent. Les résultats présentés dans le tableau 7.2 montrent que le calcul de la densité théorique est un très bon outil pour estimer la densité d'un acier allié avec de l'aluminium 100% dense avec des valeurs calculées qui sont très près des valeurs mesurées (7.24 comparativement à 7.28 g/cm^3 pour le matériau FBB8 et 6.99 comparativement à 7.00 g/cm^3 pour le matériau FBB18).

Tableau 7.2 Comparaison de la densité mesurée et de la densité théorique calculée pour deux aciers corroyés provenant de la littérature

	Composition chimique mesurée en %m					Densité mesurée (g/cm ³)	Densité théorique calculée (g/cm ³)
	Cr	Ni	Mo	Al	Fe		
FBB8	10.0	10.0	3.4	6.5	70.1	7.28	7.24
FBB18	10.0	15.0	3.4	10.0	61.6	7.00	6.99

Les densités présentées à la figure 7.5 sont donc reprises dans le graphique ci-dessous, mais cette fois en valeurs relatives.

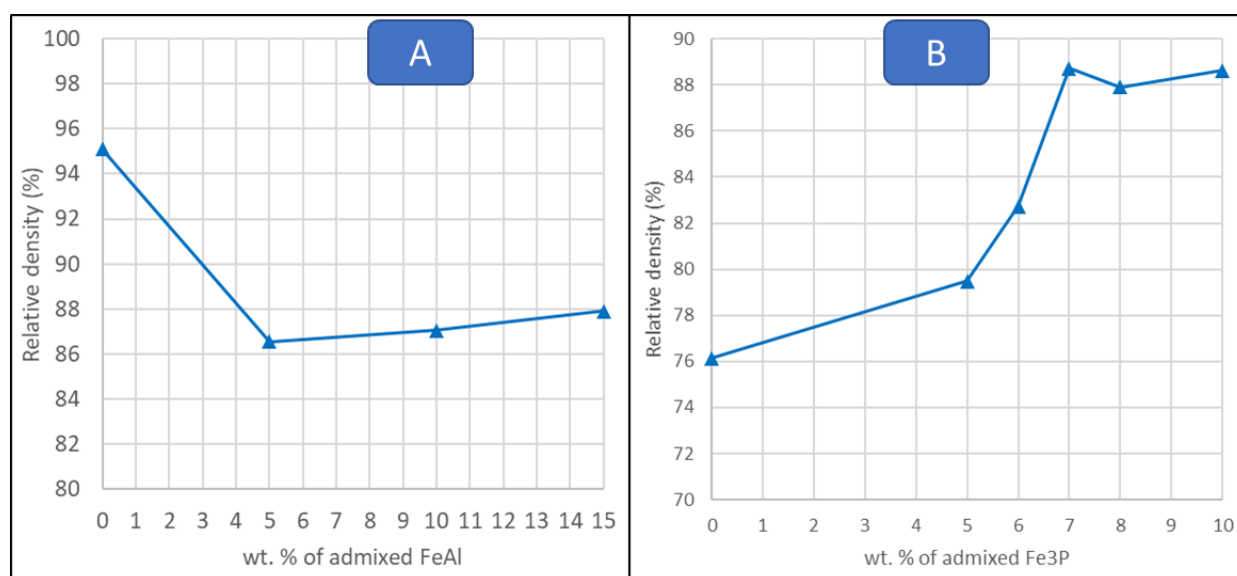


Figure 7.17 Densité relative après frittage pour des mélanges contenant la poudre de base 316L et A) 8 %m de Fe₃P en fonction de la teneur en FeAl et B) 15 %m de FeAl en fonction de la teneur en Fe₃P.

Le graphique de la figure 7.17 permet de réaliser que le matériau 15-8 (15 %m FeAl et 8 %m Fe₃P) a une densité relative de 88% ($6.23/7.09 = 88\%$). Cette valeur est plus élevée que la valeur qu'on pourrait s'imaginer en lisant sur la figure 5.5 que la densité mesurée est de 6.2 g/cm³ si on considère la masse volumique du fer pour déterminer la densité relative (calcul qui donne $\rightarrow 6.23/7.87 \times 100 = 79.2\%$).

La densité relative du matériau 15-8 (88 %) a par ailleurs été confirmée par analyse d'image du pourcentage de porosité du matériau. Le pourcentage de porosité moyen mesuré est de 10% ce qui correspond bien avec la densité relative qui a été calculée (88 %). Un exemple d'une image de la microstructure du matériau 15-8 qui a été utilisée pour déterminer le pourcentage de porosité par analyse d'image est présenté à la figure 7.18. Un pourcentage de porosité de 10% a été mesuré avec cette image.

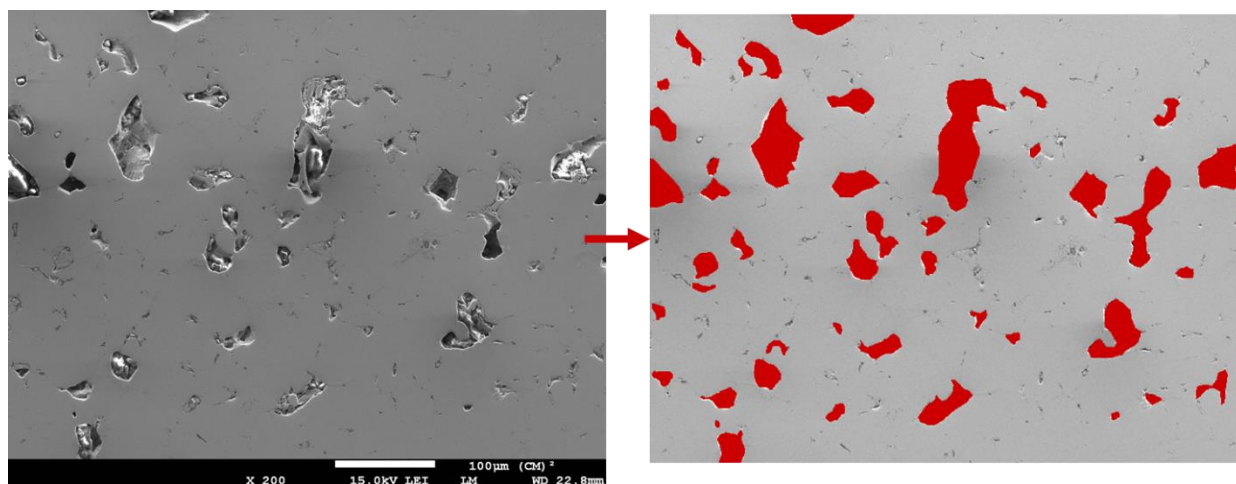


Figure 7.18 Exemple d'une image de la microstructure du matériau 15-8 qui été utilisée pour estimer le pourcentage de porosité du matériau. Cette image donne un pourcentage de porosité de 10 %.

Les mélanges pour l'étude de l'effet des phosphures et des NiAl sur la dureté de la ferrite (410-P, 410-AlNi et 410-PAlNi à la figure 7.11) ont été compactés à 625 MPa et frittés avec le même profil que celui décrit dans la méthode expérimentale.

CHAPITRE 8 ARTICLE 3: THE DETAILED CHARACTERIZATION OF CR-RICH HARDENING PHOSPHIDES IN A POWDER METALLURGY FERRITIC Fe-Cr-Ni-Al-Mo-P-Si STEEL

Auteurs : Olivier Sioui-Latulippe, Jean-Philippe Masse. Philippe Beaulieu, Mathieu Boisvert, Denis Christopherson, Gilles L'Espérance.

Soumis à : Materials Characterization.

8.1 Abstract

In this paper, nanometric phosphide precipitates responsible for the precipitation hardening of a new ferritic material are observed for the first time. These precipitates are characterized with X-ray diffraction, transmission electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Results of the characterization are confirmed with simulations performed with the CaRIne software. The results show that metastable phosphides harden ferrite after tempering 24 h at 500 °C. After aging 24 h at 600 °C, the equilibrium precipitates (M_2P , where $M = Fe, Cr, Mo, Ni$) are semicoherent with ferrite. The [153] zone axis of the phosphide is parallel to the [111] zone axis of ferrite and the $(\bar{4}\bar{1}3)$ plane (d-spacing = 1.173 Å) of the phosphide is coherent with plane $(\bar{2}11)$ (d-spacing = 1.179 Å) of ferrite. The lattice parameters of the M_2P phosphides are $a = 5.899$ Å, $b = 3.638$ Å and $c = 6.841$ Å.

8.2 Introduction

Ferritic stainless steels hardened with NiAl precipitates are being developed to replace nickel alloys in applications where resistance to both creep and oxidation are needed at operating temperatures below 800 °C [33], [38], [42], [47], [91]. Research is also ongoing to develop powders of this type for different powder metallurgy (PM) processes [92], [93] and it was found that ferritic steels alloyed with chromium can be hardened with nanometric Cr-rich phosphides. The hardening is very pronounced with a gain of hardness of 11 HRA (from 63 to 74 HRA) after tempering 2 h at 500 °C. This paper presents the detailed characterization of the hardening phosphide precipitates never observed before in a ferritic steel.

8.3 Experimental procedure

The material was obtained by pressing a mix of powders containing 316L stainless steel base powder, 15 wt% FeAl and 8 wt% Fe₃P at 625 MPa and is referred to as material 15-8. The overall chemical composition of the material is 13%Cr, 9%Ni, 2%Mo, 0.8%Si, 6%Al, 1.2%P and Fe in wt%. The compacts were sintered in a tubular furnace for 1 h at 1200 °C followed by cooling in the cold section of the tube furnace in Ar/H₂ (2.5% H₂) at a rate of about 700 °C/min at 1050 °C and of about 450 °C/min at 500 °C. Finally, the compacts were tempered at different temperatures (500 and 600 °C) for 24 h in air.

The TEM samples were prepared with a focused ion beam (FIB) (Hitachi FB-2000A). The characterization of the microstructure included X-ray diffraction (Bruker D8 Advance) and transmission electron microscopy (TEM) (JEOL JEM-2100F). The main conclusions were drawn with selective area electron diffraction (SAED) patterns and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectra. Extraction replicas were prepared to investigate the nanometric phosphide precipitates. These were prepared by polishing the surface of the steel, etching it with Vilella's reagent, depositing a carbon coating on the etched surface, dissolving the ferritic matrix with Vilella's reagent and collecting the precipitates embedded in the carbon film with a TEM copper grid covered with a lacey carbon film. Finally, simulations to support the interpretation of the SAED patterns were performed with the CaRIne software.

8.4 Results and discussion

In addition to the phosphides of interest, the microstructure of the material also contains nanometric NiAl-rich β precipitates. Therefore, although the focus of this paper is on the characterization of the phosphides, the images and diffraction patterns also contain information on the NiAl-rich β precipitates.

An XRD pattern of the material aged for 24 h at 600 °C reveals several peaks that do not belong to ferrite or NiAl (figure 8.1). Thermodynamics calculations performed with FactSage 7.3 suggest that the phases other than ferrite and NiAl that should be present in the microstructure are a

chromium-rich (98 %) BCC phase, a M_3P solid solution where M is 73 at% Cr and 27 at% Fe and a M_2P solid solution where M is 50 at% Fe, 43 at% Mo and 7 at% Cr. Two phases in the XRD database (ICDD PDF-2 - 2019) give a strong match with the XRD peaks that do not belong to ferrite or NiAl: $(Cr_{1,2}Ni_{0,8})P$ (reference code 38-0892) and $(CoMn)P$ (reference code 42-0932). Both phases are orthorhombic crystals and have similar lattice parameters $\{(Cr_{1,2}Ni_{0,8})P$ with $a=5.894$, $b=3.493$, $c=6.762$ Å and $(CoMn)P$ with $a=5.960$, $b=3.490$, $c=6.717$ Å}. These results suggest that M_2P phosphides form in ferrite during tempering at 600 °C. The peaks present in the XRD pattern, however, are weak and only the most intense ones are detected. More observations are therefore needed to confirm the nature of the phase(s).

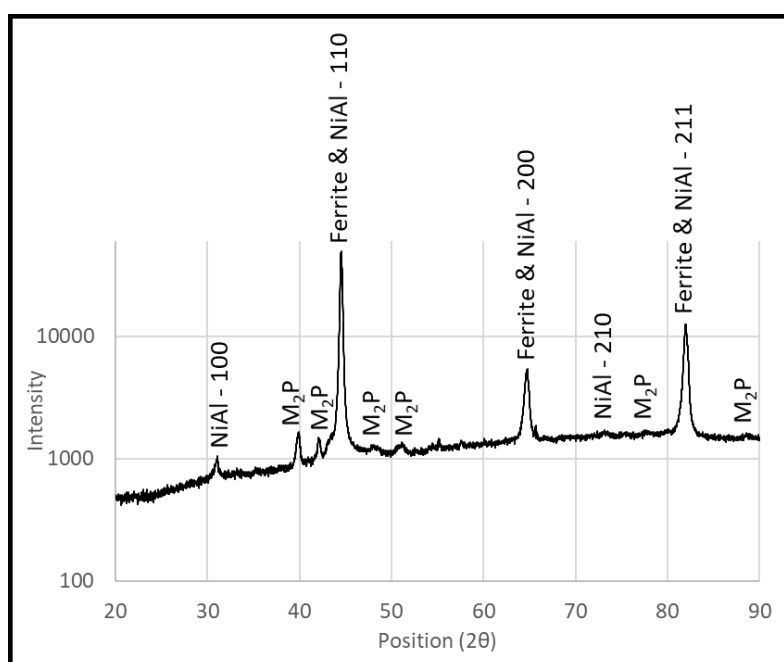


Figure 8.1: XRD spectrum of the material tempered 24 h at 600 °C showing phosphide peaks.

A TEM bright field image of a phosphide precipitate after aging 24 h at 600 °C is presented in figure 8.2 A. This image was taken at the $[010]$ zone axis of the precipitate. The precipitates contain P, Fe, Cr, Mo, Ni (see figure 8.2 D). The measured chemical composition of the precipitate is different from that of the two candidates given by the XRD database as it contains significant amounts of iron and molybdenum. However, one common point with candidate $Cr_{1,2}Ni_{0,8}P$ (reference code 38-0892) is that it contains large amounts of chromium. The measured chemical composition of the precipitate is also in good agreement with the thermodynamics calculations as

Fe, Cr and Mo are indeed involved in the formation of phosphides. The precipitates are elongated with an average length of about 115 nm and an average width of about 30 nm.

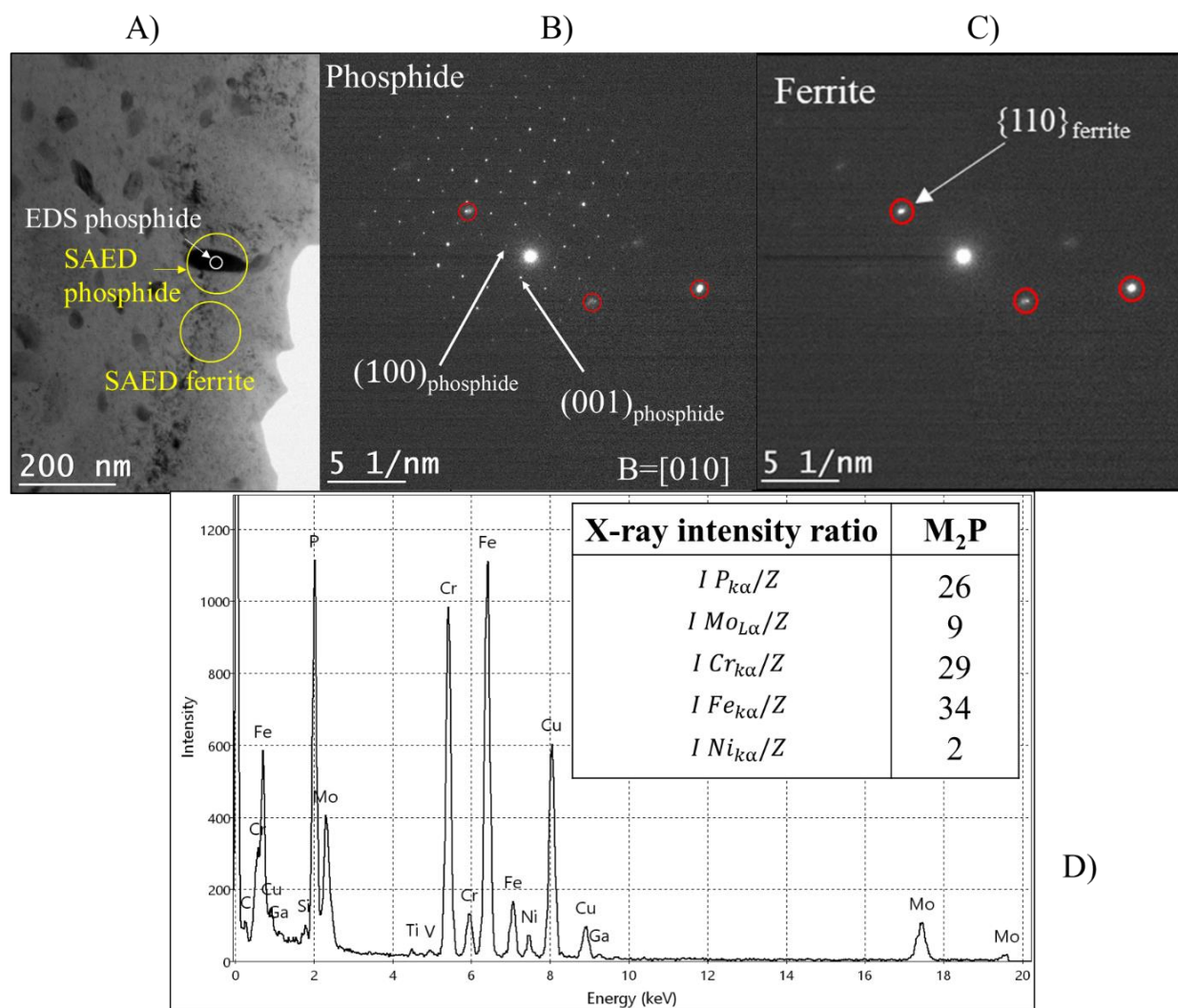


Figure 8.2: A) TEM bright field image of a phosphide after tempering 24 h at 600 °C, B) SAED of the phosphide, C) SAED of the ferrite. Red circles added to the SAED patterns highlight the diffraction spots of ferrite. D) EDS spectrum of the phosphide where $Z = I P_{K\alpha} + I Mo_{L\alpha} + I Cr_{K\alpha} + I Fe_{K\alpha} + I Ni_{K\alpha}$. The Cu peaks come from the Cu grid that supports the sample.

Assuming that the precipitates are orthorhombic M_2P phosphides, it was possible to confirm the crystal structure by electron diffraction with the TEM. A summary of the indexation is presented in figure 8.3 where SAED patterns of three zone axes of the phosphide are presented. All diffraction patterns were obtained from the same M_2P precipitate and include information of the neighbouring ferrite matrix because the precipitate is too small to fill the entire area of the aperture and the full thickness of the lamella prepared by FIB. The lattice parameters a and c were measured in the diffraction pattern of zone axis $[010]$. The lattice parameter b was determined by calculating an average value derived from several d_{hkl} values using the equation $b = k/\sqrt{(1/d_{hkl})^2 - (h/a)^2 - (l/c)^2}$. The values of the lattice parameters of the M_2P phosphide are $a = 5.899 \text{ \AA}$, $b = 3.638 \text{ \AA}$ and $c = 6.841 \text{ \AA}$.

The good agreement between the measured and the calculated angles between the diffraction vectors (see table 8.1) and the good agreement between the measured and the calculated angles between the zone axes (see table 8.2) confirm that the indexation was successful. The angles between the diffraction vectors were measured on the SAED patterns and the measured angles between the zone axes were derived from the position of the goniometer. d_{hkl} values of more M_2P phosphides were measured to confirm that all the phosphides have the same crystal structure. Some of these results are presented in appendix 1. A list of d_{hkl} values is presented in appendix 2. These results confirm that the phosphides formed at 600°C are M_2P where $M = \text{Fe, Cr, Mo, Ni}$.

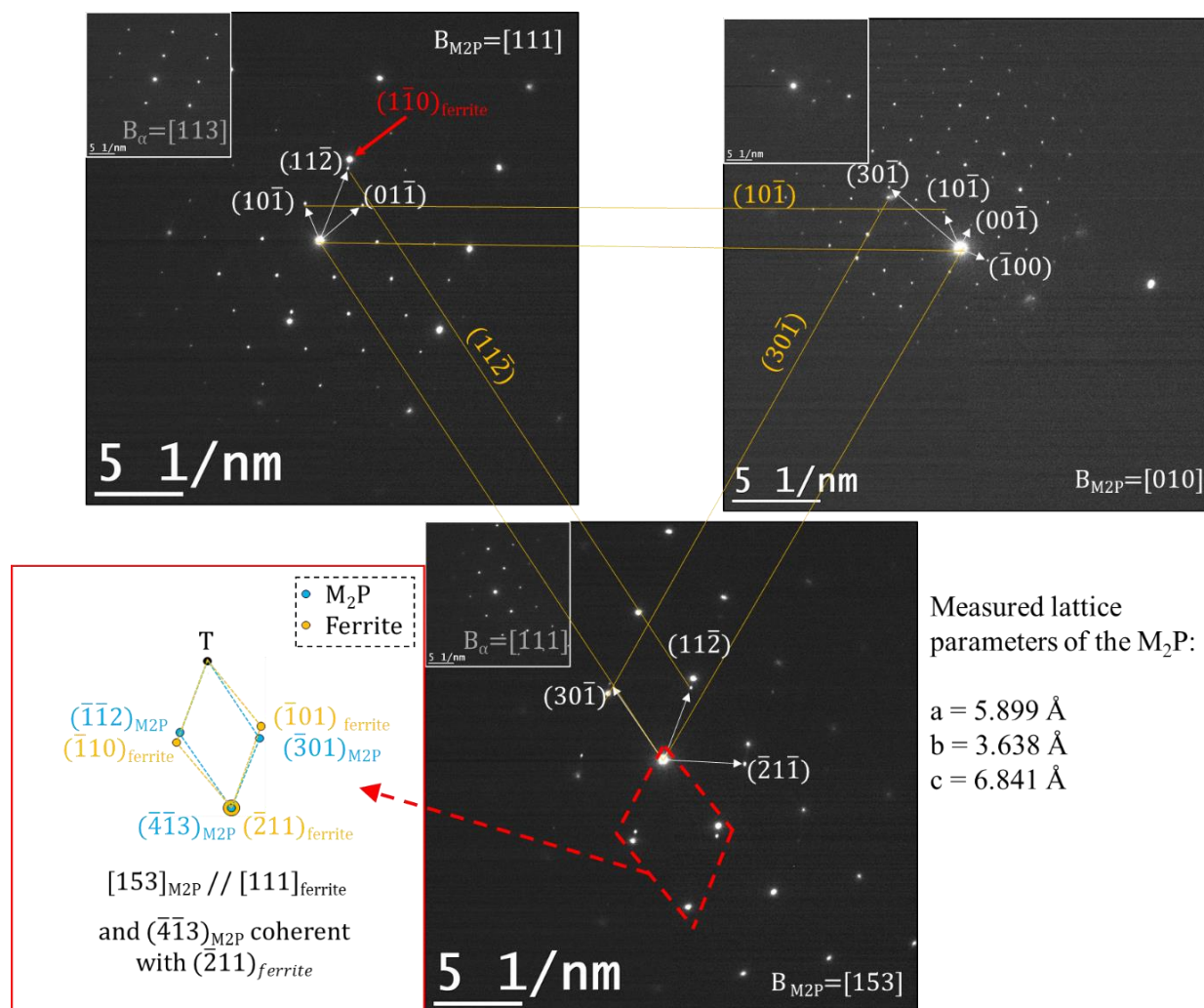


Figure 8.3: Indexation of three zone axes of a M_2P phosphide with common diffraction vectors obtained in the reciprocal space of the precipitate. The sample was tempered 24 h at 600 °C. The insets in the left corner of the SAEDs are the diffraction patterns of ferrite.

Table 8.1: Angles between diffraction vectors of the M_2P phosphides in ferritic steel powder mix 15-8 after sintering 1 h at 1200 °C, cooling to room temperature and tempering 24 h at 600 °C.

Zone Axis	Plane	Plane	Measured angle	Calculated angle
[111]	(10 $\bar{1}$)	(01 $\bar{1}$)	72.3°	72.1°
[010]	(100)	(001)	89.7°	90.0°
[153]	(30 $\bar{1}$)	(11 $\bar{2}$)	56.2°	56.0°

Table 8.2: Angles between zone axes of the M_2P phosphides in ferritic steel powder mix 15-8 after sintering 1 h at 1200 °C, cooling to room temperature and tempering 24 h at 600 °C.

Zone Axis	Zone Axis	Measured angle	Calculated angle
[111] _{M₂P}	[010] _{M₂P}	66.5°	68.1°
[111] _{M₂P}	[153] _{M₂P}	25.5°	27.9°
[153] _{M₂P}	[010] _{M₂P}	49.7°	49.6°

Another characteristic of the M_2P phosphide is that it is semicoherent with the ferrite matrix. Indeed, the $[153]$ zone axis of the phosphide is parallel to zone axis $[111]$ of ferrite (see figure 8.3). Furthermore, the $(\bar{4}\bar{1}3)$ plane (d-spacing = 1.173 Å) of the phosphide is coherent with plane $(\bar{2}11)$ of ferrite (d-spacing = 1.179 Å). Figure 8.3 also shows that the $[111]$ zone axis of the M_2P is parallel to the $[133]$ zone axis of ferrite and that planes $(11\bar{2})$ of M_2P and $(1\bar{1}0)$ of ferrite are almost parallel. More crystallographic relationships were observed on the stereographic projection of the M_2P overlaid to that of ferrite (see figure 8.4). For example, axes $[221]_{M_2P}$ and $[102]_{ferrite}$ are almost parallel as well as axes $[2\bar{1}0]_{M_2P}$ and $[\bar{1}\bar{2}3]_{ferrite}$. However, simulations of the reciprocal lattices of the two phases and their superimposition show that none of these additional parallel zone axes contain a M_2P plane that is coherent with a ferrite plane.

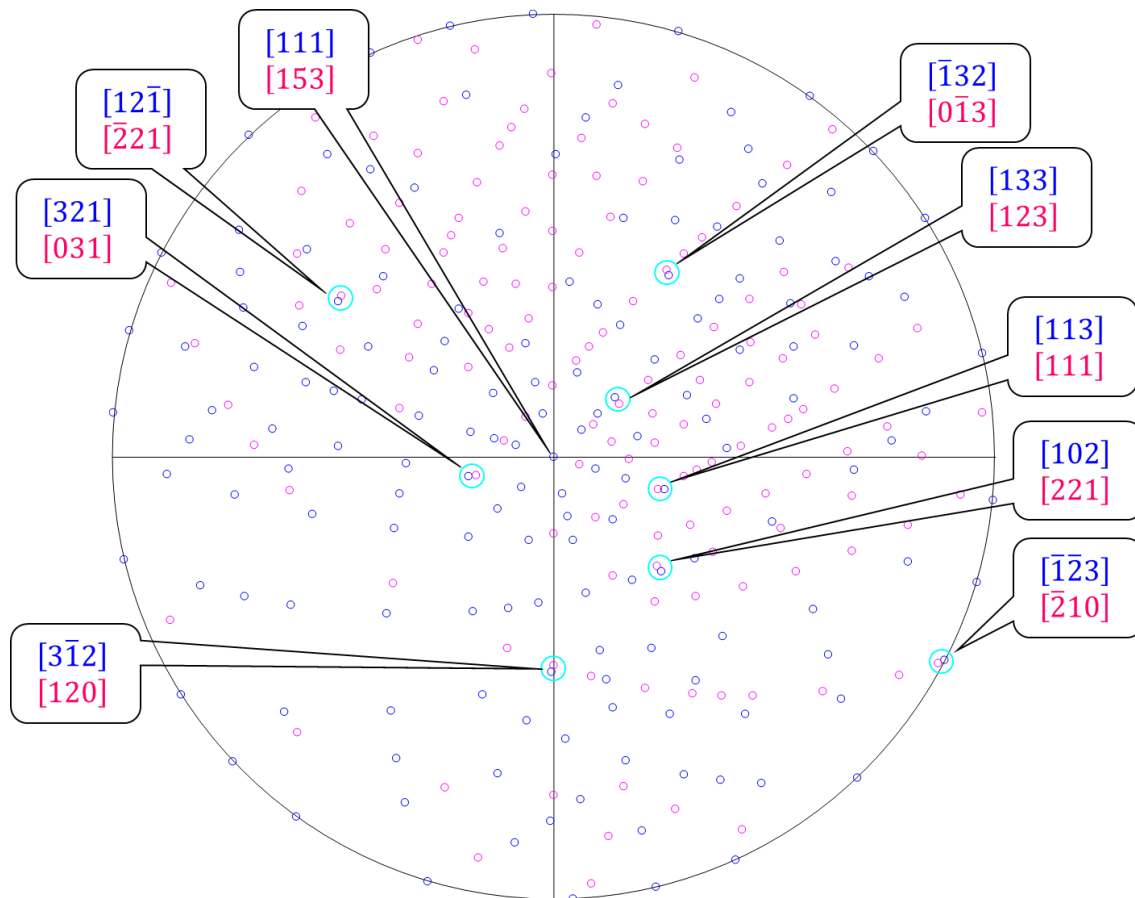


Figure 8.4: Stereographic projection centered on the $[111]_{ferrite}$ and the $[153]_{M_2P}$ zone axes and with $(\bar{2}11)_{ferrite}$ set parallel with $(\bar{4}\bar{1}3)_{M_2P}$ for the material tempered at 600 °C. Calculated with the CaRIne software for hkl values between -3 and 3. Ferrite is in blue and M_2P is in red.

The phosphides formed at 500 °C that generate hardening are different from those formed at 600 °C. This is shown in figure 8.5 where the diffraction patterns of the material tempered at 500 °C are different from those of the material tempered at 600 °C for the same zone axes of ferrite. After tempering at 500 °C, the diffraction spots generated by the phosphides are grouped into a small number of faint and diffused diffraction spots. Streaks are also observed in the SAED at zone axis $\langle 113 \rangle_{\text{ferrite}}$ of the material tempered at 500 °C (see figure 8.5) suggesting that the precipitates are very thin (few nanometers) in the direction parallel to this zone axis. In comparison, the diffraction spots generated by the phosphides of the material tempered at 600 °C are dispersed, brighter and much better defined.

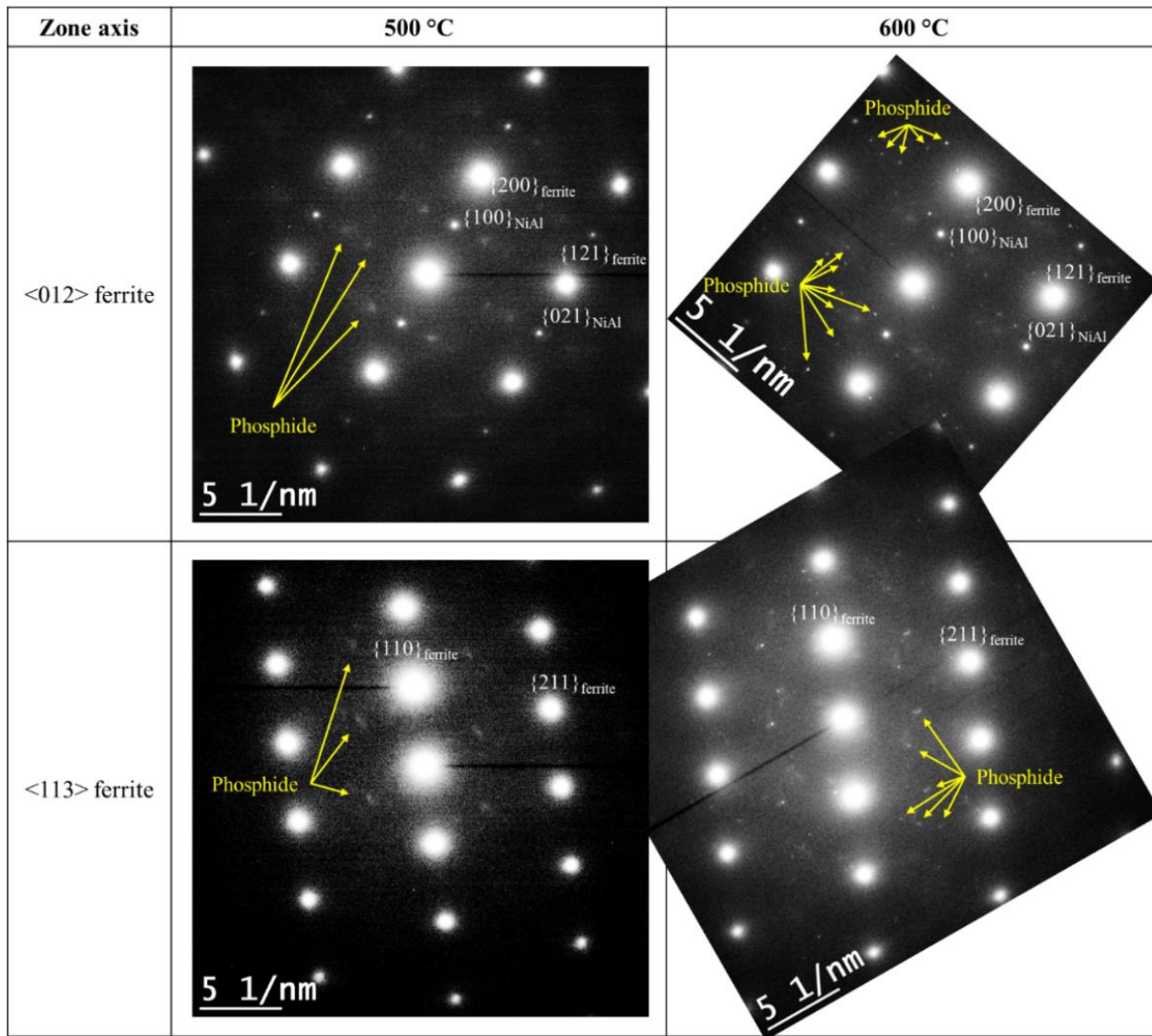


Figure 8.5: Comparison of the SAED of ferrite for the two tempering treatments (24 h at 500 °C VS 24 h at 600 °C) at different zone axes. Diffraction spots that belong to phosphides are highlighted with yellow arrows.

Figure 8.6 shows the $\langle 001 \rangle$ zone axis of ferrite after tempering 24 h at 500 °C. Diffraction spots of the hardening phosphides are difficult to observe in this diffraction pattern because they are convoluted with the diffraction spots of ferrite. The inset in figure 8.6, however, shows that faint diffraction spots are located very close to the $\{200\}$ and $\{110\}$ diffraction spots of ferrite and figure 8.7 shows one way to highlight these additional diffraction spots by tilting away from the $\langle 001 \rangle$ zone axis of ferrite.

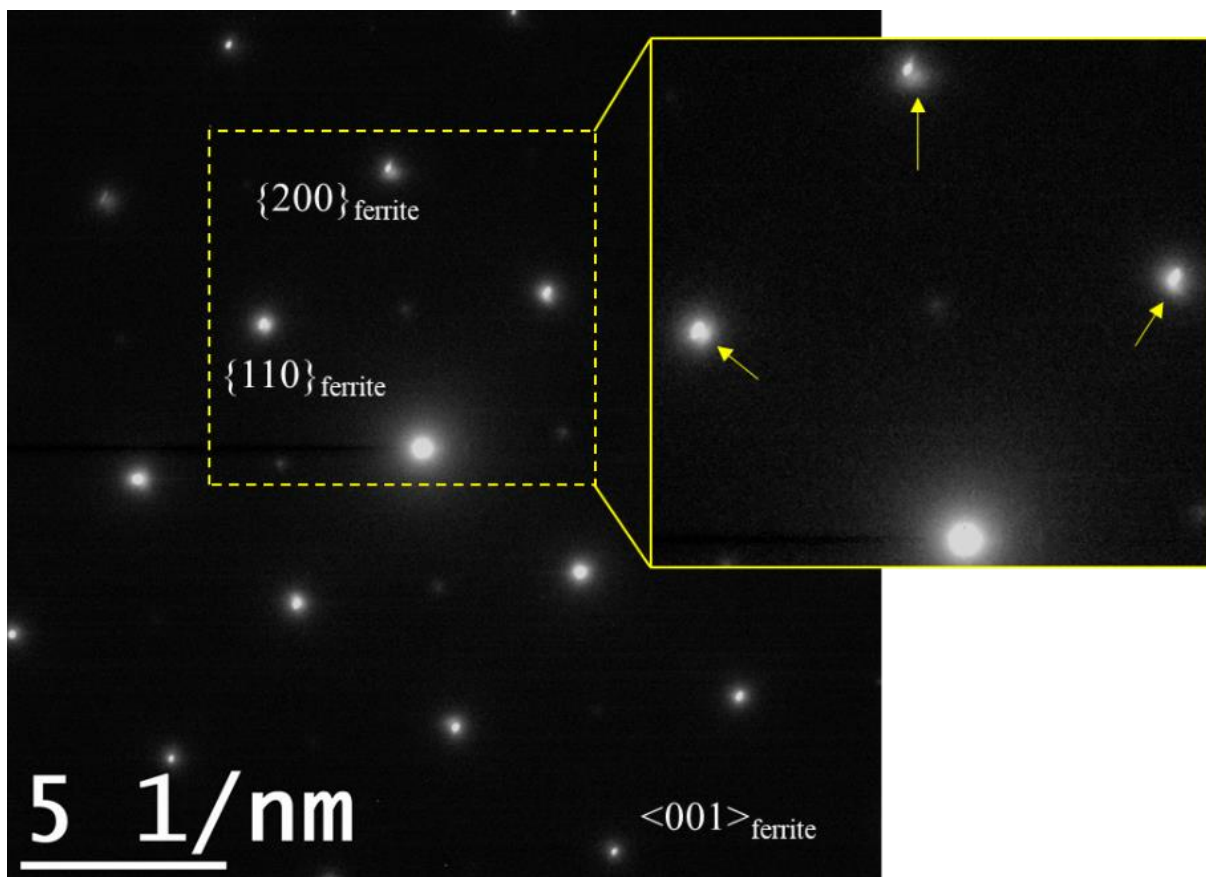


Figure 8.6: Diffraction pattern of the ferrite matrix at zone axis $\langle 001 \rangle$ after tempering 24h at 500 °C.

Starting at the $\langle 001 \rangle$ zone axis (figure 8.7 A), the sample is tilted about 10° following the $\{200\}$ Kikuchi lines (figure 8.7 B). At that position, away from the zone axis, the conditions minimize the diffraction intensity of the $\{110\}$ planes of ferrite and highlight the faint diffraction spots that are located very close to those associated with the $\{110\}$ planes of ferrite (figure 8.7 B). Figure 8.8, which presents a centered dark field image of the NiAl precipitates (figure 8.8 A) and a centered dark field image obtained with one of the faint diffraction spot (figure 8.8 B), shows that the faint diffraction spot does not come from NiAl. It originates from another phase, most likely the hardening phosphides. It can be concluded from these observations that some of the planes of the phosphides formed at 500 °C are parallel to the $\{200\}$ and $\{110\}$ planes of ferrite.

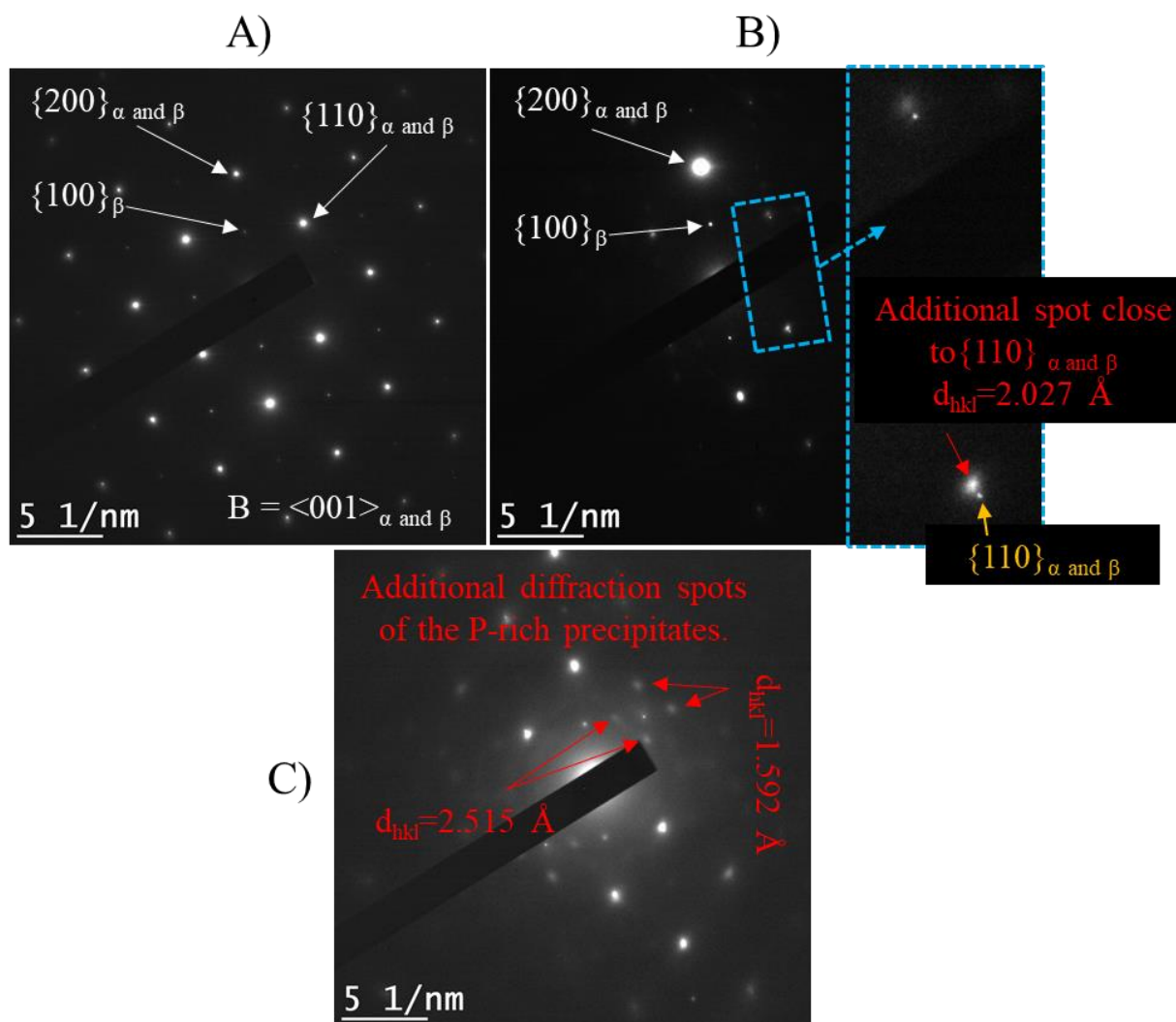


Figure 8.7: A) [001] zone axis of ferrite and NiAl after tempering at 500 °C for 24 h, B) diffraction pattern 9.4° away from $B = [001]$ following the (200) Kikuchi lines and C) diffraction pattern 0.6° away from the (200) diffraction spot presented in B.

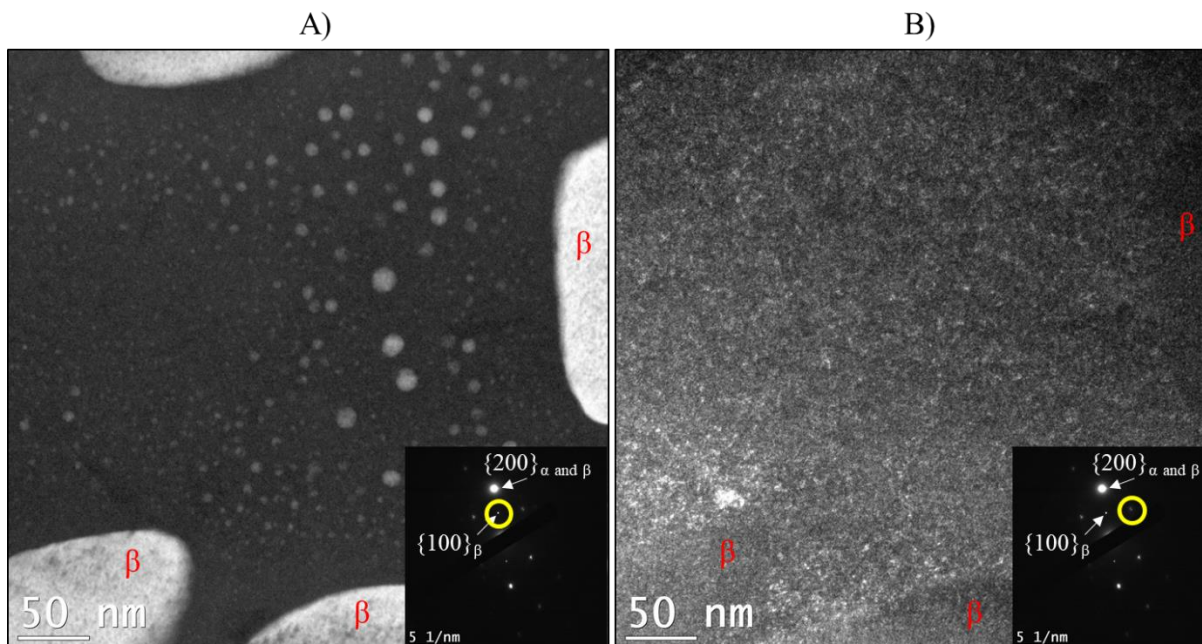


Figure 8.8: Centered dark field images of the same area of A) the NiAl precipitates with diffracted beam $\{100\}$ and B) the hardening phosphides.

Tilting about 0.5° away from the $\{200\}$ diffraction spot of ferrite presented in figure 8.7 B reveals more diffraction spots that belong to the hardening phosphides (figure 8.7 C). These diffraction spots (figure 8.7 C) were used to perform centered dark-field imaging (see figure 8.9). A bright-field image is also included because of the enhanced contrast obtained with this diffraction condition. Yellow arrows highlight some of the hardening phosphides that are present in both images. These images and those presented in figure 8.8 B show that the hardening phosphides are very small (nanometric) and numerous.

The d-spacing of some of the additional diffraction spots ($2.027 \text{ \AA}$ in figure 8.7 B and $2.515 \text{ \AA}$ in figure 8.7 C) obtained for the material tempered at 500°C do not fit with the d-spacings of the M_2P precipitates obtained at 600°C . This shows that the crystal structure of the phosphides that form at 500°C is different from that of those that form at 600°C .

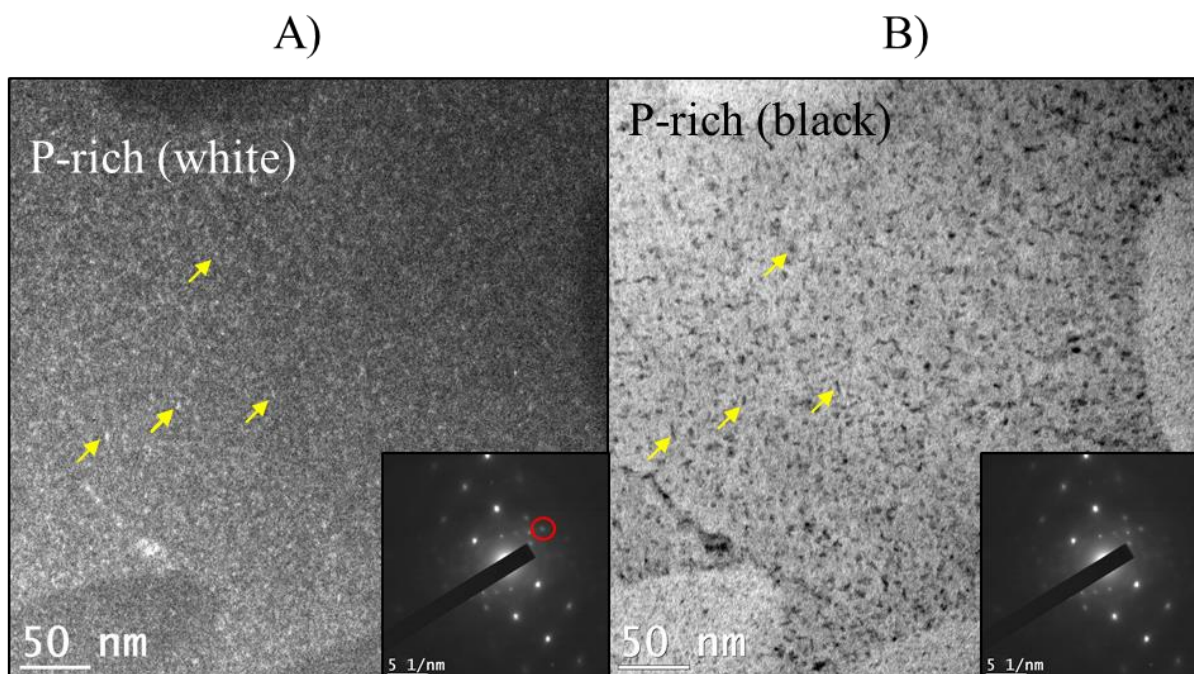


Figure 8.9: A) centered dark-field image of the phosphides and B) bright field image after tempering 24 h at 500 °C in the ferrite matrix between 4 larger primary NiAl-rich β precipitates. The red circle shows the diffracted beam that was centered to obtain the dark field image. The yellow arrows highlight phosphides observed with different diffraction conditions.

Extraction replicas were prepared to determine the chemical composition of the nanometric phosphides by EDS analysis. The results presented in figure 8.10 show that after tempering 24 h at 500 °C, the phosphides are alloyed with P, Cr, Fe and Mo. The Cu and Si peaks come from spurious X-rays as shown in the hole count spectrum in figure 8.10. The TEM bright field image included in figure 8.10 shows that the size of the hardening phosphides is about 5 nm. These results show that the chemical composition of the phosphides formed at 500 °C is different from that of the M_2P formed at 600 °C. Indeed, the phosphides formed at 500 °C do not contain nickel while those formed at 600 °C contain small amounts of nickel. Another difference is the relative amount of Cr and Fe in the precipitates with the precipitates formed at 500 °C containing more Cr and less Fe than the precipitates formed at 600 °C. Thus, the $I_{Cr_{k\alpha}}/I_{Fe_{k\alpha}}$ ratio is 1.48 (see figure 8.10) and 0.85 (see figure 8.2) for the precipitates formed at 500 and at 600 °C respectively.

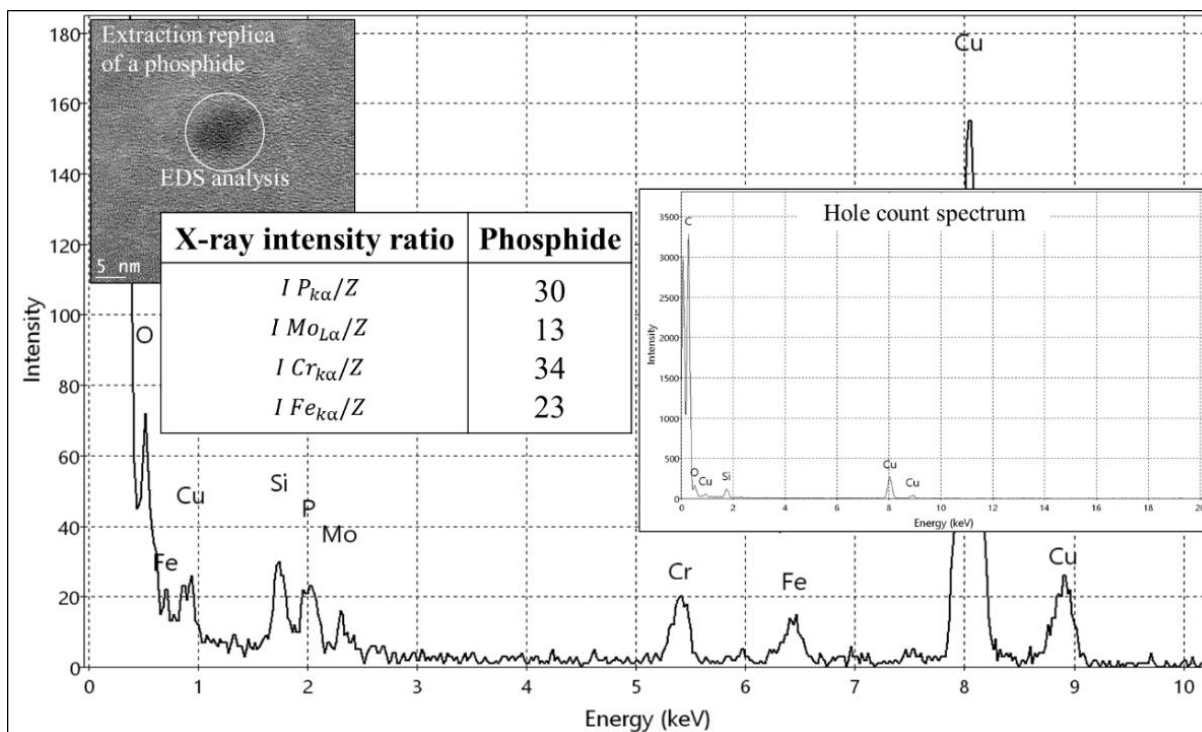


Figure 8.10: EDS spectrum of a nanometric phosphide after tempering 24 h at 500 °C with X-ray intensity ratios extracted from the spectrum (where $Z = I Si_{K\alpha} + I P_{K\alpha} + I Mo_{L\alpha} + I Cr_{K\alpha} + I Fe_{K\alpha}$), a TEM bright field image of the precipitate on the extraction replica and a EDS spectrum in a hole of the grid. The Cu peaks come from the Cu grid that supports the sample.

To summarize, phosphides alloyed mainly with chromium and iron and also containing molybdenum and, depending on the temperature, nickel, precipitate in a ferritic steel alloyed with 13%Cr, 9%Ni, 2%Mo, 0.8%Si, 6%Al, 1.2%P and Fe in wt%. As it is commonly observed with age hardening, the precipitates responsible for hardening are metastable and transition to a more stable phase when they are given enough energy. The characteristics of the precipitates that form at 500 and at 600 °C are summarized in table 8.3.

Table 8.3: Comparison of the phosphides formed during tempering 24 h at 500 °C and 600 °C.

	After tempering 24 h at 500 °C	After tempering 24 h at 600 °C
Shape and dimensions	Dimensions of about 5 nm	Elongated Average length ≈ 115 nm Average width ≈ 30 nm
Coherency	Semicoherent with ferrite	Semicoherent with ferrite $[153]_{\text{M2P}} // [111]_{\text{ferrite}}$ and $(\bar{4}\bar{1}3)_{\text{M2P}}$ coherent with $(\bar{2}11)_{\text{ferrite}}$ $d_{413 - \text{M2P}} = 1.173 \text{ \AA}$ $d_{211 - \text{ferrite}} = 1.179 \text{ \AA}$
Chemical composition	P, Cr, Fe, Mo	P, Fe, Cr, Mo, Ni
Crystal structure	Not investigated	Orthorhombic
Lattice parameters	Not investigated	$a = 5.899 \text{ \AA}$ $b = 3.638 \text{ \AA}$ $c = 6.841 \text{ \AA}$

8.5 Funding

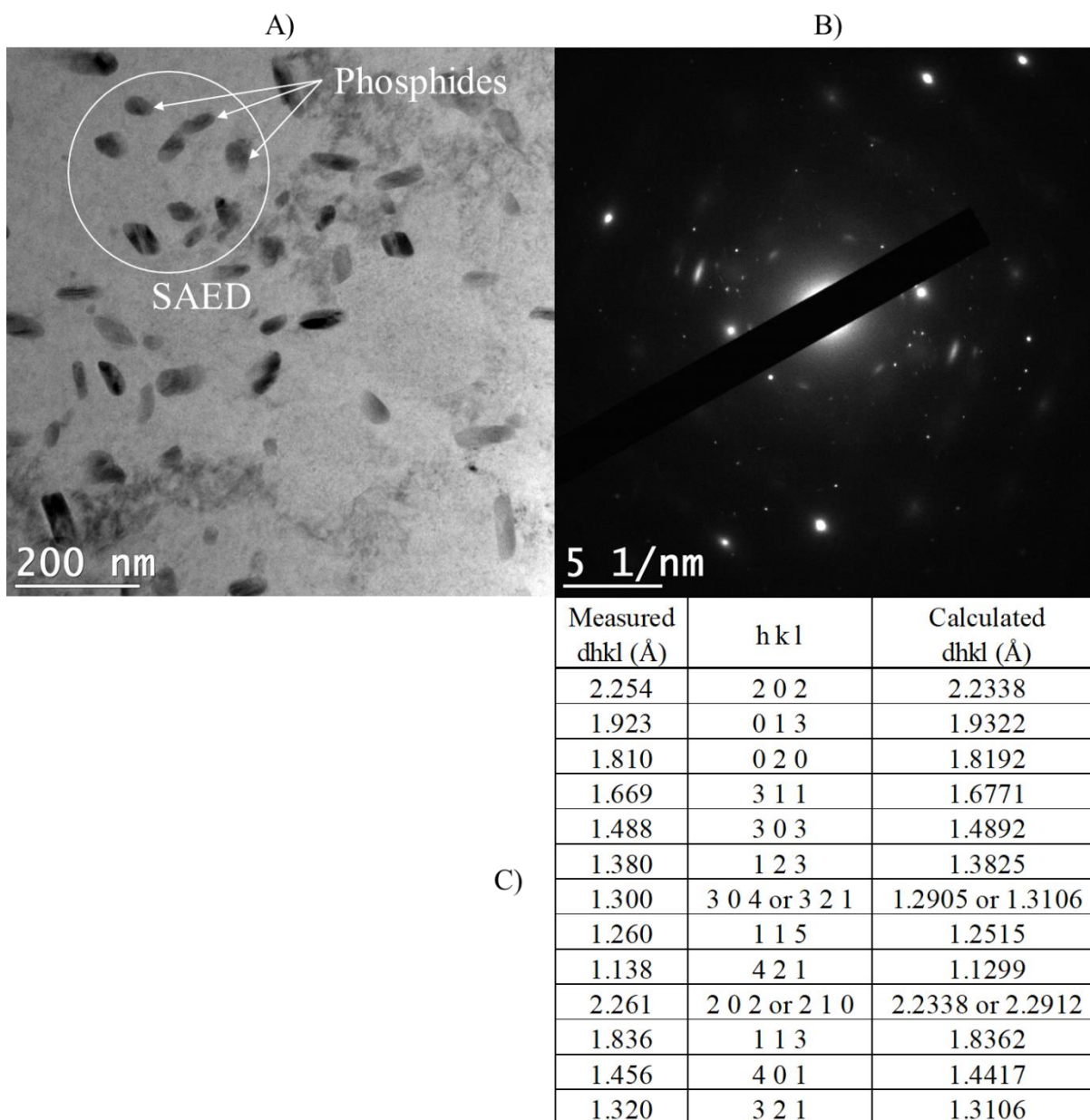
This work was supported by the Metal Transformation Research and Innovation Consortium (CRITM) [grant number 2016-014]; and Tenneco Powertrain.

8.6 Conclusions

Steels alloyed with both chromium and phosphorus can be age-hardened as a result of the precipitation of Cr-rich phosphides. These hardening phosphides were observed and characterized for the first time in this paper. For a steel alloyed with 13%Cr, 9%Ni, 2%Mo, 0.8%Si, 6%Al, 1.2%P and Fe (wt%), the hardening phosphides that form during tempering at 500 °C are alloyed with P, Cr, Fe and Mo. They transition to M_2P precipitates after aging 24 h at 600 °C where $M = Fe, Cr, Mo, Ni$. After aging at 600 °C, the [153] zone axis of the M_2P precipitate is parallel to the [111] zone axis of ferrite and the $(\bar{4}\bar{1}3)$ plane (d-spacing = 1.173 Å) of the phosphide is coherent with the $(\bar{2}11)$ plane (d-spacing = 1.179 Å) of ferrite. The M_2P precipitates are orthorhombic and their lattice parameters are $a = 5.899$ Å, $b = 3.638$ Å and $c = 6.841$ Å.

In powder metallurgy, phosphorus can be admixed in the form of Fe_3P particles to generate a phosphorus-rich liquid phase that activates sintering. The results presented in this paper demonstrate that phosphorus can also be admixed to chromium-containing steels to increase their strength by forming nanometric chromium-rich phosphides. Using Cr-rich phosphides to harden low alloyed ferritic materials could be effective, for example, to improve the resistance to wear of moving magnetic parts (e.g. electromagnetic valves) [51]. More generally, it could also be used to increase the strength of the typically soft ferritic stainless steels for applications requiring high wear and corrosion resistance.

8.7 Appendix 1: SAED that includes multiple M_2P phosphides after aging 24 h at 600 °C and comparison between the measured and the calculated d_{hkl} values.



8.8 Appendix 2: list of d_{hkl} distances for the M_2P phosphide that was characterized in this paper

h k l	d_{hkl} (Å)	h k l	d_{hkl} (Å)	h k l	d_{hkl} (Å)
0 0 2	3.4206	2 0 3	1.8041	4 0 0	1.4748
0 1 1	3.2123	0 0 4	1.7103	4 0 1	1.4417
1 0 2	2.9591	3 0 2	1.7048	2 2 2	1.4106
2 0 0	2.9496	1 2 1	1.6849	1 2 3	1.3825
1 1 1	2.8212	3 1 1	1.6771	3 1 3	1.3782
2 0 1	2.7085	1 0 4	1.6426	2 1 4	1.3706
1 1 2	2.2957	2 1 3	1.6163	4 1 0	1.3668
2 1 0	2.2912	0 2 2	1.6062	4 0 2	1.3543
2 0 2	2.2338	1 2 2	1.5498	4 1 1	1.3403
2 1 1	2.1726	2 2 0	1.5484	1 0 5	1.3328
1 0 3	2.1270	3 1 2	1.5437	3 2 1	1.3106
0 1 3	1.9322	2 2 1	1.5102	3 0 4	1.2905
3 0 1	1.8899	1 1 4	1.4971	2 2 3	1.2810
1 1 3	1.8362	3 0 3	1.4892	0 1 5	1.2807
0 2 0	1.8192	2 0 4	1.4795	4 1 2	1.2692

h k l	d_{hkl} (Å)	h k l	d_{hkl} (Å)	h k l	d_{hkl} (Å)
1 1 5	1.2515	0 0 6	1.1402	4 1 4	1.0677
0 2 4	1.2461	4 2 1	1.1299	5 1 2	1.0664
3 2 2	1.2439	3 0 5	1.1231	2 3 2	1.0658
2 0 5	1.2412	1 3 2	1.1222	2 0 6	1.0635
4 0 3	1.2384	2 3 0	1.1217	1 3 3	1.0536
1 2 4	1.2192	1 0 6	1.1195	3 2 4	1.0525
3 1 4	1.2162	4 0 4	1.1169	5 0 3	1.0479
0 3 1	1.1942	5 0 2	1.1153	2 2 5	1.0253
2 1 5	1.1747	5 1 1	1.1075	4 2 3	1.0237
4 1 3	1.1723	2 3 1	1.1069	2 1 6	1.0208
1 3 1	1.1704	4 2 2	1.0863	3 3 1	1.0207
5 0 1	1.1627	1 2 5	1.0752	5 1 3	1.0070
3 2 3	1.1523	3 1 5	1.0731	2 3 3	1.0065
2 2 4	1.1479	0 3 3	1.0708	4 0 5	1.0030
4 2 0	1.1456	1 1 6	1.0700		

CHAPITRE 9 DÉVELOPPEMENT DE MÉLANGES CONTENANT MOINS DE Fe_3P

Selon les résultats présentés jusqu'à maintenant, des dispositions spéciales doivent être mises en place pour fritter convenablement les aciers contenant de l'aluminium. Si celles-ci sont négligées, l'aluminium réagit avec l'oxygène ou l'azote environnant ce qui empêche sa mise en solution dans l'acier et la formation de NiAl .

Dans les chapitres 5 et 7 il a été démontré qu'il est préférable que le frittage d'un acier contenant de l'aluminium soit effectué avec une phase liquide. Cette dernière submerge les flocons d'alumine qui se forment en surface des particules et les transforme en particules arrondies. Bien que la phase liquide riche en phosphore se soit avérée efficace, la quantité nécessaire requise pour assurer cette efficacité génère un réseau intergranulaire riche en phosphore qui rend le matériau fragile. Dans le cas du cuivre, son efficacité a été démontrée avec un mélange contenant 20 %m de particules de poudre LCR0, mais pas dans des mélanges dont l'objectif est d'obtenir une distribution homogène de l'aluminium.

Ce chapitre présente donc le travail accompli pour développer un mélange dont les objectifs sont de fritter convenablement un acier allié avec de l'aluminium tout en évitant la formation d'un réseau intergranulaire riche en phosphore.

9.1 Effets du cuivre et de l'étain

La recherche pour le développement d'un acier ferritique de type Fe-Cr-Ni-Al sans réseau intergranulaire riche en phosphore a mené au développement de mélanges contenant du cuivre. Le cuivre forme une phase liquide qui permet d'arrondir l'alumine lors du frittage (voir chapitre 5.4.3) et, grâce à sa ductilité, devrait être en mesure de remplacer le réseau fragile riche en phosphore par un réseau plus tenace.

Des résultats obtenus avec deux mélanges, un contenant 5 %m de Cu (le mélange 5Cu-0Sn) et l'autre 15 %m de Cu (le mélange 15Cu-0Sn), sont présentés dans le tableau 9.1. Les mélanges contiennent également la poudre de base d'acier inoxydable 316L, 15 %m de FeAl et 2% de Fe_3P . Les mélanges ont été compactés à 625 MPa et frittés avec le profil de frittage usuel de ce

projet (900 °C/h jusqu'à 500 °C pendant 20 min suivi de 900 °C/h jusqu'à 1200 °C pendant 1 h suivi d'un refroidissement dans la partie froide du tube dans un gaz d'argon/hydrogène (2.5 % H₂)).

Tableau 9.1 Deux mélanges montrant l'effet du cuivre sur la densité et la dureté.

	316L	FeAl	Fe ₃ P	Cu	Kenolube	Densité à vert (g/cm ³)	Densité après frittage (g/cm ³)	Dureté après frittage (HRA)
5Cu-0Sn	Bal.	15	2	5	0.5	5.8	5.5	47
15Cu-0Sn	Bal.	15	2	15	0.5	6.0	6.2	54

La densité du mélange 5Cu-0Sn diminue suite au frittage. Elle passe de 5.8 après compaction à 5.5 g/cm³. L'image à faible grossissement à la figure 9.1 A révèle que cette diminution de la densité est due à la formation d'un réseau interparticulaire d'alumine. Ainsi, l'ajout de 5 %m de Cu n'est pas suffisant pour empêcher la création d'un réseau d'alumine.

Le mélange 15Cu-0Sn, quant à lui, génère une assez grande quantité de phase liquide pour récolter et arrondir l'alumine qui se forme lors du frittage. L'augmentation de la densité et les images à la figure 9.1 B en témoignent. Cependant, le cuivre en excès diffuse dans la ferrite et y précipite. De plus, ces précipités riches en cuivre sont souvent collés à des précipités NiAl. Il semblerait donc qu'une de ces phases agisse comme site de germination hétérogène pour l'autre phase. Cette hypothèse a été vérifiée par des observations MET pour un autre matériau dans la section 9.3. Dans le cas de la section 9.3, ce sont des nanoprecipités de cuivre qui servent de site de germination pour le NiAl. La précipitation du NiAl sur le cuivre a aussi été rapportée par Shen et al. [94] pour un acier contenant 3.2 %m de Ni, 1.1 %m de Al, 1.6 %m de Cu et du fer. En raison de cette coprecipitation, la morphologie des précipités NiAl est modifiée, leur taille augmente. Ces changements expliquent au moins en partie la dureté relativement faible obtenue après frittage (54 HRA) comparativement au mélange 15-8 du chapitre 7 (63 HRA après frittage).

Dans le but d'éviter les changements morphologiques des précipités NiAl, de l'étain a été ajouté au mélange afin de limiter la diffusion du cuivre dans l'acier en faisant l'hypothèse que la présence d'étain inciterait une partie du cuivre à participer à la formation d'un réseau interparticulaire de bronze ce qui diminuerait la quantité de précipités de cuivre dans la ferrite. Pour ce faire, 5 %m d'étain a été ajouté aux mélanges 5Cu-0Sn et 15Cu-0Sn. Ces mélanges et quelques résultats sont présentés dans le tableau 9.2. Ces mélanges ont été compactés à 625 MPa et frittés avec le profil

de frittage usuel de ce projet (900 °C/h jusqu'à 500 °C pendant 20 min suivi de 900 °C/h jusqu'à 1200 °C pendant 1 h suivi d'un refroidissement dans la partie froide du tube dans un gaz d'argon/hydrogène (2.5 % H₂)).

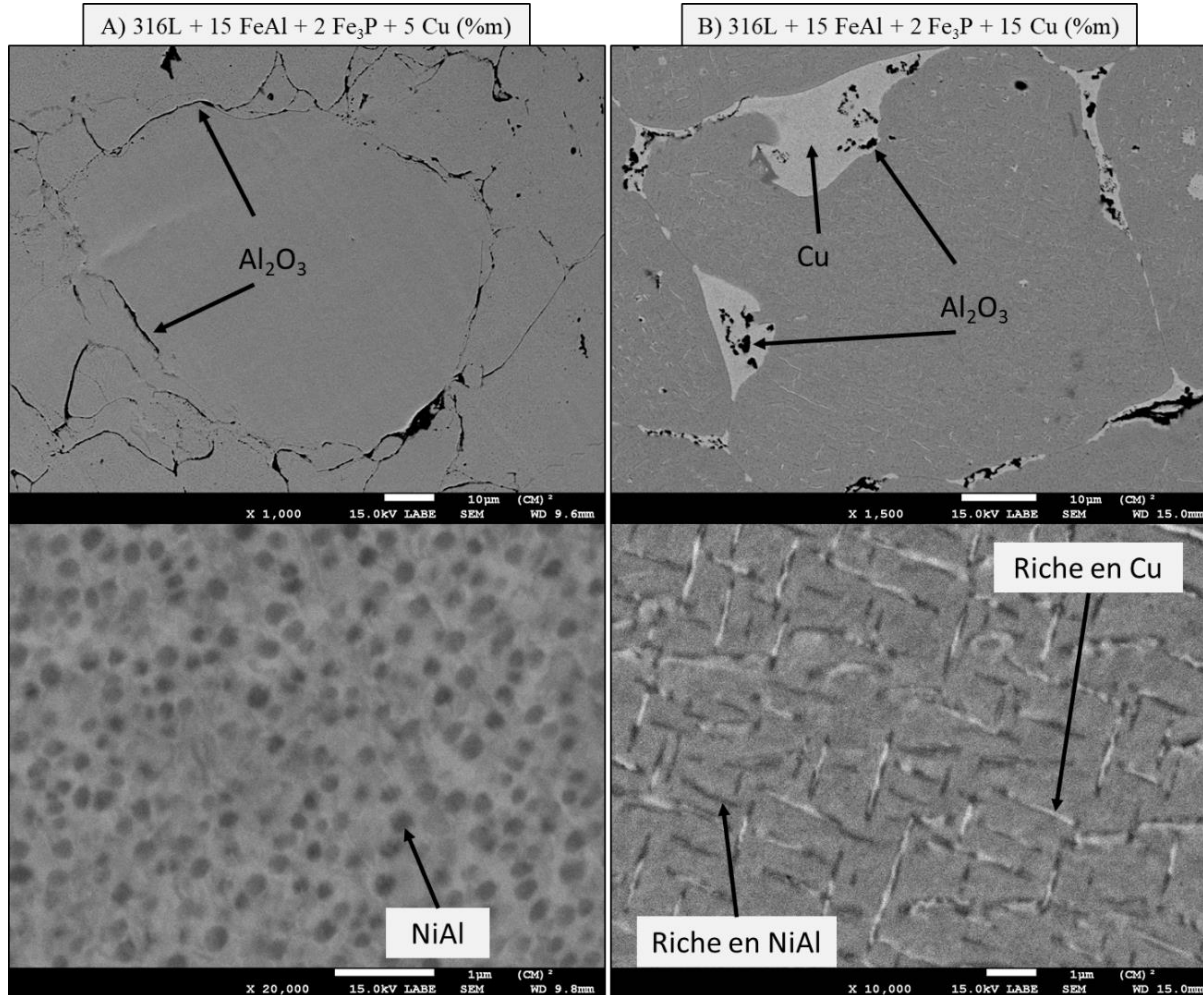


Figure 9.1 Effet du cuivre sur la morphologie de l'alumine et la morphologie des précipités NiAl pour un mélange contenant la poudre de base 316L, 15 %m de FeAl, 2 %m de Fe₃P et A) 5 %m de Cu et B) 15 %m de Cu.

Tableau 9.2 Mélanges à base de 316L contenant du cuivre et de l'étain.

	316L	FeAl	Fe ₃ P	Cu	Sn	Kenolube	Densité à vert (g/cc)	Densité après frittage (g/cm³)	Dureté après frittage (HRA)
5Cu-5Sn	Bal.	15	2	5	5	0.5	6.2	6.4	60
15Cu-5Sn	Bal.	15	2	15	5	0.5	6.1	6.5	64

Les valeurs de densité montrent que l'ajout d'étain, qui génère lui aussi une phase liquide, améliore la densité des deux mélanges. L'effet est particulièrement intéressant pour le mélange 5Cu-5Sn puisque l'ajout de l'étain permet de générer une quantité suffisante de phase liquide pour rassembler l'alumine dans un réseau riche en Cu-Sn (voir la figure 9.2 A) et activer le frittage.

L'effet de l'étain sur la dureté est évident. Ajouter 5 %m d'étain permet d'augmenter la dureté des deux matériaux. Dans le cas du matériau contenant 5 %m de Cu, la dureté après frittage passe de 47 à 60 HRA grâce à l'ajout de 5 %m de Sn alors que celle du matériau contenant 15 %m de Cu passe de 54 à 64 HRA.

Pour le matériau 5Cu-5Sn, l'étain a pour effet de diminuer le nombre et la taille des précipités NiAl visibles au MEB (comparer la figure 9.1 A avec la figure 9.2 A). De plus, des précipités sphériques blancs dont le diamètre est plus petit que 200 nm se forment dans la matrice ferritique. Le spectre EDS de la phase blanche présenté à la figure 9.3 montre que cette phase contient du Sn, du Cu et du Ni. Bien que l'intensité des pics de Sn soit faible, la concentration en %m est élevée. En effet, après comparaison du spectre mesuré avec des spectres simulés avec le logiciel du NIST DTSA-II, il est conclu que la composition chimique des précipités blancs est d'environ 47.8 %Sn, 26 %Ni, 26 %Cu et 0.2 %Al en %m (voir la page 175). Le Sn et le Cu diffusent donc à l'intérieur de l'acier lors du frittage et réagissent avec le Ni préallié pour former des précipités probablement de type (Cu,Ni)Sn. D'après les observations MET réalisées pour un autre matériau et présentées dans le chapitre 9.3, il est possible que ces précipités sphériques soient des Cu_9NiSn_3 . La réaction entre le Sn, le Cu et le Ni préallié a pour effet de diminuer la quantité de nickel libre dans la ferrite ce qui diminue la quantité de NiAl qui peut précipiter en plus d'en diminuer la température du solvus. Pour un taux de refroidissement donné, les précipités qui se forment à plus faible température disposent de moins d'énergie pour croître. C'est probablement la raison pour laquelle l'acier allié avec du Sn contient une moins grande quantité de NiAl visible au MEB que l'acier qui ne contient pas de Sn.

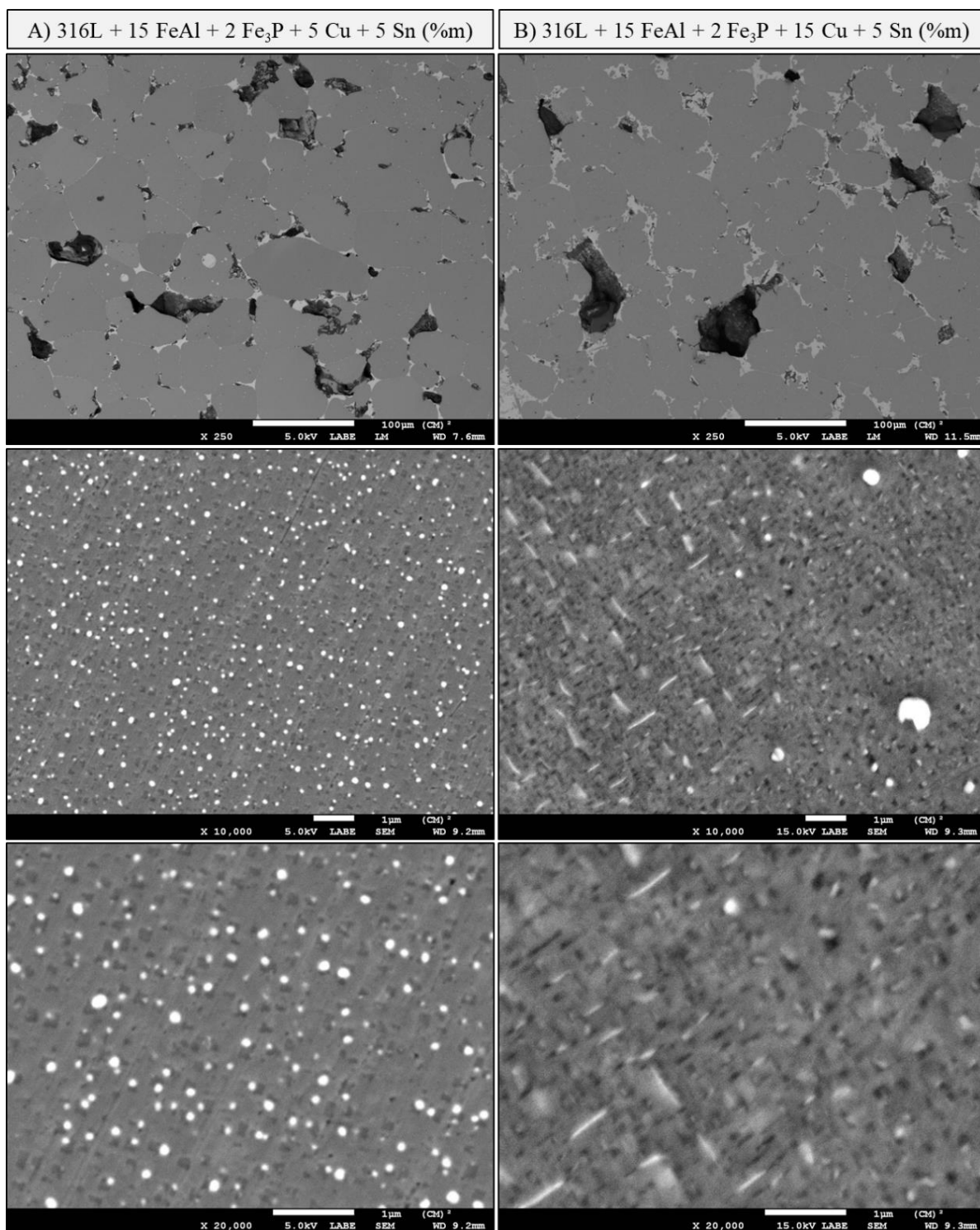


Figure 9.2 Effet de l'ajout de 5 %m d'étain sur la morphologie de l'alumine et celle des précipités NiAl pour un mélange contenant la poudre de base 316L, 15 %m de FeAl, 2 %m de Fe₃P et A) 5 %m de Cu et B) 15 %m de Cu.

Bien qu'une moins grande quantité de précipités NiAl soit visible au MEB dans le matériau 5Cu-5Sn que dans le matériau 5Cu-0Sn, le premier est plus dur que le second (60 vs 47 HRA). Plusieurs raisons peuvent expliquer l'augmentation de la dureté. Une première hypothèse est l'amélioration du frittage. En effet, le matériau sans Sn contient un réseau interparticulaire d'alumine alors que les particules dans le matériau contenant du Sn partagent une plus grande quantité de liens métallurgiques. Une deuxième hypothèse est la formation de précipités (Cu,Ni)Sn. Tout dépendant de leur dureté, ceux-ci pourraient potentiellement augmenter celle du matériau. L'hypothèse la plus plausible est probablement celle de la meilleure qualité de frittage.

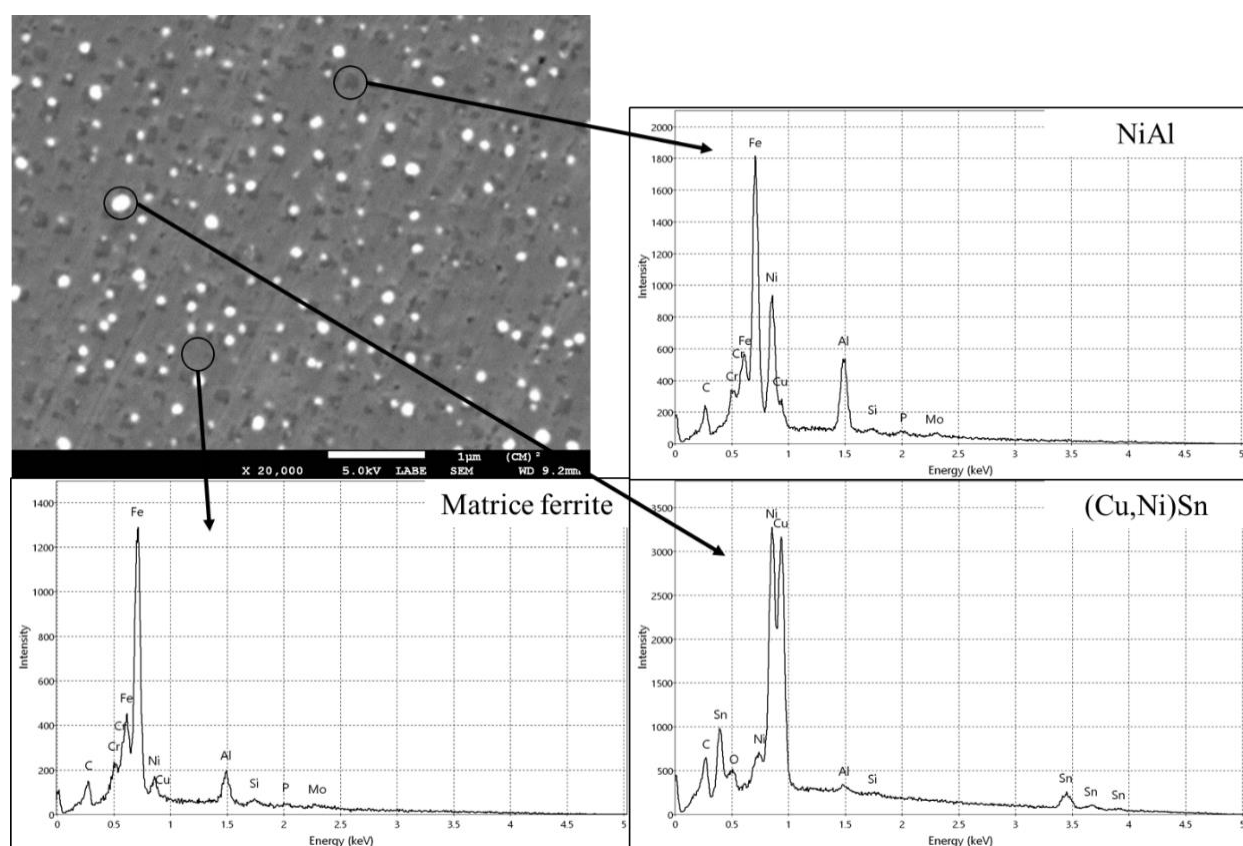


Figure 9.3 Analyses EDS des phases dans le matériau 5Cu-5Sn, $E_0 = 5$ keV.

L'effet de l'étain sur la microstructure du matériau 15Cu-5Sn est similaire à celui observé pour le mélange 5Cu-5Sn. L'étain modifie la nature des précipités riches en cuivre qui se forment. Cependant, la composition chimique de ceux-ci est différente de ceux qu'on retrouve dans le matériau 5Cu-5Sn. En effet, ceux du matériau 15Cu-5Sn ne contiennent pas beaucoup de nickel alors que ceux du matériau 5Cu-5Sn en contiennent une fraction importante.

L'étain permet également un net changement de la morphologie des précipités NiAl (comparer la figure 9.1 B avec la figure 9.2 B). Dans le cas du matériau 15Cu-0Sn, les observations suggèrent que des précipités de cuivre semi-cohérents avec la ferrite se forment en premier et que le NiAl précipite par la suite sur le cuivre puisque qu'en l'absence de cuivre le NiAl forme des cubes et des sphères (figure 9.1 B comparativement à la figure 9.1 A). Les précipités contenant du Cu et du Sn, quant à eux, ne sont pas semi-cohérents et précipitent peut-être à plus basse température que les précipités de cuivre ce qui pourrait expliquer une plus faible interaction avec le NiAl. Le résultat est une dureté nettement supérieure à celle du matériau sans étain (64 comparativement à 54 HRA).

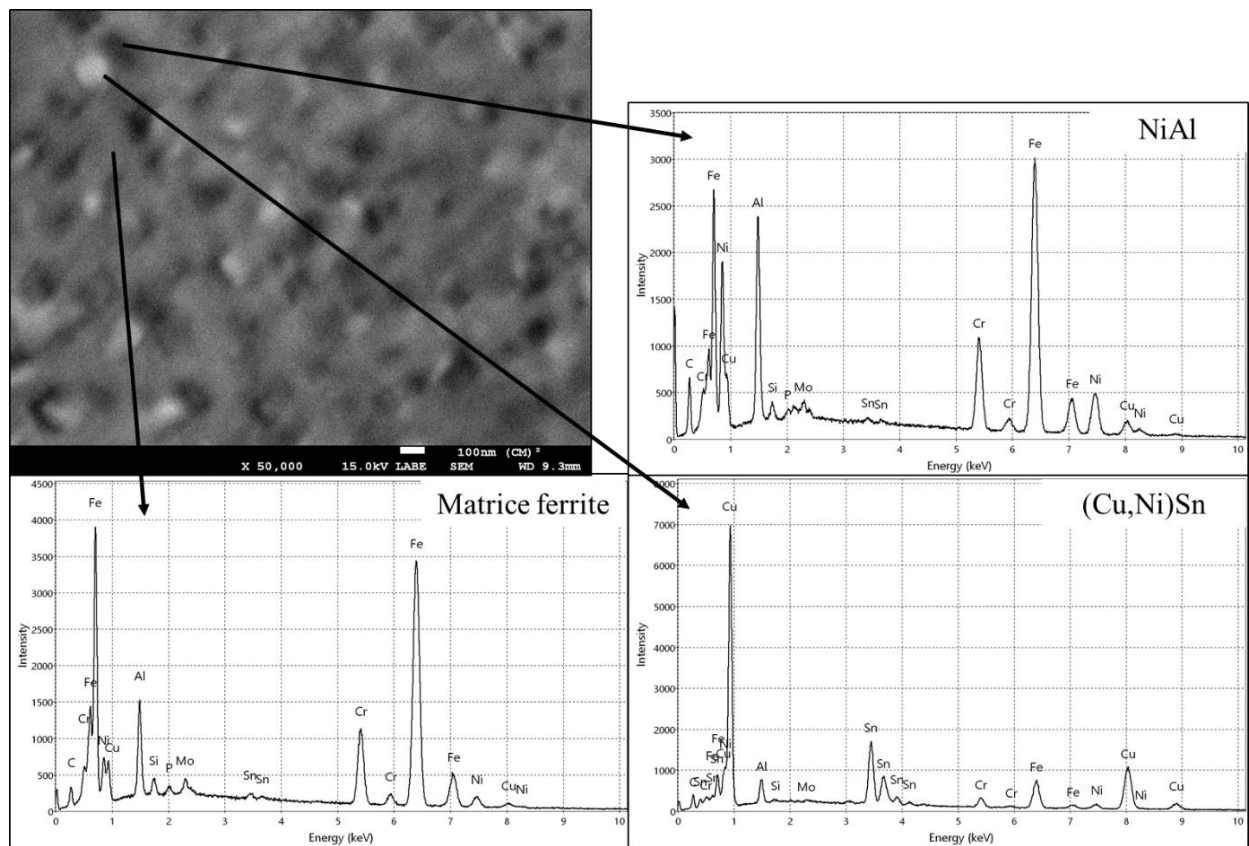


Figure 9.4 Analyses EDS des phases dans le matériau 15Cu-5Sn.

Avec leur dureté satisfaisante et un réseau interparticulaire riche en cuivre et en étain probablement plus tenace que le réseau riche en phosphore, les mélanges dont il a été question dans cette section peuvent sembler intéressants. Cependant, ils contiennent une grande quantité de particules fines (FeAl, Cu, Sn, Fe₃P) ce qui pourrait être problématique notamment pour l'homogénéité de la microstructure.

Des essais ont donc été effectués avec une poudre d'acier préallié avec de l'aluminium et atomisée à l'eau. L'utilisation de cette poudre permet de retirer les particules de FeAl du mélange qui agissent comme source d'aluminium et donc de diminuer de manière importante la quantité de particules fines dans le mélange. Les résultats obtenus avec cette poudre sont présentés dans les sections suivantes.

9.2 Mélanges contenant la poudre LCR-E

Une poudre d'acier préallié avec de l'aluminium a été atomisée à l'eau. Cette poudre riche en fer contient 15.7 Cr, 5.0 Ni, 2.5 Mo, 2.2 Al, 0.2 Si, 0.02 C en %m³. Pour simplifier la lecture du document, cette poudre sera nommée la poudre LCR-E puisqu'elle est inspirée de la poudre LCR0 et a été atomisée à l'eau. Les particules de la poudre LCR-E sont de forme irrégulière et allongée (figure 9.5). La distribution de la taille des particules après tamisage -175/+32 µm est de d₁₀ = 45 µm, d₅₀ = 84 µm et d₉₀ = 159 µm.

³ La teneur en oxygène n'a pas été analysée.

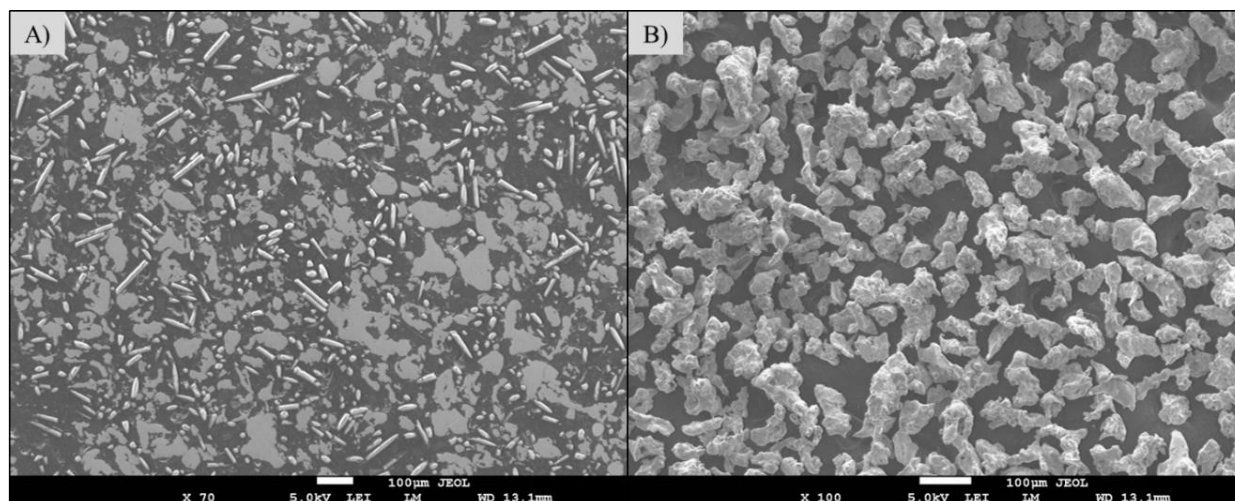


Figure 9.5 A) section transversale et B) morphologie des particules LCR-E.

En électrons rétrodiffusés, la surface des particules est caractérisée par deux niveaux de gris, un gris foncé et un gris pâle (voir la figure 9.6). La majorité de la surface est de couleur gris pâle et plusieurs petites régions sont de couleur gris foncé. Le spectre EDS bleu d'une région gris pâle suggère que ces régions sont recouvertes d'une fine couche d'oxyde riche en fer. Le spectre EDS rouge, quant à lui, suggère que les régions plus foncées sont recouvertes d'une couche d'un oxynitride riche en aluminium. L'image d'une section transversale révèle que l'intérieur des particules renferme des flocons d'oxynitrides d'aluminium (figure 9.7). La poudre LCR-E a été utilisée comme poudre de base dans des mélanges contenant également du Fe_3P , du Cu et du Sn. La composition des mélanges et quelques résultats sont présentés dans le tableau 9.3. Ces mélanges ont été compactés à 625 MPa et frittés avec le profil de frittage usuel de ce projet (900 °C/h jusqu'à 500 °C pendant 20 min suivi de 900 °C/h jusqu'à 1200 °C pendant 1 h suivi d'un refroidissement dans la partie froide du tube dans un gaz d'argon/hydrogène (2.5 % H_2)).

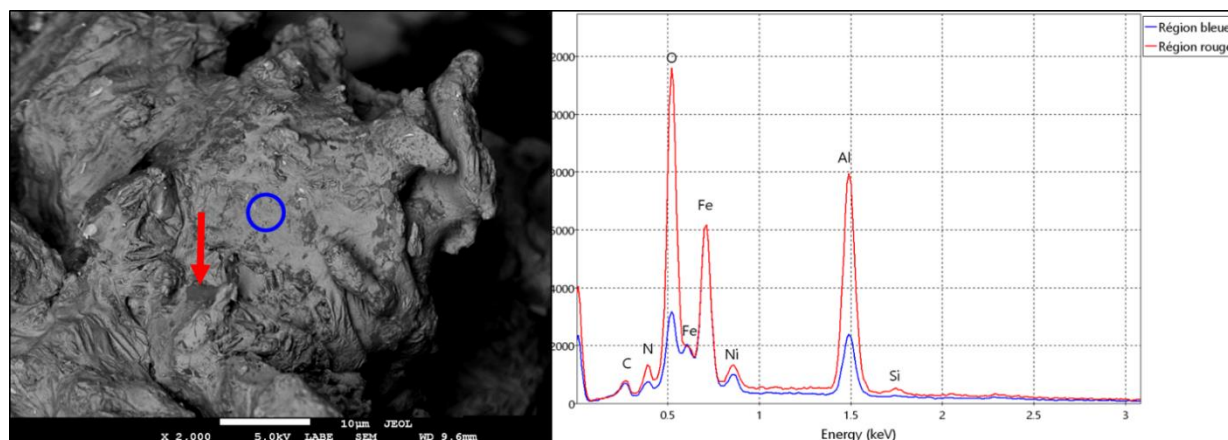


Figure 9.6 Surface d'une particule LCR-E observée avec les électrons rétrodiffusés et analyses EDS d'une région claire (spectre bleu) et d'une région foncée (spectre rouge).

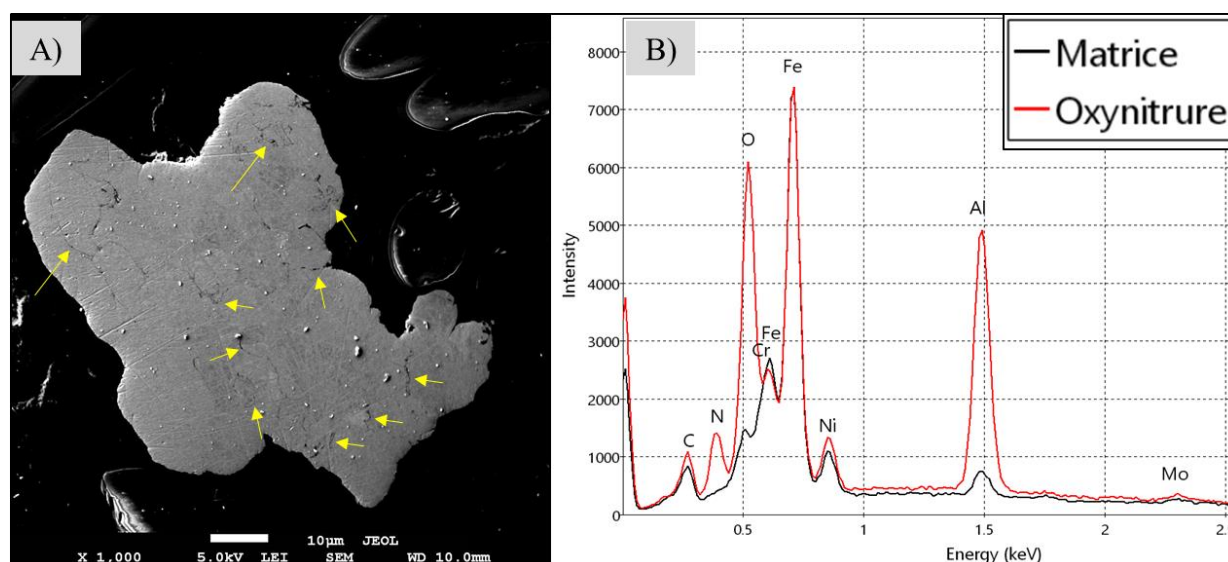


Figure 9.7 A) Section transversale d'une particule LCR-E montrant des oxynitrides d'aluminium (flèches) et B) comparaison de spectres EDS de la matrice et d'un oxynitrure d'aluminium.

Tableau 9.3 Densité et dureté des mélanges contenant la poudre de base LCR-E.

	LCR-E	Fe ₃ P	Cu	Sn	Densité à vert (g/cm ³)	Densité après frittage (g/cm ³)	Dureté après frittage (HRA)	Dureté après revenu 24 h à 500 °C (HRA)
LCR-E_1	100	-	-	-	6.2	6.4	54	57
LCR-E_2	Bal.	-	5	-	6.4	6.3	45	52
LCR-E_3	Bal.	2	4	1	6.3	6.5	54	62
LCR-E_4	Bal.	2	5	5	6.5	6.6	55	61
LCR-E_5	Bal.	2	8	2	6.5	6.7	57	63
LCR-E_6	Bal.	5	8	2	6.4	6.7	57	68

La densité du mélange LCR-E_1 contenant 100% de poudre LCR-E augmente (de 6.2 à 6.4 g/cm³) suite au frittage ce qui suggère un bon frittage. Cependant, la microstructure finale contient plusieurs petits oxydes sphériques et les particules sont partiellement recouvertes d'une fine couche d'alumine (voir figure 9.8 A). La figure 9.8 A montre également un oxyde interne en forme de flocon. De plus, à l'instar des résultats présentés dans le chapitre 9.1, ajouter 5 %m de Cu (mélange LCR-E_2) n'est pas suffisant pour activer le frittage (voir figure 9.8 B).

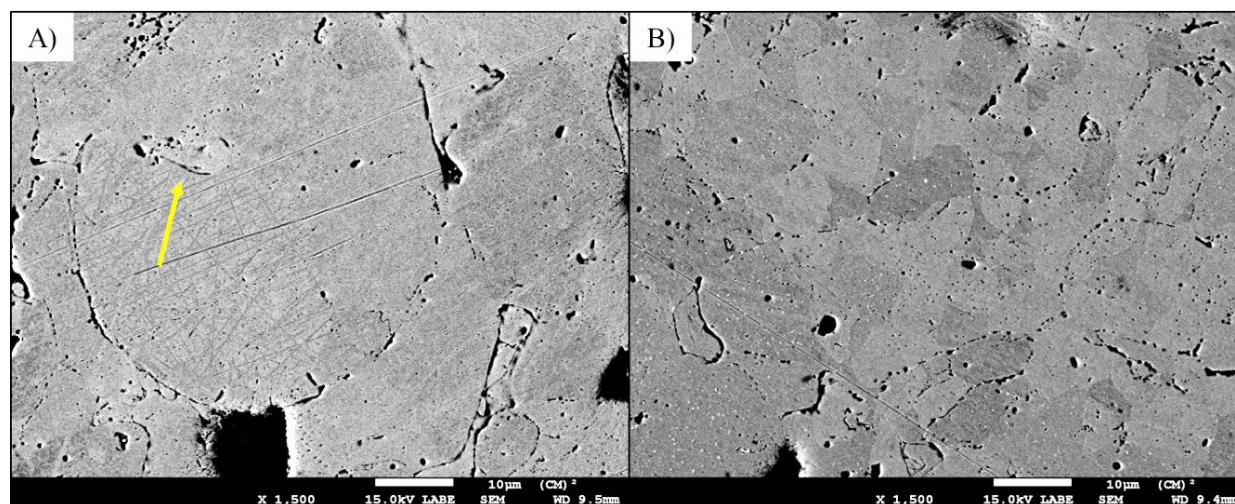


Figure 9.8 Microstructure des mélanges A) LCR-E_1 (flèche = flocon d'oxynitruure d'aluminium) et B) LCR-E_2 après frittage.

La distribution des oxydes dans la microstructure des mélanges LCR-3 à 6 qui forment une plus grande quantité de phase liquide lors du frittage est différente (voir figure 9.9) puisque les oxydes qu'ils contiennent sont allongés et souvent situés près ou dans les régions riches en cuivre.

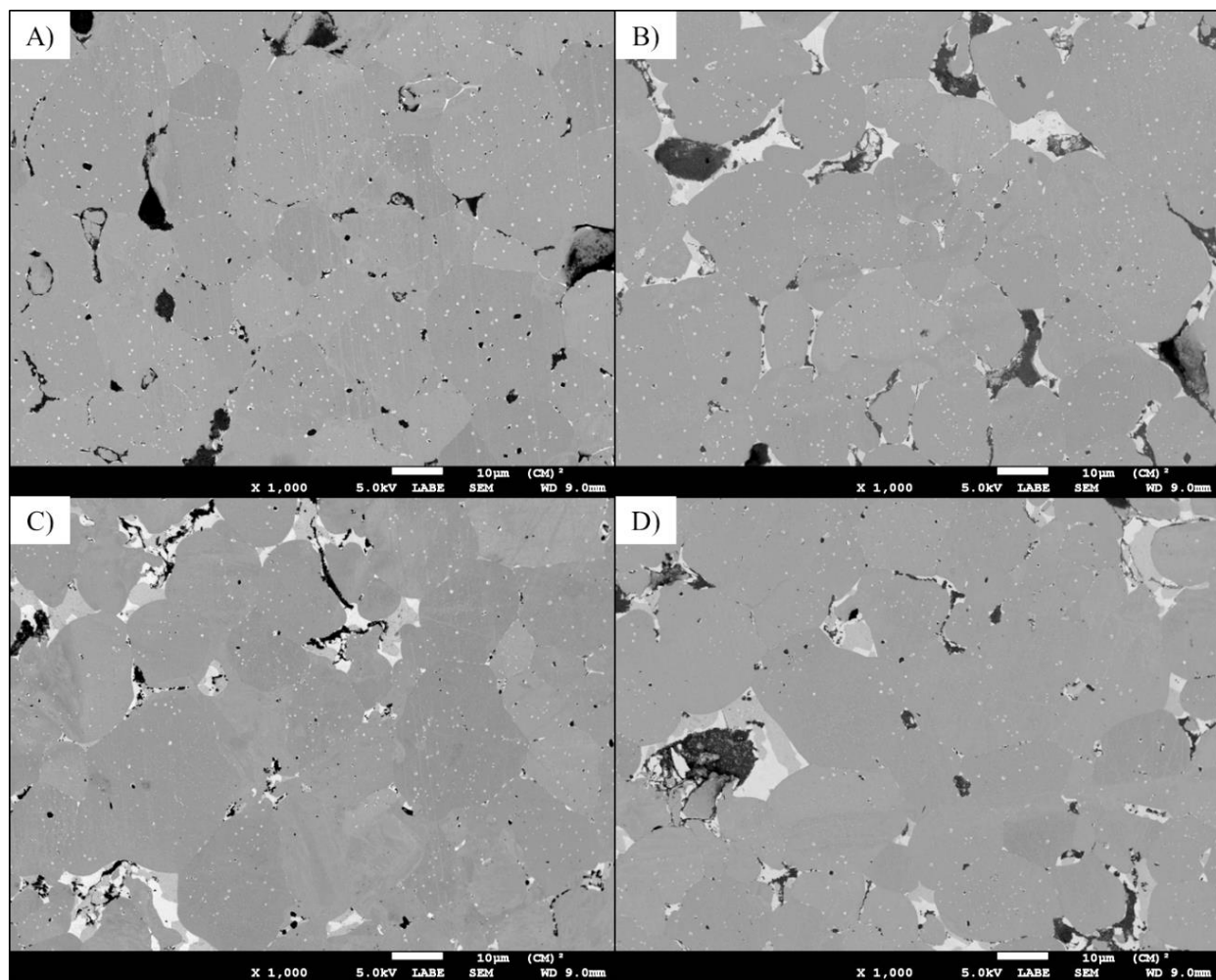


Figure 9.9 Microstructure des mélanges A) LCR-E_3, B) LCR-E_4, C) LCR-E_5, D) LCR-E_6 après frittage.

9.3 Microstructure et propriétés du mélange LCR-E_5

La courbe de revenu du mélange LCR-E_5 est présentée à la figure 9.10. Pour un revenu d'une durée de 2 heures, la dureté maximale est obtenue à 550 °C et passe de 57 à 61 HRA.

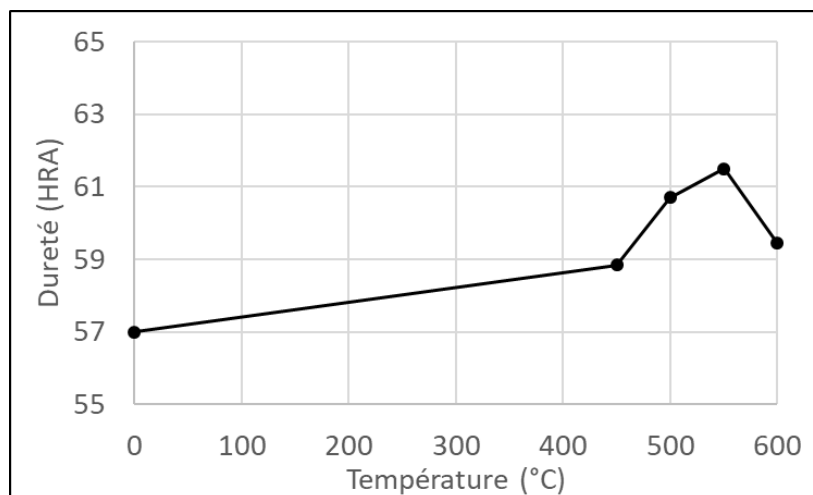


Figure 9.10 Courbe de revenu du matériau LCR-E_5 pour un revenu d'une durée de 2 h.

La microstructure de l'acier LCR-E_5 a été étudiée de manière plus approfondie au MEB et au MET. Les figures 9.9 et 9.11 A montrent que la phase riche en cuivre aux joints interparticulaires est divisée en deux phases distinctes. Les spectres EDS présentés à la figure 9.12 montrent que la phase avec la couleur la plus pâle contient principalement du cuivre, de l'étain, du nickel et de l'aluminium. La phase dont la couleur est un peu plus foncée contient principalement du cuivre avec de faibles quantités d'aluminium et d'étain. Ces résultats montrent que les phases interparticulaires riches en cuivre dissolvent une partie de l'aluminium et du nickel préalliés dans la poudre LCR-E. Ceci en diminue la quantité disponible pour former des précipités de type NiAl.

La figure 9.11 B met en évidence 2 phases blanches, une sphérique et l'autre allongée, qui précipitent dans la matrice ferritique. La phase sphérique a un diamètre de quelques centaines de nanomètres alors que la phase allongée mesure une centaine de nanomètres de long. Ces phases ont été étudiées plus en détail au MET. D'autres phases d'intérêts comme les NiAl et les phosphures ont également été étudiées au MET.

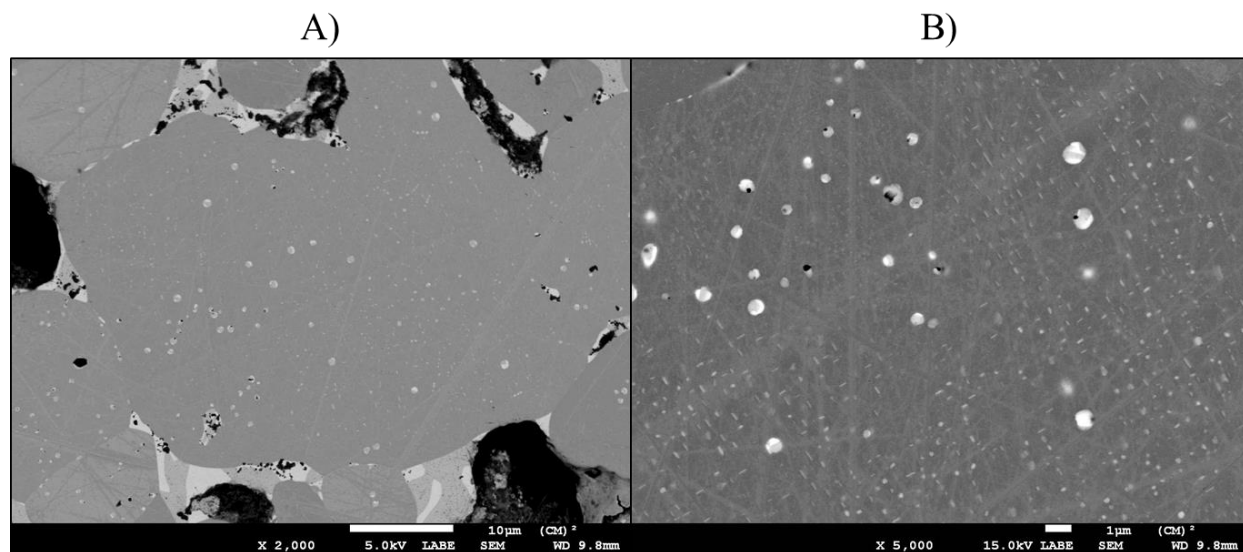


Figure 9.11 Microstructure du mélange LCR-E_5 à plus fort grossissement au MEB.

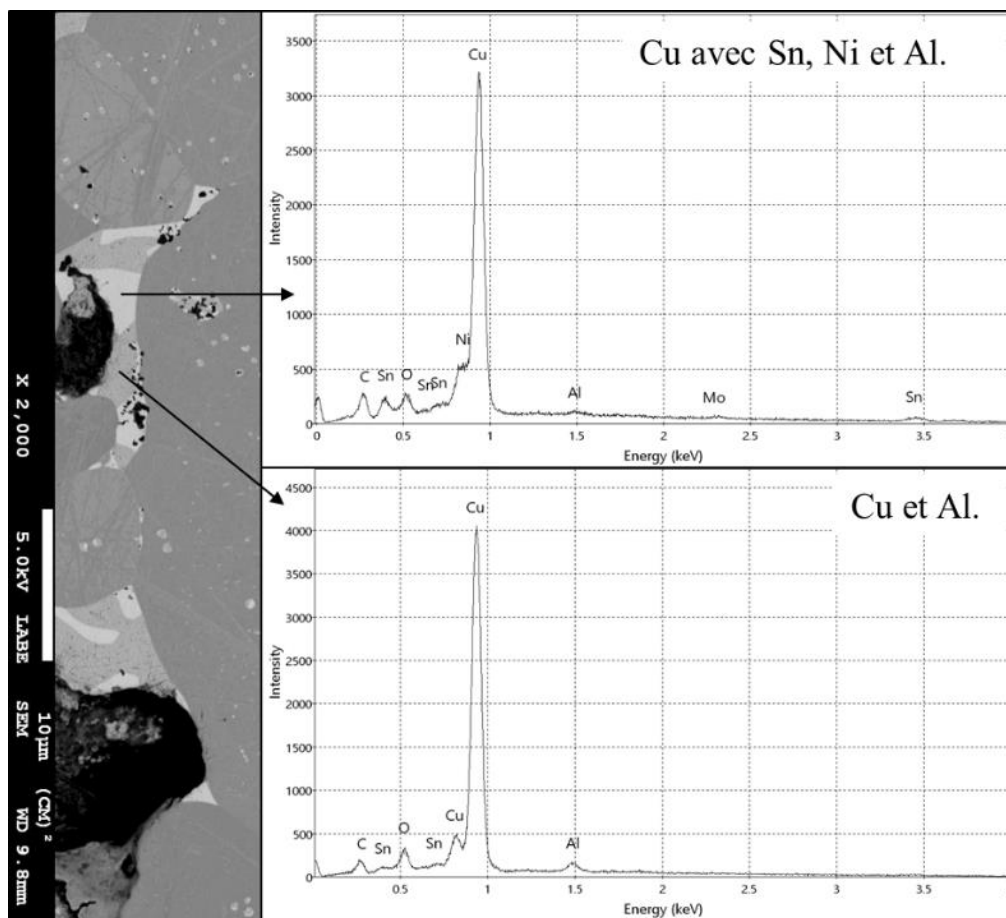


Figure 9.12 Analyses EDS de 2 phases aux joints interparticulaires du mélange LCR-E_5.

Les précipités NiAl ont été observés dans les matériaux après frittage (figure 9.13 A) et après revenu (2 h à 500 °C) (figure 9.13 B). La taille des précipités demeure relativement constante lors du revenu. Des précipités dont la taille varie entre 15 et 35 nm ont été observés dans les deux matériaux (figure 9.13 A et B). La présence de précipités NiAl dans le matériau à l'état fritté signifie que leur formation n'a pas été évitée lors du refroidissement qui suit le frittage dont le taux est d'environ 700 °C/min à 1050 °C et d'environ 450 °C/min à 500 °C. Les précipités NiAl présents dans le matériau LCR-E_5 sont plus petits que ceux que l'on trouve dans le matériau 15-8 (voir figure 7.9 A). De plus, la distribution de la taille des précipités est différente. Elle est vraisemblablement gaussienne pour le matériau LCR-E_5 alors qu'elle est bimodale dans le matériau 15-8. Étant donné que le profil de frittage est le même pour les deux matériaux, la taille plus faible des précipités NiAl du matériau LCR-E_5 provient du fait que la température du solvus du NiAl est plus faible en raison de la plus faible teneur en éléments d'alliage ($\text{Ni}+\text{Al}_{\text{matériau15-8}}=15\%m$ et $\text{Ni}+\text{Al}_{\text{matériauLCR-E}_5}=6\%m$). Ceci fait en sorte que les précipités NiAl germent possiblement à une température plus basse dans le matériau LCR-E_5 que dans le matériau 15-8 ce qui en limite la croissance.

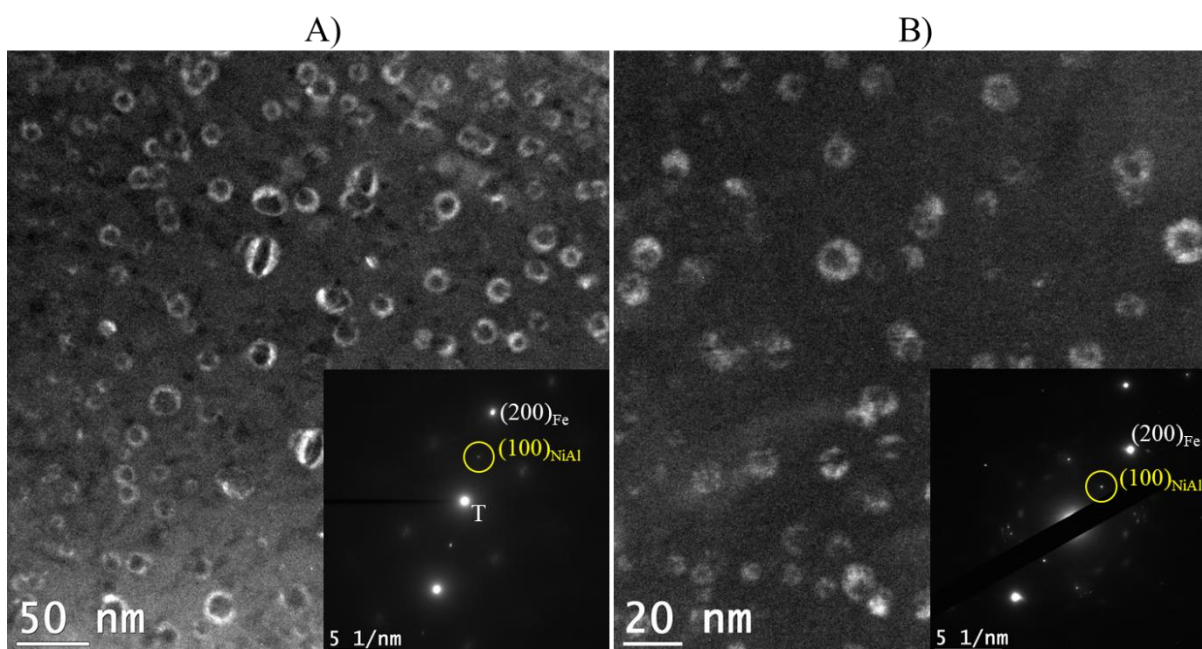


Figure 9.13 Image en fond sombre des précipités NiAl dans le matériau LCR-E_5 A) à l'état tel que fritté et B) après revenu 2 h à 500 °C.

La figure 9.14 présente une image STEM d'un nitrure d'aluminium sur lequel ont coprécipité un précipité riche en cuivre (figure 9.14, EDS 2) et un précipité contenant du cuivre de l'étain et du nickel (figure 9.14, EDS 3). La figure 9.15 présente un cliché de diffraction de la ferrite en comparaison avec le cliché de ces phases riches en cuivre. Les trois clichés présentés dans cette figure ont été captés pour une même inclinaison de la lame mince. Pour cette inclinaison de la lame mince, le cliché de diffraction de la matrice montre que le faisceau d'électrons est parallèle à l'axe de zone $\langle 111 \rangle$ de la ferrite.

La nature du cristal riche en cuivre a été déterminée à l'aide des distances interplanaires mesurées dans le cliché de diffraction et à l'aide de la géométrie de celui-ci. Selon les mesures réalisées, la phase riche en cuivre est du cuivre- α et l'axe de zone présenté est de la famille $\langle 011 \rangle$.

Le phase contenant du cuivre de l'étain et du nickel est elle aussi située à un axe de zone pour cette inclinaison de la lame mince. Les taches de diffraction disposées en hexagone suggèrent qu'il s'agit d'un cristal cubique à un axe de zone $\langle 111 \rangle$ ou d'un cristal hexagonal à l'axe de zone $[0001]$. La distance interplanaire mesurée dans le cliché de diffraction (6.45 Å) concorde relativement bien avec l'espace interplanaire des plans $\{220\}$ (6.366 Å) de l'intermétallique $\text{Cu}_9\text{NiSn}_3^4$ cubique à faces centrées dont le paramètre de maille a est de 18.01 Å. Pour cette raison et le fait que de manière générale les plans $\{220\}$ diffractent et forment un hexagone à l'axe de zone $\langle 111 \rangle$ des cristaux cubiques à faces centrés, il est possible de conclure qu'il s'agit fort probablement de la phase Cu_9NiSn_3 .

Les précipités sphériques dont le diamètre est de quelques centaines de nanomètres sont donc constitués d'un intermétallique de type Cu_9NiSn_3 qui peut contenir un ou des cristaux de cuivre- α .

⁴ Le numéro de référence de cette phase est le 30-0496 dans la base de données XRD (ICDD PDF-2 - 1994).

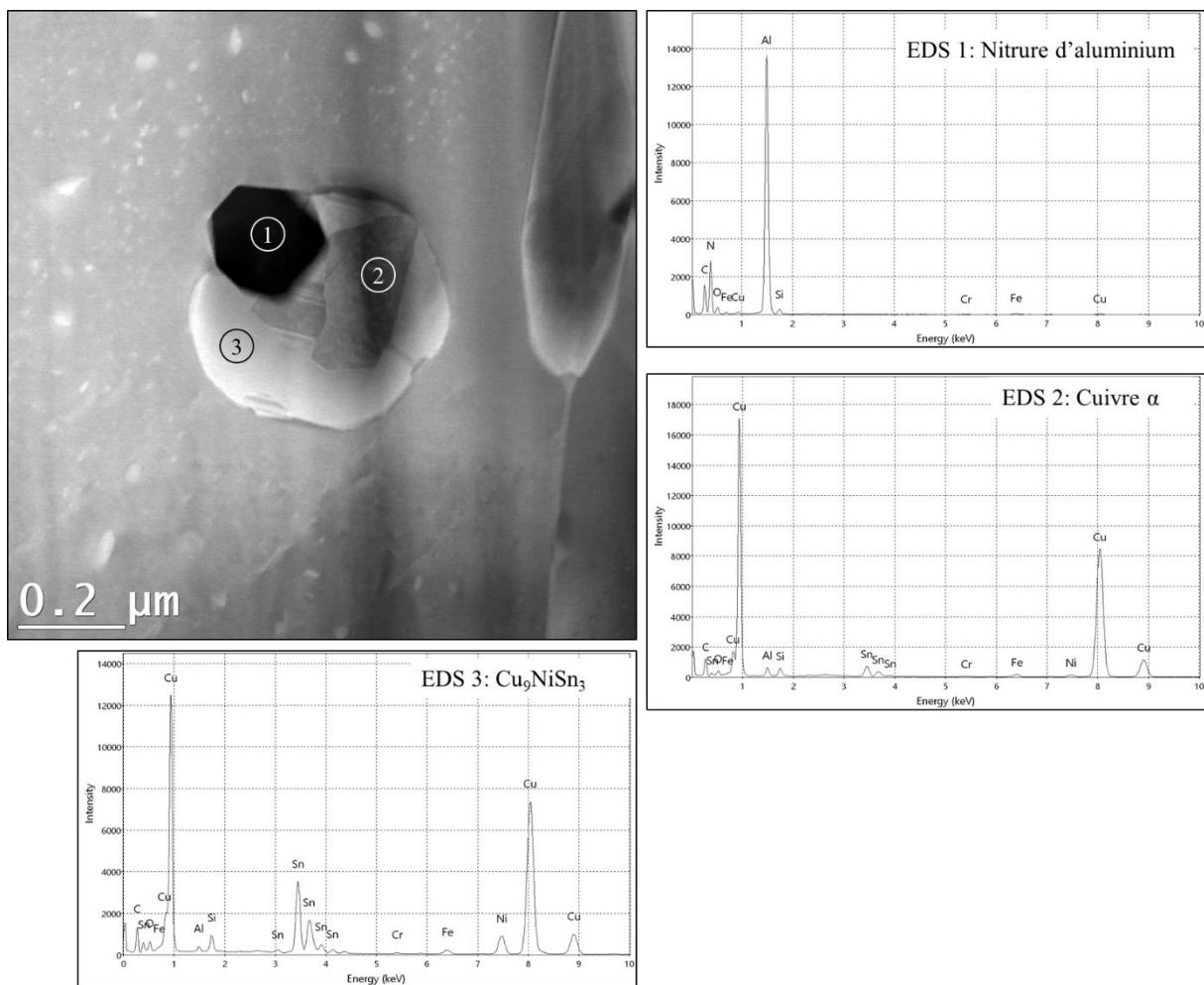


Figure 9.14 Image STEM d'un nitrure d'aluminium, d'un précipité riche en cuivre et d'un précipité contenant du cuivre de l'étain et du nickel avec une analyse EDS de chacune de ces phases.

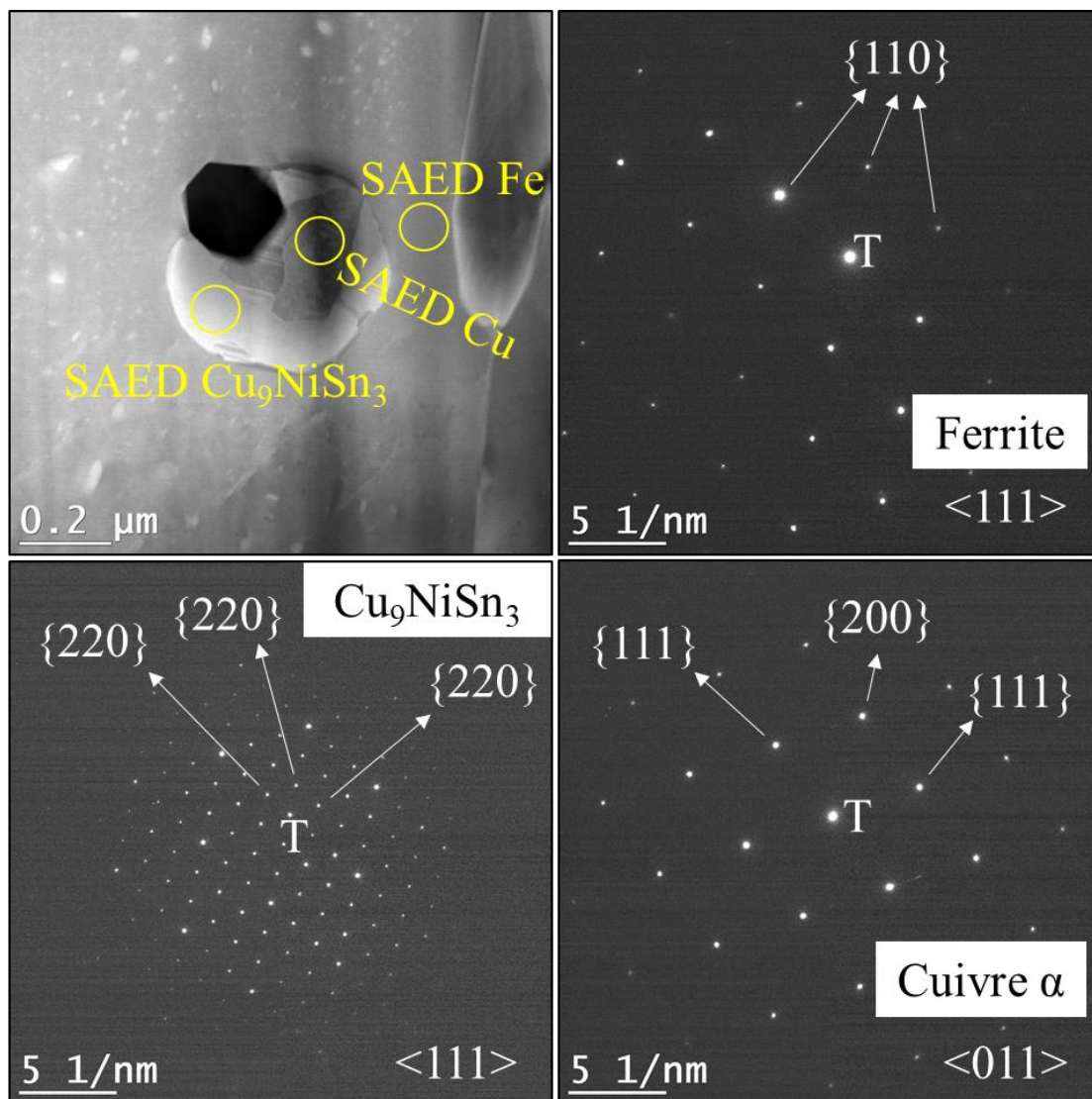


Figure 9.15 Cliché de diffraction de la matrice (Fe), du précipité sphérique Cu₉NiSn₃ et du précipité de cuivre.

Une image à fort grossissement d'un précipité allongé riche en cuivre est présentée à la figure 9.16. Les analyses EDS montrent que le précipité contient principalement du cuivre et qu'il est allié avec de l'étain, du fer, de l'aluminium et du chrome. Étant donné la solubilité presque nulle du fer dans le cuivre, il est possible que le signal de fer provienne de la matrice. L'EDS 2 montre que la matrice ne contient pas d'étain ce qui signifie que le signal de l'étain provient uniquement du précipité de cuivre. Les résultats indiquent qu'il s'agit de précipités de cuivre contenant de faibles quantités d'étain et d'aluminium.

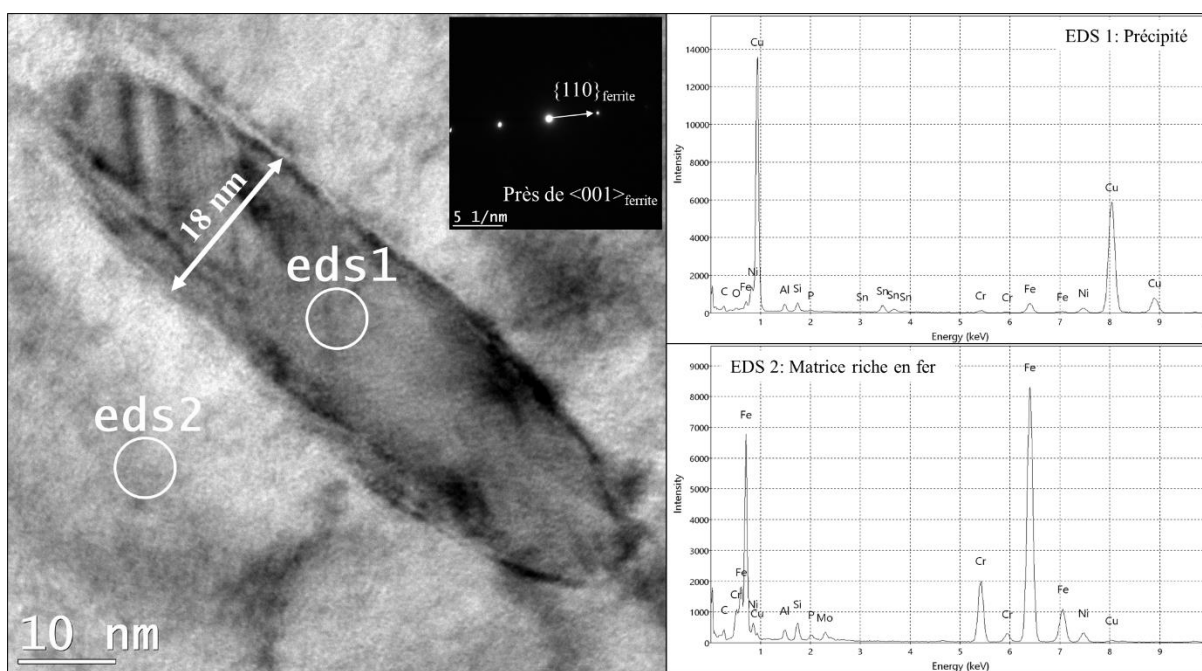


Figure 9.16 Image en fond clair d'un précipité allongé riche en cuivre avec analyses EDS.

En plus de ces précipités allongés, d'autres précipités riches en cuivre ayant une morphologie différente peuvent être observés. Ces précipités sont plus petits (les plus petits ayant une longueur d'environ 15 nm) et leur aspect est moins allongé que ceux présentés à la figure 9.16. Ces précipités sont riches en cuivre et contiennent de l'étain. Le calcul des ratios d'intensité fait ressortir une différence importante entre les précipités allongés (Cu-1) et les nanométriques (Cu-2): les précipités nanométriques contiennent plus de Ni et de Al que les précipités allongés. Or, les images des précipités NiAl en fond sombre présentées à la figure 9.13 montrent qu'ils sont en fait des

coquilles étant donné leur cœur noir dans l'image. De plus, la superposition des images en fond sombre centré de la figure 9.18 (FS1 = NiAl et FS2 = cuivre) suggère que le NiAl se forme autour des précipités nanométriques de cuivre. La formation de NiAl sur les sites hétérogènes que représentent les précipités de cuivre expliquerait la forme de coquille observée à la figure 9.13. De plus, la coquille de NiAl entourant les précipités de cuivre nanométriques expliquerait la plus grande intensité des pics Ni et Al dans les analyses EDS des précipités nanométriques de cuivre (figure 9.17).

Cet acier (LCR-E_5) contient du chrome et du phosphore. Il est donc probable que des phosphures soient à l'origine, au moins en partie, du durcissement structural mesuré à la figure 9.10. Des observations au MET ont été réalisées pour confirmer la présence de précipités nanométriques dans la matrice ferritique. La figure 9.18 montre un cliché de diffraction du matériau à l'état tel que fritté. Ce cliché de diffraction contient des taches de diffraction additionnelles n'appartenant pas à la ferrite ou au NiAl. Les désignations FS1 et FS2 indiquent les faisceaux avec lesquels les images en fond sombre ont été prises. Le faisceau FS1 correspond à un plan $\{100\}$ du NiAl et l'image formée à partir de ce faisceau montre des coquilles de NiAl. Le faisceau FS2 correspond à une tache de diffraction diffuse située près de la tache $\{110\}_{\text{ferrite}}$. L'image formée à partir du FS2 montre quelques précipités de cuivre mesurant une vingtaine de nanomètres. L'image FS2 de la figure 9.18 met également en évidence une grande quantité de précipités nanométriques. Dans le matériau 15-8 (chapitre 8), les phosphures nanométriques étaient absents de la microstructure après frittage et y apparaissaient après un revenu de 24 h à 500 °C. Par analogie, on peut supposer que les phosphures devraient aussi être absents de la microstructure du LCR-E_5 à l'état fritté. En considérant le fait que le faisceau FS2 soit diffracté par des précipités de cuivre, il en découlerait que les précipités nanométriques observés dans le matériau LCR-E_5 à l'état fritté sont eux aussi des précipités de cuivre.

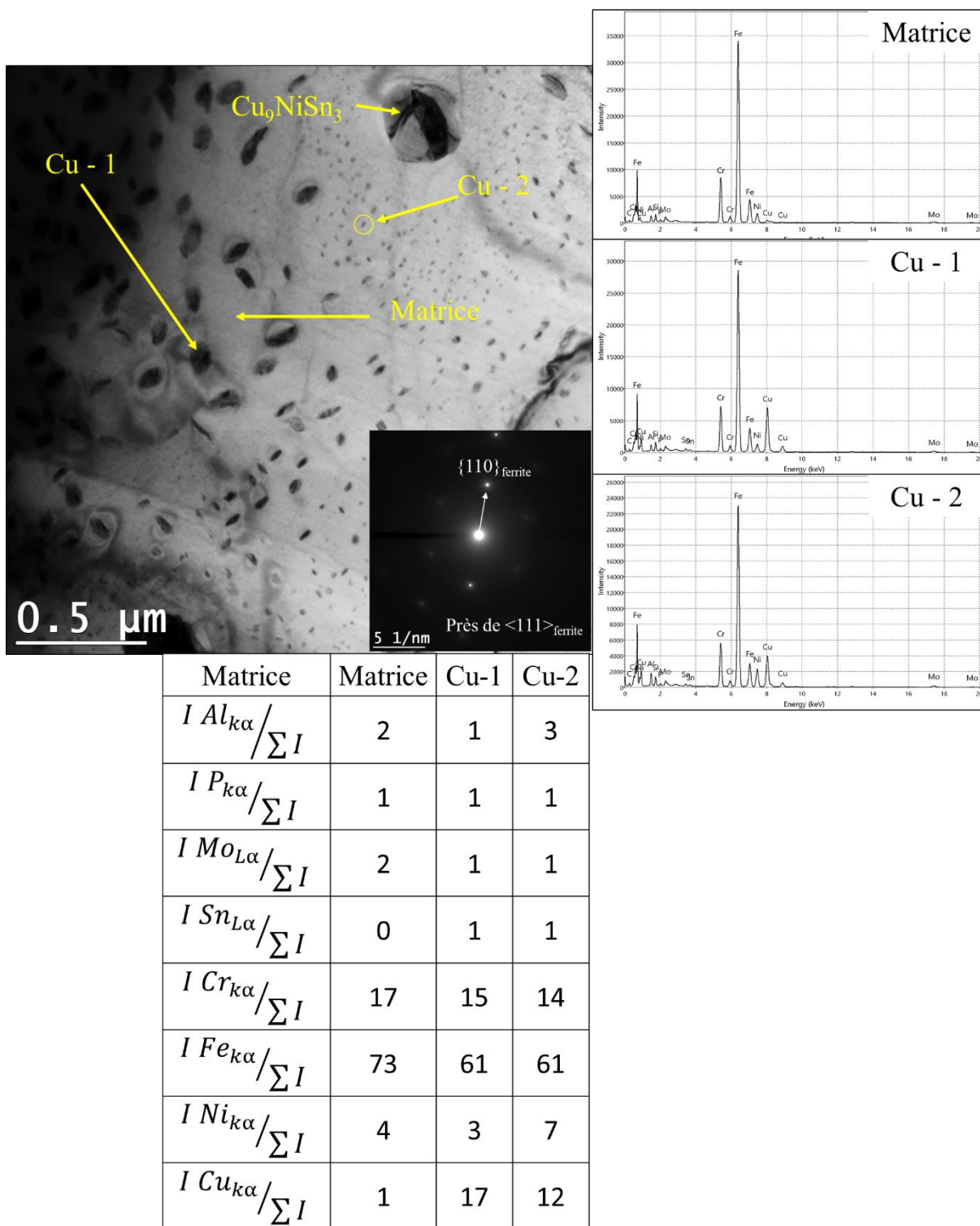


Figure 9.17 Image en fond clair d'un amas de précipités riches en cuivre autour d'un Cu_9NiSn_3 , quelques analyses EDS et les ratios d'intensité où $\sum I = IAl_{k\alpha} + IP_{k\alpha} + IMo_{L\alpha} + ISn_{L\alpha} + ICr_{k\alpha} + IFe_{k\alpha} + INi_{k\alpha} + ICu_{k\alpha}$.

La figure 9.19 montre un cliché de diffraction du matériau LCR-E_5 après un revenu de 2 h à 500 °C qui contient lui aussi des taches de diffraction supplémentaires. D'après les images qu'ils forment, les faisceaux FS3 et FS4 sont diffractés par des précipités de cuivre mesurant quelques dizaines de nanomètres. Ces images montrent aussi que le matériau revenu semble contenir moins de précipités nanométriques de cuivre que le matériau à l'état fritté. Les faisceaux FS1 et FS2, quant à eux, forment des images contenant des précipités nanométriques. Il est fort probable que ces précipités soient des phosphures. Ces résultats indiquent donc que le revenu à 500 °C fait coalescer et croître les précipités de cuivre en plus d'être à l'origine de la germination et de la croissance de phosphures.

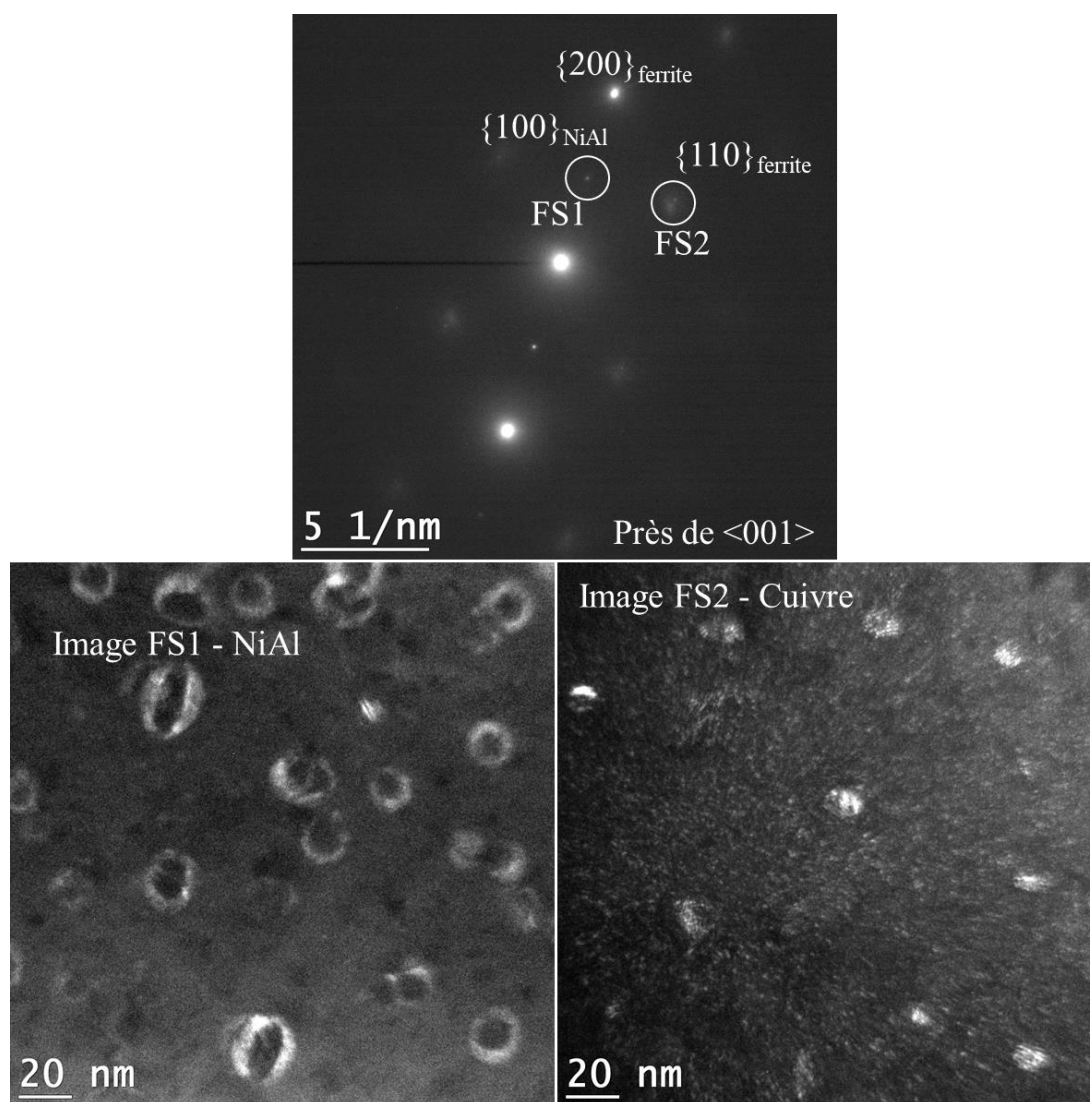


Figure 9.18 Images en fond sombre du matériau LCR-E_5 à l'état fritté. L'image FS1 de précipités NiAl et l'image FS2 de précipités de cuivre.

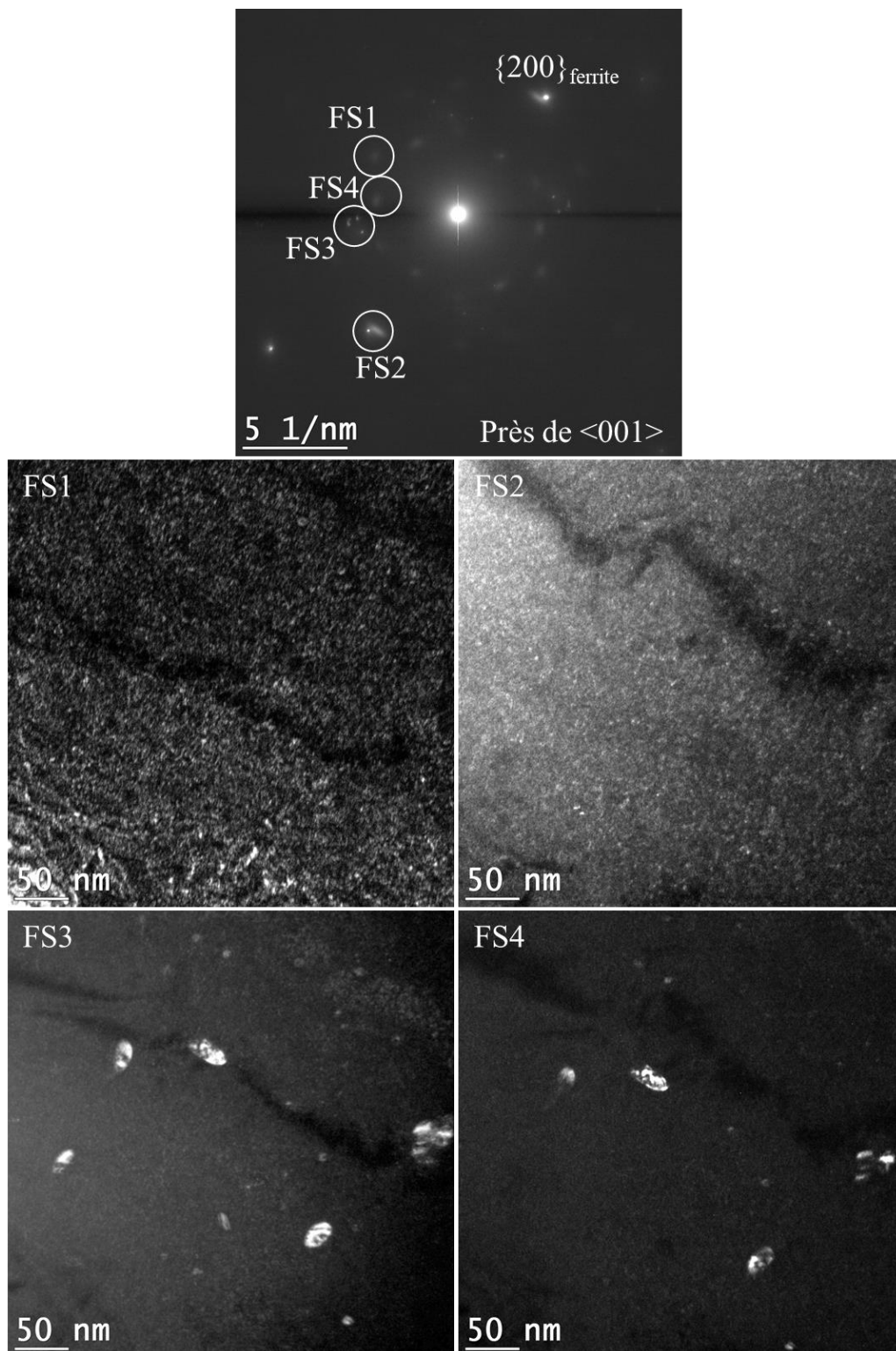


Figure 9.19 Images en fond sombre du matériau LCR-E_5 revenu 2 h à 500 °C. Images FS1 et FS2 de phosphure et images FS3 et FS4 de précipités de cuivre.

La microstructure du matériau LCR-E_5 contient donc plusieurs phases. On retrouve dans le réseau interparticulaire deux types de phases riches en cuivre dont une qui contient plus d'étain que l'autre. La matrice ferritique contient des sphères de Cu_9NiSn_3 . Certaines de ces sphères englobent des grains de cuivre- α . La matrice ferritique contient des précipités allongés riches en cuivre dont la longueur est d'environ une centaine de nanomètres. Se trouvent également dans la matrice de plus petits précipités de cuivre (quinzaine de nanomètres) autour desquels du NiAl a précipité. La taille des précipités NiAl varie entre 15 et 35 nm. Finalement, le matériau à l'état tel que fritté contient des précipités nanométriques de cuivre. Lors du revenu, ceux-ci semblent coalescer et croître alors que des phosphures nanométriques en profitent pour se former.

Les observations de la microstructure du matériau LCR-E_5 permettent également de confirmer certaines hypothèses émises dans le chapitre 9.1. En effet, elles confirment que la taille des précipités NiAl diminue lorsque la teneur en Ni et en Al diminue. Elles confirment également que les précipités de cuivre sont des sites de germination hétérogène pour le NiAl dans le cas où les teneurs en Ni et Al sont faibles. Il est important de préciser que cela a été observé pour des teneurs en Ni et en Al faibles puisque la température du solvus du NiAl dépend des concentrations en Ni et Al. Ainsi, il ne serait pas impossible d'observer la précipitation du cuivre sur le NiAl si les teneurs en Ni et Al étaient suffisamment élevées pour que la température du solvus du NiAl soit plus élevée que celle du cuivre. Les analyses au MET ont également confirmé que le cuivre et l'étain dissolvent une partie du nickel et de l'aluminium ce qui en diminue les quantités disponibles pour former des précipités dans la ferrite.

La limite de rupture transversale (TRS) de l'acier LCR-E_5 a été mesurée afin de la comparer avec celle du matériau 15-8 (316L + 15% FeAl + 8% Fe_3P) qui a été décrit dans le chapitre 7. La microstructure du mélange 15-8, qui contient la poudre de base d'acier inoxydable 316L, 15 %m de FeAl et 8 %m de Fe_3P , contient un réseau intergranulaire d'une phase fragile riche en phosphore. Tel que brièvement mentionné dans le chapitre 7, la TRS du mélange 15-8 est de 490 MPa après frittage et de 400 MPa après revenu. À titre de comparaison, la TRS de l'acier inoxydable martensitique 410 est de 780 MPa. La TRS du mélange 15-8 est donc relativement faible en raison de son réseau intergranulaire riche en phosphore.

La surface de rupture des essais TRS des matériaux 15-8 et LCR-E_5 révèle que la rupture du matériau 15-8 est fragile et ne contient pas de cupules. La rupture du matériau LCR-E_5, quant à elle, est partiellement ductile puisqu'elle contient des cupules (figure 9.20).

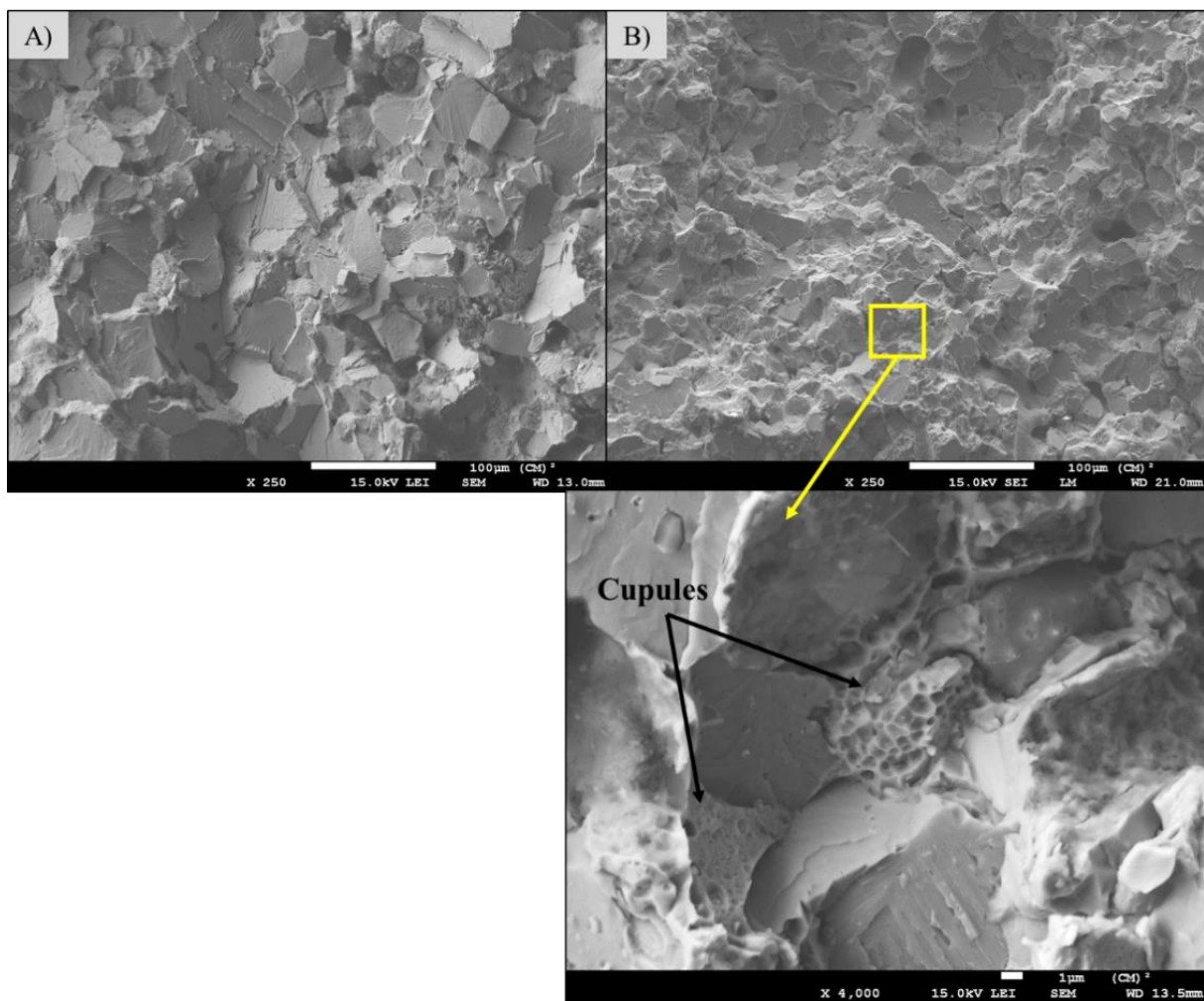


Figure 9.20 Faciès de rupture TRS des matériaux A) 15-8 et B) LCR-E_5.

Le matériau LCR-E_5, quant à lui, contient beaucoup moins de Fe_3P que le matériau 15-8. Le Fe_3P a été remplacé par du cuivre et de l'étain pour remplacer le réseau fragile riche en phosphore par un réseau plus résistant riche en cuivre pour améliorer la TRS. Cette modification a eu l'effet escompté, car la TRS du matériau LCR-E_5 est plus élevée que celle du matériau 15-8 avec une résistance de 830 MPa après frittage et de 645 MPa après un revenu de 24 h à 500 °C. Les résultats sont illustrés dans la figure 9.21.

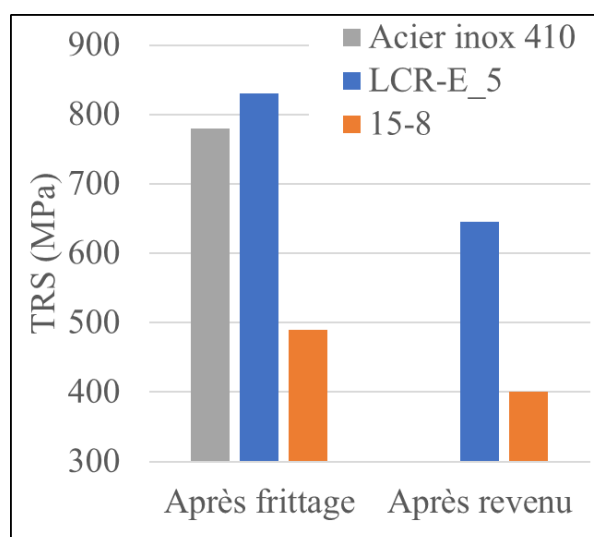


Figure 9.21 Limite de rupture transversale (TRS) des aciers 15-8 et LCR-E_5.

La résistance à l'usure du matériau LCR-E_5 a été évaluée dans les mêmes conditions que dans la section 7.4.7 où la profondeur d'usure de trois matériaux (15-8, AISI H13 et AISI M4) a été présentée (268 μm , 309 μm et 103 μm respectivement). Malheureusement, la résistance à l'usure du matériau LCR-E_5 est nettement inférieure à celle du matériau 15-8 avec une profondeur d'usure d'environ 540 μm . Remplacer le réseau intergranulaire riche en phosphore par un réseau interparticulaire riche en cuivre a donc augmenté la résistance à la rupture transversale, mais a eu un impact négatif sur la résistance à l'usure.

La dureté plus faible du matériau LCR-E_5 comparativement à la dureté du matériau 15-8 (61 HRA comparativement à 71 HRA) explique au moins en partie la diminution de la résistance à l'usure. Une autre cause possible est le remplacement du réseau riche en phosphore relativement dur par un réseau riche en cuivre relativement mou. Une autre cause pouvant expliquer la diminution de la

résistance à l'usure est la teneur en Ni et en Al moins élevée de l'acier LCR-E_5 (4 %m Ni et 2 %m Al) comparativement à l'acier 15-8 (9 %m Ni et 6 %m Al). Le plus haute teneur en Ni et Al génère dans la microstructure de l'acier 15-8 des cubes de NiAl mesurant quelques centaines de nanomètres et des sphères mesurant quelques dizaines de nanomètres alors que l'acier LCR-E_5 ne contient pas de cubes de NiAl. L'absence de cubes de NiAl dans l'acier LCR-E_5 pourrait elle aussi expliquer une partie de la diminution de la résistance à l'usure.

Il y a donc encore du travail à faire pour mieux comprendre et optimiser les matériaux pour lesquels le réseau riche en phosphore est remplacé par un réseau riche en cuivre. Il y aurait peut-être aussi lieu d'étudier l'utilisation d'une phase liquide ayant une composition chimique différente de celles étudiées jusqu'à maintenant pour fritter les aciers alliés avec de l'aluminium. Cela dit, tel que le suggéreront les résultats présentés dans la prochaine section, la solution la plus prometteuse pour être en mesure de développer un matériau intéressant pour notre partenaire industriel sera de trouver un moyen de fritter convenablement un acier allié avec de l'aluminium sans avoir recours à une phase liquide lors du frittage.

9.4 Résultats d'essais de corrosion

La résistance à la corrosion de plusieurs matériaux a été évaluée. La méthode expérimentale de notre partenaire industriel Tenneco Powertrain a été utilisée afin d'établir des comparaisons avec leurs matériaux. Par souci de confidentialité, les détails de la méthode expérimentale seront omis. L'essai consiste à submerger des échantillons pendant 3 jours dans une solution corrosive contenant de l'eau, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium à une température de 50 °C. La quantité de solution utilisée est proportionnelle à la surface des échantillons. Avant l'essai, les échantillons sont polis avec un papier SiC 120 grit. Après l'essai, les échantillons sont nettoyés dans un bain ultrason dans du méthanol et sont placés sous vide pendant 24 h pour évaporer le méthanol possiblement emprisonné dans les porosités. Ces étapes permettent de retirer des porosités les résidus de l'essai de corrosion (oxydes et solution corrosive). La résistance à la corrosion est évaluée 1) en mesurant la perte de masse suite à l'essai de corrosion et 2) en mesurant la profondeur de pénétration de la solution corrosive. Ce test est utilisé pour déterminer si un matériau a le potentiel d'être assez résistant à la corrosion pour pouvoir être utilisé dans les situations les plus corrosives. Dans ces cas, la perte de masse et la profondeur de pénétration d'un matériau doivent être nulles pour considérer que celui-ci ait réussi le test.

Les matériaux pour lesquels la résistance à la corrosion a été évaluée sont présentés dans le tableau 9.4. Il s'agit de la poudre LCR0 imprimée par SLM (chapitre 5), du matériau 15-8 (chapitre 7) et du matériau LCR-E_5 (section 9.2). La résistance à la corrosion d'un acier inoxydable 316 fabriqué par Mdp et celle d'un acier inoxydable 316 corroyé a également été évaluée. Finalement, les données fournies par Tenneco Powertrain pour deux de leurs matériaux sont également présentées à titre de comparaison.

Tableau 9.4 Perte de masse des matériaux dont la résistance à la corrosion a été évaluée. Les compositions sont en %m.

316	LCR-E	FeAl (-45+20µm)	Fe3P	Cu	Sn	Matériau	Perte de masse (mg/mm ²)	Profondeur pénétration corrosion (µm)
11Cr + 10Co + 6Al + 5Ni + Fe						LCR0 SLM _ Tel qu'imprimé	0.27	0
11Cr + 10Co + 6Al + 5Ni + Fe						LCR0 SLM _ Revenu 2h à 600 °C	0.28	0
bal.	-	15	8	-	-	15-8	0.14	350
-	bal.	-	2	8	2	LCR-E_5	0.14	250
						Tenneco #1	0.10	112
						Tenneco #2	0.10	135
bal	-	-	-	-	-	Acier inoxydable 316 Mdp	0.09	0
						Acier inoxydable 316 corroyé	0.00	0

Pour l'acier inoxydable 316, la masse de l'échantillon corroyé est demeurée stable lors de l'essai et la section transversale montre que le matériau n'a pas été affecté par le liquide corrosif (figures 9.22 A et B). Cependant, une perte de masse a été mesurée pour la version mise en forme par métallurgie des poudres. Les images de la section transversale montrent quelques porosités remplies d'oxydes (figure 9.22 C) et une réaction qui a eu lieu à la surface de l'acier avec la solution corrosive (figure 9.22 D). Contrairement aux matériaux 15-8 et LCR-E_5 (figures 9.23 et 9.24), le chemin emprunté par la solution corrosive n'est pas observable pour le matériau 316 mis en forme par métallurgie des poudres ce qui suggère que la solution est entrée par les porosités ouvertes et a réagi avec l'acier à l'intérieur des porosités. La meilleure résistance à la corrosion a été obtenue avec l'acier 316 corroyé. En contrepartie, évidemment, la résistance à l'usure de ce matériau serait beaucoup trop faible pour les applications visées.

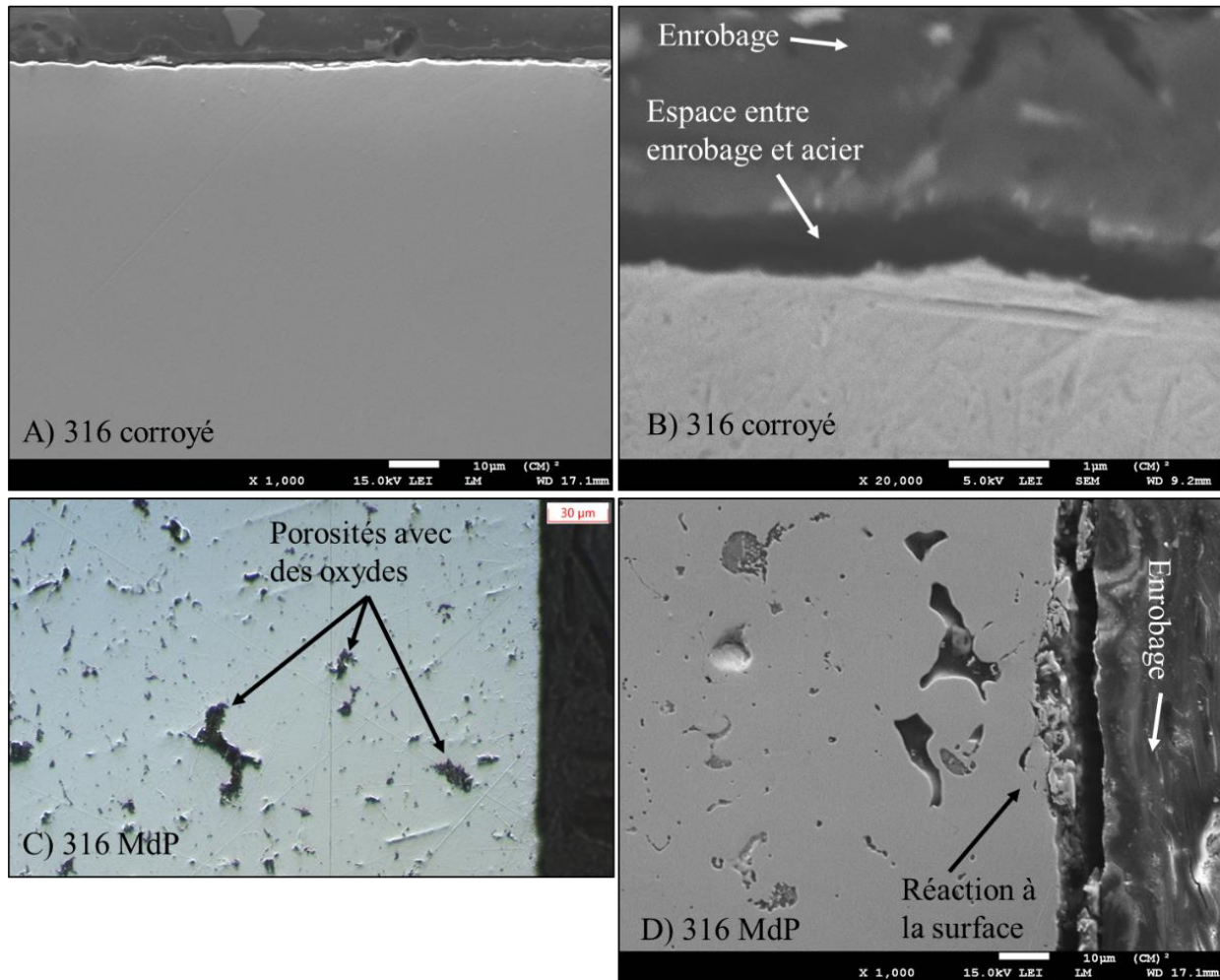


Figure 9.22 Section transversale des aciers inoxydables 316 A et B) corroyé et C et D) compaction et frittage après l'essai de corrosion.

Les résultats de l'essai de corrosion pour les mélanges développés dans le cadre de ce doctorat (15-8 et LCR-E_5) ne sont pas aussi bons qu'espérés (voir les figures 9.23 et 9.24). L'hypothèse de départ était que la présence de chrome et d'aluminium dans l'acier allait lui conférer une excellente résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche protectrice d'alumine. Or, la variation de la masse est de 0.14 mg/mm² pour les deux matériaux et n'est donc pas nulle. De plus, la section transversale de chacun des matériaux révèle que la solution corrosive a pénétré dans le matériau sur une épaisseur d'environ 350 µm pour le matériau 15-8 et sur une épaisseur d'environ 250 µm pour le matériau LCR-E_5. La pénétration a lieu le long des joints interparticulaires et a attaqué de manière préférentielle le réseau riche en phosphore dans le cas du matériau 15-8 et le réseau riche en cuivre dans le cas du matériau LCR-E_5.

Tenneco Powertrain a partagé quelques données de deux matériaux dont la résistance à l'usure est similaire à celle du matériau 15-8. Dans les deux cas une perte de masse est mesurée et la solution corrosive parvient à pénétrer dans le matériau. Ainsi, la résistance à la corrosion et la résistance à l'usure du matériau 15-8 développé dans le cadre de ce projet sont comparables à certains des matériaux que Tenneco Powertrain offre à ses clients.

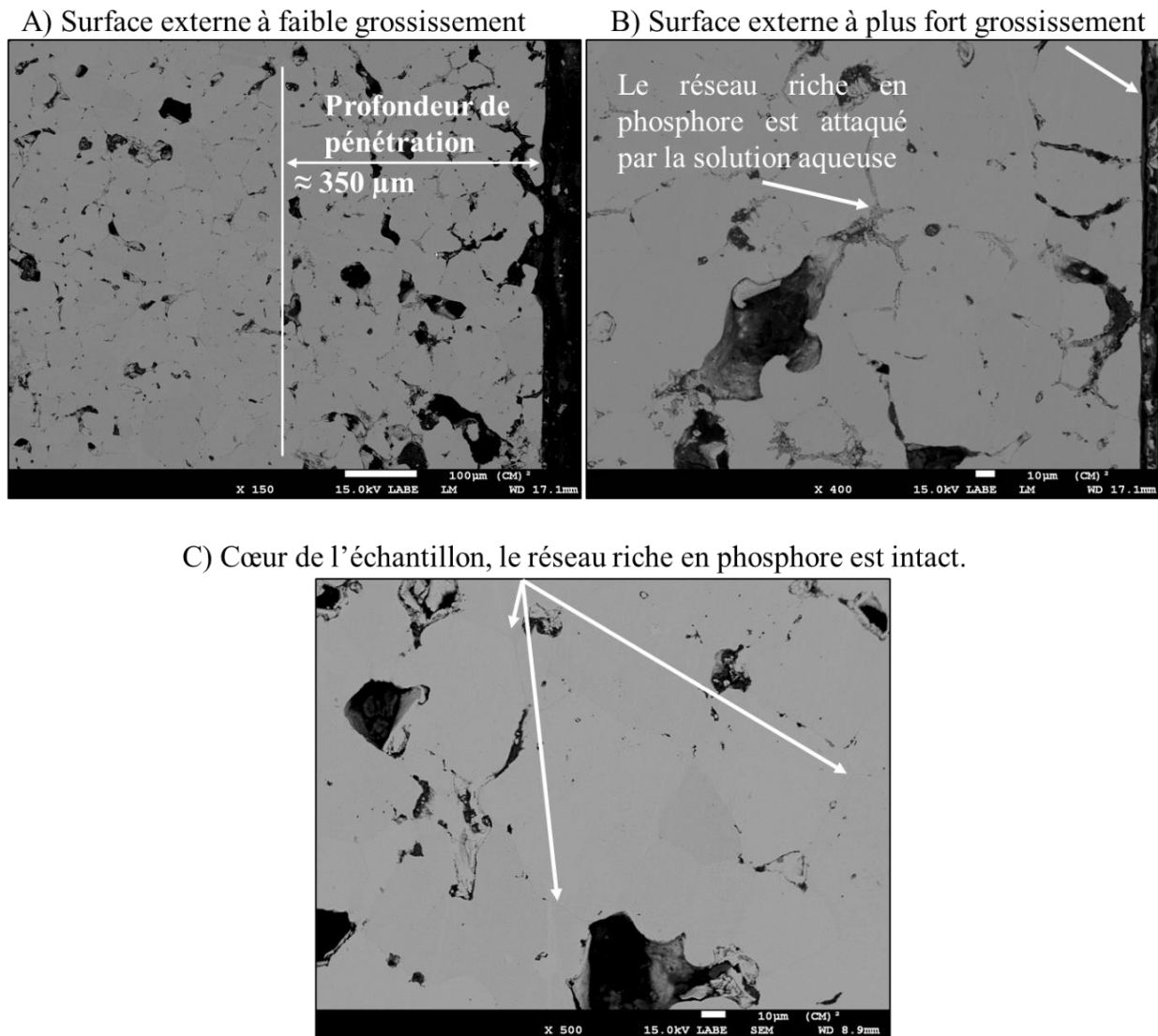


Figure 9.23 Section transversale du matériau 15-8 après l'essai de corrosion. A) près de la surface externe à faible grossissement, B) près de la surface externe à plus fort grossissement et C) au cœur de l'échantillon.

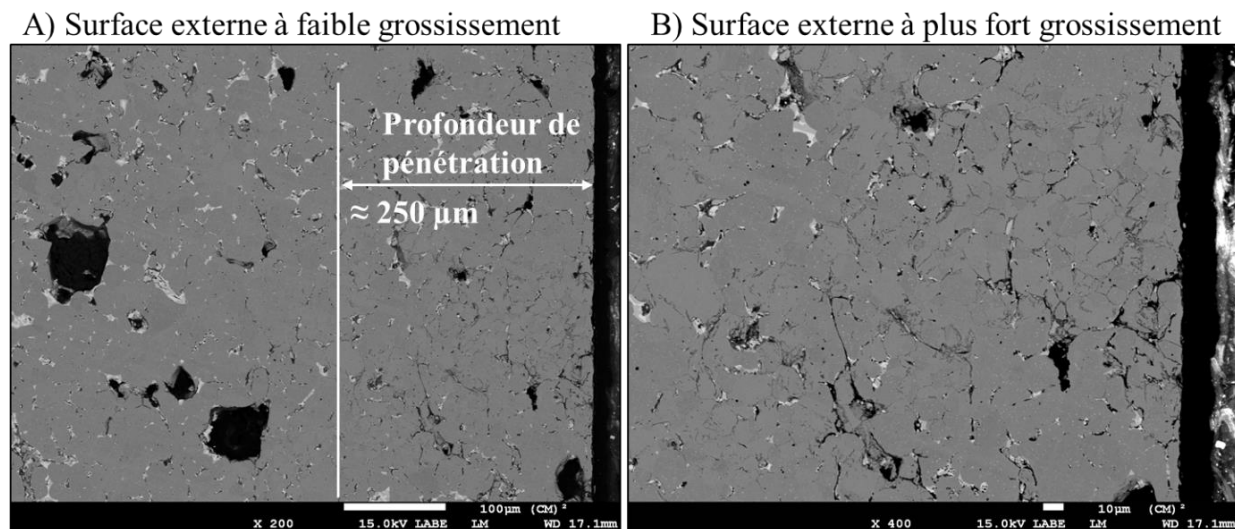


Figure 9.24 Section transversale du matériau LCR-E_5 après l'essai de corrosion A) près de la surface externe à faible grossissement et B) près de la surface externe à plus fort grossissement.

Les résultats obtenus pour les échantillons de poudre LCR0 mise en forme par SLM sont encourageants. En effet, aucune pénétration du liquide corrosif n'est observée sur les sections transversales. Les images présentées à la figure 9.25 montrent la section transversale de la surface de l'échantillon à faible grossissement (gauche) et à plus fort grossissement (droite). À faible grossissement, on voit que la surface n'a pas été attaquée par la solution corrosive. Les paramètres de l'impression sont à l'origine de la rugosité de la surface et des quelques fissures intergranulaires. L'image à plus fort grossissement montre des fragments d'alumine à la surface de l'échantillon. La présence de fragments au lieu d'un film continu est inattendue. Il est possible que le nettoyage au bain ultrason après l'essai ait arraché une partie de l'alumine qui était peut-être présente sur la surface de l'échantillon à la fin de l'essai. La méthode expérimentale employée n'était peut-être donc pas adaptée pour ce matériau et pourrait être à l'origine de la variation de la masse qui a été mesurée (0.28 mg/mm^2). Pour évaluer la résistance à la corrosion de ce matériau, il vaudrait mieux forcer la formation d'une couche protectrice d'alumine sur la surface de la pièce avant l'essai. De plus, après l'essai, il serait préférable d'effectuer la mesure de la masse de l'échantillon sans effectuer l'étape de nettoyage au bain ultrason. Ceci diminuerait les risques de rompre la couche d'alumine. De toute façon, le nettoyage au bain ultrason n'est probablement pas nécessaire puisque le matériau ne contient peu ou pas de porosités ouvertes qui nécessiteraient d'être nettoyées.

Somme toute, il semble que la poudre LCR0 mise en forme par SLM soit prometteuse pour la résistance à la corrosion. Il faudrait toutefois faire des essais avec une nouvelle méthode expérimentale pour confirmer le potentiel de ce matériau.

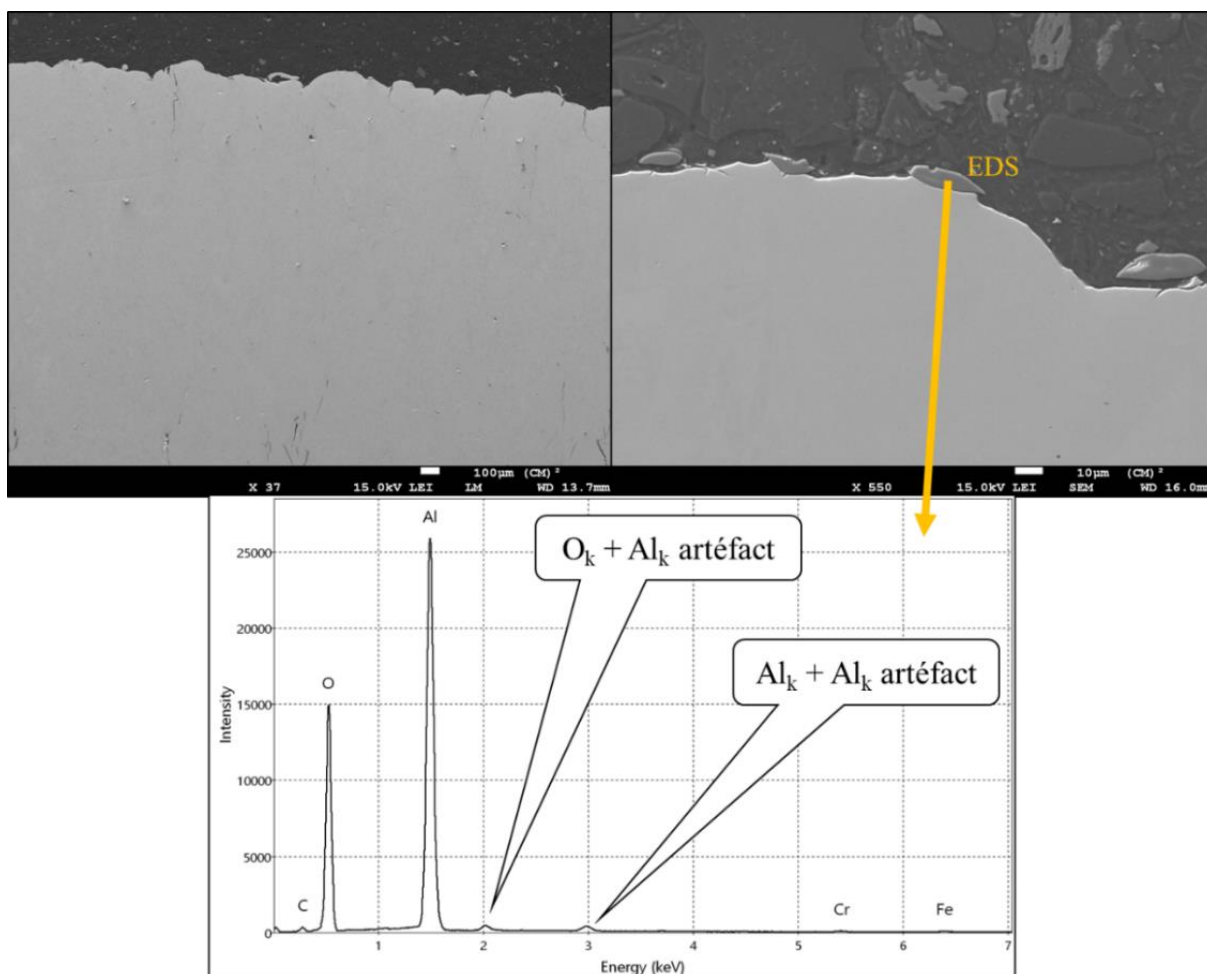


Figure 9.25 Section transversale de l'échantillon « LCR0 SLM tel qu'imprimé » après l'essai de résistance à la corrosion et analyse EDS de l'oxyde observé en surface de l'échantillon.

Une des démonstrations faites dans cette thèse est que les aciers alliés avec de l'aluminium doivent être frittés avec une phase liquide pour permettre le frittage. Cependant, la microstructure obtenue lors d'un tel frittage contient un réseau métallique intergranulaire et les essais de corrosion montrent que ce réseau se corrode de manière préférentielle.

Malgré tout, les performances de l'acier 15-8 pour la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion sont comparables à certains aciers de Tenneco Powertrain. La poudre LCR0 mise en forme par SLM, quant à elle, a le potentiel d'avoir une excellente combinaison de résistance à la corrosion et à l'usure. Les observations suggèrent que la meilleure résistance à la corrosion de la poudre mise en forme par SLM proviendrait de l'absence d'un réseau intergranulaire métallique. Ainsi, trouver une façon de produire les aciers alliés avec de l'aluminium par compaction et frittage sans avoir recours à une phase liquide lors du frittage pourrait être la clé de la réussite pour développer un matériau très intéressant pour notre partenaire industriel. Une possible solution pour y parvenir est discutée dans la section suivante. Il est pertinent de préciser ici que la majorité des matériaux de Tenneco Powertrain ne sont pas développés pour être résistants à la corrosion puisque c'est une propriété qui est pertinente pour un faible pourcentage de leurs clients. Toutefois, l'ajout d'un matériau résistant à la corrosion et muni d'une bonne résistance à l'usure est tout de même d'intérêt puisqu'il permettrait à la compagnie de compétitionner dans de nouveaux marchés.

9.5 Mélanges contenant du NiMg

Tel que mentionné dans le chapitre 2.5, deux brevets ([22], [53]) suggèrent l'ajout d'une source de magnésium ou de calcium au mélange pour fritter convenablement des aciers alliés avec de l'aluminium. Puisque l'affinité de ces deux éléments chimiques pour l'oxygène est plus grande que celle de l'aluminium, ceux-ci peuvent le protéger de l'oxydation en réagissant de manière préférentielle avec l'oxygène. Si cette technique fonctionne réellement, en théorie il serait possible de fritter un acier allié à l'aluminium sans avoir recours à une phase liquide.

Un mélange constitué d'une poudre de base riche en fer à laquelle ont été ajoutées des particules LCR0 (20 %m) et des particules NiMg (4 %m) a été fritté sous argon. Les mélanges ont été compactés avec 830 MPa. Le premier profil de frittage testé est constitué d'un taux de chauffe de 900 °C/h jusqu'à 540 °C maintenu pendant 20 min suivi d'une autre chauffe à un taux de 900 °C/h jusqu'à 1120 °C maintenu pendant 20 min et suivi d'un refroidissement dans la partie froide du four tubulaire. Les observations MEB ont révélé que la couche d'alumine a cru sur la surface des particules LCR0 lors du frittage. L'aluminium n'a donc pas été protégé contre l'oxydation (figure 9.26 A), et ce, même si des particules d'oxyde de magnésium ont été détectées au MEB.

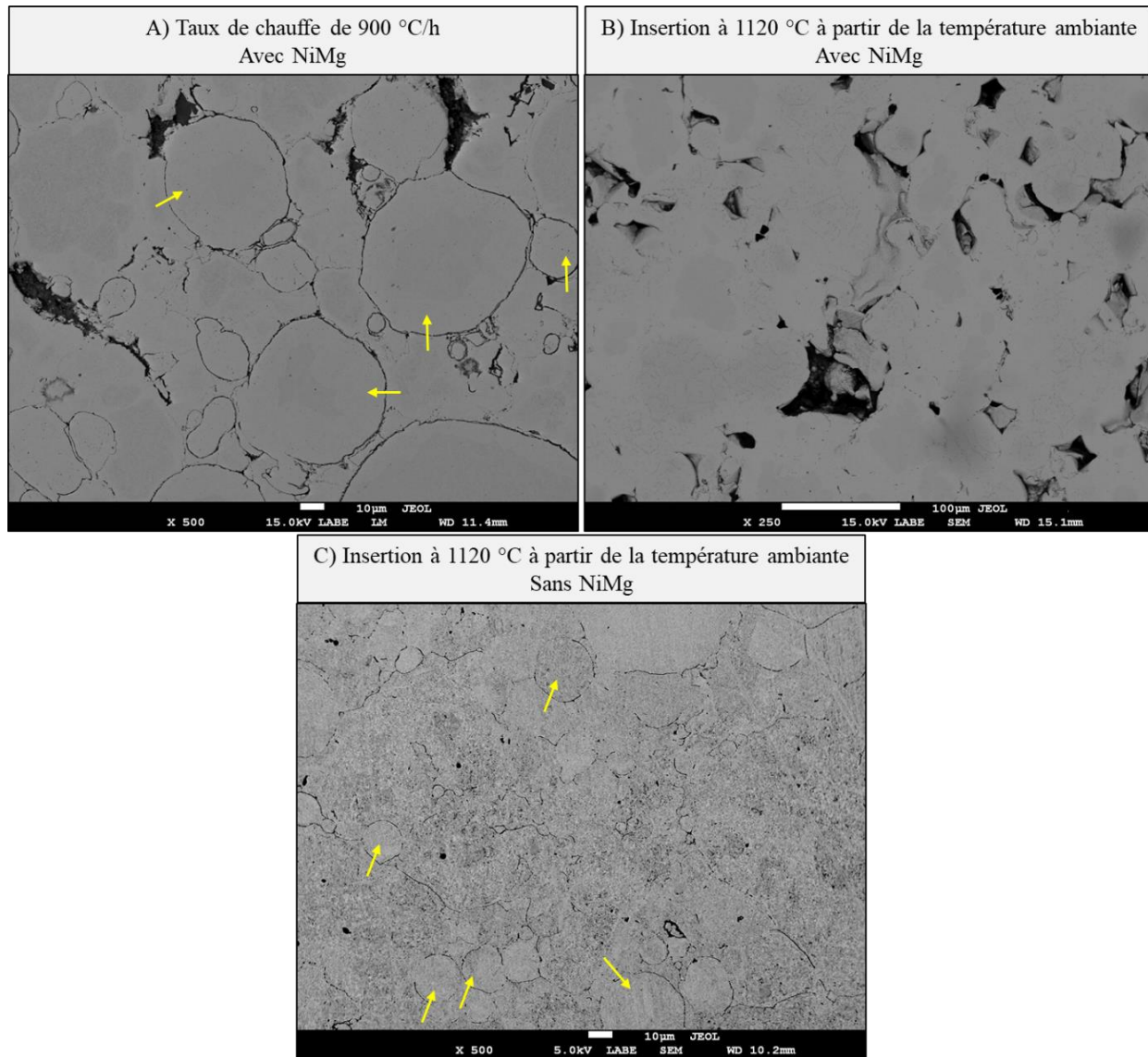


Figure 9.26 Microstructure du mélange contenant de la poudre de fer, de la LCR0 et du NiMg A) fritté à raison de 900 °C/h et B) inséré directement dans la partie chaude du four et C) microstructure du mélange contenant de la poudre de fer et de la LCR0 (sans NiMg) inséré directement dans la partie chaude du four. Les flèches désignent des particules LCR0.

Le mélange a donc été fritté avec un autre profil de frittage impliquant un taux de chauffe très rapide. Pour y arriver, le comprimé a été inséré directement dans la partie chaude (1120 °C) du four tubulaire à partir de la température ambiante. La microstructure résultant de ce frittage est présentée à la figure 9.26 B. Dans ce cas, le frittage a fonctionné puisque les particules LCR0 sont

maintenant très difficiles à repérer dans la microstructure. À titre de comparaison, un mélange ne contenant pas de NiMg a été fritté avec ce même taux de chauffe très rapide. La figure 9.26 C montre que dans ce cas la couche d'alumine a cru sur les particules LCR0.

Ces résultats montrent que l'ajout de particules NiMg combiné à un frittage avec un taux de chauffe rapide peut limiter l'oxydation de l'aluminium. Cependant, le profil de frittage à employer nécessite un taux de chauffe rapide dont la vitesse minimale n'a pas été déterminée. Un tel profil de frittage n'est pas idéal puisqu'il nécessite de négliger l'étape de dé-lubrification. De plus, il a été observé que de fines particules de magnésium se déposent sur les parois du tube à la sortie du four tubulaire (voir figure 9.27). Une telle déposition sur les parois d'un four industriel pourrait être une source contamination ou pourrait même endommager l'équipement. L'ajout de magnésium (ou de calcium) est néanmoins une des seules techniques qui pourrait permettre de fritter convenablement des aciers alliés avec de l'aluminium sans utiliser de phase liquide lors du frittage tout en minimisant la quantité d'alumine dans la pièce finale.

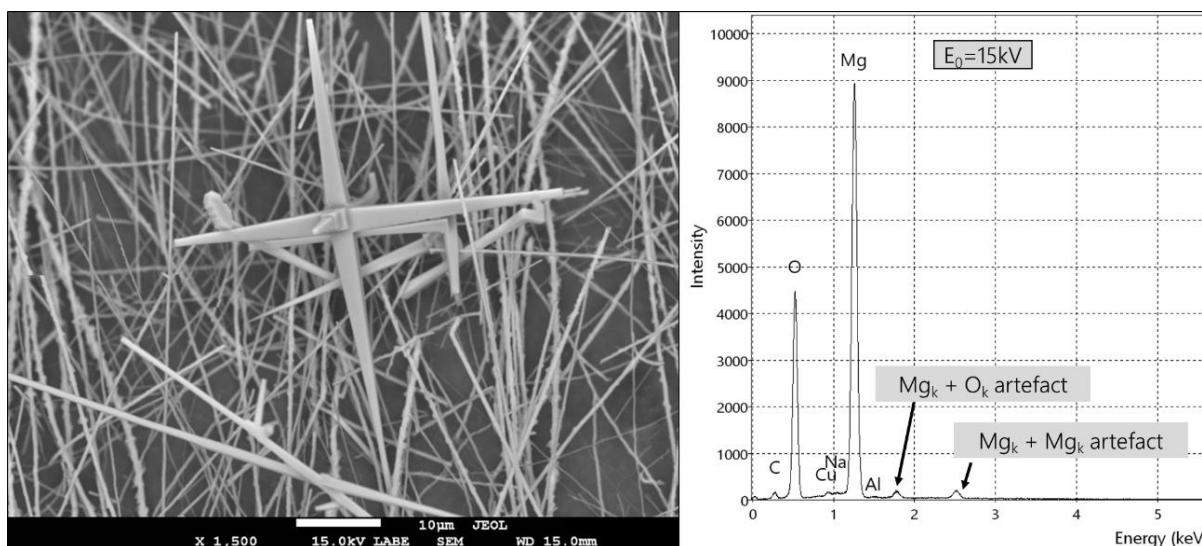


Figure 9.27 Cristaux d'oxyde de magnésium récupérés sur la paroi du tube du four tubulaire.

CHAPITRE 10 DISCUSSION GÉNÉRALE

Un des thèmes récurrents de cette thèse a été la gestion de l'alumine au cours des différentes étapes du procédé. Sans répéter les différentes discussions présentées dans ce document, il est important de rappeler que malgré qu'il ait été possible de fritter convenablement des aciers alliés avec de l'aluminium, la formation d'alumine n'a pu être évitée sauf pour le mélange contenant du NiMg⁵. Cela signifie que les matériaux présentés dans cette thèse contiennent des particules d'alumine. Dans les pires cas, l'alumine génère un réseau interparticulaire. Dans les meilleurs cas, elle a une forme de sphères micrométriques et est distribuée dans le réseau de phase liquide.

Le problème de la formation de l'alumine se manifeste également pour les pièces d'aluminium produites par métallurgie des poudres. Pour ces alliages, la croissance de l'alumine lors du frittage est gérée en ajoutant du magnésium au mélange et en frittant avec une phase liquide. Le magnésium réduit l'oxyde d'aluminium et réagit préférentiellement avec l'oxygène pour former des oxydes nanométriques aux joints de grains [95]. La phase liquide, quant à elle, active les mécanismes de frittage [96].

Les solutions suggérées pour contenir l'alumine sont donc similaires dans les deux types d'alliage (aluminium et acier). Un facteur qui désavantage les aciers dans la lutte contre l'alumine comparativement aux alliages d'aluminium est la température de frittage. Les aluminiums sont frittés à une température maximale de 600 °C [96]. Les aciers, eux, sont frittés à des températures qui varient entre 1100 et 1300 °C [97]. À ces températures élevées, la diffusion des éléments d'alliage est accentuée ce qui a le potentiel de rendre les aciers plus vulnérables que les alliages d'aluminium aux problèmes liés à la formation d'alumine lors du frittage. En l'absence d'une méthode qui permettrait de prévenir la croissance de l'alumine, il semble que les aciers alliés avec de l'aluminium soient contraints à contenir des particules résiduelles d'oxyde.

⁵ Les échantillons n'ont pas été observés au MET pour déterminer la présence ou l'absence d'oxydes nanométriques.

10.1 Comparaison des calculs thermodynamiques avec les résultats réellement obtenus pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon

Tel que présenté dans le chapitre 4, le logiciel FactSage a été utilisé pour concevoir la composition chimique de la poudre d'acier préallié et atomisée avec de l'argon. Les résultats de la composition chimique finale retenue (composition chimique obtenue par calculs thermodynamiques = 10 Cr, 10 Co, 5 Al, 5 Ni and Fe en %m) sont présentés aux figures 10.1, 10.2 et 10.3 (la composition chimique obtenue par atomisation est 11.4 Cr, 10.0 Co, 5.7 Al, 5.1 Ni and Fe en %m).

La figure 10.1 présente l'évolution des phases en %m en fonction de la température selon la version 7.3 de FactSage. La forme des courbes obtenues est étonnante puisqu'elles oscillent entre une valeur faible (0 ou 20) et une valeur élevée (100 ou 80). Ce problème provient du fait que pour certaines températures le logiciel accorde la ferrite à la phase BCC#1 et que pour d'autres températures le logiciel accorde la ferrite à la phase BCC#2. Lorsque BCC#1 est ferrite, le NiAl est BCC#2 et vice-versa. Malgré cette incongruité, la figure 10.1 permet de conclure que FactSage prédit la présence de ferrite et l'absence d'austénite sur l'entièreté de la gamme de températures considérées (400 à 1500 °C) ce qui concorde bien avec la littérature. Au sujet du NiAl, sa teneur massique se situe entre 15 et 20 % et il est totalement dissout à une température un peu plus faible que 700 °C. La phase BCC#2, une phase riche en chrome similaire à la phase sigma, apparaît à une température d'environ 400 °C. Ces résultats (la présence de ferrite et de NiAl) concordent assez bien avec ceux présentés dans le chapitre 5. Il faut toutefois préciser que la température de solubilité des NiAl dans la ferrite a été sous-estimée par FactSage. En effet, la figure 5.8 C montre bien la présence de précipités NiAl dans la microstructure après avoir maintenue la poudre atomisée pendant 24 h à 700 °C suivi d'un refroidissement à l'air. Si la température du solvus des NiAl était réellement plus faible que 700 °C, un tel traitement thermique aurait donné une microstructure semblable à celle de la poudre à l'état atomisé en raison du faible taux de croissance des NiAl à 700 °C et moins ($0.2 \text{ nm/h}^{1/3}$ à 500 °C et $10 \text{ nm/h}^{1/3}$ à 700 °C). Ainsi, la solubilité des NiAl est surestimée par FactSage.

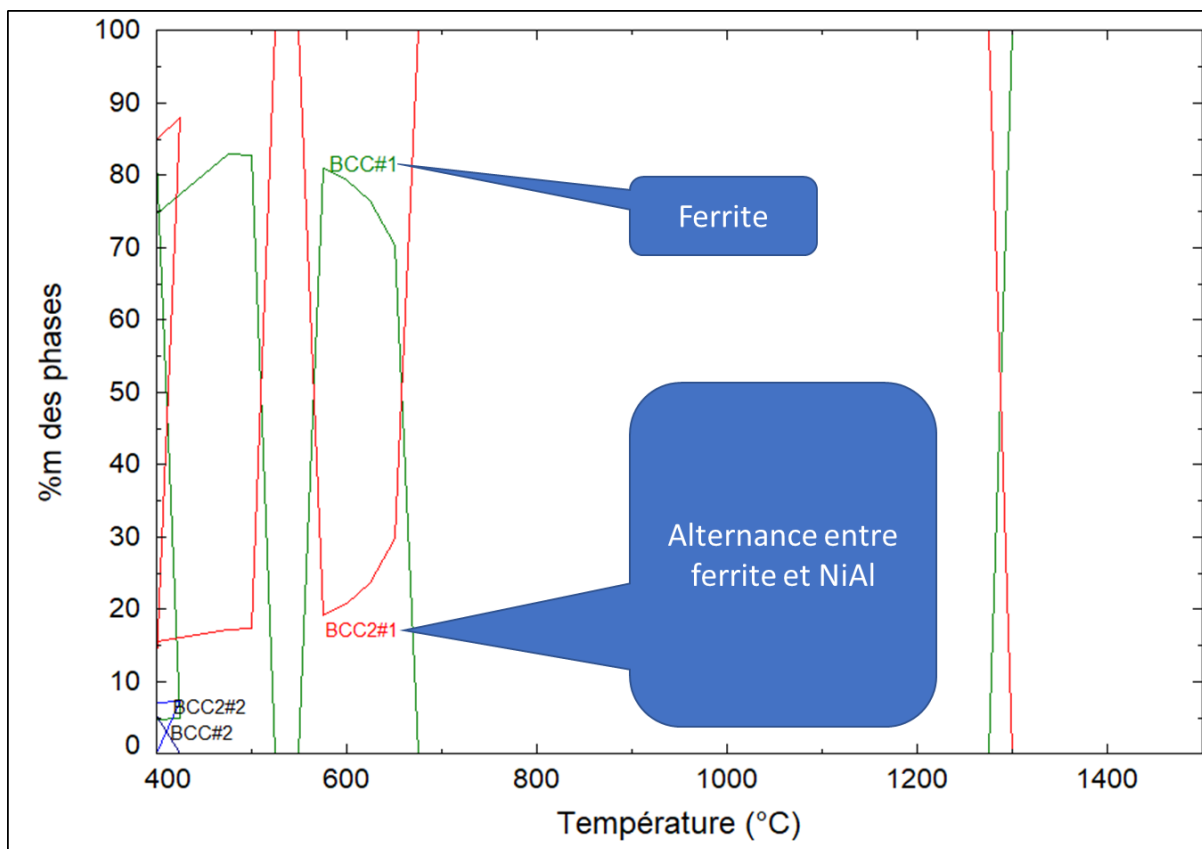


Figure 10.1 Évolution du %m des phases en fonction de la température selon les calculs thermodynamiques (FactSage version 7.3) pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon.

Les figures 10.2 et 10.3 présentent l'évolution de la composition chimique de la ferrite et du NiAl en fonction de la température selon les calculs thermodynamiques. Pour faire la comparaison entre les résultats réels et ceux des calculs thermodynamiques, la microstructure obtenue suite à un revenu de 24 h à 700 °C a été utilisée puisqu'il s'agit de la seule microstructure assez « grossière » (NiAl de 60 nm espacés d'environ 113 nm) pour effectuer des analyses EDS en générant des rayons X qui proviennent d'une seule phase à la fois. Cependant, FactSage prévoit une dissolution totale des NiAl à 700 °C. Il a donc été décidé d'utiliser les données obtenues avec FactSage à 650 °C comme point de comparaison à la microstructure obtenue suite à un revenu à 700 °C.

Selon FactSage, la ferrite contient environ 9 %m de Cr, 7 %m de Co, 3 %m de Al et 2 %m de Ni à 650 °C. Ces valeurs se comparent très bien avec les ratios d'intensités mesurés et présentés dans la figure 5.9 à la page 47 (14 %m de Cr, 7 %m de Co, 4 %m de Al et 1 %m de Ni).

Toujours selon FactSage, le NiAl devrait contenir 35 %m de Fe, 20 %m de Co, 17 %m de Ni, 11 %m de Cr et 9 %m de Al à 650 °C. Si on compare ces valeurs aux ratios d'intensités mesurés et présentés à la figure 5.9 à la page 47 (23 %m de Fe, 22 %m de Co, 27 %m de Ni, 2 %m de Cr et 26 %m de Al), on voit que FactSage surestime la teneur en Cr et sous-estime la teneur en Al par rapport aux résultats expérimentaux. Rappelons que Sun et al. [41] ont mesuré par sonde atomique tomographique que la solubilité du chrome dans le NiAl d'un matériau semblable à la poudre préalliée (10 Cr, 10 Ni, 3.4 Mo, 6.5 Al et Fe en %m) à 700 °C est très faible (0.48 %at) ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse et contredit les résultats obtenus avec FactSage 7.3.

FactSage prévoit environ 20 %m de NiAl dans la ferrite à 650 °C. En considérant les compositions chimiques en %m obtenues avec FactSage et la masse volumique des éléments, il est possible d'estimer la masse volumique du NiAl et de la ferrite. La masse volumique calculée du NiAl est de 7.07 g/cm³ alors que celle de la ferrite est de 7.74 g/cm³ (voir tableau 10.1). En considérant que le NiAl constitue 20 % de la masse du matériau et que la ferrite en constitue le 80 % restant et en considérant les masses volumiques calculées du tableau 10.1 il est possible de déterminer que le NiAl occupe, selon FactSage, environ 21 % du volume de la microstructure $((20/7.07)/(20/7.07+80/7.74) = 0.21)$ à 650 °C.

Tableau 10.1 Masse volumique calculée des phases de la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon prédites par FactSage 7.3 à 650 °C

	Al	Fe	Cr	Co	Ni	
Masse volumique des éléments (g/cm ³)	2.70	7.87	7.19	8.86	8.91	Masse volumique calculée (g/cm ³)
NiAl (%m)	9	35	11	20	17	7.07
Ferrite (%m)	3	79	9	7	2	7.74

La quantité de NiAl mesurée dans la microstructure suite à un revenu de 24 h à 700 °C est d'environ 1300 précipité/ μm^3 (voir section 5.4.4). En modélisant les précipités NiAl par des sphères dont le diamètre moyen est de 60 nm (voir section 5.4.4) et en utilisant la formule

$$V_{\text{sphère}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \rightarrow 1300 \frac{4}{3}\pi \left(\frac{60/1000}{2}\right)^3 = 0.15$$

on obtient que les 1300 précipités occupent environ 15 % du μm^3 de volume comparativement au 21 %V obtenu avec FactSage. Ainsi, il est possible que FactSage surestime la quantité de NiAl dans la microstructure. Il est toutefois difficile d'être affirmatif à ce sujet puisque la comparaison a été effectuée entre les calculs réalisées pour une température de 650 °C (21 %V) et la microstructure observée suite à un revenu de 24h à 700 °C (15 %V).

On peut conclure de ces comparaisons que la plus récente version de FactSage (2019, version 7.3) est excellente pour prédire les phases en présence à basses températures (< 700 °C). Malgré que des ajustements seraient nécessaires au niveau de la solubilité de la phase NiAl dans la ferrite, de la composition chimique de la phase NiAl et de la quantité de la phase NiAl dans la microstructure, toutes ces valeurs sont assez près de la réalité pour considérer FactSage comme un outil efficace pour orienter un concepteur dans le choix des éléments chimiques pour concevoir un acier allié avec de l'aluminium et durci avec des NiAl.

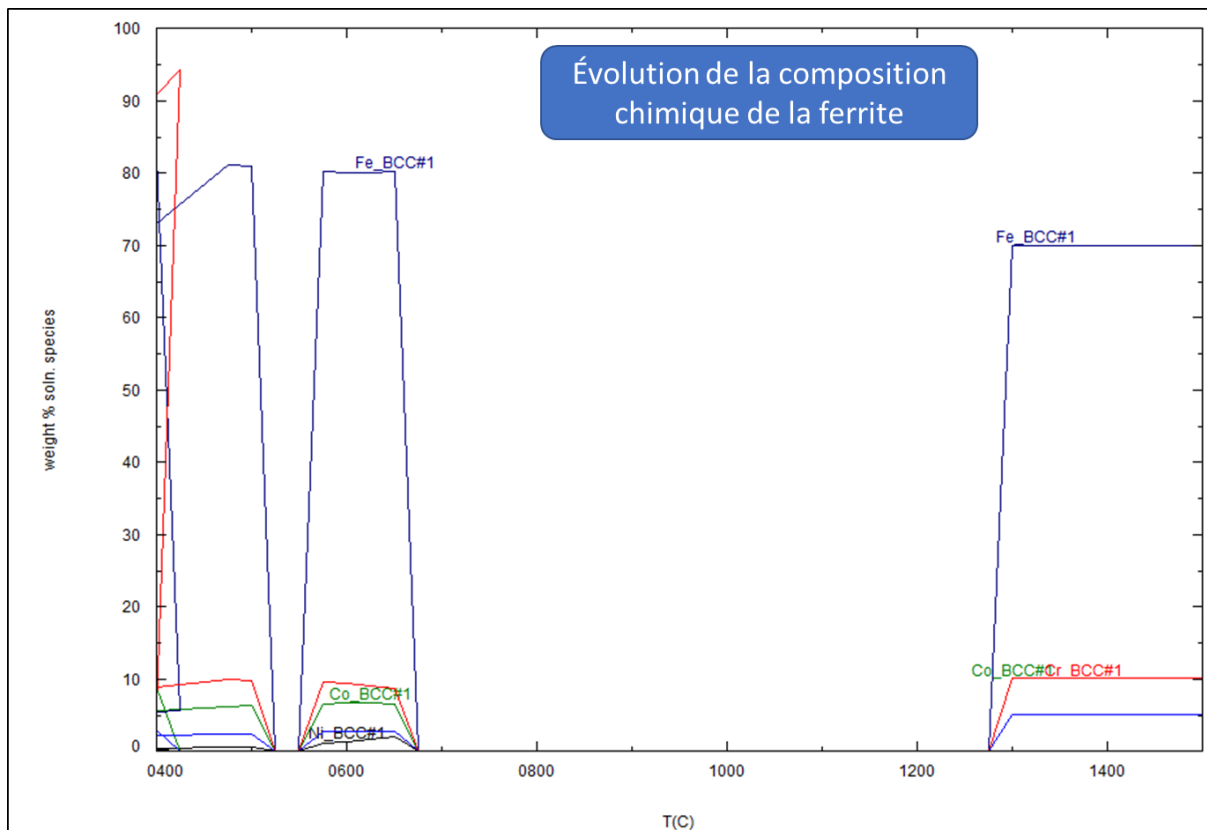


Figure 10.2 Évolution de la composition chimique de la ferrite en %m selon les calculs thermodynamiques pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon. Bleu foncé = fer, rouge = chrome, vert = cobalt, bleu = aluminium et noir = nickel.

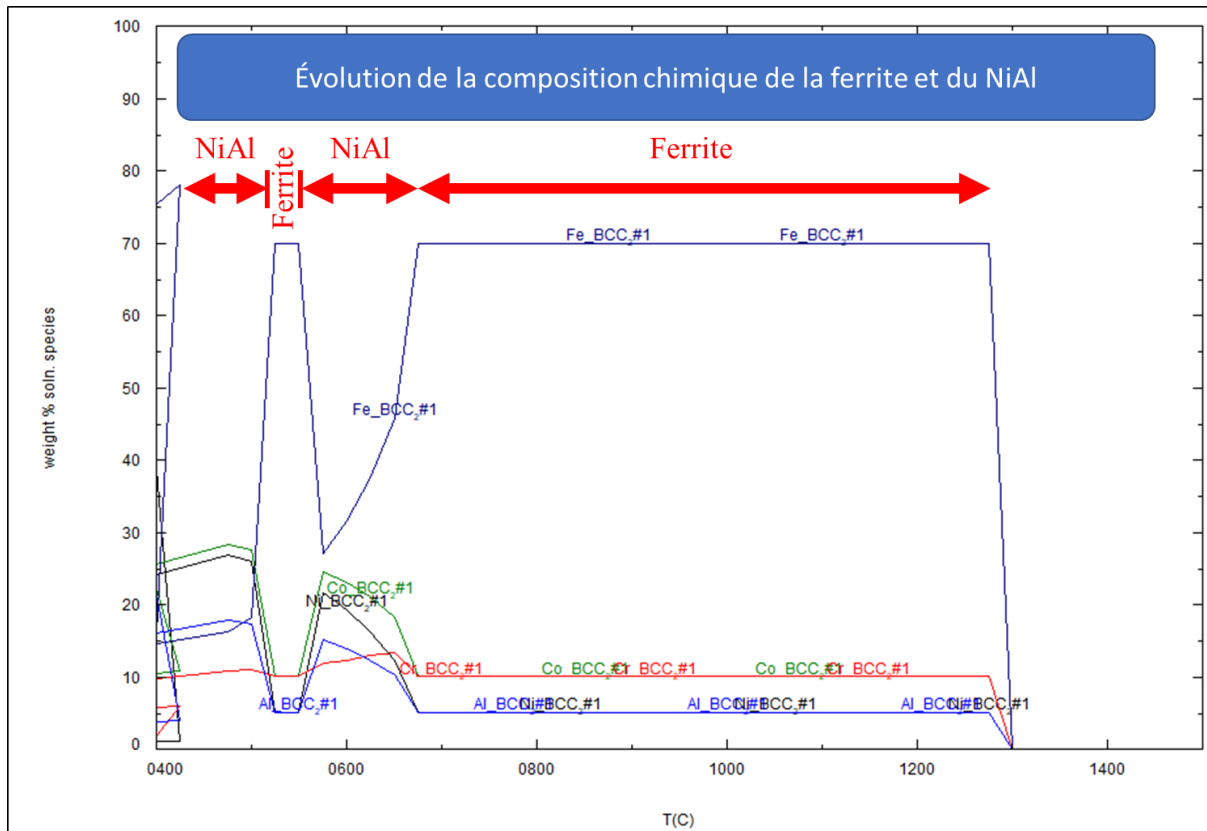


Figure 10.3 Évolution de la composition chimique du NiAl et de la ferrite en %m selon les calculs thermodynamiques pour la poudre d'acier préallié atomisée avec de l'argon. Bleu foncé = fer, rouge = chrome, vert = cobalt, bleu = aluminium et noir = nickel.

CHAPITRE 11 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

11.1 Conclusions

Les faits saillants de cette thèse sont énumérés ci-dessous et dans les pages qui suivent. Ce document est possiblement un des premiers qui discute en détail des conditions qui permettent de fabriquer par métallurgie des poudres des aciers alliés avec de l'aluminium. Le potentiel de ces aciers pour des applications qui nécessitent à la fois une dureté élevée et une bonne résistance à la corrosion est intéressant. Bien qu'il ait été possible de mettre en forme quelques aciers, aucune des avenues étudiées n'a permis de rassembler dans le même acier le meilleur des propriétés recherchées. Dans ce sens, les résultats, discussions et recommandations présentées dans ce document constituent un nouveau point de départ qui pourra être utilisé pour continuer le développement de ces aciers pour la fabrication de pièces par métallurgie des poudres.

POUDRE LCR0 : 11.4 Cr, 10.0 Co, 5.7 Al, 5.1 Ni et Fe en %m

- Une poudre d'acier préallié à l'aluminium a été atomisée au gaz avec succès. Les particules sont sphériques et la distribution de leur taille est la suivante : $d_{10}=18$, $d_{50}=52$, $d_{90}=132$ μm . Bien qu'aucun article portant sur une poudre d'acier préallié avec de l'aluminium n'ait été trouvé dans la littérature, il existe un brevet [52] qui décrit une poudre d'acier préallié durci avec du NiAl et atomisée au gaz. Cependant, ce brevet expose très peu de détails reliés aux travaux présentés dans cette thèse.
- À l'état atomisé, les particules de l'acier préallié à l'aluminium et atomisé au gaz contiennent des précipités NiAl nanométriques.
- La plupart des particules sont couvertes d'une fine (< 10 nm) couche d'oxyde riche en fer allié avec de l'aluminium. Une plus faible proportion des particules est couverte d'une couche d'alumine plus épaisse dont l'épaisseur varie entre 5 et 30 nm.
- Durant le frittage, l'aluminium préallié diffuse à la surface des particules et forme une couche de Al_2O_3 dont l'épaisseur est de quelques centaines de nanomètres.

- Le cuivre ajouté dans un mélange fond durant le frittage et diffuse à l'interface acier-alumine, détache l'alumine de l'acier et le transforme en particules sphériques dont le diamètre est micrométrique. Ce mécanisme permet d'activer le frittage.
- La dureté de la poudre à l'état atomisé est de 425 HV et augmente à 560 HV après un revenu de 24 h à 550 °C. Le durcissement est dû à la précipitation de précipités riches en NiAl. Le taux de croissance des précipités est de 0.2 nm/h^{1/3} à 500 °C et de 10 nm/h^{1/3} à 700 °C. Ceci confirme le taux de croissance des précipités NiAl à 700 °C présenté dans [41] et ajoute une valeur de taux de croissance des précipités NiAl à 500 °C.
- La poudre a été mise en forme par impression 3D (fusion sélective par laser). Parmi les 50 combinaisons de paramètres étudiés (vitesse de 800 à 1200 mm/s, puissance de 270 à 310 W, espacement de 0.10 à 0.11 mm), les meilleurs paramètres sont les suivants : 270 W, 1200 mm/s et 0.11 mm.
- Cependant, les échantillons imprimés avec les meilleures conditions contiennent des fissures micrométriques. L'analyse des résultats et de la littérature scientifique indiquent que diminuer la puissance du laser pourrait en réduire la quantité.
- Après impression 3D, la microstructure du matériau contient moins de précipités riches en NiAl qu'après atomisation au gaz parce que la vitesse de refroidissement est plus rapide. De plus, la microstructure contient quelques particules d'alumine micrométriques de forme arrondie et d'autres nanométriques. Ces particules sont distribuées de manière aléatoire dans la microstructure et ne forment pas de réseau.

MÉLANGE CONTENANT DE LA 316L, 15 %m DE FeAl ET 8 %m DE Fe₃P

- Un mélange contenant de la poudre 316L, 15 %m de particules FeAl et 8 %m de particules Fe₃P (13 Cr, 9 Ni, 2 Mo, 0.8 Si, 6 Al, 1.2 P et Fe en %m) est ferritique grâce à l'homogénéisation des éléments d'alliage dans l'acier inoxydable lors du frittage de 1 h à 1200 °C.
- Le frittage de ce type de mélange doit être effectué dans une atmosphère sans azote étant donné que celui-ci réagit avec l'aluminium pour créer des AlN ce qui inhibe la précipitation du NiAl ou peut même empêcher le frittage.

- Durant la rampe de chauffage, l'aluminium diffuse sur la surface des particules, réagit avec l'oxygène disponible localement et crée des flocons d'alumine. La phase liquide générée à haute température grâce à la présence du phosphore rassemble l'alumine et la transforme en particules arrondies. Ce mécanisme active le frittage.
- Lors d'un revenu à 500 °C, le phosphore en solution solide dans la ferrite forme des phosphures nanométriques durcissants. Ceux-ci sont alliés principalement avec du Cr, du Fe et du Mo.
- Lors d'un revenu à 600 °C les phosphures qui se développent dans la ferrite sont de type M_2P où $M = Fe, Cr, Mo$ et Ni . L'axe de zone $[153]$ des M_2P est parallèle à l'axe de zone $[111]$ de la ferrite et le plan $(\bar{4}\bar{1}3)$ des M_2P est cohérent avec le plan $(\bar{2}11)$ de la ferrite. Les précipités M_2P sont orthorhombiques et leurs paramètres de maille sont les suivants : $a = 5.899$, $b = 3.638$ et $c = 6.841$ Å.
- Après un revenu optimal à 500 °C, la microstructure contient des précipités primaires cuboïdes riches en NiAl dont les côtés mesurent quelques centaines de nanomètres, des précipités secondaires sphériques riches en NiAl dont le diamètre varie entre 10 et 50 nm, des phosphures nanométriques et des précipités nanométriques riches en NiAl. Les précipités NiAl primaires et secondaires se forment lors du refroidissement qui suit le frittage alors que les précipités nanométriques se forment lors du revenu. Les NiAl primaires sont alliés avec du Ni, du Al, du Fe et de faibles quantités de Cr, Si et Mo. La dureté de ce mélange varie entre 62 et 74 HRA et dépend de la vitesse de refroidissement suite au frittage. 74 HRA est la dureté la plus élevée qui a été obtenue suite à une trempe à l'eau et à un revenu de 48 h à 500 °C.
- Pour les compositions chimiques étudiées dans la section 7.4.6 et pour des revenus de 2 h, le pic de dureté associé à la précipitation du NiAl est obtenu à 550 °C alors que celui associé à la précipitation de phosphures est obtenu à 500 °C. De plus, le gain en dureté obtenu avec les phosphures est supérieur à celui obtenu avec les NiAl (11 vs 5 HRA). La combinaison des deux types de précipités dans la ferrite permet d'en maximiser à la fois la dureté et la résistance à l'adoucissement.
- Ce mélange est plus résistant à l'usure à 300 °C que l'acier corroyé de travail à chaud AISI H13 (profondeur d'usure de 268 et de 309 μm respectivement). De plus, il forme une couche d'alumine protectrice lorsqu'exposé à l'air à haute température (900 °C).

- La présence d'un réseau intergranulaire riche en phosphore, cependant, rend ce matériau trop fragile pour l'application visée (TRS = 490 MPa). Des mélanges contenant moins de phosphore ont été développés pour améliorer cette caractéristique.

MÉLANGES CONTENANT MOINS DE PHOSPHORE ET POUDRE D'ACIER ATOMISÉ À L'EAU ET PRÉALLIÉ AVEC DE L'ALUMINIUM

- Une poudre d'acier allié avec de l'aluminium (15.7 Cr, 5.0 Ni, 2.5 Mo, 2.2 Al, 0.2 Si, 0.02 C et Fe en %m) atomisée à l'eau est recouverte d'une couche d'oxyde riche en fer et alliée avec de l'aluminium. Des îlots d'oxynitride aluminium peuvent également être observés à la surface de la poudre. Les particules contiennent également des flocons d'oxynitrides d'aluminium internes. Après tamisage -175/+32 μm , la distribution de la taille est de $d_{10} = 45 \mu\text{m}$, $d_{50} = 84 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 159 \mu\text{m}$. Les particules sont allongées et de forme irrégulière.
- Il est possible de fritter un mélange contenant cette poudre de base atomisée à l'eau lorsque le frittage est effectué avec une phase liquide.
- Remplacer une partie du Fe_3P par du Cu permet une bonne gestion de l'alumine. Cependant, le Cu forme des précipités dans la ferrite qui agissent comme sites de germination hétérogène pour le NiAl. Ceci en modifie la morphologie (de précipités cubiques à précipités allongés) et diminue la dureté comparativement à un matériau contenant du Fe_3P et ne contenant pas de cuivre (54 HRA comparativement à 71 HRA).
- Lorsque de l'étain et du cuivre sont ajoutés conjointement au mélange, la nature des précipités riches en cuivre change. Le cuivre forme plutôt des précipités de type CuSn ou (Cu,Ni)Sn. Ceci empêche la formation de précipités NiAl allongés ce qui a pour effet d'augmenter la dureté de 54 HRA à 64 HRA.
- Remplacer une partie du phosphore par du cuivre ET de l'étain améliore grandement la résistance à la rupture transverse (830 vs 490 MPa) par rapport à un mélange ne contenant que du phosphore comme générateur de phase liquide. Toutefois, ces changements ont pour effet de diminuer la résistance à l'usure avec une profondeur d'usure mesurée de 540 μm .

CORROSION ET OXYDATION

- Les matériaux présentés dans cette thèse sont résistants à l'oxydation grâce à la formation d'une couche protectrice d'alumine. Cependant, seulement la poudre LCR0 mise en forme par SLM a le potentiel de résister à l'essai de corrosion le plus sévère de notre partenaire Tenneco Powertrain. Les matériaux mis en forme par compaction et frittage contiennent un réseau interparticulaire riche en phosphore ou en cuivre qui se corrode de manière préférentielle.

RÔLE DU NiMg LORS DU FRITTAGE

- L'ajout de NiMg pour protéger l'aluminium de l'oxydation lors du frittage fonctionne lorsque le taux de chauffe est très rapide. Le taux de chauffe limite au-dessus duquel l'aluminium est protégé devrait être déterminée dans le futur. L'ajout de NiMg à de la poudre d'acier allié avec de l'aluminium pourrait être la solution pour fabriquer avec succès un acier résistant à la fois à l'usure et à la corrosion avec le procédé de compaction et frittage.

RÉSUMÉ DE LA MICROSTRUCTURE DES PRINCIPAUX MATÉRIAUX PRÉSENTÉS DANS CETTE THÈSE

Tableau 11.1 Résumé de la microstructure des principaux matériaux présentés dans cette thèse

Matériau	Composition chimique	État métallurgique	Technique de caractérisation	Phases	Caractéristiques des précipités	Dureté
<u>Poudre LCR0 SLM</u>	11.4Cr, 5.1 Ni, 5.7Al, 10Co, <0.1Si, 0.04C, 0.01O, 0.003N et Fe	Imprimé et revenu 2 h à 600 °C	MET	Ferrite et précipités riches en NiAl	Sphères de quelques nm de diamètre	535 HV _{0.3}
<u>Mélange 15-8 316L + 15 FeAl + 8 Fe₃P (%m)</u>	13Cr, 9 Ni, 6Al, 2Mo, 1.2P, 0.8Si et Fe	Fritté 1 h à 1200 °C, refroidi dans la section froide du tube de frittage et revenu 24 h à 500 °C	MET et XRD	Ferrite NiAl primaires provenant du refroidissement suite au frittage NiAl secondaires provenant du refroidissement suite au frittage Phosphures provenant du revenu NiAl provenant du revenu	Cuboïdes dont le coté est de quelques centaines de nm Sphériques dont le diamètre varie entre 10 et 50 nm Nanométriques Nanométriques	71 HRA
<u>Mélange LCR-E 5 LCR-E + 2 Fe₃P + 8 Cu + 2 Sn (%m)</u>	14Cr, 4Ni, 2Al, 8Cu, 2Sn, 2Mo, 0.3P, 0.2Si et Fe	Fritté 1 h à 1200 °C, refroidi dans la section froide du tube de frittage et revenu 2 h à 550 °C	MET et XRD	Ferrite NiAl primaires provenant du refroidissement suite au frittage Cu ₉ NiSn ₃ primaires Précipités de cuivre provenant du refroidissement suite au frittage Phosphures provenant du revenu NiAl provenant du revenu	Coquille autour des précipités de cuivre nanométriques. Sphères dont le diamètre varie entre 100 et 500 nm Allongés dont la longueur est de plusieurs dizaines de nanomètres Il y a aussi des précipités mesurant quelques nanomètres Nanométriques Nanométriques, probablement présents, mais pas observés	61 HRA

11.2 Recommandations

- Optimiser l'utilisation du NiMg pour empêcher l'oxydation de l'aluminium lors du frittage dans l'objectif d'éviter l'utilisation d'un frittage en phase liquide ce qui empêcherait l'obtention d'un réseau intergranulaire et maximiserait la résistance à la corrosion.
- Tel que mentionné dans le premier paragraphe du chapitre 2.5, le vide requis pour empêcher l'oxydation de l'aluminium à 1200 °C est de 10^{-29} atm selon le diagramme d'Ellingham des oxydes ce qui est trop faible pour les équipements présentement disponibles. Néanmoins, il a été rapporté dans la littérature que le frittage sous vide d'aciers alliés avec de l'aluminium mène à la densification du comprimé [59]. Une recommandation est donc d'étudier le frittage sous vide d'aciers alliés avec de l'aluminium, conjointement avec l'ajout de NiMg aux mélanges pour ultimement maximiser la résistance à la corrosion.
- Développer de nouveaux mélanges contenant des particules dures pour améliorer la résistance à l'usure.
- Développer de nouvelles poudres préallliées pour atomisation au gaz et à l'eau pour faire de nouveaux essais SLM et simplifier davantage les mélanges en retirant les additifs Fe_3P et FeAl .
 - Dans le cadre de ce développement, ajouter du Mn comme élément d'alliage pour durcir la ferrite par solution solide [98]. Le Mn peut également substituer l'Al dans le NiAl ce qui en diminue le paramètre de maille et le rapproche de celui de la ferrite [99]. De plus, de nouveaux résultats FactSage suggèrent qu'il serait possible d'ajouter du Mn sans craindre l'obtention d'austénite. La possible interaction avec les phosphures demeure toutefois inconnue.
 - Également ajouter des éléments d'alliage pour favoriser la formation et l'adhésion d'une couche protectrice d'alumine (chapitre 2.3).
- Réaliser de nouveaux essais SLM pour chercher à minimiser la quantité de fissures micrométriques et réaliser plus d'essais (mécanique, oxydation et corrosion) avec des échantillons SLM plus volumineux.

RÉFÉRENCES

- [1] Y. Wang, *Introduction to Engine Valvetrains: Yushu Wang*. SAE International, 2007.
- [2] S. C. Tung and M. L. McMillan, “Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future,” *Tribology International*, vol. 37, no. 7, pp. 517–536, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.triboint.2004.01.013.
- [3] F. Lai *et al.*, “A comparison of wear behaviour of heat-resistant steel engine valves and TiAl engine valves,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J.-J. Eng. Tribol.*, p. UNSP 1350650119872093, doi: 10.1177/1350650119872093.
- [4] P. Beaulieu, “Développement de nouvelles poudres d’acier à outils pour des applications de résistance à l’usure à haute température,” Ph.D., École Polytechniques de Montréal, Qc, Canada., 2012.
- [5] P. Forsberg, D. Debord, and S. Jacobson, “Quantification of combustion valve sealing interface sliding—A novel experimental technique and simulations,” *Tribology International*, vol. 69, pp. 150–155, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.triboint.2013.09.014.
- [6] P. Forsberg, “Combustion Valve Wear : A Tribological Study of Combustion Valve Sealing Interfaces,” Ph.D., Uppsala University, Sweden., 2013, pp. 1–58.
- [7] P. Forsberg, P. Hollman, and S. Jacobson, “Wear mechanism study of exhaust valve system in modern heavy duty combustion engines,” *Wear*, vol. 271, no. 9, pp. 2477–2484, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.wear.2010.11.039.
- [8] J. S. Hong, Y. S. Kim, and K. J. Chun, “Study on exhaust valve and seat insert wear depending on fuel type,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 13, no. 2, pp. 253–260, Feb. 2012, doi: 10.1007/s12541-012-0031-5.
- [9] K. Ando, A. Manabe, and A. Yasuda, “Hardfaced Valve and P/M Valve Seat System for CNG and LPG Fuel Engines,” SAE International, Warrendale, PA, SAE Technical Paper 2005-01-0718, Apr. 2005. doi: 10.4271/2005-01-0718.
- [10] Outokumpu, *Handbook of Stainless Steels*. Outokumpu, 2013.
- [11] L. Antoni and A. Galerie, “Corrosion sèche des métaux - cas industriels : oxydation, carburation,” in *Techniques de l’ingénieur*, vol. m4224, Techniques de l’ingénieur, 2002.
- [12] C. N. Hsiao, C. S. Chiou, and J. R. Yang, “Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 74, no. 2, pp. 134–142, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00460-6.
- [13] V. Urtsev, D. Mirzaev, I. Yakovleva, N. Tereshchenko, and K. Okishev, “On the mechanism of nucleation of copper precipitates upon aging of Fe-Cu alloys - Springer,” *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 110, no. 4, pp. 346–355, 2010.
- [14] Z. Guo, W. Sha, and D. Vaumousse, “Microstructural evolution in a PH13-8 stainless steel after ageing,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 1, pp. 101–116, Jan. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00353-1.

- [15] S. D. Erlach *et al.*, “Comparison of NiAl precipitation in a medium carbon secondary hardening steel and C-free PH13-8 maraging steel,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 429, no. 1–2, pp. 96–106, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.05.071.
- [16] M. Savoie, C. Esnouf, L. Fournier, and D. Delafosse, “Influence of ageing heat treatment on alloy A-286 microstructure and stress corrosion cracking behaviour in PWR primary water,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 360, no. 3, pp. 222–230, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.10.003.
- [17] M. Seifollahi, S. H. Razavi, S. Kheirandish, and S. M. Abbasi, “The Mechanism of η Phase Precipitation in A286 Superalloy During Heat Treatment,” *J. of Materi Eng and Perform*, vol. 22, no. 10, pp. 3063–3069, May 2013, doi: 10.1007/s11665-013-0592-1.
- [18] P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork, “The Oxidation of Fe-Al Alloys Containing Chromium, Nickel, or Manganese,” *CORROSION*, vol. 40, no. 4, pp. 152–157, Apr. 1984, doi: 10.5006/1.3581931.
- [19] M. P. Brady, Y. Yamamoto, M. L. Santella, and B. A. Pint, “Effects of minor alloy additions and oxidation temperature on protective alumina scale formation in creep-resistant austenitic stainless steels,” *Scripta Materialia*, vol. 57, no. 12, pp. 1117–1120, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.08.032.
- [20] D. H. Wen *et al.*, “Effects of Nb/Ti/V/Ta on phase precipitation and oxidation resistance at 1073 K in alumina-forming austenitic stainless steels,” *Materials Characterization*, vol. 144, pp. 86–98, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.07.007.
- [21] T. Uehara, Y. Manigani, and K. Inoue, (2012) Patent US 2002/0124913A1.
- [22] T. Harada, Y. Fujiwara, F. Abe, T. Ohasi, H. Mizuno, and K. Brundage, (1997) Patent EP 0488716B1.
- [23] P. D, F. F, and B. U, “FeCrAl Alloys Produced by Roll-Bonding and Annealing of Al(RE)-CladStainless Steel: How Addition of Hf and Zr Affects Their Oxidation Behaviour,” *Materials Science Forum*, vol. 604–605, pp. 133–137, 2009.
- [24] Bradley Albert James, Taylor A., and Bragg William Lawrence, “An X-ray analysis of the nickel-aluminium system,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, vol. 159, no. 896, pp. 56–72, Mar. 1937, doi: 10.1098/rspa.1937.0056.
- [25] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, and G. M. Ugrinic, “Alpha-iron,” in *Circular of the Bureau of Standards no. 539 volume 4: standard x-ray diffraction powder patterns*, National Bureau of Standards, 1955, pp. 2–5.
- [26] I. O. Smith and M. G. White, “The origin of the shear stress increment in aged ferritic Fe-Ni-Ti-Al alloys,” *MTA*, vol. 7, no. 2, pp. 293–298, Feb. 1976, doi: 10.1007/BF02644470.
- [27] D. A. Porter and K. E. Easterling, “Interphase interfaces in solids,” in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed., CRC Press, 1992, pp. 142–171.
- [28] D. A. Porter and K. E. Easterling, “Precipitation in age-hardening alloys,” in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, CRC Press, 2004, pp. 291–317.
- [29] D. A. Porter and K. E. Easterling, “Homogeneous Nucleation in Solids,” in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, CRC Press, 2004, pp. 265–271.

- [30] R. Taillard, A. Pineau, and B. J. Thomas, "The precipitation of the intermetallic compound NiAl in Fe-19wt.%Cr alloys," *Materials Science and Engineering*, vol. 54, no. 2, pp. 209–219, Jul. 1982, doi: 10.1016/0025-5416(82)90115-X.
- [31] C. Stallybrass and G. Sauthoff, "Ferritic Fe–Al–Ni–Cr alloys with coherent precipitates for high-temperature applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 387–389, pp. 985–990, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.01.108.
- [32] Z. K. Teng, C. T. Liu, G. Ghosh, P. K. Liaw, and M. E. Fine, "Effects of Al on the microstructure and ductility of NiAl-strengthened ferritic steels at room temperature," *Intermetallics*, vol. 18, no. 8, pp. 1437–1443, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.03.026.
- [33] C. Stallybrass, A. Schneider, and G. Sauthoff, "The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe–Al–Ni–Cr alloys," *Intermetallics*, vol. 13, no. 12, pp. 1263–1268, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.intermet.2004.07.048.
- [34] Z. K. Teng *et al.*, "Characterization of nanoscale NiAl-type precipitates in a ferritic steel by electron microscopy and atom probe tomography," *Scripta Materialia*, vol. 63, no. 1, pp. 61–64, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.03.013.
- [35] Z. K. Teng *et al.*, "New NiAl-strengthened ferritic steels with balanced creep resistance and ductility designed by coupling thermodynamic calculations with focused experiments," *Intermetallics*, vol. 29, pp. 110–115, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.intermet.2012.05.007.
- [36] N. Q. Vo, C. H. Liebscher, M. J. S. Rawlings, M. Asta, and D. C. Dunand, "Creep properties and microstructure of a precipitation-strengthened ferritic Fe–Al–Ni–Cr alloy," *Acta Materialia*, vol. 71, pp. 89–99, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.02.020.
- [37] Z. Sun *et al.*, "Load partitioning between the bcc-iron matrix and NiAl-type precipitates in a ferritic alloy on multiple length scales," *Scientific Reports*, vol. 6, p. 23137, Mar. 2016, doi: 10.1038/srep23137.
- [38] K. Cho, K. Ikeda, and H. Y. Yasuda, "Improvement of room and high temperature tensile properties of NiAl-strengthened ferritic heat-resistant steels through Mo addition," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 728, pp. 239–250, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.05.034.
- [39] R. Taillard and A. Pineau, "Room temperature tensile properties of Fe-19wt.%Cr alloys precipitation hardened by the intermetallic compound NiAl," *Materials Science and Engineering*, vol. 56, no. 3, pp. 219–231, Dec. 1982, doi: 10.1016/0025-5416(82)90097-0.
- [40] R. Rahimi, P. Pekker, H. Biermann, O. Volkova, B. C. De Cooman, and J. Mola, "Volumetric changes associated with B2-(Ni,Fe)Al dissolution in an Al-alloyed ferritic steel," *Materials & Design*, vol. 111, pp. 640–645, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.033.
- [41] Z. Sun, G. Song, J. Ilavsky, G. Ghosh, and P. K. Liaw, "Nano-sized precipitate stability and its controlling factors in a NiAl-strengthened ferritic alloy," *Scientific Reports*, vol. 5:16081, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1038/srep16081.
- [42] Z. K. Teng *et al.*, "Room temperature ductility of NiAl-strengthened ferritic steels: Effects of precipitate microstructure," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 541, pp. 22–27, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.01.103.

- [43] Z. Sun, G. Song, J. Ilavsky, and P. K. Liaw, “Duplex Precipitates and Their Effects on the Room-temperature Fracture Behaviour of a NiAl-Strengthened Ferritic Alloy,” *Materials Research Letters*, vol. 3, no. 3, pp. 128–134, Jul. 2015, doi: 10.1080/21663831.2015.1021492.
- [44] Z. K. Teng *et al.*, “Thermodynamic modeling and experimental validation of the Fe-Al-Ni-Cr-Mo alloy system,” *Materials Letters*, vol. 71, pp. 36–40, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.11.056.
- [45] N. Cayetano-Castro, M. L. Saucedo-Muñoz, H. Dorantes-Rosales, J. L. Gonzalez-Velazquez, D. Villegas, and V. Lopez-Hirata, “Ostwald Ripening Process of Coherent β' Precipitates during Aging in Fe 0.75 Ni 0.10 Al 0.15 and Fe 0.74 Ni 0.10 Al 0.15 Cr 0.01 Alloys,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, pp. 1–7, Jan. 2015, doi: 10.1155/2015/485626.
- [46] S. M. Zhu, S. C. Tjong, and J. Lai, “Creep behavior of a β' (NiAl) precipitation strengthened ferritic Fe–Cr–Ni–Al alloy,” *Acta Materialia - ACTA MATER*, vol. 46, pp. 2969–2976, May 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00022-6.
- [47] S.-I. Baik, S.-Y. Wang, P. K. Liaw, and D. C. Dunand, “Increasing the creep resistance of Fe-Ni-Al-Cr superalloys via Ti additions by optimizing the B2/L21 ratio in composite nano-precipitates,” *Acta Materialia*, vol. 157, pp. 142–154, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.07.025.
- [48] S.-I. Baik, M. J. S. Rawlings, and D. C. Dunand, “Atom probe tomography study of Fe-Ni-Al-Cr-Ti ferritic steels with hierarchically-structured precipitates,” *Acta Materialia*, vol. 144, pp. 707–715, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.11.013.
- [49] C. H. Liebscher *et al.*, “A hierarchical microstructure due to chemical ordering in the bcc lattice: Early stages of formation in a ferritic Fe–Al–Cr–Ni–Ti alloy,” *Acta Materialia*, vol. 92, pp. 220–232, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.03.043.
- [50] G. Song *et al.*, “Ferritic Alloys with Extreme Creep Resistance via Coherent Hierarchical Precipitates,” *Scientific Reports*, vol. 5, p. 16327, Nov. 2015, doi: 10.1038/srep16327.
- [51] Takigushi, T. and Ebata, T., (2003). Patent US 2003/0192626 A1.
- [52] Ikeda, H., Nagatomi, Y., and Ikeda, Y., (2018) Patent US 10011894 B2.
- [53] K. D. Pierotti and R. R. Wusirika, (1988) Patent US 4758272.
- [54] A. Almathami, G. Goodall, and M. Brochu, “Crystal structure, transformation and thermal stability of nanostructured 316LSS alloyed with 2 and 6wt.% aluminum,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 21, pp. 6020–6027, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.06.001.
- [55] A. Almathami and M. Brochu, “Microstructure and transformation of Al-containing nanostructured 316L stainless steel coatings processed using spark plasma sintering,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, no. 15, pp. 2119–2124, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.07.023.
- [56] A. Almathami, E. Elhachmi, and M. Brochu, “Thermal stability and oxidation behavior of Al-containing nanocrystalline powders produced by cryomilling,” *J Mater Sci*, vol. 43, no. 10, pp. 3452–3458, May 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2517-1.

- [57] P. Kürsteiner, M. B. Wilms, A. Weisheit, P. Barriobero-Vila, E. A. Jägle, and D. Raabe, “Massive nanoprecipitation in an Fe-19Ni-xAl maraging steel triggered by the intrinsic heat treatment during laser metal deposition,” *Acta Materialia*, vol. 129, pp. 52–60, May 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.02.069.
- [58] L. Li, C. Lough, A. Replogle, D. Bristow, R. A. A. Landers, and E. C. Kinzel, “Thermal modeling of 304L stainless steel selective laser melting,” presented at the Solid Freeform Fabrication 2017, 2017, pp. 1068–1081.
- [59] L. E. Cambronero Garcia, J. M. Merinero Marugan, J. M. Ruix Prieto, and J. C. Suarez Bermejo, “Influence of aluminium on dimensional change of sintered 430 Ferritic Stainless Steel,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 1, pp. 127–132, 2011.
- [60] Kosco, J. C., (1999) Patent US5864071A.
- [61] ASM International, “Production Sintering Practices - Sintering of Ferrous Materials - Sintering of Alloy Steels,” in *ASM Handbooks*, ASM International., vol. 7, ASM International, 1998, pp. 780–792.
- [62] R. A. Grange, C. R. Hribal, and L. F. Porter, “Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels,” *MTA*, vol. 8, no. 11, pp. 1775–1785, Nov. 1977, doi: 10.1007/BF02646882.
- [63] D. B. Williams and C. B. Carter, “High Energy-Loss Spectra and Images,” in *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer Science & Business Media, 1996, pp. 715–740.
- [64] R. M. German, “Special treatments involving liquid phases,” in *Liquid Phase Sintering*, Springer Science & Business Media, 1985, pp. 157–175.
- [65] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, “Electron Beam - Specimen Interactions: Interaction Volume,” in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2017, pp. 1–14.
- [66] W.-H. Tuan and S.-K. Lee, “Eutectic bonding of copper to ceramics for thermal dissipation applications – A review,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 16, pp. 4117–4130, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.011.
- [67] Hahn, B., Konrad, J., Schneider, A., and Stallybrass, C., (2015) Patent US 9080230 B2.
- [68] K. Thornton, J. Ågren, and P. W. Voorhees, “Modelling the evolution of phase boundaries in solids at the meso- and nano-scales,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 19, pp. 5675–5710, Nov. 2003, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.008.
- [69] T. Kurzynowski, K. Gruber, W. Stopyra, B. Kuźnicka, and E. Chlebus, “Correlation between process parameters, microstructure and properties of 316 L stainless steel processed by selective laser melting,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 718, pp. 64–73, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.01.103.
- [70] H.-Z. Jiang *et al.*, “Factor analysis of selective laser melting process parameters with normalised quantities and Taguchi method,” *Optics & Laser Technology*, vol. 119, p. 105592, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2019.105592.

- [71] D. Kong *et al.*, “Bio-functional and anti-corrosive 3D printing 316L stainless steel fabricated by selective laser melting,” *Materials & Design*, vol. 152, pp. 88–101, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.04.058.
- [72] T. W. Hwang, Y. Y. Woo, S. W. Han, and Y. H. Moon, “Fabrication of Mesh Patterns Using a Selective Laser-Melting Process,” *Applied Sciences*, vol. 9, no. 9, p. 1922, Jan. 2019, doi: 10.3390/app9091922.
- [73] R. M. German, “Powder Fabrication,” in *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*, Metal Powder Industry, 2005, pp. 55–92.
- [74] S. Gedevanishvili and S. C. Deevi, “Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 325, no. 1, pp. 163–176, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01442-3.
- [75] H.-Z. Kang and C.-T. Hu, “Swelling behavior in reactive sintering of Fe–Al mixtures,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 88, no. 2, pp. 264–272, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.03.001.
- [76] K. Bhanumurthy, W. Krauss, and J. Konys, “Solid-State Diffusion Reaction and Formation of Intermetallic Phases in the Fe-Al System,” *Fusion Science and Technology*, vol. 65, no. 2, pp. 262–272, Apr. 2014, doi: 10.13182/FST13-651.
- [77] H. Sina, J. Corneliusson, K. Turba, and S. Iyengar, “A study on the formation of iron aluminide (FeAl) from elemental powders,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 636, pp. 261–269, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.132.
- [78] N. K. Xydias and L. A. Salam, “Transient liquid phase sintering of high density Fe₃Al using Fe and Fe₂Al₅–FeAl₂ powders Part 2 – Densification mechanism analysis,” *Powder Metallurgy*, vol. 49, no. 2, pp. 146–152, Jun. 2006, doi: 10.1179/174329006X110303.
- [79] N. K. Xydias, B. L. Gabbitas, X. X. Xu, and L. A. Salam, “Transient liquid phase sintering of high density Fe₃Al using Fe and Fe₂Al₅/FeAl₂ powders Part 1: Experimentation and results,” *Powder Metallurgy*, vol. 46, no. 1, pp. 68–72, Apr. 2003, doi: 10.1179/003258903225010497.
- [80] G. Song *et al.*, “Optimization of B2/L21 hierarchical precipitate structure to improve creep resistance of a ferritic Fe-Ni-Al-Cr-Ti superalloy via thermal treatments,” *Scripta Materialia*, vol. 161, pp. 18–22, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.10.004.
- [81] M. Gong, Z. Zhou, H. Hu, G. Zhang, S. Li, and M. Wang, “Effects of aluminum on microstructure and mechanical behavior of 14Cr–ODS steels,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 462, pp. 502–507, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.12.079.
- [82] A. Almathami, C. Kaplin, I.-H. Jung, and M. Brochu, “Oxidation behaviour of Al enhanced stainless steel coatings produced by cryomilling and spark plasma sintering,” *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 52, no. 2, pp. 199–207, Apr. 2013, doi: 10.1179/1879139513Y.0000000057.
- [83] C. C. Degnan, P. Jackson, D. P. Weston, and J. V. Wood, “Reactive sintering of stainless steel,” *Materials Science and Technology*, vol. 17, no. 12, pp. 1624–1634, Dec. 2001, doi: 10.1179/026708301101509692.

- [84] J. Y. Hwang *et al.*, “Compositional Variations between Different Generations of γ' Precipitates Forming during Continuous Cooling of a Commercial Nickel-Base Superalloy,” *Metall and Mat Trans A*, vol. 40, no. 13, p. 3059, Oct. 2009, doi: 10.1007/s11661-009-0075-z.
- [85] S. L. Semiatin, D. W. Mahaffey, N. C. Levkulich, O. N. Senkov, and J. S. Tiley, “The Effect of Cooling Rate on High-Temperature Precipitation in a Powder-Metallurgy, Gamma/Gamma-Prime Nickel-Base Superalloy,” *Metall and Mat Trans A*, vol. 49, no. 12, pp. 6265–6276, Dec. 2018, doi: 10.1007/s11661-018-4896-5.
- [86] Y. Zhou, Z. Zhang, Z. Zhao, and Q. Zhong, “Morphological evolution of γ' precipitates in a nickel-based superalloy during various solution treatments,” *Rare Metals*, vol. 31, no. 3, pp. 221–226, Jun. 2012, doi: 10.1007/s12598-012-0495-6.
- [87] Y. H. Wen, J. P. Simmons, C. Shen, C. Woodward, and Y. Wang, “Phase-field modeling of bimodal particle size distributions during continuous cooling,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 4, pp. 1123–1132, Feb. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00516-5.
- [88] O. Sioui-Latulippe, J.-P. Masse, P. Beaulieu, M. Boisvert, D. Christopherson, and G. L’Espérance, “The detailed characterization of Cr-rich hardening phosphides in a powder metallurgy ferritic Fe-Cr-Ni-Al-Mo-P-Si steel,” manuscript in preparation 2020.
- [89] G. A. Roberts, G. Krauss, and R. L. Kennedy, “Hot-Work Tool Steels,” in *Tool steels*, 5th ed., ASM International, 1998, pp. 219–250.
- [90] G. A. Roberts, G. Krauss, and R. L. Kennedy, “High Speed Steels,” in *Tool steels*, 5th ed., ASM International, 1998, pp. 251–290.
- [91] L. Sun *et al.*, “A novel ultra-high strength maraging steel with balanced ductility and creep resistance achieved by nanoscale β -NiAl and Laves phase precipitates,” *Acta Materialia*, vol. 149, pp. 285–301, May 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.02.044.
- [92] O. Sioui-Latulippe, P. Beaulieu, M. Boisvert, J.-P. Masse, D. Christopherson, and G. L’Espérance, “The characterization of a gas-atomized ferritic steel powder pre-alloyed with 6 wt% aluminum,” manuscript submitted for publication 2020.
- [93] O. Sioui-Latulippe, P. Beaulieu, M. Boisvert, J.-P. Masse, D. Christopherson, and G. L’Espérance, “Development of a ferritic steel powder mix containing ferro-aluminum and ferro-phosphorus for wear and oxidation resistance applications,” manuscript submitted for publication 2020.
- [94] Q. Shen, H. Chen, and W. Liu, “Effect of Cu on Nanoscale Precipitation Evolution and Mechanical Properties of a Fe–NiAl Alloy,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, no. 2, pp. 350–359, Apr. 2017, doi: 10.1017/S1431927616012599.
- [95] M. Qian and G. Schaffer, “Sintering of aluminum and its alloys,” in *Sintering of advanced materials*, Woodhead Publishing, 2010.
- [96] L. Chaman and P. Bishop, “Conventional powder metallurgy aluminum alloys,” in *ASM Handbooks*, 7 vols., ASM International, pp. 581–590.
- [97] P. dePouitloff and P. Samal, “Sintering of stainless steels,” in *ASM Handbooks*, 7 vols., ASM International, pp. 434–439.
- [98] ASM International, “High-Strength Structural and High-Strength Low-Alloy Steels,” in *ASM Handbooks*, vol. 1, ASM International, 1990, pp. 398–409.

- [99] Z. B. Jiao, J. H. Luan, M. K. Miller, C. Y. Yu, and C. T. Liu, "Effects of Mn partitioning on nanoscale precipitation and mechanical properties of ferritic steels strengthened by NiAl nanoparticles," *Acta Materialia*, vol. 84, pp. 283–291, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.10.065.

ANNEXE A ÉVOLUTION DES PHASES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE #9 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE SELON FACTSAGE

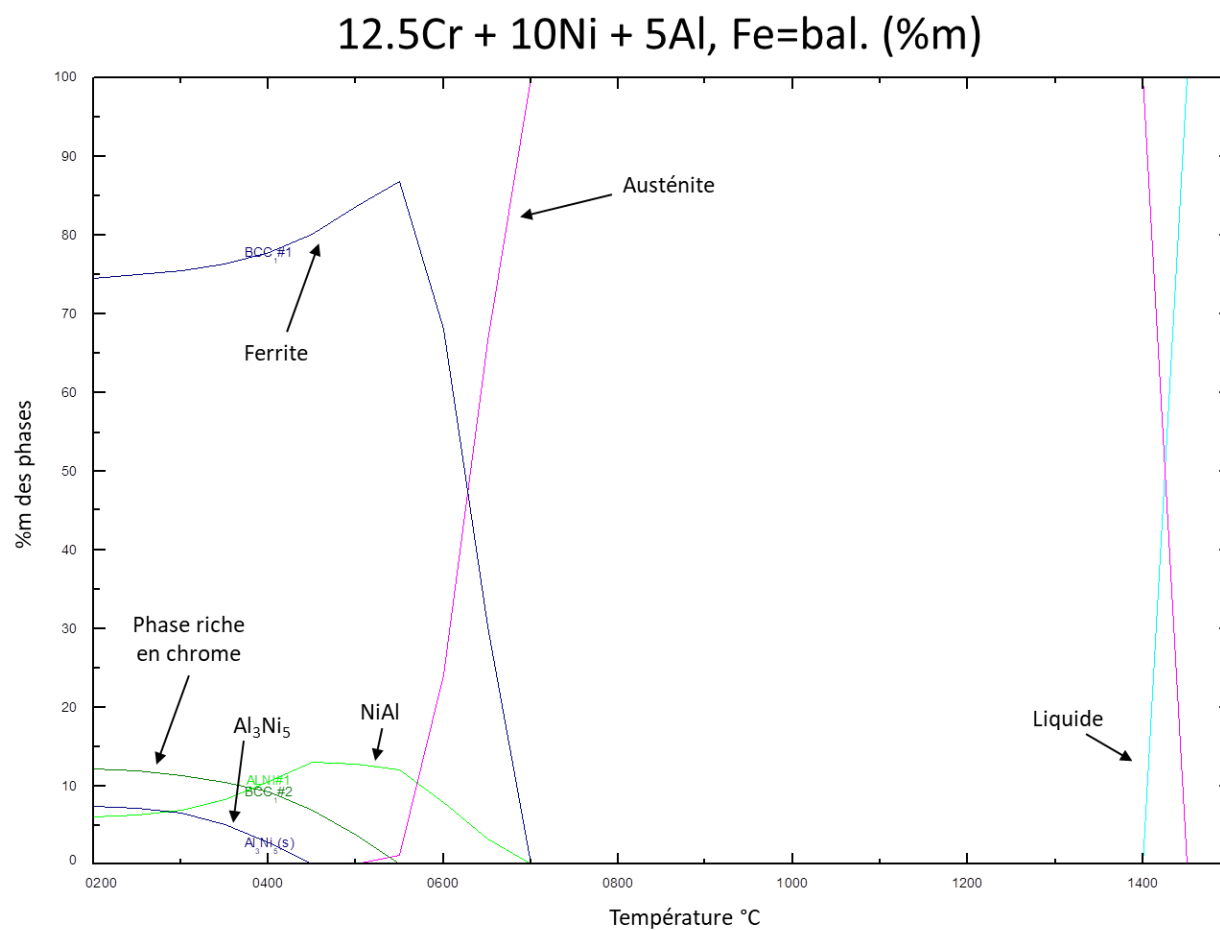


Figure A.1 Évolution des phases de la composition chimique #9 en fonction de la température selon FactSage 2015

ANNEXE B ÉVOLUTION DES PHASES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE #14 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE SELON FACTSAGE

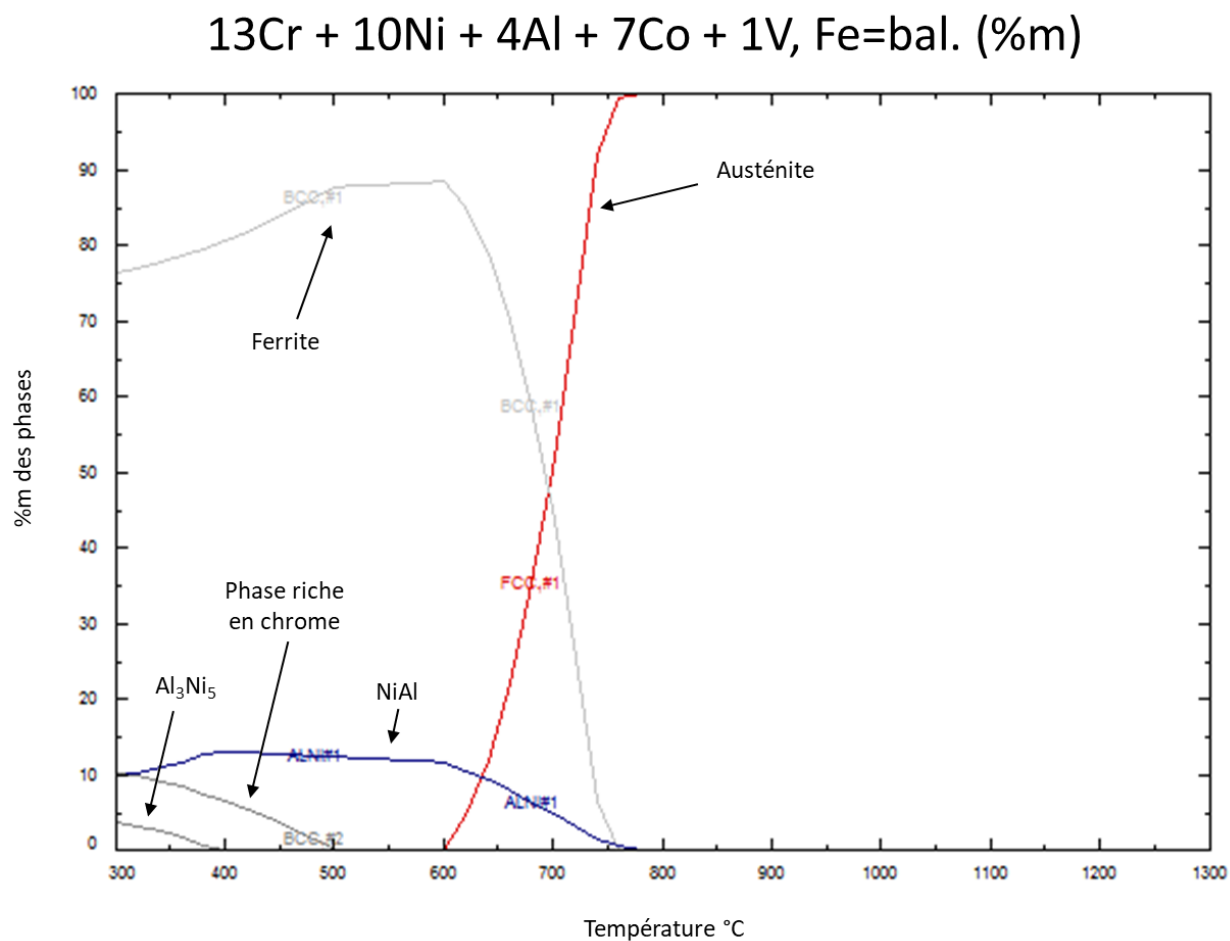


Figure B.1 Évolution des phases de la composition chimique #14 en fonction de la température selon FactSage 2015

ANNEXE C ÉVOLUTION DES PHASES DE LA POUDRE LCR0 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE SELON FACTSAGE

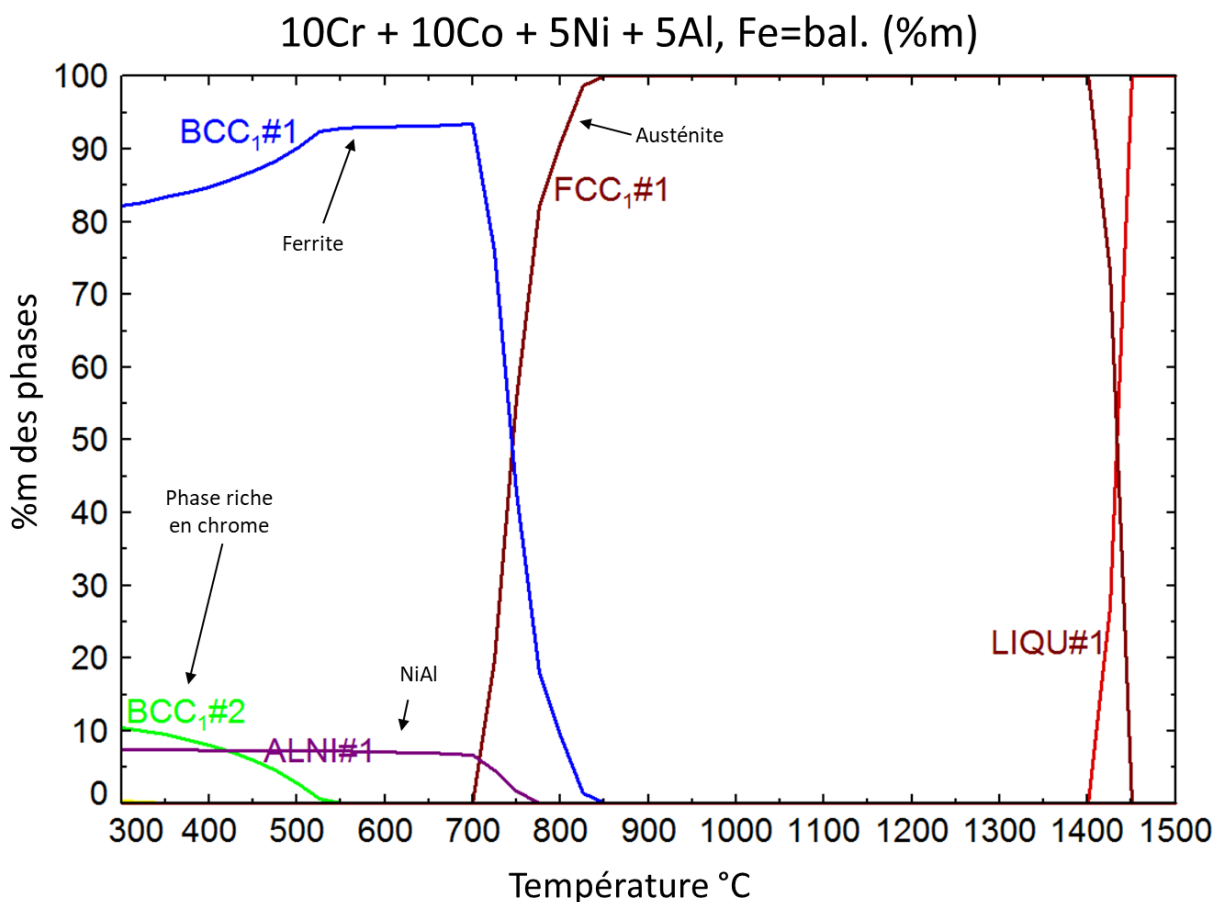


Figure C.1 Évolution des phases de la poudre LCR0 en fonction de la température selon FactSage 2015

ANNEXE D ÉVOLUTION DE LA SOLUBILITÉ DE L'ALUMINIUM ET DU CHROME DANS LA FERRITE DE LA POUDRE LCR0 SELON FACTSAGE

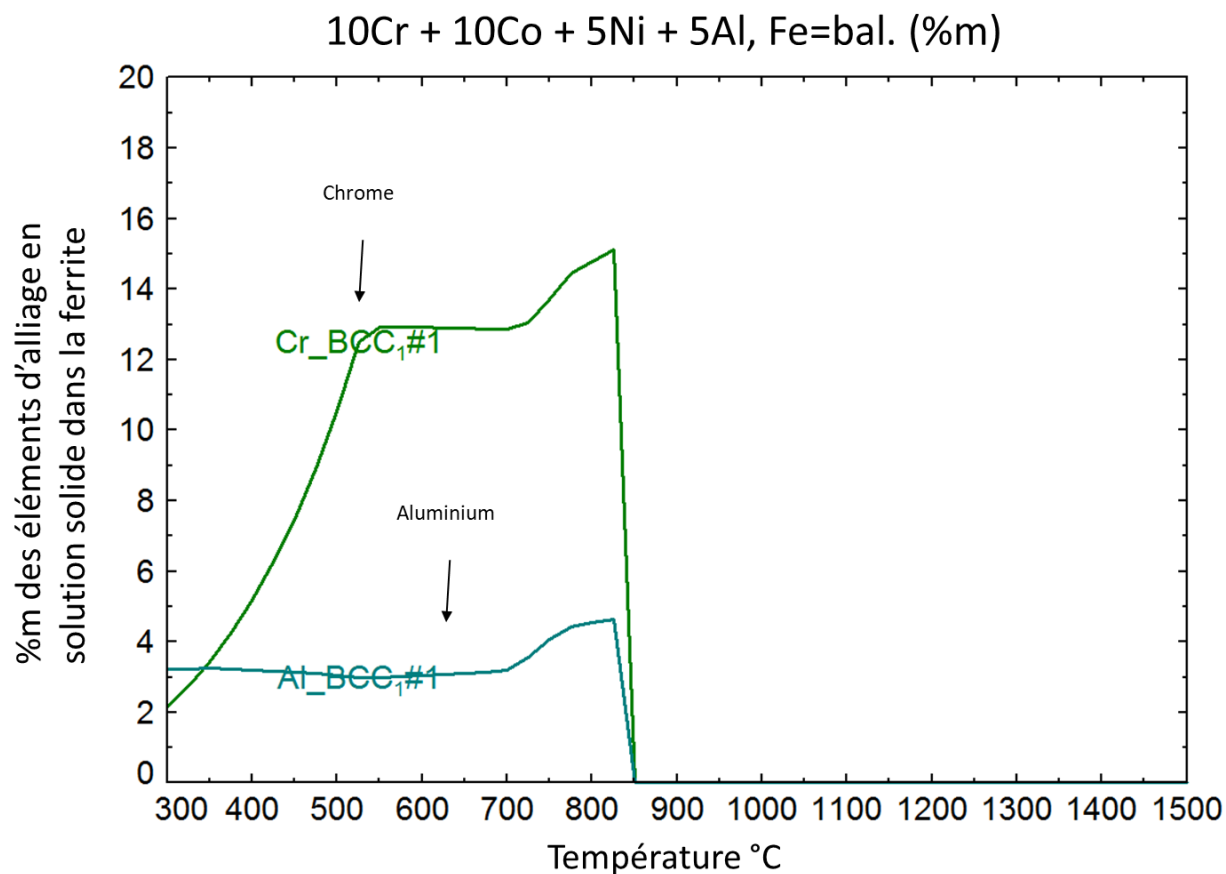


Figure D.1 Évolution de la solubilité de l'aluminium et du chrome dans la ferrite de la poudre LCR0 selon FactSage 2015

ANNEXE E ÉVOLUTION DES PHASES ET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA PHASE B2 DE LA POUDRE LCR0 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE AVEC LA VERSION 2019 DE FACTSAGE

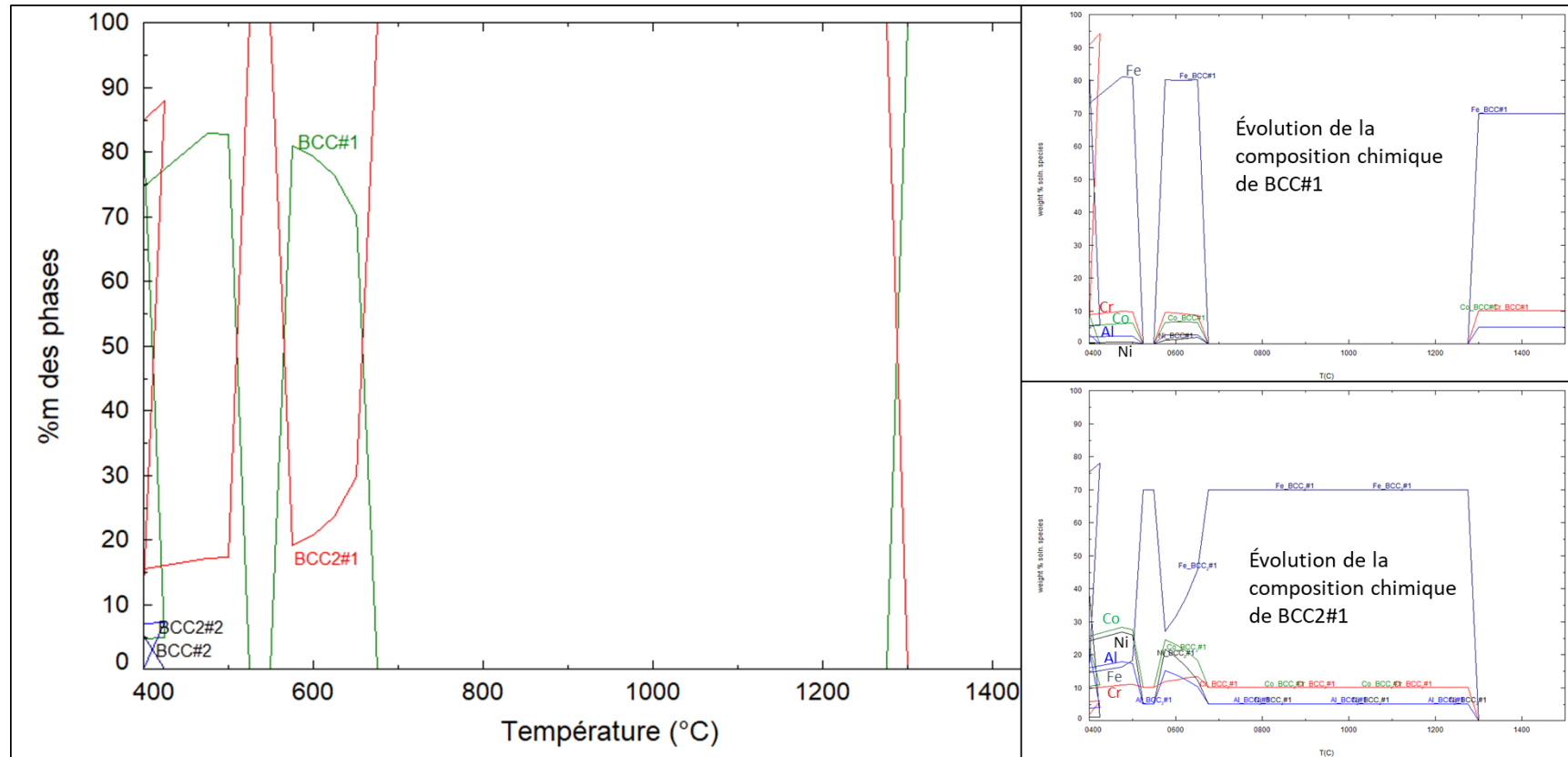


Figure E.1 Évolution des phases et de la composition chimique de la phase B2 de la poudre LCR0 en fonction de la température avec FactSage 2019 (version 7.3)

**ANNEXE F COMPARAISON D'UN SPECTRE EDS DE LA PHASE RICHE EN SN-CU-NI DU
MATÉRIAU CONTENANT 316L+15FeAl+5Cu+5Sn+2Fe₃P AVEC DES SIMULATIONS CALCULÉES
AVEC LE LOGICIEL NIST DTSA-II**

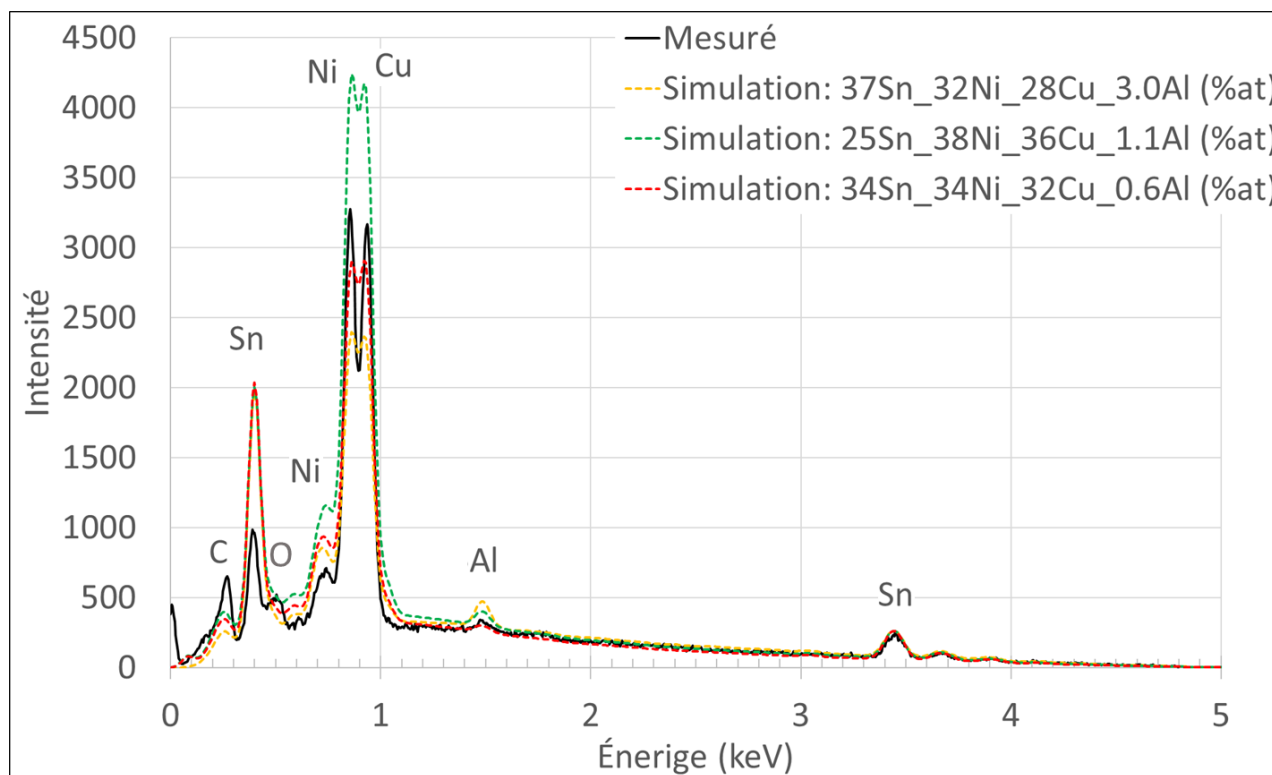


Figure F.1 Comparaison d'un spectre EDS de la phase riche en Sn-Cu-Ni du matériau contenant 316L+15FeAl+5Cu+5Sn+2Fe₃P avec des simulations calculées avec le logiciel NIST DTSA-II