



HAL
open science

Evolution microstructurale d'un superalliage de fonderie à base de cobalt à haute température. Conséquences sur ses propriétés thermomécaniques

Sylvain Michon, Lionel Aranda, Patrice Berthod, P. Steinmetz

► To cite this version:

Sylvain Michon, Lionel Aranda, Patrice Berthod, P. Steinmetz. Evolution microstructurale d'un superalliage de fonderie à base de cobalt à haute température. Conséquences sur ses propriétés thermomécaniques. *Revue de Métallurgie*, 2004, 101 (9), pp.651-662. 10.1051/metal:2004116 . hal-02108938

HAL Id: hal-02108938

<https://hal.science/hal-02108938>

Submitted on 30 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Évolution microstructurale d'un superalliage de fonderie à base de cobalt à haute température. Conséquences sur ses propriétés thermomécaniques

S. Michon, L. Aranda, P. Berthod, P. Steinmetz

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (U.M.R. 7555),
Faculté des Sciences et Techniques,
Université Henri Poincaré Nancy 1, Vandœuvre-les Nancy

L'exposition prolongée à haute température peut induire raréfaction et fragmentation pour les carbures de tantale qui renforcent certains superalliages à base de cobalt coulés. Les propriétés de dureté à l'ambiante, de dilatation thermique et de résistance à la traction à chaud ont été étudiées en fonction de l'avancement de ces phénomènes. Seuls le coefficient de dilatation thermique et le module d'élasticité sont vraiment sensibles à l'évolution des carbures de tantale.

■ INTRODUCTION

Lorsqu'ils sont utilisés durablement à haute température, les superalliages peuvent voir leur microstructure évoluer de manière significative en service. Les phases présentes à l'origine peuvent se raréfier ou subir une transformation morphologique tandis que de nouvelles phases peuvent apparaître. Peuvent entre autres être citées : la coalescence des carbures, la mise en radeaux des précipités intermétalliques γ' et l'apparition des phases fragilisantes dites « Topologically Close Packed » (TCP). De telles évolutions microstructurales sont susceptibles d'affecter sur le long terme les propriétés des superalliages (1).

La présente étude concerne plus précisément une famille de superalliages à base de cobalt fabriqués par fonderie et dont la résistance mécanique à haute température repose beaucoup sur la phase carbure de tantale. Ces derniers sont les carbures MC les plus stables à haute température (2) qui sont présents dans les espaces interdendritiques de ces alliages. Ils y assurent une bonne cohésion intergranulaire lorsque ces alliages sont soumis à des efforts mécaniques à haute température. Cependant, lorsque ces alliages sont utilisés à haute température ($T > 1\ 000^\circ\text{C}$) pendant longtemps (plusieurs milliers d'heures), les carbures de tantale intergranulaires changent de morphologie. Les carbures initialement massifs se subdivisent pour devenir progressivement des chapelets de petits carbures. La *figure 1* illustre ce phénomène qui sera désigné, dans ce qui suit, par « fragmentation » des carbures de tantale. Il peut être apparenté au phénomène, désigné par ce même nom, rencontré pour les fibres TaC des alliages Co-TaC de solidification dirigée après cyclage thermique (3).

Ce phénomène est vraisemblablement lié au décalage probable existant entre l'état métallurgique réel initial de l'alliage et celui correspondant à l'état stable d'un point de vue thermodynamique, à la température de travail. Après élaboration, que l'alliage soit à l'état brut de solidification ou qu'il ait suivi postérieurement un traitement thermique, sa microstructure évolue vers un équilibre thermodynamique stable correspondant à la température locale de l'endroit de la pièce considéré. L'homogénéisation chimique des phases, l'ajustement des fractions massiques des différentes phases devant exister et la réduction des contributions énergétiques interfaciales s'opèrent et l'évolution morphologique de la phase TaC peut être une des conséquences de cela. La caractérisation métallographique quantitative des phases de la microstructure initiale (nature, fraction, composition chimique) et la comparaison de ces résultats avec l'état métallurgique stable que permet de préciser la modélisation thermodynamique, peuvent renseigner sur l'ampleur prévisible des modifications microstructurales pouvant résulter d'un retour à l'équilibre.

La perte progressive de continuité à l'échelle du carbure lui-même peut laisser à penser que les propriétés générales de l'alliage évoluent au fil du temps. Le présent travail vise à préciser quelles sont les conséquences de cette fragmentation des carbures TaC sur quelques propriétés mécaniques et thermiques : dureté des alliages à température ambiante, coefficient de dilatation thermique et caractéristiques de traction à chaud.

Manuscrit reçu le 3 novembre 2003, bon à publier le 9 juillet 2004.

© La Revue de Métallurgie 2004.

High temperature evolution of the microstructure of a cast cobalt base superalloy. Consequences on its thermomechanical properties

S. Michon, L. Aranda, P. Berthod, P. Steinmetz

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (U.M.R. 7555),
Faculté des Sciences et Techniques,
Université Henri Poincaré Nancy 1, Vandœuvre-les Nancy

When exposed to high temperatures for long durations, the microstructure of superalloys often evolves with time. It is notably the case for nickel base alloys reinforced by gamma prime intermetallic precipitates ("rafting" phenomenon) and carbides strengthened superalloys which lose their mechanical properties because of coalescence. The subject of our study is a family of cast cobalt base superalloys which are strengthened by tantalum carbides. The latter can be coarse and localized in the grain boundaries, or finer and dispersed in the cobalt matrix. Exposed at high temperature, these superalloys suffer several phenomena damaging their initial carbide system. Firstly, secondary carbides may disappear and primary carbides may become smaller. Then, in the two cases, its constitutive elements go back into matrix. Secondly, primary carbides can get broken by reduction of the <carbide-matrix> surface to minimize the interfacial energy. The lost of secondary carbides and of the initial volume and continuity of the primary carbides may lead to sensible modifications of several of the properties of the alloys. Here, four TaC strengthened cobalt base superalloys were synthesized by foundry. They were exposed for several durations – from 25 to 400 h, at a sufficiently high temperature (1,200°C) to allow the phenomena to sensibly occur for times not too long. Their microstructures were examined for all the obtained microstructure states. They also were quantitatively described using image analysis, and compared to the metallurgical state provided for 1,200°C by a thermodynamic modelling software (Thermo-Calc) from the alloys chemical composition. They also were subjects to measures of several of their properties : Vickers hardness at room temperature, thermal dilatation between 100 and 1,200°C and mechanical tensile properties at several high temperatures (900, 1,000 and 1,100°C).

All superalloys did not know the same evolution. The one with the less developed initial tantalum carbide network (0.2 %_{wt} C and 3 %_{wt} Ta) only suffered a reduction of its primary carbides. The second one and the third one (0.4 %_{wt} C and 5-6 %_{wt} Ta plus 7 %_{wt} W for the third one) were mainly concerned by a fragmentation of the primary carbides. In addition, the second one, which was the only alloy heat treated before exposure tests, lost its secondary carbides after

a few tens hours. In opposite, the microstructure of the fourth one obviously did not suffer this long exposure at high temperature : its tantalum carbides met neither rarefaction, nor fragmentation. Results of both surface phase quantification and Energy Dispersion Spectrometry of the matrix chemical composition, appeared to be in relatively good agreement with thermodynamic calculations. Room temperature hardness measures showed a relation between hardness and the carbide surface fraction, for all alloys and all metallurgical states together. But no effect of carbides fragmentation was detected on this property. It was not the same for thermal expansion. All curves presented two different parts, the high temperature one (600-1,200°C) for what expansion being lightly faster than for the low temperature one (100-600°C). This behaviour also exists for pure cobalt. Concerning the effect of exposures to high temperature, it appeared that thermal expansion coefficients lightly decreased with exposure time. The second superalloy was the only one to be mechanically characterized with tensile tests at several high temperatures (900, 1,000 and 1,100°C). Yield strength and ultimate tensile strength obviously decreased with temperature but did not depend on the 1,200°C exposure duration. On the contrary, it was the case for the Young modulus which appeared sensibly lowered with carbide fragmentation.

The dependence of thermal expansion coefficient and of Young modulus on the fragmentation phenomena can be explained by the great differences for these properties between tantalum carbides and cobalt austenitic matrix. In these fields the carbides seem to impose their behaviour to the whole alloy. Carbide fragmentation tends to reduce this influence with the growing lost of the carbide network continuity.

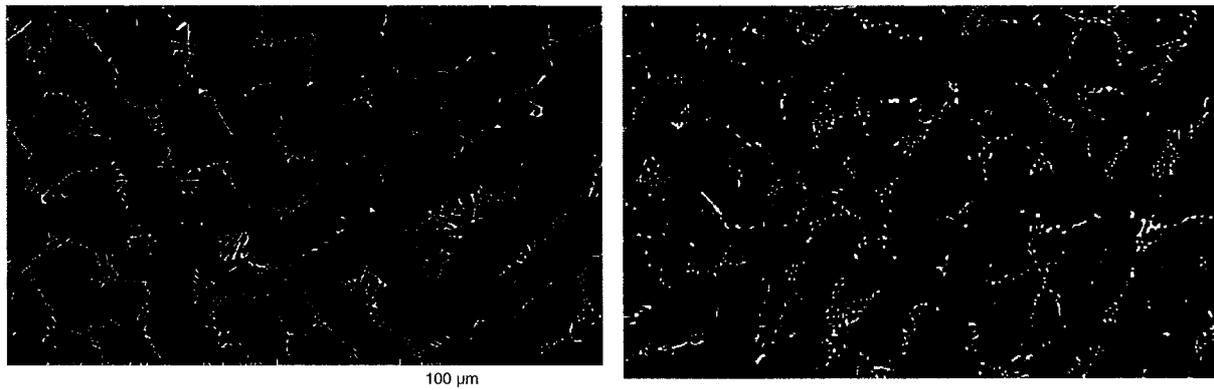


Figure 1 – Superalliage à base de cobalt renforcé par carbures de tantale à l'état brut de fonderie (à gauche) et après une exposition de 100 h à 1 200°C (à droite) : mise en évidence de la fragmentation de ces carbures.

Figure 1 – Cobalt-base superalloy strengthened by tantalum carbides, as cast (left) and after exposure at 1,200°C during 100 h (right) : example of carbides fragmentation.

■ DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Élaboration et compositions des alliages étudiés

Cette étude est centrée sur un superalliage à base de cobalt qui sera par la suite nommé "Co2". Ce dernier comporte un réseau interdendritique de carbures de tantale dense mais discontinu entre espaces dendritiques voisins. D'autres alliages de la même famille, "Co1", "Co3" et "Co4", ont également été étudiés. Ils se différencient de Co2 soit par l'importance de la population de carbures de tantale interdendritiques (Co1 et Co4), soit par la composition chimique (Co3). Le *tableau 1* donne les compositions chimiques obtenues pour ces quatre alliages. Seule la teneur en carbone est celle qui était visée à l'élaboration et qui est habituellement respectée au centième de pour cent massique près pour ce type d'alliage et pour le même protocole d'élaboration.

TABLEAU I – Composition chimique des quatre alliages étudiés.

TABLE I – Chemical composition of the four studied alloys.

% en masse	Co	Ni	Cr	C (visé)	Ta	W
Co2	reste	8,90	28,72	0,37	4,86	/
Co1	reste	8,80	29,1	0,22	3,15	6,95
Co3	reste	8,49	29,0	0,37	5,72	6,27
Co4	reste	8,59	29,3	0,49	8,20	/

Tous ces alliages ont été élaborés à l'aide d'un four à induction, sous une couverture d'argon. Les matières premières utilisées sont du graphite et des métaux purs à plus de 99 %. Une fois liquide et parvenu à une température de l'ordre de 1 600°C, chaque alliage fondu est déversé dans

un moule de sable lié par une résine organique où il se solidifie. Les pièces sont cylindriques avec un diamètre d'environ 25 mm.

Seul l'alliage Co2 a fait l'objet d'un traitement thermique postérieur à l'élaboration par fonderie. Un palier isotherme de 100 h à 1 000°C a conduit à la précipitation intragranulaire d'une population dense, fine et homogène de carbures de tantale secondaires. Ces derniers, de forme compacte et de taille micrométrique, sont susceptibles de favoriser de bonnes propriétés de résistance mécanique à haute température

Expositions à haute température

Afin de reproduire les phénomènes d'évolution morphologique des carbures de tantale, les quatre alliages ont fait l'objet de séjours prolongés à haute température sur des durées croissantes, suivis d'un refroidissement à l'air calme. La température la plus adaptée pour cela s'est trouvée être 1 200°C. Lors d'essais préliminaires, il est apparu en effet que des expositions réalisées à 1 100°C ne conduisent pas, pour nos alliages, à des modifications microstructurales suffisamment marquées sur des durées admissibles. À l'inverse, les phénomènes sont trop rapides à 1 300°C, ce qui nuit à la reproductibilité des essais (premières modifications microstructurales en fin de chauffage peu maîtrisables, ...). L'alliage Co2 a été exposé durant 25, 100 et 400 h tandis que les alliages Co1, Co3 et Co4 l'ont été durant 25 et 100 h. Toutes ces expositions à haute température ont été réalisées dans un four à moufle Thermolyne 46200.

Caractérisation microstructurale

Les observations de microstructure ont été réalisées essentiellement au Microscope Électronique à Balayage (MEB) Philips XL30 équipé d'un dispositif de spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) KeveX, sous une tension d'accélération de 20 kV. Les photographies ont été réalisées en

mode « électrons rétrodiffusés » (Back Scattered Electrons (BSE)). Le dispositif EDS a été utilisé pour mesurer la composition chimique globale de chaque alliage (à l'exception du carbone) et de la matrice. Dans tous les cas, chaque teneur est la moyenne de trois mesures obtenues sur trois plages séparées et d'une aire de 0,64 mm² (composition de l'alliage) ou de 625 μm² (composition au centre de la matrice).

Les fractions surfaciques de la phase TaC ont été mesurées sur des photographies obtenues au MEB en mode BSE qui permet d'obtenir un bon contraste entre les deux phases matrice (gris foncé) et carbure de tantale (blanc). Chaque résultat est la moyenne de trois mesures effectuées à l'aide du logiciel d'analyse d'images AnalySIS de Soft Imaging System GMBH en trois zones différentes de 0,16 mm² d'aire.

Modélisation thermodynamique

L'utilisation du logiciel de modélisation Thermo-Calc version N a permis de préciser l'état thermodynamiquement stable à 1 200°C pour chacun des quatre alliages. Ce logiciel est susceptible d'apporter des renseignements importants pour comprendre les phénomènes intervenant lors du traitement imposé aux alliages en vue d'obtenir les microstructures altérées dont on veut étudier les propriétés. Les données utilisées pour les calculs sont celles de la base SSOL (SGTE) complétée par des systèmes binaires et ternaires recherchés dans la littérature : Ta-C (4), Co-Ta (5), Ni-Ta (6), Cr-Ta (7), Co-Ta-C (8), Ni-Cr-Ta (9). Bien que quatre systèmes ternaires lui manquent encore (Co-Cr-Ta, Co-Ni-Ta, Ni-Ta-C et Cr-Ta-C), cette base de données a déjà prouvé son aptitude à prévoir de façon correcte les microstructures à haute température d'alliages proches de ceux de la présente étude (10, 11). Les calculs ont été effectués pour 1 200°C à partir de la composition chimique réelle des alliages mesurée par EDS. Les résultats pris en considération ici sont : la nature des phases présentes, leurs teneurs massiques et leurs compositions chimiques. Ils ont été comparés aux résultats de l'étude métallographique sur les alliages à l'état initial ou après exposition à 1 200°C. Dans le premier cas, cela a permis de préciser l'écart à l'équilibre des alliages en début d'exposition, et dans le second l'avancement, avec le temps de séjour à 1 200°C, de la convergence des microstructures vers l'état final prévisible. La comparaison entre fraction surfacique mesurée en métallographie et fraction massique issue des calculs Thermo-Calc a été faite en faisant l'hypothèse d'une quasi-égalité entre fraction surfacique (mesurée en métallographie) et fraction volumique. Cette dernière a ensuite été traduite en fraction massique via la relation :

$$f_{\text{mass}}(\varphi_j) = \frac{\rho_{\varphi_j} \cdot f_{\text{vol}}(\varphi_j)}{\sum_i (\rho_{\varphi_i} \cdot f_{\text{vol}}(\varphi_i))} \quad [1]$$

où $f_{\text{vol}}(\varphi_j)$, $f_{\text{mass}}(\varphi_j)$ et ρ_j sont respectivement la fraction volumique, la fraction massique et la masse volumique de la phase φ_j .

Les valeurs prises pour les masses volumiques sont 8,9 g.cm⁻³ pour la matrice et 14,5 g.cm⁻³ pour la phase TaC (12).

Mesures de dureté

Les conséquences de l'évolution microstructurale des alliages sur leurs propriétés mécaniques peuvent déjà être perçues au moyen d'essais simples. Des échantillons des quatre alliages ont ainsi fait l'objet de mesures de dureté à température ambiante dans chacun de leurs états : brut, après exposition à 1 200°C durant 25, 100 et 400 h. Des tests de macrodureté permettent de voir l'effet cumulé des évolutions des carbures intergranulaires (fraction volumique et morphologie) et de la matrice (composition chimique). Les tests de microdureté dans la matrice, destinés à caractériser cette dernière à part, sont susceptibles de permettre de découpler ces deux effets et de dégager l'effet spécifique de l'évolution des carbures de tantale.

Sur chaque échantillon trois empreintes de dureté Vickers sous 30 kg ont été réalisées à l'aide d'un duromètre Testwell Wolpert, avec calcul de la moyenne et de l'écart-type pour les duretés obtenues. Toujours sur chaque échantillon, neuf empreintes de microdureté Vickers sous 32 g ont été réalisées avec un microduromètre Reichert Model D32. Les empreintes ont été effectuées en visant la matrice (cœur des dendrites). La charge de 32 g représente a priori un bon compromis entre bonne précision de lecture des dimensions de l'empreinte et faible probabilité de l'influence d'une phase intergranulaire visible ou cachée. Compte tenu de la présence possible de carbures intergranulaires sous-jacents, seules les trois mesures présentant les valeurs de dureté les plus basses ont été conservées. Pour ces dernières, on a également considéré la moyenne et l'écart type.

Essais dilatométriques

Des essais de thermodilatométrie ont été conduits sur les quatre alliages sous leurs différents états, brut ou exposés à 1 200°C. Ils ont été réalisés au moyen d'un dilatomètre Setaram TMA 92-18 sur des parallélépipèdes de dimensions approximatives 5 mm x 5 mm x 2 mm, préalablement polis jusqu'au papier 1 200 pour les deux faces en contact avec l'appareil. La montée en température, qui a été faite à la vitesse de 10°C/min de 20 à 1 200°C, a été suivie d'un palier de 140 min puis d'un refroidissement à 20°C/min. Le coefficient de dilatation a été mesuré sur la courbe de montée.

Essais de traction à haute température

Les essais mécaniques de traction ont concerné uniquement l'alliage Co2 sous quatre états différents : brut, exposé à 1 200°C durant 25, 100 et 400 h. Les essais ont

été réalisés à l'aide d'une machine électromécanique MTS RF/150 équipée d'une cellule de 150 kN de capacité et d'un four résistif MTS type 653 ($T_{max} = 1\,400^{\circ}\text{C}$) à trois zones chaudes. Les éprouvettes sont cylindriques avec collerette, avec une partie utile de 25 mm de long et un diamètre de 5 mm. Les essais ont été réalisés jusqu'à rupture, avec une vitesse de déplacement traverse de 2 mm/min. Les grandeurs analysées sur la courbe contrainte-défor-

mation ont été la limite d'élasticité classique à 0,2 % d'allongement ($R_{p0,2}$), la résistance maximale (R_m), l'allongement à rupture et le module d'élasticité (E). Trois températures ont été testées : 900, 1 000 et 1 100°C pour l'état brut et pour l'état exposé 400 h. Il s'agit de températures vérifiées en surface de la partie utile de l'éprouvette. Les stades intermédiaires d'exposition (25 et 100 h) n'ont été testés qu'à 900°C.

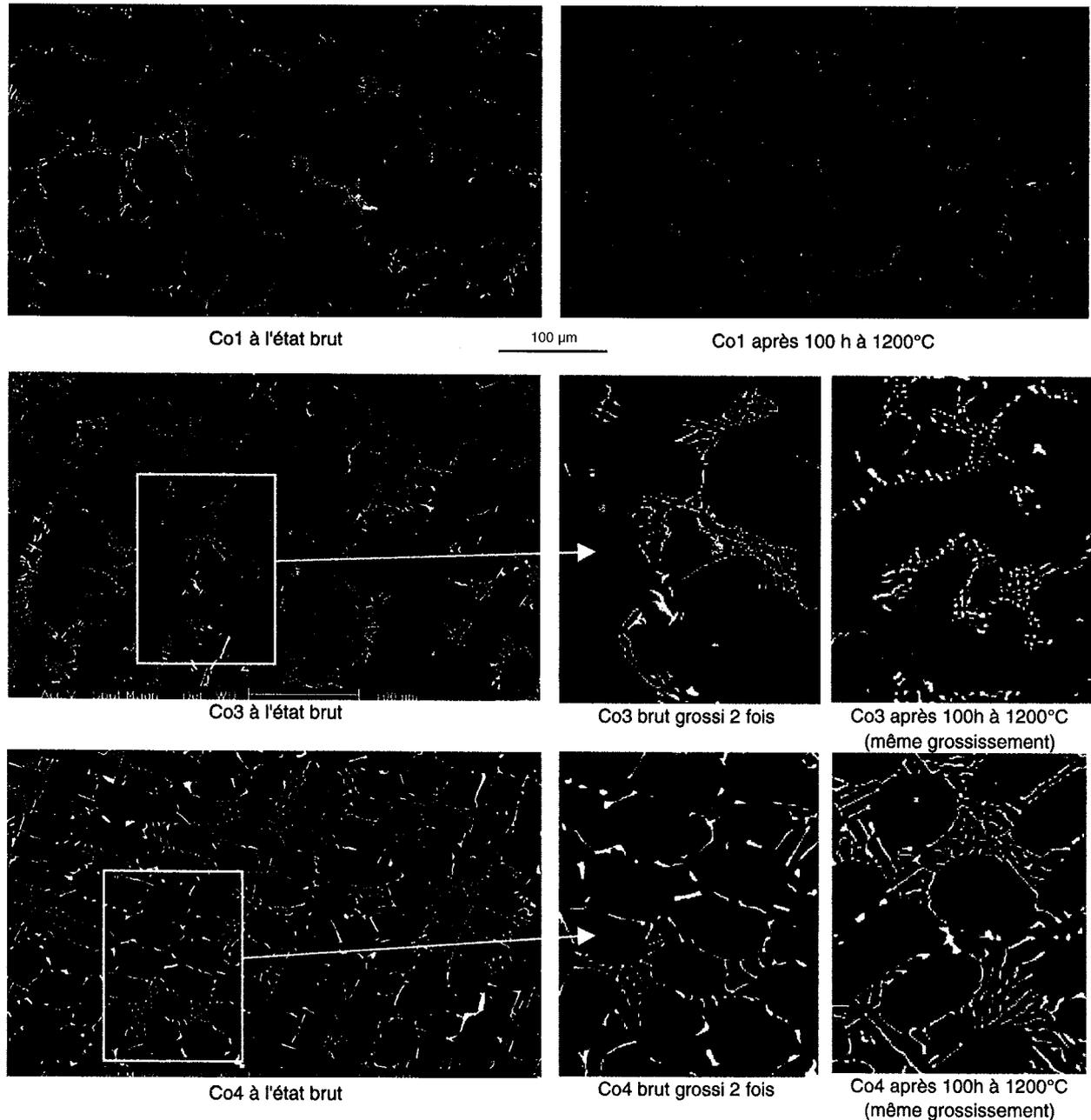


Figure 2 – Vues générales et de détail des microstructures des alliages Co1, Co3 et Co4 à l'état brut et après exposition de 100 h à 1 200°C (les petites photos sont à un grossissement double des grandes).

Figure 2 – General views and details of microstructures of the Co1, Co3 and Co4 alloys, for the two states : as cast and after exposure at 1,200°C for 100 h (the smallest photographs are two times enlarged than the others).

■ RÉSULTATS

Résultats d'analyse microstructurale

Microstructures des alliages à l'état brut

À l'état brut de fonderie, les quatre alliages présentent une microstructure composée d'une matrice austénitique de cobalt sous forme dendritique et de carbures MC de type script présents dans les espaces interdendritiques. La matrice est une solution solide de cobalt de réseau cubique à faces centrées. Elle contient la plus grande partie du nickel, du chrome et du tungstène quand il est présent. Les carbures MC, essentiellement de tantale mais pouvant aussi comporter du tungstène, font partie d'un constituant eutectique dont l'autre phase constitutive est la matrice elle-même. Hormis l'alliage Co4, quelques carbures de chrome eutectiques compacts, rares et isolés, peuvent être vus dans les joints interdendritiques.

En passant de l'alliage Co1 aux alliages Co2 et Co3, puis à l'alliage Co4, les carbures de tantale sont en quantité de plus en plus grande et ont une morphologie script de plus en plus affirmée, en rapport avec les augmentations simultanées des teneurs en carbone et en tantale. La microstructure est assez grossière, caractérisée par un espace moyen entre bras dendritiques secondaires consécutifs d'environ 50 µm. Elle est typique d'une solidification de pièce de taille centimétrique en moule de sable.

Aspects qualitatifs de l'évolution microstructurale pendant l'exposition à 1 200°C

L'alliage Co2 voit sa microstructure évoluer au cours de son exposition à 1 200°C. Le premier phénomène à se manifester est la raréfaction des carbures secondaires. Au bout de 25 h, la densité de leur population a déjà sensiblement diminué et, à 100 h, ces carbures ont quasiment tous disparu. Le second phénomène est l'évolution morphologique des carbures de tantale interdendritiques. Leur fragmentation est perceptible dès 100 h (fig. 1) et est généralisée au bout de 400 h.

Les trois autres alliages, qui n'ont pas subi de traitement thermique préalable, ne possèdent pas de carbures secondaires dans la matrice et seul le second phénomène peut les concerner. La figure 2 illustre leurs évolutions microstructurales lors de leur exposition à 1 200°C. Les carbures de tantale interdendritiques de l'alliage Co1 ne subissent pas de fragmentation visible sur 100 h. Par contre, leur fraction surfacique semble diminuer, ceci étant rendu plus visible du fait que leur quantité de départ était plus réduite que pour Co2. L'alliage Co3 présente une évolution de ses carbures interdendritiques semblable à celle de Co2, avec une fragmentation aussi prononcée. En revanche, l'alliage Co4 ne semble subir aucune modification microstructurale sensible.

Aspects quantitatifs de l'évolution microstructurale à 1 200°C : fraction surfacique de la phase TaC

Afin de préciser davantage l'évolution des carbures de tantale, la fraction surfacique de la phase TaC a été mesurée par analyse d'image sur photographies prises au MEB sur lesquelles elle est la phase la plus claire. Il se trouve en effet que pour les quatre alliages cette fraction surfacique évolue au cours de l'exposition. Pour vérifier qu'il s'agit d'une conséquence de la convergence de l'alliage vers l'état thermodynamiquement stable à 1 200°C, la fraction massique de la phase TaC a été calculée pour cette température à l'aide de Thermo-Calc à partir de la composition de l'alliage. Nous avons examiné si la fraction surfacique mesurée évolue au cours du temps vers la fraction massique donnée par Thermo-Calc, une fois traduite en fraction volumique. Dans le cas de l'alliage Co2, la fraction volumique n'évolue pas d'une façon monotone, comme le montre la figure 3. Cette figure présente l'évolution de la moyenne des mesures réalisées sur trois plages, avec des barres d'erreurs correspondant à plus ou moins un écart-type. La fraction surfacique, initialement de 3,8 %, diminue globalement au cours de l'exposition à 1 200°C (3,6 % à 100 h et 3,4 % à 400 h). Elle semble en effet tendre vers la fraction volumique issue de Thermo-Calc (2,7 %), mais une irrégularité apparaît vers 25 h.

Les autres alliages, qui n'ont été testés que sur 100 h, présentent au contraire une montée de la fraction surfacique entre l'état brut et 25 h d'exposition, puis la fraction surfacique diminue au contraire. Elle semble vouloir atteindre la valeur donnée par Thermo-Calc, en 100 h pour l'alliage Co1 (2,1 % initialement, 2,8 % à 25 h, 1,7 % à 100 h contre 1,5 % selon Thermo-Calc) et manifestement en plus longtemps pour les alliages Co3 (4,1 % initialement, 5,0 % à 25 h, 4,7 % à 100 h contre 3,2 % selon Thermo-Calc) et Co4 (6,1 % initialement, 8,0 % à 25 h, 5,9 % à 100 h contre 4,6 % selon Thermo-Calc). Il est possible que la différence de comportement entre Co2 et les trois autres alliages vient du fait que le premier a subi un traitement thermique avant les tests d'exposition à haute température.

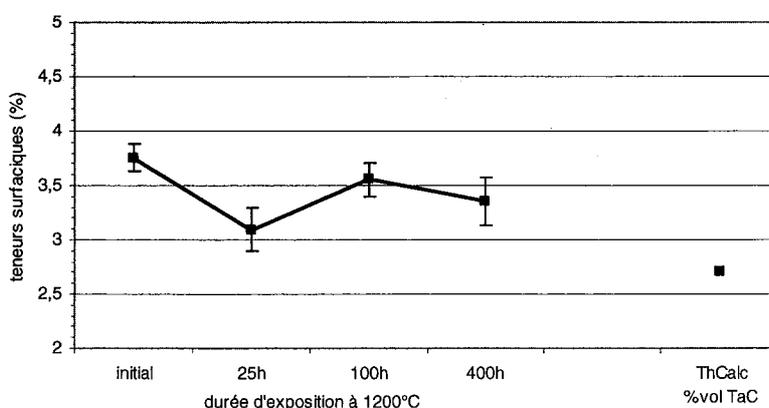


Figure 3 – Évolution de la fraction surfacique de la phase TaC au cours de l'exposition à 1 200°C de l'alliage Co2. Comparaison avec la valeur donnée par Thermo-Calc.

Figure 3 – Evolution of the surface fraction of TaC phase of Co2 alloy during exposure at 1,200°C. Comparison with the value given by Thermo-Calc.

Toutes les valeurs de fraction surfacique mesurées semblent donc tendre vers les fractions volumiques prévues par Thermo-Calc. Au-delà du constat selon lequel la quantité de phase TaC tendrait vers celle prévue par Thermo-Calc, il semblerait aussi que la fraction surfacique soit assimilable à la fraction volumique. Dans une étude antérieure (9) dans laquelle, pour des alliages très semblables et pour une phase TaC avec les mêmes morphologies, la fraction surfacique (mesurée dans les mêmes conditions qu'ici) était plutôt supérieure à la fraction volumique, d'un rapport 1,6 en moyenne. Comme ici c'est par valeurs supérieures que les valeurs surfaciques mesurées tendent vers la fraction volumique donnée par Thermo-Calc, les deux résultats ne sont pas incompatibles. En effet, les fractions mesurées tendent sans doute vers une valeur limite qui est un peu supérieure à la fraction volumique de Thermo-Calc, et la convergence est peut-être même achevée dès 100 h d'exposition à 1 200°C.

Aspects quantitatifs de l'évolution microstructurale à 1 200°C : composition à cœur de matrice

Nous avons aussi cherché à évaluer l'écart initial entre un alliage et son état thermodynamique stable à 1 200°C sur le plan de la composition chimique des phases. Seule la matrice a été considérée, puisque c'est surtout elle qui peut être sujette à des variations de composition sensibles. D'autre part, elle seule peut être correctement analysée notamment par EDS.

La figure 4 présente, pour l'alliage Co2, l'évolution des teneurs en chrome et en tantale à cœur de matrice au cours de l'exposition à 1 200°C. La teneur en chrome augmente et atteint quasiment la teneur prévue par Thermo-Calc (29,9 % Cr). Par rapport à l'état initial, la solubilité de la matrice pour cet élément est en effet plus élevée, ce qui permet la disparition des rares carbures de chrome initialement présents. De plus, les phénomènes de ségrégation à la solidification, partiellement corrigés par le traitement thermique initial, peuvent, à plus haute température et sur une durée plus grande, être complètement effacés, la matrice devenant alors homogène en composition. La teneur en tantale initialement forte tend à diminuer pour atteindre la valeur prévue par Thermo-Calc (0,9 % Ta). Ceci n'est pas compatible avec l'observation précédente selon laquelle la fraction surfacique tend elle aussi à diminuer. Cela tient à la présence initiale en cœur de matrice des carbures secondaires. Ces derniers ont pu influencer l'analyse EDS pour l'état initial et les états après 25 h d'exposition. Par la suite, l'enrichissement du cœur de la matrice en tantale dû à leur disparition a pu être lent à se résorber.

Pour les trois autres alliages, on observe également une augmentation et une stabilisation de la teneur en chrome à la hauteur de la teneur prévue par Thermo-Calc (29,7 % Cr pour Co1, 30,6 % Cr pour Co3 et 31,6 % Cr pour Co4), dès 25 h d'exposition. Pour ce qui est du tantale, on observe

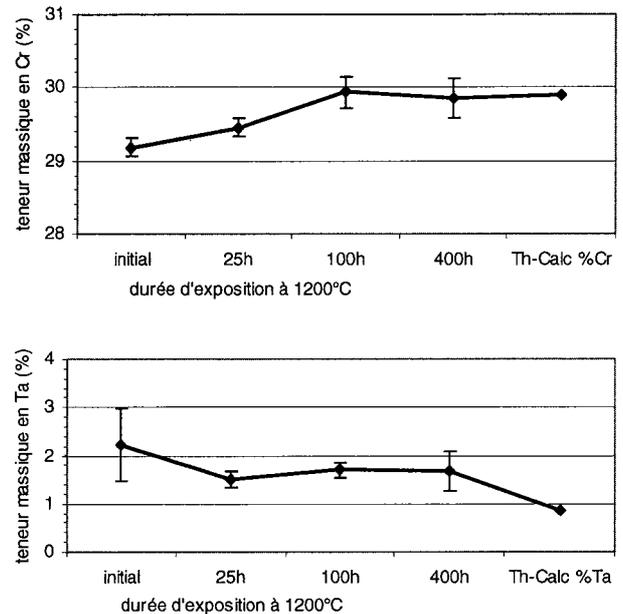


Figure 4 – Évolution des teneurs en chrome et en tantale au cœur de la matrice au cours de l'exposition à 1 200°C de l'alliage Co2 et positionnement par rapport aux valeurs données par Thermo-Calc.

Figure 4 – Evolution of the chromium and tantalum contents of Co2 matrix during exposure at 1,200°C, with comparison to the values given by Thermo-Calc.

pour l'alliage Co4 aussi une diminution de la teneur en direction de la valeur prévue par Thermo-Calc (1,5 % Ta), plus franche sans doute du fait que cet alliage n'avait pas subi de traitement thermique initial. Pour les alliages Co1 et Co3, l'évolution de la teneur en tantale n'est pas conforme à ce que prévoirait Thermo-Calc. Pour Co1, elle stationne à 1,9 % Ta contre 0,9 % Ta selon Thermo-Calc, et pour Co3 elle ne descend qu'à 2 % Ta contre 1,0 % Ta selon Thermo-Calc. Par contre, la teneur en tungstène du cœur de la matrice de ces deux alliages augmente pour atteindre la teneur prévue par Thermo-Calc (7,1% pour Co1 et 6,5 % pour Co3). La disparition à cette température des rares carbures primaires $(Cr,W)_{23}C_6$ parfois constatés mais surtout des ségrégations de solidification ont conduit à recharger et homogénéiser la matrice en ces deux éléments.

La composition chimique de la matrice a terminé, du point de vue teneurs en chrome et en tungstène, sa convergence vers l'état d'équilibre thermodynamique à 1 200°C au bout des 100 h d'exposition à 1 200°C. Ce n'est par contre pas encore le cas pour la teneur en tantale, éléments très impliqués dans la constitution des carbures primaires (et secondaires pour Co2). Il est possible aussi que, compte tenu de la relativement faible teneur massique – a fortiori atomique – de cet élément dans la matrice, la précision de l'analyse n'ait pas été suffisante pour clairement voir une convergence qui peut-être existe aussi pour le tantale.

Résultats des mesures de dureté

Macro dureté

Des mesures de dureté Vickers sous 30 kg ont été pratiquées au nombre de trois, sur tous les alliages et sous tous leurs états (initial et après expositions à 1 200°C). La figure 5 présente, pour tous les alliages, l'évolution de la dureté HV30 en fonction de la durée d'exposition à 1 200°C. Depuis l'état initial et à durée d'exposition croissante, la dureté moyenne de l'alliage Co2 diminue progressivement de 338 à 293, en semblant suivre l'avancement de la fragmentation des carbures intergranulaires.

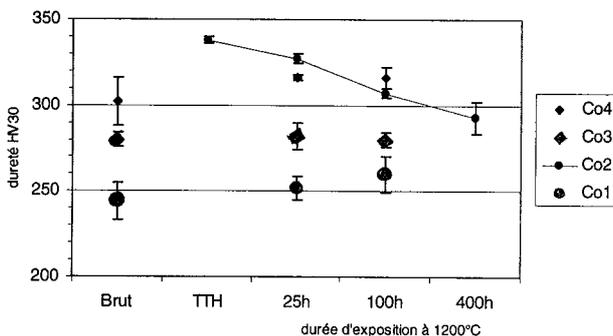


Figure 5 – Duretés Vickers sous 30 kg initiales des quatre alliages et évolution avec la durée d'exposition à 1 200°C.

Figure 5 – Vickers Hardness (under 30 kg) for the initial alloys and evolution with the exposure time at 1,200°C.

Pour les autres alliages, depuis l'état brut (sans traitement thermique initial) jusqu'à 100 h d'exposition, la dureté HV30 est stable pour Co3 et a tendance à légèrement augmenter pour Co1 et Co4. Les duretés se distinguent nettement entre alliages pour une même durée d'exposition : les alliages Co2 et Co4 présentent quasiment les mêmes duretés (autour de 310 par exemple pour 100 h d'exposition). Ils sont plus durs que Co3 (280 après 100 h), lui-même plus dur que Co1 (260 après 100 h). Cette hiérarchie, qui subsiste globalement pour les autres états, suit celle de la population en carbures intergranulaires.

L'alliage Co2 se démarque des autres du fait de sa dureté initiale plus élevée que celles des autres alliages et par la diminution progressive de cette dernière avec la durée d'exposition à 1 200°C. Ceci doit venir de son traitement thermique initial. Celui-ci a apporté un durcissement à Co2 que l'exposition à 1 200°C lui a ensuite fait progressivement perdre.

Lorsqu'on reporte les duretés moyennes en fonction de la fraction surfacique en carbures de tantale, tous alliages et tous états confondus (fig. 6), on peut voir que, globalement, la dureté croît avec cette dernière, d'une façon qui serait de plus linéaire (points Co1, points Co3 et points Co4). Seul l'amas de points correspondant à l'alliage Co2 se situe à l'écart de cette droite, son traitement thermique initial de durcissement ayant conduit pour tous états à une dureté plus grande.

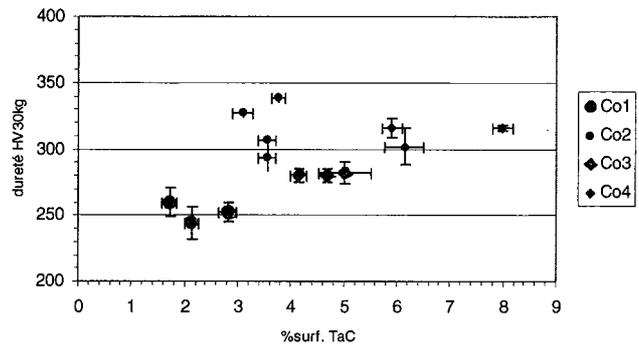


Figure 6 – Évolution de la dureté Vickers HV30kg en fonction de la fraction surfacique en TaC (tous alliages, tous états).

Figure 6 – Vickers hardness (HV30kg) versus the TaC surface fraction (all alloys, all states).

Micro dureté

La participation spécifique de la matrice à la dureté générale des alliages a été estimée au moyen de mesures de microdureté Vickers sous 32 g au cœur des îlots de matrice apparaissant en coupe métallographique. Pour chaque alliage et pour un état particulier, les mesures présentent une assez grande dispersion, vraisemblablement due à la présence possible de carbures intergranulaires sous-jacents (ou trop voisins). Certaines mesures s'en sont donc trouvées surévaluées. Compte tenu de cela, nous avons étudié trois critères : la dureté moyenne calculée pour les neuf valeurs, la dureté des trois valeurs les plus basses parmi les neuf et la valeur minimale parmi les neuf.

Les valeurs moyennes pour les quatre alliages sous leurs différents états, et tenant compte de toutes les mesures, se situent globalement entre 300 et 400 HV. Les moyennes sur les trois valeurs les plus basses ainsi que les valeurs minimales restent entre 280 et 350 HV. En général il n'en émerge pas vraiment d'évolution en passant d'un alliage à un autre ou d'une durée d'exposition à une autre, chose pouvant être imputable à une mauvaise aptitude des ces alliages à la mesure microdurométrique de la matrice à cause d'une taille de grains apparents pas assez grande ou à une trop grande densité de carbures interdendritiques.

Cependant, une tendance a été perçue en comparant les alliages exposés à 1 200°C pendant une durée suffisante (100 h). Comme le montre la figure 7, la microdureté de la matrice semble évoluer avec sa teneur en éléments lourds présents en solution solide : la plus dure (moyenne des trois valeurs minimales égale à 333 HV) est celle de l'alliage Co3 (qui contient environ 8,2 % massique de Ta et W), suivie de Co1 (322 HV et 7,8 % Ta+W), de Co4 (315 HV, 3,6 % Ta) et de Co2 (311 HV, 1,7 % Ta). La tendance est conservée lorsque l'on ne considère que la valeur minimale à chaque fois. Par contre, la prise en compte des neuf valeurs engendre une augmentation générale des résultats, une grande dispersion et la perte de l'observation précédente.

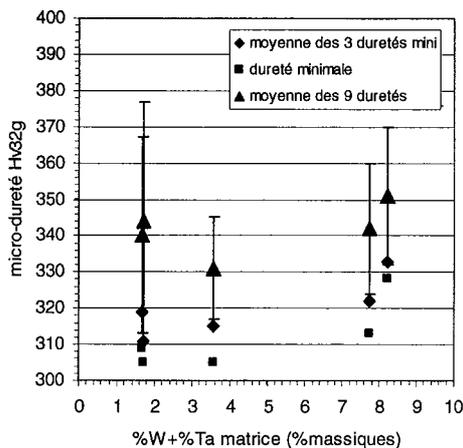


Figure 7 – Tracé de la microdureté Vickers sous 32 g de la matrice en fonction de sa teneur massique en éléments lourds W et Ta (tous alliages et états confondus) : moyenne des neuf valeurs, moyenne des trois plus faibles valeurs et valeur minimale.

Figure 7 – Matrix Vickers 32g microhardness versus the weight content of W and Ta together (all alloys under all states) : mean value of the nine measures, mean value of the three smallest measures and minimal value.

Résultats dilatométriques

Les essais thermodilatométriques ont été réalisés pour tous les alliages dans leur état initial et après exposition à 1 200°C. Nous avons essentiellement considéré les courbes dilatométriques au chauffage de 100 à 1 200°C depuis l'état considéré, la longueur initiale notée ici L_{100} étant celle mesurée par le dilatomètre lorsque $T = 100^\circ\text{C}$.

Une première observation est que les courbes dilatométriques des alliages non préalablement exposés à 1 200°C sont relativement rectilignes de 100 à 600°C environ, puis présentent des irrégularités pouvant être assez fortes (fig. 8). À ceci s'oppose une exception pour l'alliage Co2 qui se différencie des autres par son traitement thermique initial de durcissement. Par contre, pour tous les alliages exposés à

1 200°C, et quelle que soit la durée de cette exposition, les courbes, déjà linéaires de 100 à 600°C, le sont aussi de 600 à 1 200°C mais avec une pente très légèrement plus élevée. Les irrégularités apparaissant à partir de 600°C pour les alliages à l'état brut de solidification sont probablement dues à une relaxation des contraintes mécaniques internes apparues pendant la solidification. Une évolution microstructurale ne serait guère possible sur un temps aussi court à ce niveau de température.

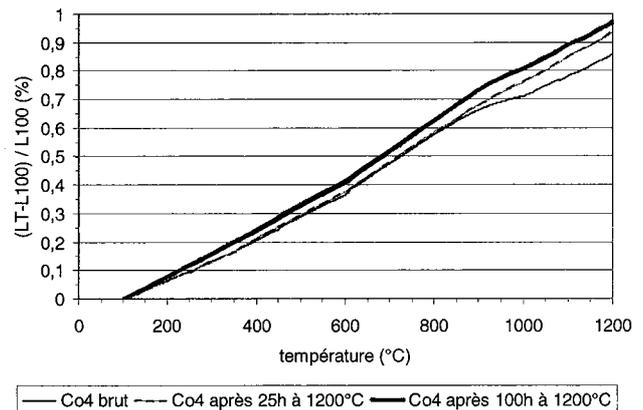


Figure 8 – Courbes dilatométriques de l'alliage Co4 pour trois états : état brut, après exposition de 25 h à 1 200°C et après exposition de 100 h à 1 200°C.

Figure 8 – Dilatation curves of the Co4 alloy for three different states : as cast, after exposure at 1,200°C during 25 h and after exposure at 1,200°C during 100 h.

L'effet d'une exposition préalable à 1 200°C sur la courbe dilatométrique est aussi visible sur le positionnement relatif des courbes obtenues sur le même alliage pour des temps d'exposition à 1 200°C différents (fig. 8). Le tableau II montre les coefficients de dilatation moyens mesurés sur la partie 100-600°C et, pour les cas où cela a été possible, sur la partie 600-1 200°C. Dans tous les cas, le coefficient sur 600-

	0-600°C				600-1 200°C			
	Co1	Co2	Co3	Co4	Co1	Co2	Co3	Co4
État brut (ou traité pour Co2)	8,57	8,90	7,38	7,61	alpha non mesuré	10,71	alpha non mesuré	alpha non mesuré
exposé 25 h à 1 200°C	8,17	essai non réalisé	7,45	7,70	8,45	essai non réalisé	9,91	9,27
exposé 100 h à 1 200°C	8,45	essai non réalisé	7,70	8,17	9,02	essai non réalisé	10,82	9,37
exposé 400 h à 1 200°C	essai non réalisé	7,43	essai non réalisé	essai non réalisé	essai non réalisé	9,95	essai non réalisé	essai non réalisé

TABLEAU II – Valeurs des coefficients de dilatation mesurés sur les parties 100-600°C et 600-1 200°C des courbes dilatométriques des quatre alliages pour différents états.

TABLE II – Values of dilatation coefficients over the 100-600°C and 600-1,200°C temperature ranges on the four alloys for different states.

1200°C est supérieur au coefficient sur 100-600°C. Pour les alliages Co1, Co3 et Co4, les coefficients sur 100-600°C et sur 600-1 200°C augmentent en passant de l'état brut à l'état exposé à 1 200°C (pour le coefficient 100-600°C uniquement), puis avec la durée de cette exposition pour les deux coefficients. Entre alliages pour un même état, les deux coefficients diminuent lorsque la population en carbures MC augmente, en passant de Co1 à Co3 + Co4 pour 100-600°C et en passant de Co3 à Co4 pour 600-1 200°C. Il est possible que la teneur de la matrice en éléments lourds intervienne aussi et perturbe la relation entre coefficient de dilatation et fraction surfacique des carbures de tantale (alliage Co1).

Résultats des essais de traction à chaud

Seul l'alliage Co2 a fait l'objet d'essais mécaniques à haute température. Il a été testé sous ses différents états : initial (après traitement thermique de durcissement) et après 25, 100 et 400 h d'exposition. Les quatre états ont été testés à 900°C mais seul l'état initial et l'état après 400 h à 1 200°C ont été testés à plus haute température (1 000 et 1 100°C). Dans chaque cas, les essais ont été doublés voire triplés. Les propriétés étudiées sont la contrainte à rupture (R_m), la limite d'élasticité classique à 0,2 % d'allongement ($R_{p0,2}$), le module d'élasticité (E) et l'allongement à rupture (Allgt).

La figure 9 présente l'évolution de ces caractéristiques à 900°C en fonction du temps d'exposition à 1 200°C. Les contraintes R_m et $R_{p0,2}$ suivent une évolution qui rappelle celle de la fraction surfacique des carbures TaC (fig. 3). Il semble d'ailleurs en être de même pour le module d'élasticité, mais pour ce dernier il semble que la disparition des carbures secondaires ait aussi un effet fort étant donné la chute de ce module entre l'état brut et l'état exposé durant 25 h. En revanche, l'allongement à rupture n'évolue que peu, et ce plutôt dans le sens d'une légère augmentation de la ductilité à chaud.

La figure 10 présente l'évolution des mêmes caractéristiques mais en fonction de la température d'essai. R_m et $R_{p0,2}$ diminuent rapidement avec la température (en passant de 250 à 100 MPa entre 900 et 1 100°C pour R_m). L'allongement à rupture diminue également tandis que le module d'élasticité reste stable de 900 à 1 100°C. L'exposition

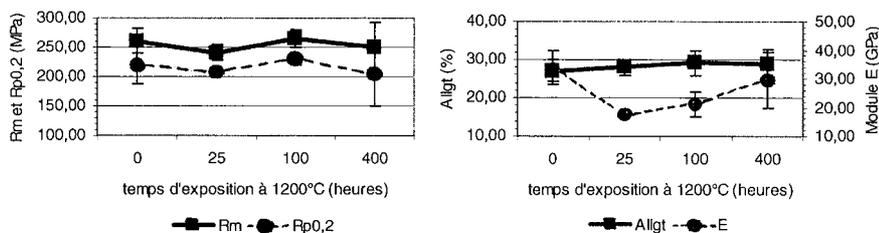


Figure 9 – Caractéristiques de traction à 900°C sur l'alliage Co2 initial et aux trois états exposés à 1 200°C (25, 100 et 400 h).

Figure 9 – Co2 alloy tensile properties at 900°C for the initial state and for the three exposures at 1,200°C (25, 100 and 400 h).

à 1 200°C durant 400 h n'affecte quasiment pas les trois premières caractéristiques (R_m , $R_{p0,2}$ et Allgt) mais a un effet sensible sur le module d'élasticité. En effet, pour les trois températures, ce dernier baisse de 15-20 % en passant du Co2 initial au Co2 exposé 400 h à 1 200°C.

■ SYNTHÈSE ET DISCUSSION

Pour résumer, l'exposition prolongée à très haute température, 100°C en dessous du liquidus moyen de ces alliages, affecte la phase TaC ou plus généralement Ta(W)C pour les alliages contenant du tungstène. Le réseau de carbures TaC interdendritiques réagit différemment suivant les alliages. Ces carbures peuvent s'amenuiser en termes de fraction volumique (Co1), subir une fragmentation (Co2 et Co3) ou au contraire rester imperturbable (Co4). Ces phénomènes traduisent l'accession des alliages à l'état d'équilibre thermodynamique correspondant à cette température, ce qui semble confirmé par la plupart des résultats de calculs de modélisation. Thermo-Calc a en effet fourni des valeurs de fractions massiques puis volumiques/surfaciques vers lesquelles la fraction surfacique de la phase TaC semble vouloir converger sur le long terme (plus ou moins rapidement suivant les alliages). Cette convergence se retrouve partiellement sur le plan de la composition chimique au cœur de la matrice. Les ségrégations chimiques positives de la solidification s'effacent (remontée des teneurs en Cr et W si présent vers les valeurs théoriques à l'équilibre). La teneur en tantale dans la matrice est trop faible pour vraiment statuer sur son évolution.

Un autre phénomène se produit pour l'alliage possédant initialement des carbures micrométriques grâce à un traitement thermique de durcissement initial (Co2) : ses carbures secondaires voient leur nombre diminuer dans les premiers temps de l'exposition à 1 200°C ; certains coalescent provisoirement pour former dans la matrice de plus gros carbures isolés, puis disparaissent à leur tour. La convergence vers l'équilibre thermodynamique correspondant à 1 200°C s'accompagne aussi d'une réduction de l'énergie interfaciale entre phases et de l'énergie mécanique associée à la distorsion du réseau par ces carbures secondaires.

Ces évolutions de la phase TaC sont susceptibles d'être accompagnées de conséquences thermiques et mécaniques. La mise en commun de tous les résultats a en effet déjà permis de mettre en évidence une dépendance certaine entre la fraction surfacique de cette phase et la dureté de ces alliages (fig. 6). Pour Co2 un effet a été vu en macrodureté à température ambiante : la fragmentation associée à la raréfaction des carbures secondaires conduit à une diminution sensible de la dureté Vickers de l'alliage. Les autres alliages, Co1, Co3 et Co4, ne suivent pas cette évolution. La diminution de fraction volumique de TaC du

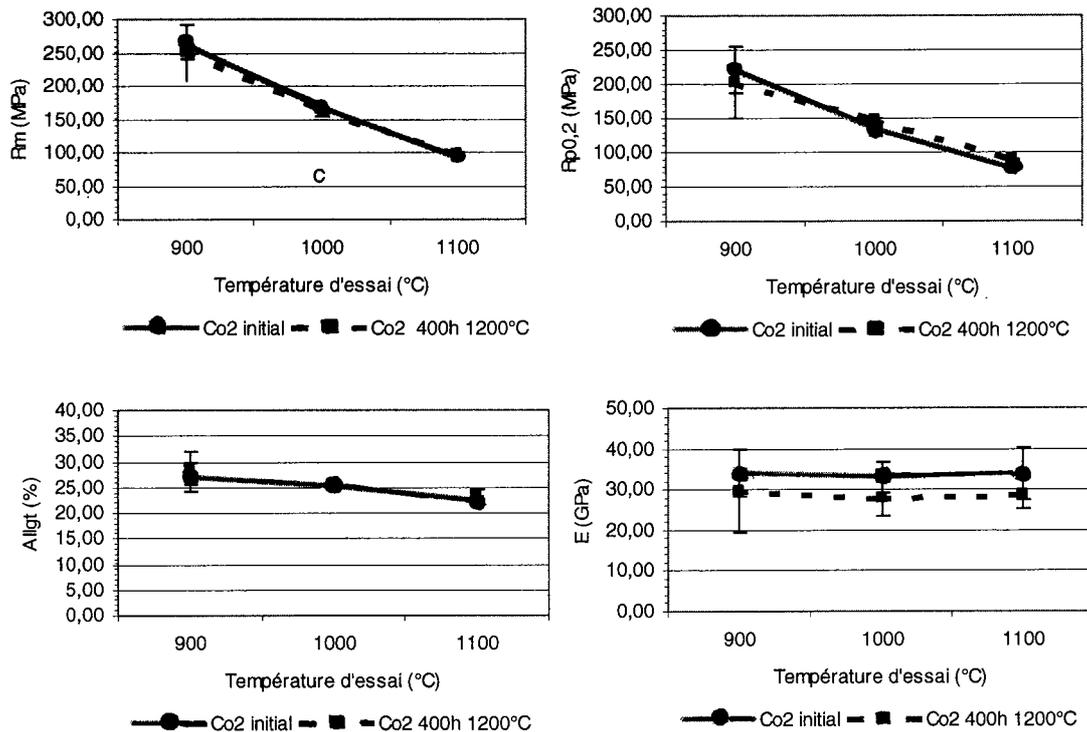


Figure 10 – Caractéristiques de traction à 900, 1 000 et 1 100°C sur l'alliage Co2 initial et après exposition à 1 200°C durant 400 h.

Figure 10 – Co2 alloy tensile properties at 900, 1,000 and 1,100°C for the initial state and after exposure at 1,200°C during 400 h.

premier a peut-être été compensée par l'enrichissement de la matrice en Cr et W en solution solide favorable à une plus grande dureté de cette dernière. La fragmentation des carbures du second a peut-être aussi été par ce même enrichissement en Cr et W. Pour le troisième, le durcissement par enrichissement en Cr et un peu en Ta a aussi pu contre-carrer la légère diminution de fraction surfacique de phase TaC. Finalement, étant donné la faible amplitude des variations pour les alliages Co1, Co3 et Co4, la fragmentation des carbures ne semble pas avoir de conséquence vraiment sensible sur la dureté à l'ambiante de ces alliages. Les deux paramètres importants sur cette propriété sont plutôt la fraction volumique des carbures primaires et la présence de carbures secondaires fins et nombreux.

Une fois les éventuelles contraintes internes relaxées, le comportement thermodynamométrique de ces alliages conduit généralement à une double linéarité de dilatation thermique sur deux domaines de température distincts. On retrouve sur ces alliages renforcés par carbures, et quel que soit le taux de ce renforcement, les deux régimes dilatométriques du cobalt pur sur quasiment les mêmes gammes de températures. En effet, ce dernier possède un coefficient de dilatation moyen de $13,25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sur 25-500°C et de $18,45 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sur 25-1 000°C (soit $23,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sur 500-1 000°C) (13). La fraction volumique de la phase TaC et son taux de fragmentation semblent avoir un effet sensible sur le comportement en dilatation thermique. En effet, la phase TaC présente déjà un

coefficient de dilatation moins élevé que le cobalt (et donc de la matrice Co(Cr,Ni)), de $6,29 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sur 20-1 100°C (14). De ce fait, sa dilatation thermique plus faible contrarie vraisemblablement celle de la matrice, d'où des valeurs de coefficients de dilatation de seulement $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ environ pour les alliages. Une forte fraction diminue encore plus les coefficients de dilatation des alliages en renforçant l'emprise du réseau de carbures de tantale sur la matrice auquel il impose de plus en plus son comportement dilatométrique. Par contre, lorsque le réseau de carbures de tantale a perdu de sa continuité suite à sa fragmentation due à une longue exposition à 1 200°C, cette retenue par le réseau de carbures de la dilatation de la matrice semble perdre de son efficacité. Le coefficient de dilatation de l'alliage augmente alors.

Cette perte de rigidité relative à la dilatation thermique, par fragmentation des carbures, se retrouve aussi sur la rigidité relative à la traction mécanique à chaud. Le module d'élasticité diminue en effet assez sensiblement avec la durée d'exposition à 1 200°C de l'alliage Co2 et donc avec le taux de fragmentation de sa phase TaC. Cependant, cet effet peut aussi être partiellement attribué à la perte des carbures secondaires entre les deux états. Déjà à 20°C, les carbures TaC présentent un module d'élasticité très élevé, de 285 GPa environ (14) et, même à 1 100°C, cette phase est encore très loin de son point de fusion (3 880°C).

■ CONCLUSION

Les phénomènes de diminution volumique et de fragmentation à haute température des carbures TaC de cette famille de superalliages à base de cobalt apparaît au premier abord un peu inquiétant. En effet, ils affectent une phase importante pour les propriétés mécaniques à haute température de ces alliages. Il s'avère en fait que ces phénomènes interviennent différemment suivant l'alliage considéré (composition chimique, densité initiale du réseau de TaC interdendritiques). D'autre part, quand ils existent, ces phénomènes ont des conséquences peu sensibles sur les propriétés mécaniques de traction à haute température, comme cela a pu être constaté sur l'un de ces alliages. Seuls le coefficient de dilatation thermique et le module de Young ont montré une sensibilité certaine à la diminution volumique et à la fragmentation des carbures TaC. La seconde observation est plus franche que la première mais les deux traduisent une emprise moins forte, sur la matrice, du réseau de carbures interdendritiques du fait de la perte croissante de continuité du réseau de carbures suite aux deux phénomènes. La dureté à l'ambiante diminue, elle aussi, avec cette évolution. D'un point de vue mécanique, sur le court terme, on peut donc s'attendre à un impact de cette évolution microstructurale, surtout sur le comportement de pièces qui, en fonctionnement à haute température, sont soit très hétérogènes en température (forts gradients thermiques), soit travaillent en cyclage thermique. L'affaiblissement du module d'élasticité étant plus prononcé que l'augmentation de dilatation thermique, la microstructure de l'alliage irait d'ailleurs plutôt dans le bon sens.

bibliographie

- (1) BRADLEY (E.F.) – Superalloys : a technical guide. ASM International (1988).
- (2) SIMS (C.T.), HAGEL (W.C.) – The superalloys. John Wiley & Sons (1972).
- (3) SVETLOV (I.L.), PIROGOV (Y.N.), KHUSNETDINOV (F.M.), NAZAROVA (M.P.), VASILENOK (L.B.), ZARUBIN (V.A.) – Influence of thermal cycling on the mechanical properties and structure of directional eutectic Co(Cr,Ni)-TaC. **Fiz. Metal. Metalloved.**, 46 (1978), p. 174-181.
- (4) FRISK (K.), FERNANDEZ GUILLEMET (A.) – Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry. **J. of Alloys and Compounds**, 238 (1996), p. 167-179.
- (5) LIU (Z.-K.), AUSTIN CHANG (Y.) – Thermodynamic assessment of the Co-Ta system. **CALPHAD**, 23 (1999), p. 339-356.
- (6) ANSARA (I.), SELLEBY (M.) – Thermodynamic analysis of the Ni-Ta system. **CALPHAD**, 18 (1994), p. 99-107.
- (7) DUPIN (N.), ANSARA (I.) – Thermodynamic assessment of the Cr-Ta system. **J. of Phase Equilibria**, 14 (1993), p. 451-456.
- (8) DUMITRESCU (L.), EKROTH (M.), JANSSON (B.) – Thermodynamic assessment of the Me-Co-C systems (Me = Ti, Ta or Nb). **Metal. Mat. Trans. A**, 32A (2001), p. 2167-2174.
- (9) DUPIN (N.), ANSARA (I.) – Thermodynamic assessment of the Cr-Ni-Ta system. **Z. Metallkd.**, 87 (1996), p. 555-561.
- (10) MICHON (S.), BERTHOD (P.), ARANDA (L.), RAPIN (C.), PODOR (R.), STEINMETZ (P.) – Application of thermodynamic calculations to study high temperature behavior of tac-strengthened co-base superalloys. **CALPHAD**, 27/3 (2003), p. 289-294.
- (11) BERTHOD (P.), MICHON (S.), ARANDA (L.), MATHIEU (S.), GACHON (J.C.) – Experimental and thermodynamic study of the microstructure evolution in cobalt-base superalloys at high temperature. **CALPHAD**, 27/4 (2003), p. 353-359.
- (12) Handbook of chemistry and physics, 57th edition (1976-1977).
- (13) SHAFFER (P.T.B.) – High-temperature materials. I. : Materials index. Plenum Press (1964).
- (14) SAMSONOV (G.V.) – High-temperature materials. II : Properties index. Plenum Press (1964).