

Microstructures et duretés d'alliages ternaires de type M-30%Cr-0 A 5%C contenant une quantité croissante de carbures de chrome. Partie 3: Alliages à base de cobalt

Patrice Berthod, Ophélie Hestin, Elise Souaillat, Pierric Lemoine, Grégory

Michel, Lionel Aranda

▶ To cite this version:

Patrice Berthod, Ophélie Hestin, Elise Souaillat, Pierric Lemoine, Grégory Michel, et al.. Microstructures et duretés d'alliages ternaires de type M-30%Cr-0 A 5%C contenant une quantité croissante de carbures de chrome. Partie 3 : Alliages à base de cobalt. Annales de Chimie - Science des Matériaux, 2011, 36 (3), pp.193 - 204. 10.3166/acsm.36.193-204 . hal-02165551

HAL Id: hal-02165551 https://hal.science/hal-02165551

Submitted on 19 Jul 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.

MICROSTRUCTURES ET DURETES D'ALLIAGES TERNAIRES DE TYPE M-30%CR-0 A 5%C CONTENANT UNE QUANTITE CROISSANTE DE CARBURES DE CHROME. PARTIE 3 : ALLIAGES A BASE DE COBALT

Patrice BERTHOD^{a,b}, Ophélie HESTIN^a, Elise SOUAILLAT^a, Pierric LEMOINE^b, Grégory MICHEL^b, Lionel ARANDA^b

^a Faculté des Sciences et Technologies, Université Henri Poincaré Nancy 1, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France.

^b Institut Jean Lamour (U.M.R. 7198), département CP2S BP 70239, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France.

Contact : patrice.berthod@centraliens-lille.org

Post-print de l'article Annales de Chimie – Science des Matériaux, 2011, 36 (3), pp. 193-204

Abstract – Microstructures and hardness of M-30wt.%Cr – 0 to 5wt.%C ternary alloys containing an increasing quantity of chromium carbides. Part 3: Cobalt-based alloys. Thirteen alloys Co(bal.)-30Cr-0 to 5C (in weight percents) were elaborated by foundry, then examined by Electron Microscopy with measurement of the surface fractions of carbides and of graphite if present. The Vickers hardness was measured for all alloys and the values were studied versus the alloys' chemical compositions and versus their microstructures. For less than 3wt.%C the microstructures are hypo-eutectic with presence of dendrites. For higher carbon contents dendrites are replaced by coarse pro-eutectic carbides. Lamellar graphite also appears for 5wt.%C. Hardness increases regularly with the carbon content, from 300 to 650 Hv₃₀, but this increase stops when graphite appears. As shown with alloys additionally elaborated the graphite can appear in alloys for carbon contents less than 5wt.% if the chromium content is decreased.

Résumé – Treize alliages Co(base)-30Cr-0 à 5C (teneurs massiques) ont été élaborés par fonderie et ont fait l'objet d'examens métallographiques en microscopie électronique à balayage et de la mesure de leurs fractions surfaciques des carbures, ainsi que du graphite le cas échéant. Leurs duretés Vickers ont été mesurées et étudiées en fonction de la composition chimique des alliages et de leurs microstructures. Pour une teneur en carbone inférieure à 3%C la microstructure est de type hypo-eutectique avec présence de dendrites. Au-delà de 3%C les particules pro-eutectiques sont des carbures massifs. Pour 5% de carbone du graphite lamellaire est également présent. La dureté des alliages augmente régulièrement avec la teneur en carbone, de 300 à 650 Hv₃₀ environ, mais elle marque le pas pour 5%C à cause de l'apparition de graphite. Une réduction de la teneur en chrome peut conduire à la présence de graphite dans des alliages contenant moins de 5% de carbone.

Tirés-à-part : P. BERTHOD, IJL, dép. CP2S, UHP Nancy 1, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

1. INTRODUCTION

Les alliages de cobalt riches en chrome sont utilisés dans de nombreux domaines. On les rencontre dans les prothèses dentaires [1], dans les turbines aéronautiques ou de production d'énergie [2,3] ou encore dans les parties chaudes de certains procédés de fabrication tels que le fibrage du verre fondu [4]. Ces alliages à base de cobalt sont généralement additionnés de quelques vingt à trente pourcents massiques de chrome pour leur permettre de résister à la corrosion, qu'elle soit de type aqueuse, atmosphérique à basse température, sèche par des gaz chauds ou par contact avec des sels ou verres fondus. Pour de telles applications la grande dureté généralement constatée pour les alliages de cette famille, en comparaison aux alliages de nickel ou de fer, constitue plutôt un problème, déjà pour l'usinage des pièces. Dans d'autres cas, cette dureté est au contraire bienvenue pour les alliages de cobalt utilisés dans les outils de coupe pour lesquels, renforcés par carbures de tungstène, ils peuvent être utilisés comme matériaux de base [5] ou de revêtements déposés par projection thermique [6].

Des alliages à base de cobalt et riches en chrome, tels que le binaire Co-30Cr représentent une base intéressante pour obtenir des alliages métalliques durs, grâce à leur élément de base qui présente déjà une dureté sensiblement plus élevée que le fer ou le nickel, ainsi qu'à la présence d'une grande quantité de chrome qui est un élément formeur de carbures. Ces carbures, de grande dureté (plus de 1000 Hv [7]), sont susceptibles de faire croître sensiblement la dureté des alliages s'ils sont présents en grande quantité dans leurs microstructures [8].

Une large variété d'alliages modèles, basés uniquement sur le cobalt, le chrome et le carbone, ont été définis pour cette étude, en fixant la teneur en chrome à 30% massique et en échelonnant les teneurs en carbone visées sur un large intervalle s'étendant de 0 à 5% en masse, par incréments de 0,2 à 0,5%. Ces alliages ont été élaborés par fonderie, leurs structures étudiées par métallographie, et leur potentiel de résistance à l'usure pré-évalué par mesure de dureté.

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Les alliages de l'étude

Au total treize alliages ternaires basés sur le cobalt font l'objet de ce travail : ils contiennent tous 30% massique de chrome, et différentes teneurs en carbone : 0 (binaire Co-30Cr, désigné par « Co00 »), 0,2 (Co02), 0,4 (Co04), 0,8 (Co08), 1,2 (Co12), 1,6 (Co16), 2,0 (Co20), 2,5 (Co25), 3,0 (Co30), 3,5 (Co35), 4,0 (Co40), 4,5 (Co45) et 5,0%C (Co50).

La teneur en chrome choisie, assez élevée, est caractéristique de celle de beaucoup de superalliages à base de cobalt auxquels elle permet de résister longtemps à l'oxydation à haute température et à la corrosion à chaud pendant leur utilisation. Elle représente de plus une importante réserve d'élément formeur de carbure pouvant répondre aux besoins des plus hautes teneurs en carbone testées ici, mais elle n'est pas trop forte pour ne pas exposer les alliages les plus faibles en carbone à des instabilités métallurgiques de type précipitation de phases sigma Co-Cr fragilisantes. La valeur maximale en carbone est comparable à celles que l'on peut obtenir pour des alliages Fe-C de type fontes blanches hypereutectiques, qui représentent une référence importante en terme de haute dureté.

Les treize alliages ont été élaborés par fusion inductive sous atmosphère contrôlée, pour prévenir toute oxydation du chrome et du carbone, notamment. Les morceaux d'éléments purs à plus de 99,9% (Alfa Aesar) ont été mélangés dans le creuset segmenté en cuivre d'un four à induction à haute fréquence (CELES). Ce creuset, refroidi par circulation interne d'eau, est situé à l'intérieur d'un tube de silice dans lequel la réalisation d'un vide primaire alternée avec l'introduction d'argon U (Air Liquide) jusqu'à 800mbars, a permis d'établir une atmosphère

d'environ 300mbars d'argon pur. La fusion, réalisée à une fréquence d'une centaine de kHz environ, a été suivie d'un maintien à l'état liquide d'environ 5 minutes, avant que l'on ne procède à la solidification en réduisant la puissance.

2.2. Caractérisations microstructurales et en dureté

Les lingots ainsi obtenus, de forme compacte et d'une masse de 30 grammes, ont ensuite été découpés à la micro-tronçonneuse en vue d'obtenir des morceaux destinés à la préparation d'échantillons métallographiques. L'enrobage a été réalisé à froid à l'aide d'un mélange de résine (Escil CY230) et de durcisseur (Escil HY956), et le polissage des échantillons enrobés a été réalisé premièrement avec des papiers SiC depuis le grade 240 jusqu'au grade 1200, et poursuivi à l'aide d'un feutre enrichi de particules diamant de granulométrie 1µm.

Les examens des microstructures ont été réalisés au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), de type Philips XL30 en mode Electrons Rétrodiffusés (tension d'accélération de 20kV). Des microphotos ont été prises en vue d'illustrer les microstructures observées ainsi que pour mesurer les fractions surfaciques des carbures obtenus au moyen du logiciel Adobe Photoshop CS. La composition chimique des alliages a été analysée à la microsonde de Castaing (CAMECA SX100) en mode défocalisé. Des expérimentations complémentaires de diffraction des rayons X (Philips X'Pert Pro), ont été réalisées sur des échantillons massifs afin d'identifier la nature des carbures obtenus.

Afin de mieux comprendre les séquences successives d'apparition des différentes phases en cours de solidification, des calculs ont été réalisés avec le logiciel Thermo-Calc [9] utilisant une base de données thermodynamiques basée sur SSOL et comportant la description du système ternaire Co-Cr-C et de ses sous-systèmes [10-15].

Des mesures de macrodureté Vickers ont été pratiquées sur chaque alliage, à l'aide d'un macro-duromètre Testwell Wolpert (charge de 30kg). Au minimum trois mesures ont été réalisées afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type.

3. <u>RESULTATS</u>

3.1. Microstructures des alliages obtenus

Les microstructures brutes des alliages élaborés sont illustrées en figure 1 et 2, respectivement pour les six alliages avec les moins grandes teneurs en carbone et pour les six alliages avec les plus hautes teneurs en carbone. Les alliages comprenant entre 0,2 et 3,0% de carbone présentent une microstructure typiquement hypo-eutectique, avec présence de dendrites de matrice et d'un composé eutectique interdendritique constitué de matrice (en clair) et de carbures (en sombre). L'alliage à 3,5%C semble être de composition quasi-eutectique, car contenant exclusivement l'eutectique composé de matrice et de carbures. Pour les teneurs en carbone supérieures des carbures massifs additionnels sont présents aux côtés des carbures eutectiques alors qu'aucune dendrite n'est désormais visible. Ceci indique que la composition est devenue hyper-eutectique. Ces nouveaux carbures de type pro-eutectiques sont de plus en plus nombreux au fur et à mesure que la teneur en carbone augmente. Une nouvelle phase, le graphite, commence à apparaître pour 4,5%C, mais très discrètement. En revanche, pour 5%C, le graphite est présent en quantité notable, sous la forme de petites rosettes mêlées au composé eutectique et aux carbures pro-eutectiques.



Figure 1. Microstructures des alliages Co-30Cr-0,2 à 2,0%C

Des analyses en diffraction des rayons X ont été réalisées afin d'identifier les carbures observés. Les clichés de diffraction obtenus, présentés de façon juxtaposée en figure 3, montrent premièrement que les carbures sont des M_7C_3 dans tous les cas où leurs fractions volumiques sont suffisantes pour permettre l'obtention de pics visibles (ces derniers s'accentuent avec l'augmentation de la teneur en carbone). Deuxièmement il semble que plusieurs types de matrice soient présentes simultanément : l'austénite (Cubique à Faces Centrées), la forme Hexagonale Compacte et, pour les alliages les moins riches en carbone, une phase intermétallique de structure hexagonale et de composition $Co_{0,75}Cr_{0,25}$. Telles que révélées par les mesures en diffraction, les microstructures de ces alliages apparaissent donc plus complexes que ce que leur observation au MEB ne le laissait penser (surtout en ce qui concerne la matrice). Cela résulte probablement de transformations à l'état solide incomplètes au cours d'un refroidissement qui n'était pas assez lent. Le graphite présent dans l'alliage à 5% de carbone n'a pas été détecté, en raison de son pic théorique principal à trop bas angle (26,5°).



Figure 2. Microstructures des alliages Co-30Cr-2,5 à 5,0%C

3.2. Fractions de carbures et dureté des alliages en fonction de la teneur en carbone

L'analyse des images prises au MEB à cœur d'échantillon, réalisée à l'aide de la fonction mesure de fraction surfacique du logiciel Photoshop CS, a conduit aux valeurs moyennes graphiquement représentées en fonction de la teneur en carbone dans la figure 4. Avec l'augmentation de la teneur en carbone la fraction de carbures augmente régulièrement de 0 (ou quasiment 0) pour Co00 (et pour Co02) jusqu'à presque 50% surfacique pour Co45, juste avant de diminuer légèrement à 47% pour Co50 dans lequel le graphite apparaît de manière significative (1,6% surfacique). On peut considérer que la progression de la fraction surfacique de carbure se fait globalement de façon linéaire de 0 à 4,5%C, à raison d'une moyenne de 11,1% surfacique de carbures supplémentaires par pourcent de carbone.



Figure 3. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les alliages Co-30Cr-0,2 à 5,0%C pour identification des carbures obtenus (courbes décalées en ordonnées pour distinguer les pics)

Cette augmentation de la fraction de carbures avec la teneur en carbone conduit logiquement à un accroissement de la dureté Vickers des alliages avec cette teneur en carbone (figure 5). Depuis les 310-320 Hv₃₀ environ des alliages à moins de 0,4%C (contenant peu de carbures) la dureté des alliages croît régulièrement avec la teneur en carbone jusqu'à ce que cette dernière parvienne à 3,5-4%. Après cela on observe une stagnation, coïncidant avec l'existence de graphite dont l'apparition met un terme à l'augmentation de la fraction de carbures. La figure 6 permet d'étudier directement la relation entre quantité de carbures et dureté de l'alliage, indépendamment de la teneur en carbone. La croissance de la dureté avec la fraction surfacique de carbure semble se faire de façon linéaire jusqu'à 25% surfacique de carbures, valeur à laquelle la dureté marque une progression soudaine d'une centaine d'unités Vickers en seulement 0,5%C (passage de Co20 à Co25) avant que la croissance ne ralentisse à nouveau. En arrivant aux plus hautes teneurs en carbone des alliages de cette étude, on observe une stagnation de la dureté vers 600-650 Hv 30, avec l'apparition du graphite.



Figure 4. Evolution de la fraction surfacique de carbures avec la teneur en carbone dans l'alliage



Figure 5. Evolution de la dureté avec la teneur en carbone



Figure 6. Evolution de la dureté Vickers des alliages avec la fraction surfacique de carbures.

4. DISCUSSION

L'addition de carbone à une base Co-30%Cr a conduit logiquement à l'apparition de carbures de chrome puis à l'augmentation de leur quantité dans l'alliage. Pour des teneurs inférieures à 3% la microstructure reste de type hypo-eutectectique avec présence de dendrites proeutectiques de matrice et d'un composé eutectique {matrice+carbure Cr_7C_3 }. La fraction volumique de ce composé croît avec la teneur en carbone au détriment des dendrites qui finissent par disparaître pour 3,5%C. Cette teneur en carbone « eutectique » est supérieure à celle d'alliages ternaires base nickel à 30%Cr contenant les mêmes quantités de carbone que les alliages à base de cobalt de la présente étude, et dont les microstructures ont été explorées dans un précédent travail [16]. En effet, pour les alliages de nickel les dendrites pro-eutectiques disparaissent également de façon progressive au bénéfice d'un composé eutectique {matrice-carbures Cr_7C_3 }, avec un passage à une structure de type hyper-eutectique qui s'effectue entre 1,6 et 2%C. Si les carbures dans les alliages de nickel peuvent être partiellement des Cr_3C_2 pour les plus hautes teneurs en carbone (audelà de 4%C), les carbures des alliages de cobalt de la présente étude semblent rester des Cr_7C_3 comme en attestent leurs morphologies, le niveau de gris qu'ils présentent lorsqu'ils sont observés au MEB en mode Electrons Rétrodiffusés, et surtout les résultats de diffraction des rayons X.

Tant que la microstructure des alliages reste composée de matrice et de carbures, l'enrichissement en carbone se traduit par une augmentation régulière de la fraction surfacique de carbures, à raison d'environ 11% par pourcent de carbone, ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui a été observé pour les alliages de nickel [16] (13% surfacique de carbures par pourcent de carbone). Par contre, le taux de croissance de la dureté par pourcent de carbures (de 110 unités Vickers par pourcent de carbures) est au contraire supérieure à celle observée pour les alliages de nickel [16] (50 Hv par %C), malgré le fait que l'augmentation de teneur en carbone s'accompagne d'une croissance de la fraction surfacique de carbures pas plus élevée pour le système Co-30Cr-xC que pour le système Ni-30Cr-xC. Cette différence, s'associant au fait que l'alliage binaire Co-30Cr est à l'origine plus dur que l'alliage binaire Ni-30Cr (315 contre 225 Hv), permet aux alliages de cobalt de cette étude d'atteindre des niveaux de dureté élevés : presque 650 Hv pour 3,5%C contre un maximum de 400Hv atteint par les alliages de nickel (pour 3,5%C également). Cette plus grande rapidité d'augmentation de la dureté avec la teneur en carbone présentée par les alliages de cobalt

provient probablement du fait que la dureté plus grande de la matrice de cobalt-chrome en comparaison avec celle de la matrice nickel-chrome, permet de profiter davantage de la très grande dureté des carbures dans le cas des alliages de cobalt tandis que la plus grande déformation plastique de la matrice des alliages de nickel ne permet pas aux carbures de ces derniers alliages de résister autant à la pénétration de l'indenteur. Cette interprétation avait été donnée antérieurement pour expliquer le bon respect par les alliages de cobalt [8], et le moins bon respect par les alliages de nickel [17] et les alliages de fer [18], d'une loi de mélange basée sur les fractions volumiques de la matrice et des carbures, et pondérée par les duretés des deux phases.

Dans cette étude il a aussi été observé que du graphite finissait par apparaître pour les plus hautes teneurs en carbone, notamment pour 5%C. Ce phénomène a aussi été observé dans le cas des alliages ternaires Ni-30Cr-xC [16], mais dans leur cas le graphite apparaît pour des teneurs en carbone encore inférieures (dès 4% pourcents massiques), et l'alliage Ni-30Cr-5C présente très clairement des rosettes de graphite lamellaire, comme pour des fontes G.L. En revanche, pour les mêmes teneurs en carbone le graphite n'est pas apparu dans des alliages base fer [19], permettant à cette dernière famille d'alliages de présenter des duretés (750 Hv₃₀ pour 5% de carbone) supérieures aux présents alliages de cobalt, grâce à des carbures également de type Cr_7C_3 pro-eutectiques et eutectiques, le passage au caractère hyper-eutectique se faisant à environ 3%C pour ces alliages à base de fer.

Les outils de modélisation thermodynamique peuvent aider à savoir à quel moment le graphite a pu apparaître, même s'il paraît très probable, à la vue des microstructures, qu'il est apparu pendant la solidification. En effet, même si les alliages se sont assez vite solidifiés (en quelques secondes) puis refroidis à l'état solide (arrivés à la température ambiante en moins de cinq minutes), donc dans des conditions hors équilibre, des calculs réalisés à l'aide de Thermo-Calc peuvent toutefois fournir des indications utiles pour comprendre l'origine des microstructures observées à l'état brut de coulée.

La figure 7 présente la coupe isoplèthe à 30% de chrome du système Co-30Cr-xC pour x variant entre 0 et 6% massique. On peut déjà y remarquer que la teneur de 3-3,5%C correspond en effet à l'abscisse de la section d'une vallée eutectique par le plan %Cr=30, mais aussi que le calcul prévoit, en fin de solidification, la formation simultanée de cémentite et des carbures M7C3 pour les alliages dont la teneur en carbone est comprise entre 3,5 et 5% (la cémentite étant le seul carbure à apparaître au-delà de 5,5%C). A priori, ce deuxième point est en désaccord avec ce qui a été observé expérimentalement : pour les alliages aux teneurs en carbone concernées, les observations au MEB en mode Electrons Rétrodiffusés n'ont pas permis de révéler plusieurs carbures de morphologies et de teintes de gris vraiment différentes, et les spectres de diffraction des rayons X n'ont pas révélé l'apparition d'une nouvelle phase en quantité significative pour les alliages entre 4 et 5%C (il a été vérifié que le pic supplémentaire observé côté bas angle dans le spectre de l'alliage Co50 ne peut être attribué à Co₃C). Le graphite n'a pas non plus été révélé en diffraction, mais cela s'explique par sa faible fraction volumique. Un deuxième point de désaccord entre expérience et calcul tient au fait que du graphite est apparu dans les échantillons réels alors que les calculs thermodynamiques ne le prévoit, en cours de solidification, que pour des alliages contenant plus de 5,5% de carbone. Ainsi, si la modélisation thermodynamique a révélé la possibilité d'obtenir du graphite dans des alliages à base Co-30Cr, cette indication n'est que qualitative et montre que la base de données doit être améliorée du côté des hautes teneurs en carbone.

Au sujet de la phase graphite, les alliages étudiés ont donc montré qu'elle pouvait apparaître de façon sensible, pour une teneur élevée en carbone, dans les alliages à base de cobalt malgré la présence d'une grande quantité d'élément carburigène. Ce graphite apparaît donc de préférence à des carbures plus riches en carbone (Cr_3C_2 , CrC) qui pourraient « consommer » cet élément avec la même quantité de chrome. Cela mène à penser que le graphite peut sans doute être aussi favorisé par une réduction de la teneur en chrome dans l'alliage, à teneur en carbone constante. De premières élaborations de nouveaux alliages (Co-12Cr-3C, Co-15,5Cr-4C et Co-23Cr-5C, en pourcentages



Figure 7. Diagramme de phase pseudo-binaire (coupe à 30% Cr) calculé avec Thermo-Calc



Figure 8. Apparition de graphite lamellaire dans les microstructures obtenues en diminuant la teneur en chrome de certains des alliages en maintenant leur teneur en carbone constante (alliages Co-12Cr-3C, Co-15,5Cr-4C et Co-23Cr-5C).

massiques) ont été réalisées dans ce sens et ont montré qu'en effet le graphite lamellaire peut, suite à cela, apparaître et/ou devenir bien plus présent, à teneur en carbone constante. Les micrographies présentées en figure 8 illustrent ces observations en montrant à la fois des rosettes de graphite lamellaire très développées, avec même parfois semble-t-il des amorces de graphite nodulaire/vermiculaire.

5. CONCLUSION

L'addition de carbone à des alliages de cobalt de fonderie riches en chrome permet ainsi de faire apparaître dans les microstructures des carbures en quantité de plus en plus grande, avec pour résultat une augmentation progressive de la dureté. La teneur en carbone permet donc de régler facilement cette dureté entre 300 et 650 Hv₃₀. L'apparition de graphite au moment où la teneur en carbone devient très élevée, cause d'une stagnation de la dureté, peut d'une part se produire à plus basse teneur en carbone en cas d'une teneur en chrome inférieure aux 30% des alliages de cette étude. En revanche elle peut probablement être reportée à des teneurs en carbone supérieures à 5%, en enrichissant les alliages en chrome au-delà de 30% massique, avec en prime l'obtention de davantage de carbures et de duretés encore plus grandes.

6. <u>REMERCIEMENTS</u>

Les auteurs tiennent à remercier Thierry Schweitzer pour son aide technique, Pascal Villeger pour les analyses en Diffraction des Rayons X, et le Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy.

7. <u>REFERENCES</u>

- [1] D.A. Bridgeport, W.A. Brandtley, P.F. Herman, Journal of Prosthodontics 2(3) (1993) 144-150.
- [2] C.T. Sims, W.C. Hagel, The superalloys, John Wiley & Sons, New York (1972).
- [3] P. Berthod, L'Ingénieur, 265 (2010) 3-9.
- [4] P. Berthod, J.L. Bernard, C. Liébaut, Patent WO99/16919.
- [5] B. Roebuck, E.A. Almond, International Materials Reviews 33(2) (1988) 90-110.
- [6] A. Klimpel, L.A. Dobrzanski, A. Lisiecki, D. Janicki, Journal of Materials Processing Technology 164-165 (2005) 1068-1073.
- [7] G.V. Samsonov, High Temperature Materials.II: Properties Index, Plenum Press Handbooks (1964).
- [8] P. Berthod, Materials Science and Technology 25(5) (2009) 663-669.
- [9] Thermo-Calc version N: Foundation for Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden, Copyright (1993-2000).
- [10] A. Fernandez Guillermet, International Journal of Thermophysics 8(4) (1987) 481-510.
- [11] J.O. Andersson, International Journal of Thermophysics 6(4) (1985) 411-419.
- [12] P. Gustafson, Carbon 24(2) (1986) 169-176.
- [13] A. Fernandez Guillermet, Zeitschrift für Metallkunde 78(10) (1987) 700-709.

- [14] J.O. Andersson, Calphad 11(3) (1987) 271-276.
- [15] A. Fernandez Guillermet, Zeitschrift für Metallkunde 79(5) (1988) 317-329.
- [16] P. Berthod, E. Souaillat, O. Hestin, P. Lemoine, Th. Schweitzer, Annales de Chimie Sciences des Matériaux 35(5) (2011) 291-301.
- [17] P. Berthod, Materials Science and Technology 25(5) (2009) 657-662.
- [18] P. Berthod, Materials Science and Technology 25(8) (2009) 1003-1008.
- [19] P. Berthod, A. Dia, M. Ba, P. Lemoine, P. Villeger, Annales de Chimie Sciences des Matériaux 36(1) (2011) 27-36.