



**HAL**  
open science

# Etude à haute température de quelques comportements thermiques et microstructuraux pour trois alliages à base de cobalt alliés avec du nickel

Lionel Aranda, Patrice Berthod, Jean-Paul K Gomis

► **To cite this version:**

Lionel Aranda, Patrice Berthod, Jean-Paul K Gomis. Etude à haute température de quelques comportements thermiques et microstructuraux pour trois alliages à base de cobalt alliés avec du nickel. 2020. hal-02564348v2

**HAL Id: hal-02564348**

**<https://hal.science/hal-02564348v2>**

Submitted on 6 May 2020

**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.

**Etude à haute température  
de quelques comportements thermiques  
et microstructuraux pour trois alliages à  
base de cobalt alliés avec du nickel**

*Investigation at elevated temperature of some  
thermal and microstructural behaviours for three  
cobalt-based alloys alloyed with nickel*

Lionel Aranda, Patrice Berthod\*, Jean-Paul K. Gomis

Université de Lorraine

Institut Jean Lamour, Campus Artem, 2 allée André Guinier 54000 Nancy, France ; Faculté  
des Sciences et Technologies, Campus Victor Grignard, Boulevard des Aiguillettes, 54500  
Vandoeuvre-lès-Nancy, France ; \*Courriel : [pberthodcentralelille1987@orange.fr](mailto:pberthodcentralelille1987@orange.fr)

Soumis le 5 mai 2020 / Submitted on May 5<sup>th</sup>, 2020

Citation : L. Aranda, P. Berthod, J. P. Gomis, hal- 02564348 (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02564348>

**Résumé** : Trois alliages basés sur le cobalt, contenant du chrome en quantité suffisante pour résister à l'oxydation à haute température et à la corrosion à chaud, du carbone et du tantale pour permettre la présence dans leurs microstructures de carbures de tantale avec une fraction suffisante pour présenter une bonne résistance mécanique à haute température, ainsi que du nickel avec trois différents teneurs, ont été élaborés par fonderie classique. Ils ont fait l'objet de trois expériences différentes visant à connaître leurs comportements à haute température, avec une attention particulière pour l'effet de la teneur en nickel sur ces propriétés. Ces expériences ont été l'analyse thermique différentielle, la thermodilatométrie et l'exposition isotherme prolongée à haute température. Les effets de la teneur en nickel sur l'intervalle de fusion, sur le coefficient de dilatation thermique moyen et sur l'évolution des caractéristiques des carbures à haute température ont été étudiés et sont commentés.

**Mots-Clefs** : Alliages base cobalt de fonderie ; Microstructures ; Nickel ; Carbures ; Intervalle de fusion ; Evolution microstructurale à haute température ; Comportement thermodilatométrique

*Abstract*: Three cobalt-based alloys, containing chromium to resist high temperature oxidation and hot corrosion, carbon and tantalum to allow the formation of tantalum carbides with a fraction high enough to favour high mechanical properties at high temperature, as well as nickel in three distinct contents, were produced by classical foundry. The obtained alloys were subjected to three tests of different type, aiming to observe their behaviours at high temperature, with special attention to the influence of the nickel content on these properties. These tests were differential thermal analysis, thermodilatometry and long isothermal exposure at high temperature. The effect of the nickel content on the melting temperature range, on the average thermal expansion coefficient and on the evolution of the characteristics of the carbides at high temperature are analyzed and discussed.

*Keywords*: Cast cobalt-based alloys; Microstructures; Nickel; Carbides; Melting temperature range; Microstructural evolution à elevated temperature; thermal expansion behaviour

## Introduction

Les superalliages fabriqués par fonderie classique et de structure polycristalline et équiaxe, bien que relevant de principes métallurgiques plutôt anciens, restent d'un grand intérêt pour certaines applications. Parmi ces dernières, il y en a qui obligent certains composants à travailler longtemps sous contrainte mécanique non négligeable, à des températures égales ou supérieures à 1200°C. Les superalliages monocristallins renforcés par une dispersion dense et à fort taux volumique de composés intermétalliques  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ , ou plus généralement  $(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})$ ) perdent très vite leurs excellentes propriétés mécaniques à de telles températures s'ils ne sont pas protégés de la chaleur par des barrières thermiques et un système de refroidissement interne [2002Donachie]. Des superalliages de fonderie polycristallins basés sur le cobalt, contenant une forte teneur en chrome pour la résistance aux agressions chimiques à haute température [2008Young], et un réseau de carbures stables à haute température et de morphologie favorable (par exemple les carbures de tantale TaC), peuvent représenter une bonne alternative pour permettre aux procédés de travailler à des températures de l'ordre de 1200°C [2003Bethrod] sans devoir compter sur un système complexe (revêtement ou circulation interne d'air) pour maintenir à un niveau acceptablement abaissé la température réellement connue par l'alliage utilisé.

Des compositions de type Co(reste) – 25 à 30Cr – 0,3 à 0,6C – 4 à 6Ta (teneurs en % massiques), ont montré récemment qu'elles pouvaient représenter un bon principe de départ pour développer des compositions intéressantes. Elles sont cependant difficiles à usiner (assez grande dureté à froid, due à l'élément de base : le cobalt) et facilement menacées par une accélération locale voire générale de l'oxydation à haute température malgré de hautes teneurs en chrome, à cause de la difficulté de diffusion du chrome au travers de la matrice pour une alimentation efficace du front d'oxydation en cet élément pour former vite puis maintenir longtemps la couche protectrice de chromine. Ces deux problèmes peuvent être limités par l'ajout d'un même élément : le nickel. L'objet de cette étude est de prendre connaissance de l'effet possible, sur d'autres propriétés que le comportement à chaud sur les plans mécanique et corrosion (déjà relativement connus), d'une addition substantielle de nickel, en élaborant, en parallèle de l'alliage de base Co(reste) – 25Cr – 0,4C – 6Ta, deux variantes avec deux taux d'addition de nickel et en testant les alliages obtenus pour voir comment évoluent leur réflectivité (capacité de l'alliage à haute température), leur comportement thermodynamique (conséquences sur l'état de contrainte interne) et leurs microstructures à haute température (conséquences probables sur la pérennité de la bonne résistance mécanique à haute température).

## Détails expérimentaux

### *Elaboration des alliages*

- Compositions visées pour les trois alliages : base Co(reste) – 25Cr – 0,4C – 6Ta (teneurs massiques, en % pds), avec présence de nickel, au détriment du cobalt de l'alliage de base (nommé 5Co-0Ni), à la hauteur de 13,7 pds.% (alliage « 4Co-1Ni ») ou de 27,4 pds.% (alliage « 3Co-2Ni »)

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

### ***Découpes et préparation d'échantillons***

- Découpe des lingots préalablement enrobés en résine à froid (ESCIL, France) au moyen d'une tronçonneuse métallographique
- Echantillons compacts d'environ 0,5 cm<sup>3</sup> pour le contrôle des microstructures à l'état brut de coulée et pour les expositions à haute température, parallélépipédiques 2 × 2 × 7 mm<sup>3</sup> pour les analyses thermiques différentielles et 5 × 5 × 3 (direction de dilatation mesurée) mm<sup>3</sup> pour les essais thermodilatométriques

### ***Essais thermiques***

- Analyse thermique différentielle (DTA) réalisée avec un appareil TG-ATD92 de chez SERATAM (France) ; double cycle : chauffage à 20 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1200°C, puis à 5 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1500°C, refroidissement à -5 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1200°C puis à nouveau chauffage à 5 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1500°C, refroidissement à -5 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1200°C, suivi d'un refroidissement à -20 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à l'ambiante ; réaliser un second cycle sur un alliage solidifié plus lentement (-5 °C min<sup>-1</sup>) qu'à sa première élaboration plus hors équilibre (four HF, creuset froid), est censé permettre de s'affranchir de l'hétérogénéité chimique résultant des ségrégations se produisant lors d'une solidification rapide, et de fait d'approcher plus près les températures de solidus et de liquidus correspondant à la composition chimique globale de l'alliage. En revanche il pose le problème d'un risque accru d'oxydation et de changement des teneurs des éléments les plus oxydables. Sans compter une réaction redoublée avec le petit creuset d'alumine
- Analyse thermodilatométrique (TMA) réalisée avec un thermodilatomètre TMA 92-16.18 de chez SETARAM (France) ; cycle : chauffage à 10 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1250°C, maintien d'une heure à 1250°C, refroidissement à -10°C min<sup>-1</sup>
- Exposition à haute température : 170h à 1200°C ou 70h à 1250°C

### ***Préparation métallographique***

- Enrobage en résine à froid (ESCIL, France) pour les échantillons destinés au contrôle de la microstructure à l'état brut de coulée, pour ceux exposés 170h à 1200°C (après découpe en deux) et pour ceux exposés 70h à 1250°C (après découpe en deux)

- Polissage d'ébauche des échantillons destinés aux observations microstructurales, avec des papiers SiC de grades 240, 400, 800, 1200 ; rinçage à l'eau et passage en cuve à ultrasons suivi d'un second rinçage
- Polissage de finition au feutre contenant des particules d'alumine de 1 $\mu$ m de granulométrie jusqu'à obtention d'un état dit « miroir »

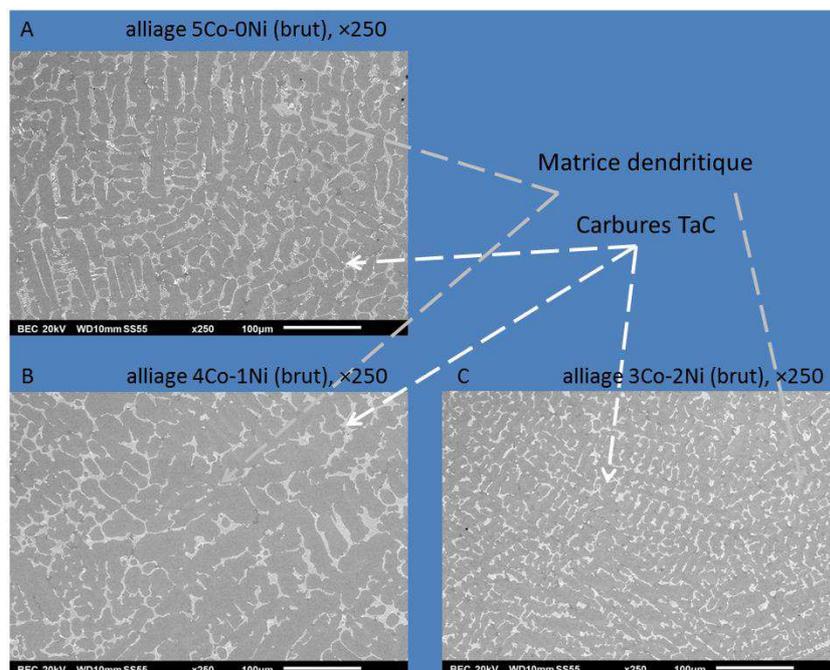
### **Observations et caractérisations métallographiques**

- Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB ; JEOL JSM-6010LA, Japon) en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE)
- Analyses chimiques globales ou focalisées (carbures, matrice) au moyen du Spectromètre de Dispersion d'Energie (EDS)
- Mesure des fractions surfaciques de carbures sur micrographies MEB/BSE prises à  $\times 1000$ , à l'aide de l'outil d'analyse d'images présent dans Photoshop CS (Adobe)

## **Résultats et discussion**

### **Résultats de contrôle de microstructure et de composition chimique des alliages obtenus**

Les échantillons métallographiques préparés à partir de la matière à l'état brut de coulée ont été observés au MEB en mode BSE. Les microstructures des trois alliages sont très similaires, comme l'illustrent les trois micrographies présentées dans la Figure 1. Elles sont composées d'une matrice dendritique et de carbures de tantale interdendritiques. Observés à plus fort grossissement il apparaît que ces carbures de tantale sont étroitement mêlés à la partie périphérique des dendrites de matrice et semblent, avec, former un composé eutectique.



**Figure 1 : Microstructures des trois alliages à l'état brut de coulée : 5Co-0Ni (A), 4Co-1Ni (B) et 3Co-2Ni (C) vues au MEB en mode ER au grossissement  $\times 250$  (As-cast microstructures of the three alloys: 5Co-0Ni (A), 4Co-1Ni (B) et 3Co-2Ni (C) as seen with the SEM in BSE mode for a  $\times 250$  magnification)**

Les compositions chimiques de ces alliages, mesurées avec le spectromètre de dispersion d'énergies équipant la MEB, sont données dans le Tableau 1. Ce sont les valeurs de moyenne et d'écart-type calculées à partir de cinq résultats par alliage sur des plages aléatoirement choisies et apparaissant à l'écran avec le grossissement  $\times 1000$ .

**Tableau 1 / Table 1: Compositions chimiques des trois alliages de l'étude (pds.%) (MEB/EDS sur 5 plages  $\times 1000$ )** (chemical compositions of the three studied alloys; SEM/EDS on 5 full frames areas  $\times 1000$ )

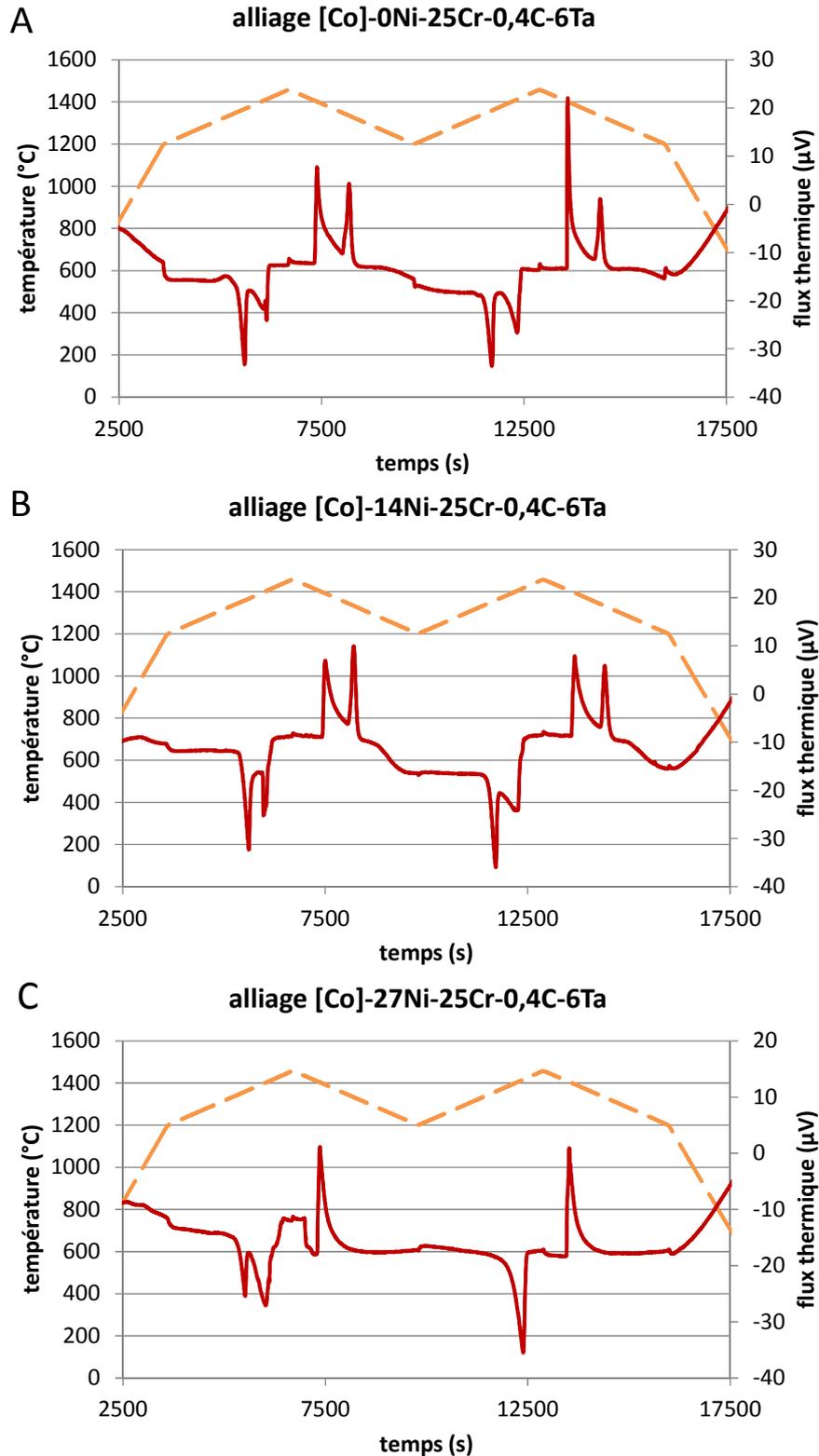
Alliages ( $\times 1000$ ) pds.%	5Co-0Ni	4Co-1Ni	3Co-2Ni
Co	Reste	Reste	Reste
Ni	/	13,8 $\pm$ 0,2	25,5 $\pm$ 0,2
Cr	25,7 $\pm$ 0,2	26,4 $\pm$ 0,3	25,9 $\pm$ 0,3
Ta	7,2 $\pm$ 0,7	7,7 $\pm$ 0,8	7,3 $\pm$ 0,5
C	0,4*	0,4*	0,4*

(\* : teneur en carbone non mesurable par EDS, supposée bien respectée à la vue de la densité des carbures obtenus)

Les teneurs en chrome et en nickel sont globalement bien respectées. La teneur en tantale semble significativement supérieure à celle visée. Cette surestimation, phénomène classique, peut être attribuée à la présence du tantale sous la forme de carbures proéminents après polissage. On admettra que la teneur en tantale est elle aussi bien respectée pour tous les alliages. La teneur en carbone, élément très léger et de plus présent en faible quantité dans l'alliage, ne peut pas être mesurée par EDS. Pour le protocole d'élaboration suivi dans cette étude, un contrôle périodique par spectrométrie à étincelage, la teneur en carbone est généralement bien respectée. Il sera admis ici qu'il en a été de même pour ces trois alliages, hypothèse supportée par la densité des carbures obtenus qui est typique d'un 0,4 pds.% en présence de tantale (élément très carburigène).

### **Analyse thermique différentielle**

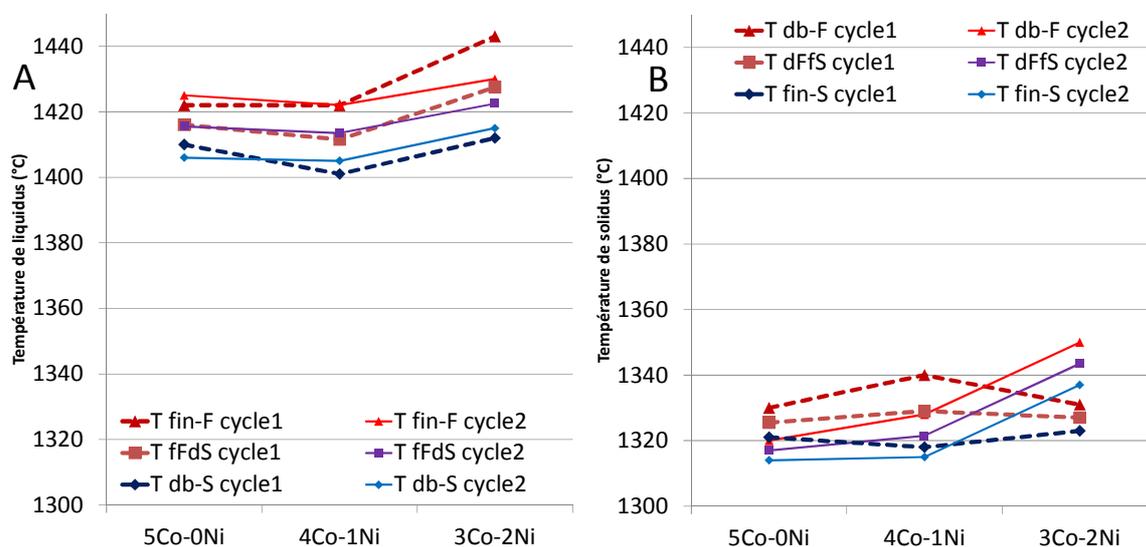
Les courbes de variation du flux thermique au fil du temps sont présentées dans la Figure 2. Les manifestations endothermiques (pics vers le bas) et exothermiques (pics vers le haut) sont à peu près reproductibles pour les deux cycles successifs. Sur les  $3 \times 2$  cycles on voit que les pics endothermiques sont le plus souvent au nombre de deux, tout comme les pics exothermiques. L'alliage « 3Co-2Ni » se comporte de façon particulière (deux pics dont un irrégulier sur le premier cycle, puis un seul pic sur le second cycle). On peut aisément imaginer, au moins pour les deux premiers alliages (« 5Co-0Ni » et « 4Co-1Ni ») que les pics endo et exo apparaissant à plus faible température correspondent respectivement à la fusion (cycle 1) ou la refusion (cycle 2) de l'eutectique {matrice + TaC} et à sa solidification. Les pics endo et exo à température la plus élevée correspondent sans doute à la fusion de la matrice et à sa croissance en première partie de solidification.



**Figure 2 : Courbes d'analyse thermique différentielle réalisées sur les trois alliages : 5Co-0Ni (A), 4Co-1Ni (B) et 3Co-2Ni (C) ; premier passage fusion/solidification sur échantillon brut de coulée et deuxième passage sur le même échantillon mais resolidifié (differential thermal analysis curves obtained for the three alloys: 5Co-0Ni (A), 4Co-1Ni (B) et 3Co-2Ni (C); first melting/solidification scan on an as-cast sample and second scan on the same sample but in its re-solidified state)**

Les températures de début et de fin de fusion ont été relevées au pied des pics correspondants pour chacun des deux cycles : température de début de fusion (« T db-F ») au pied inférieur du premier pic endothermique et celle de fin de fusion (« T fin-F ») au pied supérieur du dernier pic endothermique, et la température de début de solidification (« T db-S ») au pied supérieur du premier pic exothermique et celle de fin de solidification (« T fin-S ») au pied inférieur du deuxième pic exothermique. La moyenne « T de fFdS » de « T fin-F » et « T db-S » a été calculée car elle est aussi une estimation de la température du liquidus de l'alliage concerné tandis que la moyenne « T dFfS » de « T db-F » et « T fin-S » peut être considérée comme ces dernières comme une estimation de la température de solidus de l'alliage. Ces différentes valeurs sont données pour les trois alliages sous forme graphique dans la Figure 3 : A pour les températures liées au liquidus et B pour celles liées au solidus.

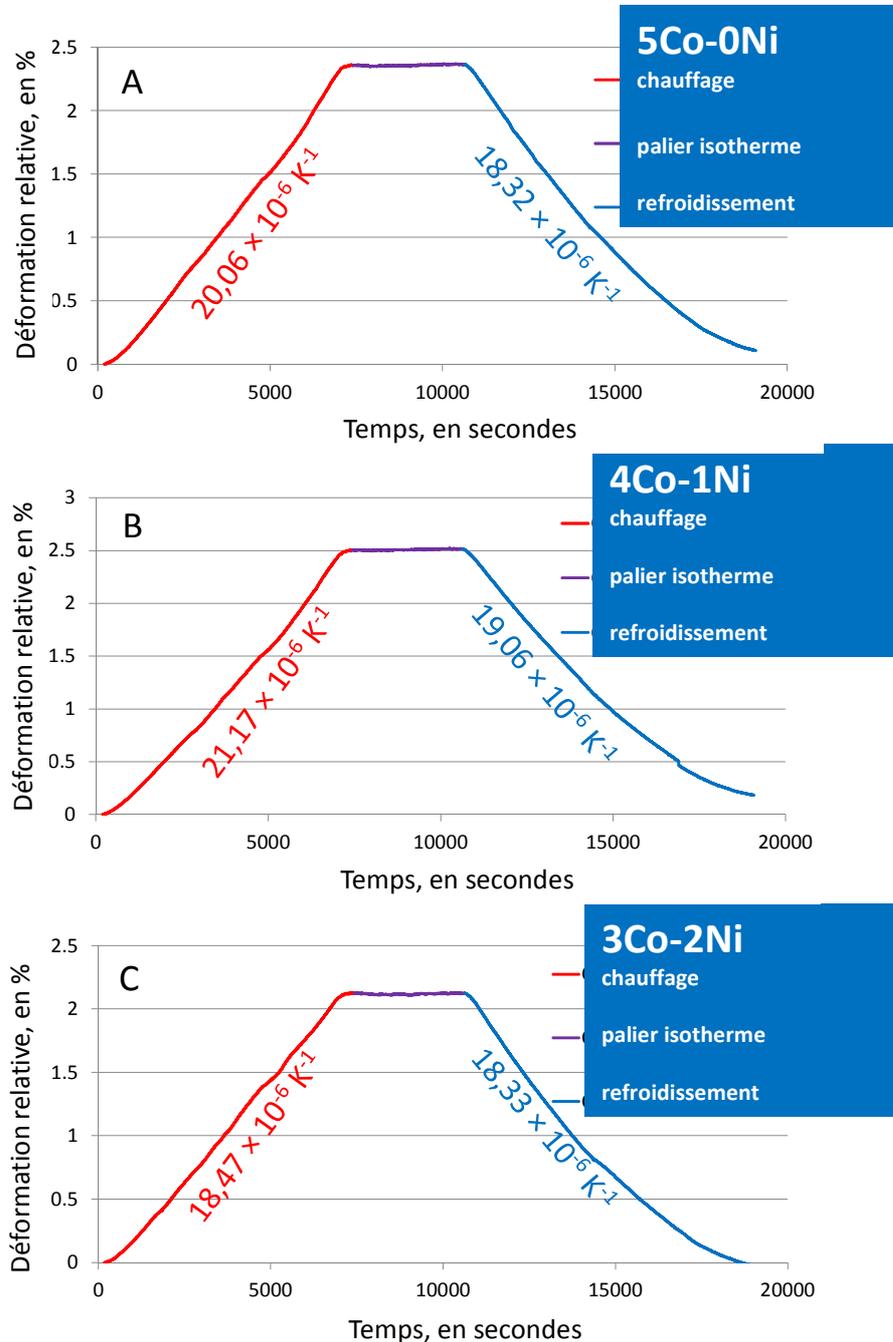
Il y a une relativement bonne cohérence entre les deux cycles concernant les températures apparentées au liquidus. Leurs évolutions en fonction du taux de présence du nickel dans l'alliage sont les mêmes et elles semblent montrer que le liquidus augmenterait en passant de 14 à 27 pds.%Ni. La cohérence entre premier cycle et second cycle est moins bonne pour ce qui concerne les températures apparentées au solidus. Celles au premier cycle semblent montrer une certaine indifférence vis-à-vis de la teneur en nickel, tandis que celles au second cycle évoluent de façon claire vis-à-vis de l'augmentation en Ni, par une augmentation progressive. Si c'était la deuxième observation qui serait à retenir elle irait à l'encontre de l'idée habituelle d'une réfractairité diminuée par l'addition de nickel ou, à l'inverse, augmentée par la suppression du nickel dans les alliages base cobalt. Mais il est vrai qu'il avait été trouvé antérieurement que le solidus approximé par DTA sur un alliage de fonderie Co(reste) – 9 Ni – 28Cr – 0.4C – 6Ta (1290°C, [2003Berthod]) était inférieure (à celui d'un alliage de fonderie Ni(reste) – 31Cr – 0.4C – 5.4Ta (1302°C, [2004Berthod])).



**Figure 3 : Pour les trois alliages, valeurs des températures de fin de fusion, de fin de solidification et de la moyenne des deux (A), et valeurs des températures de début de fusion, de fin de solidification et de la moyenne des deux (B), sur les deux cycles thermiques successifs (for the three alloys, values of the temperatures of melting end, of solidification start and of their average values (A), and values of the temperatures of melting start, solidification end and of their average values, on the two thermal cycles)**

### Thermodilatométrie

Les courbes de dilatométrie, avec la déformation au cours du chauffage, du palier isotherme et du refroidissement tracées en fonction du temps, sont présentées dans la Figure 4. Les formes des trois courbes sont très similaires. La principale différence réside dans les coefficients de dilatation ou contraction thermique qui varient légèrement en fonction de l'alliage (Figure 5).



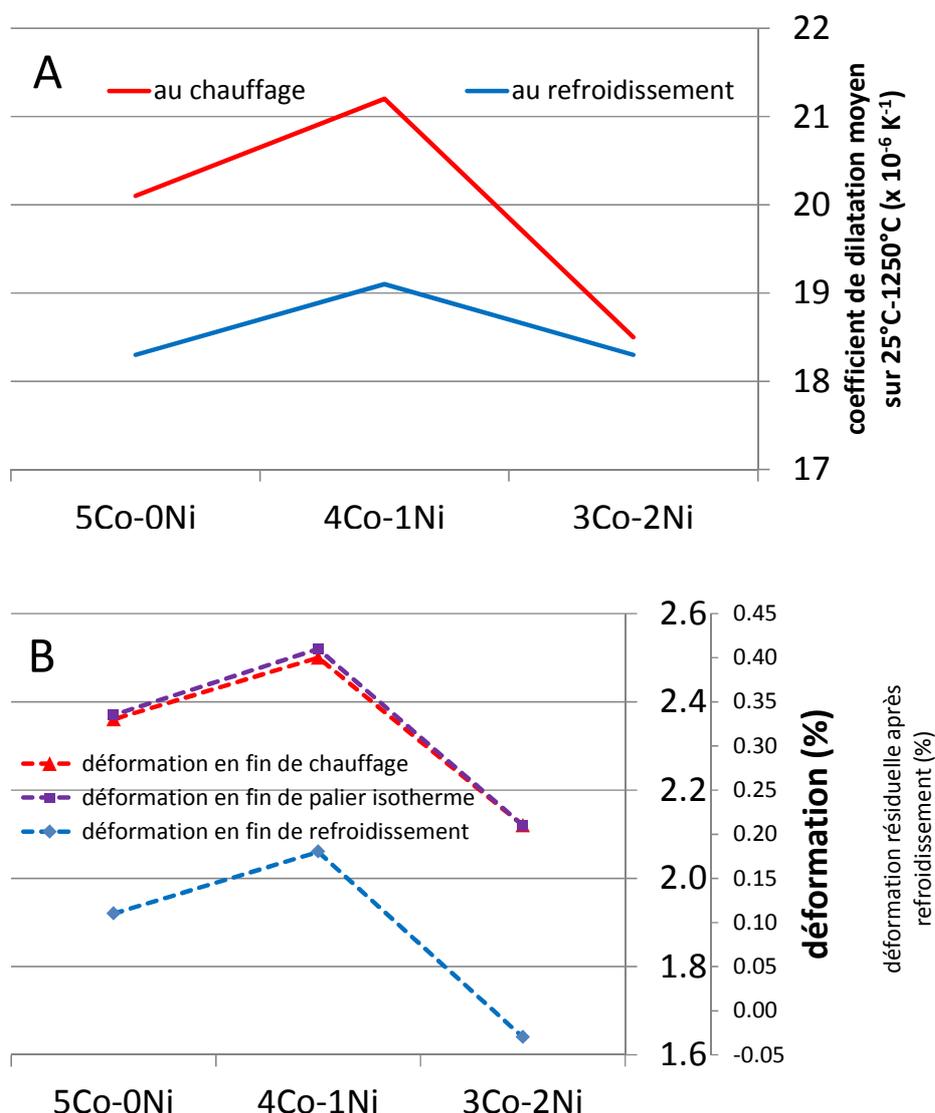
**Figure 4 : Courbes de thermodilatométrie des alliages 5Co-0Ni (A), 4Co-1Ni (B) et 3Co-2Ni (C) de l'ambiante jusqu'à 1250°C et retour, incluant un palier isotherme d'une heure à 1250°C**  
(thermodilatometry curves of the three alloys, 5Co-0Ni (A), 4Co-1Ni (B) et 3Co-2Ni (C), from ambient temperature up to 1250°C and return, including a one hour isothermal stage at 1250°C)

On peut cependant aussi noter que le retour à la température ambiante s'accompagne d'une contraction thermique légèrement moins rapide que la dilatation observée au chauffage, comme en témoigne des coefficients un soupçon plus faibles et surtout un ralentissement de plus en plus prononcé à l'approche de la température ambiante.

Un autre fait à noter est la relative stabilité dimensionnelle observée pendant le palier isotherme. Les épaisseurs des échantillons ne varient quasiment pas. Antérieurement il avait été observé pour des alliages de compositions chimiques proches de celles des présents alliages, assez fortement chargés en carbures et élaborés suivant la même procédure qu'ici, qu'ils soient à base de fer, à base de nickel et même à base de cobalt, un tassement rapide puis de plus en plus lent se produisait lors du suivi dilatométrique de l'épaisseur de l'échantillon pendant le palier isotherme suivant la phase de montée en température. Ces alliages étaient des base Ni fortement chargés en carbures de chrome (1pds.%C) ou base Co avec un dense réseau interdendritique de carbures de tantale [2010Berthod], ou des base Fe ou des base Fe & Ni fortement chargés en carbures de tantale [2011Berthod]. Le phénomène avait alors été interprété comme résultant d'une mise en traction progressive du réseau de carbures au cours de la montée en température sous la poussée de la matrice dont la dilatation était partiellement contrariée par les carbures (qui se dilatent à peu près deux fois moins vite que la matrice métallique), cette matrice étant elle-même soumise à une compression de plus en plus forte par les carbures. Il avait alors été supposé une déformation viscoplastique de la matrice, devenue moins résistante mécaniquement à ce niveau de température (1200°C), rapide puis de plus en plus lente au fur et à mesure qu'elle résistait de plus en plus sous l'effet de l'écroutissage imposé et du relâchement de la tension dans les carbures. Parfois même, elle commençait avant même la fin du chauffage, conduisant à une absence de déformation ou pire, à un début d'inversion se prolongeant ensuite pendant le palier isotherme. Ce phénomène pouvait être évité, en procédant préalablement aux essais thermodilatométriques, à un recuit prolongé à haute température pour fragmenter les carbures, leur « coupant les pattes » – pour ainsi dire – dans leur action mécanique sur la matrice pendant la phase de chauffage des essais thermodilatométriques réalisés postérieurement à ce recuit de fragmentation. En effet, l'épaisseur des échantillons ainsi préalablement traités thermiquement restait stable lors du palier isotherme et le refroidissement leur permettait de recouvrer leur épaisseur initiale, comme ici, plutôt que de garder un reliquat de déformation positive comme c'était le cas pour quasiment tous ces alliages fortement chargés en carbures antérieurement analysés [2010Berthod]. Les alliages présents contiennent des carbures de tantale en fraction substantielles (0,4 pds.%C et 6 pds.%Ta : assez hautes teneurs en carbone et en tantale) mais pas autant que les alliages Ni – 30C – 1C (pds.%), Co – 30Cr – 0,5C – 7,5Ta (pds.%) d'une part [2010Berthod] et Fe (sans ou avec Ni) – 30Cr – 0,4C – 6Ta (pds.%) (même teneurs en C et Ta qu'ici mais cependant bien plus de TaC dans ces base Fe et Fe & Ni) d'autre part [2011Berthod]. Les alliages de la présente étude, pour lesquels on n'a pas observé de tel phénomène, malgré une température de palier de 50°C plus élevée que pour les essais antérieurs précités, ont peut-être un réseau de carbures dont la fraction volumique se situe juste en dessous d'une valeur critique au-delà de laquelle se produirait ce phénomène de

tassement et d'inversion : 0,4C-6Ta en dessous du seuil pour une base Co – 25 à 30Cr → pas de déformation inversée même pour 1250°C, 0,5C – 7,5Ta au-dessus de ce seuil pour une base Co – 25 à 30Cr → déformation inversée sensible même pour seulement 1200°C.

Les coefficients de dilatation et de contraction thermiques d'un côté, ainsi que les déformations atteintes en fin de stade de chauffage, de fin de palier isotherme et de fin de refroidissement d'un autre côté, ont été relevés et leurs valeurs présentées sous forme graphique dans la Figure 5 (A et B respectivement). Cela permet de mieux visualiser la faiblesse chronique des coefficients au refroidissement par rapport à ceux au chauffage, et l'absence de poursuite de déformation au cours du palier isotherme. En revanche, s'il semble y avoir un effet de la composition chimique de l'alliage, elle n'est pas évidente à interpréter en terme de lien avec la teneur en nickel.

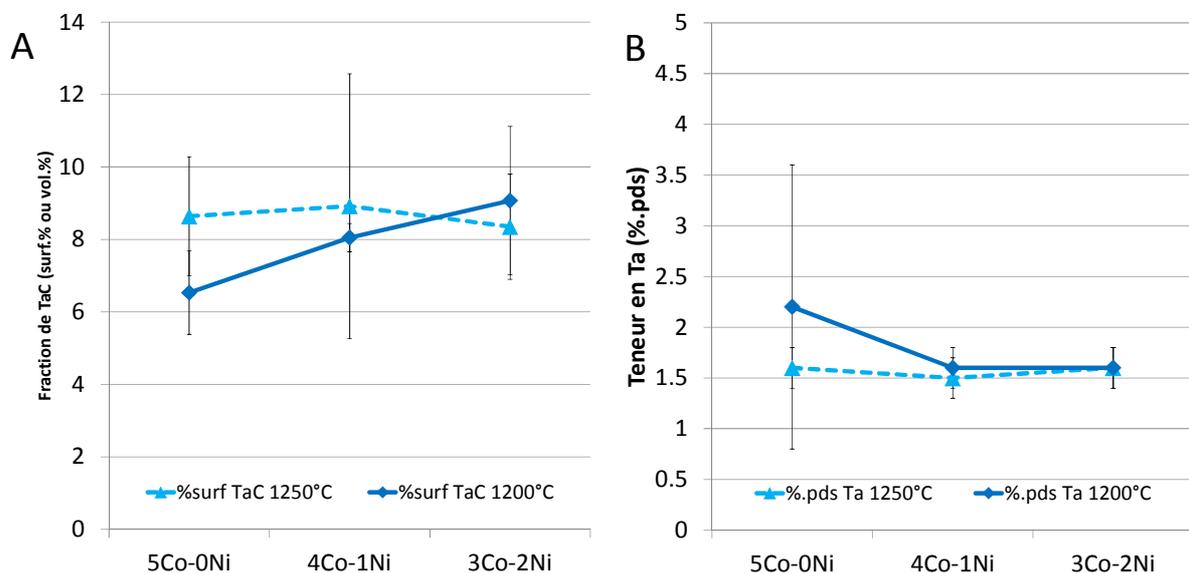


**Figure 5 : Coefficients de dilatation ou contraction thermique moyens sur [25, 1250°C] ou [1250, 25°C] pour les trois alliages (A), et valeurs des déformations à la fin de chacune des trois étapes successives (B)**  
*(thermal expansion or contraction coefficients over [25, 1250°C] or [1250, 25°C] (A), and values of the deformations at the end of each of the three successive steps (B))*

### Comportement microstructural lors des longs séjours à haute et très haute températures

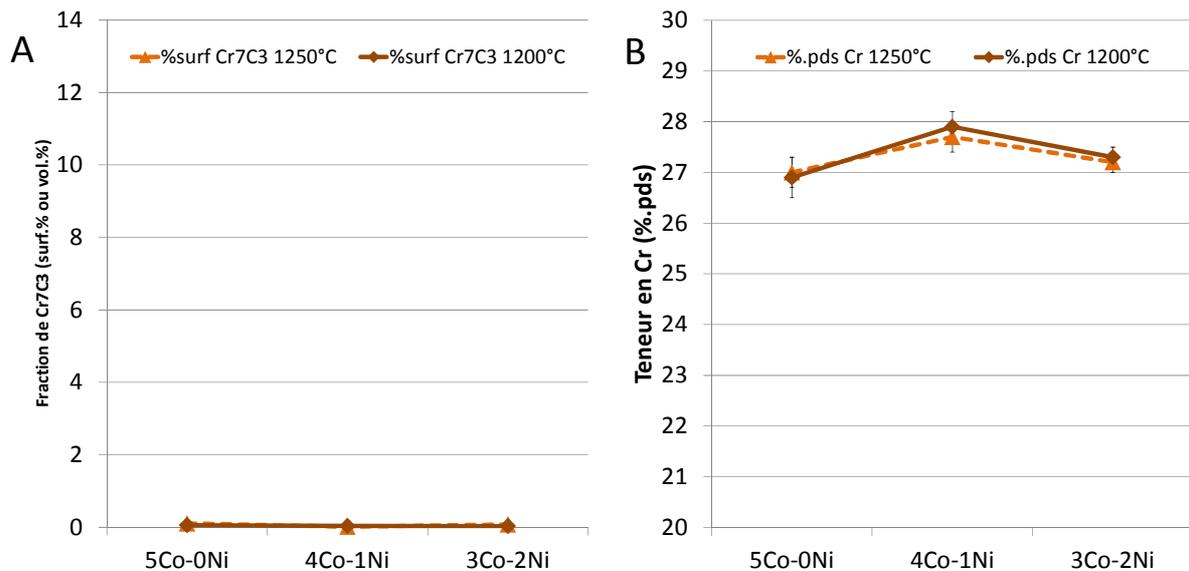
Des changements notables ont été remarqués dans la morphologie des carbures de tantale. Ils ont eu tendance à se fragmenter et à coalescer. Le moteur de ces transformations a été vraisemblablement la tendance à la minimisation de l'énergie des alliages (enthalpie libre) par premièrement une convergence des fractions massiques et compositions chimiques des phases (essentiellement la matrice et la phase TaC) vers les valeurs d'équilibre correspondant aux conditions de pression, de composition chimique d'alliage et de température. Deuxièmement, part sans doute plus importante, c'est la minimisation de l'énergie interfaciale matrice/TaC qui a provoqué la perte des aspects localement allongés de ces interfaces au bénéfice de formes plus compactes et de regroupement de la phase TaC.

D'un point de vue quantitatif, concernant spécifiquement les fractions de carbures, le petit outil d'analyse d'images présent dans Photoshop CS a permis de mesure, après seuillages ad hoc, les fractions surfaciques de carbures « blancs » (le TaC) et celles des quelques carbures de chrome qui ont pu apparaître (carbures « sombres »). A cet effet cinq zones prises aléatoirement sur les échantillons ont été photographiées en mode BSE à  $\times 1000$  et soumises à comptage des pixels blancs et des pixels noirs pour un seuillage précis pour chaque. Moyennes et écart-types ont conduits aux graphiques présentés en Figure 6 (A) pour les TaC et Figure 7 (A) pour les carbures de chrome. En parallèle, des analyses EDS ponctuelles ont été réalisées en cœur de matrice (cœur de dendrite) pour connaître la composition de cette dernière. Les teneurs en Cr et en Ta (moyenne et écart-types sur cinq valeurs) sont représentées en Figure 6 (B) pour le tantale, et en Figure 7 (B) pour le chrome.



**Figure 6 : Fractions surfaciques en carbures de tantale mesurées par analyse d'image dans les trois alliages après séjour de 70h à 1250°C ou de 170h à 1200°C (A); teneurs massiques en tantale dans la matrice des trois alliages après séjour de 70h à 1250°C ou de 170h à 1200°C (B)**

(Surface fractions of TaC carbides measured by image analysis in the three alloys having spent 70h at 1250°C or 170h at 1200°C (A); weight contents in Ta in the matrix of the three alloys after exposure for 70h at 1250°C or for 170h at 1200°C (B))



**Figure 7 : Fractions surfaciques en carbures de chrome mesurées par analyse d'image dans les trois alliages après séjour de 70h à 1250°C ou de 170h à 1200°C (A); teneurs massiques en chrome dans la matrice des trois alliages après séjour de 70h à 1250°C ou de 170h à 1200°C (B)**

(Surface fractions of Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides measured by image analysis in the three alloys having spent 70h at 1250°C or 170h at 1200°C (A); weight contents in Cr in the matrix of the three alloys after exposure for 70h at 1250°C or for 170h at 1200°C (B))

Il apparaît, que pour les états d'équilibre atteints à 1200°C (170 heures supposées suffisantes pour cette température pour atteindre l'équilibre) et à 1250°C (70 heures supposées suffisantes pour cette température encore de 50°C supérieure à la précédente), la fraction de TaC soit, quasiment pour chaque alliage (sauf cas de 3Co-2Ni plus discutable), plus forte à 1250°C qu'à 1200°C, ce qui apparaît un peu curieux de prime abord. Dans le même temps il apparaît que la teneur en tantale dans la matrice soit plus faible à 1250°C qu'à 1200°C, ce qui serait en accord avec les observations précédentes concernant la fraction de TaC. D'un autre côté, il semble que plus il y a de nickel ajouté dans l'alliage, plus la fraction en TaC est grande après stabilisation à 1200°C et que du coup plus la teneur en Ta dans la matrice est faible. Concernant les carbures de chrome, présents sous forme de rares et petites particules compactes dispersées dans les espaces interdendritiques, leur fraction surfacique est en fait très très faible. La teneur en chrome de la matrice varie légèrement, peut-être plus du fait de l'évolution de la fraction volumique des carbures de tantale – la fraction volumique de la matrice variant dans l'autre sens – ce qui laisse plus ou moins de place à la matrice pour une teneur en chrome constante, que du fait des carbures de chrome trop petits et trop peu nombreux.

## Conclusion

L'addition de nickel à la base Co-25Cr-0,4C-6Ta ne change quasiment pas la microstructure de l'alliage et ne fait que modifier la composition de la matrice (la teneur de cette dernière en nickel, bien sûr). Les effets sur les bornes et l'étendue de l'intervalle de températures de

fusion sont plutôt modérés et donc sans grande conséquence sur la facilité d'élaboration par fonderie (températures de fin de fusion et de début de solidification et les risques de retassures (amplitude de température dans l'état pâteux solide-liquide). Le tissu dendritique comme le tissu de carbures interdendritiques sont inchangés. Si les fractions surfaciques de carbures aux deux équilibres à haute température étudiés ici semblent sensibles au nickel, il apparaît que ce soit peut-être plus la morphologie des carbures qui soit « allergique au nickel » : les carbures TaC semblent un peu plus fragmentés ou coalescés quand il y a plus de nickel. Cette impression demande à être vérifiée par de vraies mesures d'analyse d'image intégrant le comptage des particules et le calcul du facteur de forme, entre autres. Il n'y a pas grand-chose à dire de l'effet du nickel sur le comportement thermodynamique. Par contre l'absence d'évolution isotherme de l'épaisseur des échantillons laisse penser que, soit la fraction volumique de carbures est en dessous d'une valeur critique (que d'autres alliages antérieurement étudiés ont dépassée), soit que monter à 10°C par minute entre 1200 et 1250°C suffit à déjà affecter suffisamment la continuité du réseau de carbures (par un peu de fragmentation des TaC), réussissant ainsi à réaliser en 4 minutes ce qu'un recuit de plusieurs heures a antérieurement fait sur des alliages un peu plus chargés en TaC.

Finalement, additionner du nickel à une telle base d'alliage permet de gagner sur les plans de l'usinabilité et du comportement en oxydation à haute température (et aussi sur la stabilisation de la matrice en austénite qui dépend du réseau hexagonal du cobalt, accessoirement, souvent but premier de la présence de nickel dans les superalliages base cobalt), sans grande contrepartie, du moins sur les plans sous intérêts considérés ici. En revanche il est possible que la résistance mécanique à haute température pâtisse de cette présence de nickel en quantités significatives.

## Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur Erwan Etienne de l'Institut Jean Lamour pour son assistance technique.

## Bibliographie

[2011Berthod] Berthod, P.; Aranda, L.; Hamini, Y. Thermal expansion of chromium-rich iron-based or iron/nickel-based alloys reinforced by tantalum carbides. *Materials Science*, Volume47, Pages319–326 (2011)

[2010Berthod] Berthod, P.; Heil, C.; Aranda, L. Influence of the morphologic evolution of the eutectic carbides at high temperature on the thermal expansion behavior of refractory cast alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume504, Pages243–250 (2010)

[2008Young] Young, D.J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals* (book), Elsevier Corrosion Series, Amsterdam (2008)

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

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

[2002Donachie] Donachie, M.J.; Donachie, S.J. *Superalloys: A Technical Guide* (book, 2<sup>nd</sup> edition), ASM International, Materials Park (2002)



**Work Written @ Home**

Pont à Mousson, le 5 mai 2020