



**HAL**  
open science

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

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 nickel alliés avec du cobalt. 2020. hal-02566390v2

**HAL Id: hal-02566390**

**<https://hal.science/hal-02566390v2>**

Preprint submitted on 15 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 nickel alliés avec du cobalt**

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

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 7 mai 2020 / Submitted on May 7<sup>th</sup>, 2020

Citation : L. Aranda, P. Berthod, J. P. Gomis, hal- 02566390 (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02566390>

**Résumé** : Trois alliages basés sur le nickel, 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 cobalt avec deux différentes 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 cobalt 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 nickel de fonderie ; Microstructures ; Cobalt ; Carbures ; Intervalle de fusion ; Evolution microstructurale à haute température ; Comportement thermodilatométrique

*Abstract*: Three nickel-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 cobalt in two 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 cobalt content on these properties. These tests were differential thermal analysis, thermodilatometry and long isothermal exposure at high temperature. The effect of the cobalt 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 nickel-based alloys; Microstructures; Cobalt; 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 alliages de fonderie polycristallins basés sur le nickel, contenant une forte teneur en chrome pour la résistance aux agressions chimiques à haute température [2008Young], et des carbures pour la résistance mécanique à haute température, peuvent représenter une bonne alternative pour permettre aux procédés de travailler à des températures de l'ordre de 1100°C voire même 1200°C sous faible contrainte [2017Berthod] 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 carbures très stables, du genre monocarbure MC, peuvent potentiellement apporter une aide à tels alliages pour résister plus efficacement à la déformation sous l'effet des contraintes mécaniques appliquées en cours de service à haute température. Dans cette étude ce sont les carbures de tantale que l'on va introduire en additionnant Ta à la composition chimique. Malgré que des résultats antérieurs [2004Berthod] aient suggéré que la compétition entre chrome et tantale est plus disputée par le chrome que dans le cas d'alliages base cobalt, en choisissant une teneur massique en tantale correspondant à l'équivalence atomique avec les 0,4 pds.% de carbone, on peut espérer qu'une partie significative des carbures soient des TaC. Le tantale excédentaire non utilisé par ces carbures pourra alors se retrouver en solution solide dans la matrice que ces gros atomes en situation de substitutionnels à ceux de nickel pourront durcir en distordant le réseau Cubique à Faces Centrées de cette dernière, ... s'ils ne s'associent pas à l'élément de base pour former des précipités intermétalliques de type  $\text{Ni}_3\text{Ta}$  pas nécessairement souhaités ... (risque possible si trop de tantale n'est pas impliqué dans les carbures).

D'un autre côté il est probable qu'en substituant un peu de cobalt au nickel, on améliore les propriétés mécaniques à chaud de ce type d'alliage. En effet, le cobalt est un durcisseur en solution solide pour le nickel cristallisé (durcisseur modéré) et surtout sa présence peut favoriser l'apparition et la stabilité de davantage de carbures TaC. En revanche sa présence peut ne pas être neutre pour d'autres propriétés de l'alliages, telles que la réfractairité (comportement dans l'opération de fonderie, tenue au fluage) et l'expansion thermique, qui sont précisément les propriétés que l'on va suivre dans ce travail lorsque deux ajouts successifs en cobalt vont modifier la composition chimique de l'alliage de départ choisi : Ni(reste) – 25Cr – 0,4C – 6Ta (teneurs en % massiques). A l'instar de ce qui a été testé en terme d'ajout en nickel à l'alliage de départ base cobalt dans l'article « miroir » [2020Aranda], ce sont 13,7 pds.% et 27,4 pds.% de cobalt qui vont être introduits en substitution au nickel dans l'alliage de départ.

## Détails expérimentaux

La démarche et les manipulations étant les mêmes que dans l'article « miroir » récemment paru dans HAL [2020Aranda], qui traite du cas de l'ajout de nickel à une base Co à 25 pds.%Cr, 0,4pds.%C et 6 pds.%Ta, les détails expérimentaux sont les mêmes :

### *Elaboration des alliages*

- Trois alliages : base Ni(reste) – 25Cr – 0,4C – 6Ta (%.pds), avec présence de cobalt, au détriment du nickel de l'alliage de base (nommé 5Ni-0Co), à la hauteur de 13,7 pds.% (alliage « 4Ni-1Co ») ou de 27,4 pds.% (alliage « 3Ni-2Co »)
- Charges d'environ 40 g (éléments purs à > 99,9%, Alfa Aesar)
- Four à induction hautes fréquences (CELES, France) : creuset cuivre segmenté refroidi par circulation interne d'eau, tube de silice autour du creuset, bobine refroidie (eau) entourant le tube de silice
- Atmosphère interne de 300 mbars Ar pur
- Montée progressive de 0 à environ 5 kV (fréquence : 110 kHz), maintien de 5 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 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 ; rôle du 2<sup>ème</sup> cycle : analyser un alliage refondu et solidifié lentement, donc homogénéisé
- 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 1µm de granulométrie jusqu'à obtention d'un état dit « miroir »

### ***Observations et caractérisations métallographiques***

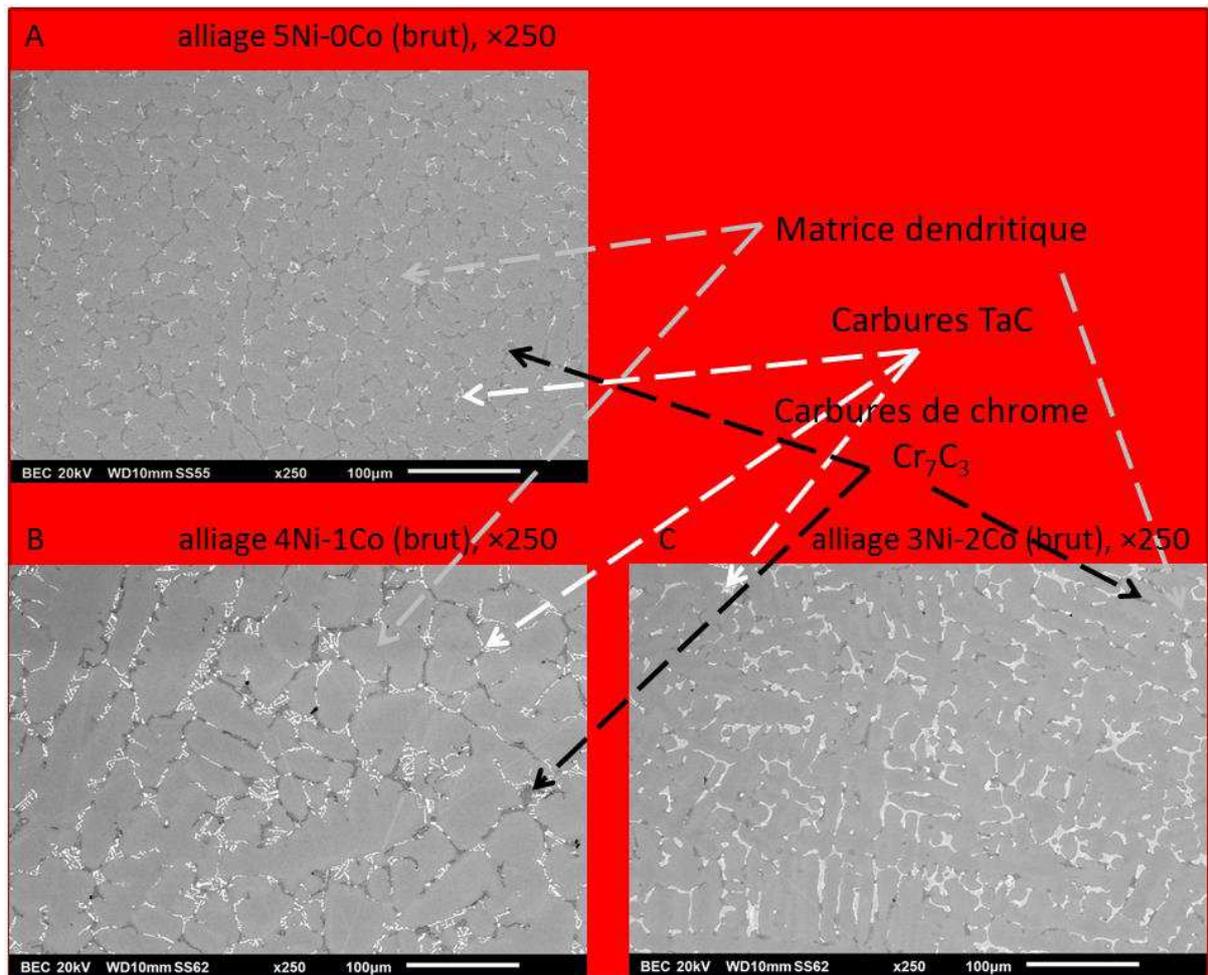
- Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB ; JEOL JSM-6010LA, Japon) en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE)
- Analyses chimiques par Spectrométrie de Dispersion d'Energie (EDS)
- Mesure des fractions surfaciques de carbures sur micrographies MEB/BSE prises à  $\times 1000$ , à l'aide 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 des lingots à l'état brut de coulée ont été observés au MEB en mode BSE. Les microstructures des trois alliages sont légèrement différentes les unes des autres (Figure 1). Leur point commun est qu'elles sont composées d'une matrice dendritique et de carbures interdendritiques. Ces derniers sont de deux types : des carbures de tantale (apparaissant en blanc en mode BSE) et des carbures de chrome (plus sombres que la matrice grise). La balance entre les deux paraît pencher en faveur des carbures de tantale quand le cobalt est additionné. Lorsque les carbures de tantale sont présents en nombre (alliages additionnés de cobalt), leur morphologie script apparaît nettement, ainsi que leur nature eutectique (ils sont étroitement imbriqués avec de la matrice appartenant aux parties périphériques des dendrites).

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  $\times 1000$ . Les teneurs en cobalt et en chrome sont correctement respectées tandis que le tantale semble être en plus grande quantité qu'avec laquelle il a été introduit. On retrouve la surestimation chronique que l'on suspecte être due à sa concentration dans les carbures, ces derniers exposant davantage le tantale à l'analyse. Le carbone est un élément léger, et de plus présent en très petite quantité dans l'alliage. La spectroscopie de dispersion d'énergie n'est de fait pas capable de préciser sa teneur. On peut cependant conclure quant à son bon respect car le protocole suivi, tant au niveau du choix de la forme et de la taille des éléments purs de la charge, leur répartition dans le creuset, l'atmosphère régnant dans la chambre pour la fusion et les paramètres opératoires de cette dernière sont en tous points identiques à nombre d'alliages de cette catégorie précédemment élaborés et dont certains ont fait en parallèle l'objet d'analyse en spectroscopie d'émission (étincelage) à chaque fois démontrant que le carbone n'a pas été perdu à l'élaboration et que les teneurs obtenues sont égales aux teneurs visées.



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

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

Alliages ( $\times 1000$ ) pds.%	5Ni-0Co	4Ni-1Co	3Ni-2Co
Ni	Reste	Reste	Reste
Co	/	13,3 $\pm$ 0,1	26,8 $\pm$ 0,3
Cr	25,6 $\pm$ 0,7	26,2 $\pm$ 0,2	25,4 $\pm$ 0,4
Ta	7,1 $\pm$ 0,5	7,1 $\pm$ 1,0	7,9 $\pm$ 1,3
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)

### ***Analyse thermique différentielle***

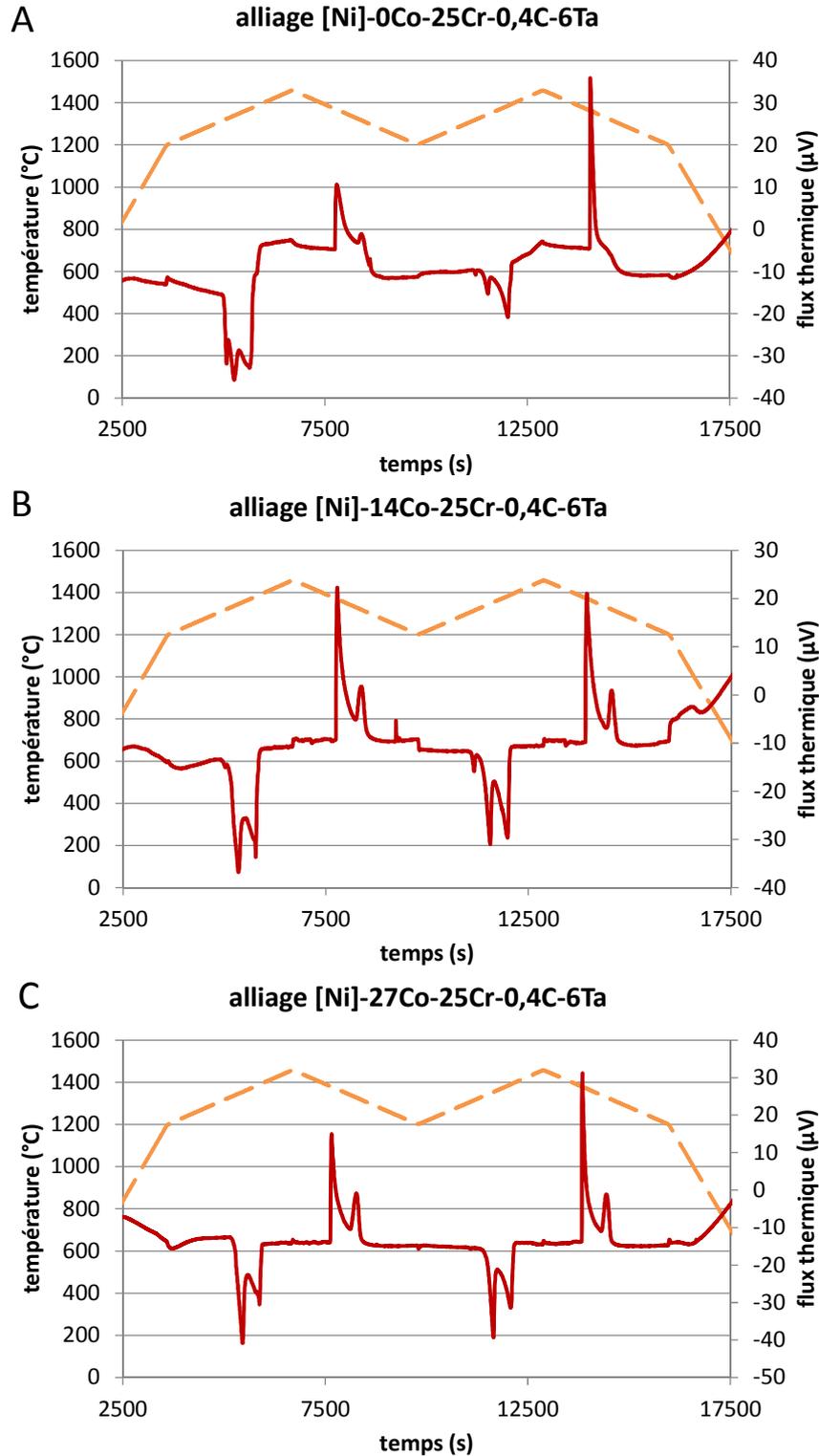
Les courbes de variation du flux thermique au fil du temps sont présentées dans la Figure 2. Les manifestations endothermiques (pics vers le bas) et exothermiques (pics vers le haut) ne sont à peu près reproductibles entre les deux cycles successifs que pour les deux alliages additionnés de cobalt. Pour ces derniers on voit que les pics endothermiques sont au nombre de deux, tout comme les pics exothermiques. Cependant l'alliage à addition medium de cobalt (13,7 pds.%Co) semble vouloir présenter un troisième pic correspondant à une température inférieure aux autres. Lors de la partie fusion du premier cycle l'alliage sans addition de cobalt s'accompagne de manifestations thermiques complexes, sans doute en rapport à la présence de carbures de chrome en quantité conséquente. Pour l'alliage le plus riche en cobalt, dont la microstructure ne contient pratiquement que des carbures de tantale, on peut penser que les pics endothermiques et exothermiques 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 endothermiques et exothermiques à la température la plus élevée correspondent sans doute à la fusion de la matrice et à sa croissance en première partie de solidification.

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.

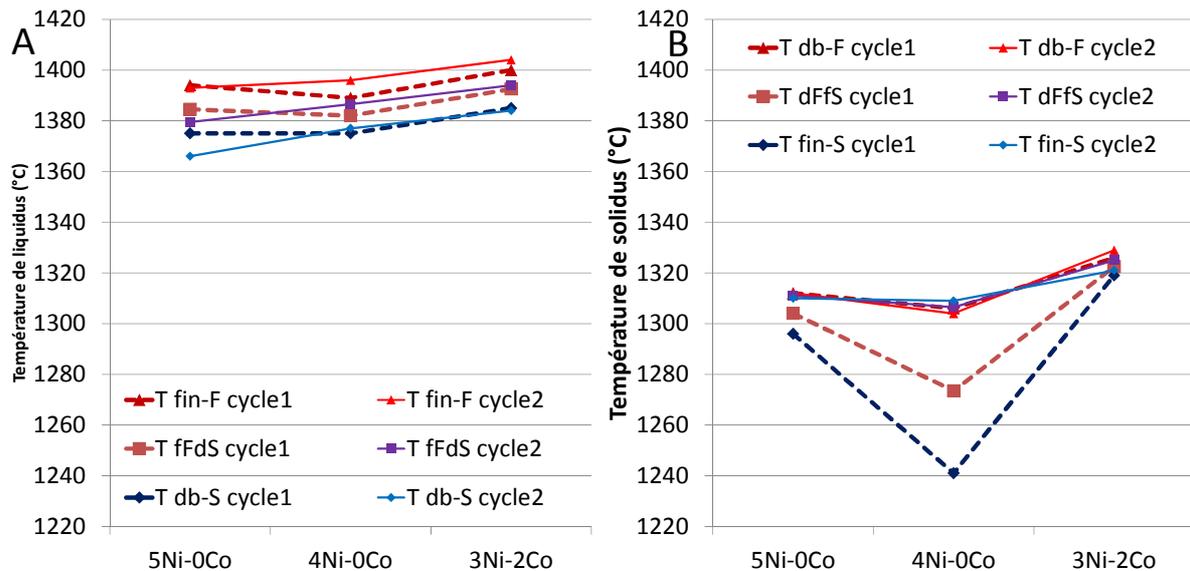
Les trois valeurs de température correspondant à la frontière {état pâteux / état liquide}, apparentées au liquidus de l'alliage, sont relativement bien regroupées et l'évolution de ce triplet va dans le sens d'une légère augmentation quand la teneur en cobalt dans l'alliage augmente. En revanche, les trois températures correspondant à la frontière {état solide / état pâteux}, apparentées au solidus de l'alliage, ne sont pas les mêmes entre le premier cycle et le second cycle. Les valeurs déterminées au premier cycle pour l'alliage médian additionné de 13,7 pds.%Co, sont basses. En revanche, celles au second cycle sont bien plus regroupées. En ne considérant que les valeurs au second cycle pour les trois alliages, il semble y avoir une tendance à une augmentation quand la teneur en cobalt augmente.

### ***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).



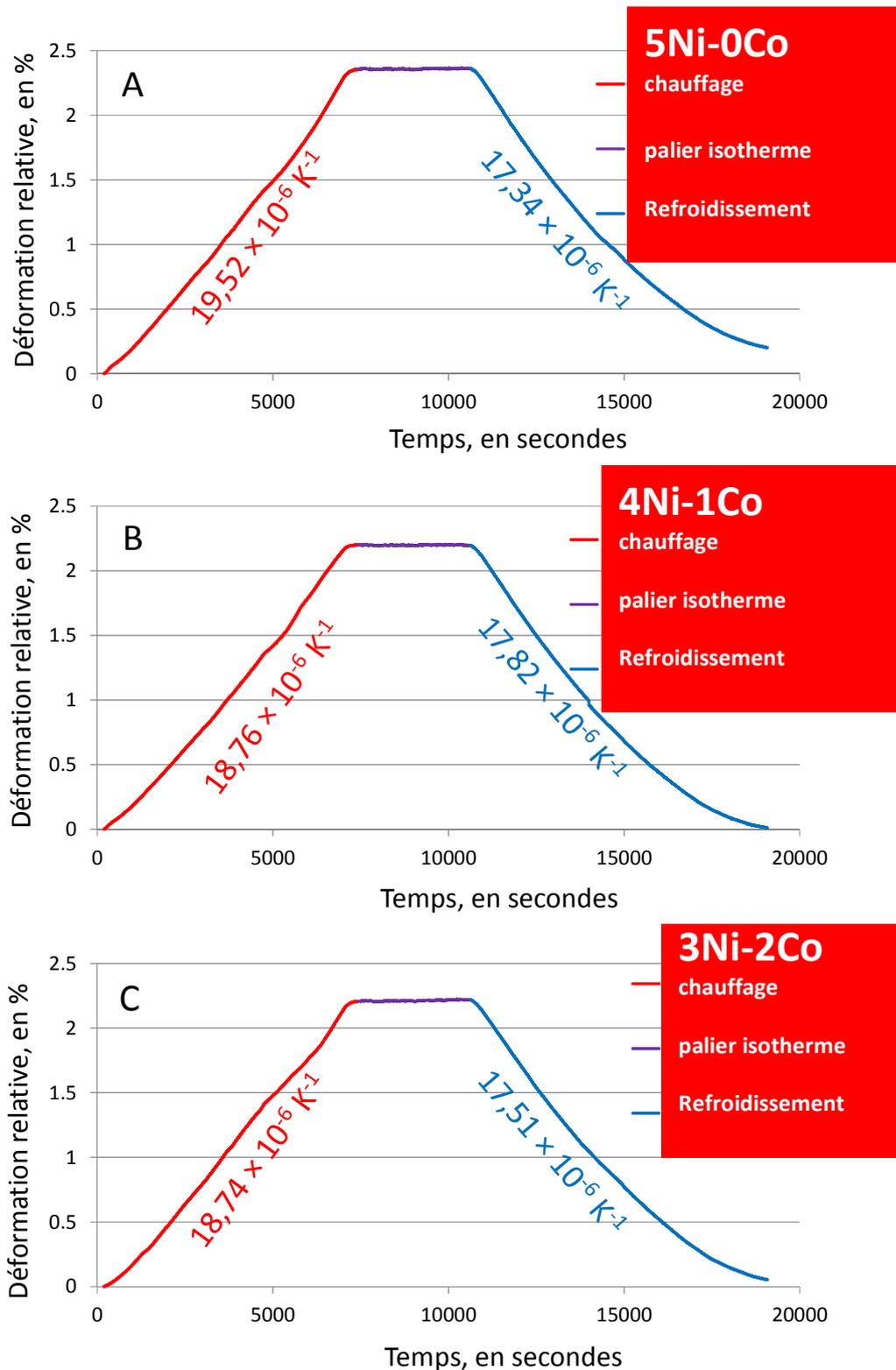
**Figure 2 : Courbes d'analyse thermique différentielle réalisées sur les trois alliages : 5Ni-0Co (A), 4Ni-1Co (B) et 3Ni-2Co (C) ; premier passage fusion/solidification sur échantillon brut de coulée et deuxième passage sur le même échantillon mais re-solidifié (differential thermal analysis curves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



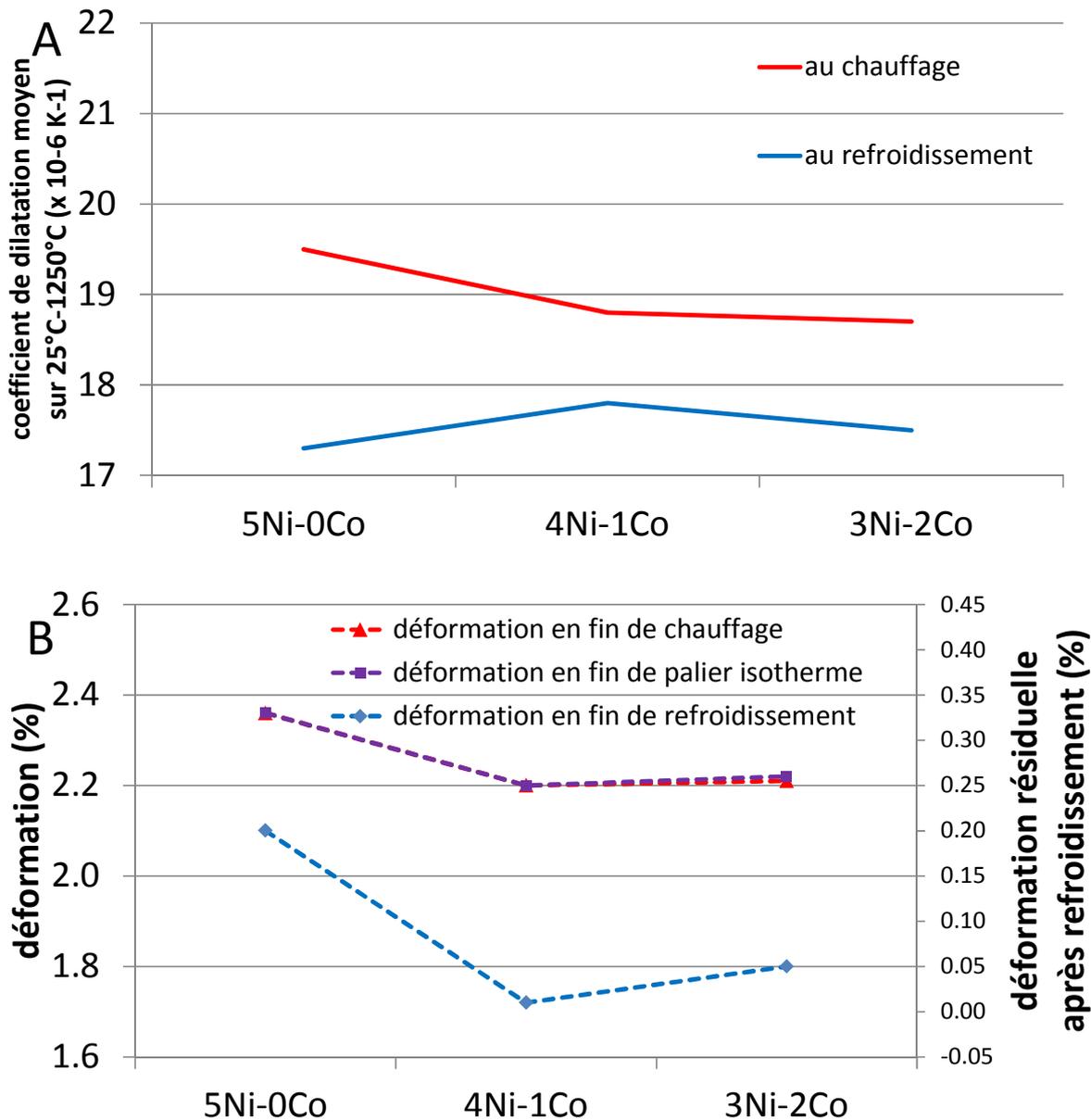
**Figure 3 :** Pour les trois alliages, valeurs des températures de fin de fusion, de fin de solidification et de la moyenne des deux (A), et valeurs des températures de début de fusion, de fin de solidification et de la moyenne des deux (B), sur les deux cycles thermiques successifs (*for the three 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*)

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



**Figure 4 : Courbes de thermodilatométrie des alliages 5Ni-0Co (A), 4Ni-1Co (B) et 3Ni-2Co (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, 5Ni-0Co (A), 4Ni-1Co (B) and 3Ni-2Co (C), from ambient temperature up to 1250°C and return, including a one hour isothermal stage at 1250°C)*



**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))*

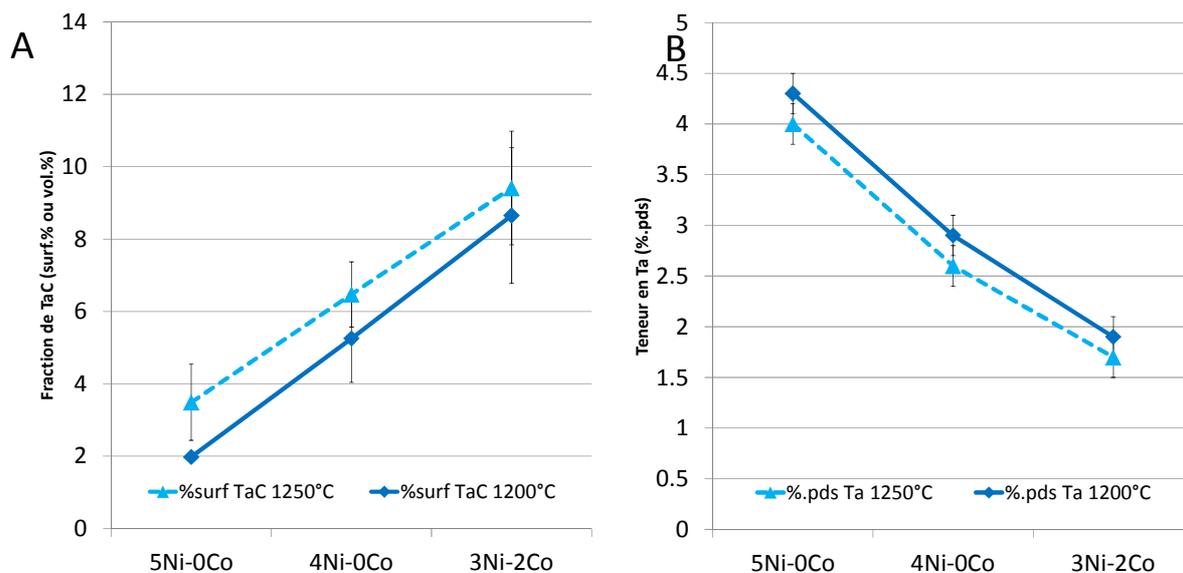
pire, à un début d'inversion se prolongeant ensuite pendant le palier isotherme. Ce phénomène pouvait être évité, en procédant préalablement aux essais thermodilatométriques, à un recuit prolongé à haute température pour fragmenter les carbures, leur « coupant les pattes » – pour ainsi dire – dans leur 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 cobalt.

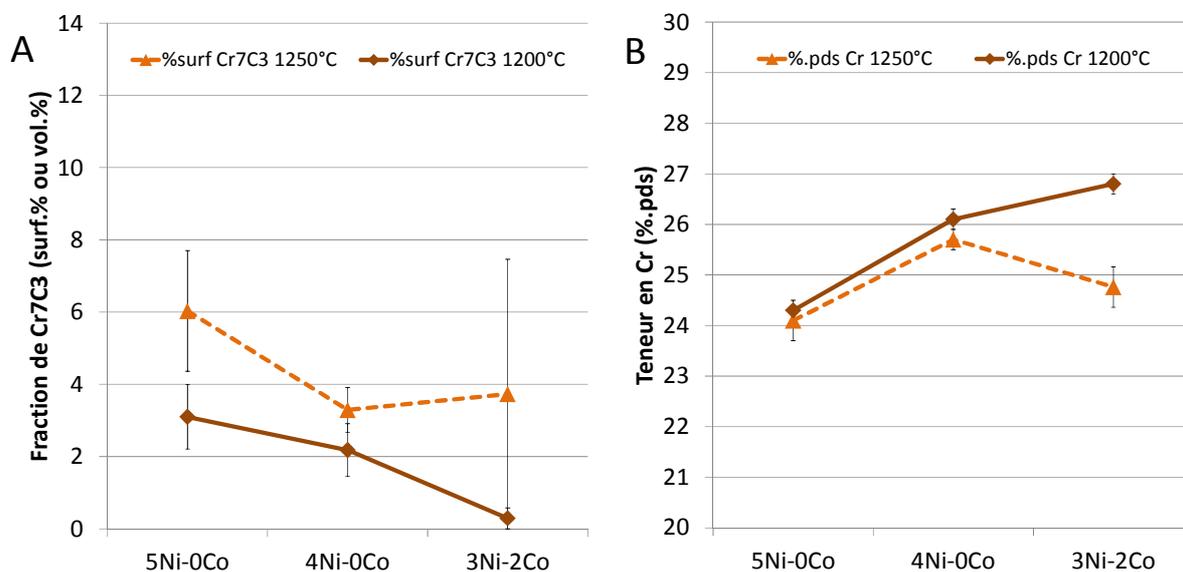
### ***Comportement microstructural lors des longs séjours à haute et très haute températures***

Les expositions de 170 heures à 1200°C et de 70 heures à 1250°C ont induit une modification franche des microstructures des trois alliages. Les carbures de tantale et ceux de chrome de l'alliage 5Ni-0Co sont globularisés, Ceux de l'alliage médian 4Ni-1Co ont suivi le même chemin mais paraissent tout de même moins affectés. Les carbures TaC de l'alliage 3Ni-2Co, le plus riche en cobalt, semblent avoir été à la fois frappés de fragmentation et de re-précipitation. Un phénomène curieux s'est produit à 1250°C : des carbures de chrome sont apparus, alors qu'ils n'étaient pas présents dans l'alliage à l'état brut de coulée. Ils sont peu nombreux et très massifs.

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 carbures de chrome (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))*

Dans les deux états vieillis à haute températures on voit clairement que la fraction surfacique des carbures de tantale augmente avec la teneur en cobalt, tandis que celle en carbures de chrome diminue. Dans le même temps la teneur en tantale dans la matrice diminue et celle en chrome augmente. De plus, les TaC comme les carbures de chrome sont plus présents dans les alliages après séjour à 1250°C qu'après séjour à 1200°C. Ce résultat inattendu (généralement on observe que les fractions de carbures à l'équilibre diminuent quand la température d'exposition isotherme augmente) est bien corrélée avec la diminution des teneurs en tantale et en chrome dans la matrice quand on passe de 1200 à 1250°C. Ces phénomènes demandent à être vérifiés par de nouvelles manipulations.

## Conclusion

La microstructure de l'alliage de départ Ni-25Cr-0,4C-6Ta a donc été sensiblement modifiée par l'addition de cobalt au niveau des caractéristiques des carbures. En effet, introduire de plus en plus de cobalt, en des teneurs significatives, a conduit – même si le nickel est resté majoritaire – à une solidification conduisant à une microstructure brute de coulée dans laquelle une majorité – voire la quasi-totalité – des carbures est faite de la phase TaC. Mais cette unicité de nature pour les carbures est surtout due à la solidification un peu rapide de l'alliage concerné, celle d'un lingot de taille assez modeste au contact d'un creuset métallique refroidi. En effet, une remontée à haute température pour un séjour prolongé a fait réapparaître des carbures de chrome. De fait, la réfractarité réelle de ces alliages n'est peut-être pas aussi forte que ne l'ont suggéré les températures de solidus mesurées (> 1300°C), les essais de calorimétrie différentielle à balayage ayant concerné, pour le premier cycle du moins, des microstructures hors équilibre avec pas ou peu de carbures de chrome. Le solidus réel est sans doute inférieure à 1300°C, de quelques dizaines de degrés Celsius dans certains cas comme suggéré par le premier cycle l'analyse thermique de l'alliage médian. Il n'en est pas moins vrai qu'ajouter du cobalt, s'il ne conduit pas à éviter la formation de carbures de chrome à la solidification ou par précipitation à l'état solide à haute température dans la gamme des teneurs essayées ici, permet indiscutablement d'augmenter la fraction de carbures TaC et de réduire celle en carbures de chrome. On peut penser que le renfort à haute température par carbures est sans doute meilleur (même s'il semble quand même vite se dégrader), alors qu'en même temps la matrice est durcie par le cobalt présent en solution solide de substitution. Du côté du comportement dimensionnel en cas de variation de température, les essais d'analyse thermodynamique n'ont pas montré d'effet bien marqué de la part des deux additions de cobalt testées ici. En revanche des conséquences négatives peuvent se révéler en oxydation à haute température. Ce ne serait sans doute que dans des cas d'extrême agressivité d'environnement fluide de travail de l'alliage, ou d'extrêmes conditions d'utilisation (très longues durées par exemple, ou chocs thermiques entraînant la perte répétée de la couche protectrice de chromine) que cet effet néfaste de l'ajout de cobalt se révélerait de façon sensible, car les alliages – tout de même riches en chrome – restent toutefois basés sur le nickel.

## Remerciements

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

## Bibliographie

[2020Aranda] Aranda, L.; Berthod, P.; Gomis, J.P. Etude à haute température de quelques comportements thermiques et microstructuraux pour trois alliages à base de cobalt alliés avec du nickel. hal-02564348 (2020)

[2017Berthod] Berthod, P.; Kretz, E.; Allègre, F.; Ritouet, M.; Schweitzer, T.; Aranda, L. Oxidation and creep properties at 1200 °C of cast quaternary Ni-Cr-C-Ti alloys. *Materials Science & Engineering A*, VolumeA699, Pages145–155 (2017)

[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)

[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 7 mai 2020