



**HAL**  
open science

# Comparaisons d'états métallurgiques expérience ↔ thermodynamique pour trois alliages à base de nickel contenant Co, Cr, C et Ta comme éléments d'alliages

Patrice Berthod

## ► To cite this version:

Patrice Berthod. Comparaisons d'états métallurgiques expérience ↔ thermodynamique pour trois alliages à base de nickel contenant Co, Cr, C et Ta comme éléments d'alliages. 2020. hal-02749840v1

**HAL Id: hal-02749840**

**<https://hal.science/hal-02749840v1>**

Preprint submitted on 3 Jun 2020 (v1), last revised 4 Jun 2020 (v2)

**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.

**Comparaisons d'états métallurgiques  
{expérience ↔ thermodynamique}  
pour trois alliages à base de nickel  
contenant Co, Cr, C et Ta comme  
éléments d'alliages**

*Comparison of metallurgical states {experiments ↔ thermodynamics} for three alloys based on nickel and containing Co, Cr, C and Ta as alloying elements*

Patrice Berthod

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 3 juin 2020 / Submitted on June 3<sup>th</sup>, 2020

Citation : P. Berthod, hal-025nnnnn (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-025nnnnn>

**Résumé :** Les trois alliages Ni(Co)–25Cr–0,4C–6Ta élaborés dans une récente étude dans laquelle ont été investiguées les propriétés thermiques de ces alliages ainsi que leurs états microstructuraux après séjour isotherme dans des conditions de hautes températures et de longues durées permettant d’atteindre les équilibres thermodynamiques correspondants, ont été reconsidérés dans la présente étude dévolue à des calculs thermodynamiques à fin de comparaison pour validation d’une base de données et de compréhension des microstructures réellement observées. La comparaison entre résultats expérimentaux et résultats calculés a souvent conduit à des écarts, non pas très grands, mais significatifs au point qu’ils ne peuvent être ignorés. Cela concerne des propriétés importantes telles que la réfractairité et l’intervalle de fusion, mais aussi la nature des carbures et leurs fractions volumiques. Il est apparu que la base de données doit sans doute être améliorée mais aussi que l’analyse des fractions surfaciques par analyse d’image soit réalisée de telle façon qu’elle ne conduise pas à des résultats risquant d’augmenter artificiellement les écarts expériences ↔ calculs. Utiliser l’outil de modélisation thermodynamique, même imparfait, a pu à la fin montrer qu’il pouvait être un guide d’importance dans le choix des compositions chimiques dans le cas de ces alliages un peu particuliers.

**Mots-Clefs :** Alliages de nickel ; Hautes températures ; Microstructures ; Calculs thermodynamiques ; Comparaisons métallographie ↔ calculs ; Effets théoriques de variations de composition

*Abstract:* The three nickel-based alloys Ni(Co)–25Cr–0,4C–6Ta synthesized in a recent study in which several thermal properties have been investigated, including the microstructural behavior at two very high temperatures, have been taken again in this work devoted to thermodynamic calculations. The aim was the comparison between experimental and metallographic results on one hand, and calculated results on the other hand. Many rather significant differences between experimental and calculations were noted, concerning the melting temperature range or the microstructures (especially the nature and fractions of carbides). This allowed to point out that the used database (derived from a commercial one with addition of new sub-systems involving tantalum) needs to be improved, but also that the parameters of surface fraction analysis must be carefully rated to do not induce artificial disagreement. At the end, even if it was previously demonstrated that the thermodynamic modelisation package needs improvements (the used database, not the software), it was used to explore the consequences of variations in element contents on the metallurgical state at the two temperatures of interest here, showing that it may be of good help for choosing chemical compositions able to lead to the microstructures wished for alloys destined to service at these elevated temperatures.

*Keywords:* Nickel alloys; High temperatures; Microstructures; Thermodynamical calculations; Metallography ↔ calculations comparisons; Theoretical effects of composition variations

## Introduction

Les alliages réfractaires basés sur le nickel et riches en chrome peuvent être facilement élaborés par fonderie classique et servir d'alliages de base pour des composants sollicités à chimiquement et mécaniquement à haute température, conditions d'utilisation qui peuvent être rencontrées dans les turbines d'avions comme dans des procédés travaillant le verre fondu, par exemple. Un minimum de 20 pds.% en chrome permet facilement à de tels alliages de résister à l'oxydation par les mélanges gazeux à haute température et à la corrosion à chaud par les milieux fondus [2008Young]. Des carbures réfractaires présents en nombre suffisant dans leurs microstructures apportent, quant à eux, un renforcement mécanique important pour résister aux contraintes mécaniques qu'ils peuvent connaître à haute température [2002Donachie]. En présence de telles quantités de chrome l'introduction de carbone dans la composition des alliages de nickel promeut la formation de carbures de chrome au cours de la solidification. Ces carbures, opérationnels dans leur rôle de renforceurs mécaniques si la température reste en dessous de 1000°C, sont hélas vite dégradés lorsque les alliages sont exposés longtemps à des températures plus élevées, et leur apport pour les propriétés mécaniques à chaud s'en trouve dégradé. L'introduction d'un élément comme le tantale peut ralentir la dégradation des carbures renforceurs en induisant la formation de carbures de type MC qui peuvent être plus stables à très haute température que les carbures de chrome. Dans le cas spécifique du tantale, les carbures TaC obtenus ne sont pas très nombreux, une partie du tantale restant en solution solide dans la matrice [2004Berthod], que ces gros atomes peuvent d'ailleurs durcir pour une meilleure résistance au fluage. La cohésion interdendritique étant un autre point important pour de bonnes propriétés mécaniques à température élevée, le tantale peut être plus utile sous forme de carbures TaC eutectiques enchevêtrés avec la partie périphérique des dendrites de matrice, qu'en solution solide où d'autres éléments, tels le tungstène, peuvent reprendre ce rôle d'obstacles au déplacement des dislocations sous contrainte.

Pour apporter un environnement métallique favorable à la formation des carbures de tantale et leur persistance à haute température, du cobalt peut être apporté en substitution au nickel dans la matrice. Une récente étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation thermique de trois alliages base nickel, contenant tous du chrome du carbone et du tantale, sans ou avec ajout de cobalt. En plus d'essais visant à préciser les intervalles de fusion et de solidification, le comportement dimensionnel en cas de variation de température, des expositions prolongées à haute température ont été réalisées pour observer comment évoluent les microstructures de ces alliages plus ou moins additionnés de cobalt. Dans la présente étude, les microstructures résultant de ces séjours à haute température vont être comparées aux prévisions du logiciel de calculs d'équilibre thermodynamiques Thermo-Calc (version N) travaillant avec une base de données thermodynamiques « maison ». Par la suite l'outil Thermo-Calc sera utilisé pour explorer les microstructures possibles à haute température en faisant varier les teneurs non seulement en cobalt, mais aussi en chrome, tantale et carbone en relation avec le taux de substitution du nickel par du cobalt afin de voir de possibles compositions chimiques intéressantes ou des compositions – au contraire – à éviter.

## Détails expérimentaux

### *Origine des alliages*

- Compositions concernées : 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 »)
- Alliages élaborés sous la forme de lingots ovoïdes de 40 grammes environ, réalisés à partir d'éléments purs à > 99,9%, par fusion inductive haute fréquences sous atmosphère d'argon pur et solidification en contact partiel avec un creuset métallique refroidi

### *Détermination des intervalles de fusion et solidification*

- Appareil SETARAM TG–ATD 92 ; échantillons 2 mm × 2 mm × 7 mm en creuset alumine cylindrique ;
- cycle 1 : 25°C → 1200°C à +20°C min<sup>-1</sup>, 1200°C → 1500°C à +5°C min<sup>-1</sup>, 1500°C → 1200°C à -5°C min<sup>-1</sup>
- cycle 2 : 1200°C → 1500°C à +5°C min<sup>-1</sup>, 1500°C → 1200°C à -5°C min<sup>-1</sup>, 1200°C → 25°C à -20°C min<sup>-1</sup>

### *Expositions à haute température*

- Découpe des lingots au moyen d'une tronçonneuse métallographique
- Echantillons compacts d'environ 0,5 cm<sup>3</sup> pour les expositions à haute température
- Expositions à haute température de 170h à 1200°C en four résistif sans inertage
- Expositions à haute température de 70h à 1250°C en four résistif sans inertage
- Découpe pour accéder au cœur des échantillons vieillis et préparation métallographique standard jusqu'à l'état miroir

### *Observations et caractérisations métallographiques*

- Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB ; JEOL JSM-6010LA, Japon) en mode « électrons rétrodiffusés » (ER)
- Analyses chimiques par Spectrométrie de Dispersion d'Energie (EDS)
- Mesure des fractions surfaciques de carbures sur micrographies MEB/BSE prises à ×1000, à l'aide de l'outil d'analyse d'images présent dans Photoshop CS (Adobe)

### *Calculs thermodynamiques*

- Logiciel Thermo–Calc version N
- Base de données SSOL enrichie avec les descriptions des systèmes suivants : Ni–Ta [1994Ansara], Co–Ta [1999Liu], Cr–Ta [1993Dupin], Cr–Ni–Ta [1996Dupin], Ni–Ta–C [1999Yuwen] et Ta–Co–C [2001Dumitrescu]
- Calculs des températures de liquidus et de solidus, du nombre de phases présentes à 1250 et 1200°C, des fractions massiques de ces phases et composition de la matrice.

## Résultats et discussion

### *Rappel des compositions chimiques obtenues et comparaison avec celles visées initialement*

Les compositions chimiques visées pour les trois alliages étaient :

Alliage « 5Ni-0Co » : Ni (reste) – 25Cr – 0,4C – 6 Ta (teneurs massiques)

Alliage « 4Ni-1Co » : alliage « 5Ni-0Co » avec 13,7 pds.%Co ajoutés au détriment du nickel

Alliage « 3Ni-2Co » : alliage « 5Ni-0Co » avec 27,4 pds.%Co ajoutés au détriment du nickel

Les compositions obtenues, déterminées par EDS, ont déjà été présentées et commentées [2020Aranda] ; elles sont rappelées dans le Tableau 1. Les écarts constatés (notamment concernant la teneur en tantale) ont été expliqués. Au final il a été considéré que les teneurs visées ont bien été obtenues. C'est pourquoi les calculs thermodynamiques qui vont suivre ont été réalisés pour les teneurs visées.

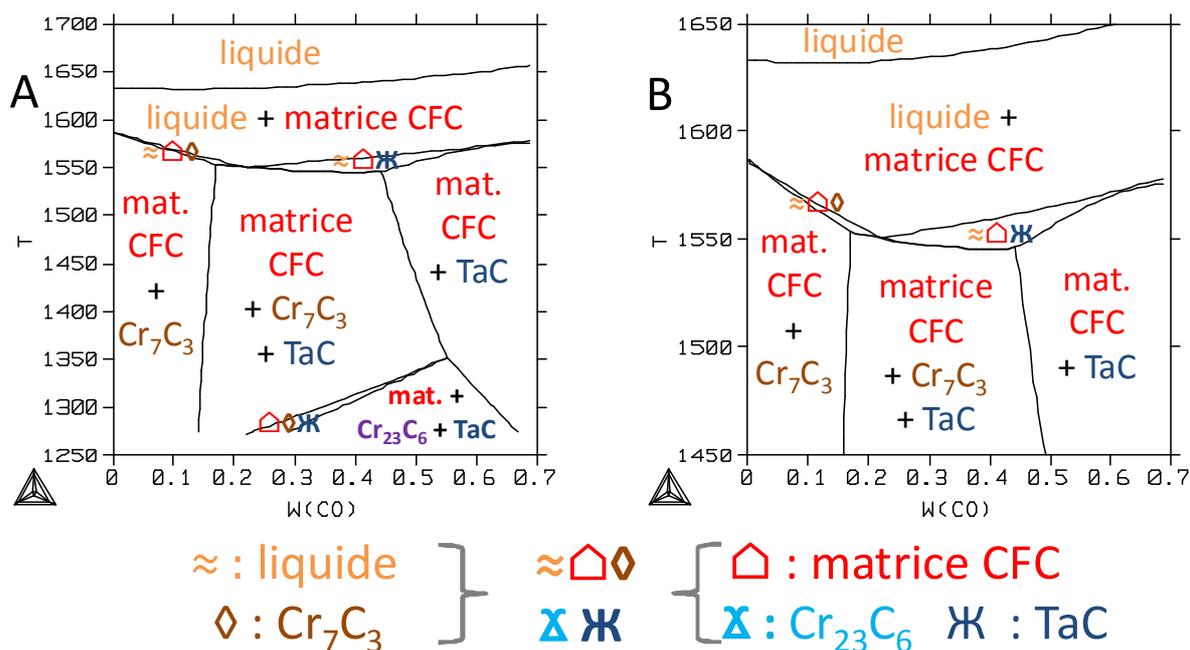
**Tableau 1 / Table 1: Compositions chimiques des trois alliages de l'étude (pds.%) (MEB/EDS sur 5 plages  $\times 1000$ ) (chemical compositions of the three studied alloys; SEM/EDS on 5 full frames areas  $\times 1000$ )**  
[2020Aranda]

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)

### *Exploration qualitative des microstructures théoriques à haute température*

Pour commencer, l'influence, sur les microstructures à haute température, d'une substitution progressive du nickel par du cobalt a été explorée par le calcul de la section isoplèthe du diagramme quinaire pour des teneurs en Cr, C et Ta fixées aux valeurs visées pour les alliages réels. Un premier tracé, sur la plage {0 à 70%Co massiques  $\times$  1250 à 1700K}, est présenté dans la partie gauche (A) de la Figure 1. Une version agrandie sur [1450, 1650K] donnée à droite (B) permet de mieux distinguer les deux fuseaux d'état pâteux. En partie supérieure de ces courbes isoplèthes on peut voir que la température de liquidus tend à diminuer légèrement jusqu'à à peu près 10% pds.%Co puis remonter plus franchement au fur et à mesure de la substitution du nickel par le cobalt. La température de solidus diminue clairement dès les premiers ajouts de cobalt. Après environ 15–20 pds.%Co d'addition, la diminution du solidus est plus lente. Il faut attendre environ 45 pds.%Co pour voir le solidus remonter. Notons qu'à ce moment-là l'alliage n'est plus base nickel mais désormais base cobalt.



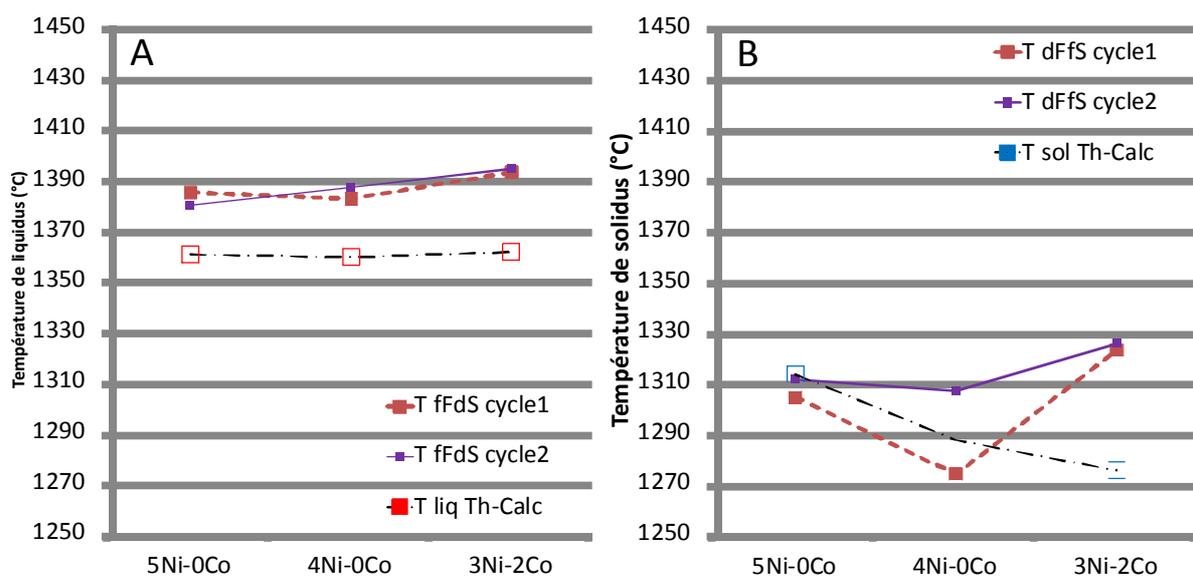
**Figure 1 : Coupe isoplèthe à 25 pds.%Cr–0,4 pds.%C–6 pds.%Ta du diagramme quinaire Ni–Co–Cr–C–Ta entre 1250K et 1700K (A) et détails de la partie haute température de cette coupe (B) (isopleth section at 25 wt.%Cr–0.4 wt.%C–6 wt.%Ta of the Ni–Co–Cr–C–Ta quinary diagram between 1250K and 1700K (A) and details of the high temperature part of this section (B))**

Côté solidification on peut noter que, quelque-soit le taux de substitution de Ni par Co, le premier solide à se former est la matrice austénitique Cubique à Faces Centrées (CFC), qu'elle soit une solution solide base nickel ou une solution solide base cobalt. En température, l'état pâteux (biphasé liquide + matrice CFC) s'étend sur environ 50°C jusqu'à 10–15 pds.%Co ajoutés, puis reste de l'ordre de 100°C jusqu'à l'approche des 70 pds.%Co. La présence de différents solutés possiblement rejetés dans le liquide au cours de la croissance de la matrice laisse imaginer de possibles surfusions de constitution génératrices d'instabilités se développant sous la forme de bras dendritiques. L'observation métallographique des trois alliages ont bien montré la présence d'un réseau dendritique dans tous les cas [2020Aranda]. La seconde phase solide à apparaître est le carbure de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> pour des teneurs en cobalt de 0 à 20 pds.% environ, la structure restant ensuite figée à l'état biphasé {matrice base nickel CFC + Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>} (pour moins de 15 pds.%Co) ou voyant une fin de solidification avec apparition de carbures TaC (entre 15 et 20 pds.%Co environ). Pour les alliages à plus de 20 pds.%Co, la seconde phase solide à apparaître est le monocarbure de tantale. Les carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> peuvent possiblement apparaître par la suite, en fin de solidification quand la teneur en cobalt de l'alliage est entre 20 et 45 pds.%Co, en cours de refroidissement à l'état solide (Co entre 45 et 55 pds.%). Pour des teneurs encore supérieures en Co (alliages donc base cobalt et non plus base nickel), les Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> peuvent ne plus apparaître – même à l'état solide – car c'est

alors un autre type de carbure de chrome – les  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  – qui peuvent précipiter à l'état solide. Mais il faut pour cela que le refroidissement à l'état solide soit assez lent pour permettre la croissance des  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  qui auront pu germer.

**Comparaison des températures bornes des intervalles de fusion et de solidification avec les liquidus et solidus déterminés par calcul thermodynamique**

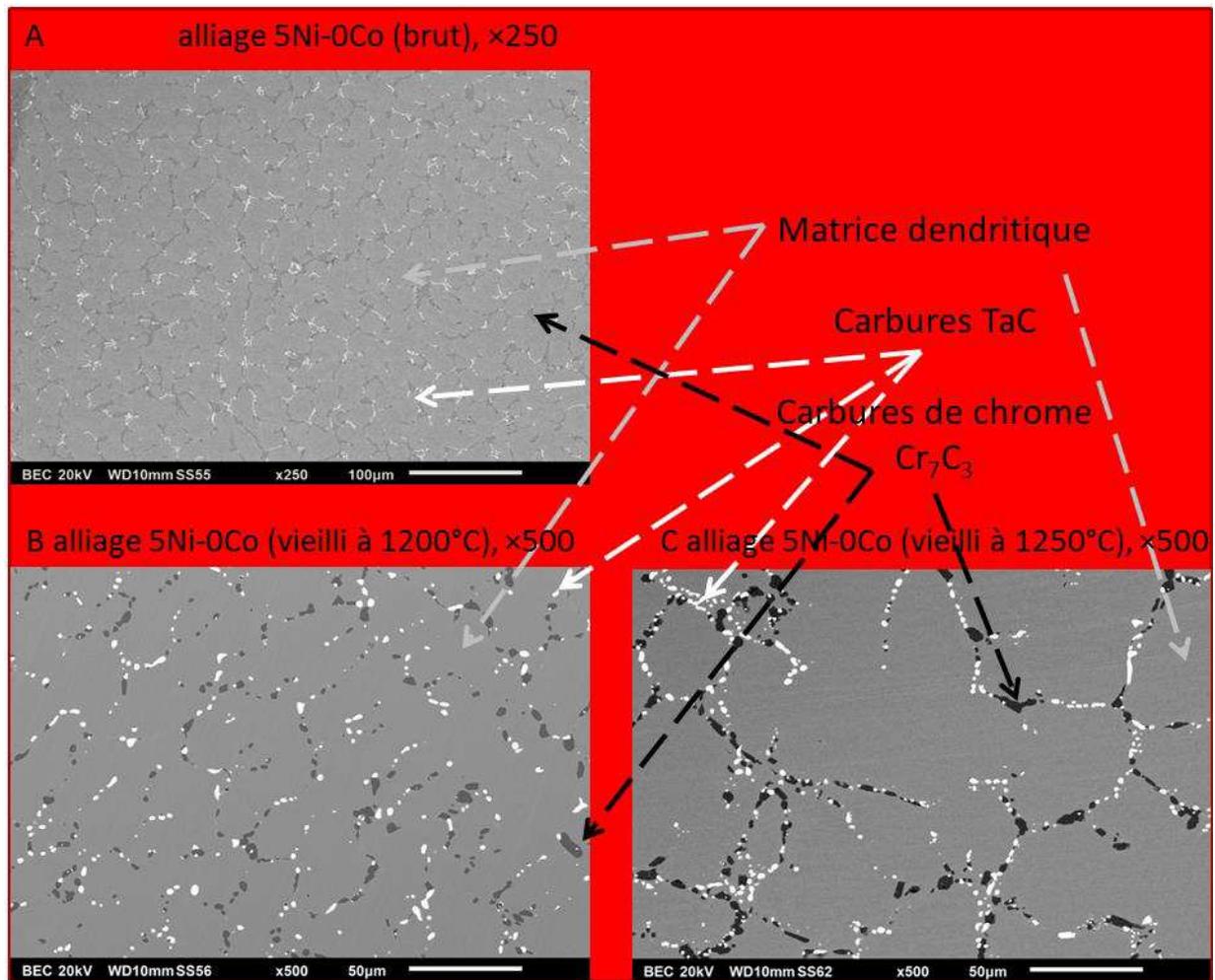
Les températures de liquidus et de solidus ont été calculées avec Thermo-Calc pour les compositions visées pour les trois alliages, à savoir 25Cr-0,4C-6Ta (reste : Ni), 13,7Co-25Cr-0,4C-6Ta (reste : Ni) et 27,4Co-25Cr-0,4C-6Ta (reste : Ni). Les valeurs obtenues sont tracées dans la Figure 3 (liquidus : A, solidus : B), conjointement avec les températures moyenne {fin fusion & début solidification} et {début fusion & fin solidification} des deux cycles, reprise de l'étude [2020Aranda]. Il y a manifestement un écart significatif entre la température de liquidus et les températures expérimentales concernées (A), de l'ordre de 20 à 30°C en faveur des valeurs expérimentales. L'accord entre expérimental et calculé est un peu meilleur pour la température de solidus (B) : l'écart varie entre 10°C et 50°C, à peu près. En revanche, hormis pour le solidus de l'alliage « 3Ni-2Co », les tendances d'évolution des températures expérimentales et des températures calculées en fonction de la teneur en cobalt sont similaires.



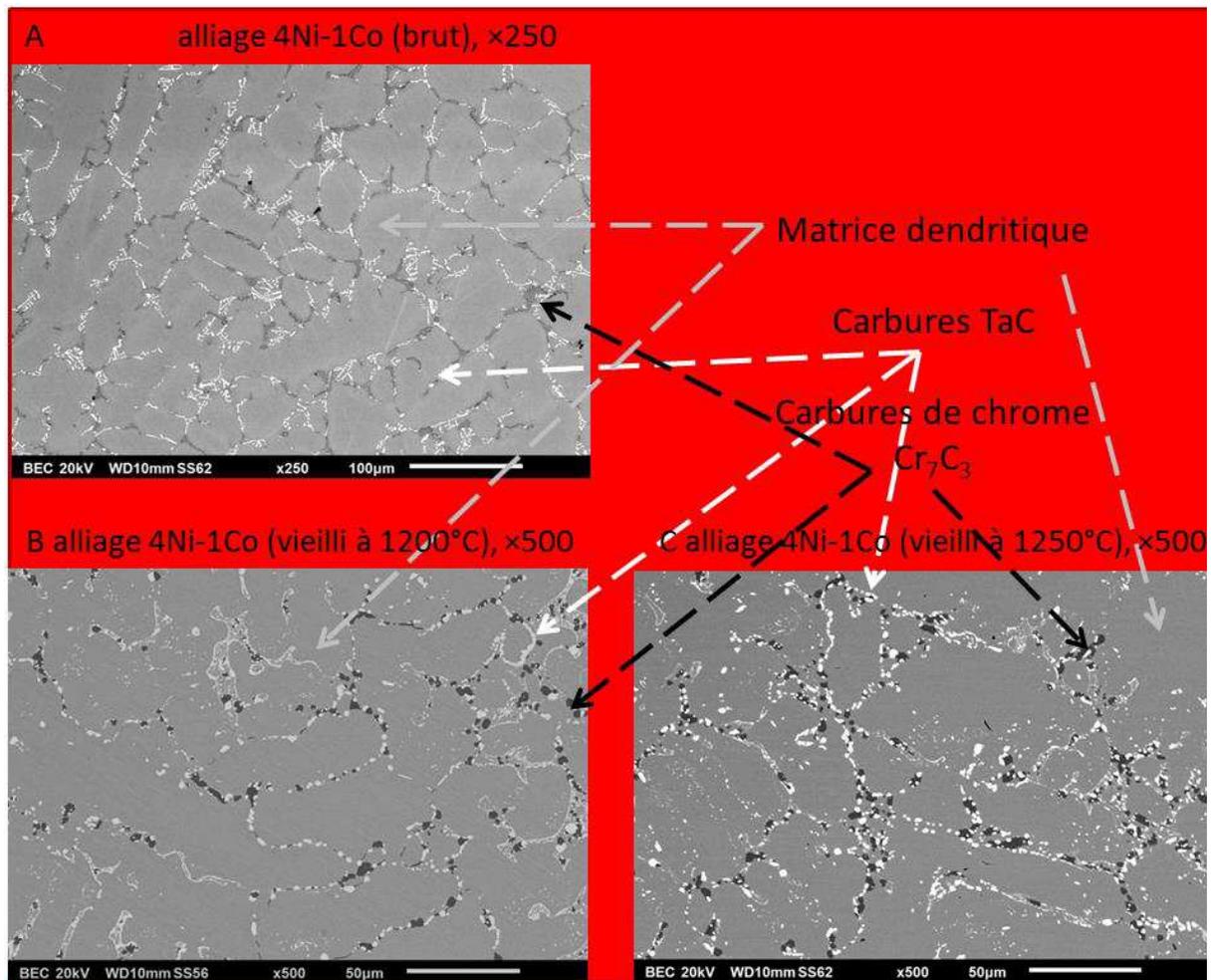
**Figure 2 : Comparaison entre les températures moyennes {fin fusion, début solidification} des trois alliages et leurs températures de liquidus calculées avec Thermo-Calc (A), et entre leurs températures moyennes {début fusion, fin de solidification} et leurs températures de solidus calculées avec Thermo-Calc (B) (Comparison of the average temperatures {melting's end, solidification's start} of the three alloys and their liquidus temperatures computed with Thermo-Calc (A), and of their average temperatures {melting's start and solidification's end} and their solidus temperatures computed with Thermo-Calc (B))**

### **Microstructures à l'état brut de coulée et après exposition à haute température**

Les microstructures des alliages « 5Ni-0Co », « 4Ni-1Co » et « 3Ni-2Co » brutes de solidification et à l'issue de chacune des deux expositions à haute température sont illustrées au moyen de microphotos prises au MEB en mode ER dans les Figure 3, Figure 4 et Figure 5, respectivement. Un rappel y est donné en haut à droite pour la microstructure à l'état brut de coulée à faible grossissement ( $\times 250$ ) tandis que les microphotos pour les états vieillis, données en bas de ces figures, sont deux fois plus grossies pour un meilleur examen des carbures et de leur évolution morphologique après séjour à haute température (à gauche : après 170h à 1200°C ; à droite : après 70h à 1200°C).



**Figure 3 : Microstructures de l'alliage 5Ni-0Co à l'état brut de coulée (A), à l'état vieilli 170h à 1200°C (B) et à l'état vieilli 70h à 1250°C (C) telles que visibles au MEB en mode ER au grossissement  $\times 250$  (A) ou  $\times 500$  (B, C) (As-cast microstructures of the 5Ni-0Co alloy in its as-cast state (A), in its state aged at 1200°C for 170h (B) and in its state aged at 1250°C for 70h, as seen with the SEM in BSE mode for a  $\times 250$  (A) or  $\times 500$  (B, C) magnification)**

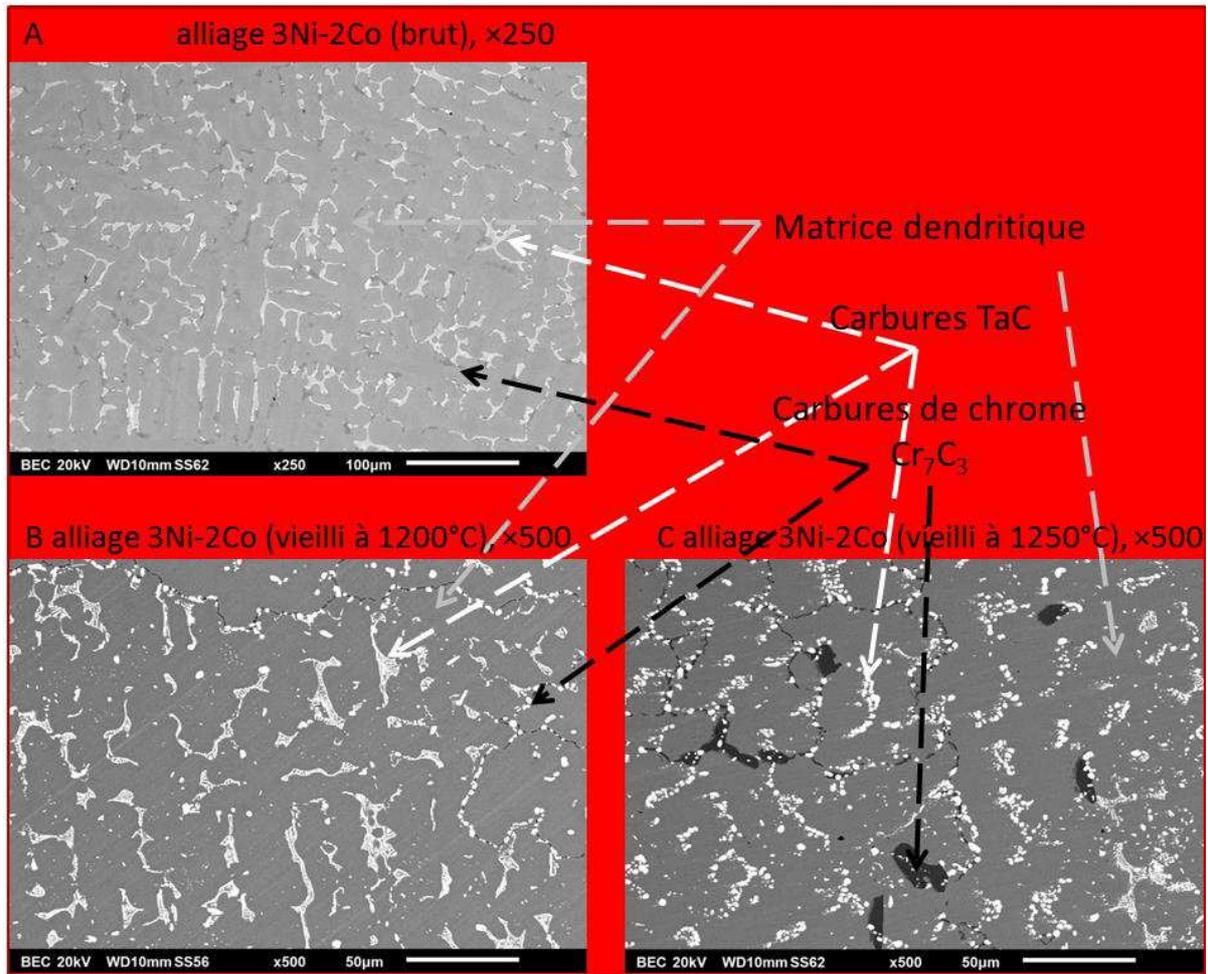


**Figure 4 :** Microstructures de l'alliage 4Ni-1Co à l'état brut de coulée (A), à l'état vieilli 170h à 1200°C (B) et à l'état vieilli 70h à 1250°C (C) telles que visibles au MEB en mode ER au grossissement  $\times 250$  (A) ou  $\times 500$  (B, C) (*As-cast microstructures of the 4Ni-1Co alloy in its as-cast state (A), in its state aged at 1200°C for 170h (B) and in its state aged at 1250°C for 70h, as seen with the SEM in BSE mode for a  $\times 250$  (A) or  $\times 500$  (B, C) magnification*)

Les trois alliages sont en effet composés chacun d'une matrice dendritique, avec des carbures de chrome et des carbures de tantale dans les espaces interdendritiques. Après l'un ou l'autre des deux séjours à haute température, ces carbures, quelque soit leur nature, sont sensiblement modifiés du point de vue morphologie : fragmentés, coalescés, et parfois re-précipités, semble-t-il. Entre les trois alliages, ceux qui ont des microstructures à l'état brut de coulée ou à l'état vieilli à 1200 ou 1250°C, sont les alliages « 5Ni-0Co » et « 4Ni-1Co ». Le comportement microstructural du troisième alliage, « 3Ni-2Co », est à part. Contenant des carbures de chrome et des carbures de tantale à l'état brut de coulée, il ne possède plus que des carbures de tantale après exposition de 170h à 1200°C tandis que des carbures de chrome massifs sont réapparus dans la structure après 70h à 1250°C.

La comparaison qualitative entre ces microstructures réelles et les prévisions thermodynamiques révèle, en plus du désaccord précédemment vu au sujet des températures associées au liquidus (et dans une moindre mesure des températures associées au solidus),

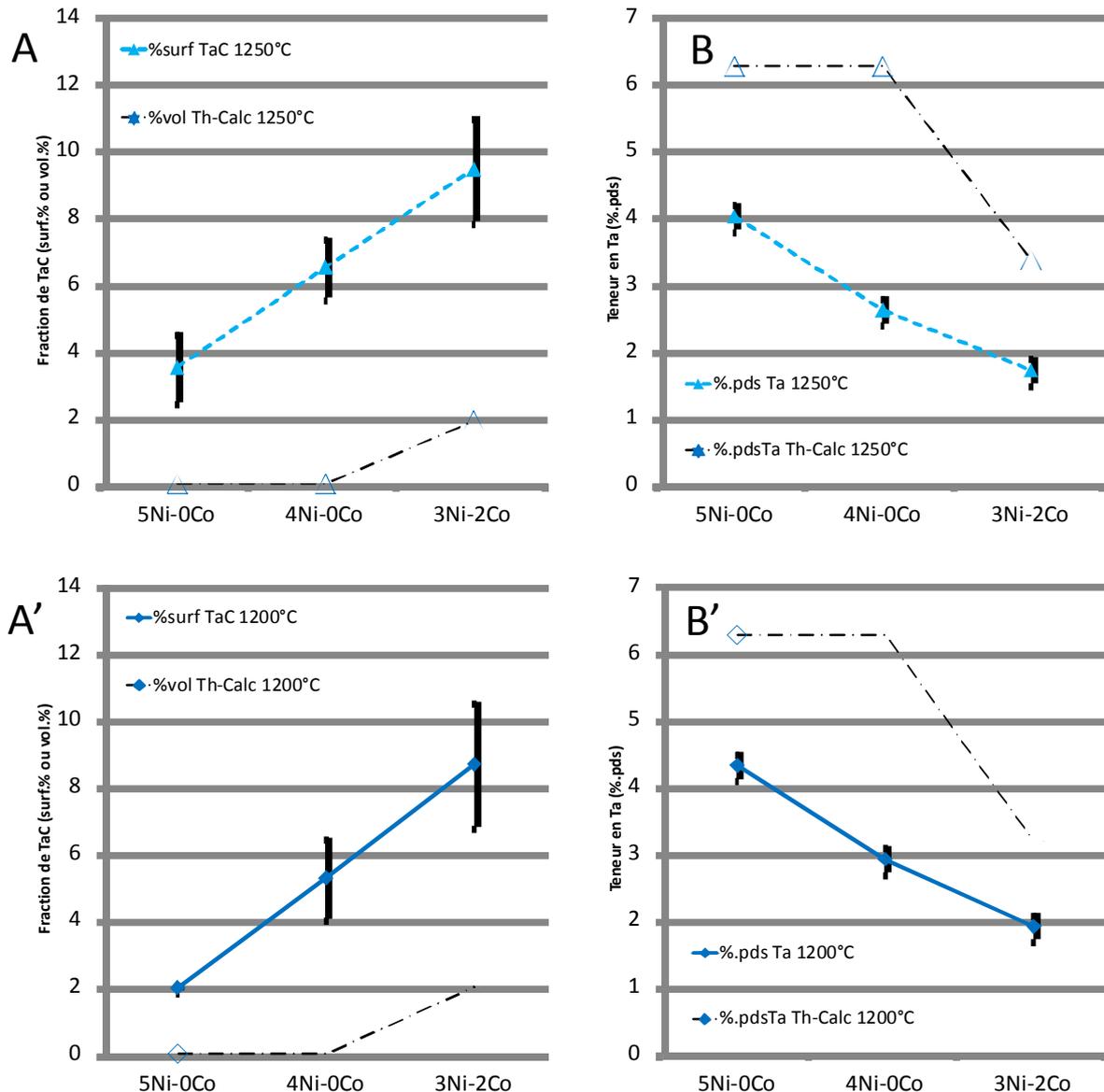
quelque désaccord au niveau du nombre des phases carbures et de leurs natures. Pour une teneur en cobalt de 13.7 pds.% quasiment aucun carbure de tantale n'était attendu, au moins à la solidification (très faible précipitation à l'état solide, peut-être). Si des populations assez équivalentes en carbures de chrome et en carbures de tantale pouvaient être attendues pour l'alliage à 27,4 pds.% de cobalt, la microstructure hors équilibre pour l'échantillon à l'état brut de coulée présente bien cette caractéristique, ainsi que la microstructure résultant du séjour à 1250°C de cet alliage. En revanche, la microstructure après exposition à 1200°C est exempte de carbures de chrome.



**Figure 5 : Microstructures de l'alliage 3Ni-2Co à l'état brut de coulée (A), à l'état vieilli 170h à 1200°C (B) et à l'état vieilli 70h à 1250°C (C) telles que visibles au MEB en mode ER au grossissement  $\times 250$  (A) ou  $\times 500$  (B, C) (As-cast microstructures of the 3Ni-2Co alloy in its as-cast state (A), in its state aged at 1200°C for 170h (B) and in its state aged at 1250°C for 70h, as seen with the SEM in BSE mode for a  $\times 250$  (A) or  $\times 500$  (B, C) magnification)**

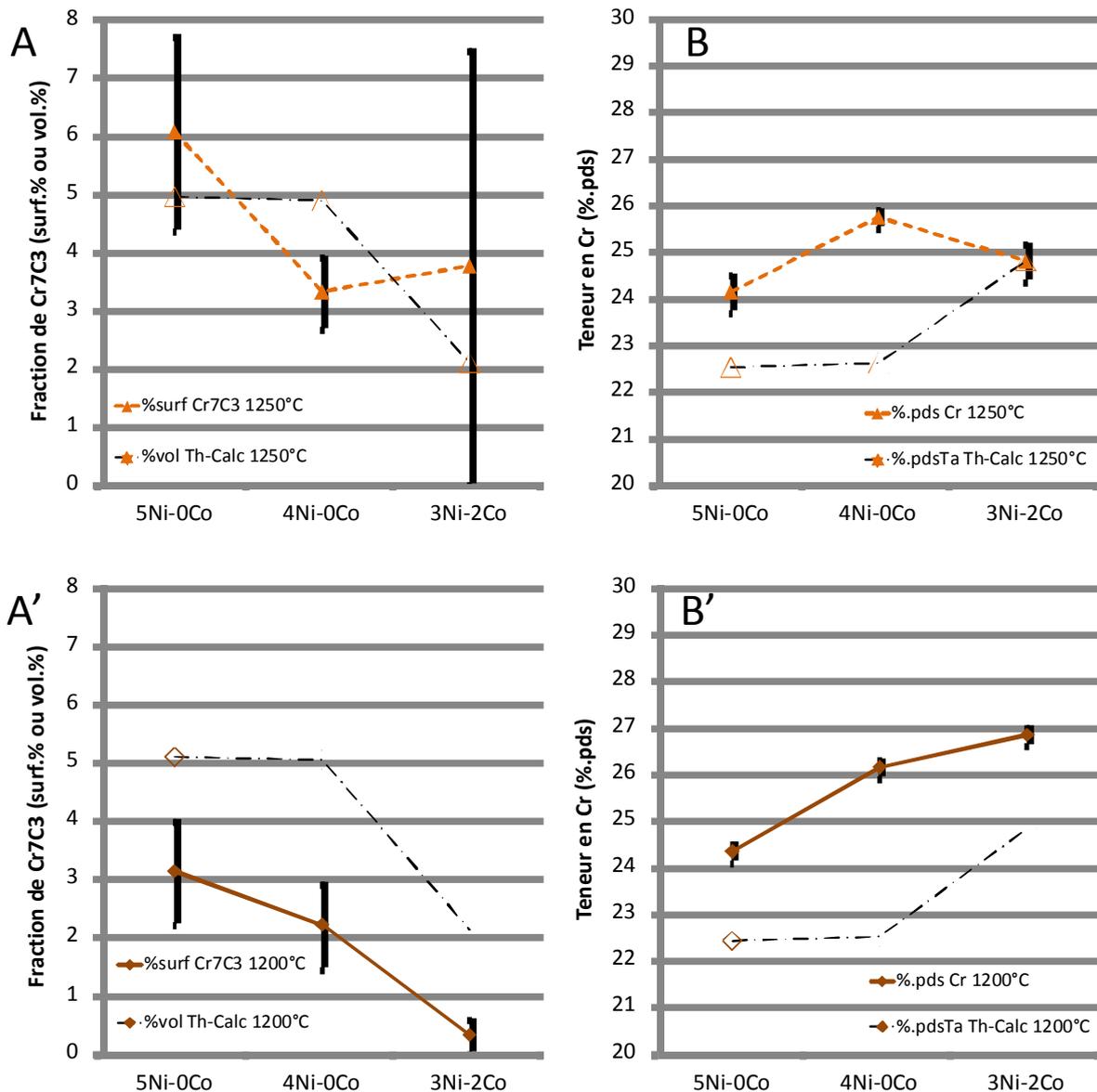
Reprenant les mesures de fractions surfaciques de carbures précédemment réalisées [2020Aranda], les valeurs de fraction volumique déduites des fractions massiques déterminées par Thermo-Calc en utilisant les masses volumiques de la matrice (estimée à  $9\text{ g cm}^{-3}$ ) et de chacun des deux types de carbures ( $14,5\text{ g cm}^{-3}$  pour TaC et  $6,95\text{ g cm}^{-3}$  pour  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), confirment quantitativement le désaccord qualitatif observé il y a quelques lignes. Les

fractions de TaC (Figure 6) calculées avec Thermo–Calc sont très inférieures à celles mesurées par analyse d’image sur les alliages vieillis à 1250°C ou à 1200°C. Ce désaccord est en revanche qualitativement en accord avec le désaccord dans l’autre sens des teneurs en tantale dans la matrice (teneurs expérimentales en Ta déterminées par EDS plus faibles que celles calculées). D’un autre côté, l’évolution des fractions de carbures de tantale avec la teneur en cobalt est la même entre les résultats expérimentaux et les prévisions thermodynamiques.



**Figure 6 :** Comparaison entre les fractions surfaciques de carbures TaC des trois alliages vieillis à 1250°C (A) et à 1200°C (A'), et leurs teneurs en Ta dans leurs matrices à 1250°C (B) et à 1200°C (B') avec les prévisions de Thermo–Calc (Comparison of the surface fractions in TaC carbides aged at 1250°C (A) and at 1200°C (A'), and of their Ta contents in matrix at 1250°C (B) and at 1200°C (B'), to the values predicted by Thermo–Calc)

Les fractions expérimentales de carbures de chrome et celles calculées avec Thermo–Calc présentent un accord légèrement meilleur. C’est plus vrai pour 1250°C que pour 1200°C. De plus elles sont qualitativement en accord avec les teneurs en chrome dans la matrice : moins de carbures de chrome dans les échantillons que pour Thermo–Calc mais plus de chrome dans la matrice pour les échantillons que calculé par Thermo–Calc.

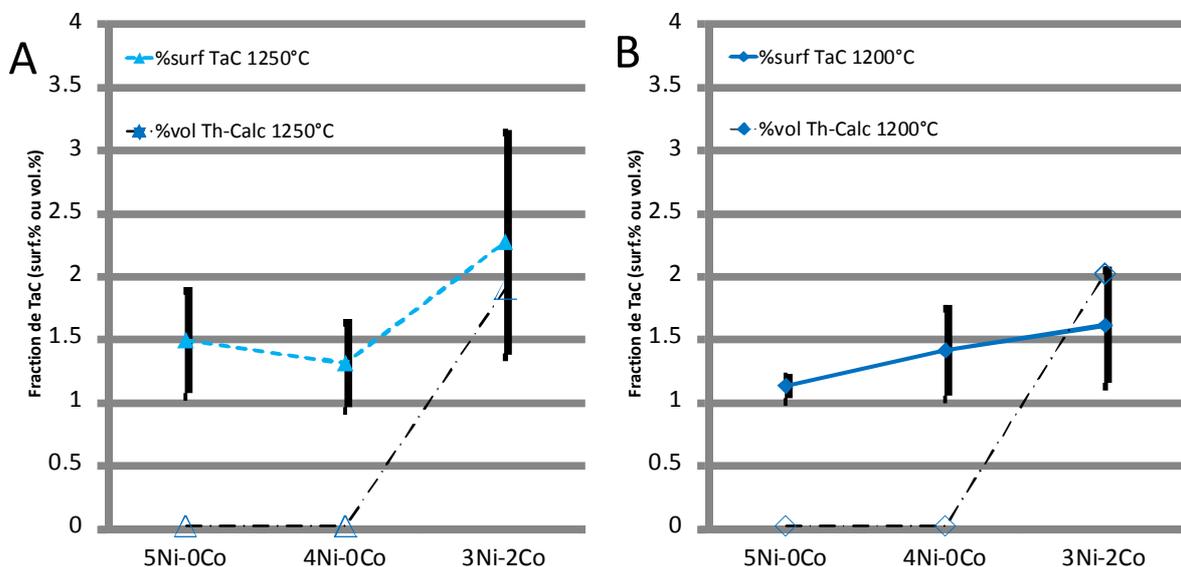


**Figure 7 : Comparaison entre les fractions surfaciques de carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> des trois alliages vieillis à 1250°C (A) et à 1200°C (A'), et leurs teneurs en Cr dans leurs matrices à 1250°C (B) et à 1200°C (B') avec les prévisions de Thermo–Calc**

*(Comparison of the surface fractions in Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides aged at 1250°C (A) and at 1200°C (A'), and of their Cr contents in matrix at 1250°C (B) and at 1200°C (B'), to the values predicted by Thermo–Calc)*

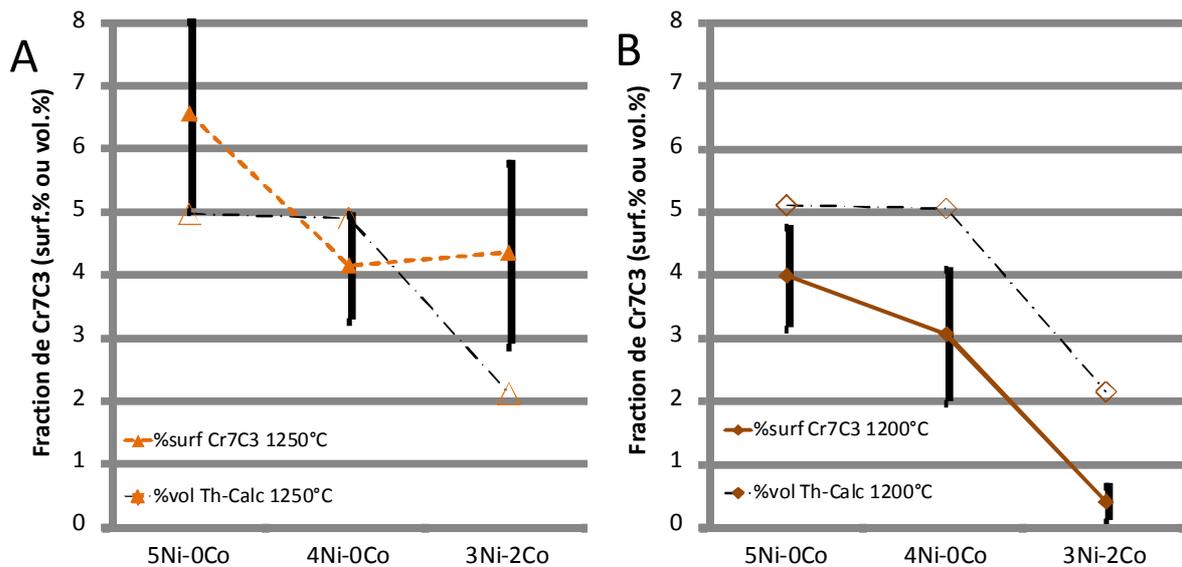
### Nouvelles mesures d'analyse d'image

Désormais, en connaissance des écarts entre résultats expérimentaux et résultats calculés, une nouvelle campagne de mesure des fractions surfaciques de carbures a été réalisée. Au sujet des carbures de tantale, le bombardement électronique a évidemment produit des électrons rétrodiffusés, non seulement depuis la surface émergente des carbures, mais aussi des parties de carbure TaC légèrement sous-jacentes, multipliant ainsi les pixels blancs après seuillage et provoquant de fait une surestimation de la fraction surfacique de la phase TaC. Le second passage des microphotos MEB/ER à l'analyse d'image a été fait après avoir seuillé au maximum (valeur 255, « blanc » maximum). Ainsi, après les premières fractions surfaciques trop grandes, ce sont des valeurs minimales qui ont été obtenues, constituant ainsi des intervalles [mini, MAXI]. Ces valeurs minimales sont graphiquement présentées dans les deux graphes (1250°C à gauche, A, et 1200°C à droite, B) de la Figure 8. Les valeurs expérimentales se sont sensiblement rapprochées des valeurs théoriques mais leur restent supérieures.



**Figure 8 : Comparaison entre les fractions surfaciques de carbures TaC des trois alliages vieillis à 1250°C (A) et à 1200°C (B) mesurées après seuillage à 255 (blanc maximum), avec les prévisions de Thermo-Calc (Comparison of the surface fractions in TaC carbides aged at 1250°C (A) and at 1200°C (B) measured after threshold rating at 255 (maximal white), to the values predicted by Thermo-Calc)**

Dans le cas des carbures de chrome, le seuillage donnant la valeur maximale de fraction surfacique des  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  a été appliqué pour une nouvelle campagne de mesures pour ces carbures aussi. Au lieu de prendre comme précédemment le seuillage à égale distance entre le pic des carbures et le pic de la matrice, il a été pris cette fois-ci au pied du pic de la matrice. Les résultats obtenus, présentés graphiquement dans la Figure 9, montrent que ce changement de réglage de seuil a fait gagner à peu près 1% surfacique aux fractions surfaciques de carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Les résultats se sont du coup rapprochés de ceux issus de Thermo-Calc.



**Figure 9 : Comparaison entre les fractions surfaciques de carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> des trois alliages vieillis à 1250°C (A) et à 1200°C (B) mesurées après seuillage optimisé, avec les prévisions de Thermo-Calc (Comparison of the surface fractions in TaC carbides aged at 1250°C (A) and at 1200°C (B) measured after optimized threshold rating, to the values predicted by Thermo-Calc)**

### *Exploration par les calculs thermodynamiques des états métallurgiques d'autres compositions*

Il est clair que l'accord n'est pas très bon entre les observations expérimentales et les calculs thermodynamiques réalisés avec l'outil résultant de l'association de Thermo-Calc avec la base de données développée à partir de la base de données SSOL. Cependant il y a consensus sur les grandes tendances. Aussi les calculs thermodynamiques ont-ils été réalisés pour explorer la diversité des microstructures possibles en faisant varier les teneurs en Co au-delà de celles des trois alliages de cette étude, ainsi que celles en Cr, en Ta et en C, toujours à partir d'une base Ni (reste)-25Cr-0,4C-6Ta.

### *Variation de la teneur en chrome*

Les sections isothermes du diagramme quinaire avec variation des teneurs en cobalt de 0 à 50 pds.%Co et en chrome de 0 à 40 pds.%Cr, calculées avec Thermo-Calc travaillant avec la base de données SSOL enrichie avec les systèmes comprenant le tantale, sont présentées en Figure 10 pour celle à 1250°C et en Figure 11 pour celles à 1200°C.

Avec l'horizontale 25 pds.%Cr on retrouve les états métallurgiques précédemment calculés pour les trois alliages : matrice + Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> + TaC à partir d'à peu près 15 pds.% de cobalt. On peut voir qu'en additionnant plus de chrome peut, à 1250°C, dangereusement se rapprocher de la nappe liquidus. C'est plus vrai pour les teneurs en cobalt des deux alliages « 4Ni-1Co » et « 3Ni-2Co » que pour l'alliage sans cobalt « 5Ni-0Co » ou pour des alliages avec plus de 40 pds.% de Co (limite base Ni – base Co). Il semblerait, à l'inverse, qu'une diminution de 15 pds.% en chrome rapprocherait aussi d'un domaine semi-liquide, à cette température.

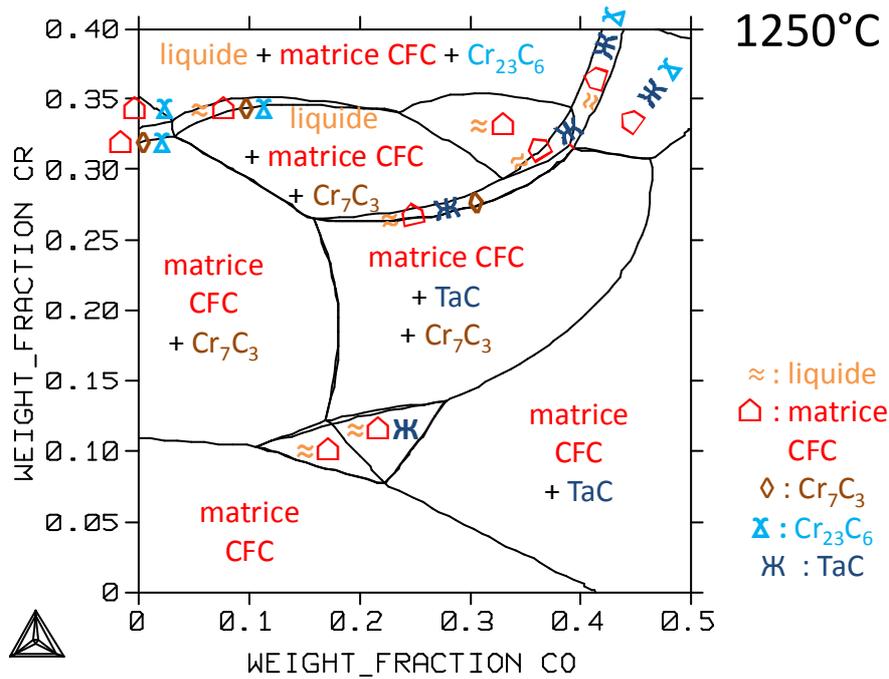


Figure 10 : Coupe isotherme à 1250°C du diagramme quinaire pour {0,4 pds.%C–6 pds.%Ta} et des teneurs en Co et Cr variables (isothermal section at 1250°C of the quinary diagram for {0.4 wt.%C–6 wt.%Ta} for varying contents in Co and Cr)

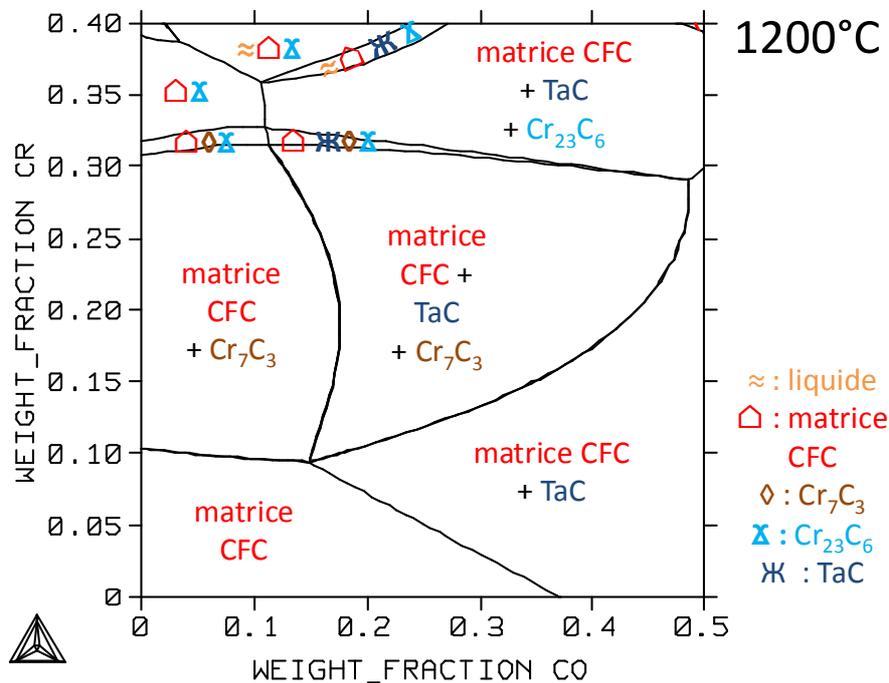


Figure 11 : Coupe isotherme à 1200°C du diagramme quinaire pour {0,4 pds.%C–6 pds.%Ta} et des teneurs en Co et Cr variables (isothermal section at 1200°C of the quinary diagram for {0.4 wt.%C–6 wt.%Ta} for varying contents in Co and Cr)

Par ailleurs une trop grande diminution en chrome induirait aussi une disparition des carbures de chrome, conduisant à un alliage monophasé constitué uniquement de sa matrice austénitique en cas de faible teneur en cobalt, ou biphasé avec la présence des TaC comme uniques carbures. Adopter une teneur en cobalt de 30–40 pds.%Co avec une teneur en chrome descendue à 15–10 pds.%Cr permettrait d’avoir à 1250°C un alliage avec uniquement des carbures de tantale.

A 1200°C, le risque d’être semi-liquide n’existe plus que pour de trop hautes teneurs en chrome (au-delà de 35 pds.%Cr). A part cela, le reste de la partie [0–30 pds.%Cr] n’est guère changé pour ces 50°C en moins.

#### *Variation de la teneur en tantale*

Les sections à 1250°C et à 1200°C obtenues avec les teneurs en Co (0–50 pds.%) et en Ta (0–10 pds.%) variables sont présentées dans les Figure 12 et Figure 13, respectivement. A 1250°C on peut noter qu’à 25 pds.%Cr fixe, il n’y a que peu de risque d’avoir du liquide : pour cela il faut visiblement être très riche en tantale (vers 9 pds.% Ta) et avoir en même temps environ 20 pds.% de cobalt. Il est clair que le cobalt et le tantale, pour 0,4 pds.% de carbone, favorisent tous deux les TaC aux dépens des Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Cela reste vrai à 1200°C.

#### *Variation de la teneur en carbone*

La Figure 14 présente la coupe isotherme à 1250°C et la Figure 15 la coupe isotherme à 1200°C pour des teneurs en cobalt et en carbone variant de 0 à 50 pds.% Co et 0 à 1 pds.% C respectivement. La première observation flagrante est que, pour ces deux températures, le seuil en cobalt (vers 16 pds.%Co) séparant le domaine où seuls les Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> sont présents et celui où les deux carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et TaC sont présents simultanément, est indépendant de la teneur en carbone, pourtant élément d’importance pour des carbures. Il semblerait que de hautes teneurs en carbone, pour cette base Ni(reste)–Co–25Cr–6Ta (pds.%), éloignent les alliages de la présence de liquide (des états pâteux existent à 1250°C vers 0,2C–20Co (pds.%) et curieusement aussi à 1200°C pour des compositions pour lesquelles les alliages sont entièrement solides à 1250°C !!). Par ailleurs, dans les cas où les deux types de carbures sont présents (à partir de 20 pds.%Co), un abaissement en teneur en carbone favoriserait les TaC (qui peuvent se retrouver seuls si la teneur en C est suffisamment abaissée) tandis qu’une augmentation en carbone pour un alliage ne contenant à l’origine que des TaC finit par faire apparaître les Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> en supplément.

## **Conclusion**

Additionner du cobalt progressivement à l’alliage de base Ni–25Cr–0,4C–6Ta a conduit à un certain nombre d’observations pour trois alliages qui ont été précédemment relatées [2020Aranda]. Profitant de la disponibilité de résultats expérimentaux sur les températures de début et de fin de fusion et de solidification, et de métallographie pour deux états d’équilibre

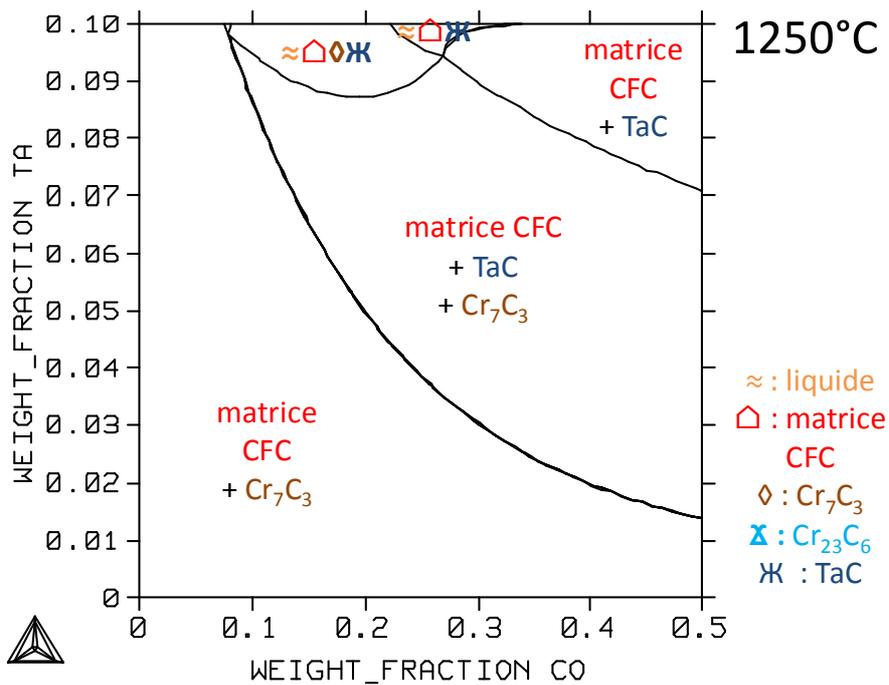


Figure 12 : Coupe isotherme à 1250°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-0,4 pds.%C} et des teneurs en Co et Ta variables (isothermal section at 1250°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-0.4 wt.%C} for varying contents in Co and Ta)

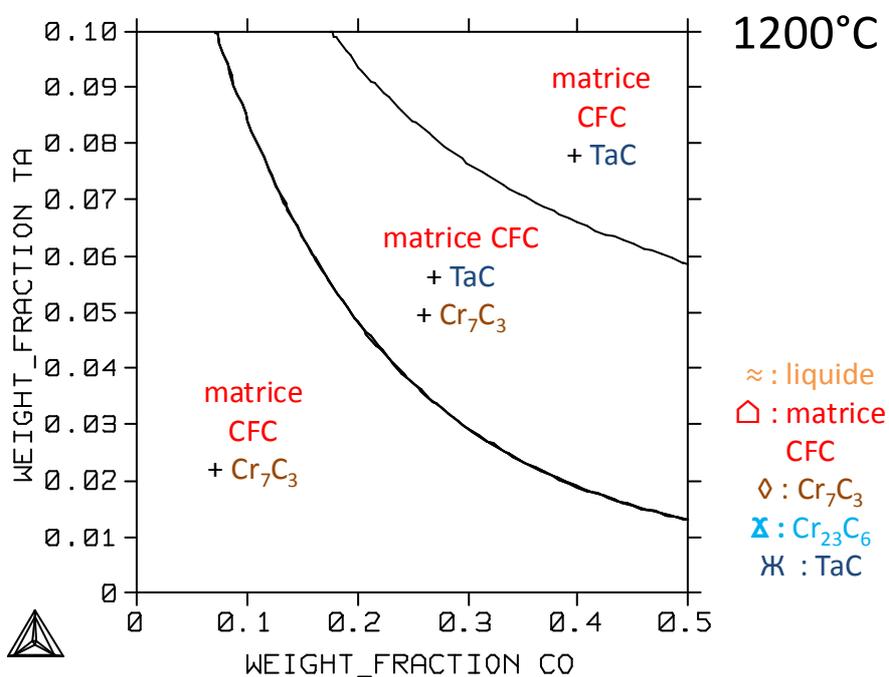


Figure 13 : Coupe isotherme à 1200°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-0,4 pds.%C} et des teneurs en Co et Ta variables (isothermal section at 1200°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-0.4 wt.%C} for varying contents in Co and Ta)

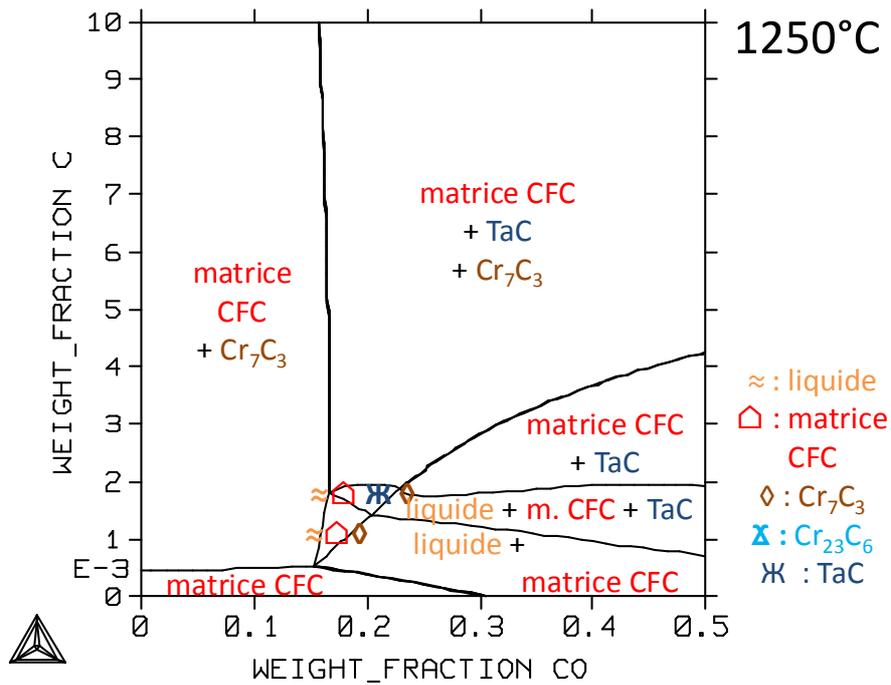


Figure 14 : Coupe isotherme à 1250°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-6 pds.%Ta} et des teneurs en Co et C variables (isothermal section at 1250°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-6 wt.%Ta} for varying contents in Co and C)

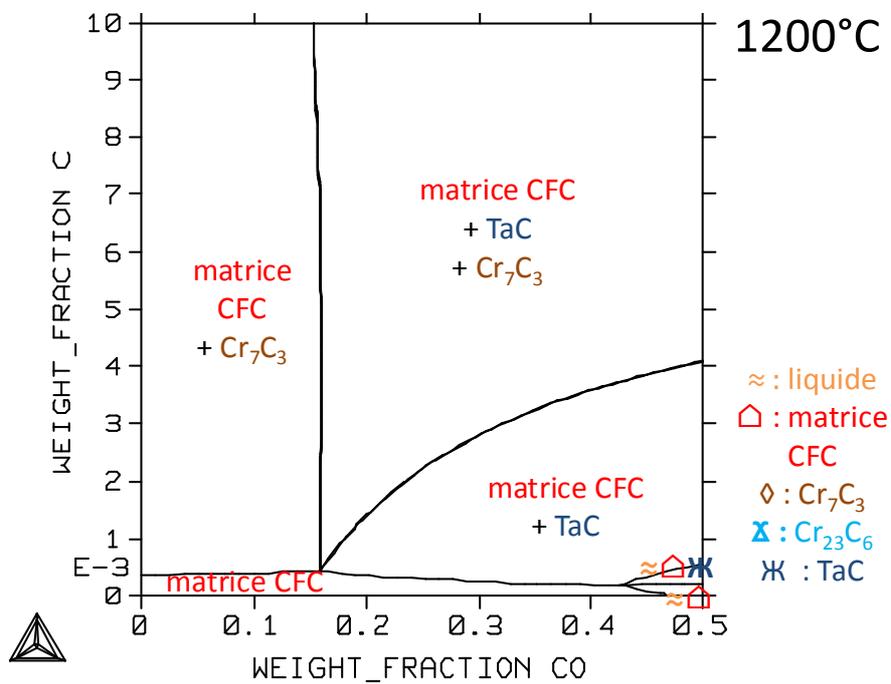


Figure 15 : Coupe isotherme à 1200°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-6 pds.%Ta} et des teneurs en Co et C variables (isothermal section at 1200°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-6 wt.%Ta} for varying contents in Co and C)

thermodynamiques à deux très hautes températures auxquelles de tels alliages pourraient être utilisés, pour une base de données thermodynamique « maison » a pu être testée avec Thermo-Calc. Ses résultats ne sont pas mauvais mais les écarts vus entre les prédictions calculées et les références expérimentales montrent que cette base de données mérite d'être améliorée. Sans attendre ces améliorations, elle permet d'avoir un premier aperçu des effets des éléments d'alliage sur les états solides / solide-liquide à 1250°C et 1200°C. Des possibilités d'échapper à un état partiellement fondu ou de n'avoir que des TaC en termes de carbures, par exemple, ont été aperçues. Elles demandent cependant à être vérifiées après optimisation de la base données, ou par de nouvelles élaborations et de nouveaux essais expérimentaux.

## Remerciements

L'auteur remercie Lionel Aranda et Pierre-Jean Panteix pour leur aide pour l'exposition des échantillons d'alliages à haute température, et Jean-Paul Gomis pour la métallographie faite au microscope électronique à balayage.

## 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 nickel alliés avec du cobalt. hal-02566390v2 (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02566390v2>

[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)

[2001Dumitrescu] Dumitrescu, L.; Ekroth, M.; Jansson, B. Thermodynamic assessment of the Me-Co-C systems (Me = Ti, Ta or Nb). Metallurgical and Materials Transactions A, Volume32A, Pages2167–2174 (2001)

[1999Liu] Liu, Z.; Chang, Y.A. Thermodynamic assessment of the Co-Ta system. Calphad, Volume23, Pages339–356 (1999)

[1999Yuwen] Yuwen, C.; Zhanpeng, J.; Thermodynamic assessment of the Ni-Ta-C ternary system. Volume9, Pages757–763 (1999)

[1996Dupin] Dupin, N.; Ansara, I. Thermodynamic assessment of the Cr–Ni–Ta system. *Zeitschrift für Metallkunde*, Volume87, Pages555–561 (1996)

[1994Ansara] Ansara, I.; Selleby, M. Thermodynamic analysis of the Ni–Ta system. *Calphad*, Volume18, Pages99–107 (1994)

[1993Dupin] Dupin, N.; Ansara, I. Thermodynamic assessment of the Cr–Ta system. *Journal of Phase Equilibria*, Volume14, Pages451–456 (1993)



**Work Written @ Home**

Pont à Mousson, le 3 juin 2020