



**HAL**  
open science

# Comparaisons d'états métallurgiques expérience ↔ thermodynamique pour trois alliages à base de cobalt contenant Ni, 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 cobalt contenant Ni, Cr, C et Ta comme éléments d'alliages. 2020. hal-02767932v1

**HAL Id: hal-02767932**

**<https://hal.science/hal-02767932v1>**

Preprint submitted on 4 Jun 2020 (v1), last revised 6 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 cobalt  
contenant Ni, Cr, C et Ta comme éléments  
d'alliages**

*Comparison of metallurgical states {experiments ↔ thermodynamics} for three alloys based on cobalt and containing Ni, 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 4 juin 2020 / Submitted on June 4<sup>th</sup>, 2020

Citation : P. Berthod, hal-02767932 (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02767932>

**Résumé :** Les trois alliages Co(Ni)–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 cobalt ; Hautes températures ; Microstructures ; Calculs thermodynamiques ; Comparaisons métallographie ↔ calculs ; Effets théoriques de variations de composition

*Abstract:* The three nickel-based alloys Co(Ni)–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:* Cobalt alloys; High temperatures; Microstructures; Thermodynamical calculations; Metallography ↔ calculations comparisons; Theoretical effects of composition variations

## Introduction

Encore plus que les superalliages à base de nickel, les superalliages à base de cobalt sont concernés par le renforcement par des carbures. Essentiellement polycristallins les superalliages basés sur le cobalt peuvent être très utilement renforcés aux joints de grains par des carbures primaires (apparus à la solidification) et par des carbures secondaires (précipités lors de traitements thermiques spécifiques) [2002Donachie]. Dans les deux cas la persistance des carbures lors de séjours prolongés à haute température est essentielle pour la pérennité du blocage des dislocations (carbures secondaires) et celle de la cohésion intergranulaire (carbures primaires). Comme la résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température des superalliages base cobalt repose essentiellement sur la présence d'assez grandes quantités de chrome [2008Young], les carbures les plus courants dans les superalliages à base de cobalt sont des carbures de chrome. Ces derniers ne sont pas très stables à très haute température et on constate souvent qu'après quelques dizaines d'heures seulement passées au-dessus de 1000°C les carbures de chrome sont sensiblement affectés : fragmentation et globularisation des carbures primaires, disparition ou coalescence des carbures secondaires. Des carbures plus stables sont préférables pour de tels niveaux de température de service, tels que les carbures de tantale TaC. A condition de concevoir des compositions de superalliages base cobalt chromino-formeurs en respectant la parité atomique entre carbone et tantale, il est possible d'obtenir des superalliages dont les carbures ne sont que des TaC [2003Berthod]. Pour peu qu'ils soient assez nombreux (mais pas trop), avec par exemple une teneur en carbone entre 0,3 et 0,7 pds.%C et la teneur correspondante en tantale, les carbures primaires peuvent se présenter sous forme de carbures dits « en écriture Chinoise » ou « script » très favorables à la solidarisation interdendritique et intergranulaire. Précipités de façon fine, dense et homogène au moyen de traitements thermiques spécifiques (paliers de remise en solution et de reprecipitation effectués à des températures généralement un peu plus élevées que pour les carbures de chrome), les TaC secondaires restent plus longtemps dans la matrice pour gêner plus durablement le mouvement des dislocations.

Beaucoup de superalliages à base de cobalt contiennent aussi du nickel. Cet élément est souvent ajouté pour inhiber la transformation allotropique Cubique Faces Centrées (CFC) ↔ Hexagonal Compact (HC) qui peut se produire en cas de cyclage thermique, avec des conséquences possiblement défavorables sur le plan géométrique/dimensionnel et endommagement de l'alliage. Un autre effet positif de la présence de nickel est de rendre plus facile la diffusion volumique du chrome en situation d'oxydation ou de corrosion, et par là de favoriser l'obtention et la persistance du comportement chromino-formeur garant d'une grande résistance à ces agressions chimiques à haute température. Dans le cas spécifique des superalliages de cobalt pour lesquels on compte beaucoup sur les carbures de tantale pour de bonnes performances mécaniques à haute température, le nickel – s'il est trop présent – peut présenter un problème dans le sens que le carbone peut être plus équitablement partagé entre le tantale et le chrome pour former les carbures correspondants [2004Berthod].

Afin de bien choisir la teneur en nickel à introduire dans la composition chimique d'un superalliage à base de cobalt chromino-formeur conçu pour ne contenir que des carbures TaC, la modélisation thermodynamique peut être d'une grande efficacité, à condition que la

base de données thermodynamiques exploitée par le logiciel soit de qualité suffisante. Dans cette étude, un outil de modélisation constitué de la version N du logiciel Thermo-Calc et d'une base de données dérivée de la base SSOL enrichie de la description de systèmes faisant intervenir le tantale, a été testé en confrontant ses prévisions à des résultats expérimentaux disponibles concernant des alliages de type  $\text{Co}(\text{reste})\text{-}x\text{Ni}\text{-}25\text{Cr}\text{-}0,4\text{C}\text{-}6\text{Ta}$ , avec  $x = 0, 13,7$  et  $27,4$ , toutes teneurs étant massiques [2020Aranda]. Cette évaluation complète celle très récemment réalisée pour des alliages base nickel de type  $\text{Ni}(\text{reste})\text{-}x\text{Co}\text{-}25\text{Cr}\text{-}0,4\text{C}\text{-}6\text{Ta}$  ( $x = 0, 13,7$  et  $27,4$  également, pds.%) [2020Berthod]. Par la suite, s'il a donné des résultats suffisamment corrects, l'outil de modélisation thermodynamique sera utilisé pour explorer comment la microstructure de tels alliages peut réagir suite à des modifications des teneurs en chrome, en tantale et en carbone, en fonction de la teneur adoptée pour le nickel.

## Détails expérimentaux

Cette partie commence par résumer les détails expérimentaux qui ont conduit aux alliages et aux résultats de leur caractérisation thermique et métallographique. La partie correspondant spécifiquement la présente étude est celle des calculs thermodynamiques).

### *Origine des alliages (rappels [2020Aranda])*

- Compositions concernées : base  $\text{Co}(\text{reste})\text{-}25\text{Cr}\text{-}0,4\text{C}\text{-}6\text{Ta}$  (% pds), avec présence de cobalt, au détriment du nickel de l'alliage de base (nommé  $5\text{Co}\text{-}0\text{Ni}$ ), à la hauteur de  $13,7$  pds.% (alliage «  $4\text{Co}\text{-}1\text{Ni}$  ») ou de  $27,4$  pds.% (alliage «  $3\text{Co}\text{-}2\text{Ni}$  »)
- 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 (rappels [2020Aranda])*

- Appareil SETARAM TG-ATD 92 ; échantillons  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  en creuset alumine cylindrique ;
- cycle 1 :  $25^\circ\text{C} \rightarrow 1200^\circ\text{C}$  à  $+20^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $1200^\circ\text{C} \rightarrow 1500^\circ\text{C}$  à  $+5^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $1500^\circ\text{C} \rightarrow 1200^\circ\text{C}$  à  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$
- cycle 2 :  $1200^\circ\text{C} \rightarrow 1500^\circ\text{C}$  à  $+5^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $1500^\circ\text{C} \rightarrow 1200^\circ\text{C}$  à  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $1200^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$  à  $-20^\circ\text{C min}^{-1}$

### *Expositions à haute température (rappels [2020Aranda])*

- Découpe des lingots au moyen d'une tronçonneuse métallographique
- Échantillons compacts d'environ  $0,5 \text{ cm}^3$  pour les expositions à haute température
- Expositions à haute température de  $170\text{h}$  à  $1200^\circ\text{C}$  en four résistif sans inertage
- Expositions à haute température de  $70\text{h}$  à  $1250^\circ\text{C}$  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 (rappels [2020Aranda])**

- 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/ER prises à  $\times 1000$ , 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 « 5Co-0Ni » : Co (reste) – 25Cr – 0,4C – 6 Ta (teneurs massiques)

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

Alliage « 3Co-2Ni » : alliage « 5Co-0Ni » avec 27,4 pds.%Ni 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.

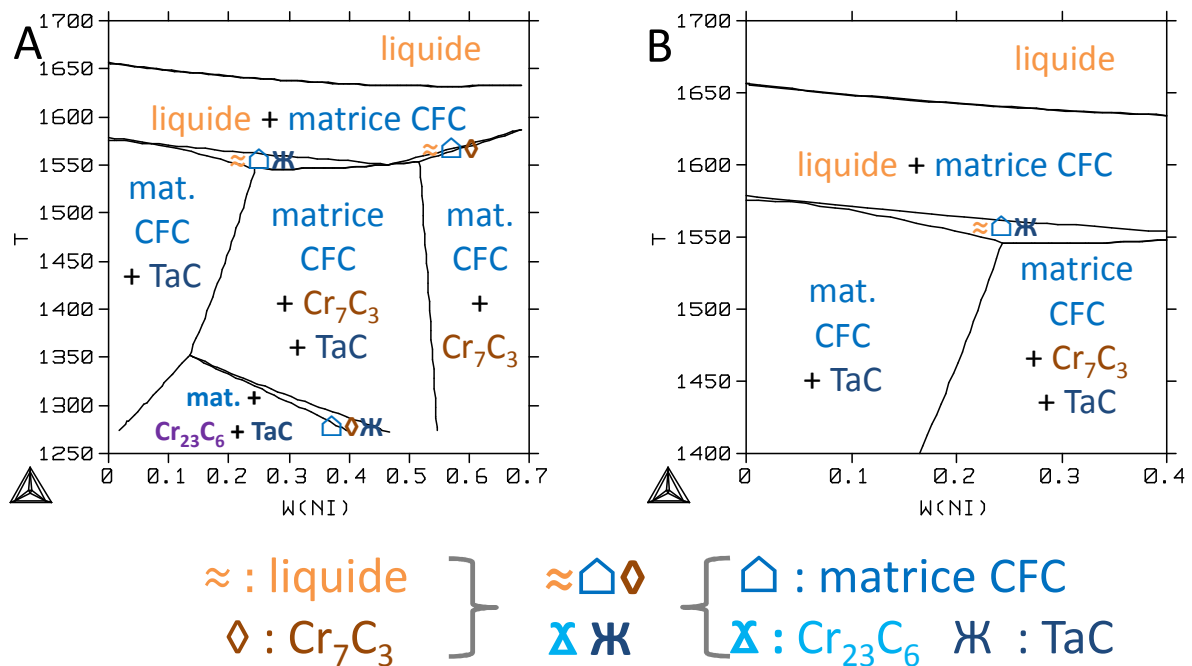
**Tableau 1 / Table 1: Compositions chimiques des trois alliages de l'étude (pds.%) (MEB/EDS sur 5 plages  $\times 1000$ ) (chemical compositions of the three studied alloys; SEM/EDS on 5 full frames areas  $\times 1000$ ) [2020Aranda]**

Alliages ( $\times 1000$ ) pds.%	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 vu 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 cobalt par du nickel 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%Ni massiques × 1250 à 1700K}, est présenté dans la partie gauche (A) de la Figure 1. Une version agrandie sur [0, 40 pds.%Ni] × [1400, 1700K] donnée à droite (B) permet de mieux distinguer les fuseaux d'état pâteux côté riche en Co. En partie supérieure de ces courbes isoplèthes on peut voir que la température de liquidus tend à diminuer légèrement jusqu'à environ 60% pds.%Ni puis amorcer une remontée au fur et à mesure de la substitution du cobalt par le nickel. La température de solidus diminue clairement dès les premiers ajouts de nickel. Après environ 25 pds.%Ni d'addition, la diminution du solidus s'arrête et une très lente remontée lui succède. Il faut attendre presque 50 pds.%Ni pour voir le solidus remonter plus franchement. 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 Co–Ni–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 Co–Ni–Cr–C–Ta quinary diagram between 1250K and 1700K (A) and details of the high temperature part of this section elsewhere limited to 40 pds.%Ni (B))

Côté solidification on peut noter que, quelque-soit le taux de substitution de Co par Ni, 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 70°C jusqu'à 50 pds.%Co ajoutés, puis diminue jusqu'à 50°C à l'approche des 70 pds.%Ni. 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 a bien montré la présence d'un réseau dendritique dans tous les cas [2020Aranda]. La seconde phase solide à apparaître est le carbure de tantale pour des teneurs en nickel de 0 à 45 pds.%Ni environ, la structure restant ensuite figée à l'état biphasé {matrice base nickel CFC + TaC} (pour moins de 20–25 pds.%Ni) ou voyant une fin de solidification avec apparition de carbures  $Cr_7C_3$  (entre 25 et 45 pds.%Ni environ). Pour les alliages à plus de 20 pds.%Ni, la seconde phase solide à apparaître est le carbure de chrome  $Cr_7C_3$ . Les carbures TaC peuvent possiblement apparaître par la suite, en fin de solidification quand la teneur en cobalt de l'alliage est dans le voisinage de 45 pds.%Ni, en cours de refroidissement à l'état solide (Ni toujours très près de 45 pds.%). Pour des teneurs encore supérieures en Ni (alliages donc base nickel et non plus base cobalt), les TaC peuvent ne plus apparaître, même à l'état solide. En revenant vers les  $Cr_7C_3$ , il faut ajouter que le refroidissement vers les basses températures est censé les faire disparaître, au profit d'un autre type de carbure de chrome – les  $Cr_{23}C_6$  – en lesquels ils vont se transformer à une température d'autant plus basse que la quantité de nickel ajoutée est grande. Mais il faut pour cela que le refroidissement à l'état solide soit assez lent pour permettre cette transformation.

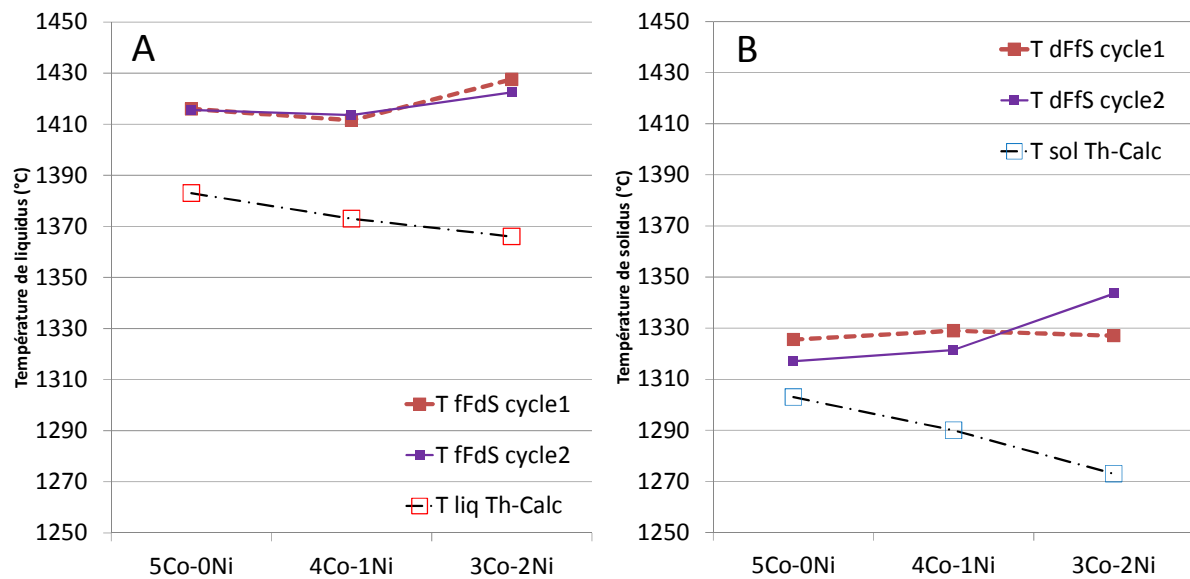
#### ***Comparaison des températures bornes des intervalles de fusion et de solidification avec les liquidus et solidus déterminés par calcul thermodynamique***

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 : Co), 13,7Ni–25Cr–0,4C–6Ta (reste : Co) et 27,4Ni–25Cr–0,4C–6Ta (reste : Co). Les valeurs obtenues sont tracées dans la Figure 2 (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 30 à 50°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 20°C et 70°C, à peu près. De plus les tendances d'évolution des températures expérimentales et des températures calculées en fonction de la teneur en nickel sont différentes.

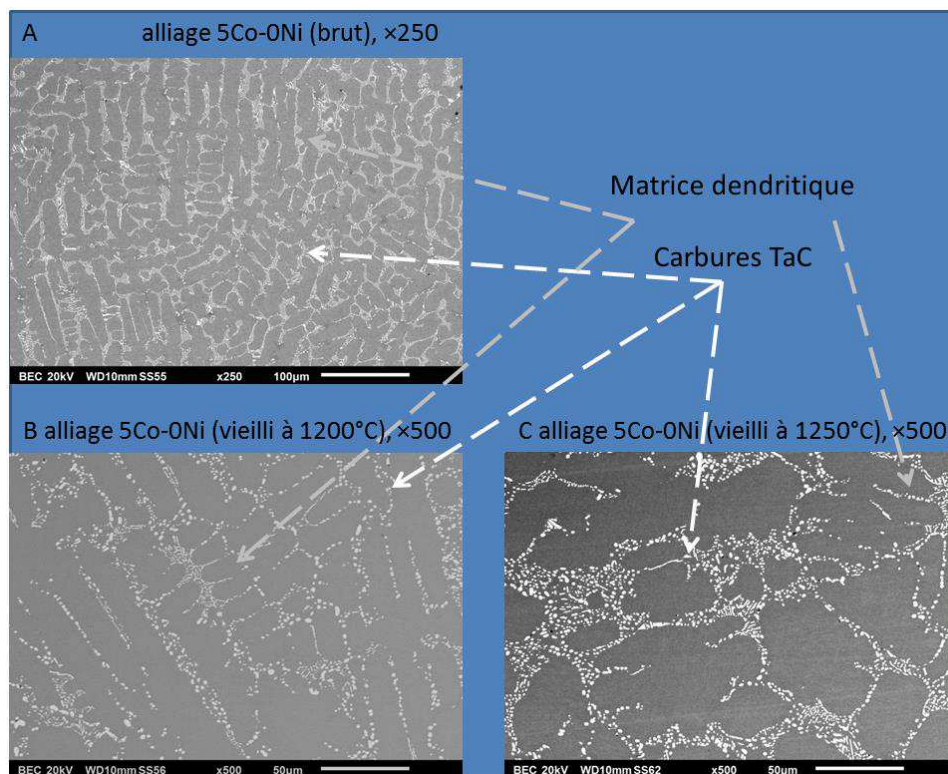
#### ***Microstructures à l'état brut de coulée et après exposition à haute température***

Les microstructures des alliages « 5Co–0Ni », « 4Co–1Ni » et « 3Co–2Ni » 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).

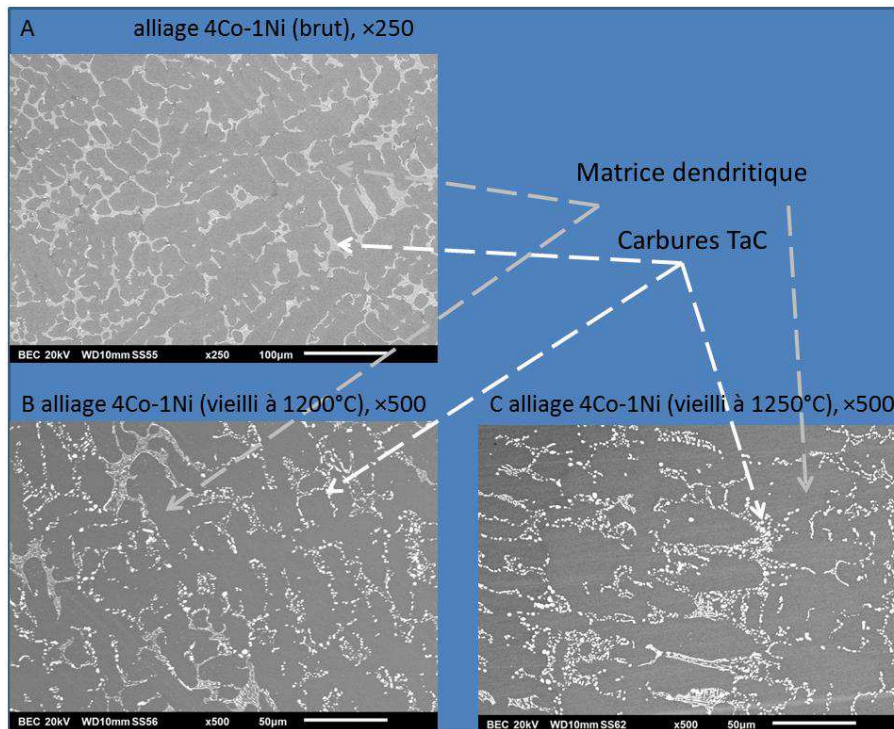




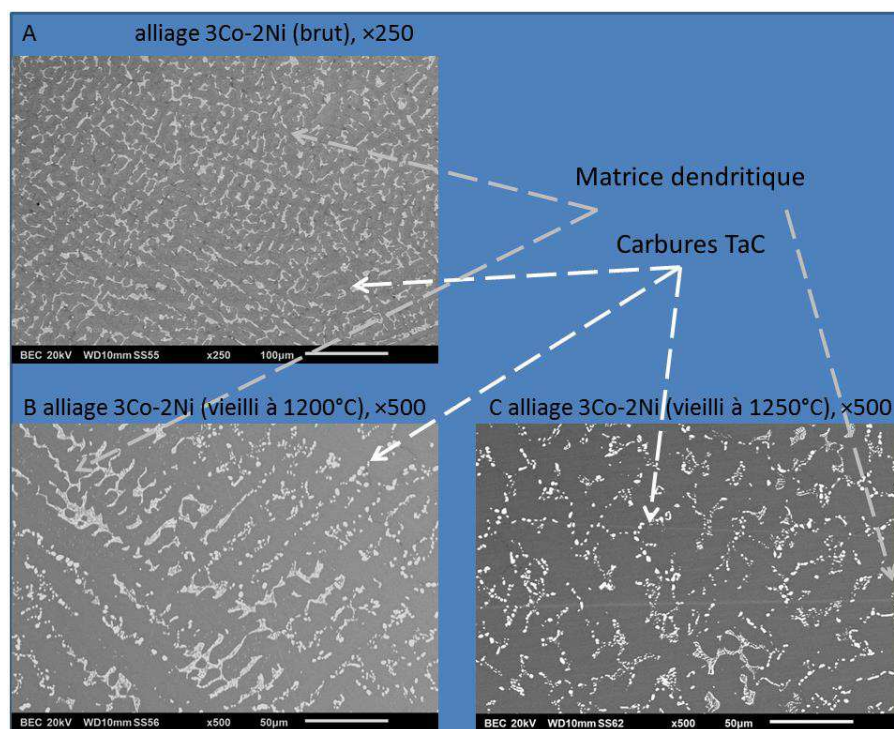
**Figure 2 : Comparaison entre les températures moyennes {fin fusion, début solidification} des trois alliages et leurs températures de liquidus calculées avec Thermo-Calc (A), et entre leurs températures moyennes {début fusion, fin de solidification} et leurs températures de solidus calculées avec Thermo-Calc (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))**



**Figure 3 : Microstructures de l'alliage 5Co-0Ni 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 5Co-0Ni 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, SEM in BSE mode at  $\times 250$  (A) or  $\times 500$  (B, C))**



**Figure 4 :** Microstructures de l'alliage 4Co-1Ni 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 4Co-1Ni 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, SEM in BSE mode at  $\times 250$  (A) or  $\times 500$  (B, C)*)



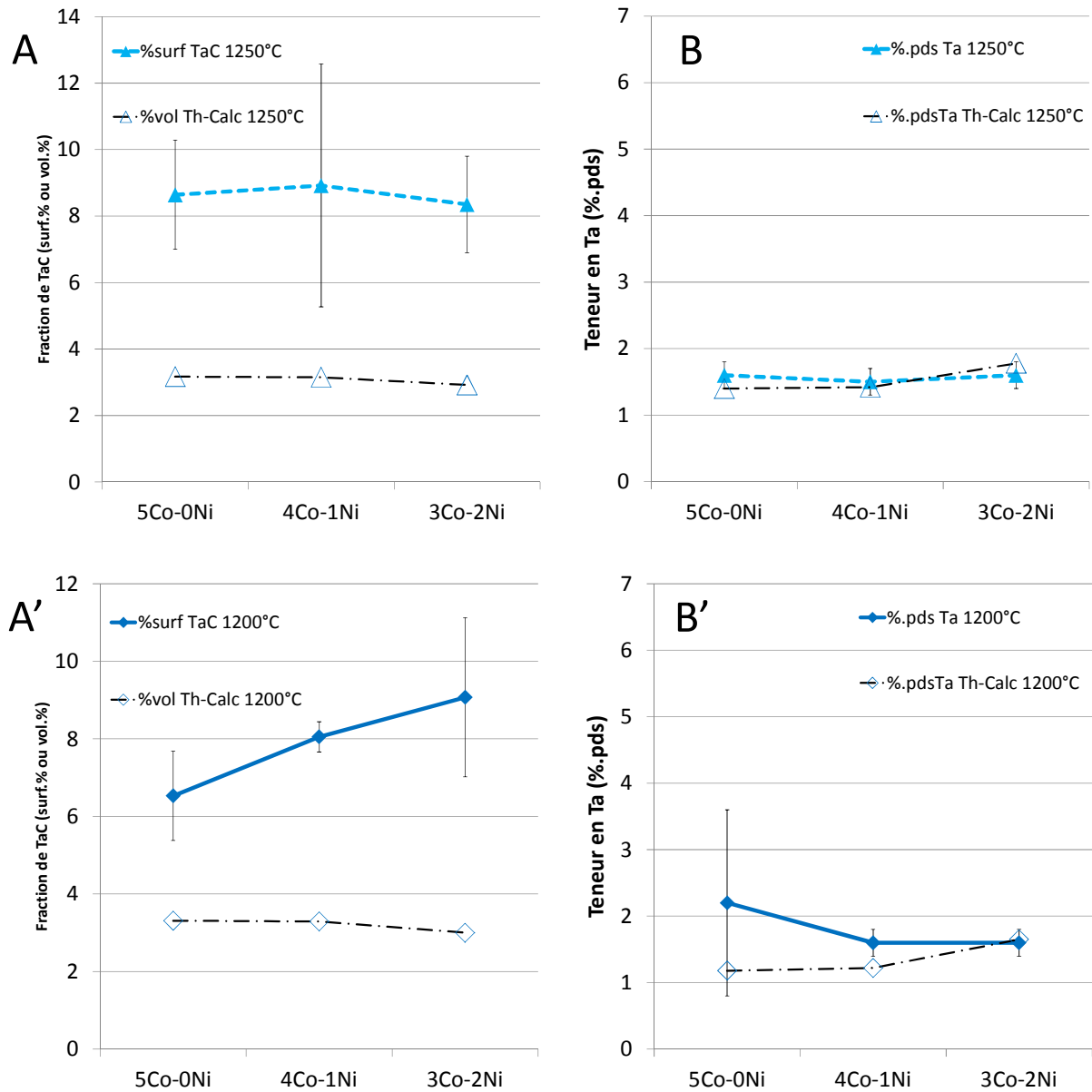
**Figure 5 :** Microstructures de l'alliage 3Co-2Ni à l'état brut de coulée (A), à l'état vieilli 170h à 1200°C (B) et à l'état vieilli 70h à 1250°C (C) telles que visibles au MEB en mode ER au grossissement  $\times 250$  (A) ou  $\times 500$  (B, C) (*As-cast microstructures of the 3Co-2Ni alloy in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

Les trois alliages sont composés chacun d'une matrice dendritique et d'un réseau interdendritique de carbures de tantale. Après l'un ou l'autre des deux séjours à haute température, ces carbures se retrouvent fragmentés. Ils n'ont par contre quasiment pas coalescé, si bien que malgré leur transformation en chapelets de carbures globuleux on devine toujours la morphologie initiale script qu'ils avaient à l'origine.

La comparaison qualitative entre ces microstructures réelles et les prévisions thermodynamiques (Figure 1) révèle, en plus du désaccord précédemment vu au sujet des températures associées au liquidus ou au solidus, un petit désaccord au niveau du nombre des phases carbures et de leurs natures. Il n'y a pas de soucis pour l'alliage dépourvu de nickel : matrice + TaC tant pour les prévisions thermodynamiques que pour l'alliage réel. Pour une teneur en nickel de 13.7 pds.% quasiment aucun carbure de chrome n'était attendu, au moins à la solidification. Des  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  étaient censés apparaître au cours du refroidissement par précipitation à l'état solide. L'alliage réel ne contient que des TaC, et l'absence des  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  peut s'expliquer par une croissance des  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  inhibée par la vitesse de refroidissement trop grande (lingot au contact du creuset métallique refroidi). Le seul désaccord entre prévisions et microstructure obtenue réellement réside dans la quasi-absence de carbures de chrome dans l'alliage avec 27.4 pds.%Ni. On peut juste noter quelques rares cordons noirs dans certains joints interdendritiques ou intergranulaires. Ce dernier contient donc essentiellement des carbures TaC, alors qu'une quantité significative de carbures de chrome,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sans doute partiellement transformés en  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  auraient dû figurer dans la microstructure selon les calculs thermodynamiques.

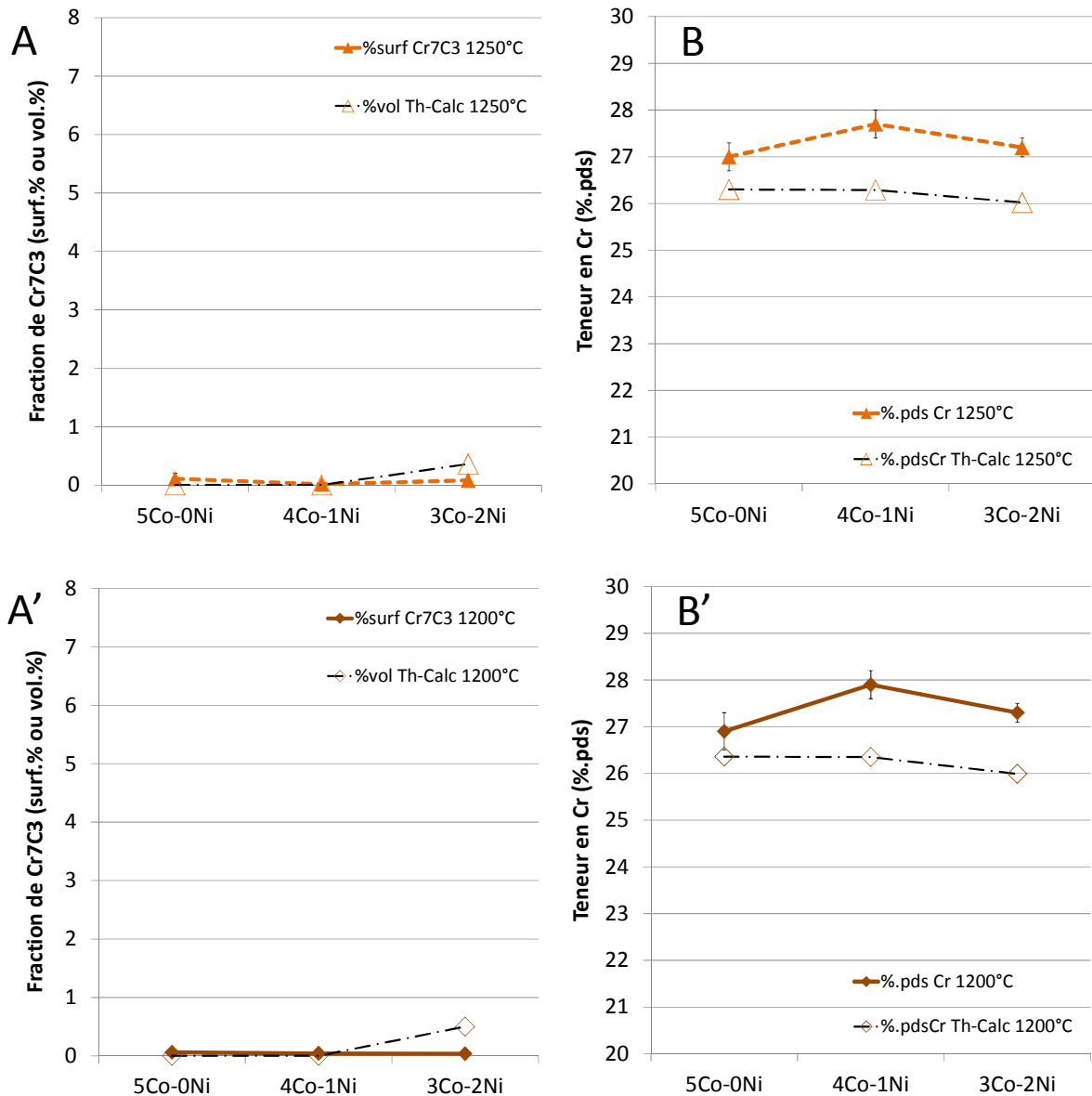
Reprenant les mesures de fractions surfaciques de carbures précédemment réalisées [2020Aranda], les valeurs de fraction volumique déduites des fractions massiques déterminées par Thermo-Calc en utilisant les masses volumiques de la matrice (estimée à  $9\text{ g cm}^{-3}$ ) et de chacun des deux types 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  $1250^\circ\text{C}$  ou à  $1200^\circ\text{C}$ . En revanche les teneurs en tantale dans la matrice mesurées par EDS sont plutôt bien en accord avec celles déterminées par Thermo-Calc. Cela amène à penser que la mesure des fractions surfaciques par analyse d'image a été faite d'une façon qui a mené à leur surévaluation. Par ailleurs il y a aussi une bonne cohérence entre l'évolution, en fonction de l'enrichissement en nickel, de la fraction surfacique de TaC et de celle de la teneur en Ta dans la matrice, à l'inverse l'une de l'autre.

La mesure de fractions surfaciques de carbures de chrome a tout de même été tentée. Ces valeurs expérimentales de fraction de carbures de chrome et celles calculées avec Thermo-Calc sont présentées en Figure 7. Elles sont en très bon accord dans le sens qu'elles sont toutes très faibles, que ce soit pour  $1250^\circ\text{C}$  ou pour  $1200^\circ\text{C}$ .



**Figure 6 : Comparaison entre les fractions surfaciques de carbures TaC des trois alliages vieillies 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)*



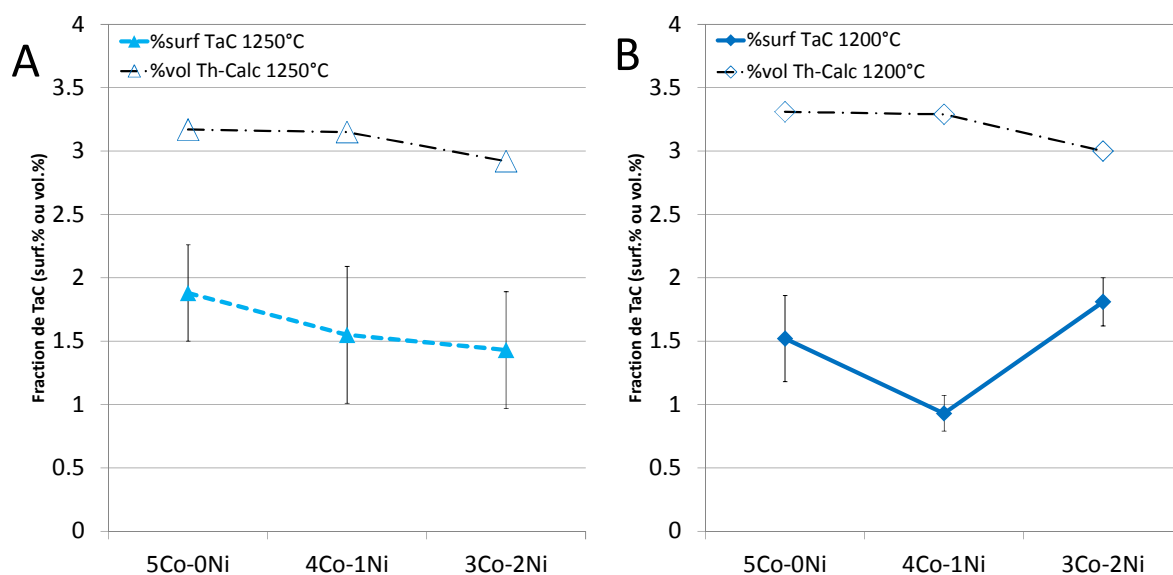
**Figure 7 : Comparaison entre les fractions surfaciques de carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> des trois alliages vieillis à 1250°C (A) et à 1200°C (A'), et leurs teneurs en Cr dans leurs matrices à 1250°C (B) et à 1200°C (B') avec les prévisions de Thermo-Calc**

*(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 ont énormément changé, diminuant beaucoup à tel point que, de largement supérieures aux valeurs déduite des fractions massiques données par les calculs thermodynamiques, elles en sont devenues au contraire bien inférieures. Cela met en lumière l'importance du seuillage choisi. Du fait de la grande « brillance » des carbures de tantale en mode ER, il est difficile de faire la part de ce qui réellement émerge « à l'air libre » du carbure TaC et de ce qui n'est que juste un peu masqué par une fine couche de matrice. Travailler par analyse d'image sur les carbures de tantale à numéro atomique moyen double de celui de la matrice – du moins de la façon suivie dans cette étude – n'est manifestement pas très pertinent. Peut-être vaut-il mieux déduire les fractions massiques de TaC de la teneur résiduelle en tantale dans la matrice, puis les convertir en fractions volumiques et surfaciques. L'attaque métallographique (aux réactifs de Groesbeck et de Murakami) suivi de l'acquisition de photographies au microscope optique et de l'analyse d'image peut aussi être un autre moyen intéressant.



**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)**

### ***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 Ni 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 Co (reste)-25Cr-0,4C-6Ta.

#### *Variation de la teneur en chrome*

Les sections isothermes du diagramme quinaire avec variation des teneurs en nickel 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 9 pour celle à 1250°C et en Figure 10 pour celles à 1200°C. On peut clairement y voir, dans chacune de ces coupes isothermes, qu'un vaste espace existe pour un état biphasé {matrice + carbures TaC}, mais sa borne supérieure décroît avec l'augmentation de la teneur en nickel. La teneur admissible en chrome pour conserver cet état biphasé descend globalement de 35 pds.%Cr en l'absence de nickel, à guère plus que 10 pds.%Cr pour 50 pds.%. Si on considère que 25 pds.%Cr est indispensable pour garantir un comportement chromino-formeur, la conservation d'un état biphasé caractérisé par l'exclusive présence de TaC comme unique phase carbure impose de ne pas avoir plus de 20 pds.%Ni.

#### *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 11 et Figure 12, respectivement. La teneur en tantale, mais aussi celle en nickel, ont une influence claire sur la population de carbures. Le tantale, logiquement, favorise les TaC et défavorise les Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> à C constant, et le nickel, qui pourtant n'intervient pas dans ces carbures, a lui aussi un effet, inverse à celui du tantale. Pour 0,4pds.%C, la teneur massique en tantale en l'absence de nickel est 6 pds.%Ta à 1250°C et 5 pds.%Ta à 1200°C. Tout ajout de nickel induit un risque de présence de carbures de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, carbure manifestement favorisé par le nickel.

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

La Figure 13 présente la coupe isotherme à 1250°C et la Figure 14 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. Ajouter du carbone progressivement a visiblement un premier effet que l'on n'aurait pas forcément imaginé : augmenter la réfractarité de l'alliage faire en sorte qu'il soit bien 100% solide aux deux températures. Le second effet, plus attendu, est de former des carbures : déjà des carbures TaC, et seulement après des carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, en supplément. A teneur en Ta fixée, il ne faut donc pas mettre trop de carbone dans la composition chimique de l'alliage si on désire rester avec un réseau fait de carbures TaC exclusivement.

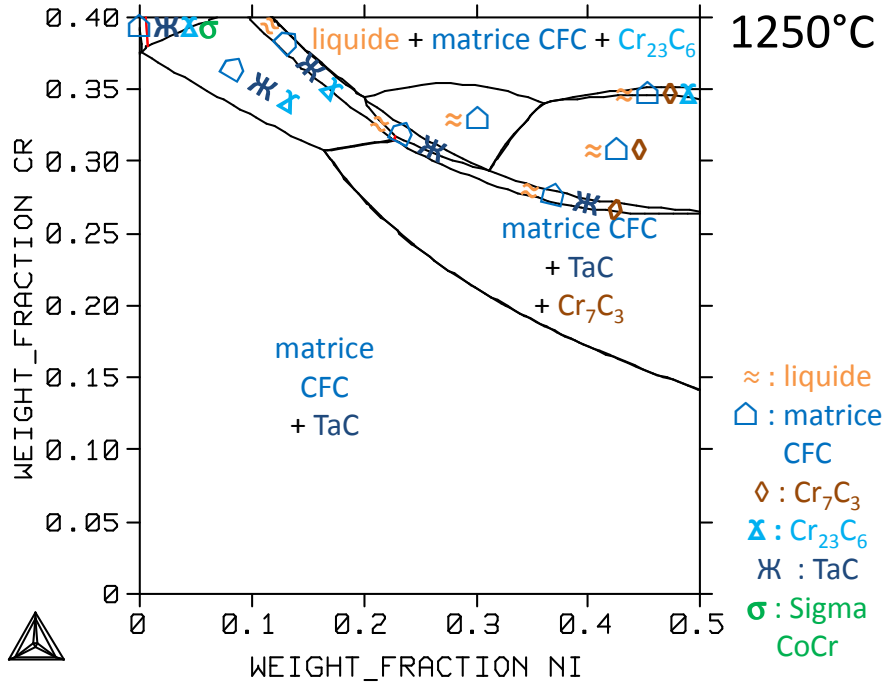


Figure 9 : Coupe isotherme à 1250°C du diagramme quinaire pour {0,4 pds.%C-6 pds.%Ta} et des teneurs en Ni et Cr variables (isothermal section at 1250°C of the quinary diagram for {0.4 wt.%C-6 wt.%Ta} for varying contents in Ni and Cr)

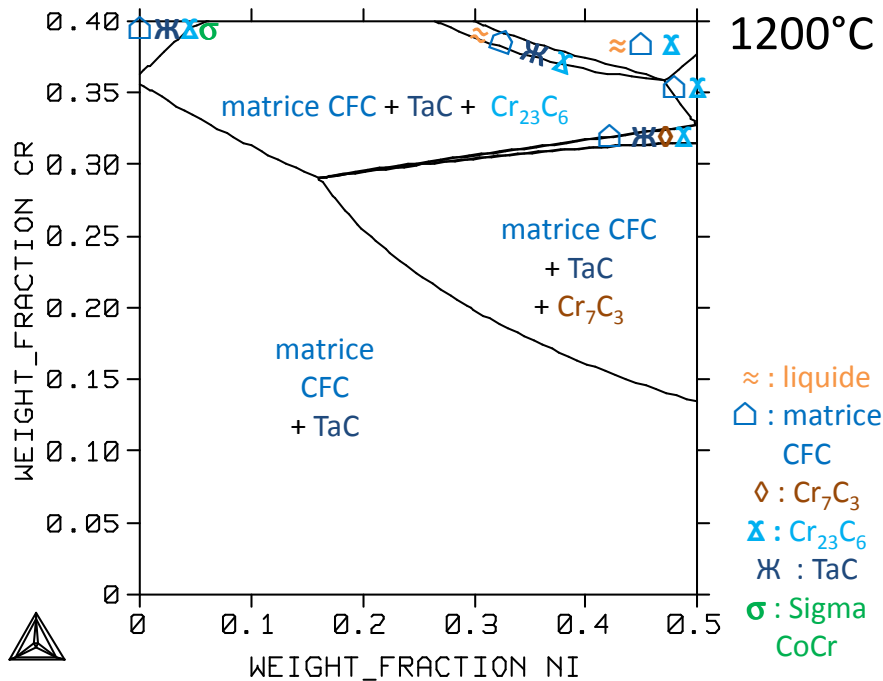


Figure 10 : Coupe isotherme à 1200°C du diagramme quinaire pour {0,4 pds.%C-6 pds.%Ta} et des teneurs en Ni et Cr variables (isothermal section at 1200°C of the quinary diagram for {0.4 wt.%C-6 wt.%Ta} for varying contents in Ni and Cr)



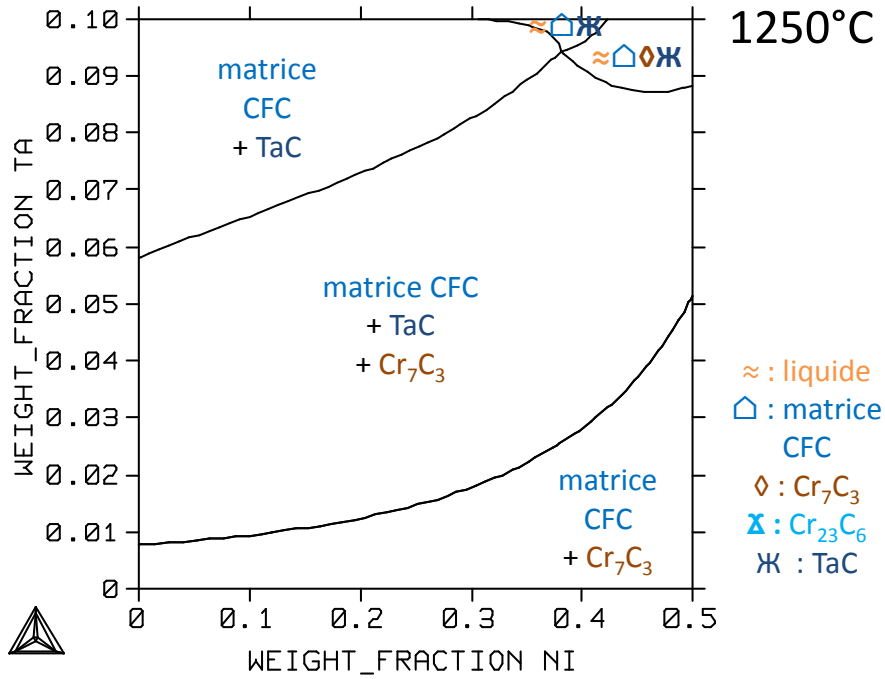


Figure 11 : Coupe isotherme à 1250°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-0,4 pds.%C} et des teneurs en Co et Ta variables (isothermal section at 1250°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-0.4 wt.%C} for varying contents in Co and Ta)

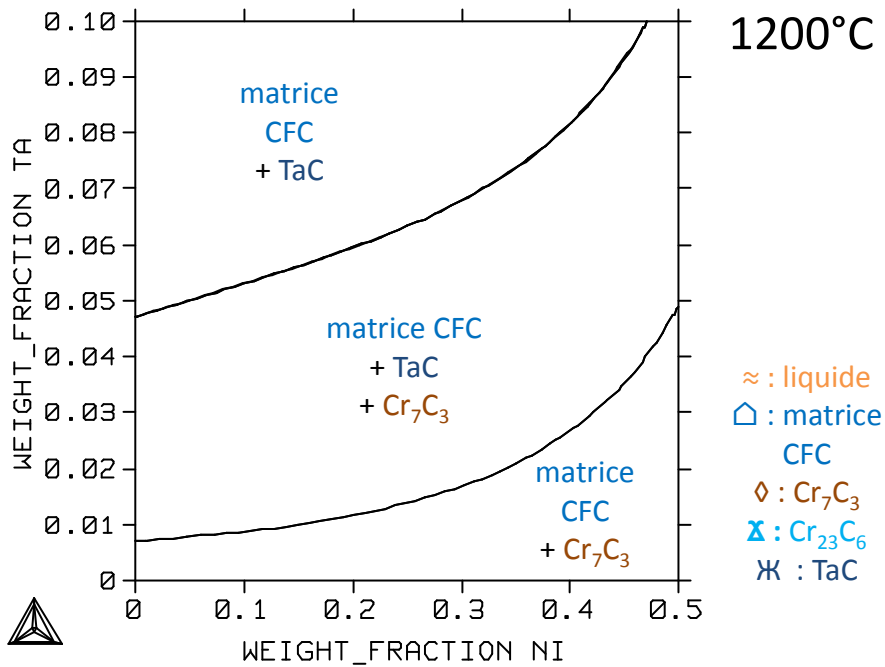


Figure 12 : Coupe isotherme à 1200°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-0,4 pds.%C} et des teneurs en Ni et Ta variables (isothermal section at 1200°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-0.4 wt.%C} for varying contents in Ni and Ta)

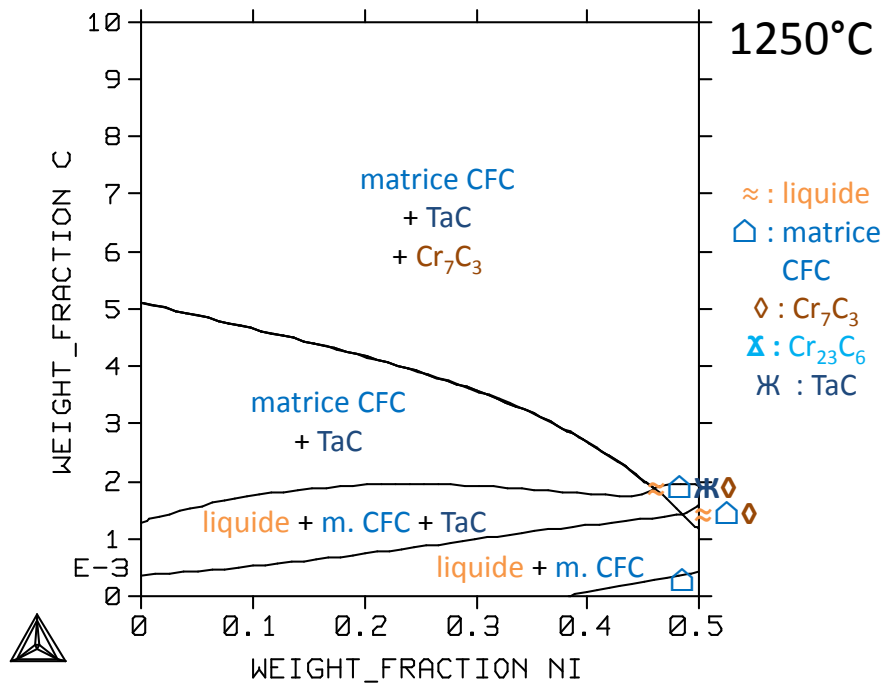


Figure 13 : Coupe isotherme à 1250°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-6 pds.%Ta} et des teneurs en Ni et C variables (isothermal section at 1250°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-6 wt.%Ta} for varying contents in Ni and C)

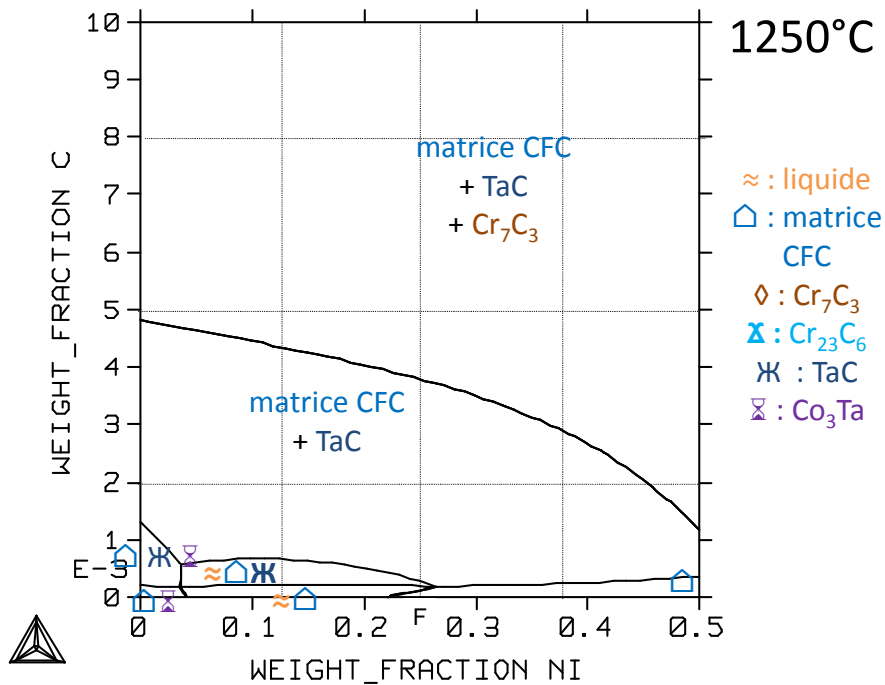


Figure 14 : Coupe isotherme à 1200°C du diagramme quinaire pour {25 pds.%Cr-6 pds.%Ta} et des teneurs en Ni et C variables (isothermal section at 1200°C of the quinary diagram for {25 wt.%Cr-6 wt.%Ta} for varying contents in Ni and C)

## Conclusion

Additionner du nickel progressivement à l'alliage de base Co–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, ces données ont servi à évaluer la justesse des calculs thermodynamiques exploitant une base de données additionnée de nouvelles descriptions de systèmes faisant intervenir le tantale. Manifestement, cette base de données reste à améliorer côté prévision des températures frontières entre l'état 100% liquide et l'état pâteux et entre l'état pâteux et l'état 100% solide. Des désaccords entre résultats expérimentaux et résultats calculés ont aussi été constatés au sujet des microstructures d'équilibre à 1250°C et à 1200°C. Les tendances étant tout de même bonnes, l'outil de modélisation thermodynamique a été utilisé pour des calculs d'équilibre à ces deux hautes températures, ce qui a permis de montrer qu'il était possible avec de guider des choix de compositions pour gérer la population des carbures existant à haute température, en ajustant avec un levier tantale les effets d'un levier nickel, ou avec un levier carbone, ceux du levier chrome.

## 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 cobalt alliés avec du nickel. hal- hal-02564348v2 (2020)

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal- hal-02564348v2>

[2020Berthod] Berthod, P., Comparaisons d'états métallurgiques {expérience ↔ thermodynamique} pour trois alliages à base de nickel contenant Co, Cr, C et Ta comme éléments d'alliages. Hallllllllllllllllllllll

httpssssssssssssssssssssssssss

[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)

[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 4 juin 2020