



HAL
open science

Conception et étude métallographique d'alliages à haute entropie CoNiFeMnCr équimolaires bruts de fonderie additionnés ou non de C + Hf ou Ta, pour explorer leur potentiel à être renforcés mécaniquement à chaud par carbures MC

Patrice Berthod

► **To cite this version:**

Patrice Berthod. Conception et étude métallographique d'alliages à haute entropie CoNiFeMnCr équimolaires bruts de fonderie additionnés ou non de C + Hf ou Ta, pour explorer leur potentiel à être renforcés mécaniquement à chaud par carbures MC. 2022. hal-03636294

HAL Id: hal-03636294

<https://hal.science/hal-03636294>

Preprint submitted on 9 Apr 2022

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.

**Conception et étude métallographique
d'alliages à haute entropie CoNiFeMnCr
équimolaires bruts de fonderie
additionnés ou non de C + Hf ou Ta, pour
explorer leur potentiel à être renforcés
mécaniquement à chaud par carbures MC**
*Design and metallography study of as-cast high
entropy alloys of the equimolar CoNiFeMnCr type,
added or not with C + Hf or Ta, to explore their
possibilities of strengthening by MC carbides for uses
at high temperature*

P. Berthod

Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies, Campus Victor Grignard, Boulevard des Aiguillettes,
54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
Institut Jean Lamour, Campus Artem, 2 allée André Guinier 54000 Nancy, France ;
Courriel : patrice.berthod@univ-lorraine.fr

Soumis le 09 avril 2022 / Submitted on April 09th, 2022

Résumé : Cette étude exploratoire prend deux superalliages base cobalt de composition Co–25Cr–0.25C–3.7Hf et Co–10Ni–30Cr–0.2C–4Ta comme points de départ. Elle vise à transposer leur principe de renforcement par carbures MC à des alliages à haute entropie (HEA). Trois alliages, un CoNiFeMnCr équimolaire et deux versions de ce premier alliage consistant en l’addition soit de C et de Hf, soit de C et de Ta, ont été synthétisés par fonderie conventionnelle sous atmosphère inerte puis préparés sous forme d’échantillons métallographiques. Leurs microstructures à l’état brut de coulée ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB). Leurs compositions chimiques générales ont été contrôlées par Spectrométrie de Dispersion d’Energie (EDS). Des pointés EDS ont également été réalisés pour connaître la composition chimique des différentes phases présentes. Les résultats suggèrent que l’alliage de base CoNiFeMnCr obtenu est bien équimolaire et monophasé. L’alliage additionné de C (0,25 pds.% de l’alliage total) et de Hf (3,7 pds.% de l’alliage total) est biphasé, constitué d’une solution solide contenant exclusivement Co, Ni, Fe, Mn et Cr, et de monocarbures HfC de type script d’apparence eutectique et présents dans les espaces interdendritiques. L’alliage additionné de C (0,25 pds.% de l’alliage total) et de Ta (3,8 pds.% de l’alliage total) est lui aussi biphasé, constitué d’une solution solide contenant principalement Co, Ni, Fe, Mn et Cr mais aussi 2 pds.%Ta, et de monocarbures TaC de type script d’apparence eutectique présents dans les espaces interdendritiques. Des deux, c’est surtout l’alliage avec hafnium et carbon qui peut être considéré comme un vrai matériau composite à matrice métallique de type HEA équimolaire, renforcé par des particules dures HfC dispersées.

Mots-Clefs : Alliages à haute entropie renforcés par carbures MC ; Base CoNiFeMnCr équimolaire ; Microstructures

Abstract: In this work, two superalloys known for their high temperature chemical and mechanical properties, Co–25Cr–0.25C–3.7Hf and Co–10Ni–30Cr–0.2C–4Ta, were considered as bases for developing High Entropy Alloys (HEA) reinforced by MC carbides. Three alloys were elaborated by casting: a reference equimolar CoNiFeMnCr HEA alloy, and two versions with C (0.25 wt.%) and Hf (3.7 wt.%) or Ta (3.8 wt.%) to favor the formation of HfC or TaC carbides in quantities similar to the two Co–based superalloys cited above. The obtained microstructures were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS). The equimolar CoNiFeMnCr alloy is obviously single–phased while its versions containing either Hf and C, or Ta and C, are both double–phased. The {Hf,C}–added alloy is made of a Hf–free equimolar CoNiFeMnCr solid solution with a dendritic morphology, and interdendritic script–like eutectic HfC carbides: This is a little different for the {Ta,C}–added alloy since this one is made of a 2wt.%Ta–containing dendritic matrix (in which Co, Ni, Fe, Mn and Cr are all present with contents close to 20wt.% each) and of interdendritic script–like eutectic TaC carbides. The {Hf,C}–added alloy, which is double–phased and the matrix of which contains exclusively Co, Ni, Fe, Mn and Cr while the second phase is the HfC monocarbide, can be really considered as a composite material resulting from the imbrication of a ductile HEA matrix and dispersed HfC hard particles. This is less true for the {Ta,C}–added alloy in which Ta and C are shared between the matrix and the TaC monocarbides.

Keywords: CoNiFeMnCr equimolar HEA; HfC–reinforced HEA; TaC–reinforced HEA; Microstructures

Introduction

Les superalliages base cobalt contenant des carbures et élaborés en fonderie conventionnelle représentent historiquement une importante famille de superalliages. Ils peuvent encore aujourd'hui être envisagés pour des utilisations particulières telles que des pièces de turbine travaillant à haute température dans les domaines aéronautique et de production d'énergie, ou encore des outils de mise en forme du verre en fusion. Ceux, parmi ces superalliages base cobalt, qui sont renforcés par des carbures MC eutectiques script disposés dans les joints de grains et dans les joints interdendritiques, sont capables de conduire à d'intéressantes propriétés de résistance mécanique à température élevée voire très élevée (au-delà de 1100°C). Même si certains de ces alliages contiennent aussi environ 10% en poids de nickel (pour stabiliser la forme austénitique de la matrice à toutes températures [1]) ainsi qu'entre 20 et 30% en poids de chrome pour assurer une bonne résistance chimique à haute température face à l'air et aux mélanges gazeux (oxydation sèche) comme aux substances liquides du genre sulfates fondus, CMAS ou verres fondus (corrosion à chaud) [2], ils contiennent 50% et plus en poids de cobalt, un des éléments considéré comme « critiques » (disponibilité, accessibilité, prix...). La récente catégorie des « alliages à haute entropie » (*High Entropy Alloys : HEA*), relativement prometteuse en terme d'intéressantes propriétés de résistance contre les sollicitations chimiques et mécaniques à haute température, peut donner l'idée de les prendre comme matrices d'alliages qui seraient renforcés par ailleurs par une dispersion de carbures MC pour aller plus loin en résistance mécanique à chaud notamment, tout en réduisant l'implication du cobalt dans la composition chimique générale par sa substitution partielle par les éléments intégrant actuellement les alliages à haute entropie : Ni, Fe, Mn, Cu ...

Cette étude exploratoire prend comme points de départ deux superalliages base cobalt de composition $\text{Co-25Cr-0.25C-3.7Hf}$ et $\text{Co-10Ni-30Cr-0.2C-4Ta}$ (teneurs massiques), récemment imaginés, élaborés puis étudiés [3,4]. Cette étude revient à transposer leur principe de renforcement par carbures MC à un des alliages HEA les plus fréquents actuellement : le CoNiFeMnCr équimolaire [5,6]. Trois alliages, le CoNiFeMnCr équimolaire et deux versions de ce premier alliage consistant en l'addition soit de C (0,25 pds.%) et de Hf (3,7 pds.%), soit de C (0,25 pds.%) et de Ta (3,8 pds.%), ont été synthétisés par fonderie conventionnelle sous atmosphère inerte puis préparés sous forme d'échantillons métallographiques en vue de la découverte des microstructures résultant du principe de cette association CoNiFeMnCr avec C et Hf ou Ta.

Détails expérimentaux

Elaboration des trois alliages

Les trois charges (40 grammes chacune) associant les métaux purs Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Hf ou Ta, et C/graphite (Alfa Aesar, pureté supérieure à 99,9% en masse), sous formes de *flakes*, de *slugs* ou de *rods*, ont été préparées par pesée de précision, en vue de leurs fusions avec un four à induction à haute fréquence (CELES, France). Ces éléments ont été placés dans le creuset segmenté en cuivre refroidi continûment par circulation d'eau. Un tube en silice a été ensuite placé autour du creuset, refermant la chambre de fusion. Après pompage jusqu'à moins de $4 \times$

10^{-2} millibars à l'aide d'une pompe à palette, de l'argon pur a été introduit jusqu'à atteindre 800 millibars. Deux séquences supplémentaires {pompage puis introduction d'argon} identiques ont été réalisées par la suite, et suivies d'une introduction finale d'argon pur jusqu'à 800 millibars. Un courant alternatif (100kHz environ) a ensuite été généré dans la spire entourant le tube et le creuset, pour une tension montant progressivement de 0 à 5 kV ou légèrement plus. Un maintien de l'alliage à l'état liquide a été appliqué pendant quinze minutes de façon à être sûr de la complète fusion et de l'homogénéisation chimique du liquide. Avec une baisse progressive de la tension, l'alliage liquide en lévitation pendant le maintien à tension maximale, est revenu au contact du creuset de cuivre, s'est affaissé contre, et s'est solidifié.

Préparation métallographique

Chaque lingot obtenu a été enrobé dans une résine ESCIL (France) à prise à froid (mélange résine + durcisseur), puis coupé en tranches avec une tronçonneuse métallographique. Un premier examen à l'œil nu a été opéré sur les faciès de coupe pour juger de la santé interne du lingot (vérification de l'absence d'infondus notamment). Ensuite des échantillons ont été préparés par enrobage sous résine à prise à froid, polis avec des papiers à particules de carbure de silicium de granulométrie de 600 à 1200 puis, après rinçage à l'eau, alcool et séchage, avec des particules d'alumine de $1\mu\text{m}$ de granulométrie.

Observation des microstructures

Une fois les échantillons obtenus avec un état miroir ils ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sous une tension d'accélération de 15kV, en mode Electrons Rétrodiffusés (BSE pour *Back Scattered Electrons*) pour le contraste de phases et en mode Electrons Secondaires (SE pour *Secondary Electrons*) pour la caractérisation des défauts creux. Ce MEB était un JEOL JSM6010LA (Japon). Le dispositif de spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS pour *Energy Dispersive Spectrometry*) a été utilisé pour contrôler la composition de l'alliage obtenu et pour mesurer la composition des différentes phases présentes.

Résultats et discussion

Alliage CoNiFeMnCr équimolaire

La Figure 1 montre une vue prise en mode Electrons Rétrodiffusés (BSE) avec le MEB avec un grossissement de $\times 250$, ainsi que le spectre EDS acquis sur toute cette plage avec la composition chimique mesurée correspondante. L'alliage apparaît comme étant monophasé tandis que sa composition chimique est bien conforme à ce qui était visé. Cet alliage est bien équimolaire.

La réalisation d'une cartographie élémentaire X, présentée dans la Figure 2, révèle que l'alliage n'est pas exactement homogène chimiquement à l'échelle de sa microstructure. La répartition des éléments Co, Ni et Fe est uniforme mais on note des hétérogénéités pour le manganèse et le chrome. Ces hétérogénéités peuvent correspondre aux dendrites qui ont pu se former mais dont il n'est pas vraiment possible d'affirmer l'existence en l'absence de toute particule interdendritique permettant de révéler leurs contours.

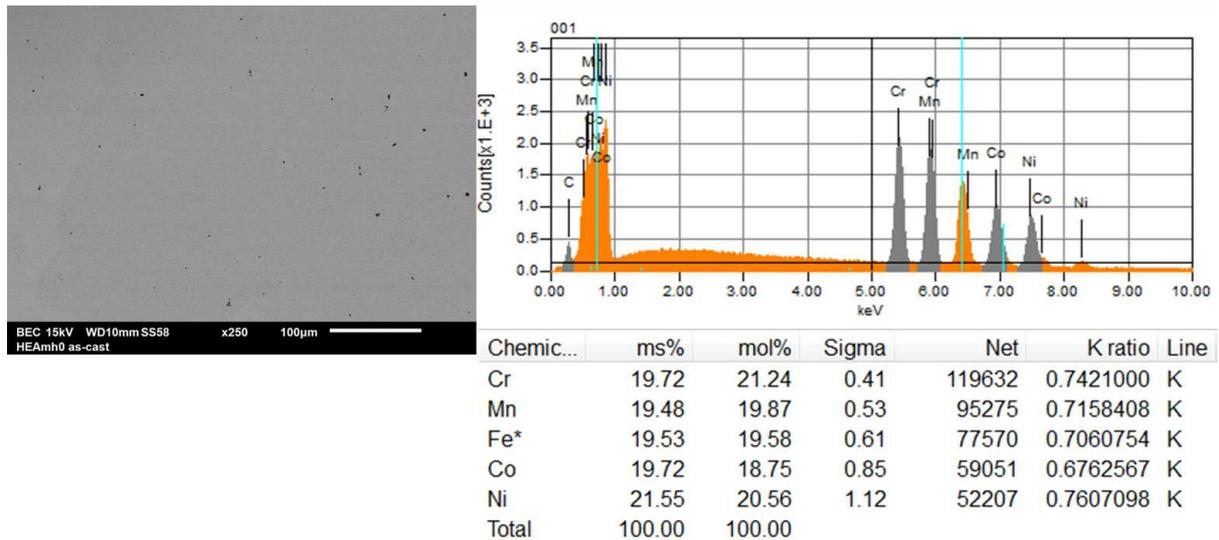


Figure 1 : Image MEB/BSE de l'alliage CoNiFeMnCr équimolaire avec les résultats d'analyse EDS sur toute la plage observée : spectre EDS obtenu et composition chimique générale de l'alliage
(SEM/BSE image of the CoNiFeMnCr equimolar alloy with the EDS results)

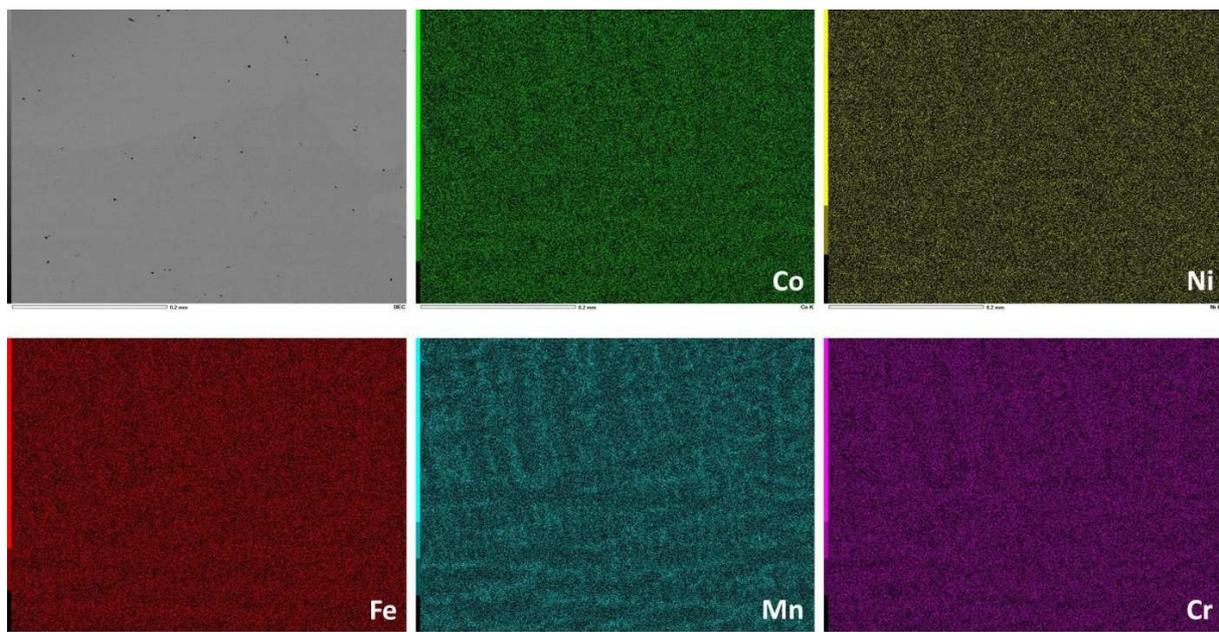


Figure 2 : Cartographie élémentaire X acquise sur l'alliage CoNiFeMnCr équimolaire
(X-map of the CoNiFeMnCr equimolar alloy)

Alliage CoNiFeMnCr additionné de Hf et de C

La Figure 3 présente une micrographie MEB/BSE prise à faible grossissement. Elle montre clairement qu'une microstructure dendritique s'est développée pour l'alliage précédent additionné de hafnium et de carbone, et que des particules blanches avec forme script ont précipité en fin de solidification. Les pointés EDS suggèrent qu'il s'agit de carbures HfC eutectiques. Il est également à noter la présence ci et là d'assez importants amas de particules

blanches (apparaissant ainsi en mode BSE). Lorsque le grossissement de l'imagerie est assez faible et que l'on cadre donc une partie représentative de l'alliage, l'analyse EDS globale indique que la composition chimique visée pour l'alliage a bien été obtenue (notamment 3,4 – 4,4 pds.% pour Hf contre 3,7 pds.% visé). L'analyse ponctuelle des particules constituant les amas montre la présence de HfC mais suggère aussi celle de HfO₂ voire de HfN. Lorsqu'une zone est cadrée de façon à ce qu'elle ne contienne pas d'amas de particules blanches, la teneur en Hf mesurée par EDS sur cette plage est sensiblement plus faible (Figure 4).

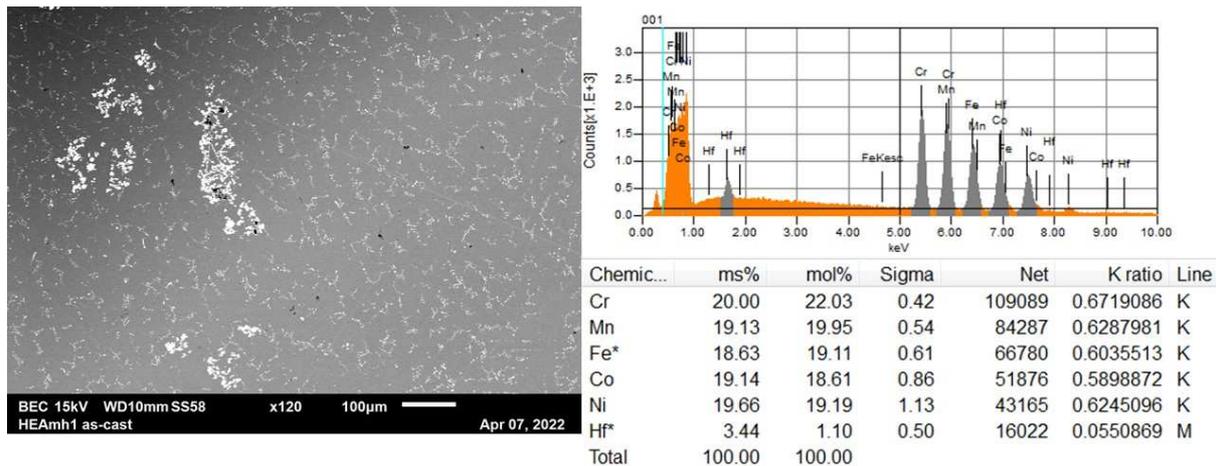


Figure 3 : Image MEB/BSE de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Hf et de C avec les résultats d'analyse EDS sur toute la plage observée : spectre EDS obtenu et composition chimique générale de l'alliage
(SEM/BSE image of the CoNiFeMnCr alloy added with Hf and C with the EDS results)

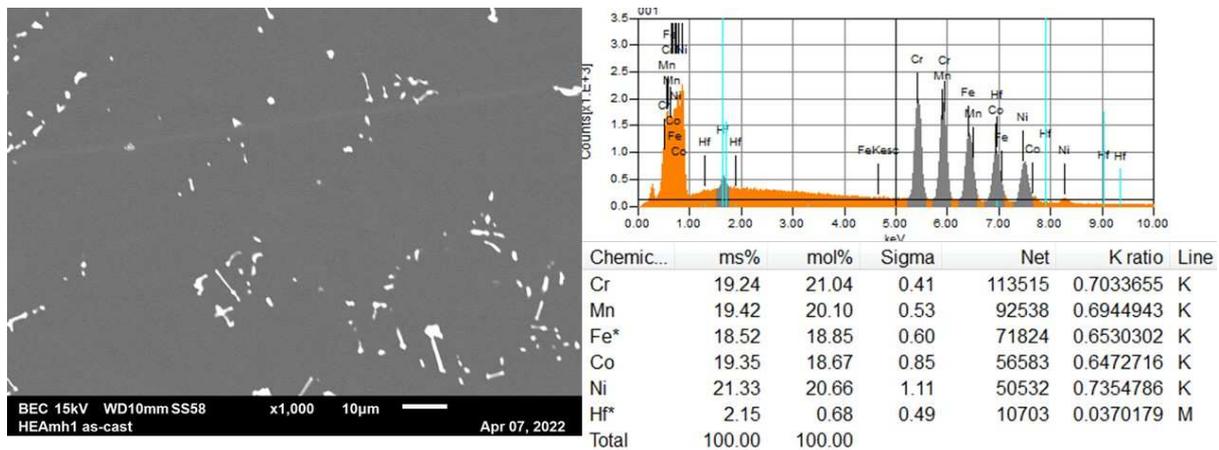


Figure 4 : Image MEB/BSE de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Hf et de C avec les résultats d'analyse EDS sur une plage exempte d'amas de particules blanches : spectre EDS obtenu et composition chimique générale de cette zone d'alliage
(SEM/BSE image of a zone free of white particles cluster in the CoNiFeMnCr alloy added with Hf and C; corresponding EDS spectrum and results)

La Figure 5 présente une micrographie MEB/BSE prise à faible grossissement et met à disposition les résultats de quelques analyses EDS ponctuelles réalisées au cœur des dendrites de matrice. Ces résultats révèlent la quasi-absence de hafnium dans la matrice.

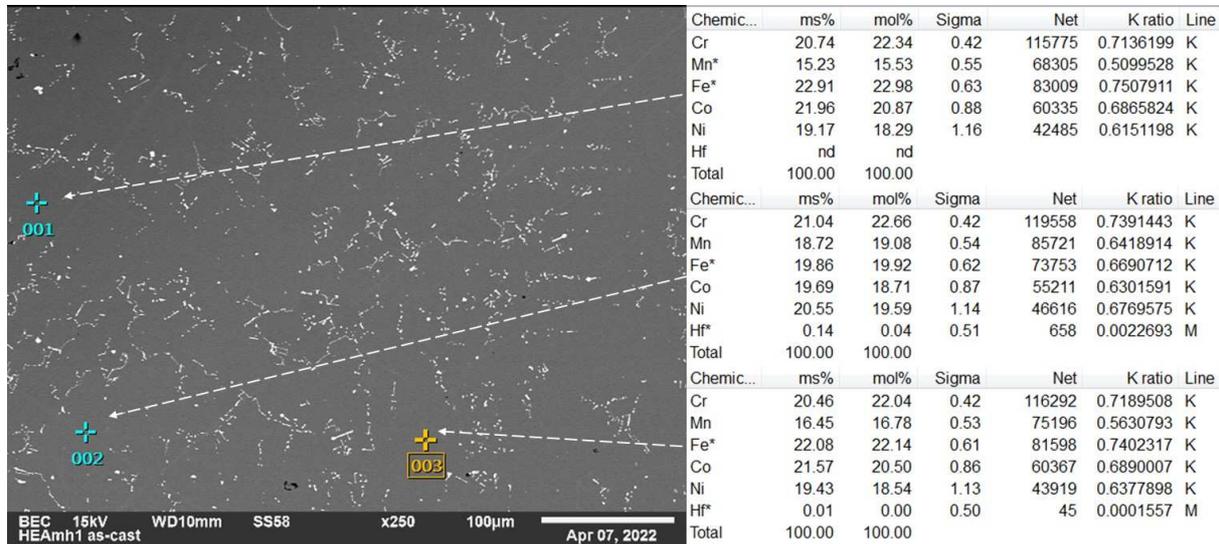


Figure 5 : Image MEB/BSE de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Hf et de C avec les résultats d'analyse EDS ponctuelle au cœur des dendrites de matrice

(SEM/BSE image of the CoNiFeMnCr alloy added with Hf and C with the results of EDS spot analyses carried out in the core of the matrix dendrites)

Sur la Figure 6 qui présente un résultat de cartographie élémentaire X sur une plage de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Hf et de C, on peut nettement voir une correspondance entre les particules blanches interdendritiques scriptes et celles grossières et anguleuses, avec une richesse locale en Hf et en C. Ces fortes concentrations and Hf et en C sont favorisées dans le cas de la particule grossière pour laquelle une analyse EDS spot réalisée par ailleurs montre sans équivoque qu'elle ne contient que ces deux éléments, avec des teneurs molaires qui indiquent formellement qu'il s'agit du monocarbure HfC (47.92 at.%Hf et 52.08 at.%C).

Concernant les autres éléments, on retrouve, à l'instar de l'alliage CoNiFeMnCr équimolaire, une répartition homogène des éléments Co, Ni et Fe dans la matrice, et une répartition hétérogène des éléments Mn et Cr. La présence des carbures HfC script eutectiques permet de révéler les joints interdendritiques et de préciser la nature et l'origine des hétérogénéités en Mn et en Cr : il semble que les cœurs de dendrites soient plus riches en chrome que les zones périphériques de ces dendrites, et que ce soit l'inverse pour le manganèse. Cela suggère une ségrégation négative de Cr et une ségrégation positive en Mn en cours de solidification. En fait, la consultation des points d'analyse EDS ponctuelle de la Figure 5 montre qu'il s'agit uniquement d'une ségrégation positive du manganèse (rejet par le solide du Mn dans le liquide).

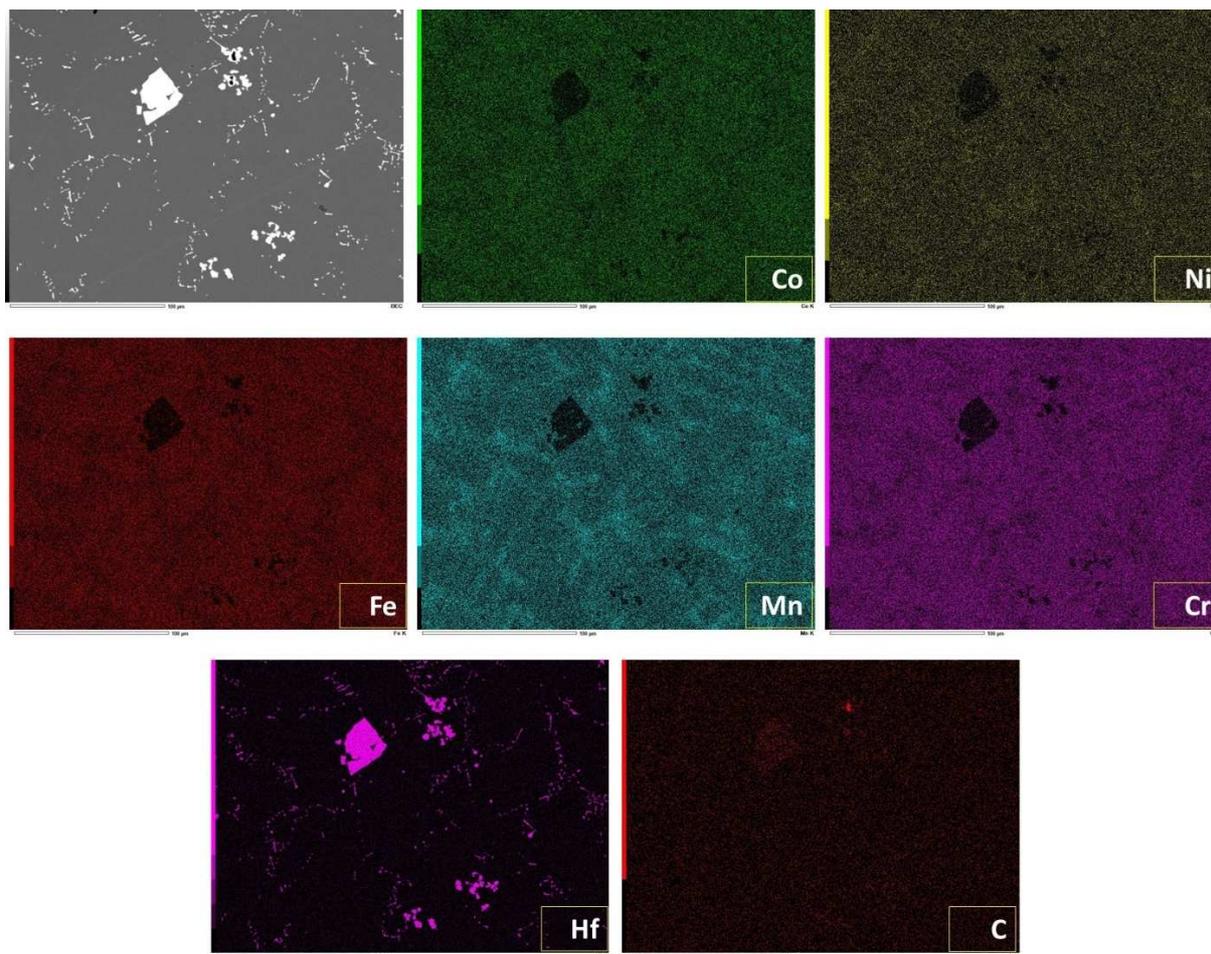


Figure 6 : Cartographie élémentaire X acquise sur l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Hf et de C
(X-map of the CoNiFeMnCr alloy added with Hf and C)

Alliage CoNiFeMnCr additionné de Ta et de C

La Figure 7 montre, à gauche, une vue générale de la microstructure de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Ta et de C, représentative de la microstructure du lingot, et à droite, une vue

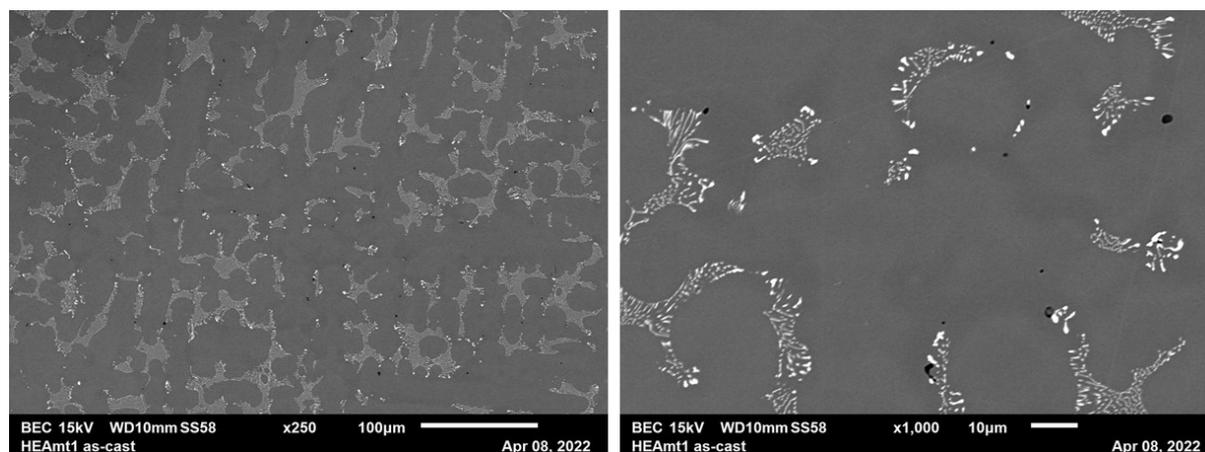


Figure 7 : Images MEB/BSE de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Ta et de C pour deux grossissements
(SEM/BSE image of the CoNiFeMnCr alloy added with Ta and C with two magnifications)

détaillée de la structure des particules interdendritiques. Ces dernières sont des carbures de tantale TaC formant un eutectique avec la matrice. L'analyse EDS globale de l'alliage montre que la composition visée à l'origine est bien respectée ici aussi (Figure 8). L'analyse EDS ponctuelle des cœurs de dendrites (Figure 9) montre à nouveau une teneur en Mn plus faible (ségrégation positive du Mn en cours de solidification, comme pour l'alliage avec Hf et C), mais aussi la présence d'environ 2 pds.%Ta : c'est un point de différence important avec l'alliage additionné de Hf et de C pour lequel Hf n'entraîne absolument pas dans la matrice.

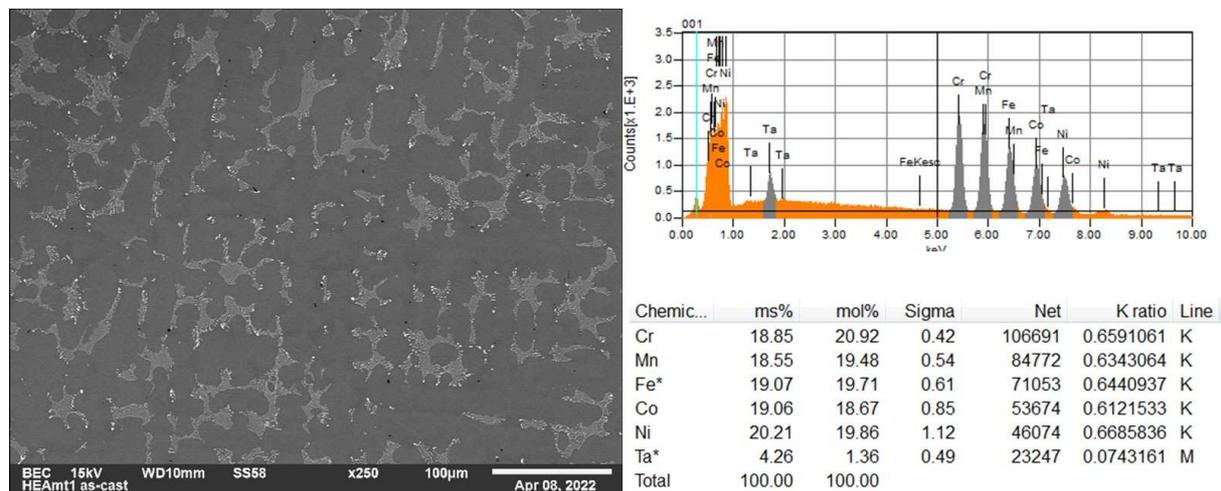


Figure 8 : Image MEB/BSE de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Ta et de C avec les résultats d'analyse EDS sur toute la plage observée : spectre EDS obtenu et composition chimique générale de l'alliage
(SEM/BSE image of the CoNiFeMnCr alloy added with Ta and C with the EDS results)

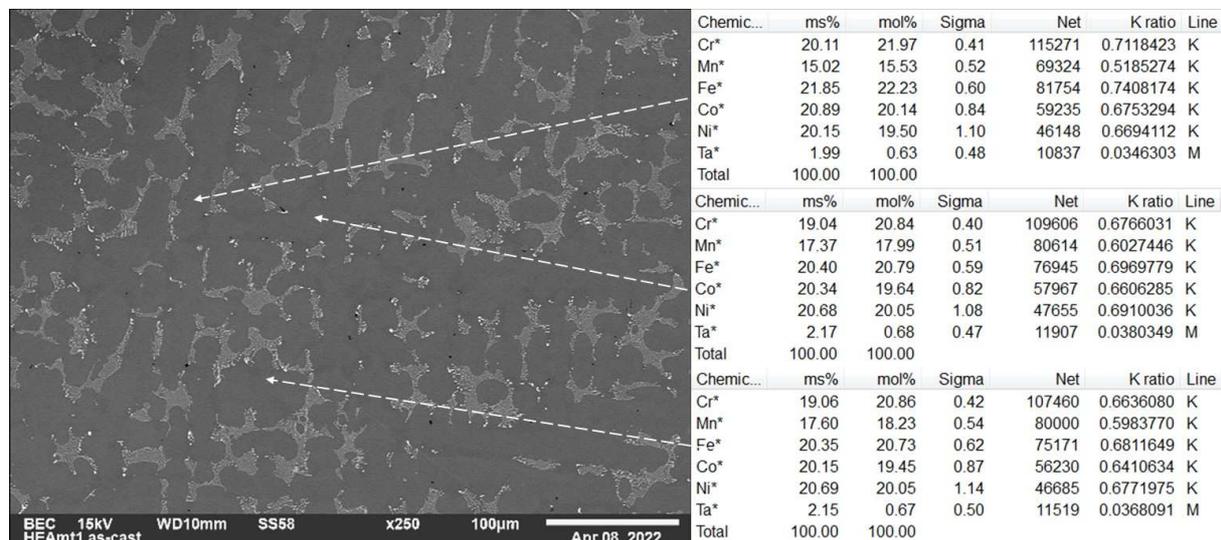


Figure 9 : Image MEB/BSE de l'alliage CoNiFeMnCr additionné de Ta et de C avec les résultats d'analyse EDS ponctuelle au cœur des dendrites de matrice
(SEM/BSE image of the CoNiFeMnCr alloy added with Ta and C with the results of EDS spot analyses carried out in the core of the matrix dendrites)

Concernant cette participation ou non de l'élément formeur de carbure MC à la composition de la matrice, on retrouve les mêmes observations qu'antérieurement faites pour le Ta dans les base cobalt–chrome [4] (toujours un peu de Ta dans la matrice), et pour le Hf dans les base cobalt–chrome [3], base nickel–chrome [7] et base fer–chrome [8] (impossibilité apparente pour Hf d'être présent en solution solide dans la matrice).

Conclusion

Faire apparaître des carbures MC script eutectiques pour mieux solidariser les grains avec leurs voisins, et les dendrites avec leurs voisines, dans le but de retarder le passage au stade tertiaire du fluage, a manifestement réussi. Les microstructures sont analogues à celles des superalliages base cobalt–chrome ou nickel–chrome qui avaient fait preuve d'une intéressante tenue au fluage à des températures interdites aux base nickel monocristallins sous peine de voir se raréfier voire disparaître leurs précipités gamma prime renforçateurs. Par rapport à ces superalliages renforcés MC, la substitution d'une bonne partie du Co ou du Ni par des éléments moins « critiques » est d'intérêt, et les alliages obtenus peuvent associer les bonnes propriétés des alliages à haute entropie données à la matrice, au renforcement intergranulaire et interdendritique conféré par les carbures HfC ou TaC scripts. Reste maintenant à le vérifier en testant réellement ces alliages en fluage à haute température (essais en cours), et aussi contrôler leurs résistances à l'oxydation et à la corrosion à chaud (idem). Avec une teneur en chrome rabaisée à 20 pds.% voire légèrement moins, il est légitime de craindre une détérioration de comportement de ce côté-là. Il sera peut-être nécessaire de faire compter double le chrome dans la série CoNiFeMnCr ...

Bibliographie

- [1] Donachie, M.S.; Donachie, S.J. *Superalloys: A Technical Guide*, 2nd ed.; ASM International: Materials Park, OH, USA, 2002.
- [2] Young, D.J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008.
- [3] Berthod, P.; Conrath, E. *As-cast microstructures and behavior at high temperature of chromium-rich cobalt-based alloys strengthened by hafnium carbides*. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143, 1139-1148.

- [4] Michon, S.; Aranda, L.; Rapin, C.; Podor, R.; Steinmetz, P. *Application of thermodynamic calculations to study high temperature behavior of TaC-strengthened Co-base superalloys*. Calphad, 2003, 27(3), 289-294.
- [5] Kim, Y.-K.; Joo, Y.-A., Kim, H.-S., Lee, K.-A. *High temperature oxidation behavior of Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloy*. Intermetallics, 2018, 98, 45-53.
- [6] Dong J.; Feng, X.; Hao, X.; Kuang, W. *The environmental degradation behavior of FeNiMnCr high entropy alloy in high temperature hydrogenated water*. Scripta Materialia, 2021, 204, 114127.
- [7] Conrath, E.; Berthod, P. *Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for HfC-containing Nickel-based Alloys*. Oxidation of Metals, 2014, 81, 393-405.
- [8] Berthod, P.; Conrath, E. *Microstructure and oxidation behaviour at 1100°C of HfC containing Cr rich iron based cast alloys*. Materials Science and Technology, 2015, 31(14), 1764-1772.