

Oxydation à l'air et comportement microstructural à 1250°C de superalliages base nickel–chrome renforcés par des carbures (Ta, Hf)C

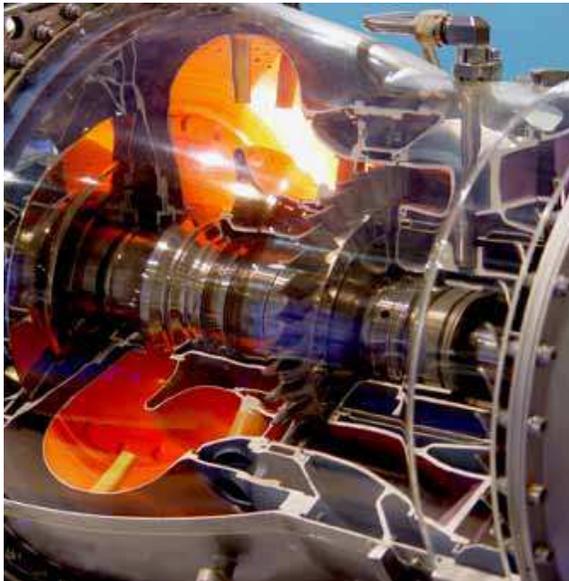
Dame Assane KANE, Patrice BERTHOD, Lionel ARANDA

Institut Jean Lamour & Faculté des Sciences et Technologies,
Université de Lorraine, 2 allée André Guinier, 54000 NANCY, France

Introduction

Alliages résistant à haute température ...

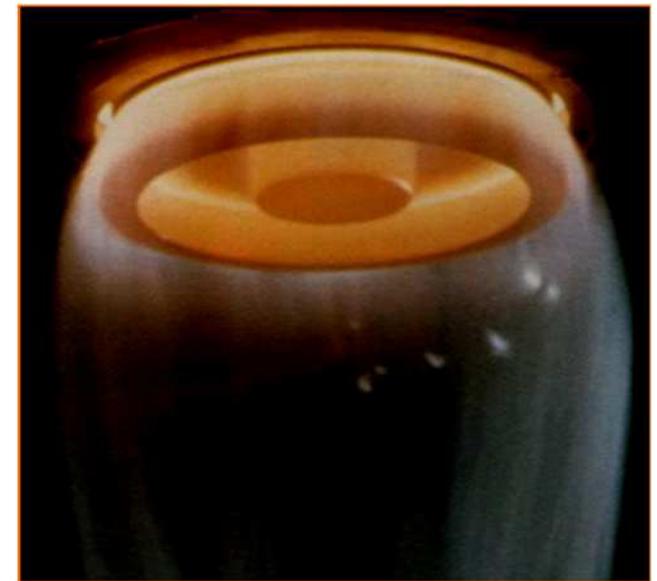
aux sollicitations mécaniques, chimiques et thermiques intenses ; deux exemples d'applications ...



Partie turbine des moteurs aéronautiques et centrales au gaz

Propriétés recherchées :

- Ténacité à chaud*
- Lente déformation par fluage à H. T.*
- Résistance à la fatigue thermique ...*
- Résistance à l'oxydation isotherme à H. T.*
- Résistance à l'oxydation cyclique*
- Résistance à la corrosion par les milieux fondus (mélanges de sulfates, CMAS, verres...)*



Outils rotatifs de mise en forme du verre en fusion

Pièces de géométrie complexe, taille de grains importante, inter-connectivité dendritique, cohésion aux jdg et jid, haute résistance intrinsèque aux mélanges gazeux et mélanges liquides ...

Superalliages de fonderie classique avec carbures réfractaires stables et avec chrome en quantité suffisante

Base Cobalt–chrome, mais aussi base Nickel–chrome :

exemple d'alliages Ni – 25Cr – 0,25-0,50C – 3,7-7,4Hf (pds.%)*

**Materials and Design, 2016, 104, 27-36.*

Nickel : haut point de fusion, pas de transformation allotropique, peut-être moins critique que Co, diffusion du chrome facilitée

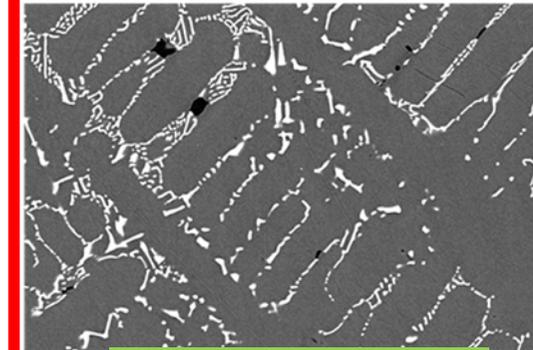
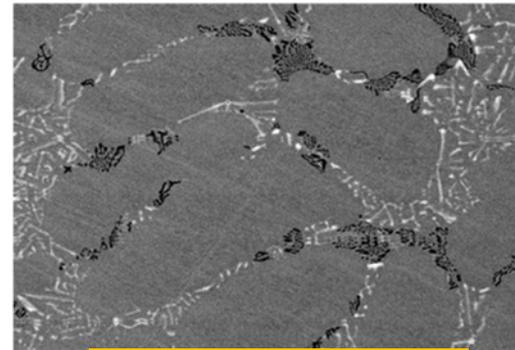
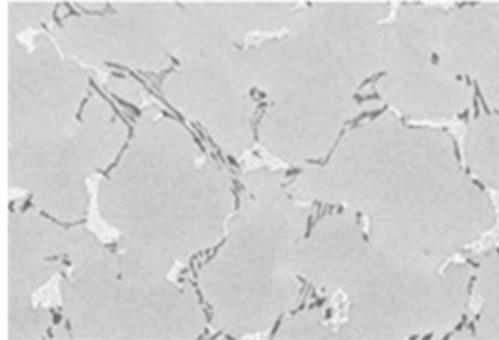
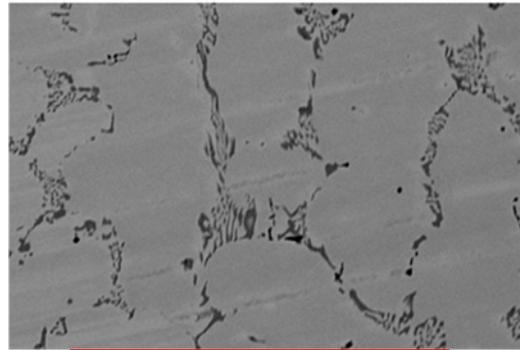
Hafnium : capable, en base Ni-chrome, de former des carbures eutectiques MC script très stables à haute température, favorable à une longue cohésion entre grains et entre dendrites

TiC ?

TaC ?

NbC ?

HfC ?



NON

partiellement

partiellement

OUI

Ni-25Cr-0,5C-2Ti

Ni-25Cr-0,4C-6Ta

Ni-25Cr-0,5C-3,9Nb

Ni-25Cr-0,5C-5,6Hf

(Poster aux *Journées Annuelles du GDR "SAM"*, Ecole Centrale de Lille, 2018)

... mais Hf élément critique :

peut-on lui substituer un métal MC-formeur plus accessible ?

Cette étude :

- Substituer partiellement du Ta au Hf dans la position M des carbures MC
- Explorer le potentiel des alliages obtenus à une haute température compatible

Alliage de référence : Ni–25Cr–0,4C–6Hf

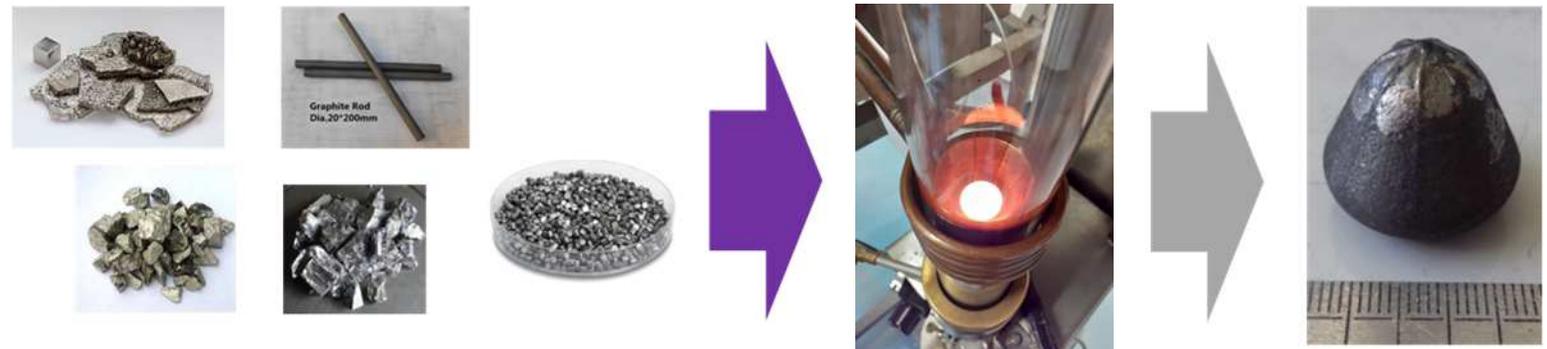
2Hf remplacés par 2Ta → all. H, de 4Hf par 4Ta → all. T alliage H

(Crystals, 2021, 11, 159.)

Résultats

Alliages obtenus

- **Éléments purs, fusion HF sous Ar**
- **Lingots de 40g**



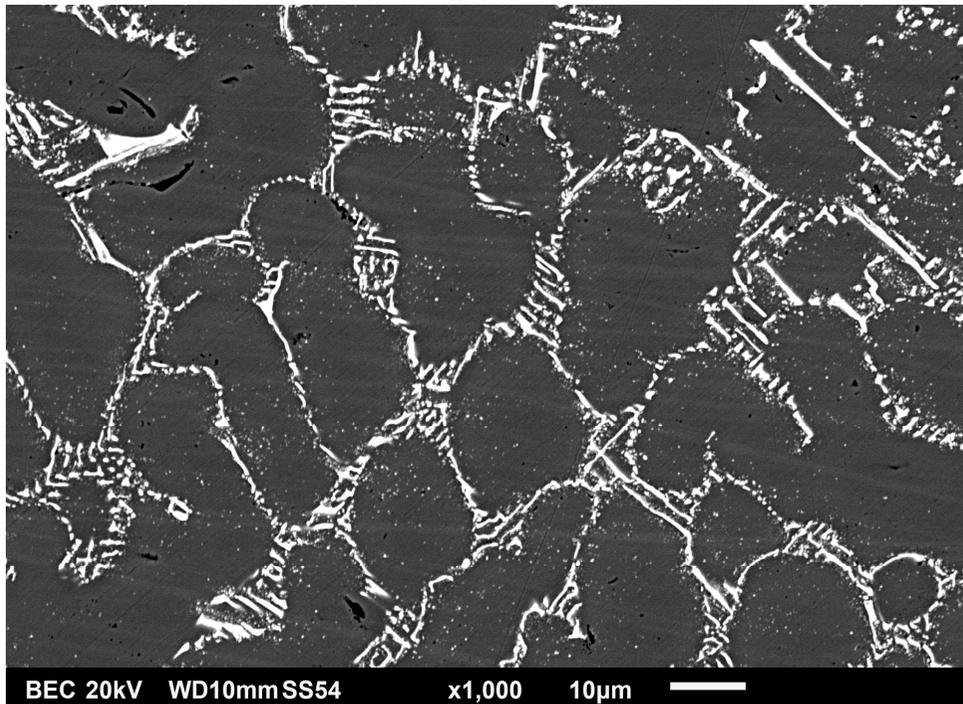
5 analyses EDS à $\times 250$

Alliages	pds.%	Cr	Ta	Hf
Alliage H	Moyenne	24,8	3,7	7,6
	Écart-type	0,5	0,3	0,6
Alliage T	Moyenne	25,8	6,2	3,5
	Écart-type	0,5	0,6	0,5

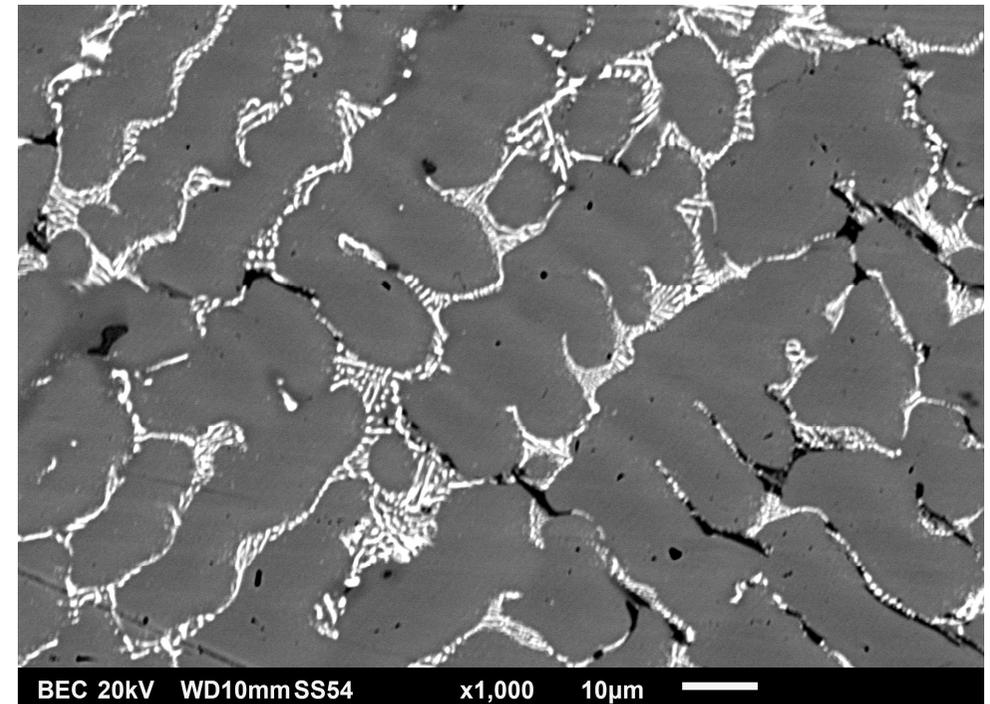
Microstructures obtenues

- Matrice dendritique, carbures eutectiques interdendritiques
- Alliage H : que MC (script) ; alliage T : MC script + qq. Cr_7C_3
- Hf et Ta cohabitent dans les carbures script : $\text{MC} = (\text{Hf},\text{Ta})\text{C}$

Alliage H

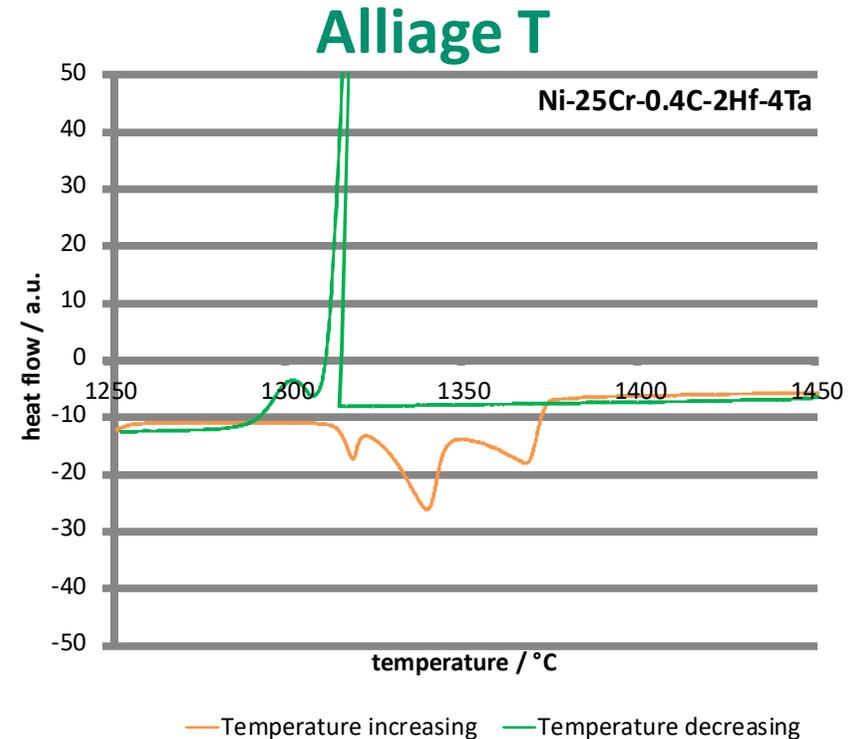
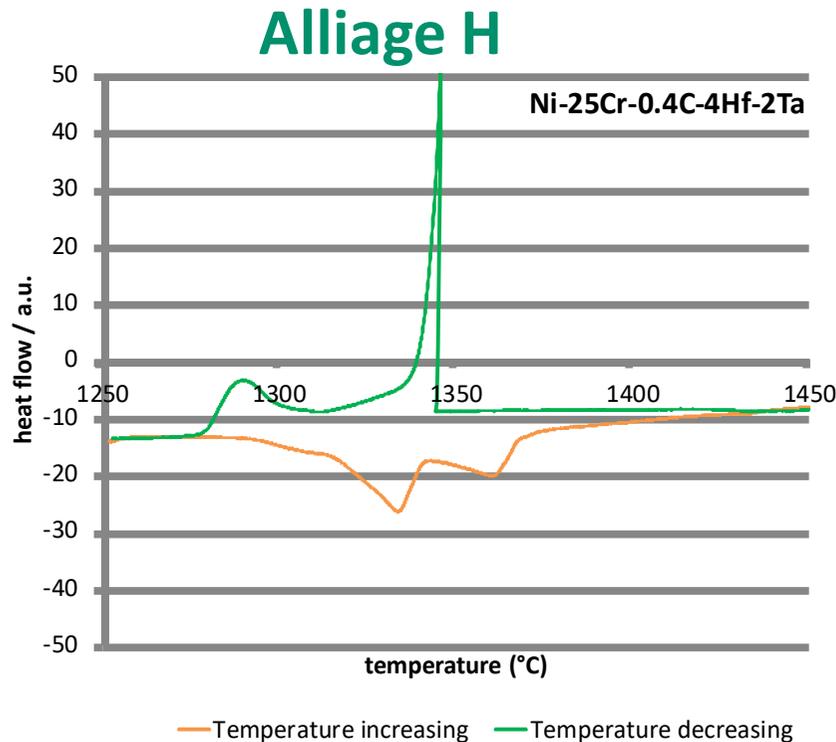


Alliage T



Intervalles de fusion / solidification

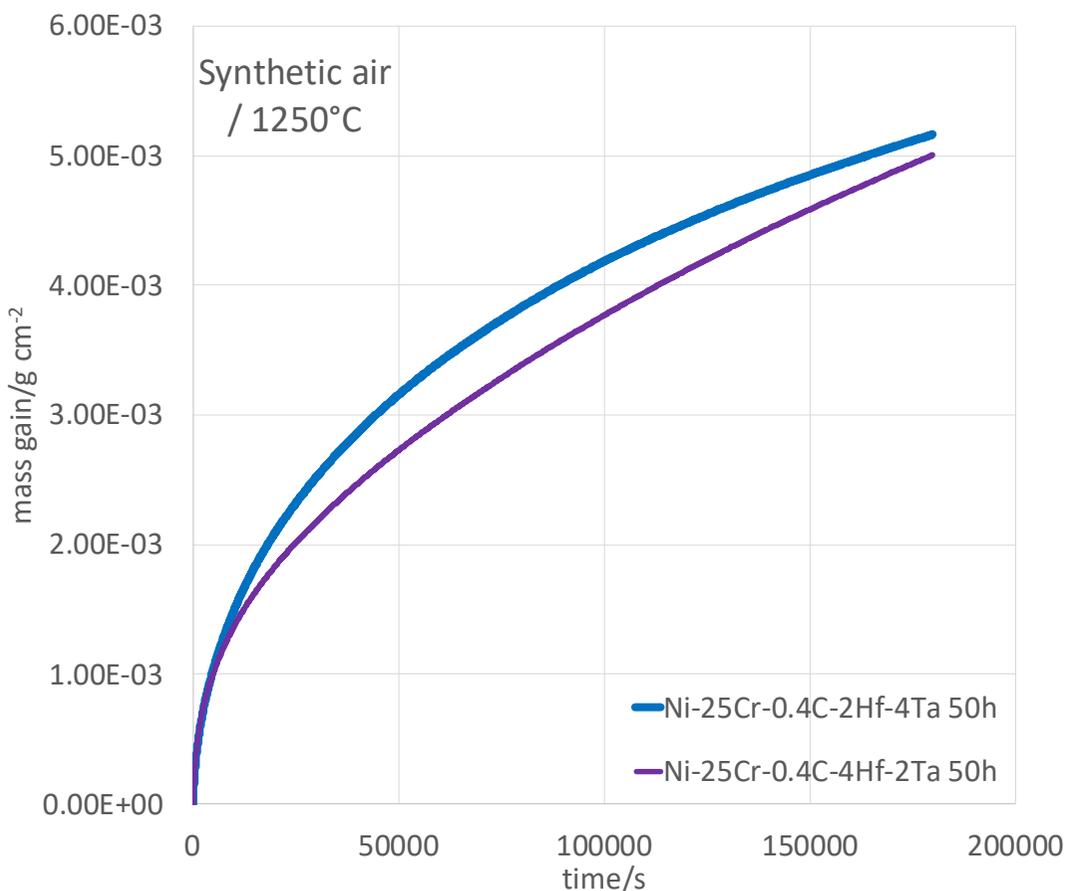
- Fusion : deux (H) ou trois (T) pics endothermiques
- H et T restent 100% solides jusqu'à $> 1270^{\circ}\text{C}$



→ Tests thermiques à 1250°C

Oxydation isotherme à 1250°C (air synth.)

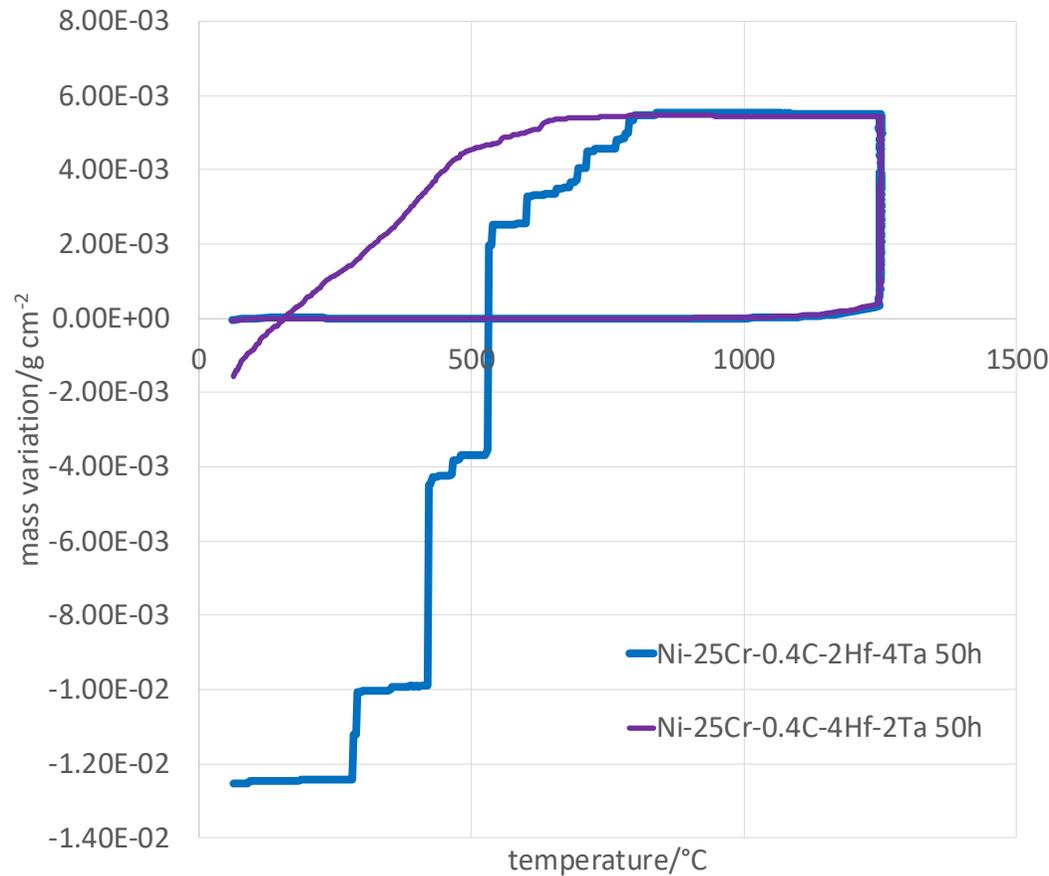
- Courbes et résultats finaux assez similaires
- Constantes cinétiques isothermes plus réalistes pour T ;
H : régime paralinéaire (volatilisation partiellement compensée) ?



	Alliage ...	H	T
Prise de masse linéaire à l'arrivée au palier ($\times 10^{-8}$ g/cm ² /s)		83	75
Constante parabolique Kp brute ($\times 10^{-12}$ g ² /cm ⁴ /s)		78	80
Kp corrigée de la volatilisation de la chromine ($\times 10^{-12}$ g ² /cm ⁴ /s)		87	174
Constante de volatilisation ($\times 10^{-10}$ g/cm ² /s)		27	224
Gain de masse isotherme total (mg/cm ²)		5,0	5,2

Couche d'oxydes au refroidissement

- Écaillage de la couche d'oxyde tardif et d'ampleur limitée pour H
- Écaillage précoce et de forte amplitude pour T

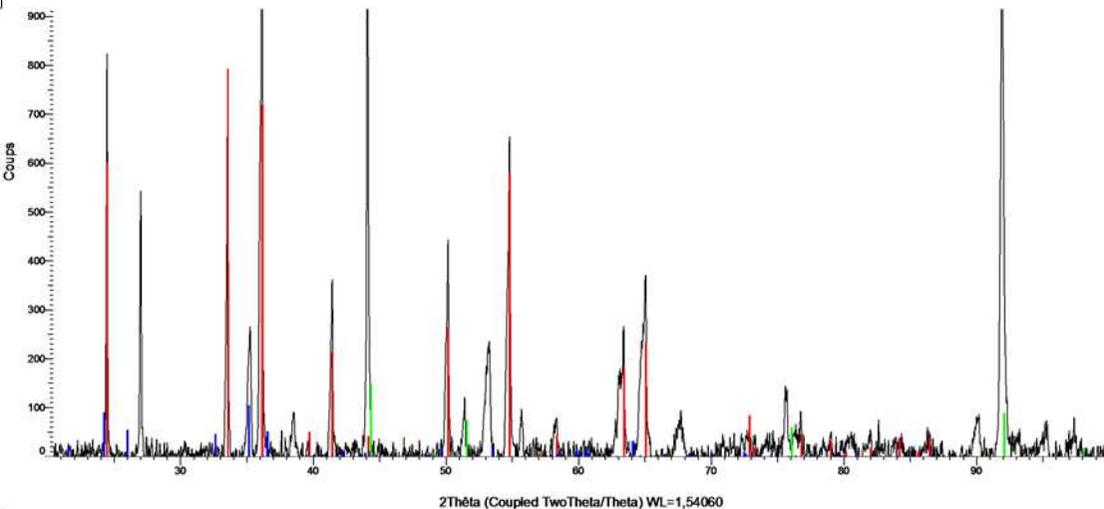


Alliage ...	H	T
Température de début d'écaillage au refroidissement (°C)	666	826
Variation de masse au cours du cycle thermique entier (mg/cm ²)	-1,5	-12,5

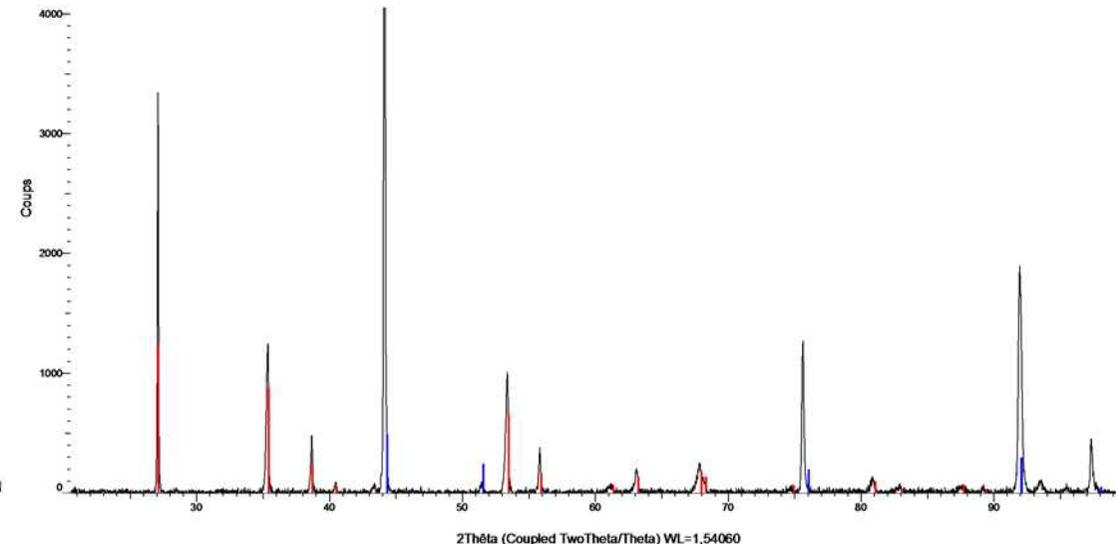
DRX sur les surfaces oxydées

- Chromine et spinelle recouvrant H
- Couche d'oxyde mixte de Cr et Ta ; perte probable de la couche de chromine externe du fait de l'écaillage au refroidissement

Alliage H



Alliage T



Cr_2O_3 NiCr_2O_4

matrice alliage CFC

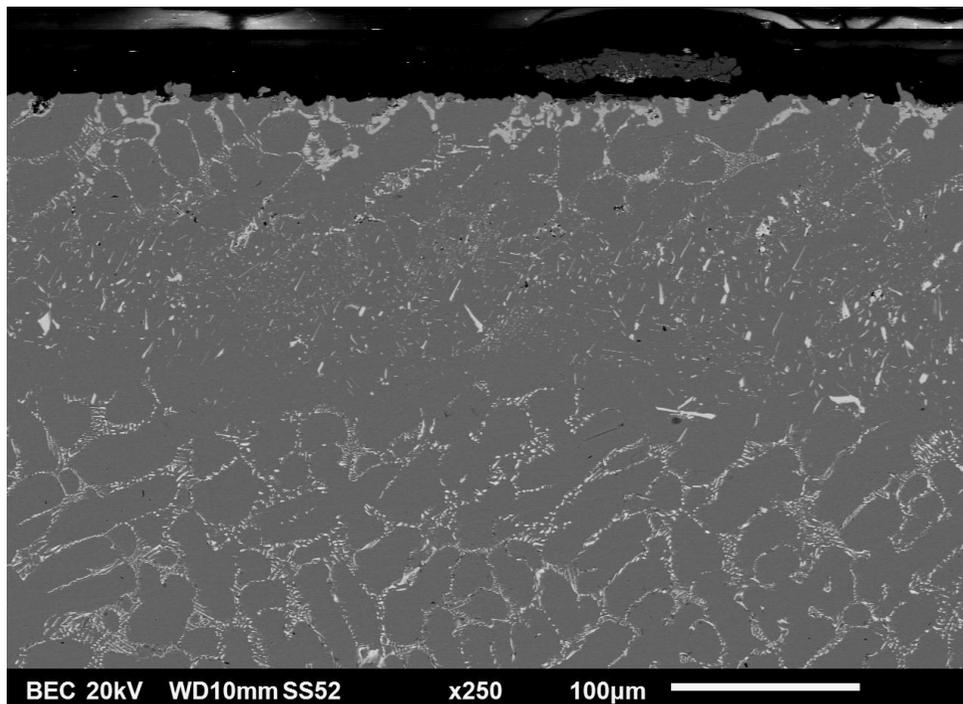
CrTaO_4

matrice alliage CFC

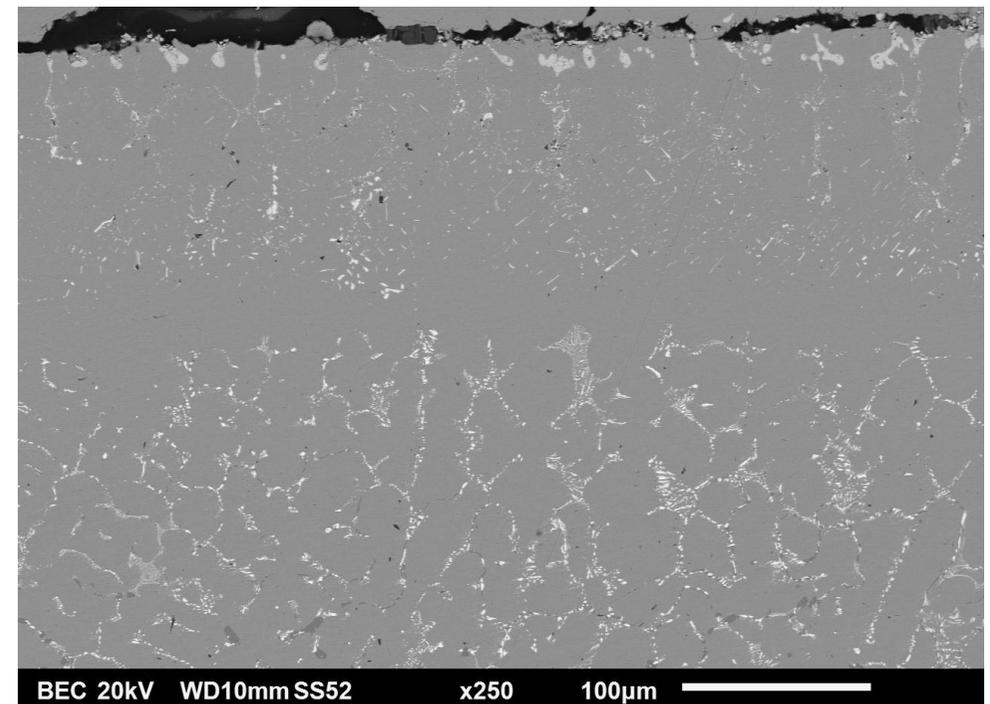
Sections métallographiques (MEB/ER)

- Nouvelle perte de la couche d'oxyde à la manipulation
- 150 – 200 μm de subsurface affectée par l'oxydation :
décarburation et oxydation interne

Alliage H

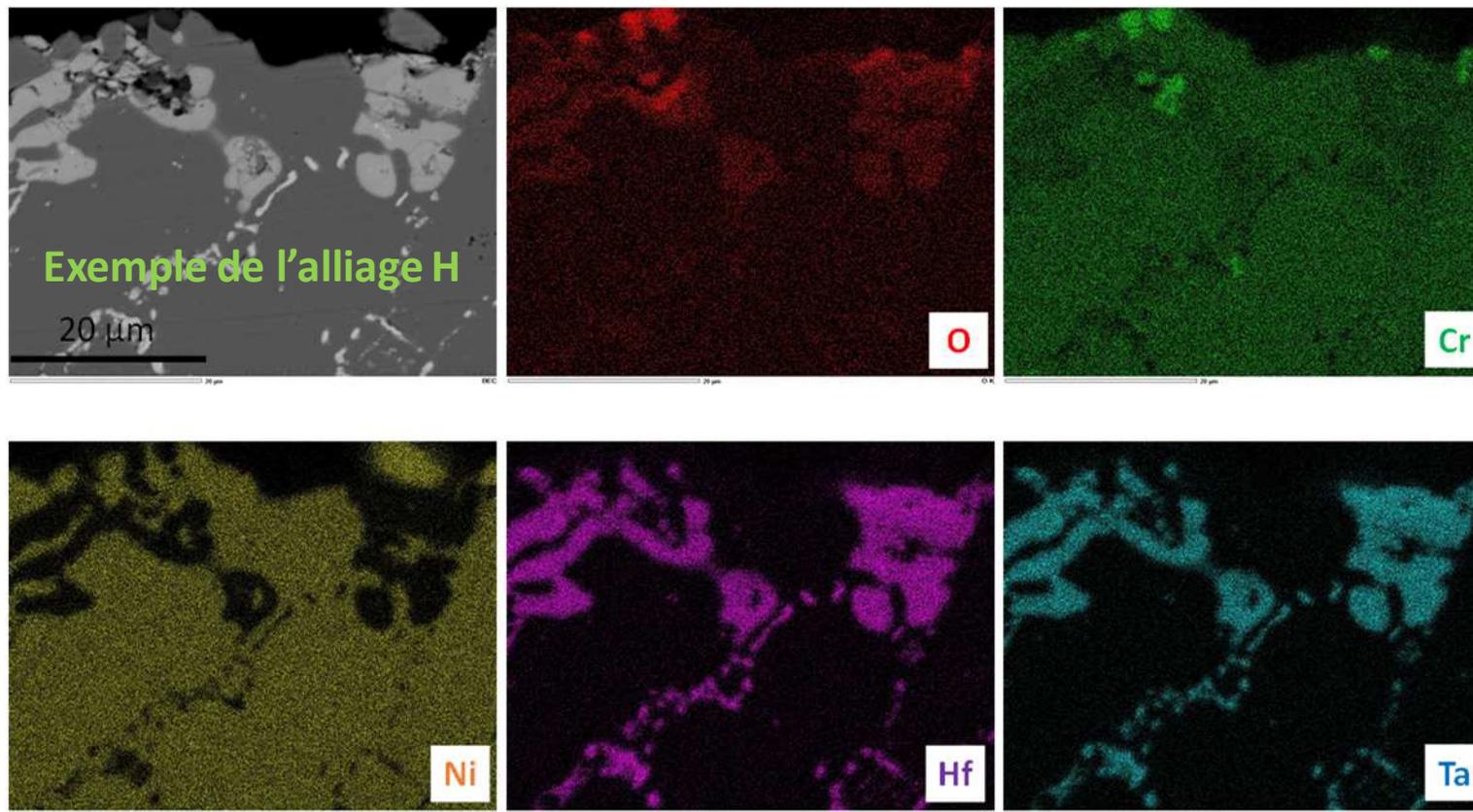


Alliage T



Sections métallographiques (cartes X)

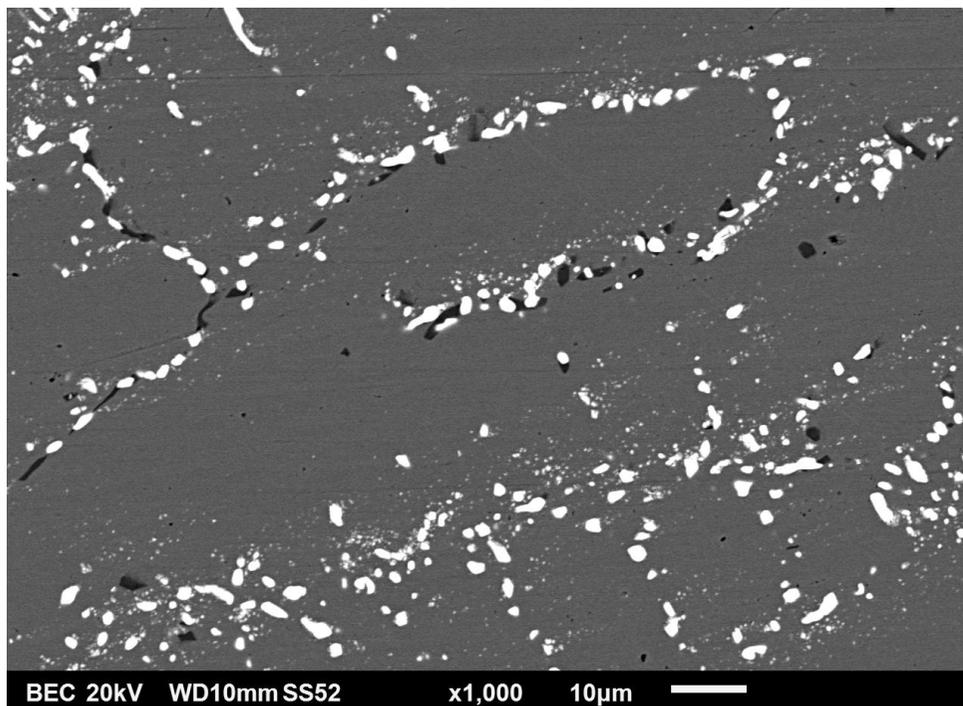
- Déchromisation visible en surface (mais $Cr_{\text{mini}} > 20$ pds.% pour H comme pour T)
- Hf et Ta cohabitent également dans les oxydes internes



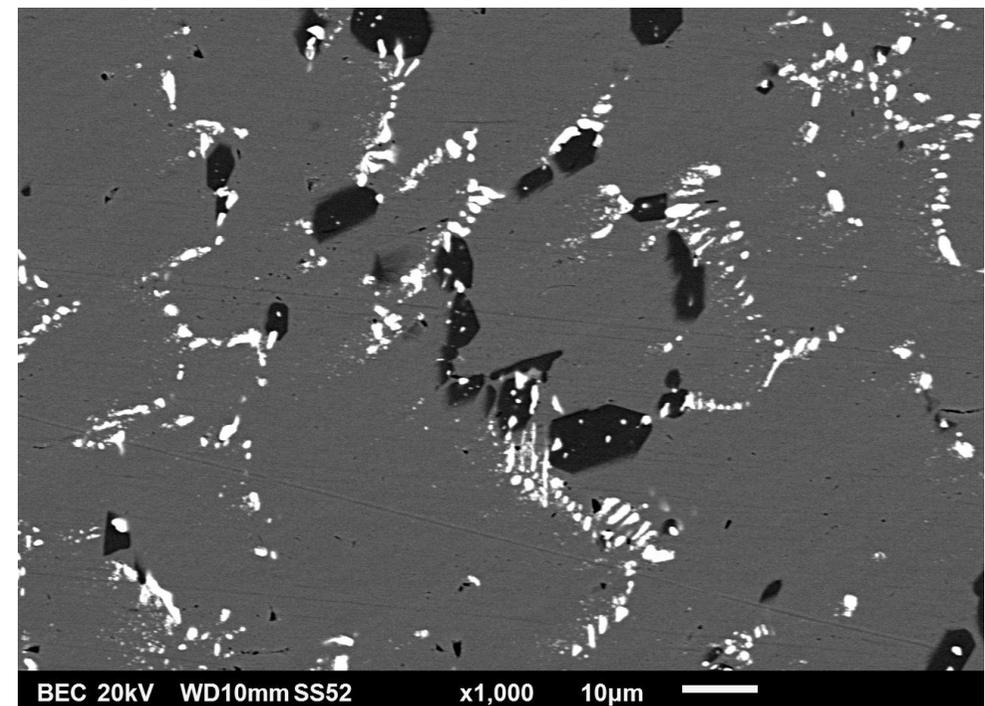
Cœur des alliages après séjour à 1250°C

- Pour les deux alliages : fragmentation sensible des MC
- Alliage T : précipitation de carbures de chrome grossiers

Alliage H



Alliage T



Cœur des alliages après séjour à 1250°C

- Tout le Hf est enrôlé dans les MC, mais une partie de Ta seule
- Plus de Ta dans la matrice de T que dans celle de H (T deux fois plus riche en Ta que H)
- Plus de Cr dans la matrice de H que dans celle de T (carbures de chrome précipités dans T)

Compo. matrice	pds.%	Cr	Ta	Hf
Alliage H	Moyenne	26,5	1,0	0,2
	Écart-type	0,4	0,3	0,2
Alliage T	Moyenne	25,4	2,5	0
	Écart-type	0,5	0,3	0

Cœur des alliages après séjour à 1250°C

- **Déduction des fractions de carbures à partir des différences en Hf et en Ta entre alliage entier et matrice**
- **MC volumiquement plus présents dans H que dans T**

Carbures	mass.%MC (min)	mass.%MC (moyenne)	mass.%MC (max)	vol.% MC (min)	vol.% MC (moyenne)	vol.% MC (max)
Alliage H	4,6	5,2	5,7	3,2	3,6	4,0
Alliage T	3,5	3,9	4,2	2,5	2,7	2,9

Conclusions

Microstructures à l'état brut et à 1250°C

- Pas (alliage H) ou peu (alliage T) de changement par rapport à Ni – 25Cr – 0,4C – 6Hf au niveau de la population des carbures
- Alliage T : compétition entre MC et carbures de chrome se rapprochant de celle d'un Ni–30Cr–0,4C–6Ta (*Calphad*, 2004, 28, 159-166.)
- Perte assez significative de la morphologie scripte des MC

Oxydation H.T. à 1250°C

- Bon comportement en oxydation isotherme (surtout l'all. T)
- Dégradation de la tenue de la couche d'oxydes au refroidissement avec l'ajout de Ta aux dépens de Hf (surtout l'alliage T)

Perspectives

Oxydation H.T. à 1250°C

- All. T : bon en isotherme et mauvais côté écaillage au refroid^{nt}
- All. H : situation inverse par rapport à l'alliage T
- Un alliage « T=H » avec remplacement d'une moitié de Hf par Ta aurait-il les qualités des deux alliages précédents (ou les deux défauts ...) ? À tester

Résistance au fluage à 1250°C

- Restent à constater les conséquences sur la résistance au fluage à cette température (à 1100°C, ces alliages restent \pm équivalents au Ni-25Cr-0,5C-6Hf (*Mater. Sci. Phys.*, 2021, 271, 124949))
- À vrai dire, peu de chance d'avoir un comportement acceptable à 1250°C, sauf peut-être sous contraintes très **modérées** (non encore testé à 1250°C pour le Ni-25Cr-0,5C-6Hf, mais bons résultats pour des Co - 32,5Cr - 0,25-0,5C - 3,7-7,4Hf à 1200°C sous 20 MPa (*Crystals*, 2022, 12, 361))

Merci beaucoup



Source: <https://www.getyourguide.fr/lille-1643/architecture-tc29/>



Source: <https://www.plusanord.com/utopia-mes-20-coups-de-coeur-a-lille-et-dans-la-metropole/>

pour votre attention !