



HAL
open science

Propriétés à température élevée en atmosphère oxydante d'alliages à haute entropie renforcés par carbures de type MC

Patrice Berthod

► **To cite this version:**

Patrice Berthod. Propriétés à température élevée en atmosphère oxydante d'alliages à haute entropie renforcés par carbures de type MC. Matériaux 2022, Oct 2022, Lille, France. . hal-03842798

HAL Id: hal-03842798

<https://hal.science/hal-03842798>

Submitted on 7 Nov 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



Propriétés à température élevée en atmosphère oxydante d'alliages à haute entropie renforcés par carbures de type MC

Patrice Berthod

Faculté des Sciences et Technologies, Campus Victor Grignard, F-54500 VANDEUVRE-LES-NANCY
Institut Jean Lamour, CNRS (UMR 7198), 2 allée André Guinier, Campus Artem, F-54000 NANCY
patrice.berthod@univ-lorraine.fr

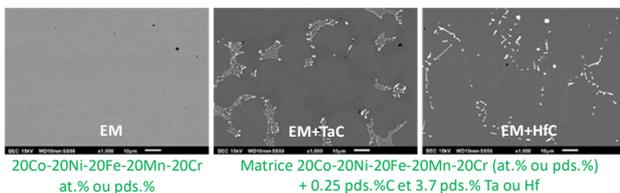
Introduction

Aux côtés des plus récents superalliages ODS (Oxide Dispersion Strengthened) et base nickel monocristallins de type γ/γ' , les superalliages de fonderie équiaxe restent d'intérêt lorsque l'agressivité chimique du milieu chaud environnant non seulement concerne l'air et d'autres mélanges gazeux, mais aussi lorsque la corrosion à chaud vient du contact avec des sulfates, CMAS ou verres fondus, du fait de des teneurs en chrome de plusieurs dizaines de pourcents massiques que certains de ces alliages contiennent. Ils permettent aussi plus de liberté pour la géométrie des pièces produites. Les superalliages base cobalt renforcés par carbures eutectiques script MC (TaC, HfC ...) sont de ces superalliages polycristallins de fonderie équiaxes qui permettent de produire des pièces complexes résistant au fluage à des températures excédant 1100°C. La forte teneur en cobalt (50% en poids et plus) peut représenter un problème de disponibilité et de coût (élément « critique »). Si des base nickel ou base fer riches en chrome conçus sur le même principe ont tendance à être moins (voire beaucoup moins) résistants au fluage, une matrice faite d'un alliage à haute entropie peut permettre de réduire la teneur en cobalt tout en maintenant (voire améliorant) la résistance au fluage intragranulaire. Une telle matrice, associée aux carbures script interdendritiques MC (retardant eux l'apparition du fluage tertiaire), peut conduire à une tenue mécanique à haute température très intéressante, et de fait à de longues durées de vie.

Dans la présente étude, un alliage à haute entropie CoNiFeMnCr équimolaire (noté « EM »), a été synthétisé par fonderie, ainsi que deux versions de cet alliage, toutes deux avec 0,25% massique C avec soit Ta (« EM+TaC »), soit Hf (« EM+HfC ») avec des teneurs massiques conduisant à l'égalité atomique avec le carbone. Les microstructures, à matrice HEA dendritique, contiennent des carbures TaC ou HfC de morphologie script, potentiellement utiles au renforcement mécanique des espaces interdendritiques et intergranulaires. La présente étude porte sur le comportement de ces alliages en oxydation et en fluage flexion 3 points à 1100°C.

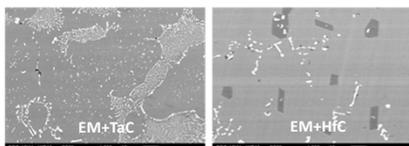
Microstructures brutes des alliages HEA-MC [1, 2]

- EM : alliage monphasé polycristallin ; composition globalement homogène (avec cependant présence d'une légère surconcentration en Mn aux joints de grains)
- EM+TaC : alliage polycristallin biphasé à structure dendritique ; matrice équivalente à EM mais avec présence de 2pds.%Ta ; réseau interdendritique de carbures TaC d'origine eutectique, en écriture Chinoise ("script"), formés en fin de solidification via L → matrice + TaC ; présence de quelques TaC grossiers probablement d'origine pro-eutectique
- EM+HfC : alliage polycristallin biphasé à structure dendritique ; matrice équivalente à EM (sans Hf) ; réseau interdendritique de carbures HfC "script" d'origine eutectique (L → matrice + HfC) ; quelques HfC grossiers probablement pro-eutectiques



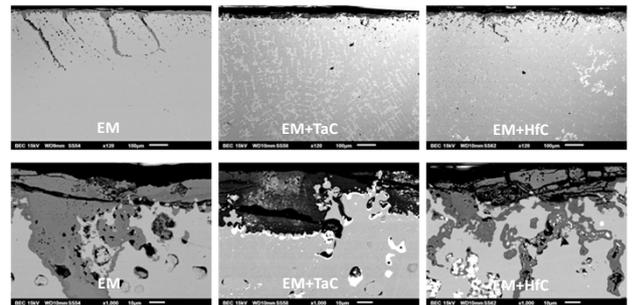
Comportement microstructural à 1100°C sur 50 heures

- EM : pas de modification visible de la microstructure de l'alliage ; effacement des ségrégations en Mn produites pendant la solidification
- EM+TaC : tendance à une densification des carbures TaC eutectiques ; précipitation de carbures TaC secondaires
- EM+HfC : carbures HfC ostensiblement restés inchangés ; précipitation de carbures de chrome grossiers (Cr₇C₃)



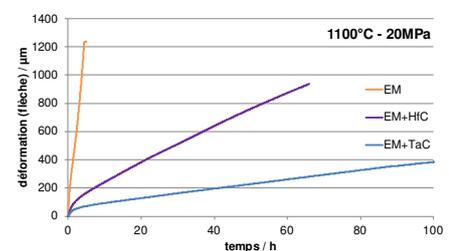
Comportement en oxydation par l'air à 1100°C sur 50 heures

- EM : couche d'oxydes couvrante, de type (Cr,Mn)₂O₃ mais non homogène chimiquement (variation des proportions relatives de Cr et Mn) ; plusieurs incursions profondes de l'oxydation interne (parfois plusieurs centaines de micromètres), possiblement en rapport avec les joints de grains initialement ségrégués en Mn
- EM+Ta et EM+HfC : couche externe d'oxyde (Cr,Mn)₂O₃ hétérogène en Cr et Mn, séparée intérieurement de l'alliage par une interface irrégulière évoquant une progression de l'oxydation vers l'intérieur des alliages ; oxydes internes CrTaO₄ (EM+TaC) ou HfO₂ (EM+HfC) ; oxydes de ces mêmes types présents au sein à la couche externe (oxydation interne rattrapée par la progression de l'oxydation générale vers l'intérieur ?)
- Dans tous les cas (profils de concentration EDS) : perte d'une partie de l'oxyde externe par écaillage au refroidissement, profondes zones de déchromisation (125 µm en moyenne), et surtout de démanganésation (190 µm en moyenne) ; teneurs en extrême surface faible (Cr ; 12 pds.% en moyenne) ou très faibles (Mn ; 2 pds.% en moyenne) ; épaisseurs d'oxydes estimées à 50 – 55 µm à partir des quantités de Cr et de Mn ayant quitté les alliages (en moyenne : 4 mg/cm² pour Cr, et 14 mg/cm² pour Mn)



Fluage flexion 3 points centré à 1100°C sous 20MPa

- EM : déformation extrêmement rapide (stades primaire, secondaire et tertiaire) ; conditions 1100°C – 20MPa manifestement trop exigeantes
- EM+TaC : très bon comportement ; stade secondaire à faible vitesse de déformation (3,3 µm/h) toujours en cours quand l'essai a été volontairement interrompu à 100 heures
- EM+HfC : assez bon comportement ; stade secondaire (toujours en cours lors de l'interruption volontaire à 70h) quatre fois plus rapide que pour EM-TaC (12,5 µm/h)



Résumé / Conclusions

- Microstructures : les alliages EM+TaC et EM+HfC sont similaires aux superalliages base cobalt renforcés par les mêmes carbures
- Résistance à l'oxydation : comportement acceptable à 1100°C sur 50 heures mais imminence probable d'une oxydation catastrophique, sans doute avant 100 heures
- Résistance au fluage : par rapport à l'alliage équimolaire EM non renforcé MC, comportement intéressant du EM+HfC et très prometteur du EM+TaC ; transition stade II → stade III reporté au delà de 70h – 100h grâce aux carbures MC, et fluage secondaire de EM+TaC très lent probablement grâce à une partie de Ta en solution solide et à la précipitation de Ta secondaires dans la matrice