



# OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE D'ALLIAGES BASE COBALT DE FONDERIE RENFORCES PAR DIFFERENTS TYPES DE CARBURES MC (M = Ta, Nb, Hf ou Zr)

Patrice Berthod

## ► To cite this version:

Patrice Berthod. OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE D'ALLIAGES BASE COBALT DE FONDERIE RENFORCES PAR DIFFERENTS TYPES DE CARBURES MC (M = Ta, Nb, Hf ou Zr). Annales de Chimie - Science des Matériaux, Lavoisier, 2009. hal-02165544

HAL Id: hal-02165544

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02165544>

Submitted on 26 Jun 2019

**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.

## OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE D'ALLIAGES BASE COBALT DE FONDERIE RENFORCES PAR DIFFERENTS TYPES DE CARBURES MC (M = Ta, Nb, Hf ou Zr)

Patrice BERTHOD

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (U.M.R. 7555), Faculté des Sciences et Techniques,  
Université Henri Poincaré Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France.

**Abstract – High temperature oxidation of cast cobalt-based alloys reinforced by different MC carbides (M = Ta, Nb, Hf or Zr)** The aim of this work is to study if NbC, HfC and ZrC carbides can be obtained in a cobalt-based alloy, and what can be the high temperature behaviours of alloys containing such MC carbides in both stability and oxidation. Several alloys, all based on Co-8Ni-30Cr-0,2 or 0,4C (weight contents), and containing quantities of Nb, Hf or Zr which allow obtaining the same carbides densities, were synthesized by high frequency induction melting, and compared to a similar TaC-containing alloy. The as-cast alloys display NbC, HfC or ZrC carbides forming an interdendritic eutectic with matrix. After several tens hours at 1200°C, all carbides are affected by a decrease in volume fraction and by a fragmentation phenomenon. This effect does not influence significantly the room temperature hardness of the alloys. Oxidation of the (Nb, Hf or Zr)C-containing alloys at 1200°C is much faster than for a TaC-containing alloy. After thermogravimetry runs, external oxides formed on the (Nb, Hf or Zr)C-containing samples are mainly spinels while a TaC-containing alloy is still covered by chromia.

**Résumé –** La morphologie des carbures NbC, HfC et ZrC dans des alliages de fonderie à base de cobalt, ainsi que leur stabilité et leur comportement en oxydation à haute température ont été étudiés. Des alliages de type Co-8Ni-30Cr-0,2 ou 0,4C (%massique) additionnés de niobium, d'hafnium ou de zirconium, avec des teneurs permettant d'obtenir exclusivement des carbures MC de densités similaires, ont été élaborés par fonderie par induction à haute fréquence et comparés à un alliage classique contenant des carbures TaC de même densité. A l'état brut de coulée, les carbures NbC, HfC et ZrC ont la même morphologie que les TaC et ils forment aussi un eutectique interdendritique avec la matrice. De façon similaire aux carbures TaC, lors d'une exposition prolongée à 1200°C leur fraction volumique tend à diminuer et leur forme devient fragmentée, mais sans diminution systématique de la dureté des alliages. En oxydation à 1200°C, les alliages contenant les carbures NbC, HfC ou ZrC présentent des prises de masse beaucoup plus rapides que l'alliage équivalent avec carbures TaC, et en fin d'essai, leur surface est majoritairement recouverte d'oxydes de type spinelle au lieu de la chromine dans le cas de l'alliage avec carbures TaC.

---

Tirés à part : Patrice BERTHOD, LCSM, UHP Nancy 1, BP 70239 – 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy

Contact : [patrice.berthod@centraliens-lille.org](mailto:patrice.berthod@centraliens-lille.org)

275

## 1. INTRODUCTION

Lorsque le renforcement mécanique à haute température des superalliages de fonderie doit être assuré par des carbures intergranulaires, comme c'est souvent le cas pour les alliages à base de cobalt [1], ce sont souvent les carbures de chrome et les carbures de tantale qui sont choisis [2,3]. Les premiers renforcent efficacement les alliages à des températures pas trop élevées (vers 1000°C), tandis que les seconds permettent des utilisations, sous contraintes mécaniques, à des températures pouvant atteindre et dépasser 1100°C [4]. Cependant d'autres carbures que les TaC peuvent être envisagés dans le même but, puisque des éléments des deux lignes situées en dessous du chrome dans le tableau de Mendeleïev peuvent aussi conduire à des carbures de type MC : le niobium, l'hafnium et le zirconium, par exemple. Les carbures NbC, déjà utilisés par exemple pour augmenter dureté et résistance à l'usure des aciers ou cermets [5,6], le sont aussi pour accroître la résistance mécanique à haute température d'alliages réfractaires métalliques ou intermétalliques [7]. Les carbures HfC, qui sont particulièrement stables à très haute température, renforcent mécaniquement certains alliages très réfractaires basés sur des éléments à très haut point de fusion tels que Mo, W et/ou Re [8-10]. D'autres alliages similaires (base Mo ou Nb-Mo) destinés à des applications à haute température, sont renforcés par des carbures ZrC [11-13].

Si les applications à haute température peuvent faire intervenir des sollicitations mécaniques pour les pièces en superalliage, leur exposition à des gaz qui sont le plus souvent oxydants conduit à une dégradation par oxydation sèche [14] qui peut être particulièrement sévère quand les alliages sont à base de cobalt plutôt qu'à base de nickel [15] ; ce qui est déjà visible pour des alliages de cobalt ternaires contenant des carbures de chrome, même avec 30% massique de chrome [16,17]. L'addition d'une dizaine de pourcents massiques de nickel, premièrement pour accroître le domaine de stabilité du réseau cubique à faces centrées de la matrice vers de plus basses températures [1-3], contribue à une amélioration du comportement à l'oxydation à haute température, par exemple pour des alliages renforcés par carbures de tantale [18,19].

L'objet de cette étude est de caractériser le comportement à haute température, aussi bien du point de vue microstructural que du point de vue résistance à l'oxydation à l'air, de différents alliages de fonderie à base de cobalt et dont le principe de renforcement mécanique reposerait sur des carbures NbC, HfC et ZrC. Un alliage plus classique, de composition voisine (pour les éléments autres que M) mais contenant du tantale à la place du niobium, de l'hafnium et du zirconium, a été également élaboré et caractérisé, pour comparaison.

## 2. DETAILS EXPERIMENTAUX

### 2.1. Elaborations et caractérisation métallographique des alliages obtenus

Cinq alliages ont été étudiés, tous à base de cobalt. Ils comportent un peu moins de 10% de nickel, environ 30% de chrome, moins de 0,5% de carbone et différentes teneurs en Nb (5%), Hf (2,5%), Zr (5%) et Ta (7%), toutes teneurs étant en % massique. Ces alliages ont tous été élaborés par fusion et solidification, sous la forme de lingots d'environ 100 grammes. La charge initiale était constituée d'éléments purs à plus de 99,9%, et la fusion a été réalisée au moyen d'un four à induction haute fréquence, en sole de cuivre refroidie à l'eau, sous une atmosphère inerte de 0,3 bars d'argon U.

L'examen des microstructures des alliages à l'état brut a été réalisé sur échantillons enrobés par un mélange résine à froid + durcisseur (Araldite CY230 + Escil HY956) et polis (papier SiC de grades 240 à 1200 sous courant d'eau). La finition a été réalisée au feutre additionné de particules

abrasives 1µm (DP-Suspension P de Struers). L'observation des microstructures a été faite en Microscopie Electronique à Balayage (MEB Philips XL30) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sous une tension d'accélération de 20kV. Elle a été complétée par des mesures en Diffraction des Rayons X, réalisées pour clairement identifier les carbures obtenus. L'analyse chimique de chaque alliage a été contrôlée au moyen du dispositif de Spectrométrie de Dispersion d'Energie (EDS) équipant le MEB, hormis pour le carbone, élément léger qui n'a pas été analysé. Pour ce dernier, des analyses antérieures (par spectrométrie à étincelage) ont montré que, pour le même protocole d'élaboration, la teneur en carbone obtenue dans de tels alliages est quasiment celle qui était visée à l'origine. De ce fait il a été supposé qu'il en a été de même pour ces alliages.

## 2.2. Essais d'oxydation et analyse de la profondeur affectée sur les échantillons oxydés

Les échantillons en vue des essais thermogravimétriques ont été découpés sous la forme de parallélépipèdes rectangles, de dimensions approximatives 10 mm × 10 mm × 3 mm. Leurs six faces ont été polies au papier SiC jusqu'au grade 1200 en arrondissant arêtes et coins. Les essais thermogravimétriques ont été réalisés au moyen d'une thermobalance de type MTB 10-8, pendant 100 heures à 1200°C pour la plupart, sous courant d'air industriel sec (80% N<sub>2</sub>-20% O<sub>2</sub>). Les courbes de prise de masse obtenues ont été traitées de façon à préciser une constante parabolique d'oxydation K<sub>p</sub>.

Les échantillons oxydés ont fait l'objet d'une préparation métallographique particulière, de façon à préserver l'oxyde externe encore présent en surface après retour à température ambiante. Pour cela un dépôt d'or a premièrement été réalisé tout autour de chaque échantillon par pulvérisation cathodique, permettant de rendre l'extérieur de l'échantillon électriquement conducteur. Deuxièmement, un dépôt de nickel électrolytique a conduit à l'obtention d'une enveloppe hermétiquement couvrante et renforçatrice, permettant une découpe de l'échantillon (microtrancheuse Buehler) sans perte de l'oxyde superficiel. Enrobage et polissage ont été réalisés suivant la même procédure que pour les échantillons bruts. L'observation des microstructures et états de surface a été également réalisée au MEB Philips XL30. Des profils de concentration au travers de la zone affectée par l'oxydation ont été réalisés au moyen d'une microsonde de Castaing Cameca SX50 en spectrométrie de dispersion des longueurs d'onde (WDS).

## 2.3. Caractérisation des microstructures et des duretés au cœur des échantillons oxydés

Pendant la centaine d'heures passées à haute température les microstructures des alliages ont pu évoluer. L'examen de ces microstructures avant et après test thermogravimétrique, effectué dans une zone non affectée par l'oxydation, peut renseigner quant à une évolution possible des propriétés mécaniques des alliages au cours d'une exposition prolongée à haute température en service. Aussi une caractérisation de ces structures a été faite, qualitativement par observation métallographique simple (forme, taille et dispersion des carbures), et quantitativement par la caractérisation par analyse d'image des fractions surfaciques de ces mêmes carbures. Pour la partie quantitative, quatre micrographies prises au MEB en mode BSE ont été analysées à l'aide du logiciel Adobe Photoshop CS qui permet la mesure de fractions surfaciques après réglage de seuils en niveaux de gris. Cela a conduit à une fraction surfacique moyenne par alliage (et par température quand plusieurs ont été testées) et un écart-type.

Une première approche des changements possibles de propriétés mécaniques avec l'exposition prolongée à haute température a été réalisée simplement par la mesure de duretés Vickers sous 30kg de charge à l'aide d'un duromètre Testwell Wolpert, à raison de quatorze mesures par échantillon, suivies du calcul de la valeur moyenne et de l'écart-type.

### 3. RESULTATS

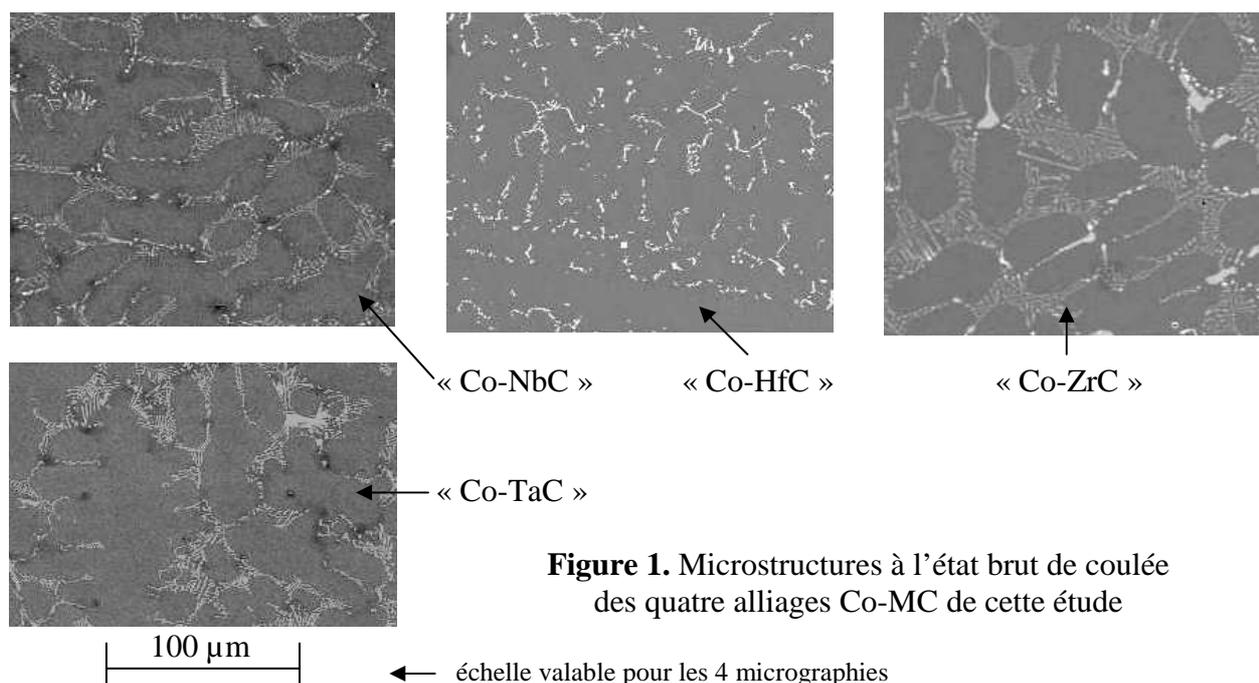
#### 3.1. Microstructures à l'état brut de coulée

Les alliages obtenus à l'état brut de coulée ont les compositions chimiques données dans le tableau I, mesurées au MEB en mode EDS sur section polie, à +/- 1% massique (à l'exception du carbone supposé bien respecté comme constaté habituellement avec ce mode d'élaboration au spectromètre à étincelage). Les microstructures sont assez semblables (Figure 1), avec une matrice dendritique de solution solide de cobalt et des carbures MC interdendritiques formant un eutectique avec la matrice. Les carbures sont présents avec des fractions surfaciques apparemment équivalentes. Le réseau interdendritique de carbures de l'alliage « Co-ZrC » semble toutefois un peu plus dense que ceux des deux alliages « Co-NbC » et « Co-TaC », tandis que celui de l'alliage « Co-HfC » est un peu moins dense que ceux des trois alliages précédents. Le choix d'un alliage avec 0,2% C et 2,6% Hf seulement a ainsi permis d'obtenir un réseau de carbures d'à peu près la même densité que les autres alliages, alors qu'une teneur en Hf égale à celles en Nb, Zr ou Ta aurait conduit à un réseau sensiblement plus dense que ces derniers, en raison du caractère carburigène particulièrement fort de l'hafnium. Les résultats d'analyse ponctuelle à la microsonde en mode WDS, ainsi que ceux de diffraction des rayons X (Figure 2), ont confirmé que les carbures obtenus sont de type MC : NbC, HfC, ZrC et TaC.

**Tableau I.** Compositions chimiques des quatre alliages Co-MC de cette étude (MEB/EDS sauf \*)

éléments alliages	Co	Ni	Cr	C	M
Co-NbC	Base	8,3	29,2	0,39*	4,6 Nb
Co-HfC	Base	8,5	30,2	0,46*	2,6 Hf
Co-ZrC	Base	8,7	29,8	0,21*	4,9 Zr
Co-Ta	Base	9,8	29,5	0,42*	7,2 Ta

\* : non mesurable par EDS, mais estimé égal à la teneur visée précisée dans ce tableau (cf par. 2.1)



**Figure 1.** Microstructures à l'état brut de coulée des quatre alliages Co-MC de cette étude

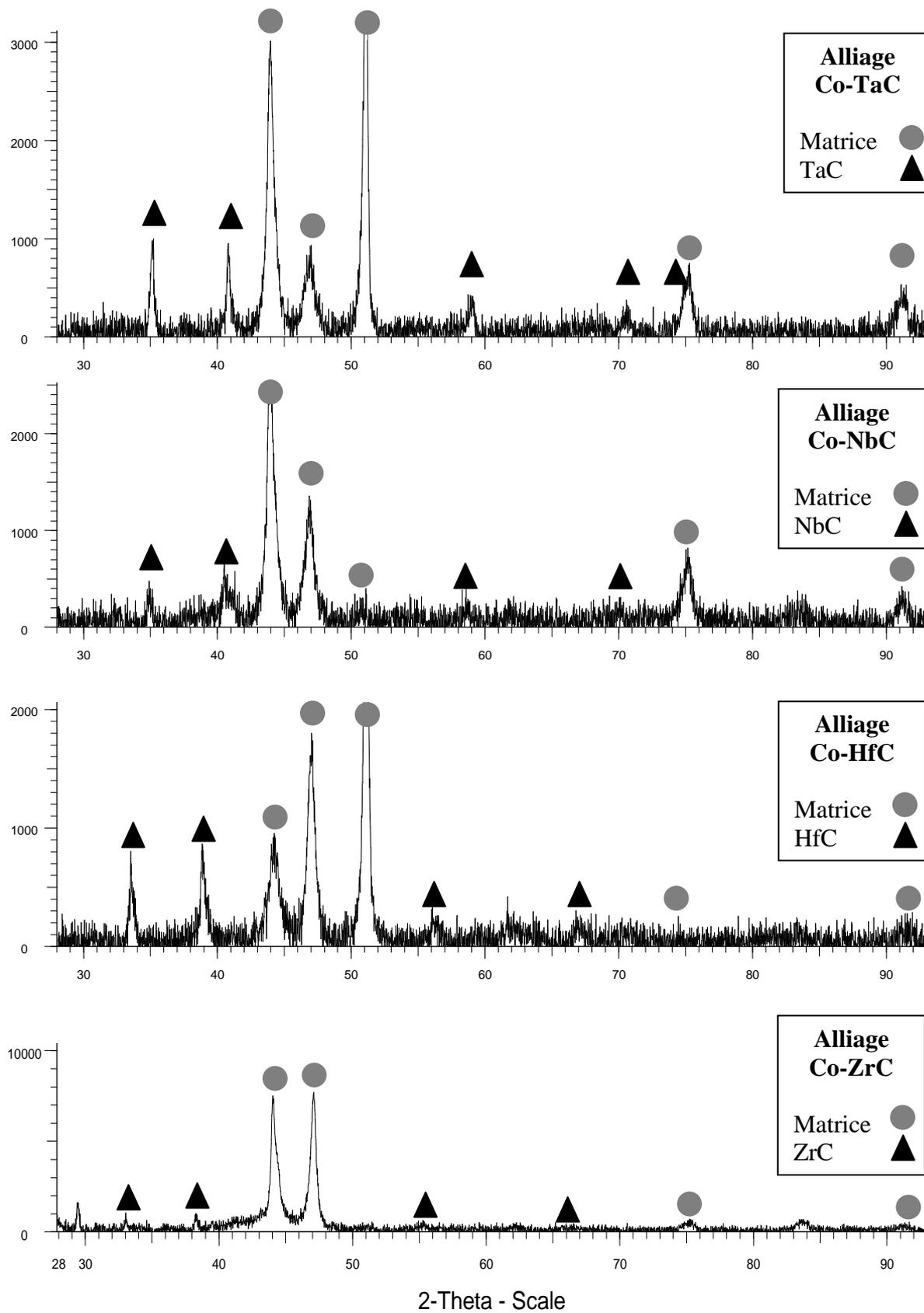
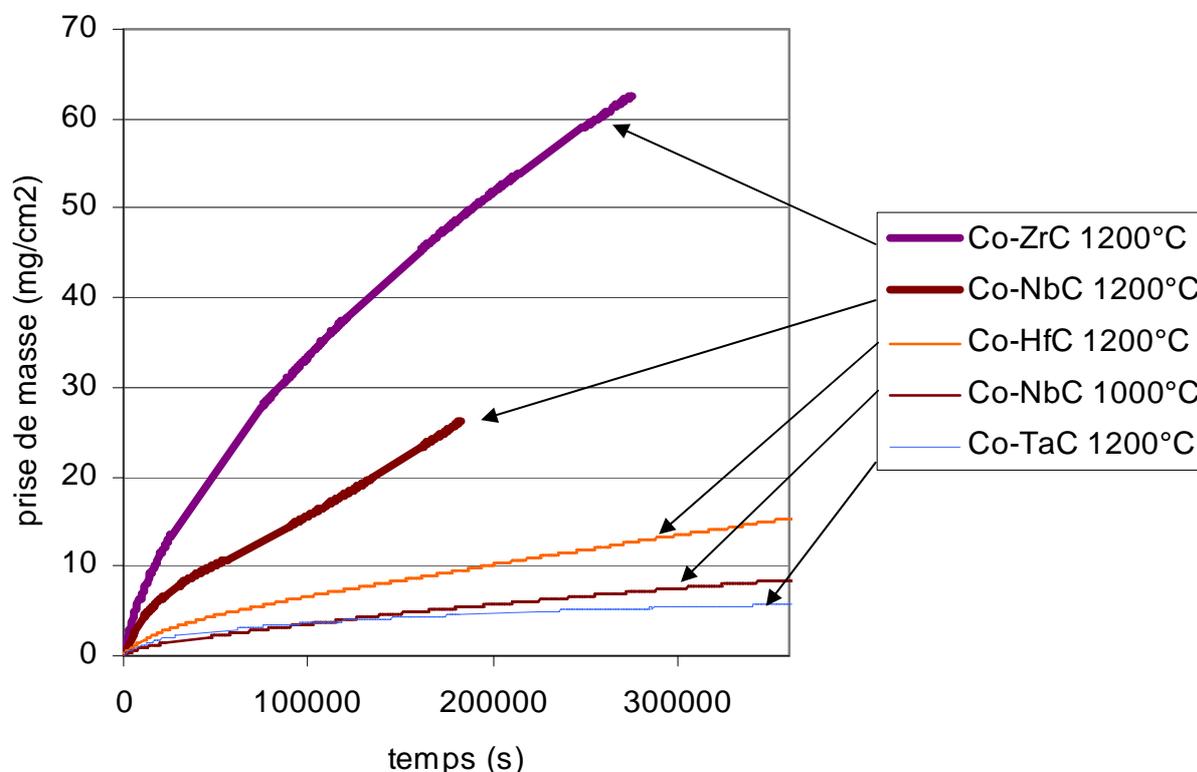


Figure 2. Identification des carbures par diffraction des rayons X

### 3.2. Résultats thermogravimétriques

Les cinétiques d'oxydation à 1200°C ont été très différentes suivant les alliages (Figure 3). Du fait de prises de masse trop rapides, certains essais ont dû être écourtés, tels que celui de Co-ZrC (de type parabolique mais très rapide, 76h) et celui de Co-NbC (parabolique devenu linéaire, 51h). Ce dernier alliage a fait l'objet d'un essai supplémentaire à 1000°C seulement, qui a donné une courbe d'oxydation apparemment parabolique. Les alliages Co-HfC et Co-TaC ont conduit aux meilleurs comportements en oxydation à 1200°C (les deux courbes paraboliques les plus basses).

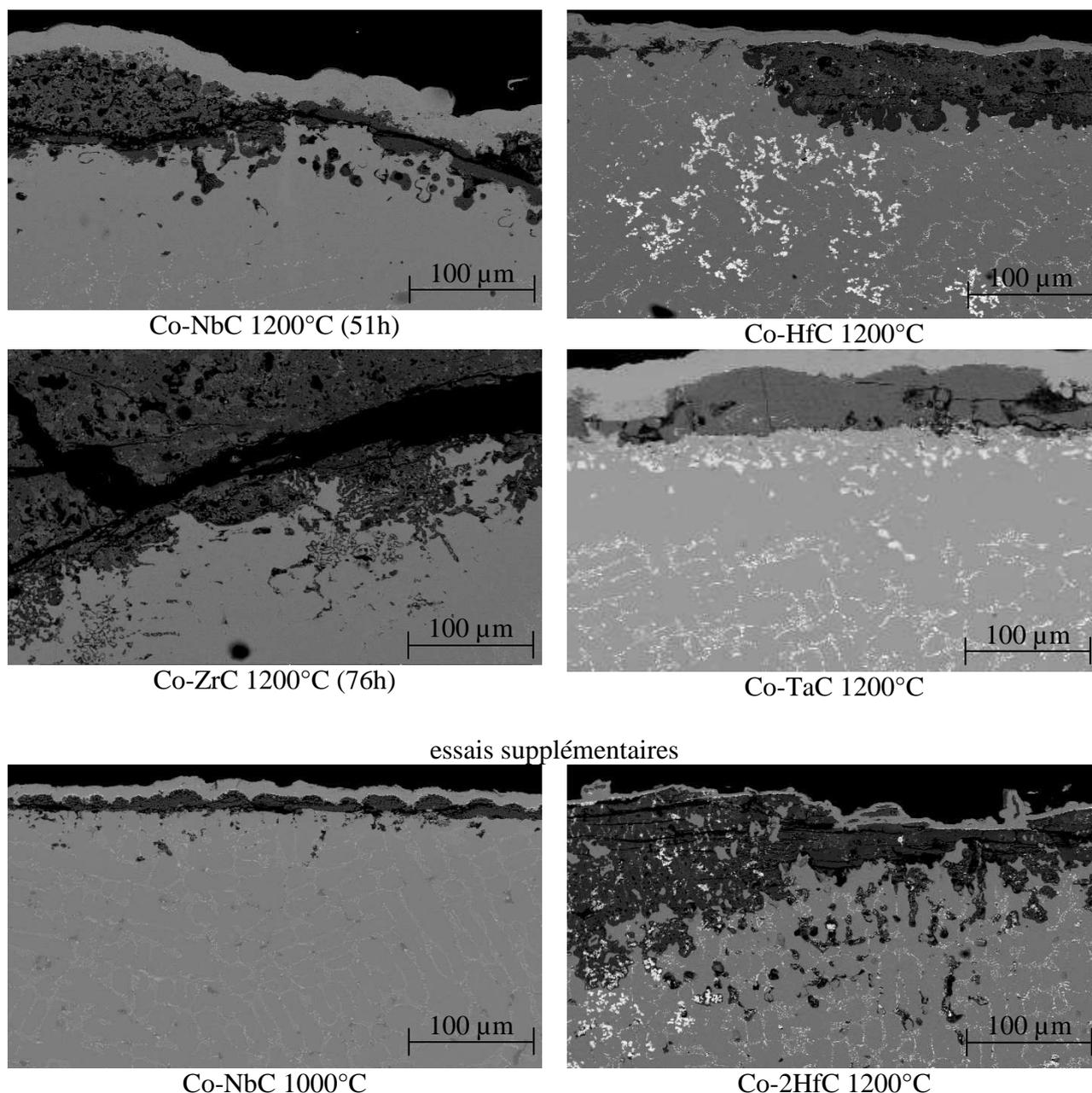
Le tracé en racine carrée du temps confirme le caractère parabolique de certaines cinétiques d'oxydation, avec dans l'ordre croissant des valeurs des constantes paraboliques  $K_p$  : Co-TaC à 1200°C ( $K_p = 30 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), Co-Hf ( $K_p = 430 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et Co-Zr ( $K_p = 8600 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), soit un rapport 14 entre les deux premiers et un rapport 20 entre les deux derniers. L'alliage Co-Nb à 1000°C conduit déjà à  $K_p = 136 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figure 3.** Courbes thermogravimétriques obtenues

### 3.3. Examen métallographique des surfaces oxydées

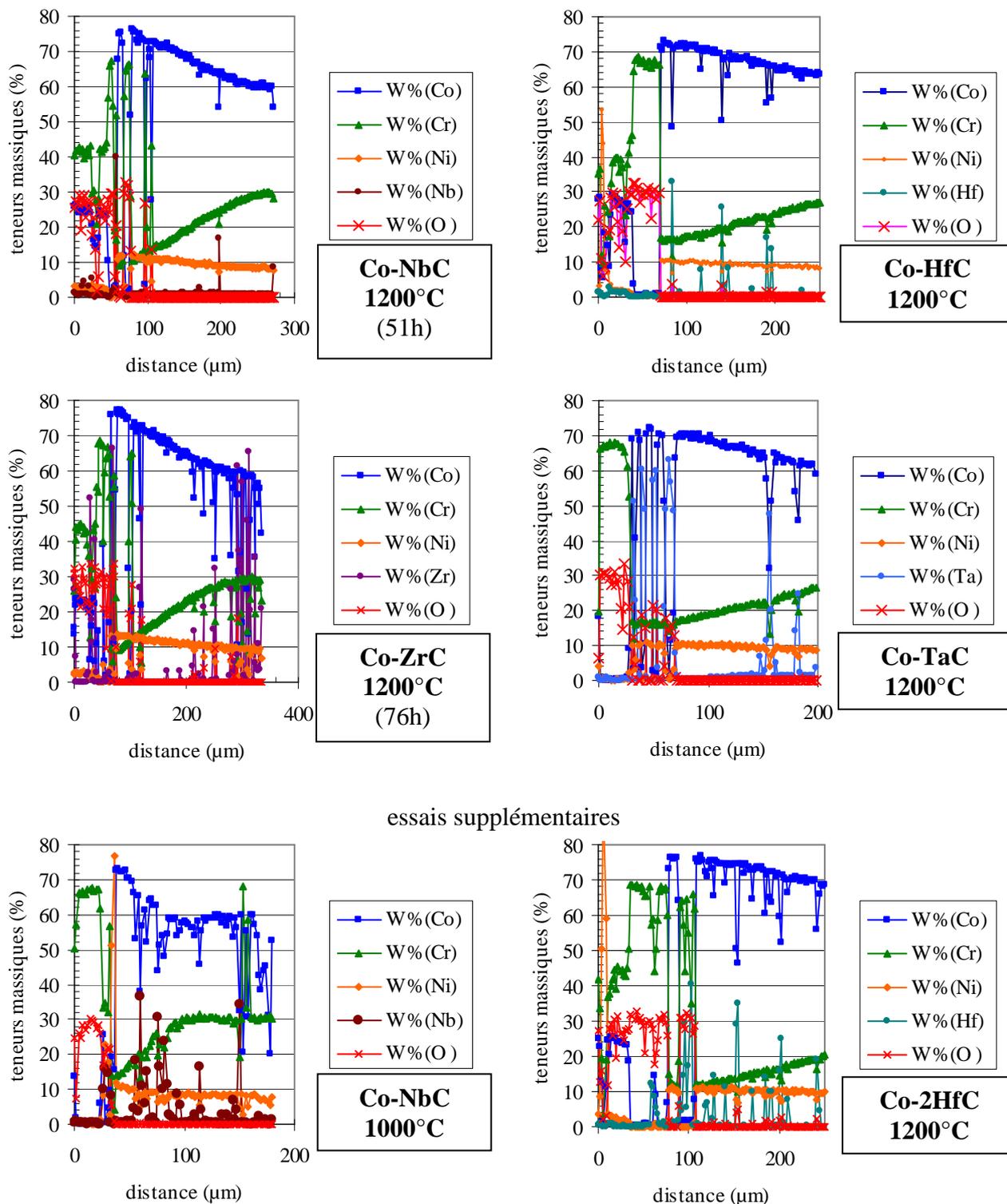
Après oxydation à 1200°C, les trois alliages Co-Nb (51h), Co-Hf (100h) et Co-Zr (76h) sont affectés par une oxydation devenue catastrophique tout autour des alliages (Figure 4). Les oxydes formés en surface sont entièrement ou partiellement tombés au refroidissement post-essai, ne laissant çà et là que des morceaux de la couche la plus interne. La totalité de l'oxyde étant restée sur un côté de la plaquette de l'alliage Co-ZrC, il a été possible d'en estimer l'épaisseur (110µm Co(Ni)O côté extérieur + 440 µm de spinelle Co(Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> côté intérieur). Sur ces trois alliages



**Figure 4.** Aspect des surfaces oxydées (MEB, BSE)

l'oxydation pénètre dans l'alliage en le consommant, de façon plus ou moins avancée suivant les endroits. Seul l'alliage Co-TaC a conservé un comportement « sain » (formeur de chromine), même après 100h à 1200°C. L'oxyde resté en surface est  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et une profondeur décarburée de 120µm s'est développée depuis le bord extérieur (les autres alliages ne présentent pas de zone décarburée). Un liseré d'oxydes blancs  $\text{CrTaO}_4$  (MEB en mode BSE) est également visible dans les 30 premiers micromètres d'alliage en extrême surface. L'essai supplémentaire réalisé sur l'alliage Co-2HfC avec le double d'hafnium montre que l'augmentation de son réseau de carbures n'améliore pas le comportement du système  $\text{Co}(\text{Ni},\text{Cr}) + \text{HfC}$ . Par contre, à 1000°C, l'alliage Co-NbC fait preuve d'un meilleur comportement, avec un oxyde extérieur qui est essentiellement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Par échantillon oxydé deux profils de concentration ont été réalisés au travers de la couche d'oxyde extérieur et de la zone d'alliage affectée par l'oxydation (exemples en Figure 5). Leur exploitation a conduit au tableau II.



**Figure 5.** Exemples de profils de concentration réalisés au travers des couches d’oxydes superficielles et des zones d’alliage affectées par l’oxydation

La consultation de ce tableau permet premièrement de voir que, dans la plupart des cas, l’oxyde formé en surface comporte souvent le composé spinelle  $\text{Co(Ni)Cr}_2\text{O}_4$ , éventuellement séparé du substrat par une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur laquelle il s’est formé par réaction avec un oxyde  $\text{CoO}$  (plus précisément  $(\text{Co,Ni})\text{O}$ ) extérieur souvent perdu lors du refroidissement dans la

**Tableau II.** Résultats des dépouillements des profils de concentration réalisés au travers des oxydes superficiels et des zones d'alliage affectées par l'oxydation

Alliage et température d'essai	Type d'oxyde	Cr			M	
		%Cr en extrême surface	Gradient en Cr (%/μm)	étendue du gradient (μm)	gradient (%/μm) et prof. (μm)	%Cr dans la matrice à coeur
P1 Co-NbC* (1200°C) P2	Co(Ni)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,6	0,111	166	%Nb constant	entre 0,8 et 0,9%Nb
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	0,172 (ext) +0,094 (int)	90 (ext) et 62 (int)	0,011 (90)	entre 0,7 et 1,3%Nb
P1 Co-HfC (1200°C) P2	Co(Ni)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (int)	16,2	0,068	> 180	constant	< 0,1%Hf
	Co(Ni)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,7	0,064	> 170	constant	< 0,2%Hf
P1 Co-ZrC** (1200°C) P2	Co(Ni)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,0	0,182 (ext) +0,101 (int)	88 (ext) et 99 (int)	constant	< 0,1%Zr
	Co(Ni)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,9	0,099 (ext) +0,040 (int)	172 (ext) et 74 (int)	constant	< 0,1%Zr
P1 Co-TaC (1200°C) P2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,7	0,068	> 132	0,023 (56)	1,4%Ta
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,2	0,040	> 185	0,010 (97)	1,1%Ta
essais supplémentaires						
P1 Co-NbC (1000°C) P2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8	0,250	66	constant	entre 0,4 et 0,6%Nb
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,9	0,441	47	constant	entre 0,4 et 0,5%Nb
P1 Co-2HfC (1200°C) P2	Co(Ni)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (int)	14,1	0,051	> 246	constant	< 0,2%Hf
	Co(Ni)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (int)	11,9	0,062	> 138	constant	< 0,2%Hf

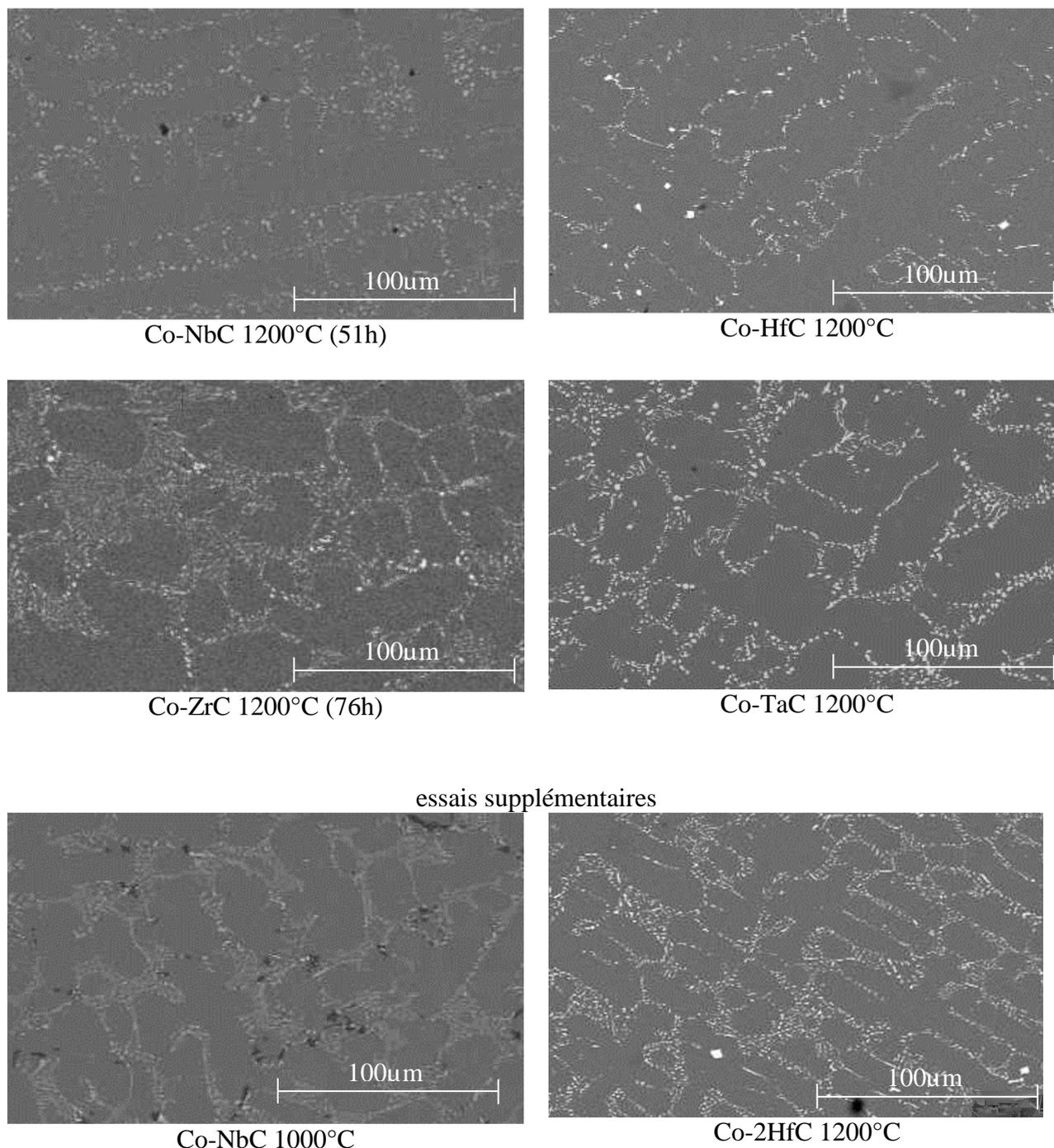
P1 : profil N°1 et P2 : profil N°2

\* : 76h d'exposition à 1200°C \*\* : 51h d'exposition à 1200°C

partie la plus externe de l'oxyde, mais qui est resté localement visible en surface de la plaquette d'alliage Co-ZrC oxydée à 1200°C. Deux alliages seulement ont visiblement conservé un caractère chromine-formeur : Co-TaC à 1200°C et le seul alliage à avoir été testé aussi à 1000°C, Co-NbC. Les teneurs en chrome en extrême surface, indicateurs du comportement en oxydation (formeur de chromine ou non), sont assez variables : plutôt faibles pour les plaquettes dont l'oxydation a conduit à la formation de spinelles, et plus élevées pour l'alliage Co-TaC qui se protégeait encore par l'oxyde stoechiométrique Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au bout de 100 heures à 1200°C. Les normes et étendues des gradients de concentration en chrome sont également assez variables. Concernant l'élément M, un gradient de concentration semble n'exister que dans le cas de l'alliage Co-TaC. Suivant sa nature, et pour l'équilibre thermodynamique à 1200°C (et/ou 1000°C pour Co-NbC) que l'on peut supposer être atteint après plusieurs dizaines d'heures, l'élément M est présent en solution solide dans la matrice (Ta), un peu (Nb, plus à 1200°C qu'à 1000°C) ou quasiment pas (Hf, Zr).

### 3.4. Microstructures à cœur et duretés

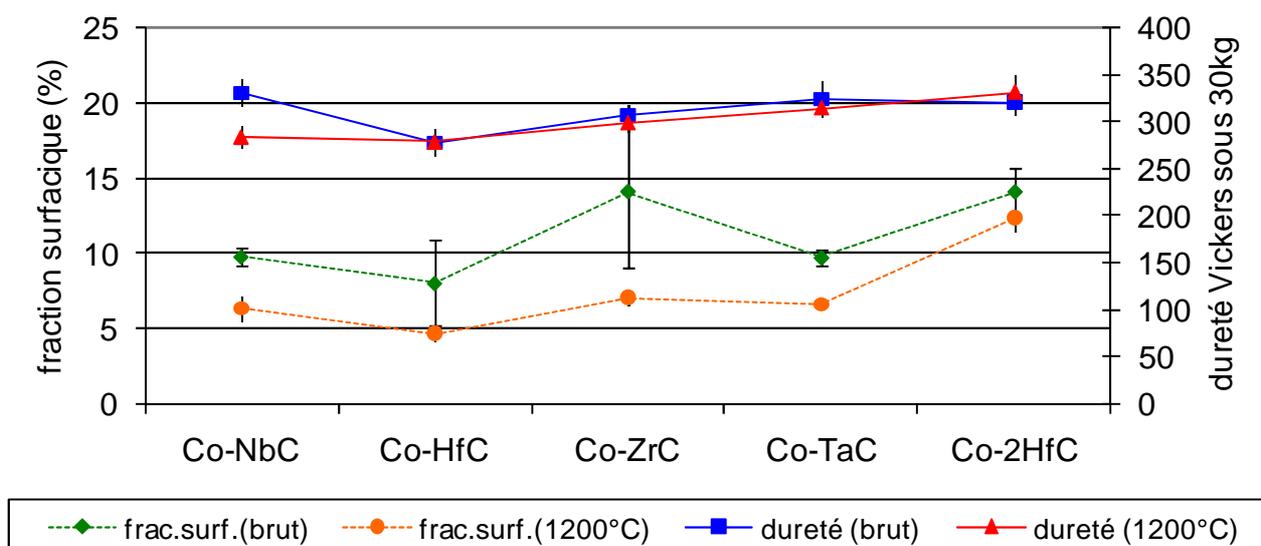
Les microstructures au centre des plaquettes de thermogravimétrie (non affectées par l'oxydation) sont présentées dans la figure 6. On peut déjà remarquer pour 1200°C une baisse de la fraction de carbures, qui varie de très légère (Co-HfC, Co-ZrC), à moyenne (Co-TaC) puis à très sensible (Co-NbC). Dans le cas de Co-NbC à 1000°C cette baisse est plus limitée, malgré la durée plus longue. On peut noter aussi le phénomène de fragmentation des carbures, qui perdent leur forme initiale pour prendre plutôt une forme de chapelets de carbures ronds.



**Figure 6.** Microstructures à cœur après exposition à haute température (MEB, BSE)

La mesure de la fraction surfacique des carbures a été réalisée sur les micrographies prises au MEB en mode BSE au cœur des différentes plaquettes thermogravimétriques oxydées et des essais de dureté Vickers sous 30kg ont été conduits aux mêmes endroits. L'ensemble des résultats obtenus (moyenne de 14 mesures +/- un écart-type) est présenté graphiquement dans la figure 7.

A l'état brut de coulée, les fractions surfaciques varient suivant les alliages. Ces derniers peuvent se répartir en deux groupes : d'une part Co-NbC, Co-HfC et Co-TaC avec des fractions surfaciques similaires entre elles et inférieures à 10%, d'autre part Co-ZrC et Co-2HfC tendant plutôt vers 15%. Une exposition de plusieurs dizaines d'heures conduit à une réduction de cette fraction surfacique pour tous les alliages, mais d'amplitudes diverses. Les conséquences en terme de dureté sont par contre assez limitées, puisque seul l'alliage Co-NbC voit sa dureté baisser significativement.



**Figure 7.** Fractions surfaciques de carbures et dureté Hv30kg

#### 4. DISCUSSION

La présence simultanée de carbone et de niobium, de hafnium ou de zirconium dans une base {cobalt + 8-10% nickel + 30% chrome} conduit ainsi, à l'issue de la solidification, à une microstructure similaire à celle d'un alliage de cobalt renforcé par carbures de tantale (plus classique). A l'image des carbures TaC souvent utilisés dans les superalliages base cobalt, les carbures NbC, HfC et ZrC forment visiblement aussi un eutectique avec la matrice dans les espaces interdendritiques de dernière solidification, avec une morphologie similaire à ces TaC eutectiques. A l'équilibre thermodynamique à 1200°C, supposé atteint à cœur après les quelques dizaines d'heures d'exposition, les très faibles teneurs en Hf et Zr, et à moindre titre Nb, en comparaison au tantale, montrent que les carbures MC correspondants, s'ils ne sont pas très stables du point de vue morphologique (fragmentation), le sont davantage du point de vue fraction volumique. Par contre, le comportement en oxydation à 1200°C de ces alliages est très différent de celui d'un alliage base cobalt contenant des TaC. En plus de la présence ponctuelle de Nb, Hf et Zr à l'interface alliage-oxyde ou même dans les oxydes, les alliages Co-NbC, Co-HfC et Co-ZrC présentent en extrême surface une teneur en chrome particulièrement faible, ne permettant plus le maintien du caractère formeur de chromine, avec pour résultat un mauvais comportement en oxydation. Seul l'alliage Co-TaC possède toujours ce caractère au bout de 100 heures à 1200°C. Cependant la teneur en chrome en surface est également assez basse et le changement de régime d'oxydation vers une oxydation

généralisée semble vouloir se produire guère après les 100 heures. Sa constante parabolique d'oxydation brute de  $30 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , est du même ordre de grandeur (quoique légèrement inférieure) que celle d'un alliage similaire étudié antérieurement ( $48 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , [19]). Pour être plus précis dans le cas de cet alliage Co-TaC, qui est le seul de cette étude à être resté formeur de chromine durant 100 heures à 1200°C et donc à avoir été concerné par le problème de volatilisation de la chromine (réoxydation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{CrO}_3$  volatil dès que  $T > 1000^\circ\text{C}$ ), on peut corriger ce résultat en prenant en compte la constante de volatilisation déterminée en [19] ( $K_v = 39 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). En additionnant  $\{K_v \times 100\text{h}\}$  à la prise de masse finale obtenue ici et en recalculant de là la constante  $K_p$  ainsi corrigée de la volatilisation, on trouve  $51 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , qui est proche également de la valeur de  $K_p$ , également corrigée, antérieurement obtenue pour l'alliage similaire ( $64 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , [19]). Malgré cette correction issue de la prise en compte de la perte de masse par volatilisation de la chromine, qui permet d'éviter la minimisation artificielle qu'induit généralement ce phénomène pour la vitesse d'oxydation des alliages formeurs de chromine à très haute température, l'alliage Co-TaC reste plus résistant à l'oxydation que les autres alliages de cette étude. Côté métallographique, comme pour l'alliage étudié en [19], on observe pour l'alliage Co-TaC l'existence d'un liseré d'oxyde  $\text{CrTaO}_4$  en extrême surface, d'une zone décarburée et d'une zone intérieure progressivement appauvrie en chrome (profondeur décarburée et gradient de mêmes valeurs que [19] pour les mêmes température et durée d'essai).

La présence de Nb, Hf ou Zr perturbe manifestement la formation et la croissance de la couche de chromine, qui est ainsi de moins bonne qualité et de fait moins protectrice. De plus, la diffusion du chrome en direction du front d'oxydation est manifestement gênée par la présence du niobium, de l'hafnium ou du zirconium présents aux joints de grains sous forme de carbures ou en solution solide dans la matrice, ne permettant pas de fait un approvisionnement en chrome suffisamment rapide pour pérenniser un comportement formeur de chromine sur longue durée. Cela devient moins critique à température plus faible, comme montré par les résultats sur l'alliage Co-NbC à 1000°C qui est toujours couvert de chromine au bout de 100 heures. Cependant, la constante parabolique d'oxydation de ce dernier est très supérieure à celle d'un alliage de composition similaire à Co-TaC [19], révélant ainsi un effet nuisible de la présence de Nb déjà assez prononcé à 1000°C.

Côté microstructure à cœur les phénomènes de raréfaction et fragmentation des carbures sont moins avancés, même au bout de 100 heures à 1200°C, qu'ils peuvent l'être pour des alliages similaires au bout de seulement 20 heures à 1300°C [20], surtout pour les carbures NbC. Les duretés restent de fait à un niveau assez élevé, et on peut penser qu'il en est de même pour l'ensemble des propriétés mécaniques, par exemple à haute température.

## 5. CONCLUSION

Les carbures MC, qui sont souvent utilisés dans le renforcement mécanique (notamment interdendritique) des superalliages base cobalt de fonderie, sont la plupart du temps des carbures de tantale mais ils peuvent aussi être obtenus, avec la même morphologie que pour ces derniers, à partir de niobium, hafnium ou zirconium, lorsque ces éléments sont ajoutés aux alliages en quantités très supérieures aux teneurs habituelles (et par exemple jusqu'à égalité atomique avec le carbone). La tenue morphologique à une température aussi élevée que 1200°C sur long terme, est en moyenne d'aussi bon niveau que celle des carbures de tantale (un peu plus pour les HfC et ZrC et un peu moins pour les NbC). Par contre, le comportement en oxydation à haute température est sensiblement moins bon que celui d'un alliage à base de cobalt renforcé par carbures de tantale. De tels alliages sont à réserver à des utilisations à haute température sous contrainte mécanique, mais sans agressivité oxydante du milieu ou alors en étant protégés par un revêtement protecteur.

## 6. REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier le Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré pour les analyses à la microsonde, en particulier Frédéric Diot et Sandrine Barda, ainsi que Pascal Villegier pour les analyses en diffraction des rayons X.

## 7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] E.F. Bradley, Superalloys: A technical guide. ASM International (1988).
- [2] C.T. Sims, W.C. Hagel, The superalloys. John Wiley & Sons (1972).
- [3] A.M. Beltram, dans C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloy II – High temperature materials for aerospace and industrial power. John Wiley (1987), 135–163.
- [4] S. Michon, L. Aranda, P. Berthod, P. Steinmetz, Evolution microstructurale d'un superalliage de fonderie à base de cobalt à haute température. Conséquences sur ses propriétés thermomécaniques, Revue de Métallurgie – C.I.T./Science des Matériaux 9 (2004) 651–662.
- [5] W. Theisen, S. Siebert, S. Huth, Wear resistant steels and casting alloys containing niobium carbide, Steel Research International 78 (2007) 921-928.
- [6] S.G. Huang, L. Li, O. Van der Biest, J. Vleugels, Influence of WC addition on the microstructure and mechanical properties of NbC-Co cermets, Journal of Alloys and Compounds 430 (2007) 158-164.
- [7] W.Y. Kim, H. Tanaka, S. Hanada, Effect of W alloying and NbC dispersion on high temperature strength at 1773K and room temperature fracture toughness in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Nb *in situ* composites, Materials Transactions, 43 (2002) 1415-1418.
- [8] A. Luo, J.J. Park, D.L. Jacobson, B.H. Tsao, M.L. Ramalingam, High-temperature tensile properties of molybdenum and a molybdenum - 0.5 hafnium carbide alloy, Scripta Metallurgica et Materialia, 29 (1993) 729-732.
- [9] Y. Ozaki, R.H. Zee; High temperature diffusion of hafnium in tungsten and a tungsten-hafnium carbide alloy, Scripta Metallurgica et Materialia, 30 (1994) 1263-1267.
- [10] J.J.Park, Creep behavior of W-4Re-0.32HfC and its comparison with some creep models, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 17 (1999) 331-337.
- [11] T. Takida, M. Mabuchi, M. Nakamura, T. Igarashi, Y. Doi, T. Nagae, The role of dispersed particles in strengthening and fracture mechanisms in a Mo-ZrC alloy processed by mechanical alloying, Metallurgical and Materials Transactions A, 31 (2000) 715-721.
- [12] Y. Tan, C.L. Ma, A. Kasama, R. Tanaka, J.M. Yang, High temperature mechanical behavior of Nb-Mo-ZrC alloys, Materials Science and Engineering A, 355 (2003) 260-266.
- [13] Y. Tan, C.L. Ma, R. Tanaka, J.M. Yang, High-temperature deformation of ZrC particulate-reinforced Nb-Mo-W composites, Materials Transactions, 47 (2006) 1527-1531.
- [14] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique, EDPSciences (2000).
- [15] P. Kofstad, High temperature corrosion. Elsevier applied science (1988).

- [16] P. Berthod, Influence de l'élément de base et de la densité des carbures sur l'oxydation à haute température d'alliages M-30Cr-xC (M=Co, Ni, Fe). Partie I : Constantes cinétiques parabolique et de volatilisation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ann. Chim. Sci. Mat., 33 (3) (2008) 225-245.
- [17] P. Berthod, Influence de l'élément de base et de la densité des carbures sur l'oxydation à haute température d'alliages M-30Cr-xC (M=Co, Ni, Fe). Partie II : Caractérisation de la microstructure sub-corticale, Ann. Chim. Sci. Mat., 33 (3) (2008) 247-265.
- [18] J. Di Martino, S. Michon, L. Aranda, P. Berthod, R. Podor, C. Rapin, Oxydation à haute température et corrosion par le verre fondu de superalliages base cobalt, Ann. Chim. Sci. Mat., 28 (Suppl. 1) (2003) S231-S238.
- [19] P. Berthod, S. Raude, A. Chiaravalle, Etude cinétique de l'oxydation à haute température et de la volatilisation de la chromine pour des superalliages de fonderie renforcés par carbures. Partie II : Cas de superalliages base cobalt et effet de la finesse microstructurale, Ann. Chim. Sci. Mat., 31 (2) (2006) 237-258.
- [20] P. Berthod, High temperature properties of several chromium-containing Co-based alloys reinforced by different types of MC carbides (M=Ta, Nb, Hf and/or Zr), Journal of Alloys and Compounds, 481 (2009) 746-754.