



HAL
open science

Oxydation à haute température et corrosion par le verre fondu de superalliages base cobalt

Jean Di Martino, Sylvain Michon, Lionel Aranda, Patrice Berthod, Renaud Podor, Christophe Rapin

► **To cite this version:**

Jean Di Martino, Sylvain Michon, Lionel Aranda, Patrice Berthod, Renaud Podor, et al.. Oxydation à haute température et corrosion par le verre fondu de superalliages base cobalt. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2003, 28 (Suppl. 1), pp.S231 - S238. hal-02162956

HAL Id: hal-02162956

<https://hal.science/hal-02162956v1>

Submitted on 17 Jul 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 ET CORROSION PAR LE VERRE FONDU DE SUPERALLIAGES BASE COBALT

Jean DI MARTINO, Sylvain MICHON, Lionel ARANDA,
Patrice BERTHOD, Renaud PODOR, Christophe RAPIN

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555), Université Henri Poincaré Nancy 1
BP 239 – 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex ; Contact : patrice.berthod@centraliens-lille.org

Post-print de l'article *Annales de Chimie – Science des Matériaux*, 2003, 28 (Suppl. 1) S231-S238

Abstract - **High temperature oxidation and glass corrosion of cobalt base superalloys**

Metallic materials used in the hottest parts of glass making machines are exposed to mechanical deformation, oxidation by different gases and hot corrosion by molten glass. Here the oxidation and corrosion comportements of cobalt base superalloys are studied. The use of both thermogravimetry and electrochemical techniques allows a good and quantified knowledge about these properties. After a wide characterization of two reference alloys, this work focused on the influence of several parameters, which belong to either the chemical and microstructural ones or to the process ones. It has been done with the elaboration and the study of other alloys which differ from the references on the carbon, tantalum or tungsten contents, and by varying the time/temperature preoxidation couple or the glass/alloy relative movement. For example, it appeared that high contents of carbon or heavy elements lead to a faster oxidation, and all alloys can get a passive state if preoxidised during a sufficient time that depends on the temperature.

Résumé - **Oxydation à haute température et corrosion par le verre fondu de superalliages base cobalt**

Le travail du verre en fusion expose à de sévères sollicitations les alliages métalliques utilisés dans les parties les plus chaudes du procédé : fluage, oxydation par les gaz présents et corrosion par le verre fondu. Ce travail est consacré à l'étude des superalliages base cobalt en oxydation à l'air et en corrosion par le verre fondu, avec utilisation des méthodes quantitatives thermogravimétriques et électrochimiques. Côté alliages, la comparaison des comportements de différents alliages avec deux alliages de référence a permis de révéler l'effet du carbone et des éléments lourds tungstène et tantale et des éléments microstructuraux qui leur sont associés. Côté particularités de procédés, les effets de la température sur la cinétique d'oxydation, du couple (température, durée) de l'exposition à l'air chaud avant contact avec le verre fondu et du mouvement relatif verre/alliage sur l'obtention de l'état passif en corrosion ont été révélés.

Tirés-à-part Patrice BERTHOD, LCSM, Université Nancy 1, BP239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy

1. INTRODUCTION

Les superalliages base cobalt figurent parmi les alliages métalliques pouvant être utilisés dans les parties les plus chaudes des procédés de mise en forme du verre en fusion. S'ils présentent de bonnes propriétés mécaniques à chaud grâce à la présence de certaines phases, leurs résistances à l'oxydation à haute température et à la corrosion par le verre fondu sont plus ou moins bonnes suivant leur composition chimique et leur microstructure. La présente étude a pour objectif de préciser le rôle de certains facteurs métallurgiques et de composition sur la réactivité à 1050°C de cette famille d'alliage vis à vis de l'air et du verre fondu. Ceci a été fait en caractérisant les comportements d'alliages sélectionnés, au moyen d'analyses thermogravimétriques et de mesures électrochimiques dans le verre fondu

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

Les 8 alliages de cobalt ont été obtenus par voie de fonderie. Pour 6 d'entre eux (REF1 et 2, CO1 à CO4) fusion et coulée en moule de sable ont été effectuées dans un four Balzers sous argon. Les 2 derniers alliages (REF2bis et CO5) ont été élaborés en plus petite quantité (50g) dans un four à induction sur sole froide sous argon. Le *tableau 1* donne les compositions chimiques indicatives des alliages de référence REF1 et REF2 et précise en quoi les autres alliages diffèrent des précédents (composition chimique, microstructure). La *figure 1* présente quelques exemples des microstructures obtenues.

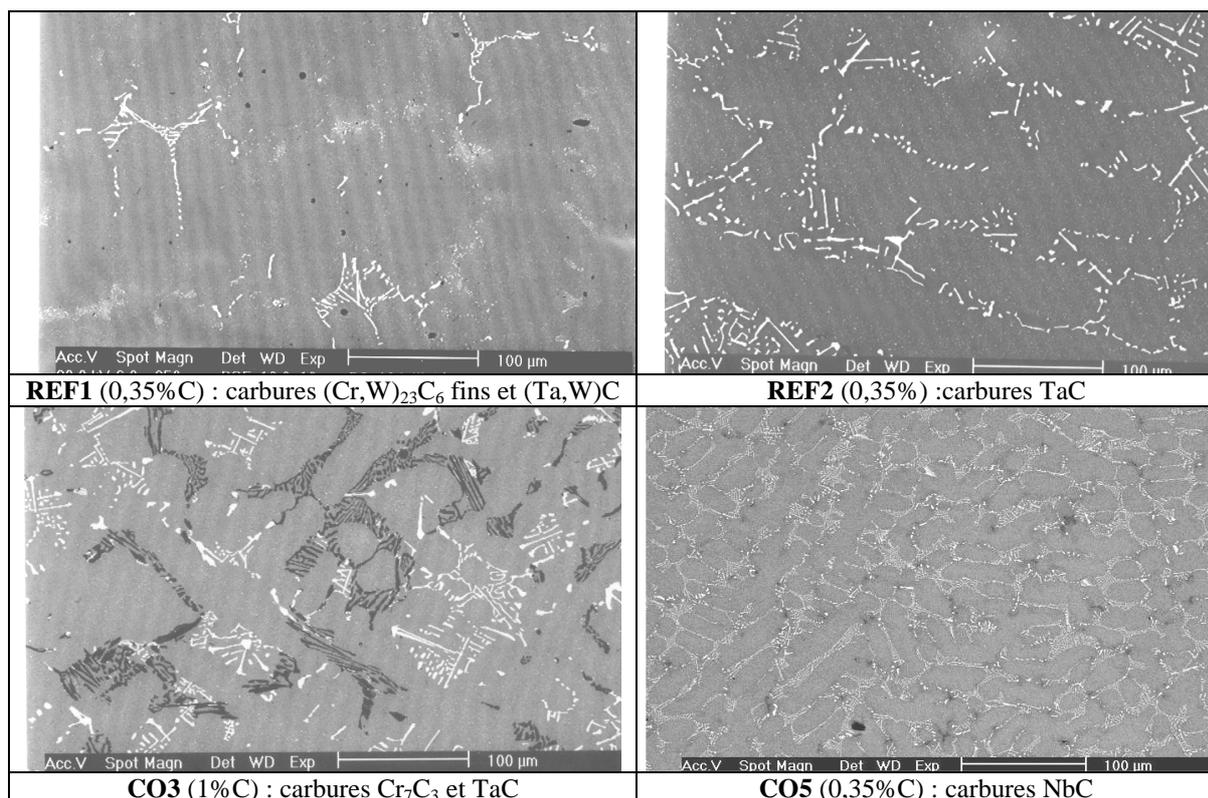


Figure 1. Quelques types de microstructures (MEB électrons rétrodiffusés sous 20kV)

Tous les alliages possèdent des carbures eutectiques aux joints interdendritiques. Ces derniers sont essentiellement de deux familles : carbures de chrome ou de chrome/tungstène (M_7C_3 ou $M_{23}C_6$) et des carbures de tantale, de tantale et tungstène ou de niobium (MC). La microstructure des alliages

solidifiés en moule de sable est logiquement plus grossière que celle des alliages solidifiés sur sole froide.

Le premier alliage de référence, REF1, est caractérisé par un réseau de carbures primaires constitué, pour moitié de carbures de type $(Cr,W)_{23}C_6$ eutectiques de structure très fine, et pour moitié de carbures $(W,Ta)C$. Deux alliages peuvent facilement lui être comparés : les alliages de cobalt CO1 et CO2.

Le second alliage de référence, le REF2 a la particularité de ne posséder que des carbures MC, plus précisément TaC. Le réseau de ces carbures intergranulaires est assez dense mais non interconnecté. Quatre alliages peuvent lui être comparés : les alliages CO2 à CO5. Dans le cas de CO5, pour écarter un éventuel effet de la différence de finesse microstructurale sur les propriétés, un alliage REF2bis de même composition que REF2 a été réalisé en four HF sur sole froide.

Tableau I. Différences des autres alliages par rapport aux REF1 et REF2.

Alliages	différences avec REF1 (de composition 9Ni-30Cr-0,35C-6W-3T-reste Co)	
	composition chimique	microstructure
CO1	%C=0,2 contre 0,35	pas de carbures $M_{23}C_6$
CO2	%Ta=6 contre 3	pas de carb. $M_{23}C_6$; 2 fois plus de carb. MC
Alliages	différences avec REF2 (de composition 9Ni-30Cr-0,35C-6Ta-reste Co)	
	composition chimique	microstructure
CO2	%W = 6 contre 0	(pas de différence visible)
CO3	%C = 1,0 contre 0,35	réseau de carbures plus dense ; carb. M_7C_3
CO4	%C = 0,5 contre 0,35 ; %Ta = 9 contre 6	davantage de carbures TaC
CO5	M=Nb et non Ta	pas de TaC, remplacés par des NbC

Les essais d'oxydation thermogravimétriques ont été réalisés durant 100 heures à différentes températures dans une thermobalance Setaram TG92 en atmosphère air industriel circulant à 1,5 l/min. Quelques essais ont été effectués à 1300°C dans un four à moufle sur de plus courtes durées (20h).

Les essais électrochimiques ont été conduits selon le protocole décrit par Di Martino [1]. Un creuset de Pt-10%Rh contenant 1,5 kg de verre borosilicaté (type C de composition : 64,5%SiO₂, 3,4% Al₂O₃, 7,2%CaO, 16,0% Na₂O, 1,2%K₂O, 4,5%B₂O₃, et 0,15%Fe₂O₃ en % massique) est introduit dans un four à moufle à 1050°C. Les différentes électrodes sont introduites par la voûte du four. Toutes les mesures sont réalisées par rapport à une électrode de zircon prise comme référence avec un potentiostat de type 273. Les résistances de polarisation sont tracées de -15 à +15 mV par rapport à E_{corr} (potentiel de corrosion), et les courbes de polarisation de -10mV/E_{corr} à +0,3 V. Tous les balayages en potentiel sont effectués avec une rampe de 10mV/min.

3. COMPORTEMENT DES ALLIAGES EN OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE

3.1. Les alliage REF1 et REF2

Les alliages de référence ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques à plusieurs températures. La *figure 2* expose les courbes de gain de masse obtenues sur REF1, sur lesquelles on peut constater que la cinétique d'oxydation augmente avec la température. Par exemple, entre 1050°C et 1150°C, le gain de masse final est double lorsque la température d'essai est de 100°C plus élevée.

Dans le cas de cet alliage les courbes ne deviennent paraboliques qu'après 10 à 20 heures d'oxydation. Le tracé en racine carrée du temps donne alors une portion de droite dont la

penne est reliée à la constante parabolique d'oxydation K_p (tableau 2) intervenant dans la loi de prise de masse. K_p suit une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 213kJ/mol, caractéristique d'une limitation cinétique de l'oxydation par la diffusion des lacunes cationiques dans l'oxyde protecteur Cr_2O_3 . La figure 3 présente l'état d'oxydation de l'échantillon de REF1 après 100 heures à 1050°C.

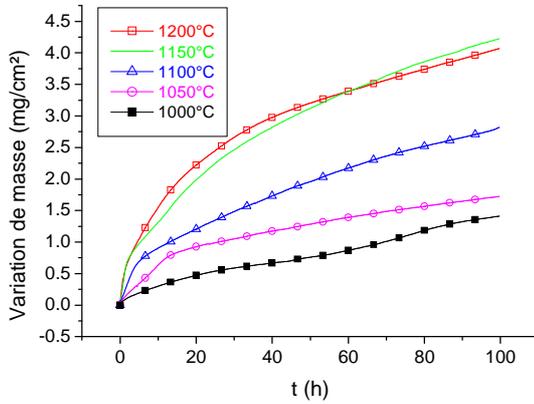


Tableau 2. Valeurs des K_p de REF1 et REF2

$$\frac{\Delta m}{S}(t) = \sqrt{K_p} \cdot t^{\frac{1}{2}}$$

$K_p \times 10^{12} (g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1})$		
Temp.	REF1	REF2
1000°C	4.15	/
1050°C	6.80	4.74
1100°C	23.3	10.6
1150°C	51.6	31
1200°C	44.8	73.4

Figure 2. Résultats thermogravimétriques sur l'alliage REF1 à différentes températures

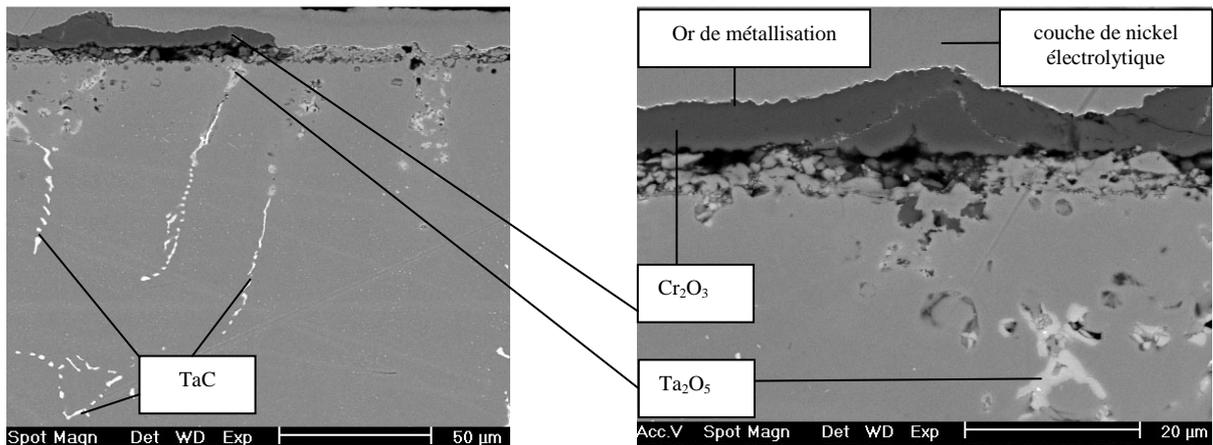


Figure 3. Etat d'oxydation du REF1 (MEB, mode électrons rétrodiffusés sous 25kV)

Ces micrographies, secondées par des analyses à la microsonde, mettent en évidence une couche de chromine superficielle et une oxydation interne. Cette dernière se manifeste sur une trentaine de micromètres par un évidement des joints de grains où étaient les carbures eutectiques de chrome et tungstène, et l'apparition d'oxydes de tantale Ta_2O_5 où se trouvaient les carbures de tantale.

L'alliage de référence REF2 a lui aussi une cinétique qui augmente avec la température, suivant une loi d'Arrhénius dont l'énergie d'activation est d'environ 300kJ/mol, valeur suggérant un mécanisme d'oxydation différent de celui du REF1. Un essai thermogravimétrique à 1150°C réalisé sur le REF2bis (de structure plus fine) donne une constante K_p de $59.10^{-12} g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$, valeur deux fois plus grande que celle du REF2 à la même température. A composition chimique constante, la finesse microstructurale conduirait

donc à une cinétique d'oxydation plus grande. Il était effectivement nécessaire de préparer un alliage REF2bis pour comparaison avec le CO5.

A la différence de REF1, REF2 et REF2bis restent 100% solides jusqu'au delà de 1300°C. Ils ont été testés en oxydation à 1300°C en four durant 20 heures. La *figure 4* présente leurs états d'oxydation au bout de 20 heures de palier (formation de Cr₂O₃) et de l'oxydation interne (Ta₂O₅ intergranulaires). Après 20 heures d'exposition, il existe une couche Cr₂O₃ adhérente d'épaisseur d'environ 20µm. Depuis l'interface chromine-alliage, la zone d'oxydation interne s'étend sur environ 30µm. Suit une zone entièrement décarburée épaisse d'environ 100µm, avant d'arriver à une microstructure non touchée par l'oxydation. L'alliage REF2bis présente une couche Cr₂O₃ est d'environ 60µm, la profondeur d'oxydation interne (Ta₂O₅) de 30 µm et la zone quasiment sans oxydes ni carbures de 300µm. A 1300°C aussi, la cinétique d'oxydation est également plus rapide lorsque la microstructure est plus fine. De plus on voit que la microstructure est affectée plus en profondeur.

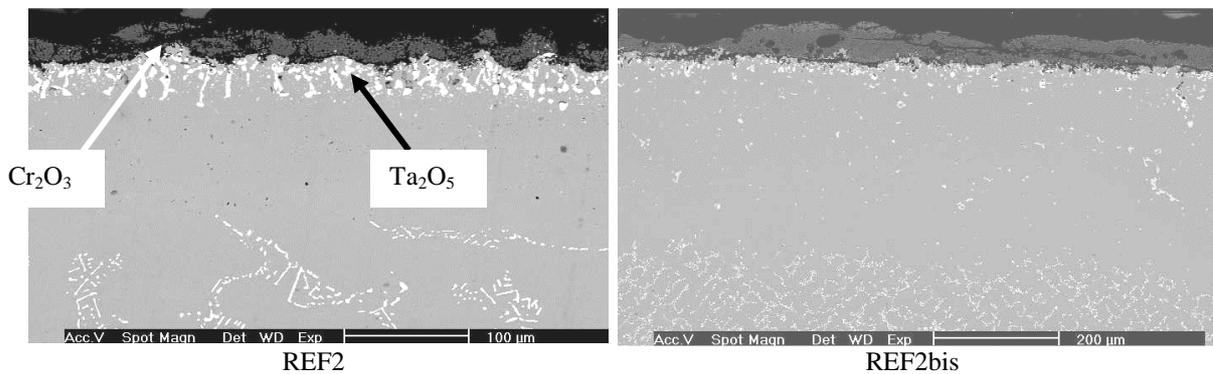


Figure 4. Etat d'oxydation du REF2 et du REF2bis après 20 heures à 1300°C

3.2. Les alliages proches du REF1

Les valeurs de Kp des alliages CO1 et CO2 sont données dans le *tableau III*.

Tableau III. Valeurs des constantes paraboliques d'oxydation pour tous les alliages

alliages	Kp (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹) x 10 ¹²			
	1000°C	1050°C	1150°C	1200°C
REF1		6,80		44,8
CO1		3,38		
CO2		11,9		127
REF2		4,74	31	73,4
CO2		11,9		
CO3		25,7		
CO4		14,8		
REF2bis			59	
CO5	313		6448	

A 1050°C, le CO1 a une constante Kp diminuée de moitié par rapport à REF1. Comparé au REF1, CO1 possède deux fois moins de carbone ainsi que de carbures, ces derniers étant surtout des TaC du fait que le tantale est plus carburigène que le chrome. Le CO1 est donc un REF1 auquel on aurait enlevé les carbures intergranulaires M₂₃C₆. Deux interprétations sont donc possibles pour cette différence de cinétiques d'oxydation : une présence supplémentaire

des carbures $M_{23}C_6$ occasionnerait une oxydation plus rapide, ou alors c'est la plus forte densité de carbures intergranulaires qui accélérerait l'oxydation.

L'alliage CO2 se distingue du REF1 du point de vue de sa teneur en tantale qui est ici double. Les carbures $M_{23}C_6$ ont disparu au profit de carbures (Ta,W)C supplémentaires. Contrairement au CO1 la vitesse d'oxydation est plus grande que celle du REF1. A 1050°C la constante K_p est presque double de celle du REF1, et à 1200°C presque triple. Il semblerait que la teneur cumulée en éléments lourds W+Ta (12 contre 9%) soit responsable de cette plus faible résistance à l'oxydation. Tungstène et tantale sont en effet des éléments très oxydables, le tungstène formant d'ailleurs l'oxyde WO_3 volatil.

3.3. Les alliages proches du REF2

Les alliages CO2, CO3, CO4 ont été testés en oxydation en comparaison avec le REF2 (*tableau II*). Le CO5, l'a été en comparaison avec l'alliage REF2bis de même finesse microstructurale, paramètre s'étant révélé important pour la rapidité de l'oxydation.

L'alliage CO2 s'oxyde plus vite que le REF2, avec une valeur de K_p doublée. La présence de tungstène, et de fait une teneur cumulée en éléments lourds et réactifs Ta+W plus élevée, en est directement responsable.

L'alliage CO3 à 1050°C s'oxyde bien plus vite que le REF2, sa constante K_p étant multipliée par 5 par rapport à REF2. Deux causes possibles peuvent être citées : un réseau intergranulaire plus développé (suite à une teneur en carbone 3 fois plus élevée) et la présence de carbures Cr_7C_3 eutectiques en supplément des carbures TaC aux joints de grains. Il se pose donc ici le même problème que dans le cas de la comparaison précédente REF1-CO1.

L'alliage CO4 s'oxyde également assez rapidement, avec une constante K_p multipliée par 3 par rapport au REF2. Peuvent en être responsables la densité du réseau de carbures intergranulaires (ici uniquement de TaC) ou la présence d'élément lourd et réactif (Ta) en plus grande quantité. Comme le REF2 et à la différence des deux alliages précédents, le CO4 est encore 100% solide à 1300°C. Exposé à 1300°C à l'air, l'oxydation affecte le CO4 de la même manière que le REF2 : formation d'une couche de Cr_2O_3 en surface, oxydation interne du tantale, et au bout d'un moment décarburation dans une zone de profondeur croissante.

Enfin, l'alliage CO5 qui ne diffère de la référence REF2 que sur la nature des carbures MC (NbC au lieu de TaC), montre une très grande rapidité d'oxydation. La constante K_p est multipliée par presque 100, pourtant pour une température de 50°C inférieure (1000°C). Ce n'est sans doute pas la finesse microstructurale qui est en cause puisque le rapport 100 sur la constante K_p est conservé à 1150°C par rapport au REF2bis de même finesse microstructurale. La substitution du tantale par le même nombre d'atomes de niobium conduit à une oxydation 10 fois plus rapide. Après quelques heures à 1300°C, l'état de surface du CO5 est assez éloquent : l'épaisseur de couche d'oxyde formée peut approcher le millimètre.

4. **Comportement des alliages en corrosion par le verre**

Des études antérieures menées au laboratoire ([1], [2], [3]) ont montré que les alliages base cobalt ou nickel contenant au moins 25% de chrome présentent dans le verre fondu un potentiel de corrosion très cathodique proche de -1,2 V. Les alliages sont dans un état actif caractérisé par des résistances de polarisation (R_p) faibles voisines de 20 $\Omega.cm^2$, correspondant à des vitesses de corrosion de l'ordre du centimètre par an. Par contre ces alliages sont passivables et il est possible de les faire entrer dans cet état avec une préoxydation ou une polarisation anodique. Les différents alliages présentés dans cette étude verront donc leur comportement en corrosion testé dans l'état actif puis dans l'état passif après une préoxydation.

Les courbes de polarisation tracées dès immersion (*figure5*) montrent que l'ensemble des alliages testés se situent dans un état actif avec un E_{corr} très bas, mais présentent un palier de passivation sur leur courbe anodique.

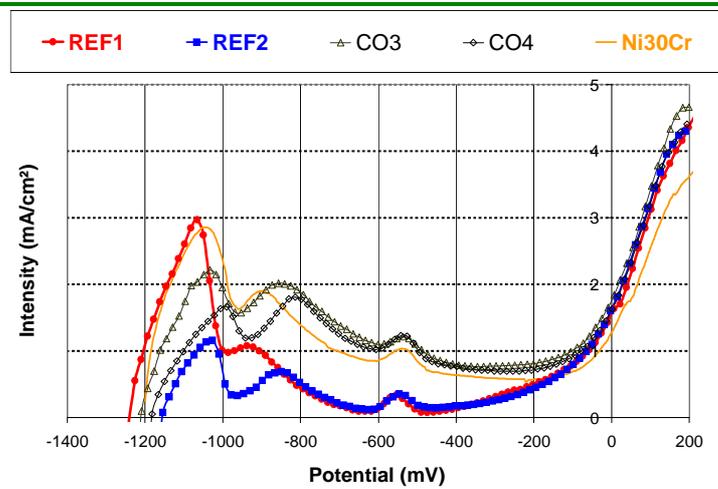


Figure 5. courbes de polarisation de différents alliages base cobalt dans le verre C à 1050°C

Une durée de préoxydation de 1 heure semble être suffisante pour conférer un état passif à l'alliage REF1 (*tableau IV*). Par contre pour REF2, une durée de 4 h à 1050°C semble requise. L'examen métallographique de ces deux alliages après une longue immersion (entre 24 et 100 heures) dans le verre, révèle une couche continue d'oxyde de chrome de 3 à 5 μm .

Tableau IV. paramètres électrochimiques des alliages. La préoxydation quand elle a lieu est effectuée à 1050°C. La vitesse de rotation est de 60 tr/mn (diamètre électrode = 5mm)

Alliage	Conditions	Non préoxydé		Préoxydé 1heure		Préoxydé 4heures	
		Ecorr (mV)	Rp ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Ecorr (mV)	Rp ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Ecorr (mV)	Rp ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
REF1	Statique	-1100	25	-300	300	-700	450
	Rotation	-		-250	300		
REF2	Statique	-1200	27			-60	160
	Rotation	-		-1100	20	-830	300
CO1	Statique	-1100	30	-250	375		
	Rotation			-180	260		
CO3	Statique	-1200	53			-600	240
	Rotation			-1100	20	-150	345
CO4	Statique	-1200	33				
	Rotation			-1100	28		
Ni30Cr	Statique	-1200	20	-650	800		
	Rotation			-200			

L'influence de la teneur en carbone sur les propriétés en corrosion peut être abordée en comparant REF1 et CO1. Sans préoxydation, ils présentent les mêmes vitesses de corrosion ($R_p = 25$ pour REF1 contre 30 pour CO1). Après une heure de préoxydation, ils accèdent tous les deux à un état passif avec les mêmes paramètres.

Les deux alliages REF2 et CO3 restent actifs même après une heure de préoxydation à 1050°C. Par contre après 4 heures de préoxydation, ces deux alliages entrent dans l'état passif et présentent le même comportement. Pour REF2 et CO4, dans les deux cas communs, sans préoxydation statique, et préoxydé 1 heure avec rotation, les deux alliages sont actifs.

En conclusion, il semble donc que dans les conditions d'essais, l'ensemble des matériaux présente un comportement similaire. Une préoxydation optimisée permet de les amener dans un état passif avec une vitesse de corrosion diminuée d'au moins un facteur 10. Dans ces conditions, les alliages base cobalt présentent un comportement similaire à leur homologue Ni30%Cr (*tableau IV*) industriellement utilisé.

La résistance à la corrosion des alliages par le verre fondu passe par l'édification d'une couche de passivation. La barrière état actif/passif pouvant être franchie suite à une préoxydation, celle-ci a fait l'objet d'une étude particulière. La *figure 6* montre que la durée de préoxydation permet un gain important au niveau des valeurs de Rp. Par ailleurs cette durée peut être fortement réduite en augmentant la température.

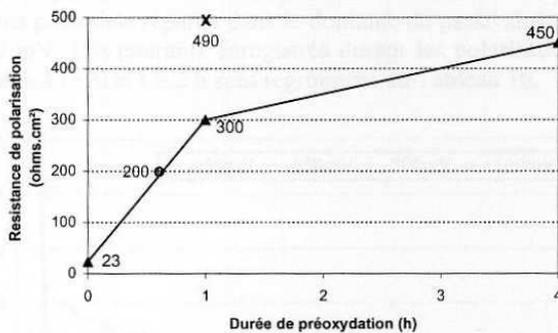


Figure 6. Variation de Rp (moyenne sur 20 h) de l'alliage REF1 pour différents modes de préoxydation :

▲ à 1050°C, X 1 h à 1150°C, O 35 mn à 1150°C ; T=1050°C, conditions statiques

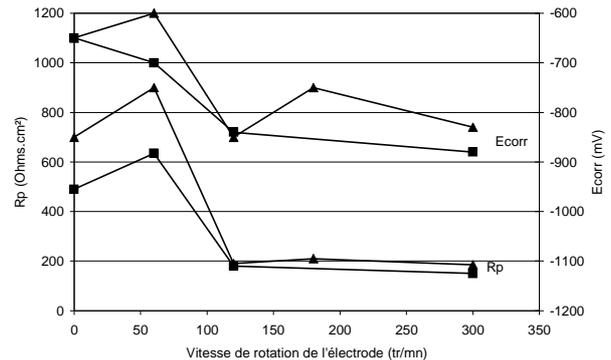


Figure 7. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la résistance à la corrosion des alliages REF1 (■) et REF2 (▲) ; électrode préoxydée 35 minutes à 1150°C

Enfin une étude sur électrode tournante (diamètre 5 mm) a permis de simuler l'effet abrasif du verre sur la couche de passivation. La figure 6 montre qu'à partir de 120 tr/mn corrélativement les valeurs de Rp et de Ecorr chutent. Cependant même avec une circulation rapide du verre sur l'éprouvette celle-ci reste passive.

4. CONCLUSION

Sur l'échantillon de superalliages base cobalt testés, certains éléments chimiques se sont révélés avoir un effet sur la cinétique d'oxydation. Deux des éléments utiles pour les propriétés mécaniques, sont préjudiciables à la résistance à l'oxydation des alliages : le tungstène et surtout le niobium. Du côté des paramètres microstructuraux il est apparu qu'un réseau de carbures plus dense et une microstructure plus fine accélèrent l'oxydation. Du côté du comportement en corrosion ce sont plutôt des paramètres de procédé qui sont déterminants, du fait de la passivabilité de tous alliages étudiés. Notamment une préoxydation suffisante en température et en durée est apparue nécessaire pour l'accès à l'état passif.

Références

- [1] J. Di Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz, Proceedings of the 6th ESG Conference, Glass Odyssey, Montpellier, Juin 2002
- [2] J. Di Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz, Proceedings, 15th ICC, Granada Sept 2002
- [3] D. Lizarazu, P. Steinmetz, J.L. Bernard, Materials sciences Forum. 1997, 245-254, 709