



HAL
open science

Étude cinétique de l'oxydation à haute température et de la volatilisation de la chromine pour des superalliages de fonderie renforcés par carbures. Partie I: Cas d'alliages base nickel contenant du tantale

Patrice Berthod, Lionel Aranda, Céline Vebert

► To cite this version:

Patrice Berthod, Lionel Aranda, Céline Vebert. Étude cinétique de l'oxydation à haute température et de la volatilisation de la chromine pour des superalliages de fonderie renforcés par carbures. Partie I: Cas d'alliages base nickel contenant du tantale. Annales de Chimie - Science des Matériaux, 2006, 31 (2), pp.213 - 235. 10.3166/acsm.31.213-235 . hal-02162958

HAL Id: hal-02162958

<https://hal.science/hal-02162958>

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.

**ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION À HAUTE TEMPÉRATURE ET DE LA
VOLATILISATION DE LA CHROMINE POUR DES SUPERALLIAGES DE FONDERIE
RENFORCÉS PAR CARBURES.**

PARTIE I : CAS D'ALLIAGES BASE NICKEL CONTENANT DU TANTALE

Patrice BERTHOD, Lionel ARANDA, Céline VEBERT

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.
Contact : patrice.berthod@centraliens-lille.org

Post-print de l'article Annales de Chimie – Science des Matériaux, 2006, 31(2), pp.213-235

Abstract - A study of the kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for carbides-strengthened cast superalloys. Part I: Case of tantalum-containing nickel base alloys

The high temperature oxidation behaviour of three chromia-forming alloys, Ni₃₀Cr_{0.2}C₃Ta, Ni₃₀Cr_{0.4}C₃Ta and Ni₃₀Cr_{0.4}C₆Ta (%_{wt}), were studied by thermogravimetric measurements for 100 hours at 1000, 1100 and 1200°C. The data files were numerically treated in order to extract simultaneously the parabolic constant K_p and the linear volatilization constant K_v, which are respectively the constant and the slope of the straight line that represents $(\Delta m/S).d(\Delta m/S)/dt$ versus $-\Delta m/S$ (mass gain per unit surface area). The K_p and K_v values obtained for 1200°C were verified by performing microanalysis measurements and by controlling that the mathematical curves drawn with the assessed values of both K_p and K_v correctly fit the experimental thermogravimetric curves. The comparison of all K_p and K_v values obtained for the three alloys at 1200°C allowed to see that high carbon and high tantalum contents obviously promote a higher rate of oxidation for the alloy. A higher carbon content also seems to lead to a quicker chromia volatilization, while tantalum tends, on the contrary, to reduce the volatilization of chromia.

Résumé - Le comportement de trois alliages base nickel chromine-formeurs, de compositions Ni₃₀Cr_{0,2}C₃Ta, Ni₃₀Cr_{0,4}C₃Ta et Ni₃₀Cr_{0,4}C₆Ta (%_{mass}) en oxydation à 1000, 1100 et 1200°C a été étudié. L'analyse thermogravimétrique a été suivie de la détermination simultanée de la constante parabolique et de la constante de volatilisation de la chromine grâce à l'analyse de l'évolution de $(\Delta m/S).d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de $-\Delta m/S$, prise de masse par unité de surface, droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont respectivement K_p et K_v. Les valeurs obtenues pour 1200°C ont été validées par métallographie et comparaison de courbes. Carbone et tantale augmentent la constante parabolique tandis que le tantale diminue la constante de volatilisation.

Tirés à part : Patrice BERTHOD, LCSM, UHP Nancy 1, B.P. 239 – 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy

1. INTRODUCTION

Lors de leur utilisation à haute température à l'air, les superalliages dits chromine-formeurs se recouvrent d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 en surface, par oxydation sélective externe. Une fois celle-ci devenue continue, le caractère stoechiométrique de l'oxyde fait que sa croissance est plus lente que pour d'autres oxydes dont le taux de défauts facilite davantage la diffusion des espèces impliquées dans le processus d'oxydation [1]. A la différence de l'alumine Al_2O_3 , également oxyde stoechiométrique pouvant se former sélectivement en surface et protéger les alliages alumine-formeurs, la chromine n'est généralement pas stable quand la température d'exposition excède 1000°C puisque le di-oxygène peut l'oxyder à nouveau pour former un second oxyde, CrO_3 , qui est volatil à partir de cette température, un phénomène étudié depuis déjà une cinquantaine d'années tant du côté thermodynamique que du côté cinétique [2-6]. De ce fait la couche protectrice Cr_2O_3 est alors, à tout instant, d'épaisseur inférieure à ce qu'elle devrait être sur la base du chrome consommé. Moins épaisse, elle protège donc moins l'alliage de l'oxydation. Par ailleurs, la cinétique d'oxydation étant souvent suivie au moyen d'essais thermogravimétriques, ou de mesures métallographiques d'épaisseur de chromine sur échantillons après essais, la perte par volatilisation conduit à des valeurs de vitesses d'oxydation mesurées plus faibles que les vitesses réelles. Cette minimisation de la dégradation de l'alliage, d'autant plus accentuée que la température est élevée, peut conduire à des constantes paraboliques d'oxydation sous-estimées.

Afin de tenir compte de cette volatilisation dans le traitement des courbes expérimentales de prise de masse en vue de mieux représenter la dégradation des alliages chromine-formeurs par oxydation à très haute température, il est par exemple possible de chercher à décrire la loi de prise de masse au moyen d'une équation intégrant une constante de volatilisation K_v , telle que l'équation (1), utilisée par exemple par J. Di Martino [7] :

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

Il est aussi possible de reprendre l'équation différentielle de la loi de Wagner, dans laquelle un terme, représentant la volatilisation de la chromine et proportionnel au pas de temps élémentaire dt , vient minimiser le gain de masse obtenu pendant dt (2) :

$$d\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \frac{K_p}{\left(\frac{\Delta m}{S}\right)} \cdot dt - K_v \cdot dt \quad (2)$$

A partir d'une équation de type (2) dans laquelle les deux expressions $\Delta m/S$ avaient été remplacées par une fonction de type $(\Delta m/S + k' \cdot t \cdot B)$ (B constante, k' constante liée à la vitesse de volatilisation), des travaux antérieurs [8,9] avaient conduit à une première méthode de détermination des deux constantes d'oxydation à partir des caractéristiques de la droite obtenue en recherchant la valeur de k' adéquate pour que l'évolution de $\Delta m/S$ en fonction de l'inverse de $(\Delta m/S + k' \cdot t \cdot B)$ devienne rectiligne.

Il est possible aussi de réécrire (2) sous la forme de l'équation (3). Le tracé des valeurs expérimentales du premier terme de cette troisième équation, en fonction du gain de masse Δm par unité de surface, conduit alors théoriquement à une portion de droite dont l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur sont directement liés aux constantes parabolique d'oxydation K_p et de volatilisation de la chromine K_v .

$$\frac{\Delta m}{S} \cdot \frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = K_p - K_v \cdot \left(\frac{\Delta m}{S}\right) \quad (3)$$

(où K_p vaut $2 \cdot k_p$, k_p étant la constante intervenant dans $(\Delta m/S)^2 = k_p \cdot t$)

Ce type de détermination des constantes K_v et K_p a été pratiquée initialement sur un alliage binaire Ni-30Cr [10] et sur deux alliages Ni-30Cr-C contenant deux densités de carbures de chrome [11]. La bonne cohérence des bilans réalisés au niveau des quantités de chrome, ainsi que la bonne superposition des courbes expérimentales (de départ) et théoriques (retracées à partir de l'équation (3) avec les valeurs de K_p et K_v obtenues) avaient alors permis de valider cette méthode.

Dans le présent travail il a été tenté d'utiliser cette dernière sur des alliages base nickel chromine-formeurs, un peu plus complexes car contenant en plus du carbone et du tantale, et de ce fait plus proches de certains superalliages commerciaux [12,13]. Ces deux éléments pouvant avoir un effet sur le comportement global des superalliages en oxydation à haute température, leurs rôles spécifiques sur la constante parabolique et sur la cinétique de volatilisation de la chromine ont été étudiées.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1. Elaboration des alliages et caractérisation métallographique

L'étude a porté sur trois alliages base nickel : Ni-30Cr-0,2C-3Ta, Ni-30Cr-0,4C-3Ta et Ni-30Cr-0,4C-6Ta (teneurs massiques exprimées en pourcents). Ces alliages contiennent 30% massiques de chrome (qui garantit leur comportement chromine-formeur), du carbone et du tantale. Les deux teneurs en carbone choisies sont de 0,2% et 0,4% massiques, de façon à obtenir dans la microstructure des carbures en quantité significative. Les deux densités suffisamment éloignées l'une de l'autre conduisent à avoir des alliages représentatifs des superalliages commerciaux dont le principe de renforcement mécanique repose sur des carbures. Deux teneurs en tantale ont été visées, 3% et 6% massiques, valeurs correspondant à une égalité des teneurs atomiques de carbone et de tantale pour deux des trois alliages, pour l'obtention de carbures TaC. Ces alliages ont tous été élaborés par fonderie, sous la forme de lingots d'environ 100 grammes. La fusion a été réalisée à l'aide d'un four à induction haute fréquence, en sole de cuivre refroidie à l'eau, sous une atmosphère de 200 millibars d'argon U obtenue suite à trois balayages <vide primaire – introduction d'Ar> après fermeture de l'enceinte de fusion. Dans les trois cas la charge initiale était constituée d'éléments purs à plus de 99,9% : nickel (Eramet), Cr (Alfa Aesar), Ta (Aerometal) et C (graphite).

Les microstructures des alliages avant essai d'oxydation ont été examinées sur échantillons enrobés (résine à froid Araldite CY230 et durcisseur Escil HY956) et polis (papier SiC de gradation 80 à 1200 sous courant d'eau, puis finition au feutre avec pâte diamantée 6µm DP-Suspension P de Struers). Les microstructures ont été observées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB Philips XL30), en mode électrons rétrodiffusés (BSE) principalement et sous une tension d'accélération de 20kV. 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 au départ. Il a été estimé

qu'il en a été de même dans le cas des présents alliages, une hypothèse que l'observation des densités de carbures obtenues a confirmée.

La préparation métallographique des échantillons ayant subi les essais thermogravimétriques a été particulière, afin de préserver les fragments de couche d'oxyde externe encore restés en surface à l'issue du retour à la température ambiante. Un dépôt d'or par pulvérisation cathodique a été réalisé initialement pour rendre l'extérieur de l'échantillon électriquement conducteur. Ensuite un dépôt de nickel électrolytique a conduit à l'obtention d'une enveloppe hermétiquement couvrante, autorisant par la suite la découpe de l'échantillon (microtrancheuse Buehler) sans perte de l'oxyde superficiel. Enrobage et polissage ont été réalisés suivant la même procédure que celle précédemment décrite. L'observation de leurs microstructures et états de surface a été également réalisée au MEB Philips XL30, tandis que les profils de concentrations au travers de la zone affectée par l'oxydation ont été obtenus au moyen d'une microsonde de Castaing Cameca SX100 en spectrométrie de dispersion des longueurs d'onde (WDS).

2.2. Réalisation des essais thermogravimétriques

Les échantillons (ou plaquettes) pour essais thermogravimétriques ont été découpés sous forme de parallélépipèdes rectangles, de dimensions approximatives 10mm x 10mm x 2mm. Leurs six faces ont été polies au papier SiC jusqu'au grade 1200 en arrondissant les arêtes et les coins. Les tests thermogravimétriques ont été réalisés au moyen d'une thermobalance Setaram TGA92, pendant 100heures, aux températures de 1000, 1100 et 1200°C, sous courant d'air industriel sec (80%N₂-20%O₂) circulant avec un débit de 1,5 litres/heure. La montée depuis l'ambiante jusqu'à la température d'essai a été faite à la vitesse de 20°C/min et le retour à l'ambiante après essai, à 10°C/min. La mesure de masse a été réalisée toutes les 74 secondes.

2.3. Prise en compte des étapes d'oxydation transitoires

Avant d'atteindre la température de palier, les échantillons subissent déjà une première oxydation pendant le chauffage, l'oxyde formé en surface n'étant généralement pas encore couvrant. Par la suite et pendant une courte période, l'oxydation reste encore linéaire vis-à-vis du temps, jusqu'à ce que la couche d'oxyde externe devienne continue et à ce que la cinétique de prise de masse devienne parabolique. C'est pour cela que le dépouillement des mesures thermogravimétriques a débuté par la détermination de ces deux types de contributions préliminaires.

Toutes les courbes présentant une plus ou moins longue partie linéaire en début de palier, l'exploitation des courbes a commencé par la détermination de la constante d'oxydation linéaire présente dans l'équation (4) représentant la cinétique de cette première étape. Elle va servir à préciser le gain de masse précédant le régime parabolique (5), somme de la partie obtenue au chauffage (indice C) et de celle résultant de l'oxydation linéaire isotherme (indice L) :

$$\frac{\Delta m}{S} = K_1 \cdot t \quad (4)$$

$$\frac{\Delta m_o}{S} = \left(\frac{\Delta m}{S} \right)_C + \left(\frac{\Delta m}{S} \right)_L \quad (5)$$

Si la contribution de l'oxydation linéaire isotherme, $\left(\frac{\Delta m}{S} \right)_L$, résulte directement de la mesure par la thermobalance, celle de l'oxydation durant le chauffage ne peut l'être du fait de la diminution de la poussée d'Archimède durant la montée du gaz industriel en température qui fausse la mesure. Elle a été cependant estimée en supposant qu'à toute température le phénomène

d'oxydation linéaire est de même nature que celui finalement observé en début de palier isotherme. Le constat que la constante K_1 déterminée aux trois températures pour un même alliage en début de palier isotherme obéit à une loi d'Arrhenius, permet de déterminer une valeur approchée de $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_C$, ce qui a été fait comme suit.

Pour un même alliage, les constantes d'oxydation linéaire K_1 ont été déterminées sur le début des courbes de prise de masse isotherme en fonction du temps pour les trois températures 1000, 1100 et 1200°C. Après avoir vérifié que la variation du logarithme népérien de K_1 en fonction de l'inverse de la température en Kelvin était suffisamment linéaire pour pouvoir considérer que K_1 suit une loi d'Arrhenius, la pente de la droite obtenue a permis de préciser la constante multiplicative pré-exponentielle K_{10} et l'énergie d'activation Q , intervenant dans l'équation (6). La prise de masse au chauffage a été estimée au moyen d'une somme de Riemann (7) :

$$K_1 = K_{10} \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}} \quad (6)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_C = K_{10} \cdot \int_{t_1}^{t_2} e^{\frac{-Q}{R \cdot T(t)}} \cdot dt \approx K_{10} \cdot \left(\sum_1^N e^{\frac{-Q}{R \cdot (273K + V_c \cdot n \cdot \Delta t)}} \right) \cdot \Delta t \quad (7)$$

où V_c est la vitesse de montée en température pendant le chauffage, Δt le pas d'enregistrement utilisé (74s), et N le nombre de ces périodes pendant le chauffage $N \approx \frac{T_{\text{test}} - 273K}{V_c \cdot \Delta t}$.

2.4. Détermination de la constante K_p à 1000°C

Lorsque la température n'excède pas 1000°C, la volatilisation de la chromine est suffisamment limitée pour ne pas gêner l'obtention d'une valeur correcte de la constante parabolique si elle n'est pas prise en compte. La cinétique de prise de masse est alors décrite par l'équation différentielle (8) qui peut aussi s'écrire en (9) :

$$\frac{d(\Delta m_p / S)}{dt} = \frac{K_p}{(\Delta m_p / S + \Delta m_o / S)} \quad (8)$$

$$\frac{d(\Delta m_p / S + \Delta m_o / S)}{dt} = \frac{K_p}{(\Delta m_p / S + \Delta m_o / S)} \quad (9)$$

où $\frac{\Delta m_p}{S}(t)$ est la prise de masse comptée depuis le début du régime parabolique.

L'intégration de (9) conduit à l'équation (10) ou encore (11) :

$$\frac{1}{2} (\Delta m_p / S + \Delta m_o / S)^2 - \frac{1}{2} (\Delta m_o / S)^2 = K_p (t - t_o) \quad (10)$$

$$K_p = \frac{1}{2 \cdot (t - t_o)} \cdot \left[(\Delta m_p / S + \Delta m_o / S)^2 - (\Delta m_o / S)^2 \right] \quad (11)$$

Connaissant $\frac{\Delta m_o}{S}$ par l'équation (5), ainsi que t_o l'instant auquel l'oxydation parabolique commence, le tracé de $\frac{1}{2} (\Delta m_p / S + \Delta m_o / S)^2 - \frac{1}{2} (\Delta m_o / S)^2$ en fonction de $t - t_o$ conduit à une portion de droite de pente K_p , d'où la détermination de la constante parabolique d'oxydation. Cette dernière n'est alors pas altérée par une non prise en compte de la masse d'oxyde déjà formée avant le début de l'oxydation parabolique. L'équation (11) permet aussi de déterminer K_p en traçant l'expression du terme de droite en fonction du temps.

2.5. Détermination des constantes K_p et K_v pour $T > 1000^\circ\text{C}$

Quand la volatilisation de la chromine à l'air est insignifiante (températures inférieures à 1000°C), la loi de Wagner (12) s'applique. Elle traduit que la prise de masse élémentaire entre t et $t+dt$ est inversement proportionnelle à la masse d'oxyde externe continue déjà formée. En revanche, à plus haute température, la prise en compte de la perte d'une partie de la chromine externe par volatilisation pendant la même durée élémentaire dt implique l'addition, au second membre, du terme $-K_v \cdot dt$. Il vient donc l'équation (13) où apparaît la constante K_v de perte de masse par volatilisation de la chromine :

$$d\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \frac{K_p}{(\Delta m/S)} \cdot dt \quad (12)$$

$$d\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \frac{K_p}{(\Delta m/S)} \cdot dt - K_v \cdot dt \quad (13)$$

L'équation (13) peut aussi s'écrire sous la forme (14), équation dans laquelle $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)$ apparaît comme étant une fonction affine de $\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$, dans laquelle les constantes K_p et K_v interviennent respectivement en tant qu'ordonnée à l'origine et coefficient directeur de la portion de droite représentant l'évolution de $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)$ en fonction de $\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$, d'où la possibilité de leur détermination directe :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right) = K_v \cdot \left(-\frac{\Delta m}{S}\right) + K_p \quad (14)$$

Notons que $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ est, à l'instant t , la prise de masse totale depuis le début de l'oxydation t_0 jusqu'à t , ce qui inclue notamment la prise de masse durant la montée en température (d'où ici aussi l'intérêt de préciser les gains de masse acquis lors des régimes transitoires).

Donc, pour préciser à la fois K_p et K_v , le fichier numérique $\Delta m = f(t)$ a été transformé en fichier $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right) = f\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$. Pour tout instant, le terme $\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)$ pouvait a priori être estimé par $\left[\frac{\Delta m}{S}(t + \Delta t) - \frac{\Delta m}{S}(t)\right] / \Delta t$. Cependant, il est toujours possible d'obtenir la valeur 0 lorsque la masse ne varie plus guère, par exemple en fin d'essai et lorsque la température d'essai est basse. Une grande dispersion des résultats peut résulter de la limite de précision de la thermobalance qui n'est alors pas suffisante compte tenu des trop faibles prises de masse entre deux mesures consécutives. En l'état, des fluctuations pouvant être énormes peuvent alors être obtenues sur la dérivée de la prise de masse, et donc pour le premier membre de l'équation (14). C'est pourquoi il a été préféré d'obtenir une valeur approchée de $\left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)$ en considérant le coefficient directeur de la droite de régression calculée sur dix couples successifs $\left[-\frac{\Delta m}{S}\right]; \left[\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)\right]$, d'où un nouveau pas de 740 secondes.

3. RESULTATS

3.1. Microstructures des alliages

La *figure 1* présente les microstructures obtenues à l'état brut de coulée pour les trois alliages. Dans tous les cas la microstructure est constituée d'une matrice dendritique de nickel (comportant une partie des autres éléments en solution solide), et d'un réseau interdendritique de carbures eutectiques, carbures de chrome Cr_7C_3 (gris sombre) et carbures de tantale TaC (blancs). Les carbures sont logiquement en plus forte densité pour les deux alliages à 0,4%C que pour le troisième (0,2%C), et la fraction de carbures de tantale est plus forte pour l'alliage à 6%Ta que pour les deux autres (3%Ta).

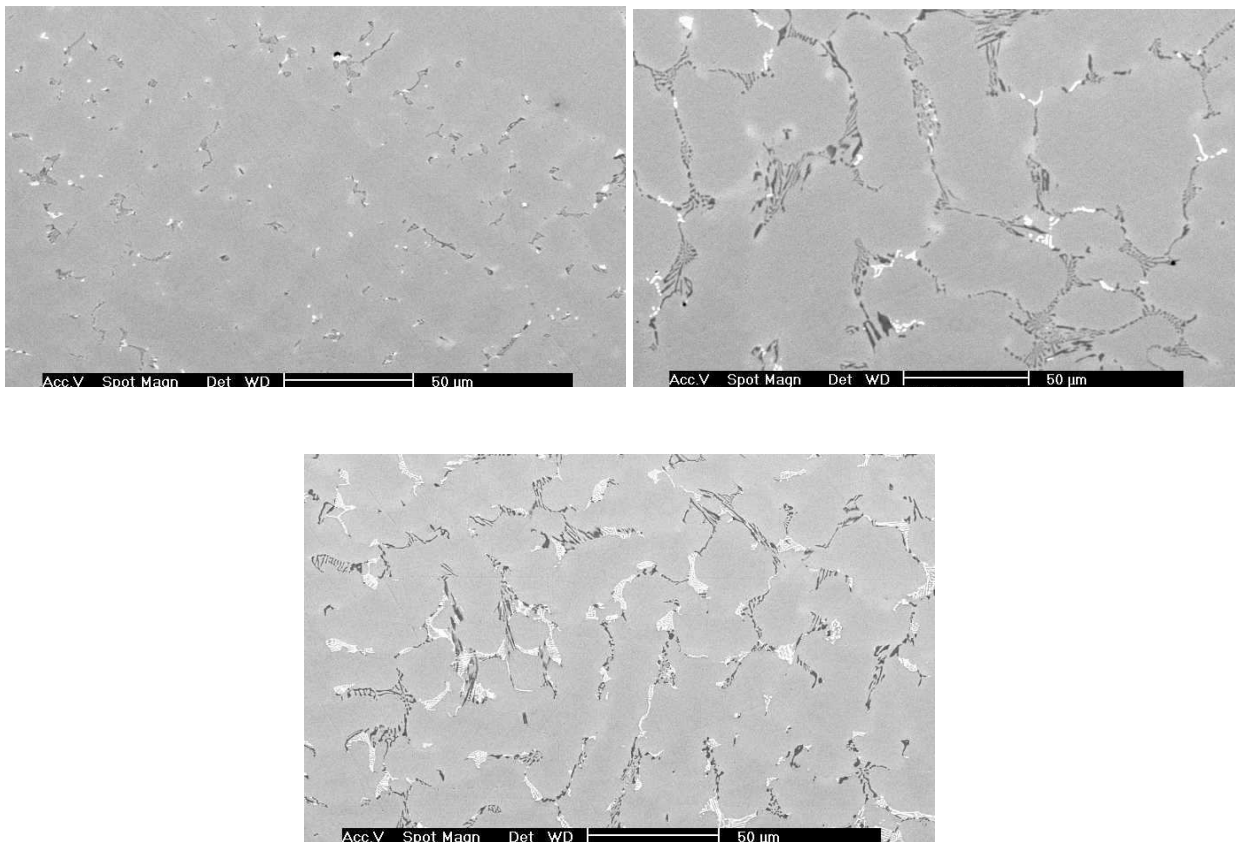


Figure 1. Microstructures des trois alliages base nickel étudiés, à l'état brut de coulée (en haut : Ni-30Cr-0,2C-3Ta et Ni-30Cr-0,4C-3Ta ; en bas : Ni-30Cr-0,4C-6Ta)

Les compositions chimiques réellement obtenues pour les alliages sont présentées dans le *tableau 1* dans lequel on peut voir que la teneur en tantale des alliages est un peu en retrait par rapport aux valeurs visées. Ceci explique en partie que, pour les alliages prévus à égalité atomique entre C et Ta, des carbures de chrome soient aussi apparus. Cependant, les alliages resteront ci-après désignés par Ni-30Cr-0,2(ou 0,4)C-3(ou 6)Ta.

Tableau I. Compositions chimiques obtenues pour les alliages étudiés (analyses EDS sauf pour C)

Alliage	Ni	Cr	C	Ta
“Ni-30Cr-0,2C-3Ta”	Reste	31	0,2	2,0
“Ni-30Cr-0,4C-3Ta”	Reste	32	0,4	2,7
“Ni-30Cr-0,4C-6Ta”	Reste	31	0,4	5,4

3.2. Résultats thermogravimétriques bruts

Les courbes $\frac{\Delta m}{S}(t) = f(t)$ brutes sont présentées dans la *figure 2*. Elles commencent toutes par une oxydation linéaire qui est généralement assez courte. Quelque soit la température visée, cette oxydation linéaire s’est sans doute perpétuée jusqu’au début du palier isotherme à cause de la dilatation thermique de la plaquette métallique qui n’a pas permis l’obtention de la continuité de la couche d’oxyde externe au cours du chauffage. Une oxydation parabolique lui succède, cette dernière se trouvant souvent affectée par des sauts de prise de masse provenant de décollements locaux de la couche d’oxydes. Ces courbes sont dans l’ensemble nettement plus perturbées que les courbes thermogravimétriques antérieurement obtenues sur des alliages de nickel plus simples car sans tantale [10,11] réalisées dans les mêmes conditions. Il semble de ce fait que la présence du tantale accentue les phénomènes de décollement de la couche d’oxyde en cours de croissance. L’augmentation de la température entraîne pour chacun des trois alliages une logique augmentation de la vitesse d’oxydation à tout instant.

Le tout début du palier isotherme a été considéré en premier, avec l’étude de la fin de l’oxydation linéaire. La pente de la droite a permis de préciser les constantes linéaires dont les valeurs sont présentées dans le *tableau II*. Pour une même température, celles-ci sont à peu près les mêmes pour les trois alliages, et elles augmentent avec la température. Elles suivent en effet toutes une loi d’Arrhenius, très clairement pour l’alliage Ni-30Cr-0,2C-3Ta (énergie d’activation de 168kJ/mol) et un peu moins bien pour les alliages Ni-30Cr-0,4C-6Ta (210kJ/mol) et Ni-30Cr-0,4C-3Ta (145kJ/mol). La détermination de la prise de masse déjà réalisée à l’atteinte du palier isotherme a donc pu être faite comme décrit précédemment.

3.3. Exploitation des courbes sans prise en compte de la volatilisation de la chromine

Dans un second temps, les neuf courbes ont été étudiées dans l’esprit de l’équation (10), avec détermination de la constante K_p seule, donc avec une probable sous-estimation dans le cas des plus hautes températures. Le tracé de $\frac{1}{2}(\Delta m_p/S + \Delta m_o/S)^2 - \frac{1}{2}(\Delta m_o/S)^2$ en fonction de $t - t_o$, tel l’exemple donné en *figure 3*, conduit à une courbe comportant une portion rectiligne plus ou moins grande. Elle est cependant toujours de longueur suffisante pour pouvoir procéder à la détermination de K_p après le régime transitoire et avant le décollement de la couche pour les courbes en présentant un. Les valeurs obtenues sont présentées dans le *tableau III*. Les constantes paraboliques,

très petites pour 1000°C, augmentent avec la température. A 1100°C, elles sont égales mais, à 1200°C, les deux alliages contenant le plus de carbures présentent des constantes Kp plus importantes que celle de l'alliage à bas carbone.

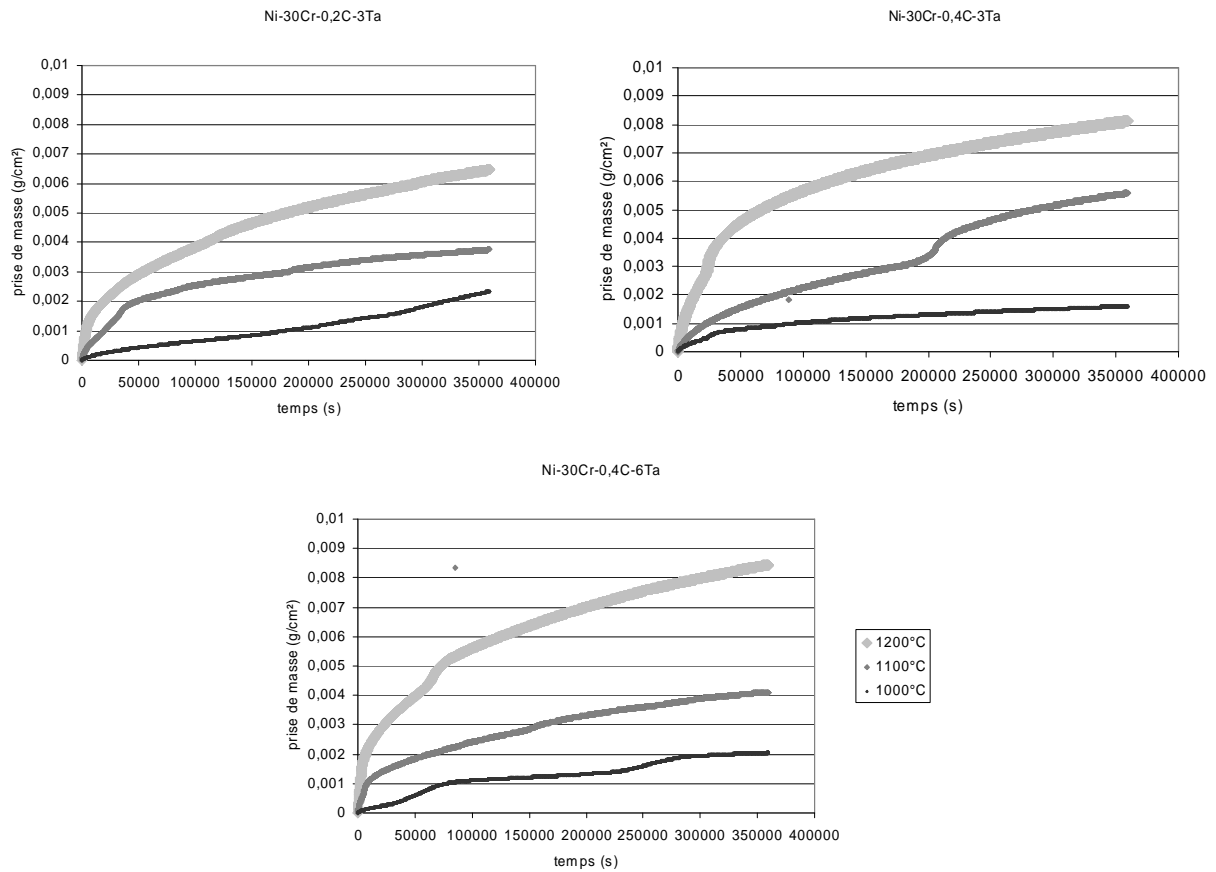


Figure 2. Courbes thermogravimétriques obtenues pour les trois alliages aux trois températures

Tableau II. Valeurs de la constante linéaire d'oxydation

K_1 ($\cdot 10^{-8}$ g.cm ⁻² .s ⁻¹)	1000°C	1100°C	1200°C
Ni-30Cr-0,2C-3Ta	5,3 +/- 0,8	18 +/- 3	46 +/- 7
Ni-30Cr-0,4C-3Ta	5,8 +/- 0,9	9,2 +/- 1,4	38 +/- 6
Ni-30Cr-0,4C-6Ta	4,0 +/- 0,6	25 +/- 4	58 +/- 9

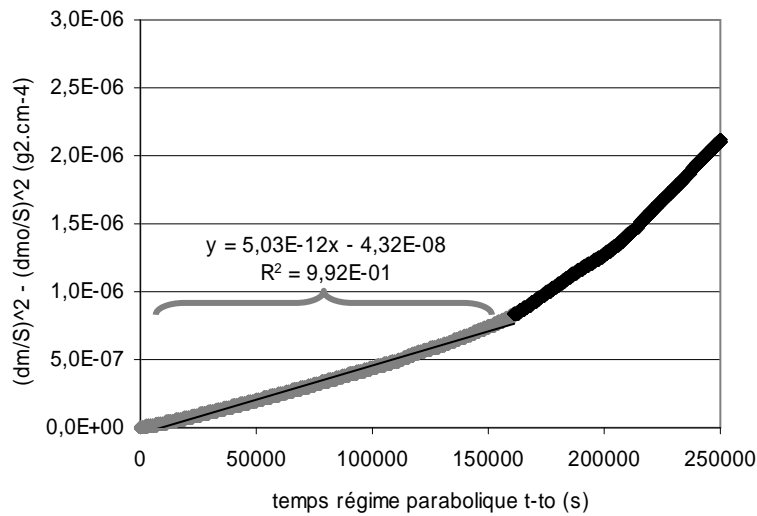


Figure 3. Détermination de K_p suivant l'équation (10) et équation de la droite de régression (ici : $K_p = 2,52 \cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Ni-30Cr-0,2C-3Ta à 1000°C)

Tableau III. Valeurs des constantes paraboliques K_p obtenues selon l'équation (10)

K_p ($\cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	1000°C	1100°C	1200°C
Alliage "Ni-30Cr-0,2C-3Ta"	2,5 +/- 0,4	25 +/- 4	59 +/- 9
Alliage "Ni-30Cr-0,4C-3Ta"	3,4 +/- 0,5	27 +/- 4	86 +/- 13
Alliage "Ni-30Cr-0,4C-6Ta"	1,5 +/- 0,2	26 +/- 4	88 +/- 13

3.4. Exploitation des courbes en tenant compte de la volatilisation de la chromine

La méthode basée sur l'équation (14) a été appliquée pour les trois températures. D'une manière générale, le tracé $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right) = f\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$ a conduit à des courbes plus accidentées que pour des alliages de nickel plus simples [10,11]. On retrouve les mêmes pics de début d'oxydation (sur la droite des courbes) dus à de légers décollements. Ces derniers sont souvent guère visibles sur les courbes brutes mais ils conduisent, dans ce mode de représentation, à des pics amplifiés par la grande sensibilité de la dérivée, qui est de plus multipliée par la prise de masse totale. Par la suite, les points forment un nuage allongé globalement rectiligne et incliné, comme l'illustre l'exemple présenté en *figure 4*. Souvent, les décollements sont plus nombreux et conduisent à une succession de pics et de nuages rectilignes. La *figure 5* expose quelques unes des courbes obtenues, sur lesquelles en effet plusieurs pics sont visibles.

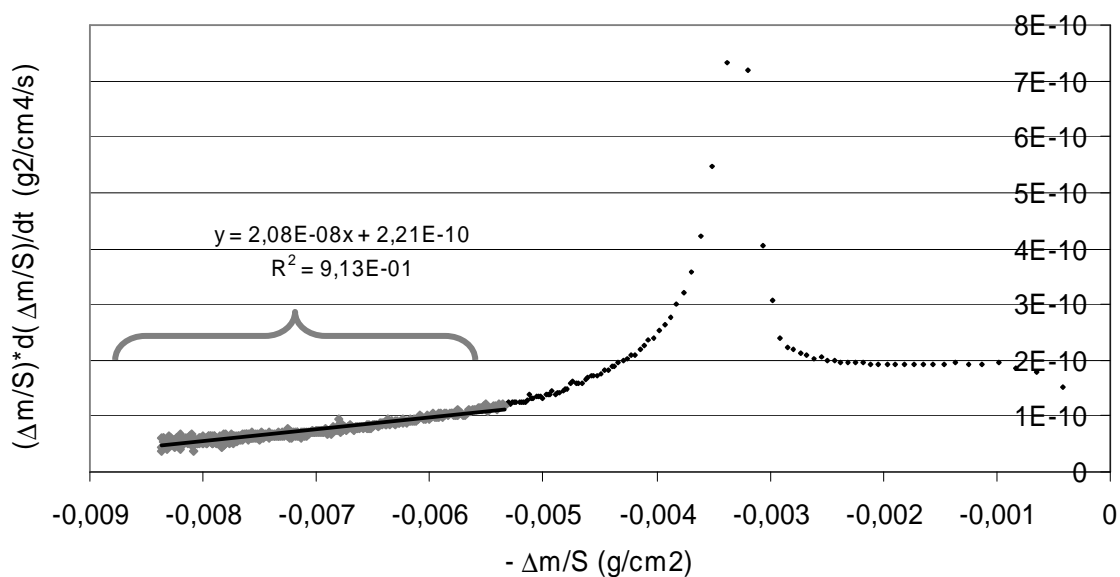


Figure 4. Détermination de K_p et K_v suivant l'équation (14) et équation de la droite de régression (ici : $K_p = 221.10^{-12} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ et $K_v = 208.10^{-10} g.cm^{-2}.s^{-1}$ pour Ni-30Cr-0,4C-3Ta à 1200°C)

Ces mêmes courbes montrent aussi qu'avec l'augmentation de la température la dispersion des points devient moins forte, du fait d'une rapidité de la prise de masse plus importante vis-à-vis de la sensibilité de la thermobalance. Ainsi les nuages de points sont bien mieux définis à 1200°C qu'à plus basse température, et il apparaît clairement que ces nuages rectilignes sont assimilables à des portions de droite s'élevant en allant dans le sens des $\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$ croissants. Ces derniers semblent donc bien suivre une équation du type (14), avec un coefficient directeur positif d'autant plus grand que la température est élevée. De plus ils visent sur l'axe des ordonnées une valeur positive de même ordre de grandeur que les constantes paraboliques prévisibles à ces températures.

L'exploitation de ces graphes a conduit à la détermination des constantes K_p et K_v présentées dans le *tableau IV*. Suivant les courbes, un ou deux nuages de points ont été analysés, et les constantes pour lesquelles cette détermination a été délicate sont signalées par des astérisques * et **. Toutes les valeurs de K_p sont plus grandes que celles précédemment obtenues, ceci d'autant plus que la température est élevée. Dans l'hypothèse où ces nouvelles valeurs de K_p seraient validées par la suite, l'observation précédente pourra signifier que la non prise en compte de la volatilisation de la chromine a conduit à des valeurs minimisées de la constante parabolique dans le *tableau III*.

Cependant, l'équivalence des constantes à 1100°C et la prépondérance à 1200°C de la constante K_p obtenue pour les alliages à 0,4%C demeurent. Par contre, l'oxydation semble plus rapide à 1000°C pour l'alliage à 0,2%C que pour les deux autres. Au sujet des constantes de volatilisation, on observe que K_v augmente aussi avec la température, mais depuis des valeurs étonnamment déjà assez élevées pour 1000°C. Certaines des valeurs obtenues sont également surprenantes telles que celle obtenue pour Ni-30Cr-0,2C-3Ta à 1100°C. A 1200°C, température pour laquelle les prises de masses sont plus prononcées, et de fait pour laquelle leur traitement selon l'équation (14) conduit à des courbes mieux définies, la volatilisation semble plus rapide pour les deux alliages les plus riches en carbures.

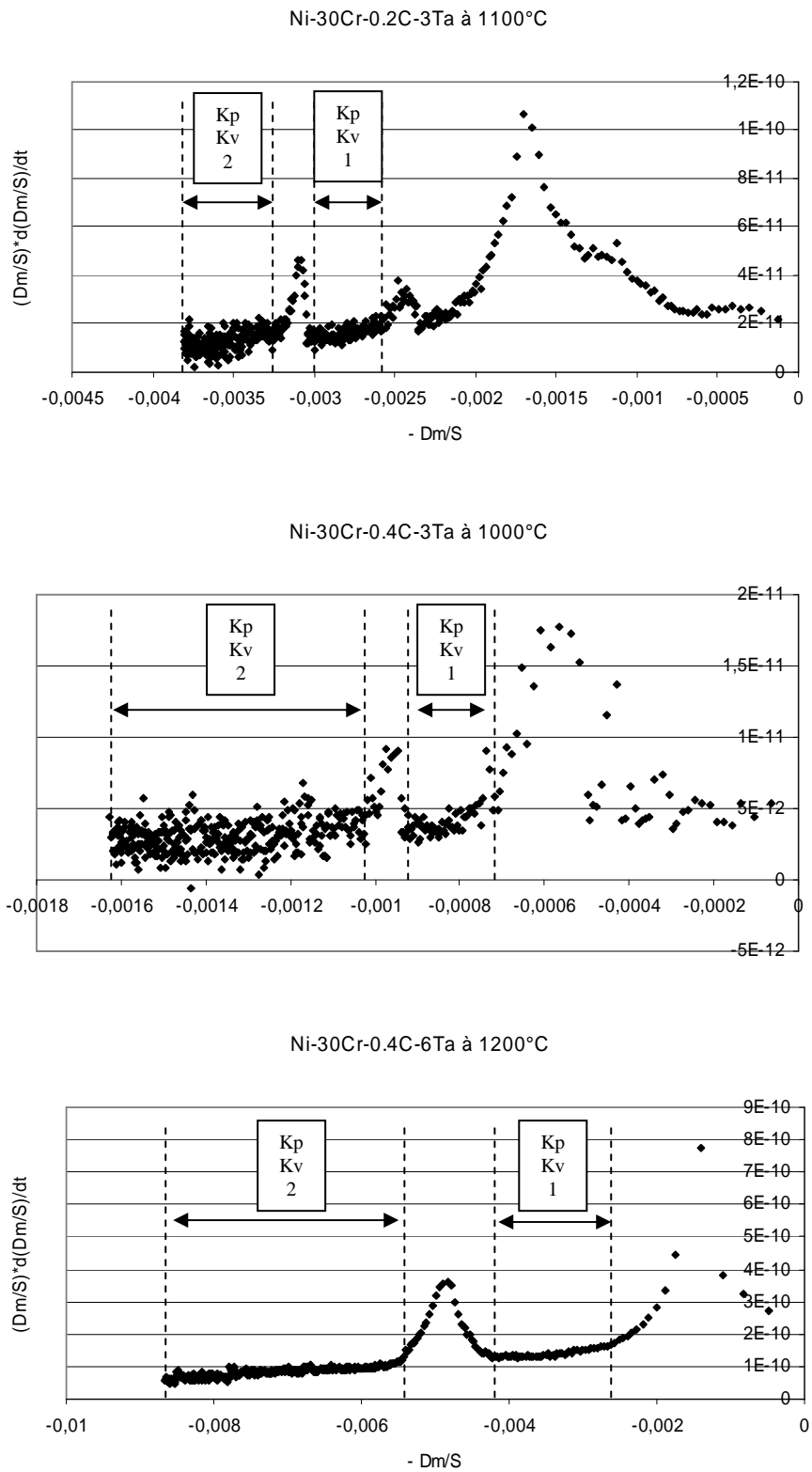


Figure 5. Quelques courbes expérimentales après traitement en vue de préciser K_p et K_v

Tableau IV. Constantes paraboliques Kp et de volatilisation de la chromine Kv obtenues selon l'équation (14) (sur une ou plusieurs parties de la courbe obtenue après traitement)

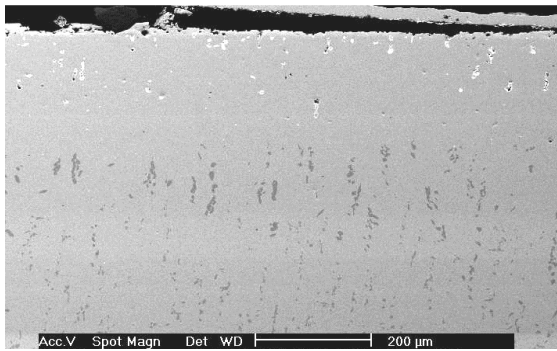
Alliage "Ni-30Cr-0,2C-3Ta"		1000°C	1100°C	1200°C
Kp (.10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Partie 1	14,0 *	52,3 **	73,3 *
	Partie 2	20,2	55,0 **	114
	Valeur retenue :	20,2	moyenne : 54	114
Kv (.10 ⁻¹⁰ g.cm ⁻² .s ⁻¹)	Partie 1	39,0 *	129 **	23 *
	Partie 2	9,2	119 **	115
	Valeur retenue :	9,2	moyenne : 124	115
Alliage "Ni-30Cr-0,4C-3Ta"		1000°C	1100°C	1200°C
Kp (.10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Partie 1	5,49	32,6	221
	Partie 2		187 **	
	Valeur retenue :	5,5	33	221
Kv (.10 ⁻¹⁰ g.cm ⁻² .s ⁻¹)	Partie 1	18	23,1	208
	Partie 2		272 **	
	Valeur retenue :	18	23	208
Alliage "Ni-30Cr-0,4C-6Ta"		1000°C	1100°C	1200°C
Kp (.10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Partie 1	6,39 *	32,6	208
	Partie 2		56,3	181
	Valeur retenue :	6,4	moyenne : 45	moyenne : 195
Kv (.10 ⁻¹⁰ g.cm ⁻² .s ⁻¹)	Partie 1	30,6 *	40,9	196
	Partie 2		98,7	136
	Valeur retenue :	31	moyenne : 70	moyenne : 166

* : portion de courbe très courte ; ** : juste après un gros bond

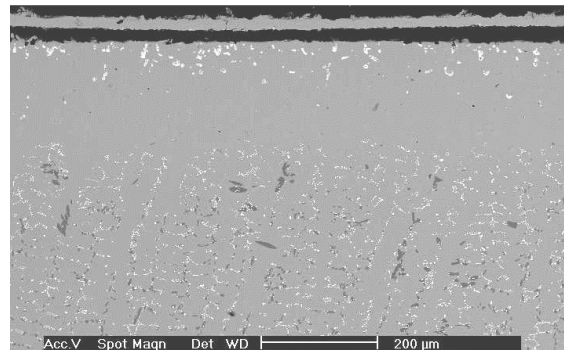
3.5. Etat de surface des échantillons oxydés

Lors du refroidissement à la fin des essais thermogravimétriques, les échantillons ont perdu la quasi-totalité de leur couche extérieure d'oxyde. Cependant, l'oxydation à haute température a induit d'autres phénomènes : une oxydation interne et des modifications microstructurales dans une bande sub-corticale de l'alliage, plus ou moins profonde. Elles sont illustrées par les photographies présentées dans la *figure 6*.

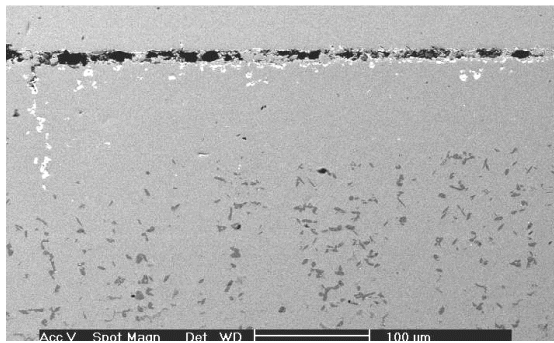
L'oxydation interne a conduit à la présence d'un liseré blanc (vu au MEB en mode BSE) en proche surface, d'autant plus dense et continu que la teneur en tantale de l'alliage est élevée. Ces oxydes ont été identifiés à la microsonde comme étant des oxydes mixtes de chrome et de tantale, de stoechiométrie CrTaO₄. Depuis la surface et jusqu'à une profondeur d'autant plus grande que la température d'essai est élevée, mais aussi légèrement plus grande pour les deux alliages à basse teneur en tantale, les carbures ont disparu. Il ont ainsi laissé une zone monophasée uniquement constituée de la matrice, et dont la profondeur moyenne est donnée dans le *tableau V*. Les oxydes internes de chrome et de tantale se sont manifestement formés par oxydation sur place des éléments



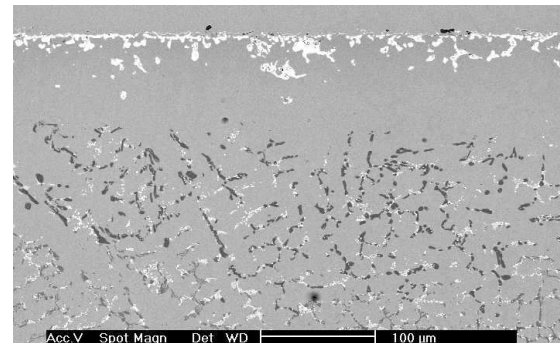
Ni-30Cr-0,2C-3Ta 1200°C



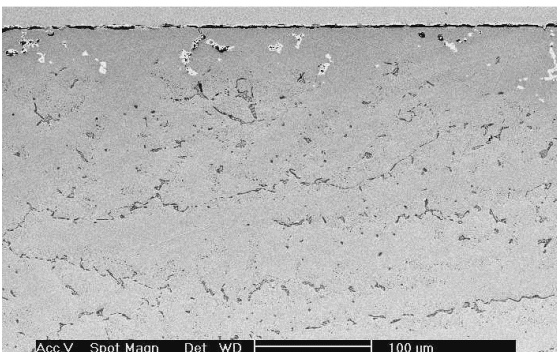
Ni-30Cr-0,4C-6Ta après 100h à 1200°C



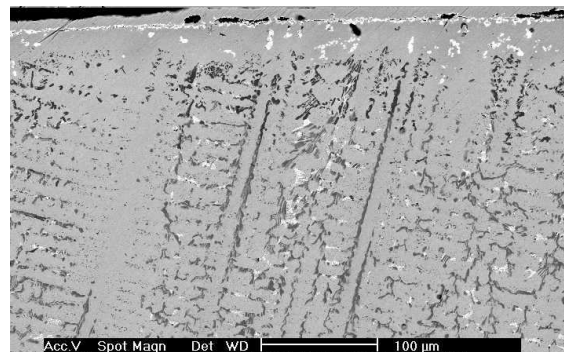
Ni-30Cr-0,2C-3Ta après 100h à 1100°C



Ni-30Cr-0,4C-6Ta après 100h à 1100°C



Ni-30Cr-0,2C-3Ta après 100h à 1000°C



Ni-30Cr-0,4C-6Ta après 100h à 1000°C

Figure 6. Etat de surface après oxydation durant 100h à 1000°C, 1100°C et 1200°C pour l'alliage à faibles teneurs en C et Ta et pour celui à fortes teneurs en C et Ta

Tableau V. Profondeurs moyennes des zones décarburées pour les trois alliages après oxydation aux trois températures

Profondeur zone décarburée (μm)	1000°C	1100°C	1200°C
Alliage "Ni-30Cr-0,2C-3Ta"	30 +/- 6	88 +/- 16	206 +/- 40
Alliage "Ni-30Cr-0,4C-3Ta"	33 +/- 6	79 +/- 16	208 +/- 40
Alliage "Ni-30Cr-0,4C-6Ta"	22 +/- 4	77 +/- 15	176 +/- 35

constitutifs des carbures proches de la surface et de l'oxydation des atomes de chrome et de tantale provenant, par diffusion, de la dissolution des carbures situés plus en profondeur. En certains endroits cependant, l'oxydation in situ des atomes de chrome et de tantale a eu lieu assez loin dans l'alliage, le long d'un espace interdendritique favorablement orienté (illustré par exemple par la micrographie du milieu de la colonne de gauche dans la *figure 6*).

Surtout pour les deux températures les plus basses, il existe, entre la zone décarburée et le cœur de l'alliage, une bande où les carbures de chrome sont devenus plus noirs ou de taille plus importante. Ce phénomène a déjà été rencontré dans le cas de l'oxydation d'alliages similaires à ces températures, et expliqué à l'aide de l'analyse d'images et de la modélisation thermodynamique [14]. Pendant qu'ils se décomposent, les carbures proches de la surface peuvent laisser diffuser leurs atomes constitutifs de chrome et de tantale vers l'extérieur où ils peuvent former des oxydes. En revanche, leurs atomes de carbone diffusent à l'inverse vers l'intérieur de l'alliage où ils peuvent changer la stoechiométrie des carbures locaux, au profit d'une autre plus riche en carbone (Cr_{23}C_6 en Cr_7C_3 par exemple), alors que ceux de l'intérieur de l'alliage n'ont pas subi de telle transformation. Il est possible aussi que ces atomes de carbone engendrent la croissance des carbures locaux en s'associant aux atomes de chrome présents dans la proche matrice. Enfin, dans certains cas, ils peuvent aussi provoquer la précipitation de nouveaux carbures de forme aciculaire au sein de la matrice même [14].

3.6. Profils de concentrations en chrome et en tantale

Des profils de concentration ont été réalisés au travers de la zone affectée par l'oxydation. L'évolution des teneurs en chrome et en tantale peut se faire selon un ou deux gradients, suivant l'alliage et la température. La *figure 7* présente à titre d'exemple la décroissance de la concentration en Cr pour l'alliage Ni-30Cr-0,2C-3Ta après 100 heures d'oxydation à 1100°C, profil sur lequel deux gradients successifs sont visibles en allant de l'intérieur de l'alliage vers l'extrême surface.

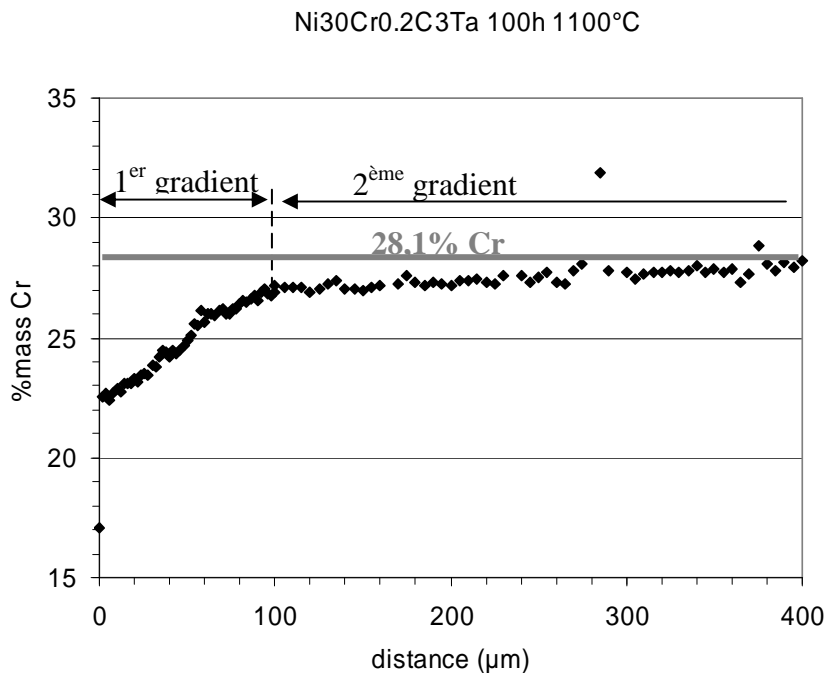


Figure 7. Exemple de profil de concentration en Cr obtenu au travers de la zone affectée par l'oxydation (ici : alliage Ni-30Cr-0,2C-3Ta à 1100°C, existence de deux gradients successifs)

Le tableau VI regroupe les valeurs des gradients en Cr successifs pour tous les essais. La teneur en tantale évolue aussi souvent suivant deux gradients successifs, jusqu'à une teneur très faible en extrême surface. D'une manière générale, le gradient en chrome le plus extérieur, dénommé 1^{er} gradient et qui est des deux le plus prononcé, correspond grossièrement à la profondeur décarburée (tableau V), au sein de laquelle la diffusion du chrome semble donc plus difficile que plus loin en profondeur. Quand il est visible, le second gradient, nettement plus faible que le premier, témoigne d'une diffusion depuis plus loin à l'intérieur de l'alliage, diffusion qui semble favorisée par le réseau intergranulaire de carbures encore présents.

Si les gradients ont tendance à être de plus faibles normes pour les alliages à forte teneur en carbone à 1000°C, les gradients deviennent similaires aux plus hautes températures. La diffusion devient, à ces températures, indépendante du réseau de carbures, vraisemblablement du fait d'une diffusion en volume dans la matrice plus rapide et moins limitante. Enfin, on remarque que pour un même échantillon, les profils du chrome et du tantale peuvent dépendre de l'endroit où ils ont été mesurés.

3.7. Comparaison thermogravimétrie <-> métallographie

Pour évaluer les constantes de volatilisation obtenues ici, une confrontation des données thermogravimétriques et des données métallographiques a été réalisée. Elle a été faite sur la base de bilans en masse d'oxygène totale adsorbée sur les différentes plaquettes thermogravimétriques lors des essais d'oxydation. Les grandes lignes de cette démarche, très classique, sont rappelées ci-après.

D'une part, pour chaque essai thermogravimétrique, il a été relevé la prise de masse finale, somme de la prise de masse au chauffage (estimée au moyen des constantes linéaires) et de la prise de masse au cours du palier isotherme (mesurée par la thermobalance). Cette prise de masse isotherme est la différence (15) de la masse d'oxygène m/S (O_{resté}) qui est venu et resté, avec la masse de chrome m/S (Cr_{volat}) perdue sous la forme volatile CrO₃. La masse perdue Kv.Δt (avec Δt=100 heures) est égale à la masse de chromine m/S (Cr₂O_{3volat}) ayant quitté l'échantillon sous forme 2xCrO₃, oxydée par (3/2)xO₂. Cette dernière peut se décomposer en deux termes (16) et (17).

$$\Delta m_f / S = \Delta m_o / S + \Delta m_p / S = m/S (O_{resté}) - m/S (Cr_{volat}) \quad (15)$$

$$m/S (Cr_{volat}) = \frac{2 \times 52}{(2 \times 52 + 3 \times 16)} \cdot K_v \cdot \Delta t \quad (16)$$

$$m/S (O_{volat}) = \frac{3 \times 16}{(2 \times 52 + 3 \times 16)} \cdot K_v \cdot \Delta t \quad (17)$$

$$m/S (O) = m/S (O_{resté}) + m/S (O_{volat}) \quad (18)$$

Ainsi, la masse d'oxygène totale impliquée par unité de surface, somme de la masse d'oxygène venu puis resté sous forme d'oxydes et de la masse d'oxygène venu puis reparti sous forme CrO₃ (18), est égale à la somme de la prise de masse Δm_f/S finale, de la masse de chrome parti par volatilisation (16) et de la masse d'oxygène partie par volatilisation (17), d'où (19) :

$$m/S (O)_A = [\Delta m_f / S + m/S (Cr_{volat})] + m/S (O_{volat}) = \Delta m_f / S + K_v \cdot \Delta t \quad (19)$$

D'autre part, les masses de chrome et de tantale ayant formé des oxydes, volatilisés ou non par la suite, sont chacune somme de deux termes : la masse de l'élément issu de la disparition des carbures qui le contenaient (qu'il se soit directement oxydé ou qu'il soit reparti dans la matrice voisine), et la masse de cet élément ayant quitté la matrice par diffusion. La connaissance de la teneur massique %_{wt}M_{carb} dans l'alliage de l'élément M sous forme de carbure (différence de la

Tableau VI. Teneurs en chrome et en tantale dans la matrice à cœur ; modules et étendues des gradients de concentration en chrome (deux profils par échantillon)

Profils de concentration du Cr (en %/μm)	1000°C		1100°C		1200°C	
Ni-30Cr-0,2C-3Ta	Matrice à cœur : 29,2%Cr 2,4%Ta		Matrice à cœur : 28,1%Cr 2,4%Ta		Matrice à cœur : 29,4%Cr 2,0%Ta	
	1 ^{er} gradient : 0,27 +/- 0,17	2 nd gradient : 0,049 +/- 0,003	1 ^{er} gradient : 0,047 +/- 0,002	2 nd gradient : 0,003 +/- 0,001	1 ^{er} gradient : 0,019 +/- 0,001	2 nd gradient : 0,0035 +/- 0,0005
	sur 48μm +/- 24	sur 81μm +/- 19	sur 88μm +/- 2	sur 383μm +/- 48	sur 243μm +/- 23	sur 758μm +/- 23
Ni-30Cr-0,4C-3Ta	Matrice à cœur : 27,5%Cr 2,4%Ta		Matrice à cœur : 26,7%Cr 2,7%Ta		Matrice à cœur : 28,1%Cr 2,8%Ta	
	1 ^{er} gradient : 1,37 +/- 0,69	2 nd gradient : 0,008 +/- 0,004	1 ^{er} gradient : 0,087 +/- 0,006	2 nd gradient : 0,0045 +/- 0,0005	1 ^{er} gradient : 0,0235 +/- 0,0005	2 nd gradient : 0,00005 +/- 0,00005
	sur 6μm +/- 2	sur 49μm +/- 11	sur 95μm +/- 5	sur 115μm +/- 10	sur 253μm +/- 13	sur 748μm +/- 13
Ni-30Cr-0,4C-6Ta	Matrice à cœur : 27,6%Cr 3,6%Ta		Matrice à cœur : 27,3%Cr 4,2%Ta		Matrice à cœur : 28,9%Cr 3,0%Ta	
	1 ^{er} gradient : 0,061 +/- 0,001	2 nd gradient : 0,0065 +/- 0,0025	1 ^{er} gradient : 0,050 +/- 0,001	2 nd gradient : 0,007 +/- 0,001	1 ^{er} gradient : 0,0205 +/- 0,0005	2 nd gradient : /
	sur 41μm +/- 5	sur 253μm +/- 28	sur 66μm +/- 1	sur 130μm +/- 2	sur 280μm +/- 5	/

teneur dans l'alliage par celle dans la matrice $\%_{wt}M_{all} - \%_{wt}M_{mat}$) et de la profondeur décarburée conduit au premier terme (20) tandis que le profil de concentration conduit au second terme (21) :

$$m/S(M_{ox})_1 = \rho_{all} \cdot [d_{décarb} \cdot \%_{wt}M_{carb}] \quad (20)$$

$$m/S(M_{ox})_2 = \rho_{all} \cdot [d_{p1} \cdot (\%_{wt}M_{mat} - (\%_{wt}M_{mat1} + \%_{wt}M_{mat2})/2) + d_{p2} \cdot ((\%_{wt}M_{mat} - \%_{wt}M_{mat2})/2)] \quad (21)$$

d'où les valeurs de $m/S(Cr_{ox})$ et $m/S(Ta_{ox})$. Le tantale oxydé n'est présent que sous la forme $CrTaO_4$ tandis que le chrome participe aux deux oxydes $CrTaO_4$ et Cr_2O_3 . $m/S(Cr_{ox})$ doit être décomposée en deux termes (22) :

$$m/S(Cr_{ox})_1 + m/S(Cr_{ox})_2 = (52/181) \cdot m/S(Ta_{ox}) + m/S(Cr_{ox}) - m/S(Cr_{ox})_1 \quad (22)$$

d'où un deuxième calcul (23) de la valeur de la masse d'oxygène ayant participé à l'oxydation :

$$m/S (O)_B = ((4 \times 16)/181) \cdot m/S(Ta_{ox}) + ((3 \times 16)/(2 \times 52)) \cdot m/S(Cr_{ox})_2 \quad (23)$$

Remarquons que le carbone initialement présent dans les carbures n'a pas été comptabilisé alors que son oxydation possible sous forme de gaz peut en principe entraîner également des variations de masse. Compte tenu de sa faible masse atomique et de sa faible teneur massique initiale dans l'alliage, il n'influence sans doute que de façon insignifiante les bilans de masse. Un bilan sur le carbone aurait d'ailleurs été très difficile à faire du fait de l'impossibilité de mesurer les teneurs de cet élément très léger.

C'est de la manière précédemment rappelée qu'ont été obtenues les valeurs présentées dans le *tableau VII*, dont la dernière colonne comporte des intervalles de confiance indicatifs calculés avec un écart-type basé sur seulement deux valeurs (deux profils). La correspondance n'est très bonne que pour un seul des neuf essais, Ni-30Cr-0,2C-3Ta à 1200°C, pour lequel il y a égalité des masses d'oxygène, en tenant compte de la volatilisation de la chromine. Pour les autres alliages à la même température, les masses d'oxygène $m/S (O)_A$ sont plus élevées que les masses $m/S (O)_B$, même quand les premières ne tiennent pas compte de la volatilisation de la chromine. Pour 1100°C, l'écart entre $m/S (O)_A$ et $m/S (O)_B$ semble moins grand, à condition de ne pas considérer la volatilisation. Pour 1000°C, les valeurs de $m/S (O)_A$ sont assez proches (mais toujours supérieures) de celles de $m/S (O)_B$ si on ignore la volatilisation pour les deux alliages à bas tantale, tandis que les deux valeurs de $m/S (O)_A$ sans et avec volatilisation sont proches de celle de $m/S (O)_B$ pour l'alliage à 6% Ta.

4. DISCUSSION

L'analyse thermogravimétrique de l'oxydation de ces trois alliages base nickel, alliés à du tantale et contenant des carbures, a fourni des courbes de prise de masse généralement accidentées. Leur traitement en vue de la détermination, dans un premier temps de la seule constante parabolique d'oxydation K_p , et dans un second temps des deux constantes K_p et K_v de volatilisation de la chromine, s'en est trouvé plus délicat. Cependant des valeurs ont pu être estimées. Aux trois températures, le traitement en vue de déterminer à la fois K_p et K_v a déjà conduit à des valeurs de la constante parabolique d'oxydation plus élevées que celle déterminées plus classiquement (respectivement *tableau IV* et *tableau III*), ce qui illustre le fait que la cinétique d'oxydation est plus rapide que ne le reflète la seule détermination de la constante K_p . Lorsque la température excède les 1000°C, la volatilisation de la chromine se soustrait à la prise de masse et masque donc partiellement l'ampleur de l'oxydation en minimisant la dégradation de l'alliage estimée par la mesure thermogravimétrique.

D'après les résultats, qui peuvent parfois différer beaucoup d'un morceau de la courbe à un autre, la volatilisation de la chromine existerait déjà sensiblement à 1000°C, et sa cinétique croît avec la température. En raison de la faible cinétique de la prise de masse aux plus basses températures et au manque de sensibilité de la thermobalance utilisée, les points obtenus dans l'étude suivant la représentation $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right) = f\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ se sont trouvés très dispersés pour les deux plus basses températures. Ceci ajouté aux phénomènes de décollement de la couche d'oxyde externe, la détermination des constantes par cette méthode s'est avérée délicate et a conduit à des valeurs parfois non crédibles, notamment pour 1000°C, température à laquelle il n'y a pas encore volatilisation sensible de la chromine.

Tableau VII. Bilans des masses d'oxygène, soit issues des mesures thermogravimétriques (valeurs finales de $\Delta m/S$) et de leur traitement (Kv), soit déduites des profils de concentration

Masses d'oxygène 1200°C (mg/cm ²)	Thermogravimétrie => m/S (O) _A	Profils en Cr et Ta => m/S (O) _B
	$\Delta m_f/S$ $\Delta m_f/S + Kv \cdot \Delta t$	Valeur max. (moy + σ) Valeur min. (moy - σ)
Ni-30Cr-0,2C-3Ta	6,63	10,8
	10,8	10,0
Ni-30Cr-0,4C-3Ta	8,37	7,76
	15,9	7,45
Ni-30Cr-0,4C-6Ta	8,66	5,32
	14,6	5,30

Masses d'oxygène 100°C (mg/cm ²)	m/S (O) _A	m/S (O) _B
	$\Delta m_f/S$ $\Delta m_f/S + Kv \cdot \Delta t$	Valeur max. (moy + σ) Valeur min. (moy - σ)
Ni-30Cr-0,2C-3Ta	3,81	3,34
	8,27	2,98
Ni-30Cr-0,4C-3Ta	5,62	4,10
	6,45	3,80
Ni-30Cr-0,4C-6Ta	4,17	2,51
	6,69	2,51

Masses d'oxygène 1000°C (mg/cm ²)	m/S (O) _A	m/S (O) _B
	$\Delta m_f/S$ $\Delta m_f/S + Kv \cdot \Delta t$	Valeur max. (moy + σ) Valeur min. (moy - σ)
Ni-30Cr-0,2C-3Ta	2,36	2,21
	2,69	1,68
Ni-30Cr-0,4C-3Ta	1,63	0,89
	2,28	0,83
Ni-30Cr-0,4C-6Ta	2,06	3,49
	3,18	1,53

La vérification de ces constantes par confrontation avec les mesures métallographiques, au niveau de l'oxygène impliqué, n'a permis de valider qu'une seule constante de volatilisation, celle pour Ni30Cr0,2C3Ta à 1200°C sur laquelle on reviendra plus loin. La non correspondance des bilans en oxygène constatée pour les autres cas ne signifie pas nécessairement que les valeurs de K_v obtenues pour les deux plus hautes températures ne soient pas correctes. En effet, il a pu être constaté plusieurs fois que les deux profils de concentration de chrome réalisés sur un même échantillon pouvaient être très sensiblement différents l'un de l'autre. Cette différence peut provenir du fait qu'un profil a été acquis perpendiculairement à une zone de surface où s'est produit un décollement de l'oxyde externe au cours du test thermogravimétrique, alors que l'autre profil concerne une zone où aucun décollement n'a eu lieu. De ce fait, l'hypothèse implicite selon laquelle le ou les profils mesurés sur l'échantillon représentent l'état général de la zone sub-corticale affectée par l'oxydation, peut ne pas être bonne (valeur de $m/S(O)_B$ n'étant valable que localement). Dans la plupart des cas, la quantité d'oxygène impliquée par l'oxydation déterminée par analyse métallographique, conduit notamment à de plus faibles valeurs que celles venant de l'exploitation des courbes d'analyse thermogravimétrique. Les décollements d'oxyde et la réoxydation rapide des fractions de surface d'alliage découvertes à nouveau, a conduit à des prises de masse finales globalisées pouvant induire à des quantités d'oxygène supérieures à ce que peuvent donner des mesures métallographiques locales mal placées.

Dans le cas de l'alliage Ni30Cr0,2C3Ta à 1200°C, qui correspond précisément à la seule courbe thermogravimétrique pour laquelle manifestement aucun décollement de l'oxyde n'a eu lieu, la constante K_v représente exactement la volatilisation de la chromine pour l'alliage Ni-30Cr-0,2C-3Ta à 1200°C. Lorsqu'on trace pour cet alliage dans un même graphique, la courbe expérimentale et la courbe mathématique (basée sur l'équation (13) et en utilisant les valeurs de K_p et K_v pour 1200°C déterminées par la méthode basée sur l'équation (14), respectivement $114.10^{-12}g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ et $115.10^{-10}g.cm^{-2}.s^{-1}$), avec la même masse initiale de début de palier et avec le même pas de temps dt de 74s, on constate la quasi-parfaite superposition des courbes (*Figure 8*, graphique du haut). Ceci confirme une seconde fois la validité de la valeur obtenue pour la constante de volatilisation K_v , mais aussi celle de la constante parabolique K_p déterminée simultanément. Par contre, la deuxième courbe mathématique, tracée en considérant la seule constante K_p déterminée suivant l'équation (10), qui ne tient pas compte de la volatilisation de la chromine, est en moyenne assez écartée des précédentes. Si on fait de même avec les deux autres alliages à 1200°C (les deux autres graphiques de la *figure 8*) dont les courbes expérimentales ne sont pas trop accidentées, une bonne concordance peut aussi être constatée avec la courbe mathématique basée sur l'équation (13). Ceci peut être considéré comme une validation des constantes K_p et K_v déterminées suivant (14), ce que les bilans en oxygène n'avaient pas permis pour K_v . Pour ces deux autres alliages aussi, la non concordance, avec les deux courbes précédentes, de la courbe mathématique n'utilisant que la constante K_p déterminée suivant (10), montre que la volatilisation de Cr_2O_3 ne peut pas non plus être négligée.

La valeur de K_v obtenue pour l'alliage Ni30Cr0,2C3Ta à 1200°C, $115.10^{-10}g.cm^{-2}.s^{-1}$, est assez proche des valeurs précédemment obtenues à cette température avec un alliage binaire Ni30Cr [10] et deux alliages Ni30Cr contenant des carbures de chrome [11] avec 0,2%C et 0,8%C : respectivement 157, 149 et $165.10^{-10}g.cm^{-2}.s^{-1}$. La valeur obtenue ici est cependant un peu plus faible que les précédentes et notamment de celle de l'alliage Ni30Cr0,2C qui ne diffère du présent alliage que par l'absence de tantale. Cet élément a peut-être limité la volatilisation de la chromine par la formation d'oxyde $CrTaO_4$. Ce dernier pouvait être aussi présent dans la couche d'oxyde externe, où il pouvait s'interposer çà et là entre l'air et la couche de chromine, en protégeant partiellement cette dernière. Un effet bénéfique du tantale peut être noté aussi entre les alliages Ni30Cr0,4C3Ta et Ni30Cr0,4C6Ta, puisque K_v passe de 208 à $166.10^{-10}g.cm^{-2}.s^{-1}$ respectivement.

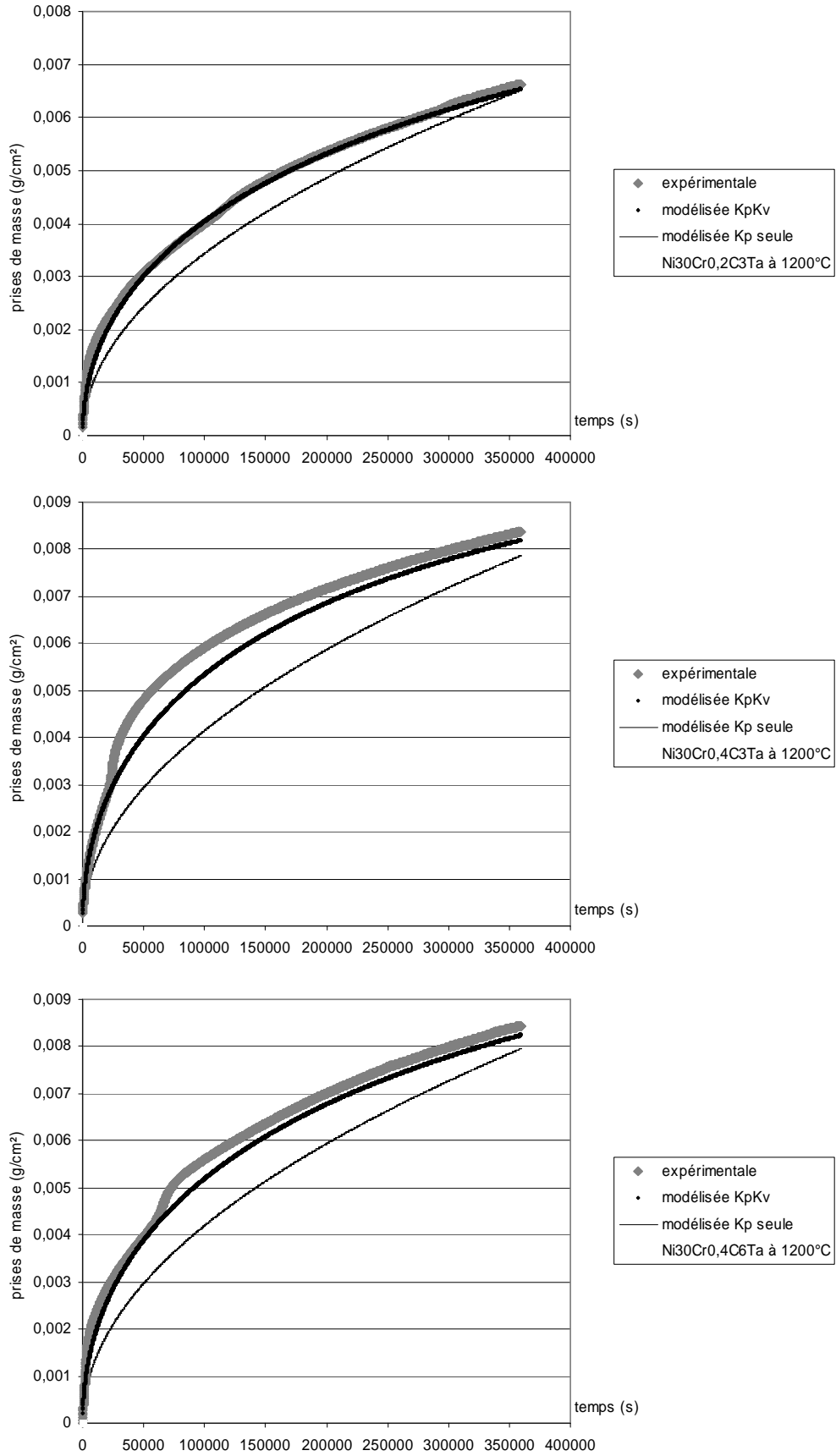


Figure 8. Courbes obtenues 1200°C : réelle et modélisées suivant (14) (Kp,Kv) ou (10) (Kp seule)

Par contre l'augmentation de ces valeurs par rapport à celle obtenue pour l'alliage Ni30Cr0,2C3Ta restent difficiles à expliquer. Elles sont proches de celles obtenues pour les alliages NiCrC alors que les présents alliages ont une teneur en carbone intermédiaire et contiennent du tantale. Pour finir, les valeurs de K_v déterminées ici à 1200°C sont proches de celles obtenues à la même température lors d'études antérieures (par exemple $124.10^{-10} \text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, [2]).

Quant aux constantes paraboliques à 1200°C déterminées suivant (14), elles semblent dépendantes en premier lieu de la teneur massique de l'alliage en carbone puisque cette dernière passe de 0,2% à 0,4%, K_p passe de 114 à en moyenne $200.10^{-12} \text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ (évolution que l'on ne retrouve pas aux deux autres températures). Cette dépendance vis-à-vis de la teneur en carbone avait également été constatée à 1200°C sur les alliages simplifiés Ni30Cr, Ni30Cr0,2C et Ni30Cr0,8C à 1200°C (respectivement 67, 71 et $99.10^{-12} \text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$), comme d'ailleurs à 1100°C et à 1000°C, pour des valeurs de K_p déterminées de la même façon. Il est possible qu'une plus grande teneur en carbone nuise à la qualité même de la couche d'oxyde protectrice, par exemple en diffusant vers et dans la couche d'oxyde [15] et conduisant à un dégagement gazeux de CO plus fort perturbant la croissance de cette dernière. Celle-ci peut alors être à la fois plus perméable à la diffusion des espèces ioniques impliquées dans le phénomène d'oxydation, et moins résistante à sa ré-oxydation et à sa volatilisation. De plus, les valeurs de K_p obtenues ici sont plus élevées que pour les alliages simplifiés. La présence du tantale, élément très oxydable, peut favoriser davantage la fixation de l'oxygène et d'autre part modifier les propriétés diffusionnelles de la couche externe dans le sens d'une plus grande rapidité de diffusion des espèces.

Ces effets du carbone et du tantale sur les cinétiques d'oxydation et de volatilisation de la chromine restent à être étudiés de façon plus approfondie sur la base de courbes dépourvues de phénomènes de décollement d'oxyde pour lesquelles les constantes seraient plus correctement mesurables. L'analyse des oxydes externes qui seraient restés sur les alliages lors du refroidissement à l'issue du test thermogravimétrique (ce qui ne s'est jamais produit ici) pourrait aussi être utile dans ce but.

5. CONCLUSIONS

La méthode de détermination simultanée des constantes K_p et K_v par l'analyse des courbes thermogravimétriques suivant l'équation $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right) = K_p - K_v \cdot \left(\frac{\Delta m}{S}\right)$, antérieurement utilisée avec succès sur des alliages de nickel simplifiés, semble plus difficile à appliquer sur des alliages plus compliqués se rapprochant des superalliages commerciaux. La grande sensibilité des courbes aux phénomènes affectant les courbes de prise de masse conduit à une segmentation des courbes traitées rendant la détermination des constantes plus problématique. Cependant, sur trois alliages à 1200°C, elle a très bien marché et a permis de commencer à étudier plus précisément les influences du carbone et du tantale sur la cinétique d'oxydation et sur la volatilisation de la chromine. C'est ainsi qu'il a été vu sur ces alliages qu'à 1200°C l'augmentation de la teneur en carbone pouvait amener à un doublement de la constante parabolique, ainsi qu'à un doublement de la constante de volatilisation dont la non prise en compte aurait pu minimiser l'effet de cet élément sur la constante d'oxydation. Le tantale semble aussi avoir une influence bénéfique sur les deux constantes, mais à une échelle moindre et qui reste à préciser. La même méthode sera utilisée dans un second article [16] pour étudier l'effet de la finesse dendritique d'un superalliage de cobalt, contenant aussi du tantale.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Kofstad, High temperature corrosion. Elsevier applied science (1988).
- [2] W.C. Hagel, Factors Controlling the High-Temperature Oxidation of Chromium, Transactions of the ASM, 56 (1963) 583-599.
- [3] C.S. Tedmon Jr, The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys, Journal of the Electrochemical Society, 113(8) (1966) 766-768.
- [4] H.C. Graham, H.H. Davis, Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr₂O₃, Journal of the American Ceramic Society, 54(2) (1971) 89-93.
- [5] C.A. Stearns, F.J. Kohl, G.C. Fryburg, Oxidative Vaporization Kinetics of Cr₂O₃ in Oxygen from 1000 to 1300°C, Journal of the Electrochemical Society, 121(7) (1974) 945-951.
- [6] Y.W. Kim, G.R. Belton, The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part I. The Species CrO₃ and CrO₂ OH, Metallurgical Transactions, 5 (1974) 1811-1816.
- [7] J. Di Martino, Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base cobalt. Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy 1 (2002).
- [8] B. Gaillard-Allemand, Etude de la corrosion de matériaux métalliques et céramiques par le verre de confinement des déchets nucléaires fondus. Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy 1 (2001).
- [9] S. Diliberto, C. Rapin, P. Steinmetz, M. Vilasi, P. Berthod, Oxidation of chromia forming molybdenum-tungsten based alloys. Journal of Materials Science, 38 (2003) 2063-2072.
- [10] P. Berthod, Kinetics of the high temperature oxidation and of the chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy. Oxidation of Metals, 64 (3/4) (2005) 235-252.
- [11] P. Berthod, Influence of the chromium carbides on the high temperature oxidation and on the chromia volatilisation for nickel base alloys. Soumis à Corrosion Science.
- [12] E.F. Bradley, Superalloys: A technical guide. ASM International (1988).
- [13] C.T. Sims, W.C. Hagel, The superalloys. John Wiley & Sons (1972).
- [14] P. Berthod, C. Vébert, L. Aranda, R. Podor, C. Rapin, Study of carbide transformations during high-temperature oxidation of nickel-base superalloys, Oxidation of Metals, 63 (1/2) (2005) 57-72.
- [15] G. Moulin, A.M. Huntz, J. Rousselet, G. Ben Abderrazik, Influence of impurities (such as carbon) and of defects related to stresses on high-temperature oxidation resistance of Fe-Cr-Al and Ni-Cr-Fe alloys, Proc. Int. Congr. Met. Corrosion (1984).
- [16] 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. A paraître dans Annales de Chimie - Science des Matériaux.