



HAL
open science

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION À HAUTE TEMPÉRATURE ET DE LA VOLATILISATION DE LA CHROMINE POUR DES SUPERALLIAGES DE FONDERIE RENFORCES PAR CARBURES. PARTIE II: CAS DE SUPERALLIAGES BASE COBALT ET INFLUENCE DE LA FINESSE DENDRITIQUE

Patrice Berthod, Steven Raude, Aurélie Chiaravalle

► **To cite this version:**

Patrice Berthod, Steven Raude, Aurélie Chiaravalle. ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION À HAUTE TEMPÉRATURE ET DE LA VOLATILISATION DE LA CHROMINE POUR DES SUPERALLIAGES DE FONDERIE RENFORCES PAR CARBURES. PARTIE II: CAS DE SUPERALLIAGES BASE COBALT ET INFLUENCE DE LA FINESSE DENDRITIQUE. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2006, 31 (2), pp.237-258. hal-02162959

HAL Id: hal-02162959

<https://hal.science/hal-02162959>

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 RENFORCES PAR CARBURES. PARTIE II : CAS DE SUPERALLIAGES BASE COBALT ET INFLUENCE DE LA FINESSE DENDRITIQUE

Patrice BERTHOD, Steven RAUDE, Aurélie CHIARAVALLE

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. 237-258

Abstract - A study of the kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for carbides-strengthened cast superalloys. Part II: Case of cobalt base superalloys and influence of the dendritic fineness. The effect of the dendritic fineness on the high temperature oxidation behaviour was studied for a cast cobalt alloy Co-8Ni-30Cr-0.4C-6Ta (%wt) elaborated either in a classical sand mould or in a water-cooled copper crucible. Its oxidation behaviour in air was studied at 1000, 1100 and 1200°C for 100 hours. The parabolic constant K_p and the chromia volatilization constant K_v were determined by analyzing the $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right)$ versus $\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$ curves. The K_p and K_v constants were confirmed by the agreement between mathematical and experimental mass gain curves. They are lower than those obtained for a nickel alloy with similar natures and contents of alloying elements, and the same fine microstructure. The oxidation behaviours of the two dendritic finenesses were compared. The mass gain showed that the dendritic fineness influences the oxidation rate. More precisely, it does not really influence the parabolic oxidation but only the chromia volatilization, as revealed by the obtained K_p and K_v values. A coarser microstructure generally leads to a quicker volatilization of chromia.

Résumé - Les cinétiques d'oxydation et de volatilisation de la chromine ont été étudiées à 1000, 1100 et 1200°C pour un même alliage base cobalt de fonderie mais élaboré avec deux finesses dendritiques différentes obtenues grâce à deux moules refroidissant plus ou moins rapidement. Les valeurs des constantes K_p et K_v ont été validées pour les trois températures. Seule K_v dépend de la finesse dendritique : elle est plus grande quand la microstructure est grossière. A 1200°C, K_v est deux fois plus faible pour une microstructure fine que pour une microstructure grossière.

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

1. INTRODUCTION

L'oxydation à haute température des superalliages contenant suffisamment de chrome est caractérisée par le développement en surface d'une couche continue d'oxyde protecteur Cr_2O_3 . Cette dernière se caractérise par un phénomène de volatilisation qui se produit lorsque la température excède 1000°C . La cinétique de celui-ci peut être précisée par analyse des données thermogravimétriques, en même temps que celle de l'oxydation elle-même [1]. Le comportement en oxydation des alliages chromine-formeurs dépend en premier lieu de leur composition chimique [2]. Pour les alliages de fonderie polycristallins, il peut aussi dépendre de leur texture microstructurale, notamment de leur finesse dendritique (caractérisée par la valeur de l'espacement entre bras dendritiques secondaires) et de l'orientation de leurs dendrites en surface [3]. Suite aux travaux présentés dans un premier article [4], qui concerne l'oxydation d'alliages de nickel renforcés par carbures et contenant du tantale, le comportement en oxydation d'un alliage similaire aux précédents, mais à base de cobalt est été étudié par la même méthode. L'effet de la finesse dendritique sur les cinétiques d'oxydation et de volatilisation de la chromine a été particulièrement examiné.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1 Elaboration des alliages et caractérisation métallographique

L'étude a porté sur un seul alliage base cobalt, de type Co-8Ni-30Cr-0,4C-6Ta (teneurs massiques indicatives), très proche de l'alliage Ni-30Cr-0,4C-6Ta qui est un des trois étudiés dans le premier article mais différent quant à l'élément de base. Les éléments d'alliage, présents dans de nombreux superalliages commerciaux [5,6], exercent chacun une fonction précise. Le chrome, présent en quantité suffisante, garantit le comportement chromine-formeur. La présence du nickel étend vers les basses températures le domaine de stabilité de la matrice cubique à faces centrées. Le carbone et le tantale apportent des carbures utiles aux propriétés mécaniques à haute température.

Cet alliage a été élaboré suivant deux protocoles différents, l'un conduisant à une microstructure grossière et l'autre à une microstructure plus fine [7-9]. Dans le premier cas, la fusion a été réalisée dans un four à induction haute fréquence de plusieurs kg de capacité et la solidification s'est faite dans un moule de sable lié par résine Alphasit. Des pièces d'environ 30 mm de dimension caractéristique ont ainsi été obtenues. Dans le second cas, fusion et solidification ont été réalisées dans un autre four à induction haute fréquence, en sole de cuivre refroidie à l'eau, sous une atmosphère de 200 millibars d'argon U, avec obtention au final de lingots d'environ 100g de forme compacte. Ce second protocole est donc le même que celui précédemment suivi pour l'obtention des alliages NiCrCTa du premier article. Dans les deux cas la charge initiale a été constituée d'éléments purs à plus de 99,9% : Co et Ni (Eramet), Cr (Alfa Aesar), Ta (Aerometal) et C (graphite).

Les microstructures des alliages avant essai d'oxydation ont été examinées sur échantillon 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 $6\mu\text{m}$ DP-Suspension P de Struers). Les microstructures ont été observées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB Philips XL30), en mode électrons rétrodiffusés (BSE) 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. La teneur en carbone n'a pas pu être analysée mais a été supposée respectée pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le premier article. Pour

l'analyse, afin de tenter de préserver les quelques fragments de couche d'oxyde externe encore restés en surface des échantillons testés en thermogravimétrie, une enveloppe de nickel électrolytique a été déposée. La découpe de l'échantillon au moyen de la microtrancheuse Buehler a pu alors être faite sans perte de l'oxyde superficiel. Enrobage et polissage ont été réalisés suivant la même procédure que celle décrite plus haut. L'observation de leurs microstructures et états de surface a été également réalisée au MEB, tandis que les profils de concentration au travers de la zone affectée par l'oxydation ont été obtenus au moyen d'une microsonde de Castaing Cameca SX100 équipée de spectrométrie de dispersion des longueurs d'onde (WDS).

2.2 Réalisation des essais thermogravimétriques

Les échantillons pour essais thermogravimétriques ont été découpés sous forme de cubes d'arête approximativement égale à 5mm. Leurs six faces ont été polies au papier SiC jusqu'au grade 1200, avec arrondissement des arêtes et coins. Les tests thermogravimétriques ont été réalisés au moyen d'une thermobalance Setaram TGA92, pendant 100 heures, aux températures de 1000, 1100 et 1200°C, et sous courant d'air industriel sec (80% N₂-20% O₂) de débit 1,5 litres/heure. La montée à la température d'essai depuis l'ambiante 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 faite toutes les 74 secondes.

2.3 Prise en compte des étapes d'oxydation transitoires

Avant l'atteinte de la température de palier, les échantillons subissent une première oxydation pendant le chauffage (indice C), 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 (indice L), jusqu'à ce que la couche d'oxydes externe devienne continue et donc que la cinétique de prise de masse passe à un régime parabolique. De ce fait le dépouillement des mesures thermogravimétriques a commencé par la détermination de ces deux premières contributions (1). La première obtenue au chauffage est calculée à partir de l'expression d'Arrhenius de la constante d'oxydation linéaire (2) suivant une procédure déjà présentée dans le premier article, et la seconde mesurée directement par la thermobalance (indice L) :

$$\frac{\Delta m_o}{S} = \left(\frac{\Delta m}{S}\right)_C + \left(\frac{\Delta m}{S}\right)_L \quad (1)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_C = K_{lo} \cdot \int_{t_1}^{t_2} e^{\frac{-Q}{R \cdot T(t)}} \cdot dt \approx K_{lo} \cdot \left(\sum_1^N e^{\frac{-Q}{R \cdot (273K + Vc \cdot n \cdot \Delta t)}} \right) \cdot \Delta t \quad (2)$$

où Vc 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 $\left(N \approx \frac{T_{\text{test}} - 273K}{Vc \cdot \Delta t} \right)$.

2.4 Détermination de Kp à 1000°C et des constantes Kp et Kv pour T > 1000°C

Suivant la température d'essai l'une ou l'autre des deux méthodes d'obtention des valeurs des constantes déjà présentées dans le premier article a été utilisée. Lorsque la température n'excède pas 1000°C, la prise de masse pendant l'oxydation parabolique (indice P) peut être décrite par l'équation (3) dans laquelle Kp apparaît comme étant la pente de l'évolution du premier terme en fonction de t - t₀ où t₀ est l'instant auquel commence l'oxydation parabolique :

$$\frac{1}{2} (\Delta m_p / S + \Delta m_o / S)^2 = K_p (t - t_o) + \frac{1}{2} (\Delta m_o / S)^2 \quad (3)$$

Quand la température est plus élevée, la volatilisation de la chromine doit être prise en compte pour ne pas gêner l'obtention d'une valeur correcte de la constante parabolique. Le second membre de la loi de Wagner (sous sa forme différentielle) doit être additionné d'un terme $-K_v \cdot dt$ faisant intervenir la constante K_v de perte de masse par volatilisation de la chromine. L'intégration de l'équation (4) ainsi obtenue conduit à l'équation (5) où les constantes K_p et K_v sont respectivement l'ordonnée à l'origine et le 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 $\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$.

$$d\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \frac{K_p}{(\Delta m / S)} \cdot dt - K_v \cdot dt \quad (4)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m / S)}{dt}\right) = K_p - K_v \cdot \left(\frac{\Delta m}{S}\right) \quad (5)$$

Comme pour les alliages NiCrCTa [4], les valeurs approchées de $\left(\frac{d(\Delta m / S)}{dt}\right)$ ont été obtenues en considérant le coefficient directeur de la droite de régression calculée sur onze couples successifs $\left(-\frac{\Delta m}{S}\right) ; \left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m / S)}{dt}\right)$ (d'où un nouveau pas de 740 secondes).

3. RESULTATS

3.1 Microstructures des alliages à l'état brut de coulée

Les microstructures du même alliage mais élaboré des deux différentes façons sont présentées en *figure 1*. Les phases présentes sont essentiellement une matrice dendritique de cobalt contenant la quasi-totalité du nickel et du chrome, ainsi qu'une partie des autres éléments (carbone et tantale) en solution solide, et la phase TaC. Cette dernière, apparaissant en blanc au MEB en mode BSE, se présente comme le second constituant de l'eutectique interdendritique dont le premier est la matrice elle-même. Le lingot solidifié en moule de sable lié résine est caractérisé par une taille dendritique assez grossière due à la vitesse de refroidissement lente. L'espacement moyen

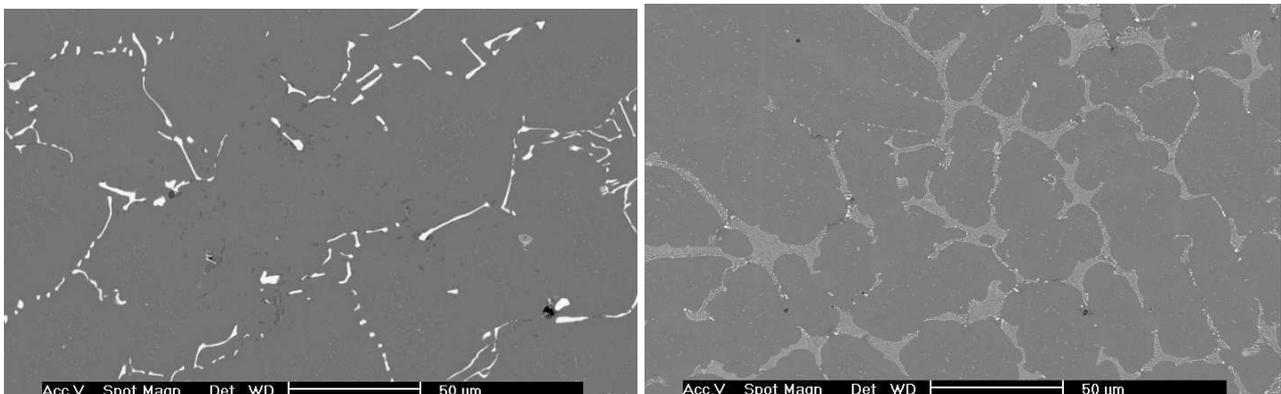


Figure 1. Les deux finesses dendritiques obtenues : grossière (à gauche) et fine (à droite)

entre bras dendritiques secondaires consécutifs est de l'ordre de 50 μm . Par contre, l'alliage s'étant solidifié plus rapidement dans le creuset cuivre présente un espacement dendritique deux fois plus faible (environ 25 μm). La morphologie des carbures est aussi différente entre les deux versions de l'alliage : l'alliage à microstructure grossière présente des carbures eutectiques TaC plus massifs formant des chapelets, tandis que l'alliage à microstructure fine contient des plages interdendritiques mieux délimitées et formées d'un eutectique à structure très fine.

Les compositions chimiques obtenues, présentées dans le *tableau I*, sont très proches pour les deux alliages.

Tableau I. Compositions chimiques obtenues (teneurs massiques mesurées en EDS, sauf pour C)

Teneurs massiques	Co	Ni	Cr	C	Ta
Microstructure grossière	reste	9,1	30	0,4	5,8
Microstructure fine	reste	9,4	30	0,4	5,8

3.2 Résultats thermogravimétriques bruts

La *figure 2* présente les six courbes thermogravimétriques $\frac{\Delta m}{S}(t)$ obtenues. Cinq d'entre elles sont relativement régulières et possèdent une large part de régime parabolique succédant à une courte oxydation isotherme linéaire. La sixième, qui est celle de l'alliage à microstructure grossière oxydé à 1000°C, présente un bond vers les 20 heures dû à un décollement local de la couche d'oxyde superficielle. Sur ces courbes brutes, il apparaît déjà une différence entre les deux finesses dendritiques à même température. Aux deux plus faibles températures l'alliage à structure grossière s'oxyderait plus vite que l'alliage à structure fine. A 1200°C les deux cinétiques deviennent similaires, et montreraient même une inversion de la hiérarchie précédente.

Les premiers instants d'oxydation isotherme conduisent à une courte oxydation linéaire, sur laquelle les valeurs des constantes d'oxydation linéaire K_1 ont pu être estimées pour tous les essais. Ces valeurs sont présentées dans le *tableau II*. Elles croissent logiquement avec la température et, pour une même finesse dendritique, leur logarithme népérien évolue de façon quasi-linéaire en fonction de l'inverse de la température absolue. Le tracé dans le schéma d'Arrhenius conduit à deux énergies d'activation différentes, de 125kJ/mol et 170kJ/mol pour respectivement la microstructure grossière et la microstructure fine. Cette différence explique pourquoi K_1 est légèrement plus élevée à basse température pour la microstructure grossière, et à haute température pour la microstructure fine.

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

L'évolution de $\frac{1}{2}(\Delta m_p/S + \Delta m_o/S)^2 - \frac{1}{2}(\Delta m_o/S)^2$ en fonction de $t - t_o$, dont la *figure 3* est un exemple, a conduit à des droites pour les deux températures les plus basses, excepté pour l'alliage à microstructure grossière à 1000°C pour lequel seule la partie avant décollement de l'oxyde est bien rectiligne. Pour les deux essais à 1200°C, cette évolution est un peu moins rectiligne. Cependant toutes se prêtent à une détermination de K_p tenant compte des régimes transitoires, les valeurs de K_p obtenues étant présentées dans le *tableau III*. De la même façon que pour les constantes linéaires, la hiérarchie entre microstructure grossière et microstructure fine s'inverse lorsque la

température croît. On note une plus grande rapidité d'oxydation à 1000°C pour la microstructure grossière et à 1200°C pour la microstructure fine.

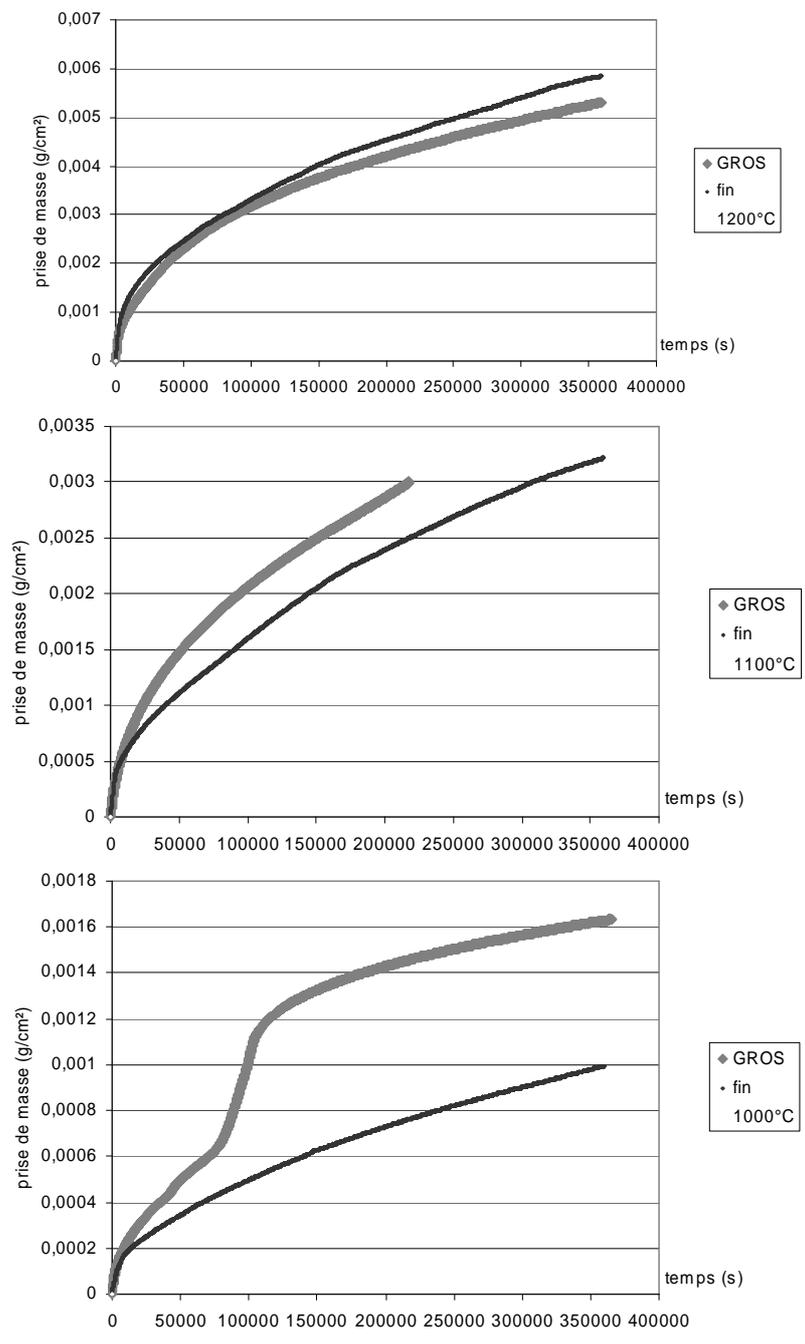


Figure 2. Courbes thermogravimétriques obtenues pour les deux finesses et les trois températures

Tableau II. Valeurs de la constante linéaire d'oxydation

$K_1 (.10^{-8} \text{ g.cm}^{-2} .\text{s}^{-1})$	1000°C	1100°C	1200°C
Microstructure grossière	5,7 +/- 0,9	12 +/- 2	28 +/- 4
Microstructure fine	4,4 +/- 0,7	11 +/- 2	39 +/- 6

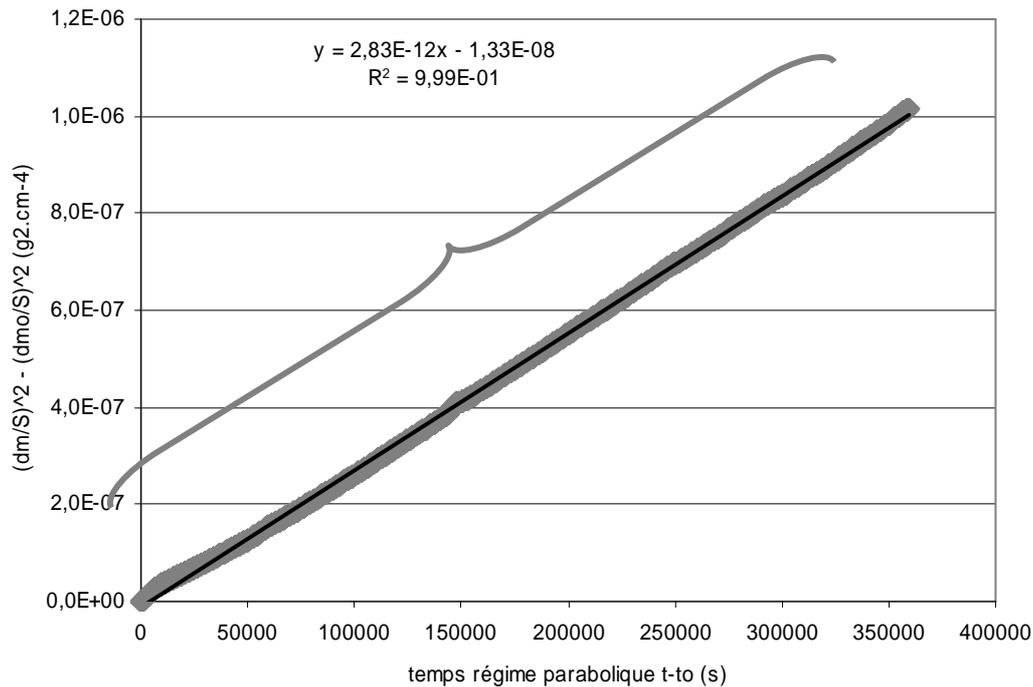


Figure 3. Détermination de K_p suivant l'équation (3) et équation de la droite de régression (ici : $K_p = 1,42 \cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la structure fine à 1000°C)

Tableau III. Valeurs des constantes paraboliques K_p obtenues selon l'équation (3)

K_p ($\cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	1000°C	1100°C	1200°C
Microstructure grossière	2,8 +/- 0,4	21 +/- 3	39 +/- 6
Microstructure fine	1,4 +/- 0,2	15 +/- 2	48 +/- 7

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

La méthode basée sur l'équation (5) a également été appliquée pour les trois températures, avec une pertinence plus grande que la précédente pour les deux plus hautes températures. Les courbes $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right) = f\left(-\frac{\Delta m}{S}\right)$ sont toutes présentées, en *figure 4* pour la microstructure grossière et en *figure 5* pour la microstructure fine. Elles sont assez régulières, comme dans le cas de l'alliage base nickel simple NiCr précédemment étudié de la même façon [1], et à la différence des alliages plus complexes (NiCrCTa) étudiés dans le précédent article. Généralement, elles débutent, sur la partie droite par une irrégularité, souvent de la forme d'une bosse ou d'un pic. Celle-ci est probablement due au reliquat d'oxydation linéaire existant avant que l'oxydation ne devienne complètement parabolique, ou à un très léger saut de la prise de masse amplifié ici au niveau de la dérivée. Par contre il s'en suit un nuage de points assez allongé le long d'une droite, avec une dispersion qui diminue avec la température.

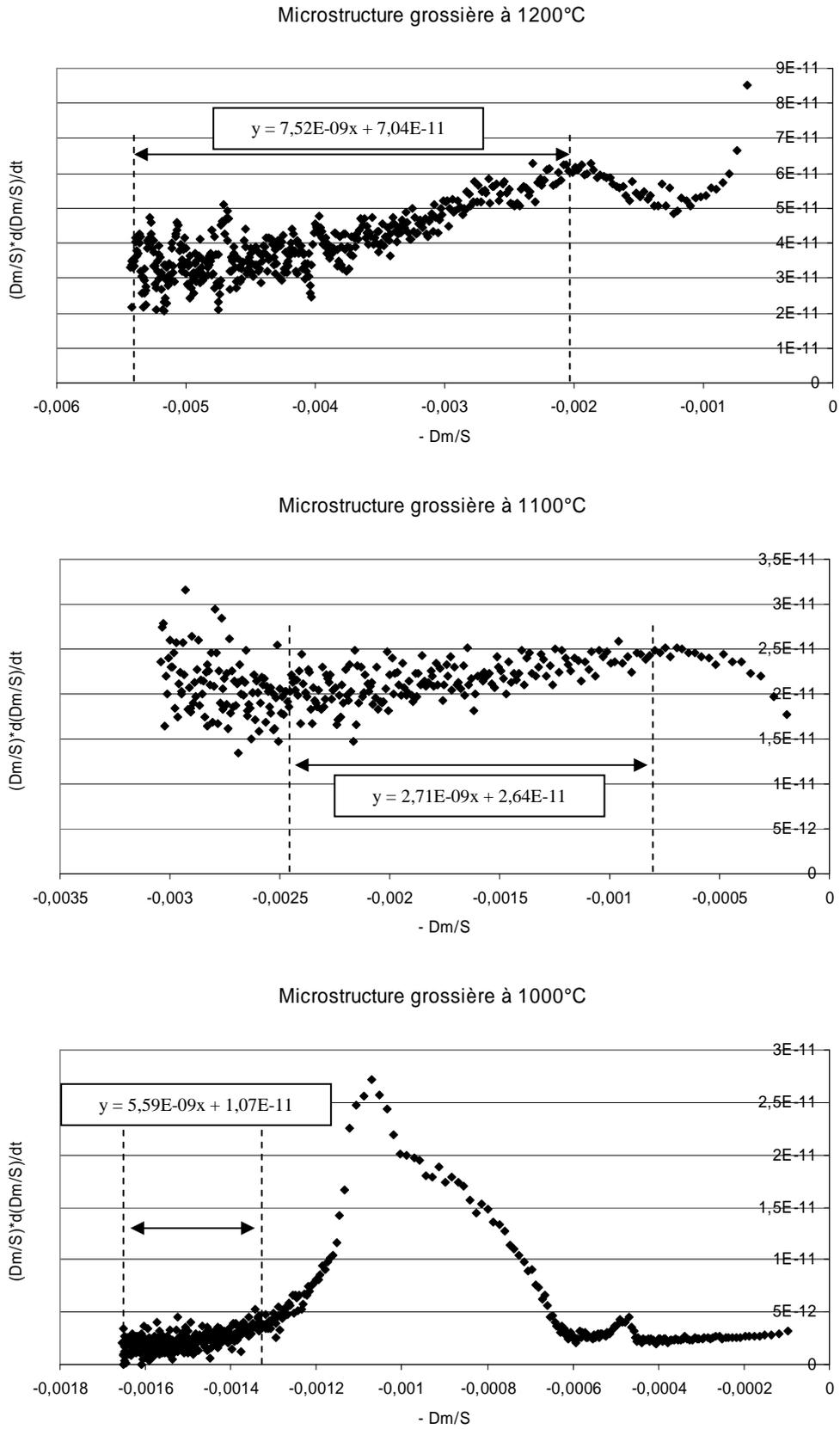


Figure 4. Courbes obtenues après traitement suivant (5) pour la microstructure grossière

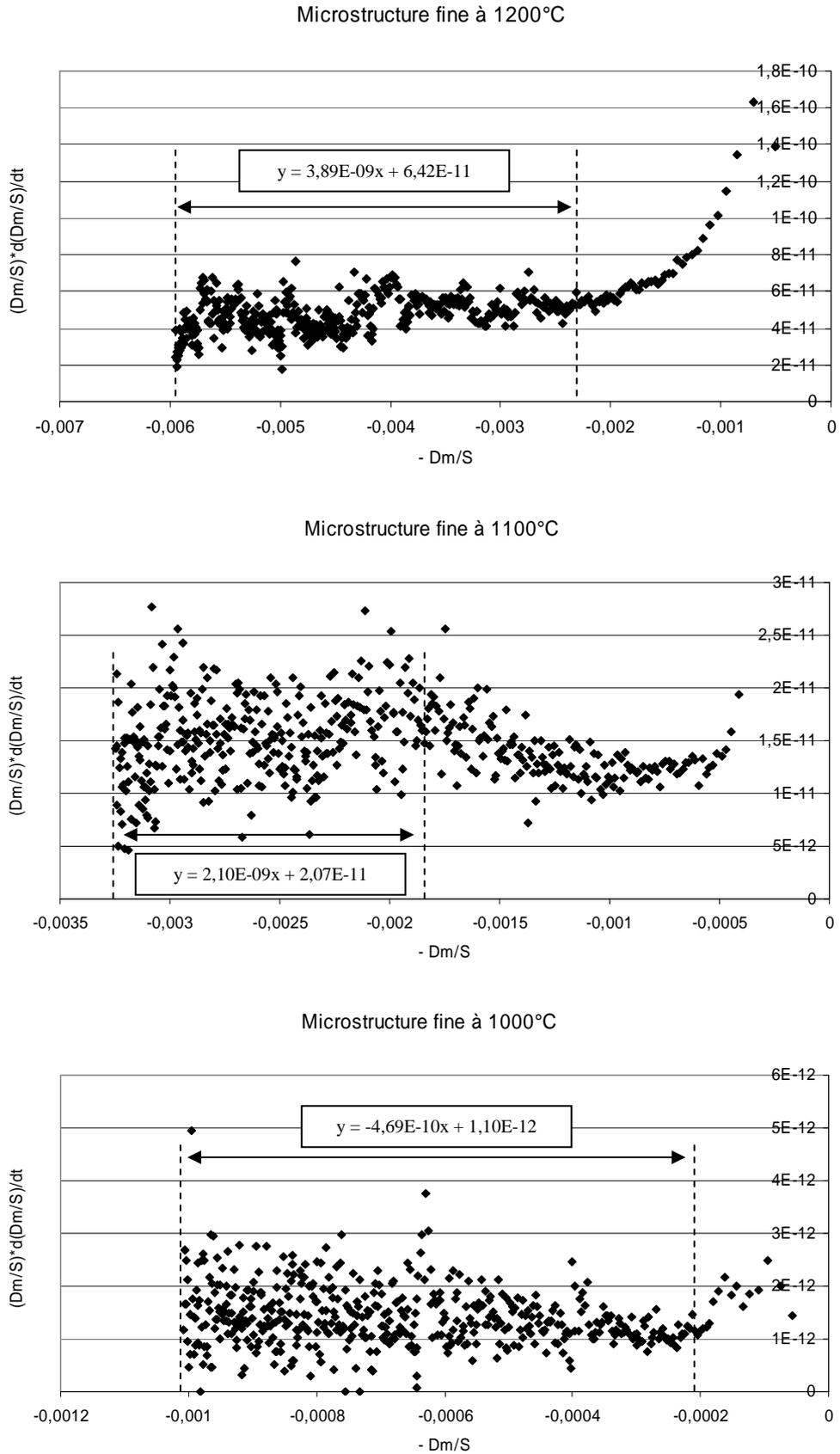


Figure 5. Courbes obtenues après traitement suivant (5) pour la microstructure fine

Il y a toutefois une exception, celle correspondant à l'alliage à microstructure grossière oxydé à 1000°C, pour laquelle seule une courte partie est exploitable, à gauche de la bosse occasionnée par le saut dû au décollement de l'oxyde. Pour les cinq autres courbes la détermination des constantes K_p et K_v est possible, respectivement comme ordonnée à l'origine et coefficient directeur de la droite de régression passant par le nuage de points s'allongeant de façon rectiligne sur la gauche du graphe.

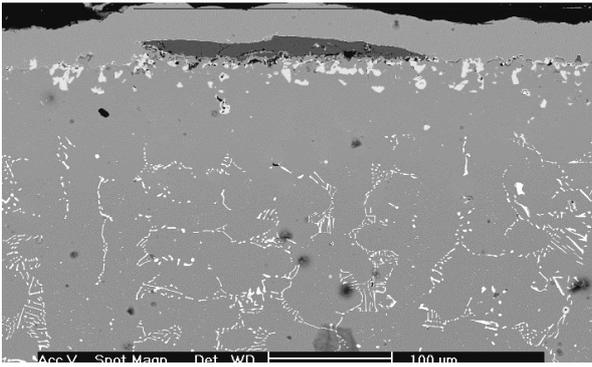
Les valeurs de K_p et K_v déduites des courbes précédentes sont rassemblées dans le *tableau IV*. Les résultats obtenus à 1000°C, dont la non crédibilité est démontrée par les valeurs aberrantes obtenues pour K_v (trop élevée pour 1000°C ou au contraire carrément négative), montre que la méthode n'est pas adaptée pour cette température à laquelle la volatilisation de la chromine est inexistante ou encore très faible. Les faibles variations de masses pendant un pas de temps, qui sont à la limite de la précision de la thermobalance, conduisent de plus à de fortes variations du terme dérivé, et de fait à une grande dispersion des points. Pour 1000°C, il apparaît donc préférable de s'en tenir à la première méthode qui fournit des valeurs plus pertinentes. Par contre, les valeurs obtenues à 1100 et 1200°C, déduites de courbes à la fois plus saines et avec moins de dispersion des points, sont plus intéressantes. Les constantes K_p et K_v croissent avec la température, il apparaît que ce serait surtout la constante de volatilisation de la chromine qui dépendrait de la finesse dendritique, plus que la constante parabolique. K_p n'est pas significativement différente pour la microstructure grossière et pour la microstructure fine, mais K_v est en effet très sensiblement plus forte pour la structure grossière et ce d'autant plus que la température est élevée. En passant de 1100 à 1200°C, la valeur de K_v ne fait que doubler dans le cas de la microstructure fine alors qu'elle triple dans le cas de la microstructure grossière.

Tableau IV. Constantes paraboliques K_p et de volatilisation de la chromine K_v obtenues selon l'équation (5) (appliquée aux parties indiquées sur les courbes présentées en *figure 4* et en *figure 5*)

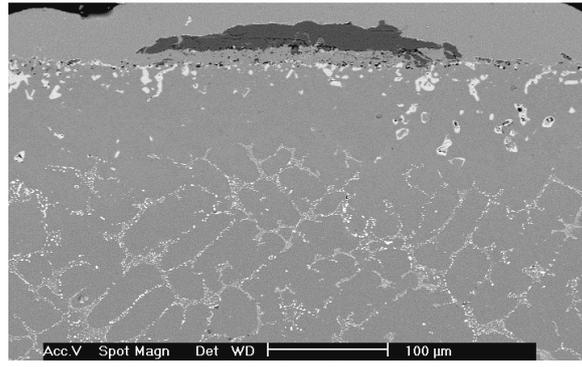
Microstructure grossière	1000°C	1100°C	1200°C
K_p ($\cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	2,9	26,4	70,4
K_v ($\cdot 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	13,0	27,1	75,2
Microstructure fine	1000°C	1100°C	1200°C
K_p ($\cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	1,1*	20,7	64,2
K_v ($\cdot 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	- 4,7*	21,0	38,9

3.5 Etat de surface des échantillons oxydés

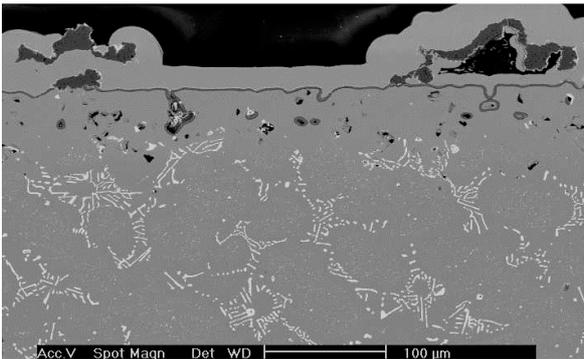
Comme pour leurs homologues base nickel étudiés dans le premier article, les échantillons ont perdu la quasi-totalité de leur couche extérieure d'oxyde lors du refroidissement en fin d'essai d'oxydation. On retrouve ici aussi une oxydation interne (liseré sous-cutané d'oxyde identifié à la microsonde comme étant CrTaO_4) et des modifications microstructurales dans une bande sub-corticale de l'alliage (*figure 6*). Le liseré de CrTaO_4 est d'autant plus développé que la température d'essai est élevée, mais il ne semble pas dépendre de la finesse dendritique, ni par sa densité ni par sa finesse. Une zone sans carbures, incluant le précédent liseré à sa frontière extérieure, s'est



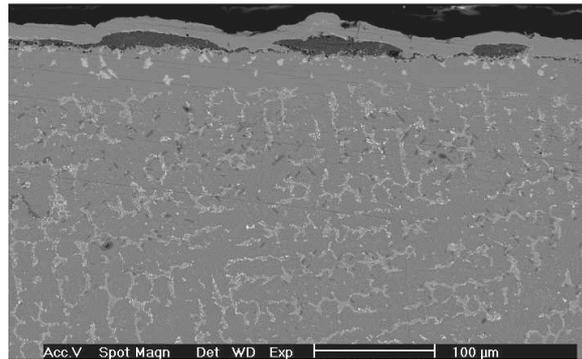
Microstructure grossière 1200°C



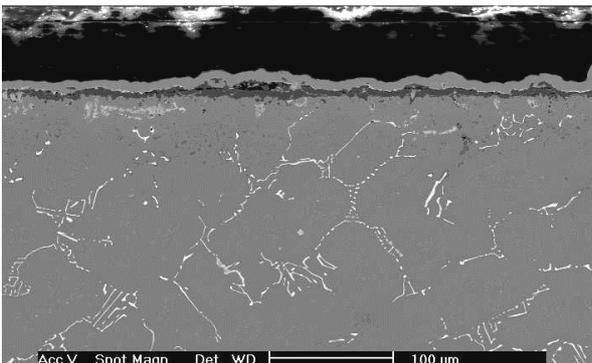
Microstructure fine 1200°C



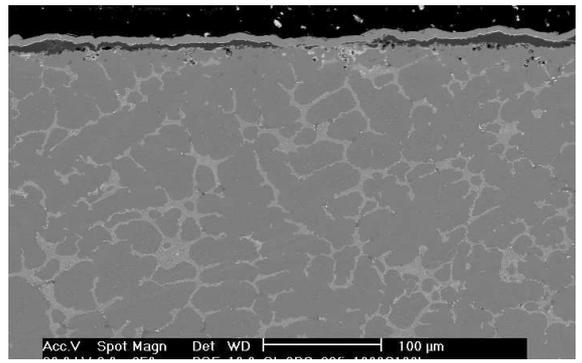
Microstructure grossière 1100°C*



Microstructure fine 1100°C



Microstructure grossière 1000°C



Microstructure fine 1000°C

* : 65h pour la microstructure grossière à 1100°C

Figure 6. Etats de surface après oxydation durant 100h à 1000°C, 1100°C et 1200°C pour les microstructures grossière (à gauche) et fine (à droite)

développée depuis la surface. Sa profondeur est d'autant plus grande que la température d'essai est élevée, mais elle ne paraît pas, par contre, dépendre de la finesse dendritique, comme en attestent les mesures présentées dans le *tableau V*. Comme des carbures TaC ont, en début d'exposition à 1000 et à 1100°C, manifestement précipité dans la matrice sous forme de fins carbures secondaires dispersés, la zone décarburee a progressé, pour ces températures, par la disparition des carbures TaC eutectiques primaires et secondaires ensemble. A 1100°C, on note aussi la présence de carbures de chrome aciculaires précipités dans la matrice, dans une bande d'alliage suivant la zone décarburee. Il s'agit du même phénomène déjà rencontré dans le premier article (où on en retrouvera l'explication), à la différence qu'ici ces nouveaux carbures secondaires coexistent avec

des carbures TaC secondaires (aussi présents dans la matrice) et primaires (dans les joints interdendritiques).

Tableau V. Profondeurs des zones décarburées observées

Profondeur zone décarburée (μm)	1000°C	1100°C	1200°C
Microstructure grossière	18 ± 4	40 ± 4	65 ± 9
Microstructure fine	16 ± 3	30 ± 4	72 ± 10

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, à raison de deux par échantillon. L'évolution des teneurs en chrome et en tantale peut se faire selon un ou deux gradients suivant la température. Pour le chrome deux gradients sont visibles pour 1000 et 1100°C, tandis que pour 1200°C le second est quasiment horizontal, comme l'illustre la *figure 7* pour cette température pour les deux microstructures après 100 heures d'oxydation à 1200°C. Sur cette dernière on peut voir que la teneur en chrome descend plus vite dans le cas de la microstructure grossière que dans le cas de la microstructure fine.

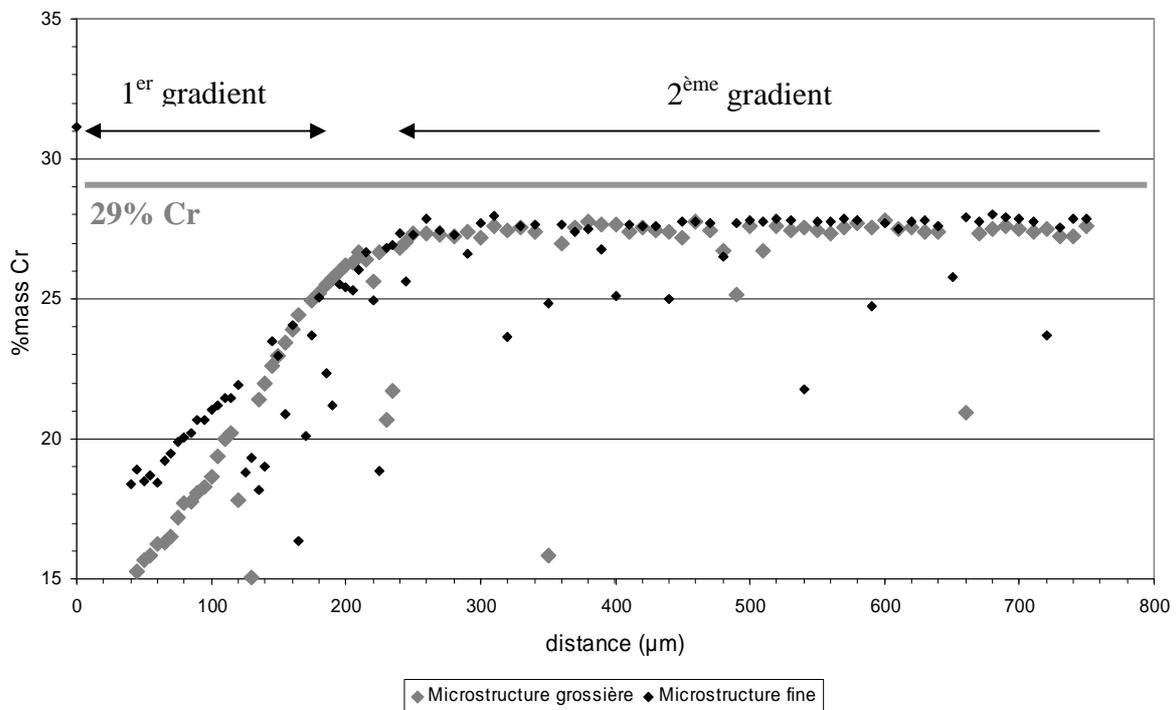


Figure 7. Profils de concentration en Cr obtenus pour 1200°C pour les microstructures grossière et fine (deux gradients successifs le second étant ici très faible)

Ceci se retrouve dans le *tableau VI* qui regroupe les valeurs du (ou des) gradient(s) en Cr successif(s) pour tous les essais. Pour 1200°C et 1100°C, le gradient de teneur en chrome le plus extérieur est plus fort pour la microstructure grossière que pour la microstructure fine, alors qu'à 1000°C, il ne semble pas y avoir de telle différence. Pour 1000°C c'est sur le second gradient que l'on peut constater une différence entre les deux finesses dendritiques. On ne peut par contre plus hiérarchiser les seconds gradients de façon systématique quand la température est plus élevée. La teneur en tantale est plus difficile à suivre du fait d'une teneur assez faible dans la matrice (tous les carbures présents sont des TaC contrairement aux alliages base Ni étudiés dans le premier article, quelque soit sa finesse dendritique ou la température de l'essai. Le tantale semble cependant diminuer sur une profondeur de 15µm à 1000°C jusqu'à 100µm à 1200°C, pour s'annuler en extrême surface.

Si pour 1000°C, l'étendue du premier gradient correspond bien à la profondeur décarburée, il n'en est pas de même pour les deux autres températures. En effet, le premier gradient s'étend pour ces dernières plus profondément. Enfin, il peut être noté que les deux profils de concentration obtenus sur un même échantillon peuvent être assez différents l'un de l'autre, et que les modules et étendues des gradients qui en sont déduits ne sont pas homogènes le long de la surface de ce dernier. Ainsi, comme pour les alliages étudiés dans le premier article, ne mesurer et considérer qu'un ou même que deux profils n'est peut être pas représentatif de toute la surface extérieure de l'échantillon.

Tableau VI. 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	
	1 ^{er} gradient :	2 nd gradient :	1 ^{er} gradient :	2 nd gradient :	1 ^{er} gradient :	2 nd gradient :
Microstructure grossière	0,49	0,026	0,21	0,009	0,069	/
	+/- 0,13	+/- 0,001	+/- 0,02	+/- 0,006	+/- 0,005	
	sur	sur	sur	sur	sur	
	22µm	126µm	87µm	118µm	181µm	
	+/- 2	+/- 4	+/- 7	+/- 28	+/- 5	
Microstructure fine	0,52	0,009	0,13	0,014	0,050	/
	+/- 0,14	+/- 0,002	+/- 0,02	+/- 0,005	+/- 0,005	
	sur	sur	sur	sur	sur	
	25µm	230µm	83µm	88µm	193µm	
	+/- 3	+/- 63	+/- 21	+/- 8	+/- 14	

3.7 Comparaison thermogravimétrie <-> métallographie

Dans le but d'évaluer les constantes de volatilisation obtenues, une confrontation des données thermogravimétriques et des données métallographiques a été réalisée, sur la base de bilans en masse d'oxygène totale adsorbée lors des essais d'oxydation. La procédure utilisée ici a été la même que celle déjà présentée dans le premier article.

Le *tableau VII* récapitule les résultats obtenus pour les masses d'oxygène par unité de surface $m/S(O)_A$ calculées à partir de la prise de masse finale mesurée par la thermobalance, et pour celles déduites des quantités de Cr et de Ta ayant quitté l'alliage métallique pour être oxydés, notée $m/S(O)_B$. Dans les deux cas à 1200°C, la diffusion rapide a conduit à un appauvrissement en chrome jusqu'à cœur de l'échantillon, avec perte d'environ 2% massique de Cr dans tout le volume (et plus en périphérie de l'échantillon où règne le premier gradient). Comme les échantillons testés étaient ici plus compacts (cubiques) que dans le premier article, l'estimation du chrome ayant quitté l'alliage (en vue de calculer ensuite $m/S(O)_B$) a été faite en considérant le produit de la masse volumique de l'alliage par le volume de l'échantillon et par l'écart entre la teneur initiale en chrome et celle à cœur après essai. Ce résultat a ensuite été divisé par la surface extérieure initiale de la plaquette thermogravimétrique, puis additionné à la contribution du premier gradient (suffisamment peu profond pour que l'hypothèse locale « semi-infini » reste valable pour ce dernier).

On peut voir dans le *tableau VII* que la valeur de $m/S(O)_A$ est souvent inférieure à celle de $m/S(O)_B$, sauf dans un cas où c'est un peu le contraire (alliage à structure fine à 1100°C) et un autre

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 : $m/S(O)_A$ $\Delta m_f/S + Kv \cdot \Delta t$	Profils en Cr et Ta : $m/S(O)_B$ Valeur max. (moy + σ) Valeur min. (moy - σ)
Microstructure Grossière	6,29	10,56 8,77
Microstructure Fine	6,39	11,48 10,59
Masses d'oxygène 1100°C (mg/cm ²)	$m/S(O)_A$ $\Delta m_f/S + Kv \cdot \Delta t$	$m/S(O)_B$ Valeur max. (moy + σ) Valeur min. (moy - σ)
Microstructure Grossière	3,24	4,11 4,08
Microstructure Fine	3,49	3,35 2,18
Masses d'oxygène 1000°C (mg/cm ²)	$m/S(O)_A$ $\Delta m_f/S + Kv \cdot \Delta t$	$m/S(O)_B$ Valeur max. (moy + σ) Valeur min. (moy - σ)
Microstructure Grossière	1,8	1,96 1,69
Microstructure Fine	0,96	3,42 2,23

cas où il y a une bonne concordance (alliage à structure grossière à 1000°C). Cependant pour ce dernier, la quantité $m/S(O)_A$ a vraisemblablement profité du surcroît de masse induit par le décollement local de l'oxyde (*figure 2*).

3.8 Comparaison courbes thermogravimétriques <-> courbes modélisées

De la même façon que dans le premier article, la confrontation entre, d'une part la cinétique réelle d'oxydation mesurée par thermogravimétrie, et d'autre part les constantes cinétiques d'oxydation K_p et K_v déterminées par l'analyse des premières, a été faite aussi par la comparaison entre les courbes expérimentales brutes et les courbes modélisées reprenant ces valeurs de K_p et K_v . Ces dernières ont été tracées avec Excel 97 de Microsoft à partir de l'équation incrémentale (4). Contrairement au premier article dans lequel cela n'a été fait que pour 1200°C, la belle allure de presque toutes les courbes expérimentales a permis de tracer les courbes modélisées pour les deux microstructures et les trois températures. La *figure 8* et la *figure 9* présentent la superposition de la courbe expérimentale, de la courbe modélisée à partir des valeurs de K_p et de K_v , et de la courbe modélisée avec la seule constante parabolique K_p obtenue suivant la première méthode (sans prise en compte de la volatilisation de la chromine). La correspondance est excellente entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée avec K_p et K_v dans quatre cas sur six, et un peu moins bonne dans les deux derniers cas, dont celui où un décollement de l'oxyde a eu lieu. Cependant on peut remarquer dans ces deux derniers cas le bon parallélisme entre la dernière partie de la courbe modélisée et de celle de la courbe expérimentale. Par contre, sauf à 1000°C pour la microstructure fine, la courbe modélisée avec la constante K_p déterminée avec la première méthode, représente sensiblement moins bien la courbe expérimentale.

4. DISCUSSION

4.1 Pertinence des valeurs des constantes K_p et K_v

Les courbes thermogravimétriques obtenues dans ces six essais ont été, à une exception près, suffisamment belles (linéaires pendant quelques heures puis paraboliques sans sauts) pour pouvoir déterminer dans de bonnes conditions les constantes K_1 , K_p et K_v . Tracées dans la représentation $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta m/S)}{dt}\right) = f\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$, elles ont en général conduit à des nuages de points non délimités par un pic dû à un décollement. La dispersion des points est toujours d'autant plus faible que la température est élevée, la précision de la thermobalance étant alors plus en rapport avec les exigences de la dérivée de la prise de masse par rapport au temps. Les valeurs de K_p et de K_v ainsi obtenues ont trouvé confirmation, par la concordance souvent très bonne entre la cinétique réelle et la courbe mathématique modélisée suivant l'équation (4) avec ces valeurs de K_p et K_v . Comme dans le premier article la cohérence avec les bilans en élément oxygène dressés par voie métallographique est moins bonne, vraisemblablement du fait que les profils de concentration peuvent être assez variables d'un endroit à un autre et que deux profils ne suffisent probablement pas à bien décrire les modifications de composition chimique de l'ensemble de la zone affectée par l'oxydation tout autour de la plaquette de thermogravimétrie.

A 1100 et 1200°C il est aussi apparu que la constante K_p ne pouvait être correctement déterminée sans prendre en compte la volatilisation de la chromine. La comparaison entre ces valeurs de K_p et celles obtenues par la méthode basée sur l'équation (5), ces dernières étant donc validées par la superposition des courbes expérimentales et des courbes modélisées, a clairement montré que ne pas prendre en compte la volatilisation de la chromine amenait à une sous-estimation significative de la constante parabolique. L'ordre des K_p entre deux alliages peut même se trouver

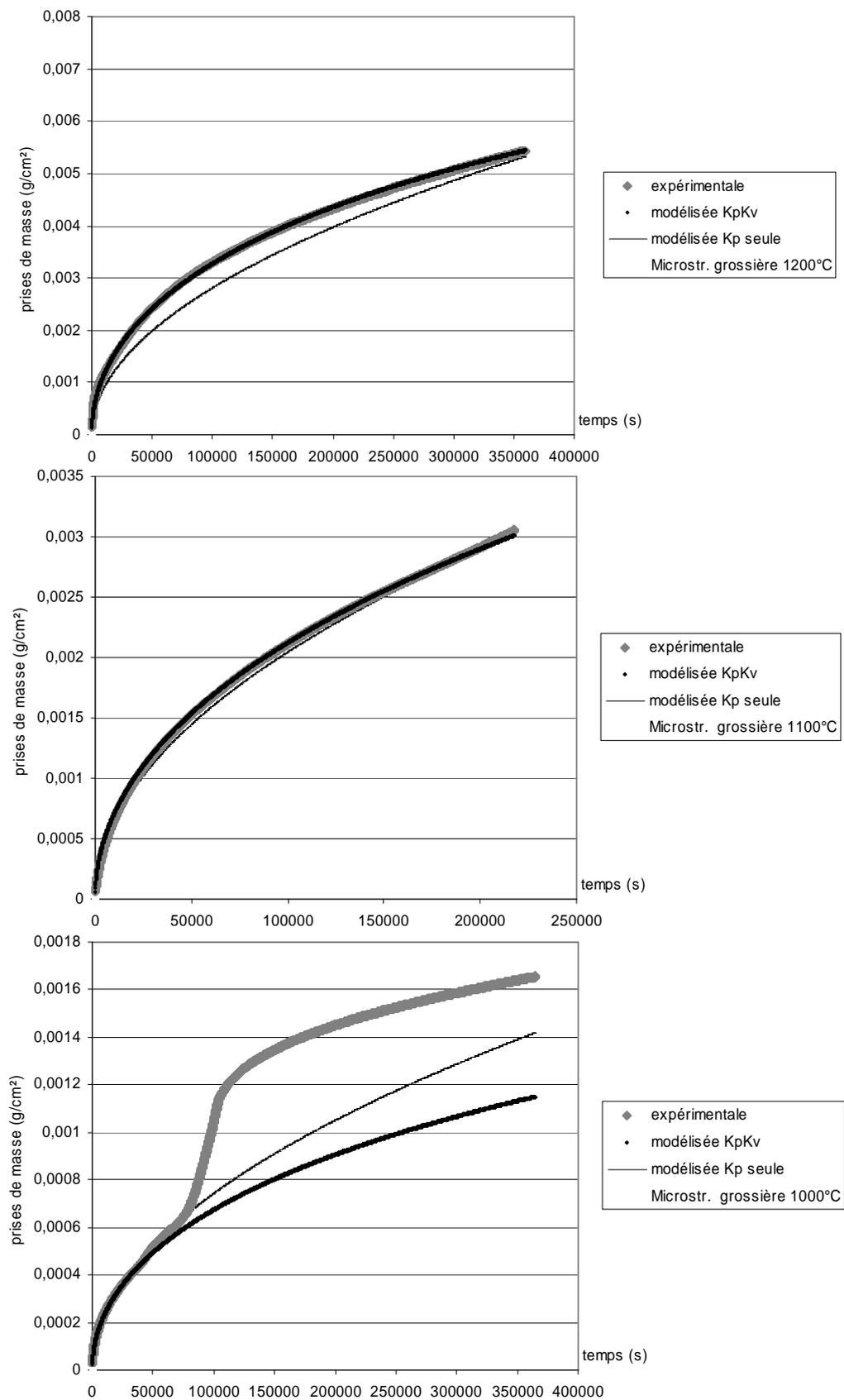


Figure 8. Microstructure grossière : courbes réelle et modélisées suivant (5) (Kp,Kv) ou (3) (Kp)

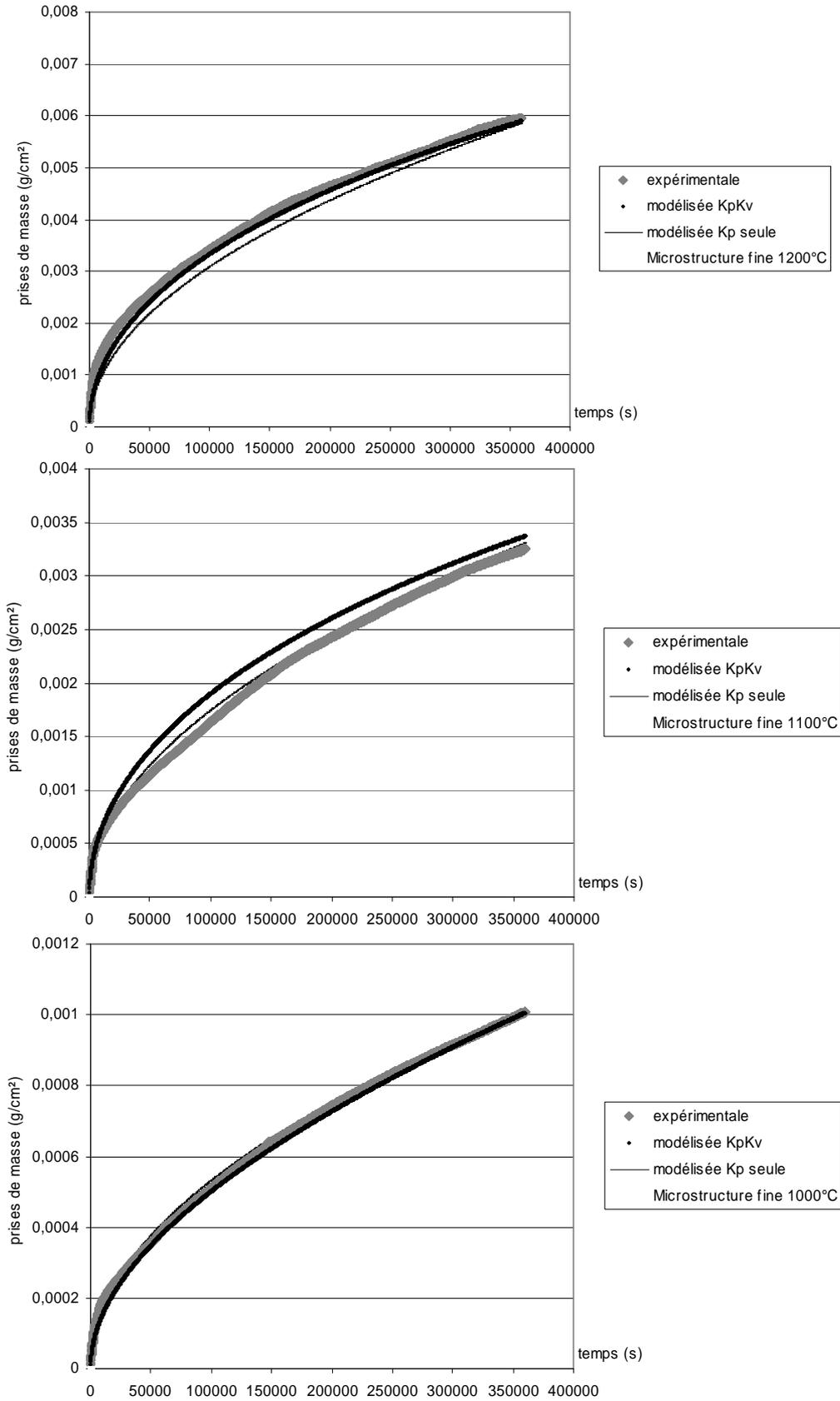


Figure 9. Microstructure fine : courbes réelle et modélisées suivant (5) (Kp,Kv) ou (3) (Kp)

inversé à cause de valeurs de K_v différentes. De fait, les valeurs de K_p et K_v retenues sont celles résultant de l'exploitation des mesures thermogravimétriques suivant l'équation (5). Par contre, quand la volatilisation est très limitée (1000°C), cette méthode n'est pas adaptée car le manque de précision peut conduire à des valeurs négatives ou trop grandes (proches de celles pour 1100°C), ce qui peut altérer aussi la valeur de la constante K_p . Mieux vaut donc, pour ce niveau de température, conserver la méthode suivant l'équation (3).

K_p et K_v augmentent avec la température et, afin de mieux connaître leur dépendance vis-à-vis de cette dernière, leur logarithme népérien a été tracé en fonction de la température (figure 10).

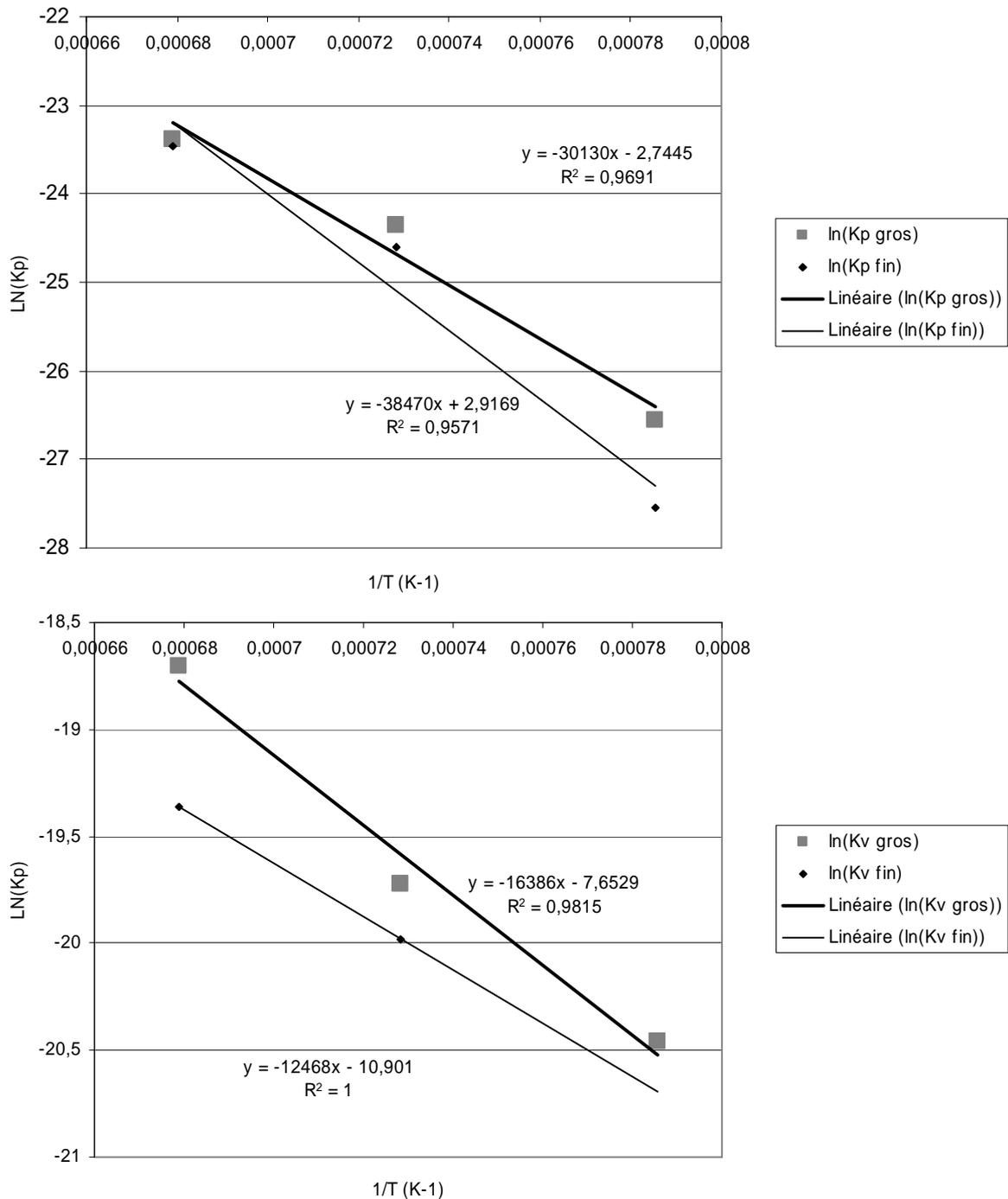


Figure 10. Evolution avec la température des constantes K_p et K_v déterminées selon l'équation (5) dans une représentation de type Arrhénius

L'alignement des points n'est pas excellent, surtout pour la microstructure fine pour laquelle une constante de volatilisation négative - mais aussi de faible valeur absolue - a été obtenue pour 1000°C. Cependant une estimation peut être donnée pour les énergies d'activation de la constante parabolique (250kJ/mol pour la microstructure grossière et 320kJ/mol pour la microstructure fine) et de la constante de volatilisation (136kJ/mol pour la microstructure grossière). Pour la microstructure fine, si elle existe, l'énergie d'activation de K_v est probablement de l'ordre de 100kJ/mol, estimation réalisée à partir de seulement deux valeurs de K_v . Ces énergies d'activation pourront être plus tard davantage précisées avec des essais complémentaires à 1150°C ou mieux 1250°C, température restant inférieure au liquidus de l'alliage.

4.2 Comparaison base cobalt - base nickel

Le suivi thermogravimétrique de l'oxydation de cet alliage base cobalt chromine-formeur renforcé par carbures de tantale a donc conduit à des courbes de prise de masse globalement assez régulières, pratiquement pour toutes les températures et pour les deux finesses dendritiques. Avec une microstructure fine, cet alliage à base de cobalt s'est donc oxydé sur 100 heures quasiment sans phénomène de décollement, comparé à son homologue base nickel Ni-30Cr-0,4C-6Ta étudié dans le premier article et ayant la même finesse dendritique. Seul un décollement s'est produit à 1000°C avec la microstructure grossière. Si on poursuit la comparaison entre ces deux alliages à microstructure fine, les deux cinétiques sont similaires à 1000°C, avec des valeurs de K_1 très proches l'une de l'autre, de même pour les valeurs de K_p (déterminées seules suivant l'équation (3)). Par contre, les différences apparaissent à partir de 1100°C, avec des constantes K_1 , K_p et K_v sensiblement plus grandes pour l'alliage base nickel que pour l'alliage base cobalt. D'après les observations métallographiques, les oxydes $CrTaO_4$ semblent aussi nombreux dans le cas du base cobalt que dans celui du base nickel. Cette observation est corroborée par les bilans en tantale puisque dans les deux cas le tantale oxydé représente environ 0,7, 1,5 et 3,7mg/cm², pour respectivement 1000, 1100 et 1200°C. Par contre, les zones décarburées sont plus profondes pour le base nickel que pour le base cobalt et les gradients de concentration en chrome sont, à 1100 et 1200°C, de modules nettement plus élevés pour le base cobalt que pour le base nickel. Ce dernier point reflète une diffusion du chrome plus difficile dans la matrice de cobalt que dans celle de nickel.

D'importantes différences existent donc sous de nombreux aspects de l'oxydation entre un alliage base cobalt à 8%Ni, 30%Cr, 0,4%C et 0,6%Ta et un alliage de nickel ayant les mêmes teneurs en chrome, carbone et tantale. Cela peut tenir à la fois aux caractéristiques de la matrice et aux carbures interdendritiques. Malgré leur apparente similitude en terme de composition chimique, ces alliages base nickel et base cobalt ne réagissent pas de la même manière à la présence simultanée du carbone et du tantale en teneurs atomiques égales. Si dans ces conditions l'alliage base cobalt forme spontanément un réseau de carbures exclusivement de TaC, structure restant relativement stable à ces températures de 1000 à 1200°C [10], le tantale de l'alliage base nickel ne conduit qu'en partie aux carbures TaC, le tantale restant demeurant présent en solution solide dans la matrice [11]. La matrice de l'alliage base nickel est donc plus fortement chargée en tantale en solution solide et légèrement moins en chrome, que la matrice de cobalt. Mais les espaces interdendritiques du base nickel contiennent moins de carbures de tantale que ceux du base cobalt, mais disposent de carbures de chrome que l'alliage base cobalt ne possède pas.

Le tantale a visiblement participé à l'oxydation dans les mêmes quantités pour l'alliage base cobalt et pour l'alliage base nickel. Le tantale forme un liseré d'oxydes mixtes $CrTaO_4$ sous-jacent à la couche de chromine, mais sans rôle protecteur particulier. Le tantale provenant des carbures TaC diffuse depuis plus loin en profondeur pour le base nickel que pour le base cobalt, comme si, à durées et températures identiques, ce doit être toujours la même quantité de tantale originaire des

carbures qui soit impliquée dans l'oxydation. Une partie de ces oxydes mixtes CrTaO_4 s'est probablement aussi formée au sein de la couche externe de chromine, et ont protégé cette dernière de la ré-oxydation et de la volatilisation aux plus hautes températures. Un tel rôle du tantale, déjà évoqué dans le premier article, dépendrait ici de l'alliage de base. Cependant la perte, au refroidissement après essai, de la majeure partie de la couche d'oxydes externe, que ce soit pour l'alliage base nickel ou pour l'alliage base cobalt, ne permet pas de vérifier que des oxydes de tantale soient effectivement présents aussi dans la couche externe de chromine.

4.3 Influence de la finesse dendritique

L'effet de la taille de grains sur les phénomènes d'oxydation à haute température et sur la cinétique a été antérieurement étudié, mais essentiellement sur d'autres types alliages, de composition simples [12-14] ou de la famille des aciers alliés [15-17], contenant moins de chrome et testés en oxydation à des températures inférieures (entre 500 et 1000°C). Dans la plupart des cas un effet de la taille de grains avait été remarqué, soit au niveau de la cinétique d'oxydation ou au sujet de la nature des oxydes formés, cet effet étant différent suivant les alliages et les conditions d'essai. Ici, l'alliage base cobalt (étudié à des températures au-delà de 1000°C) a pu fournir aussi deux variantes au niveau de la finesse dendritique, grâce aux deux modes d'élaboration utilisés. Cela a pu être caractérisé par un rapport 2 entre les deux espacements moyens entre bras dendritiques secondaires. Cette finesse a eu un réel effet sur le comportement en oxydation à haute température de cet alliage. Les courbes thermogravimétriques ont montré dans un premier temps que la prise de masse était plus grande pour la microstructure grossière que pour la microstructure fine pour les basses températures, avec un début d'inversion de cet ordre à 1200°C, observation confirmée par les premières valeurs de K_p déterminées sans prise en compte de la volatilisation de la chromine. En fait, la détermination des constantes K_p et K_v suivant l'équation (5) a permis de voir que pour 1200°C l'action de la finesse dendritique porte en réalité plus sur la cinétique de volatilisation de la chromine que sur la cinétique parabolique. Les constantes K_p sont en effet sensiblement les mêmes entre les deux finesses dendritiques tandis que K_v est peut être jusqu'à deux fois plus élevée quand la microstructure est grossière. Une arrivée plus uniforme du tantale par des joints de grains plus rapprochés serait peut-être plus efficace dans cette fonction. Ceci a pour effet de minimiser la prise de masse et de laisser penser que cette microstructure permet une oxydation moins rapide. Du point de vue métallographique, la finesse dendritique n'a pas d'effet sur la profondeur décarburée, ni sur la quantité d'oxyde CrTaO_4 formé dans le liseré sous-cutané (fait confirmé par les bilans en tantale oxydé), ce qui est en accord avec la valeur de K_p . Par contre l'appauvrissement en chrome vu grâce aux profils de concentration, plus fort à haute température pour la microstructure grossière, peut être imputée à la surconsommation en cet élément engendrée par la volatilisation plus rapide. Là aussi, la compréhension de cette dernière nécessite l'analyse des caractéristiques de l'oxyde externe, hélas systématiquement perdu au refroidissement.

5. CONCLUSION

L'analyse complète de la cinétique d'oxydation des alliages chromine-formeurs, avec détermination conjointe de la constante parabolique et de la constante de volatilisation, a pu être réalisée à toutes températures sur un alliage base cobalt de complexité industrielle, sans rencontrer les mêmes difficultés qu'avec les alliages base nickel étudiés dans la première partie de ce travail. Pour une même composition de base cela a permis de voir que la cinétique d'oxydation (K_p) et celle de volatilisation de la chromine (K_v) sont toutes deux plus faibles pour l'alliage base cobalt que pour l'alliage base nickel. Par contre le tantale a participé à l'oxydation de façon quantitativement égale pour les deux alliages, cette même consommation de tantale ayant conduit

pour le base cobalt à une zone décarburée moins profonde que pour le base nickel. Dans les deux cas le tantale conduit à l'édification d'un liseré d'oxyde de Cr et Ta, vraisemblablement sans caractère protecteur particulier mais qui semble permettre dans l'alliage base cobalt une meilleure stabilisation de la chromine vis-à-vis de la volatilisation. La différence de cinétique de prise de masse entre microstructure grossière et microstructure fine vient plus d'une plus grande rapidité de la volatilisation de la chromine dans le premier cas que d'une réelle différence cinétique de l'oxydation parabolique. La compréhension de cette sensibilité de la chromine à la volatilisation accrue par une microstructure grossière reste à approfondir.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] 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.
- [2] P. Kofstad, *High temperature corrosion*. Elsevier applied science (1988).
- [3] P. Berthod, S. Raude, A. Chiaravalle, A.S. Renck, C. Rapin, R. Podor, Influence de la texture microstructurale de superalliages de fonderie sur leur comportement en oxydation à haute température, *Rev. Mét. – C.I.T. / Sci. et Génie Mat.* 12 (2004) 1031-1042.
- [4] P. Berthod, L. Aranda, C. Vébert, Etude 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. A paraître dans *Annales de Chimie Science des Matériaux*.
- [5] E.F. Bradley, *Superalloys: A technical guide*. ASM International (1988).
- [6] C.T. Sims, W.C. Hagel, *The superalloys*. John Wiley & Sons (1972).
- [7] W. Kurz, D.J. Fischer, *Fundamentals of solidification*. Trans. Tech. Publ. (1989).
- [8] G. Lesoult, *Solidification. Macrostructures et qualité des produits*. M59. *Techniques de l'Ingénieur* (1989).
- [9] G. Lesoult, *Solidification. Cristallisation et microstructures*. M58. *Techniques de l'Ingénieur* (1986).
- [10] P. Berthod, S. Michon, L. Aranda, S. Mathieu, J.C. Gachon, Experimental and thermodynamic study of the microstructure evolution in cobalt-base superalloys at high temperature, *Calphad* 27 (4) (2003) 353-359.
- [11] P. Berthod, L. Aranda, C. Vébert, S. Michon, Experimental and thermodynamic study of the microstructural state at high temperature of nickel base alloys containing tantalum, *Calphad* 28 (2004) 159-166.
- [12] Y.S. Li, Y. Niu, G.Y. Fu, W.T. Wu, Effect of grain size reduction on high temperature oxidation of binary two-phase alloys, *Trans. Of Nonferrous Metals Society of China* 11 (5) (2001) 644-648.
- [13] Z.Q. Cao, Y. Niu, L.J. Cao, W.T. Tao, Effect of grain size on high-temperature oxidation behavior of Cu-80Ni alloy, *Trans. Of Nonferrous Metals Society of China* 13 (4) (2003) 907-911.
- [14] K. Sasa, T. Nakayama, Effect of grain size and its growth on the oxidation behaviors of Fe-18Cr and Fe-18Cr-C alloys, *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 41 (4) (1977) 396-400.

- [15] R.K.S. Raman, R.K. Dayal, A.S. Khanna, J.B. Gnanamoorthy, Relationship between grain size and high temperature oxidation, IGC-114, Bienn. Act. Report Metall. Program, 164 (6) (1988).
- [16] R.K.S. Raman, J.B. Gnanamoorthy, S.K. Roy, Influence of alloy grain size on the high temperature oxidation behavior of some steels with different chromium contents, Transactions of the Indian Institute of Metals 45 (6) (1992) 391-398.
- [17] V.B. Trindade, U. Krupp, S. Yang, H.J. Christ, Effect of alloy grain size on the high temperature oxidation behaviour of the austenitic steel TP 347, Ann. Congress – Ass. Brasileira Metal. Mat. 59th (2004) 756-763.