



HAL
open science

Influence de l'élément de base et de la densité des carbures sur l'oxydation à haute température d'alliages M-30Cr-xC (M = Co, Ni, Fe). Partie I: Constantes cinétiques parabolique et de volatilisation de Cr₂O₃

Patrice Berthod

► **To cite this version:**

Patrice Berthod. Influence de l'élément de base et de la densité des carbures sur l'oxydation à haute température d'alliages M-30Cr-xC (M = Co, Ni, Fe). Partie I: Constantes cinétiques parabolique et de volatilisation de Cr₂O₃. Annales de Chimie - Science des Matériaux, 2008, 33 (3), pp.225-245. 10.3166/acsm.33.225-245 . hal-02164331

HAL Id: hal-02164331

<https://hal.science/hal-02164331>

Submitted on 25 Jun 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**INFLUENCE DE L'ÉLÉMENT DE BASE ET DE LA DENSITÉ DES CARBURES
SUR L'OXYDATION À HAUTE TEMPÉRATURE D'ALLIAGES M-30Cr-xC
(M = Co, Ni, Fe). PARTIE I : CONSTANTES CINÉTIQUES PARABOLIQUE
ET DE VOLATILISATION DE Cr₂O₃**

Patrice BERTHOD

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

Abstract – Influences of the base element and of the carbide density on the high temperature oxidation of M-30Cr-xC alloys (M=Co, Ni, Fe). Part I: Study of the parabolic constants and of the chromia volatilization rates The oxidation kinetics of twelve simple alloys, cobalt base, nickel base and iron base, were studied at 1000, 1100 and 1200°C. Ni-base, Fe-base (and Co-base only at 1000°C and 1100°C for some of them) alloys oxidize following a parabolic-type law, which was, in each case, analyzed according to $d(\Delta m/S)/dt$ as a function of $1/(\Delta m/S)$. This allowed getting both the parabolic constant K_p and the chromia-volatilization constant K_v . These are equal to the slope and the opposite of the ordinate at the origin of the obtained straight line. The Fe-base alloys oxidize faster than the Ni-base alloys, with sometimes a value of K_v which is really different from the former at the same temperature. The Co-base alloys are more prone to a catastrophic linear oxidation when T is higher than 1000°C. Fortunately, a high density of interdendritic chromium carbides can lead to an improved behaviour.

Résumé - Les comportements en oxydation à 1000°C, 1100°C et 1200°C de douze alliages simplifiés à base de cobalt, fer et nickel chromine-formeurs binaires et ternaires ont été étudiés du point de vue de la cinétique de prise de masse. La cinétique d'oxydation des alliages base nickel et base fer aux trois températures, et celle des alliages base cobalt à 1000 voire 1100°C est de type parabolique. L'analyse de l'évolution de $d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de $1/(\Delta m/S)$ a permis dans ces cas de déterminer simultanément la constante parabolique K_p et la constante de volatilisation de la chromine K_v , respectivement égales à la pente et à l'opposé de l'ordonnée à l'origine. Les alliages base fer s'oxydent généralement plus vite que les alliages base nickel, avec parfois des valeurs de K_v très différentes. Les alliages base cobalt sont les plus sujets à l'oxydation catastrophique à $T > 1000^\circ\text{C}$ mais un réseau interdendritique de carbures de chrome peut améliorer leur comportement.

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

Contact : patrice.berthod@centraliens-lille.org

225

1. INTRODUCTION

Certains superalliages contiennent suffisamment de chrome pour pouvoir se protéger de l'oxydation à haute température au moyen d'une couche d'oxyde stoechiométrique Cr_2O_3 adhérente et continue à la surface et s'interposant entre l'alliage et les gaz chauds [1,2]. La chromine est très efficace pour protéger les alliages de l'oxydation seulement jusqu'à environ 1000°C . Au-delà de cette température une réoxydation de cet oxyde sous une forme gazeuse CrO_3 entraîne une consommation de la chromine, et conséquemment du chrome diffusant depuis l'alliage, d'autant plus rapide que la température d'exposition est élevée [3,4]. C'est pourquoi la protection de l'alliage au moyen d'un autre oxyde stoechiométrique plus stable, souvent Al_2O_3 , est préférée pour les températures excédant 1000°C .

Dans les cas où l'alliage est aussi en contact avec des substances fondues susceptibles de consommer rapidement l'alumine par corrosion (certains verres fondus par exemple), la protection par une couche de chromine est incontournable. Se posent alors les questions de la vitesse de perte de chromine par volatilisation sous forme de CrO_3 gazeux, et des modifications d'alliage susceptibles de ralentir ce phénomène. Un alliage polycristallin étant notamment défini par son mode d'élaboration, sa composition chimique, les natures et les quantités des phases présentes, ou encore par la taille et l'orientation de ses grains, il apparaît possible de concevoir ou modifier un alliage dont la cinétique d'oxydation et la vitesse de volatilisation de l'oxyde protecteur Cr_2O_3 soient toutes deux réduites. Il a été vu antérieurement comment un élément d'addition carburigène (le tantale [5]), la finesse microstructurale [6] et l'orientation dendritique [7] pouvaient intervenir sur ces phénomènes. Nous nous proposons ici d'étudier plus spécifiquement le rôle de l'élément constituant la base de l'alliage et celui de la densité des carbures intergranulaires, dans le cas d'alliages simplifiés à l'extrême, en vue de favoriser l'émergence de ces possibles influences et de leur caractérisation.

Plusieurs méthodes sont utilisables en vue de préciser, pour des alliages formeurs de chromine, tout à la fois la cinétique d'oxydation du chrome en chromine et celle de ré-oxydation de cette dernière en oxyde volatil : additionner un terme linéaire $-K_v.t$ à la forme intégrée de loi de Wagner [8], additionner un terme $-K_v.dt$ à la forme différentielle de cette même loi ainsi qu'un autre terme linéaire à la prise de masse divisant K_p puis travailler de façon itérative sur ces termes [9,10], ou encore tracer $(\Delta m/S).d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de $(-\Delta m/S)$ et déduire les constantes K_p et K_v comme étant respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la portion de droite obtenue dont l'équation est $(\Delta m/S).d(\Delta m/S)/dt = K_p - K_v.(\Delta m/S)$ [11,12]. Une autre méthode, variante de la précédente, repose sur la déduction de K_p et K_v , respectivement égales à la pente et à l'opposé de l'ordonnée à l'origine, de la portion de droite présentée par la courbe d'évolution de la dérivée de la prise de masse $d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de l'inverse de cette même prise de masse $1/(\Delta m/S)$. Diviser l'équation précédente par $d(\Delta m/S)/dt$ conduit en effet à une nouvelle équation $d(\Delta m/S)/dt = K_p/(\Delta m/S) - K_v$ qui permet de réduire les instabilités du terme dérivé. Les deux méthodes sont illustrées dans la *figure 1a* présentant une courbe synthétique construite pas à pas avec des valeurs précises de K_p et K_v , suivie de deux courbes correspondant à l'une et à l'autre des deux équations précédentes, pour lesquelles on retrouve bien les valeurs des constantes cinétiques de départ dans les équations des droites de régressions obtenues sur les parties rectilignes. La *figure 1b* montre comment apparaîtrait la courbe traitée en cas d'oxydation linéaire existant en début de palier (de $t = 0$ à 1 heure) avant qu'un régime parabolique ne se mette progressivement en place (à raison d'un dixième de la surface toutes les 10 min) jusqu'à ce que l'oxydation parabolique concerne toute la surface jusqu'en fin de palier (de $t = 2\text{h}30$ à 50 heures). Dans le cas de cette dernière on peut remarquer que l'oxydation linéaire de début de palier se caractérise par une première portion linéaire croissant de droite à gauche (*figure 1a*) ou horizontale (*figure 1b*). Elle est suivie d'un bond correspondant à la transition progressive du régime linéaire vers le régime type

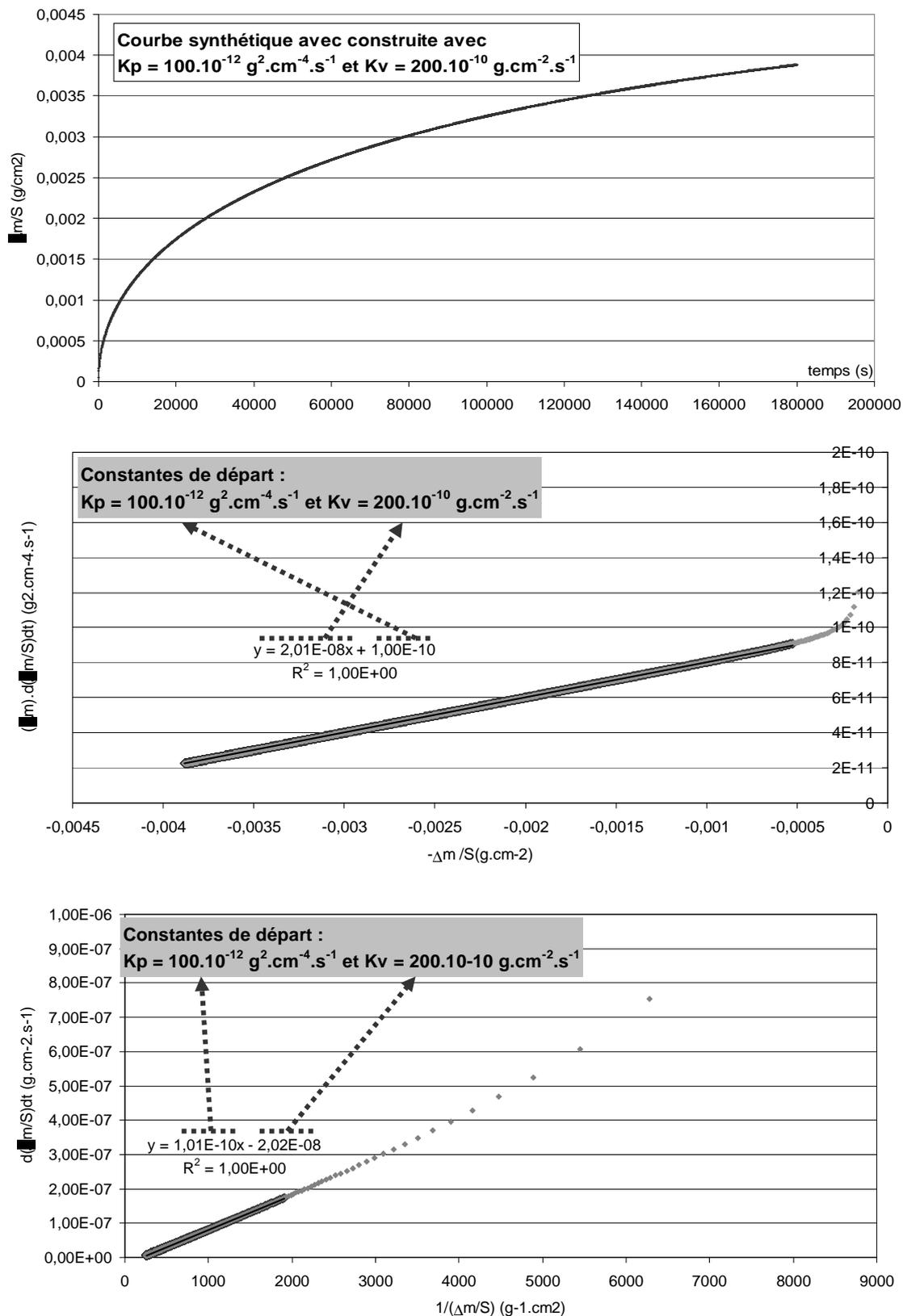


Figure 1a. Courbe synthétique et courbes traitées correspondantes $\Delta m/S.d(\Delta m/S) = f[-(\Delta m/S)]$ et $d(\Delta m/S) = g[1/(\Delta m/S)]$ avec détermination des constantes K_p et K_v de départ dans chaque cas (cas d’une oxydation type parabolique dès le début du palier).

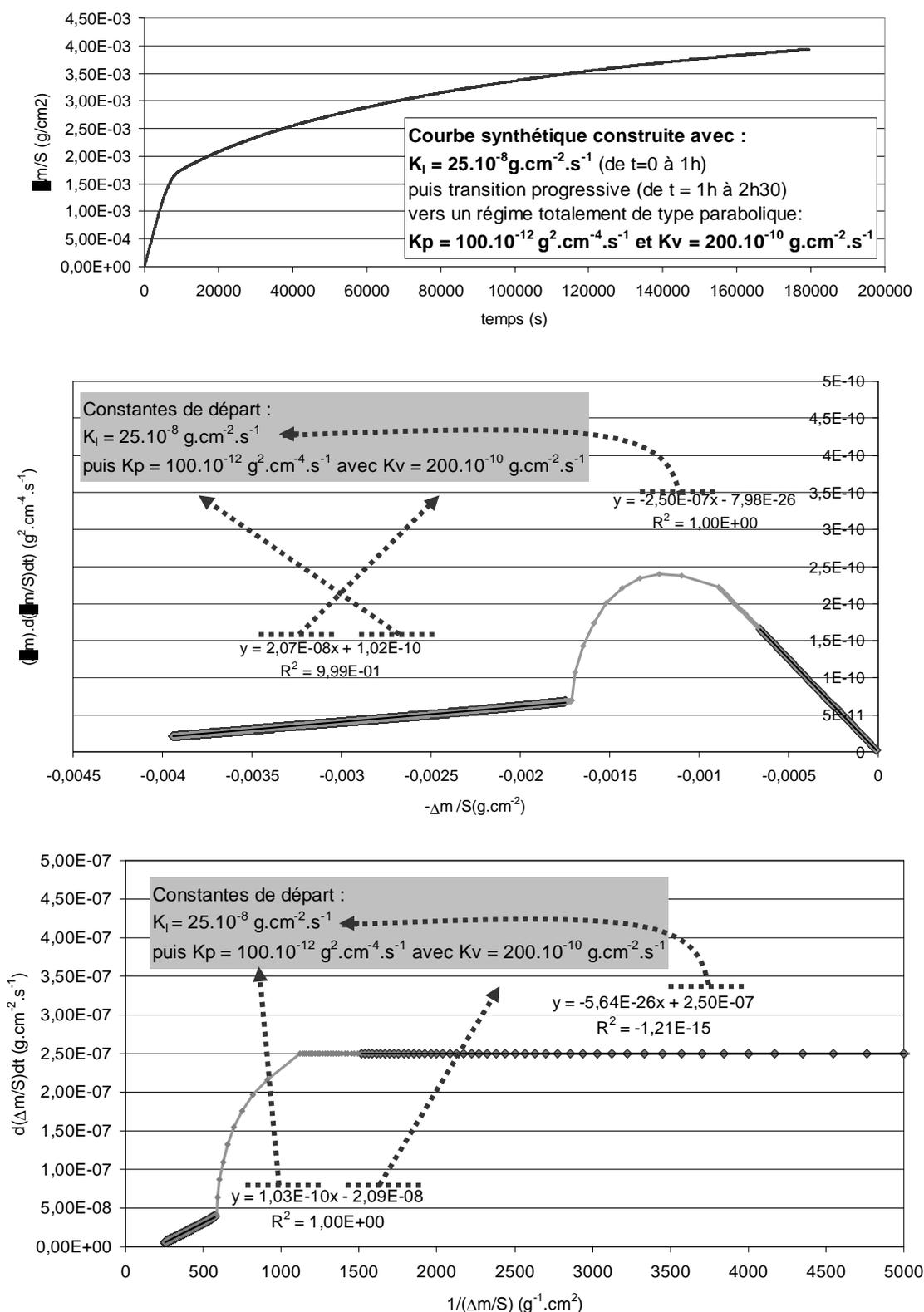


Figure 1b. Courbe synthétique et courbes traitées correspondantes $\Delta m/S.d(\Delta m/S) = f [-(\Delta m/S)]$ et $d(\Delta m/S) = g [1/(\Delta m/S)]$ avec détermination des constantes K_p et K_v de départ (cas d'une oxydation linéaire de $t=0$ à 1h puis devenant progressivement parabolique de $t = 1\text{h}$ à $t = 2\text{h}30$).

parabolique (à raison de 1/10 de la surface totale basculant de linéaire à pseudo-parabolique toutes les 10 min), puis d'une seconde partie linéaire décroissant de droite à gauche (*figures 1a et 1b*). Comme l'explicitent les deux figures, les constantes K_i , K_p et K_v peuvent être déterminées à partir des équations affines des droites de régressions tracées sur toutes ces parties rectilignes.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1. Elaboration et caractérisation métallographique des alliages

Les alliages étudiés sont à base de nickel pour un premier groupe, à base de cobalt pour un deuxième groupe et à base de fer pour un troisième groupe. Tous les alliages comportent 30% massiques de chrome et chaque groupe comporte un alliage binaire M-Cr et trois alliages ternaires M-Cr-C pour lesquels le carbone est présent à hauteur de 0,2%, 0,4% et 0,8% massiques respectivement. L'intervalle des teneurs en carbone [0% - 0,8%], qui peut être considéré comme représentatif des teneurs habituellement rencontrées dans les superalliages industriels renforcés par carbures [1,2], conduit à des densités de carbures qui peuvent varier beaucoup d'un alliage à un autre pour une même base. Les alliages ont tous été élaborés par fusion et solidification, sous la forme de lingots d'environ 100 grammes. La charge initiale était constituée d'éléments purs à plus de 99,9% : nickel (Eramet), fer (Alfa Aesar), cobalt (Alfa Aesar), chrome (Alfa Aesar) et carbone (graphite). La fusion a été réalisée au moyen d'un four à induction haute fréquence, en sole de cuivre refroidie à l'eau, sous une atmosphère de 300 millibars d'argon U obtenue suite à trois balayages <vide primaire – introduction d'Ar>. La solidification a eu lieu sur la sole du four, et a été suivie d'un traitement de relaxation des contraintes de 2 heures à 1000°C dans un four tubulaire Carbolite, suivi d'un refroidissement lent en four coupé.

Les microstructures des alliages avant les essais thermogravimétriques ont été examinées sur échantillons enrobés (résine à froid Araldite CY230 et durcisseur Escil HY956) et polis (papier SiC de grades 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 (microtronçonneuse 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 (un par couple alliage-température) ont été réalisés au moyen d'une thermobalance Setaram TGA92, pendant 100 heures, 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 40 secondes.

2.3. Prise en compte de l'oxydation transitoire (K₁) et de la perte de carbone pendant l'oxydation

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 (suivant la loi (1) où K₁ est la constante d'oxydation linéaire à la température du palier), 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, suivant une procédure qui a déjà été détaillée dans des travaux précédents [5,6].

$$\frac{\Delta m}{S} = K_1 \cdot t \quad (1)$$

Les valeurs brutes de gain de masse sont déjà corrigées de la perte de masse venant de la volatilisation de l'ensemble de la suspension (platine) de la thermobalance : un terme K_{Pt}(T) . t est ajouté aux valeurs brutes, les valeurs mesurées de K_{Pt}(T) étant de 0,93, 4,5 et 26,3.10⁻¹⁰g.s⁻¹ pour respectivement 1000, 1100 et 1200°C. Lors de l'oxydation des alliages qui contiennent des carbures, il se développe généralement une zone décarburée depuis le front d'oxydation, avec une cinétique qui est globalement en racine carrée du temps. Le chrome appartenant initialement aux carbures qui ont disparu a servi à la formation et à l'entretien de la couche extérieure de chromine. Par contre le sort du carbone libéré par ces mêmes carbures peut être multiple. D'une part il peut être oxydé sous forme gazeuse et quitter l'alliage. D'autre part il a été vu lors de travaux antérieurs qu'il pouvait aussi rester dans l'alliage, notamment en se déplaçant par diffusion en direction de l'intérieur de l'échantillon pour provoquer différents phénomènes tels que grossissement des carbures présents en lisière de la zone décarburée, modification de leur stoechiométrie, ou encore précipitation intragranulaire de nouveaux carbures aciculaires avec du chrome présent en solution solide dans la matrice [13]. La perte du carbone par l'alliage ou sa conservation sous une autre forme dépend de l'alliage et de la température. Si dans le second cas, les mesures thermogravimétriques restent indifférentes au phénomène subi par le carbone provenant des carbures en cours de disparition, elles peuvent par contre être affectées par son oxydation sous forme gazeuse. D'une part le dégagement de gaz est susceptible d'intervenir sur les mécanismes d'édification de la couche de chromine, et d'autre part il entraîne une perte de masse qui, si elle est sensible, peut minimiser le gain de masse par oxydation qui sert de mesure de l'avancement du processus d'oxydation. Il est donc important d'essayer de prendre aussi en compte ce phénomène afin de corriger les mesures de la thermobalance en vue d'une plus grande précision pour le suivi de la croissance de la chromine. C'est pourquoi une correction a été faite sur les mesures brutes, par ajout d'un terme parabolique V_C(t) donné par l'équation (2) :

$$V_C(t) = \rho_{\text{alliage}} \cdot S \cdot \%_m C_{\text{alliage}} \cdot d_{zdc} \cdot \sqrt{\frac{t}{\Delta t_{\text{palier}}}} \quad (2)$$

où ρ_{alliage} est la masse volumique de l'alliage considéré, S la surface extérieure de l'échantillon, $\%_m C_{\text{alliage}}$ la teneur massique de l'alliage en carbone, d_{zdc} la profondeur finale de la zone décarburée mesurée par examen métallographique, t le temps écoulé depuis le début du palier isotherme et Δt_{palier} la durée totale de ce palier. La masse volumique de chaque alliage a été mesurée sur échantillon, ce qui a conduit aux valeurs de 8,2, 7,4 et 7,8 g.cm⁻³ pour respectivement les alliages base nickel, base fer et base cobalt.

De fait, dans chaque cas, deux lots de constantes cinétiques ont été déterminés, le premier en considérant que le carbone est entièrement resté dans l'alliage, le second en considérant au contraire que tout le carbone initialement présent dans la zone décarburée a quitté l'alliage sous forme oxydée gazeuse. L'examen métallographique de la zone intermédiaire entre la zone décarburée et le cœur de l'alliage, par le constat ou non de signes d'un surenrichissement local en carbone (fraction surfacique de carbures plus grande, précipitation intragranulaire locale, ...), permet alors de désigner duquel des deux lots de constantes cinétiques la réalité est la plus proche.

2.4. Détermination des constantes K_p et K_v

Les constantes paraboliques K_p et de volatilisation de la chromine K_v peuvent à chaque fois être déterminées de deux façons, suivant l'équation (3) et suivant l'équation (4). K_p et K_v sont l'ordonnée à l'origine et la pente (respectivement la pente et l'opposé de l'ordonnée à l'origine) de la droite de régression linéaire correspondant à la partie rectiligne de la courbe représentant l'évolution de $(\Delta m/S) \cdot d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de $-\Delta m/S$ (respectivement l'évolution de $d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de $1/(\Delta m/S)$).

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

$$\frac{d(\Delta m/S)}{dt} = K_p \cdot \left(1/\left(\frac{\Delta m}{S}\right)\right) - K_v \quad (4)$$

Pour cela le fichier numérique $\Delta m = f(t)$ doit être transformé en fichier $(\Delta m/S) \cdot d(\Delta m/S)/dt = f(-\Delta m/S)$. Pour tout instant, le terme $d(\Delta m/S)/dt$ peut a priori être estimé par $[\Delta m/S(t+\Delta t) - \Delta m/S(t)] / \Delta t$. Une grande dispersion des résultats peut résulter de la limite de précision de la thermobalance ($\pm 1 \mu\text{g}$) qui n'est alors pas suffisante compte tenu des trop faibles prises de masse entre deux mesures consécutives, telles qu'en fin d'essai ou lorsque la température est basse. Un écart de $1 \mu\text{g}$ conduirait en effet, sur le terme $(\Delta m/S) \cdot d(\Delta m/S)/dt$ à une différence de $+4,95 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ (soit +43%) en début d'oxydation parabolique du Ni₃₀Cr_{0,8}C à 1000°C, valeurs qui deviennent plus grandes en fin d'oxydation parabolique : $+14,64 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ (soit +95%). Par contre, en fin d'oxydation parabolique sur le même alliage mais à une température supérieure (1200°C), le même écart de $1 \mu\text{g}$ ne conduirait plus qu'à +76% ($+45,45 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ mais relativement à une valeur déjà forte).

En l'état, des fluctuations pouvant être énormes peuvent alors être observées sur la dérivée de la prise de masse, et donc sur le premier membre de l'équation (3). C'est pourquoi il est préférable d'obtenir une valeur approchée de $d(\Delta m/S)/dt$ en considérant le coefficient directeur de la droite de régression calculée sur dix couples successifs $[(-\Delta m/S ; (\Delta m/S) \cdot d(\Delta m/S)/dt)]$, d'où un nouveau pas de 400 secondes. Cela peut être fait également pour la représentation $d(\Delta m/S)/dt =$

$g(1/(\Delta m/S))$, même si la dispersion des points était moins grande que dans le cas précédent puisque dans ce cas les fluctuations du terme dérivé ne sont pas, quand elles sont fortes (fin d'essai), multipliées par une prise de masse devenue grande. C'est une raison pour laquelle c'est cette deuxième méthode qui a été utilisée dans le présent travail.

3. RESULTATS

3.1. Microstructures des alliages

La *figure 2* présente quelques exemples de microstructure, après séjour de 50 heures à 1000°C, de ceux des alliages pour lesquels elle est la plus intéressante (les plus riches en carbures). Les alliages présentent une microstructure qui peut être monophasée (alliages binaires) ou multiphasée (les ternaires). Dans ce deuxième cas, on peut voir, quelque soit la base, que la matrice est dendritique et que les espaces interdendritiques contiennent des carbures de chrome (Cr_7C_3 ou $Cr_{23}C_6$) d'autant plus nombreux que la teneur en carbone est élevée. Pendant le séjour à 1000°C d'autres carbures ont précipité dans la matrice avec une forme plus aciculaire en général.

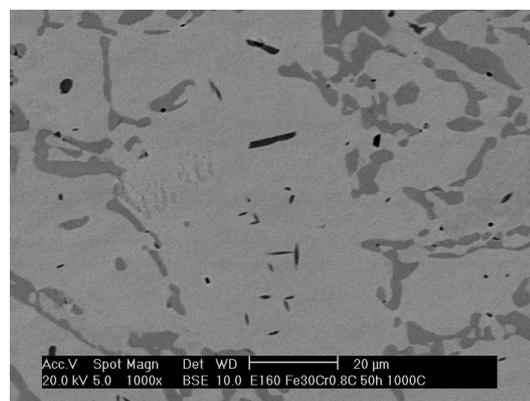
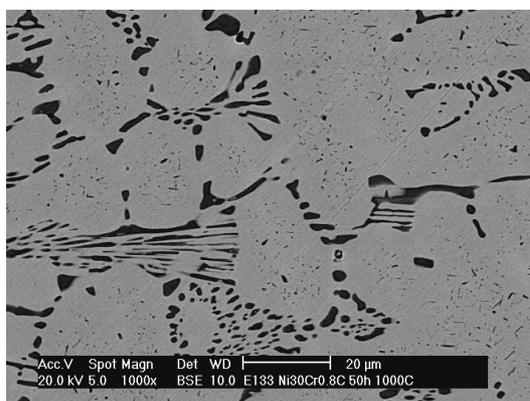
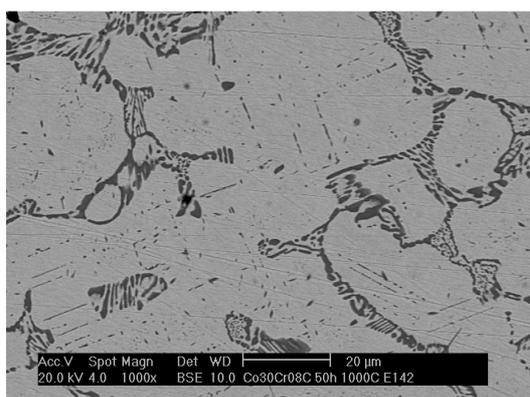
Ni₃₀Cr_{0.8}CFe₃₀Cr_{0.8}CCo₃₀Cr_{0.8}C

Figure 2. Illustrations des microstructures de quelques alliages. Microstructures à cœur d'échantillons après exposition de 50h à 1000°C (MEB, mode électrons rétrodiffusés).

3.2. Courbes thermogravimétriques brutes

Les *figures 3, 4 et 5* présentent les courbes thermogravimétriques brutes obtenues aux trois températures pour respectivement les quatre alliages base nickel, les quatre alliages base fer et les quatre alliages base cobalt (un seul essai pour un même alliage et une même température). Leur examen permet de faire de premiers constats sur le rôle de la base et sur celui des carbures.

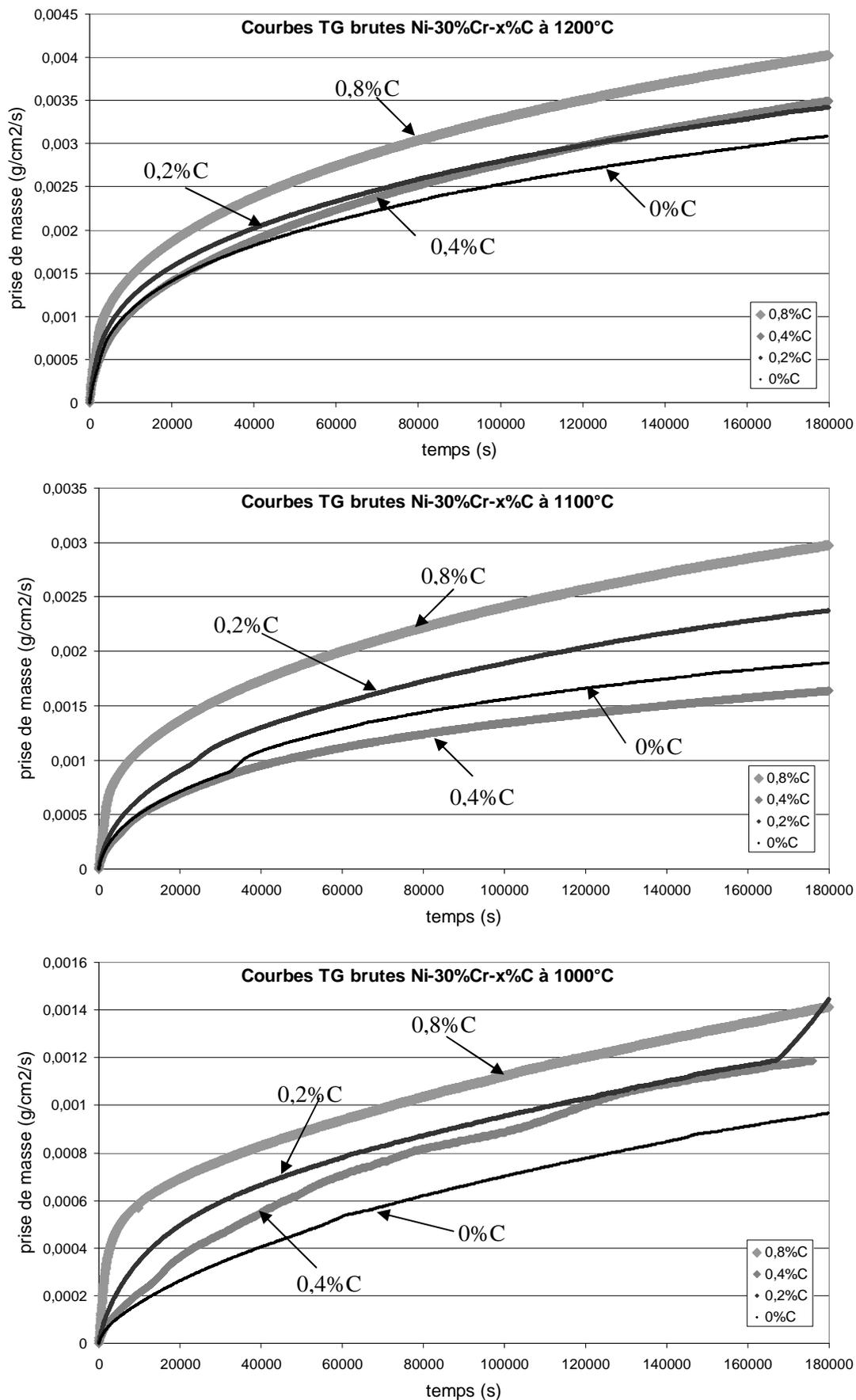


Figure 3. Courbes thermogravimétriques brutes obtenues sur les alliages à base de nickel.

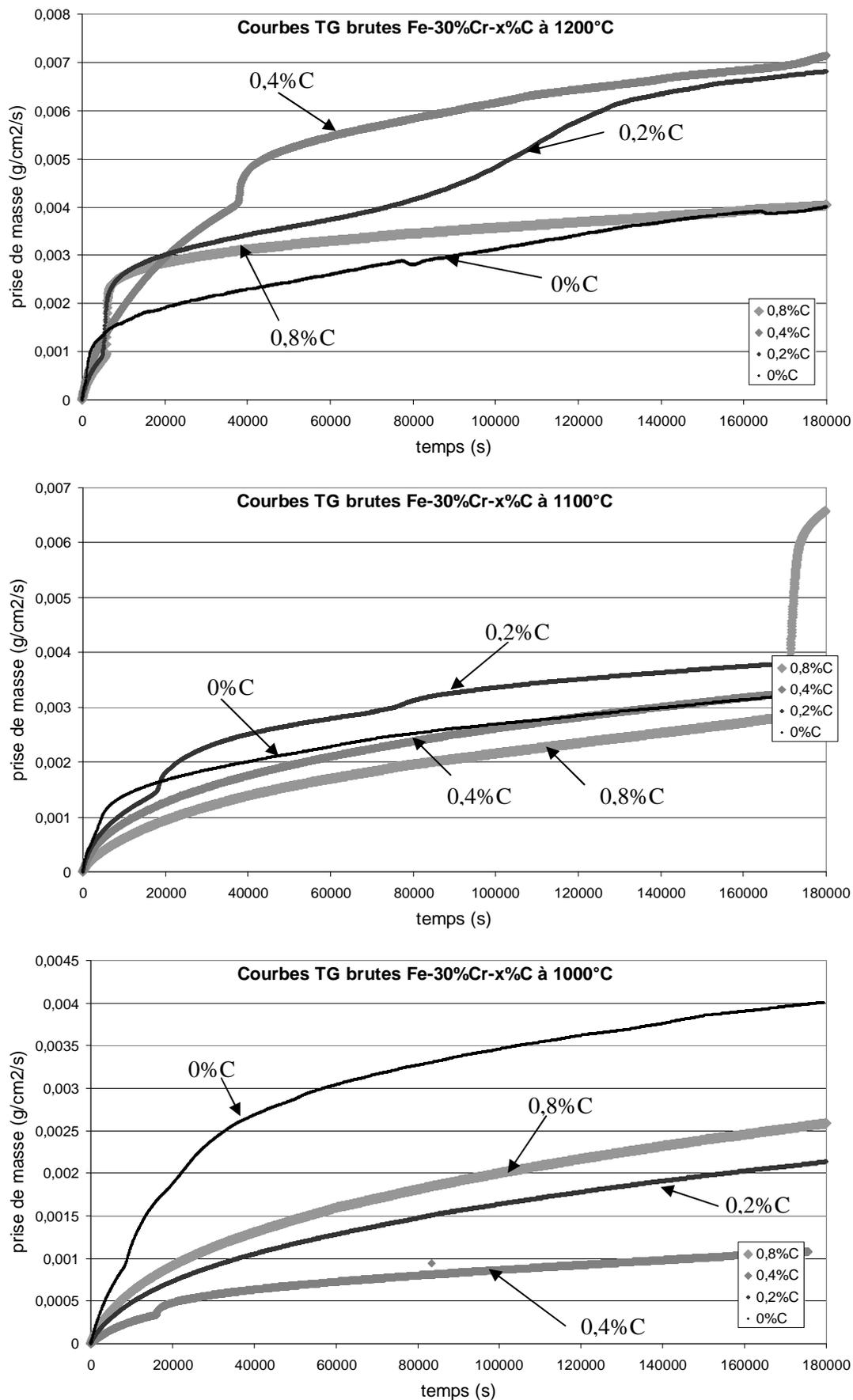


Figure 4. Courbes thermogravimétriques brutes obtenues sur les alliages à base de fer.

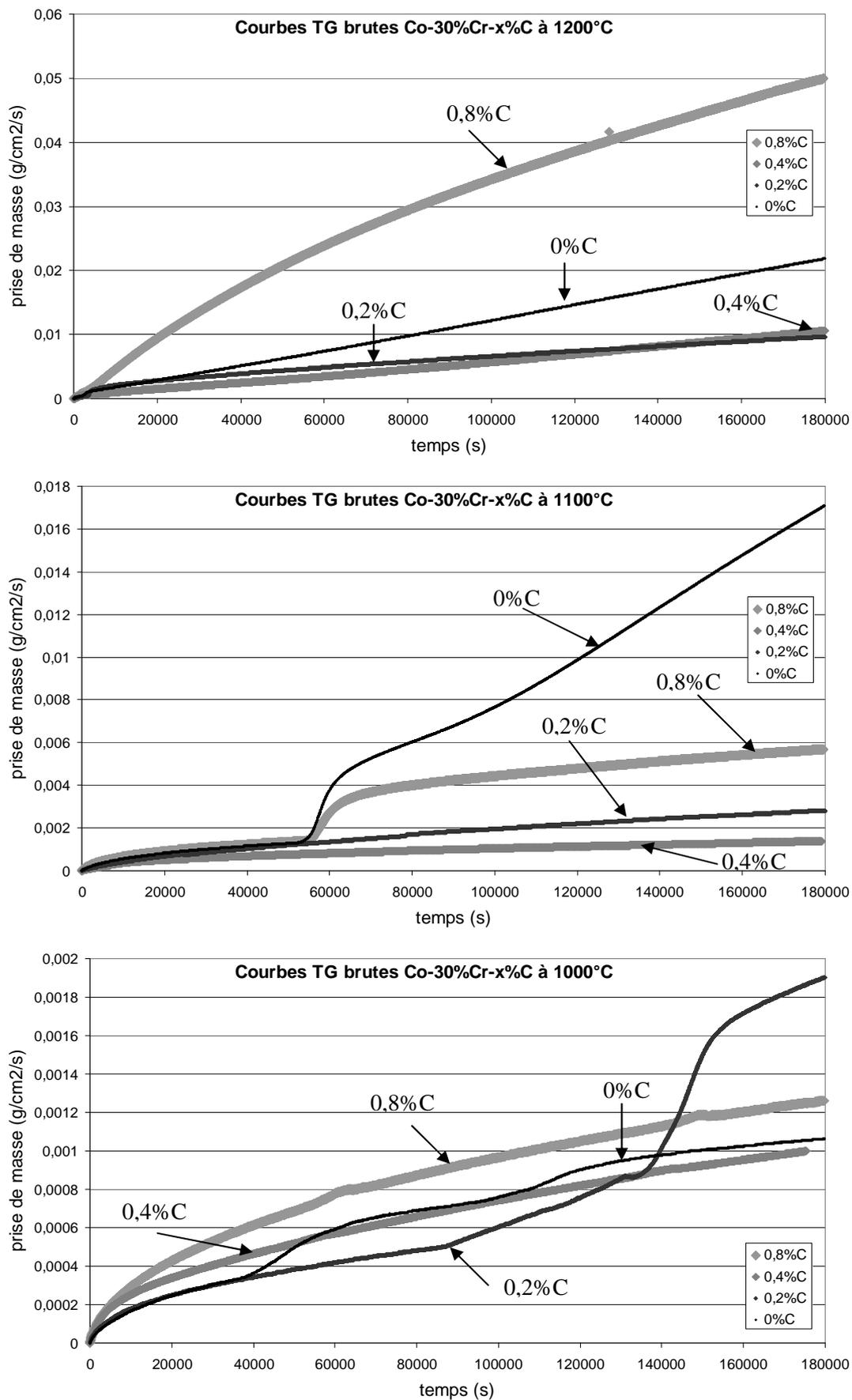


Figure 5. Courbes thermogravimétriques brutes obtenues sur les alliages à base de cobalt.

Les alliages de nickel présentent une cinétique de prise de masse de type parabolique, avec seulement trois courbes affectées par d'assez légères irrégularités (décollement local de la couche d'oxyde) sur les douze sur les 50 heures d'essai. Dans l'ensemble la prise de masse paraît d'autant plus rapide que la teneur en carbone est élevée. L'oxydation des alliages de fer, même si elle paraît toujours de type parabolique cinétiquement, est sensiblement plus perturbée, une majorité de courbes étant irrégulières. Les vitesses d'oxydation sont généralement supérieures à celles des alliages de nickel pour les mêmes conditions, la dépendance vis à vis de la teneur en carbone est moins nette, et irait plus dans le sens d'une prise de masse plus rapide pour les alliages à basse teneur en carbone que pour ceux à haute teneur en carbone. C'est pour les alliages base cobalt que l'on observe vraiment des cas d'oxydation catastrophique avant les 50 heures d'essai. L'oxydation linéaire affecte tous les alliages base cobalt à 1200°C et aurait tendance à concerner plutôt les alliages à basse teneur en carbone à 1100 et à 1000°C. Cependant, quand l'oxydation est de type parabolique, ce sont ces mêmes alliages à basse teneur en carbone qui s'oxydent le moins vite, comme observé précédemment pour les alliages base nickel.

3.3. Traitement des courbes suivant le schéma $\Delta m/S = K_p \cdot (\Delta m/S)^{-1} - K_v$

La figure 6 présente deux tracés de la prise de masse de l'alliage Ni30Cr0,8C pendant son oxydation à 1200°C, d'une part sans correction préalable des mesures suivant l'équation (2) pour la courbe en trait fin (carbone supposé resté dans l'alliage), et d'autre part après application de cette correction pour la courbe en trait épais (carbone supposé parti de l'alliage suivant une cinétique parabolique). Elle illustre l'importance de prendre en compte la perte ou non par l'alliage, du carbone initialement contenu dans la zone qui deviendra la zone décarburée. L'absence de carbures dans cette zone implique que la teneur en carbone y est quasiment nulle (c'est-à-dire négligeable par rapport à la teneur initiale) comme vu antérieurement grâce à la modélisation thermodynamique [13]. Les deux courbes sont très différentes et conduisent à des constantes paraboliques K_p sensiblement différentes. Par contre, la constante de volatilisation est en général très peu modifiée. Cette modification sélective des constantes vient du fait que la perte de masse par départ du carbone est supposée être une fonction en racine carrée du temps comme la profondeur décarburée.

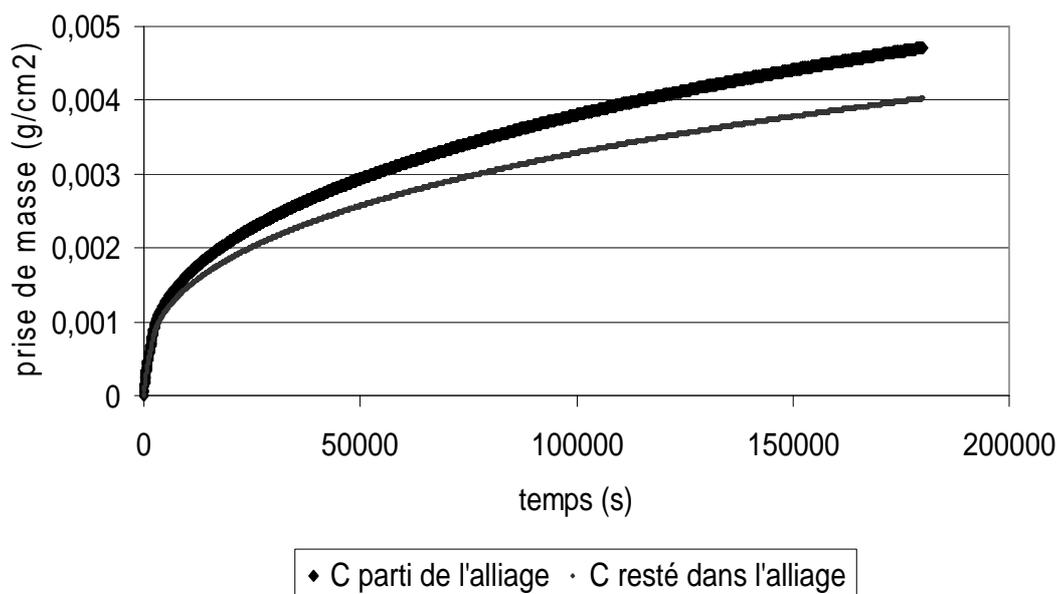


Figure 6. Effet de la prise en compte de la perte de carbone de la zone décarburée sur une courbe de prise de masse (ici Ni-30Cr-0,8C à 1200°C : zone décarburée de 100µm de profondeur).

Etant donnée l'importance que peuvent avoir sur les valeurs des constantes la perte nulle, partielle ou totale du carbone sous forme oxydée gazeuse, deux scénarii extrêmes ont été examinés pour toutes les courbes en vue de leur traitement : aucune perte (pas de correction apportée aux mesures) et perte totale (correction des mesures par ajout d'un terme en racine carrée du temps). Dans ce dernier cas ont été utilisées les valeurs moyennes de la profondeur décarburée qui sont précisées dans un deuxième article [14].

La figure 7 présente deux exemples de tracé de résultats thermogravimétriques en $d(\Delta m/S)/dt = K_p/(\Delta m/S) - K_v$, et la superposition de la courbe $\Delta m/S(t)$ expérimentale avec la courbe mathématique reconstituée à partir des valeurs K_p et K_v déduites sur la précédente.

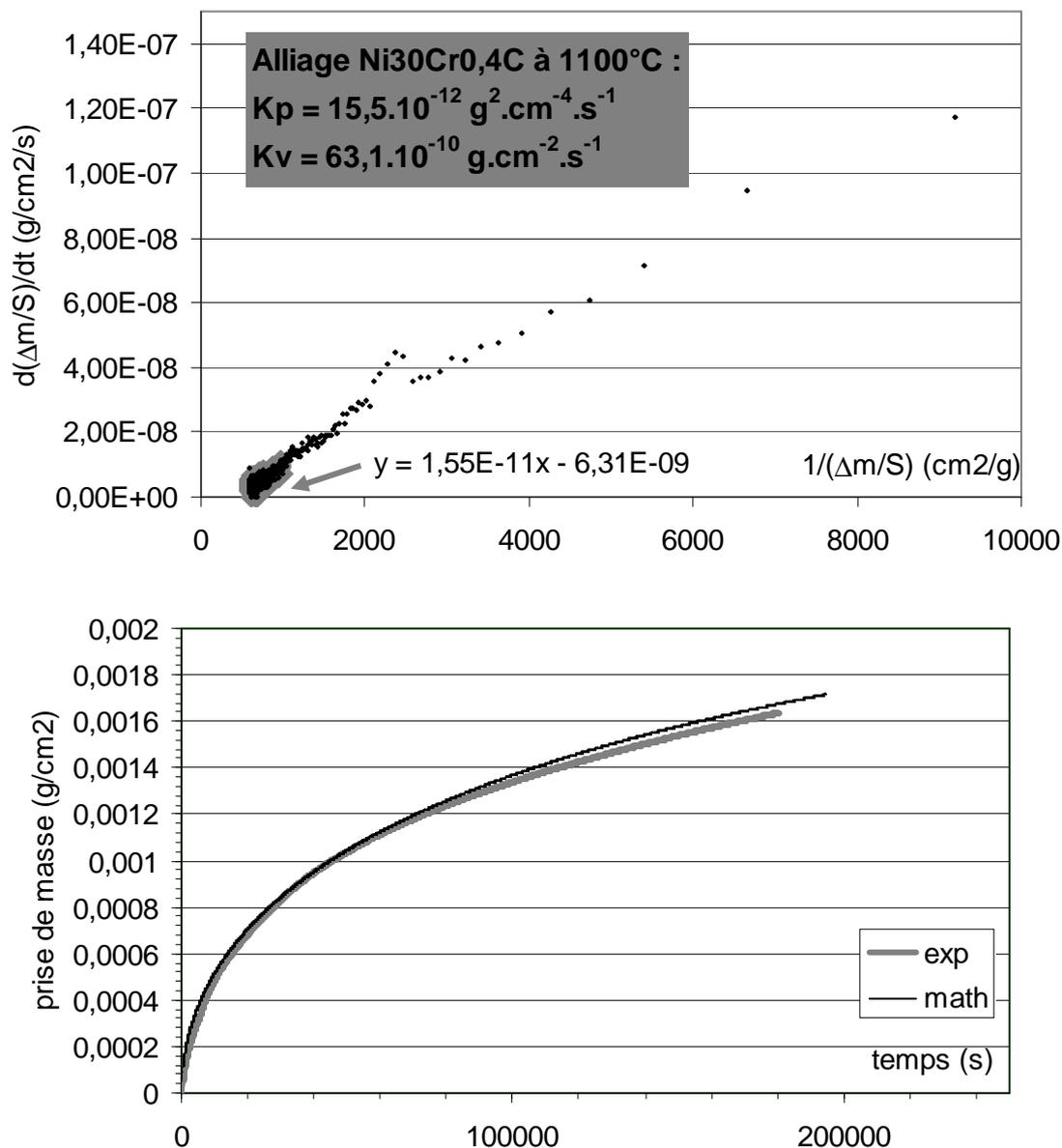


Figure 7a. Exemple de détermination des constantes cinétiques par tracé des prises de masse en $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$ dans un cas de courbe de type parabolique ; validation des valeurs de K_p et K_v par comparaison de courbes.

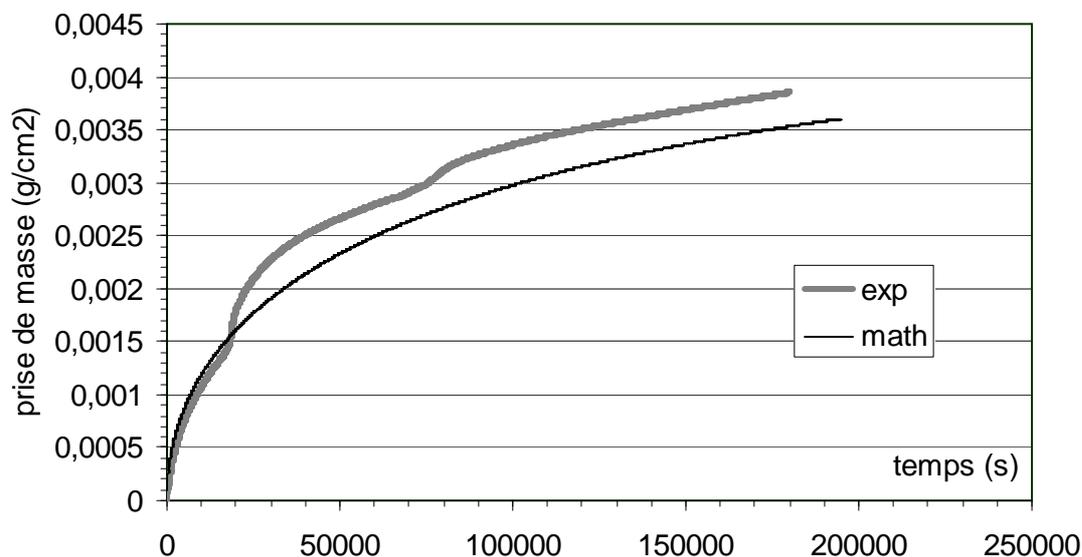
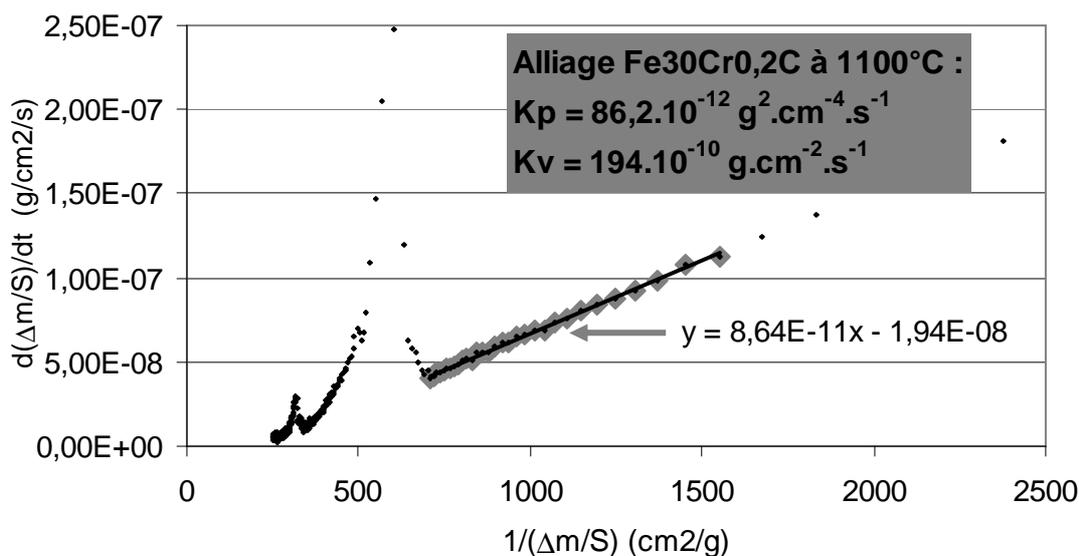


Figure 7b. Exemple de détermination des constantes cinétiques par tracé des prises de masse en $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$ dans un cas de courbe de type parabolique affectée par des décollements d'oxydes ; validation des valeurs de K_p et K_v par comparaison de courbes.

Dans le premier cas, hormis un petit saut probablement dû à un léger décollement d'oxyde, la quasi-totalité de la courbe $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$ réelle présentée en *figure 7a* (Ni₃₀Cr_{0,4}C à 1100°C) est une droite. Le tracé en $1/(\Delta m/S)$ conduit naturellement à un regroupement massif des points sur la gauche, sur lequel l'équation de la droite a été déterminée. Les valeurs de K_p et K_v obtenues semblent très bien caractériser les cinétiques d'épaississement de la couche d'oxyde et de volatilisation de la chromine, puisque la courbe mathématique reconstituée à partir de ces valeurs se superpose très bien à la courbe expérimentale. La courbe $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$ étant plus du type de la courbe modèle de la *figure 1a* que de celle de la *figure 1b*, il semblerait que dans ce cas réel l'oxydation linéaire soit quasiment terminée avant l'arrivée sur le palier et que l'oxydation parabolique soit déjà commencée sur toute la surface. Sur la courbe classique $\Delta m/S$ fonction de t on ne distingue en effet pas de partie linéaire au début de la courbe.

Il en est de même pour le deuxième exemple de courbe (Fe₃₀Cr_{0,2}C à 1100°C) : oxydation parabolique pratiquement dès le début de palier, portion rectiligne initiale sur la courbe d($\Delta m/S$)/dt fonction de 1/($\Delta m/S$) (avant que des décollements d'oxydes n'affectent cette dernière), très bonne superposition de la courbe mathématique à la courbe expérimentale après le décollement. Notons qu'il a été préféré, pour ce deuxième essai, de déterminer K_p et K_v plutôt sur la portion droite du graphe, c'est-à-dire avant les décollements d'oxyde qui ont été manifestement plus importants que celui de la première courbe. On peut cependant remarquer qu'après chaque décollement d'oxyde, la courbe mathématique, même si elle ne se superpose plus à la courbe expérimentale, lui est cependant « parallèle ».

3.4. Valeurs obtenues pour les constantes

Les *tableaux I, II et III*, présentent respectivement les constantes obtenues pour les alliages base nickel, les alliages base fer et les alliages base cobalt. Dans le cas des alliages comportant des carbures, deux valeurs de K_p et de K_v sont fournies suivant que l'on suppose que le carbone de la zone décarburee est resté dans l'alliage (pas de correction, valeurs données en position basse) ou au contraire que l'on suppose que ce carbone a quitté l'alliage (correction, valeurs données en position haute). Compte tenu de la présence ou non de nouveaux carbures à l'interface zone décarburee – cœur de l'alliage, constatée à l'examen métallographique [14], les valeurs de K_p et K_v les plus probables sont mises en caractères **gras**. Lorsqu'il semble que qualitativement on se trouve entre les deux cas extrêmes précédents, ce sont alors les deux lots de valeurs qui sont mis ensemble en **gras**.

Tableau I. Valeurs des constantes cinétiques K₁, K_p et K_v dans le cas des alliages base nickel (**gras** : K_p et K_v les plus probables du point de vue perte/conservation de C par l'alliage ; *italique* : K_p et K_v ne conduisant pas à une très bonne superposition des courbes expérimentale et modélisée)

Alliage	Constante	1000°C	1100°C	1200°C	Ea (kJ/mol)
Ni-30Cr-0,8C	10 ⁸ x K ₁ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	25,1	45,8	80,5	91
	10 ¹² x K _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	8,91 7,13	65,4 55,6	146 121	231
	10 ¹⁰ x K _v (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	16,8 16,0	124 126	212 218	205
Ni-30Cr-0,4C	10 ⁸ x K ₁ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	6,53	20,1	47,3	155
	10 ¹² x K _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	6,22 5,50	18,3 15,50	70,2 59,9	192
	10 ¹⁰ x K _v (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	19,0 18,7	61,3 63,1	84,8 85,8	120
Ni-30Cr-0,2C	10 ⁸ x K ₁ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	9,00	24,1	57,2	144
	10 ¹² x K _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	5,88 5,64	27,5 25,0	83,1 74,0	206
	10 ¹⁰ x K _v (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	17,9 17,9	48,5 48,9	146 149	164
Ni-30Cr	10 ⁸ x K ₁ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	5,77	18,4	29,5	128
	10 ¹² x K _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	2,58	19,8	62,1	249
	10 ¹⁰ x K _v (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	-3,97 (?)	77,3	133	91 (que 2 valeurs)

Tableau II. Valeurs des constantes cinétiques K_l , K_p et K_v dans le cas des alliages base fer
(gras : K_p et K_v les plus probables du point de vue perte/conservation de C par l'alliage ;
italique : K_p et K_v ne conduisant pas à une très bonne superposition des courbes expérimentale et modélisée)

Alliage	Constante	1000°C	1100°C	1200°C	Ea (kJ/mol)
Fe-30Cr-0,8C	$10^8 \times K_l$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	13,2	20,5	48,1	100
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	33,2 <i>28,1</i>	40,8 <i>29,5</i>	142 <i>130</i>	/
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	48,8 <i>49,0</i>	23,7 <i>23,9</i>	276 <i>288</i>	/
Fe-30Cr-0,4C	$10^8 \times K_l$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	4,89	29,0	75,4	214
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	6,38 <i>5,38</i>	59,3 <i>49,1</i>	432 <i>383</i>	330
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	29,6 <i>28,9</i>	74,3 <i>75,1</i>	427 <i>457</i>	210
Fe-30Cr-0,2C	$10^8 \times K_l$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	11,1	38,2	48,7	117
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	19,8 <i>18,3</i>	96,5 (décoll ^{ts}) 86,4 (décoll ^{ts})	158 (décoll ^l) 158 (décoll ^l)	166
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	35,0 <i>35,0</i>	194 (décoll ^{ts}) 194 (décoll ^{ts})	415 (décoll ^l) 415 (décoll ^l)	194
Fe-30Cr	$10^8 \times K_l$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	<i>19,9</i>	<i>47,3</i>	<i>59,1</i>	86
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	<i>130</i>	<i>53,6</i>	<i>112</i>	/
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	<i>269 (?)</i>	<i>97,5</i>	<i>266</i>	/

Dans tous les cas, la cinétique d'oxydation devient logiquement d'autant plus rapide que la température est élevée. Plus précisément, constante d'oxydation linéaire K_l , constante parabolique d'oxydation K_p et constante de volatilisation de la chromine K_v augmentent séparément avec la température. La cinétique reste de type parabolique pour tous les alliages base nickel et les alliages base fer quelle que soit la température. Par contre, pour les alliages base cobalt, la cinétique d'oxydation peut être de type parabolique pour la (les) plus basse(s) température(s), mais elle devient linéaire à 1200°C dans tous les cas et même à 1100°C pour les alliages à taux de carbures faible ou nul. Dans ces derniers cas, le tracé $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$ est une droite de pente très faible dont l'ordonnée à l'origine donne la valeur de la constante d'oxydation linéaire K_l' intervenant dans l'équation de prise de masse $\Delta m/S = K_l' \cdot t$ qui caractérise la cinétique de prise de masse jusqu'à la fin du palier (*figure 8*). C'est ce qui a été fait ici, bien qu'il soit plus simple de la déduire de la pente de la droite de la représentation habituelle $\Delta m/S$ fonction du temps.

Dans le cas des alliages base nickel, la constante linéaire K_l est globalement fonction croissante de la teneur en carbone, quelle que soit la température. A 1000°C, la constante parabolique K_p croît légèrement avec la teneur en carbone. Il en est globalement de même à 1100°C et à 1200°C, mais l'évolution n'est plus monotone puisque l'alliage Ni30Cr0,4C semble s'oxyder moins vite que les deux autres alliages avec carbures, et ce de façon plus franche qu'à 1000°C. La constante de volatilisation K_v est, à température constante, assez variable et ne semble pas vraiment

Tableau III. Valeurs des constantes cinétiques K_1 , K_p et K_v dans le cas des alliages base cobalt
 (**gras** : K_p et K_v les plus probables du point de vue perte/conservation de C par l’alliage ;
italique : K_p et K_v ne conduisant pas à une très bonne superposition des courbes expérimentale et modélisée)

Alliage	Constante	1000°C	1100°C	1200°C	Ea (kJ/mol)
Co-30Cr-0,8C	$10^8 \times K_1$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	10,4	26,2	37,5	101
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	7,10 6,18	42,9 (pdt 14h ; 35,7 décoll ^l)	$10^8 \times K_1$ = 6,01 g.cm ⁻² .s ⁻¹	/
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	16,3 16,3	144 (pdt 14h ; 146 décoll ^l)		/
Co-30Cr-0,4C	$10^8 \times K_1$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	7,66	7,20	29,6	103
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	2,74 2,47	8,68 7,07	$10^8 \times K_1$ = 6,94 g.cm ⁻² .s ⁻¹	/
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	-6,80 -6,82	11,6 11,4		/
Co-30Cr-0,2C	$10^8 \times K_1$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	8,34	10,2	24,1	81
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	1,95 (pdt 25h ; 1,95 décoll ^{ts})	$10^8 \times K_1$ = 0,60 g.cm ⁻² .s ⁻¹	$10^8 \times K_1$ = 2,67 g.cm ⁻² .s ⁻¹	/
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	9,57 (pdt 25h ; 9,57 décoll ^{ts})			/
Co-30Cr	$10^8 \times K_1$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	4,21	14,1	34,0	163
	$10^{12} \times K_p$ (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	1,89 pdt 11h ; décoll ^{ts}	$10^8 \times K_1$ = 8,35 g.cm ⁻² .s ⁻¹	$10^8 \times K_1$ = 12,3 g.cm ⁻² .s ⁻¹	/
	$10^{10} \times K_v$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	8,80 pdt 11h ; décoll ^{ts}			/

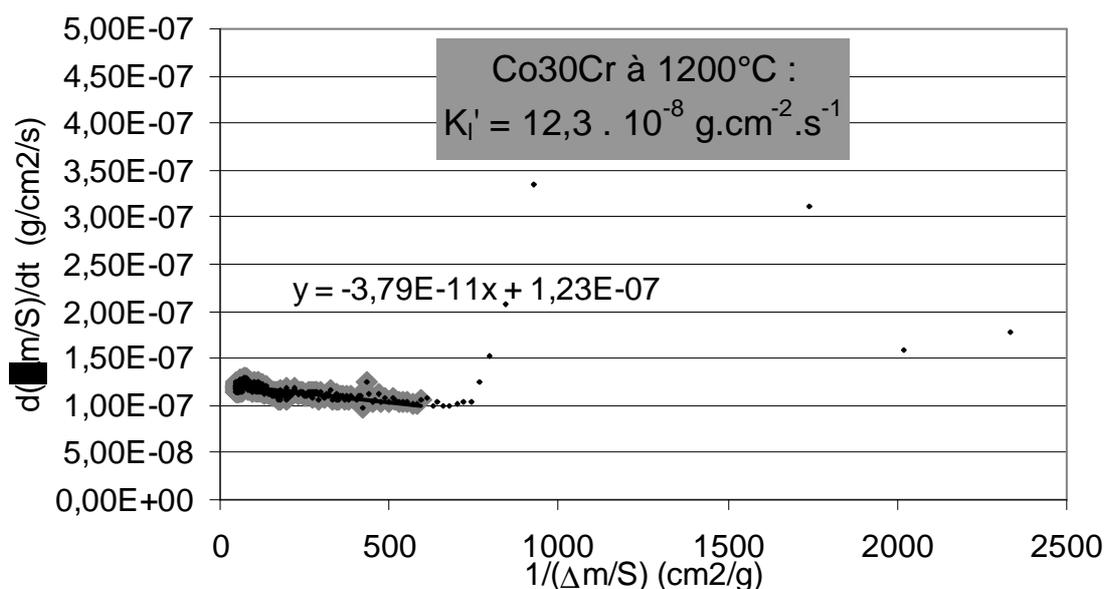


Figure 8. Détermination de la valeur de K_1' sur une courbe $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$.

dépendre de la teneur en carbone. Cependant, hormis à 1000°C où le phénomène de volatilisation est peu prononcé, la vitesse de volatilisation semble toujours plus forte pour l'alliage à 0,8%C que pour les autres.

La dernière colonne du tableau comporte les énergies d'activation correspondant aux différentes constantes (celles correspondant à de très bons alignements des trois points dans la représentation d'Arrhénius sont mises en **gras**). L'énergie d'activation correspondant aux constantes linéaires est du même ordre de grandeur pour les trois alliages les moins chargés en carbures et faiblit sensiblement pour l'alliage à 0,8%C. Celle des constantes paraboliques reste dans les 200-250kJ.mol⁻¹ mais a tendance à être minimale pour les teneurs en carbures intermédiaires. L'énergie d'activation correspondant aux constantes de volatilisation varient sensiblement entre les alliages, sans réelle dépendance vis-à-vis de la teneur en carbone.

Dans le cas des alliages à base de fer, toutes les courbes peuvent en principe être exploitées en vue d'en tirer des valeurs de K_p et de K_v . Cependant, dans la moitié des cas les courbes mathématiques tracées avec ces valeurs ne se superposent pas bien aux courbes expérimentales. Ici aussi, on observe une augmentation des constantes cinétiques d'oxydation lorsque la température s'élève, à l'exception de deux cas à 1000°C (Fe₃₀Cr et Fe₃₀Cr_{0,8}C) pour lesquels K_p et K_v sont particulièrement élevées et supérieures à celles observées à 1100°C. D'ailleurs, dans le cas de l'alliage Fe₃₀Cr à 1000°C il n'a pas précisément été possible de bien représenter la courbe expérimentale avec une courbe modélisée. D'une manière générale, à la différence des alliages base nickel il n'apparaît aucune dépendance évidente des constantes vis-à-vis de la teneur en carbone. Certaines valeurs de constantes K_p et K_v paraissent également très différentes de celles obtenues par les alliages base nickel correspondants pour les mêmes températures (par exemple K_v de l'alliage Fe₃₀Cr_{0,2}C à 1100 et 1200°C). Les points représentant les constantes dans la représentation d'Arrhénius ne sont vraiment très bien alignés que dans deux cas (constantes linéaire et parabolique pour l'alliage Fe₃₀Cr_{0,4}C), fait probablement lié au problème généralement rencontré dans le cas de ces alliages base fer pour bien représenter la courbe expérimentale à partir des constantes cinétiques déterminées. Aussi les comparaisons des énergies d'activations entre alliages ne peuvent-elles pas être faites.

La constante linéaire des alliages base cobalt ne varie avec la teneur en carbone de façon monotone (croissante dans ce cas) que pour 1000°C. Aux deux températures supérieures, celle de l'alliage le plus chargé en carbone est supérieure aux constantes linéaires des autres alliages, tandis que les valeurs minimales sont obtenues pour les teneurs en carbone intermédiaires. A 1000°C toujours, la constante parabolique croît également avec la teneur en carbone. A 1100 et 1200°C il n'est plus possible d'établir un tel classement puisque certains alliages s'oxydent essentiellement de façon linéaire. Il semblerait cependant qu'à ces températures, ce sont les alliages qui contiennent le moins de carbures qui sont concernés par cette oxydation linéaire alors que les plus chargés en carbures conservent pour 1100°C aussi, un régime d'oxydation parabolique sur les 50 premières heures.

4. DISCUSSION

Suivant l'élément constituant la base de ces alliages simplifiés, le comportement en oxydation à haute température peut être très différent. Le nickel conduit à des alliages se protégeant rapidement et de façon pérenne (au moins sur 50 heures) par une couche de chromine continue. Ceci se traduit premièrement par des courbes de prise de masse qui sont toutes d'allure parabolique, et qui ont pu être facilement traitées en représentation $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$, ce qui a permis de préciser simultanément les valeurs de la constante parabolique K_p et de la constante de volatilisation K_v . Celles-ci ont conduit à des courbes mathématiques se superposant généralement

bien aux courbes expérimentales. Les constantes K_p sont caractérisées par des valeurs faibles caractéristiques de l'interposition d'une couche d'oxyde stoechiométrique entre l'alliage et l'air, et qui sont de même niveau que des résultats antérieurs aux mêmes températures ([15] par exemple). Les constantes de volatilisation sont aussi de même ordre de grandeur que les vitesses de volatilisation de Cr_2O_3 aux mêmes températures déterminées dans des travaux antérieurs [16-20].

Par contre les alliages base fer ont en général conduit à des courbes plus accidentées sur lesquelles il a cependant toujours été possible de déterminer des valeurs de K_p et de K_v , mais la courbe théorique reconstruite à partir de ces valeurs ne se superpose souvent pas bien à la courbe expérimentale, ce qui affecte leur pertinence. Les valeurs de K_p et de K_v sont dans la plupart des cas plus élevées que pour l'alliage base nickel avec la même teneur en carbone et oxydé à la même température. Certaines valeurs très élevées ont notamment été obtenues.

Les alliages de cobalt ne s'oxydent avec une cinétique de prise de masse parabolique qu'à $1000^\circ C$ se maintenant sur 50 heures, ce au prix de décollements de la couche d'oxyde dans la plupart des cas. Malgré que le régime parabolique soit affecté par ce dernier phénomène, la cinétique d'oxydation parabolique aurait tendance à être moins rapide que pour les alliages base nickel. Aux deux plus hautes températures, cette cinétique cède la place à une oxydation linéaire, phénomène manifestement retardé (uniquement pour $1100^\circ C$) par la présence d'une forte densité de carbures. Ces derniers facilitent en effet la diffusion du chrome en direction du front d'oxydation, donc l'édification et l'entretien de la couche de chromine.

On retrouve ainsi des observations relativement bien connues sur les comportements respectifs des éléments nickel, fer et cobalt du point de vue cinétique de prise de masse et constantes paraboliques. Par contre l'évolution de la cinétique de volatilisation de la chromine en fonction de l'élément de base et de la densité des carbures l'est moins, et il est apparu des différences que l'examen métallographique des échantillons oxydés est susceptible d'aider à expliquer [14].

Rappelons que la détermination des constantes cinétiques a pu être réalisée en traitant les résultats thermogravimétriques en représentation $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$. Ceci a été plus ou moins facile suivant les couples (alliage, température), et a conduit à la détermination de K_p et K_v , ou seulement à celle de la vitesse de prise de masse en oxydation linéaire. Cette technique a permis de voir dans certains cas que la cinétique pouvait être en effet essentiellement linéaire alors que la courbe de prise de masse $\Delta m/S$ en fonction simplement du temps était qualitativement d'allure parabolique. Par comparaison à la technique dont elle est dérivée, qui consiste à tracer $(\Delta m/S).d(\Delta m/S)/dt$ en fonction de $-\Delta m/S$ et qui a été antérieurement utilisée sur des superalliages [5,6], celle-ci présente un avantage. En effet, ne pas multiplier le terme dérivé par la valeur actuelle de la prise de masse surfacique vers la fin d'essai, soit au moment où le premier est relativement instable du fait de la vitesse de prise de masse lente alors que la seconde a atteint une grande valeur, permet de minimiser les fluctuations de fin d'essai ce qui se traduit par un nuage de points plus étroit et donc plus proche de la forme d'un segment de droite. En revanche, l'abscisse $1/(\Delta m/S)$ étant l'inverse d'un terme croissant avec le temps, il se produit un tassement des points correspondant à la majorité de l'essai, ce qui oblige à ajuster l'échelle de l'axe des abscisses pour visualiser le nuage de points servant à la détermination.

Enfin, une partie du chrome s'oxydant en chromine au sein de la couche d'oxyde extérieure protectrice provient des carbures intergranulaires d'une zone superficielle d'alliage devenant progressivement la zone décarburée qui peut être aisément observée sur les échantillons oxydés après préparation métallographique adéquate. Ces mêmes carbures libèrent du carbone qui peut s'oxyder sous forme gazeuse et quitter l'alliage ou rester dans ce dernier en diffusant progressivement vers l'intérieur pour provoquer des modifications ou précipitations de carbures dans la zone frontière entre la zone décarburée et le reste de l'alliage qui est non affecté par l'oxydation. Dans le cas où ce carbone quitte en effet l'alliage, la perte de masse peut mériter d'être prise en compte afin de ne pas sous-estimer la rapidité de l'oxydation. Dans les cas où cette

correction était à faire dans le présent travail, la constante parabolique mesurée était en effet en réalité plus grande qu'en apparence (d'environ 10%), tandis que cela n'avait que peu d'effet sur la constante de volatilisation. Cela peut s'expliquer par le fait que la perte de masse par départ du carbone a été supposée parabolique, à l'instar de la vitesse de développement de la zone décarburée. Une loi linéaire, moins probable, aurait sans doute conduit au résultat inverse (K_p inchangée, K_v surestimée).

5. CONCLUSIONS

Le comportement en oxydation des alliages M-Cr-C (M = Ni, Fe et Co), bases de la plupart des superalliages de fonderie, est fortement dépendant de l'élément de base et de la densité des carbures de chrome, non seulement d'un point de vue global et de la constante parabolique d'oxydation, mais également de la constante de volatilisation K_v que le traitement des données en $d(\Delta m/S)/dt$ fonction de $1/(\Delta m/S)$ a permis d'estimer aussi. Dans certains cas, les valeurs de K_v obtenues étaient sensiblement inférieures ou supérieures aux vitesses de volatilisation de la chromine déterminées dans des travaux antérieurs. Certaines de ces différences seront expliquées dans un second article traitant de l'analyse des zones affectées par l'oxydation [14].

6. REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier Lionel ARANDA pour la réalisation des essais thermogravimétriques.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] E.F. Bradley, Superalloys: A technical guide. ASM International, Metals Park (1988).
- [2] C.T. Sims, W.C. Hagel, The superalloys. John Wiley & Sons, New York (1972).
- [3] P. Kofstad, High temperature corrosion. Elsevier applied science, London (1988).
- [4] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique, EDPSciences, Paris (2000).
- [5] 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 à base de nickel contenant du tantale, Ann. Chim. Sci. Mat., 31 (2) (2006) 213-235.
- [6] P. Berthod, S. Raude, A. Chiaravalle, Etude cinétique de l'oxydation à haute température et de la volatilisation de la chromine pour des superalliages de fonderie renforcés par carbures. Partie II : Cas de superalliages base cobalt et effet de la finesse microstructurale, Ann. Chim. Sci. Mat., 31 (2) (2006) 237-258.
- [7] P. Berthod, S. Noël, L. Aranda, Influence de l'orientation dendritique sur la cinétique d'oxydation à haute température d'alliages de nickel contenant des carbures, Ann. Chim. Sci. Mat., 33 (1) (2008) 59-80, sous presse.
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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.

- [11] 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.
- [12] P. Berthod, Influence of chromium carbides on the high temperature oxidation behavior and on chromium diffusion in nickel-base alloys. *Oxidation of Metals*, 68 (2007) 77-96.
- [13] 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.
- [14] P. Berthod, Influence de l'élément de base et de la densité des carbures sur l'oxydation à haute température d'alliages ternaires M-30Cr-xC. Partie II : Caractérisation de la microstructure sub-corticale, soumis à *Ann. Chim. Sci. Mat.*
- [15] P. Moulin, A.M. Huntz, P. Lacombe, Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr, *Acta Metall.* 28 (1980) 745-756.
- [16] W.C. Hagel, Factors Controlling the High-Temperature Oxidation of Chromium, *Transactions of the ASM*, 56 (1963) 583-599.
- [17] 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.
- [18] H.C. Graham, H.H. Davis, Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, 54(2) (1971) 89-93.
- [19] 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.
- [20] 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.