



Influence des carbures de chrome sur le comportement en oxydation à haute température d'alliages métalliques réfractaires et sur la volatilisation de la couche protectrice de chromine

P. Berthod, L. Aranda, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555)
Université Henri Poincaré Nancy 1
BP 239 – 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex - FRANCE

Etude du comportement en oxydation à haute température d'alliages :

de Nickel : base Ni-30Cr,

avec 0%, 0,2%, 0,4% et 0,8% C

de Fer : base Fe-30Cr,

avec 0%, 0,2%, 0,4% et 0,8% C

de Cobalt : base Co-30Cr,

avec 0%, 0,2%, 0,4% et 0,8% C

par thermogravimétrie à 1000, 1100 et 1200°C sur 50 heures,

et dépouillement suivant : $m \cdot \frac{dm}{dt} = K_p - K_v \cdot m$

$$m \cdot \frac{dm}{dt} = f(-m) \rightarrow \text{droite}$$

ordonnée à $m = 0 \rightarrow K_p$

pente $\rightarrow K_v$

Exemples pour des courbes synthétiques :

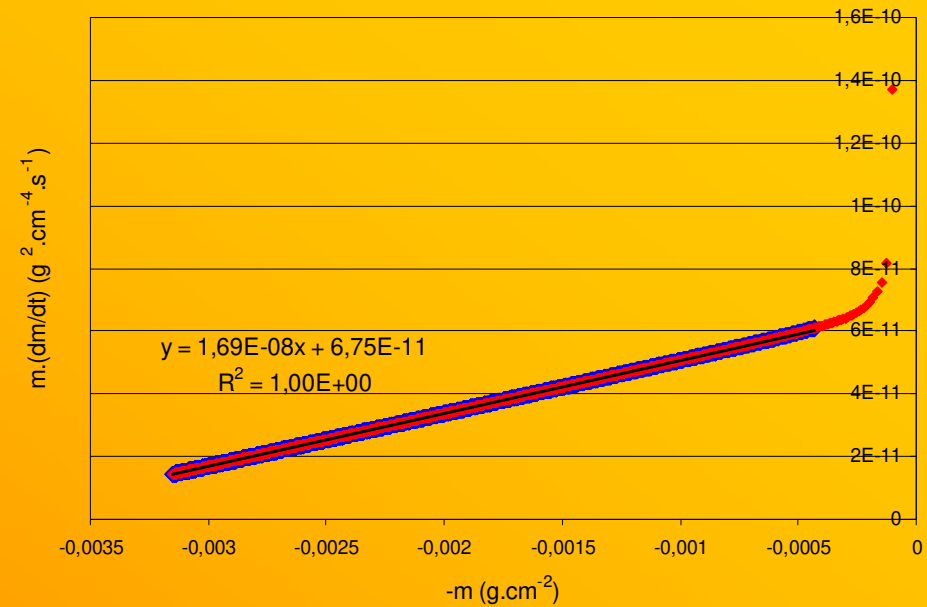
$$(dm)_{n+1} = \frac{Kp}{m_n} \cdot dt - Kv \cdot dt$$

$$m \cdot \frac{dm}{dt} = Kp - Kv \cdot m$$

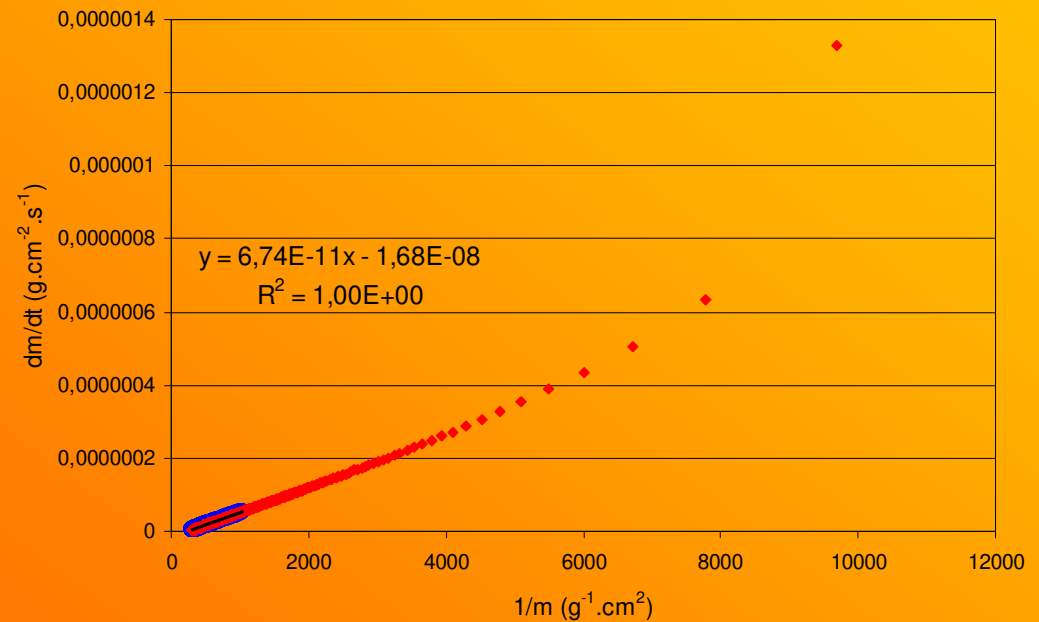
On peut aussi tracer dm/dt en fonction de 1/m : Kp = pente et Kv = opposé de l'ordonnée à l'origine

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{1}{m} \right) \cdot Kp - Kv$$

1200°C : Kp = 67,3E-12 g².cm⁻⁴.s⁻¹ Kv = 168E-10 g.cm⁻².s⁻¹

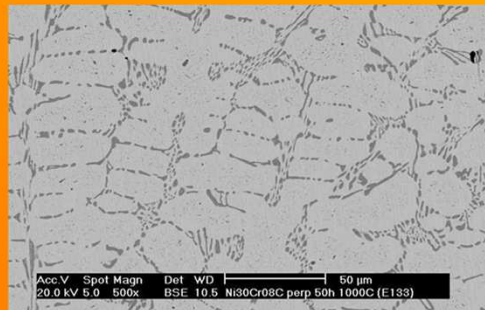


1200°C : Kp = 67,3E-12 g².cm⁻⁴.s⁻¹ Kv = 168E-10 g.cm⁻².s⁻¹

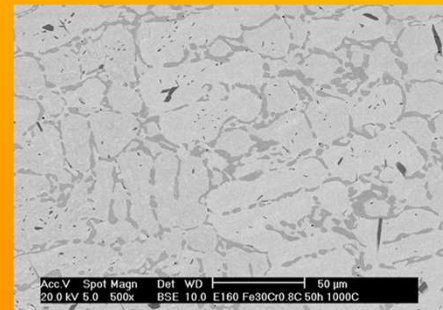


Alliages étudiés

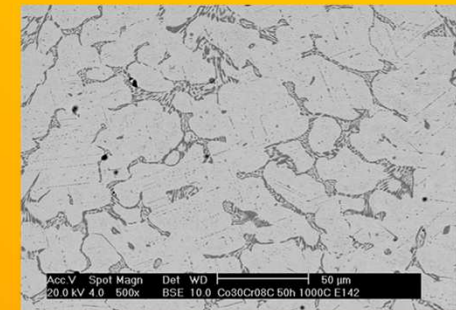
Base Nickel (% massiques)	Base Fer (% massiques)	Base Cobalt (% massiques)
Ni-30Cr-0,8C	Fe-30Cr-0,8C	Co-30Cr-0,8C
Ni-30Cr-0,4C	Fe-30Cr-0,4C	Co-30Cr-0,4C
Ni-30Cr-0,2C	Fe-30Cr-0,2C	Co-30Cr-0,2C
Ni-30Cr	Fe-30Cr	Co-30Cr



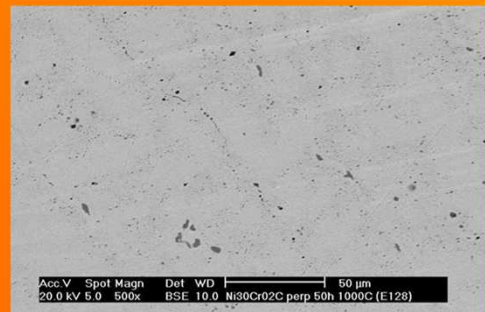
Ni-30Cr-0,8C



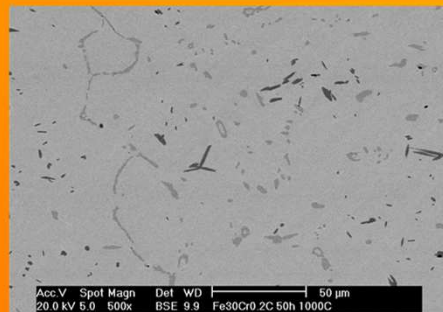
Fe-30Cr-0,8C



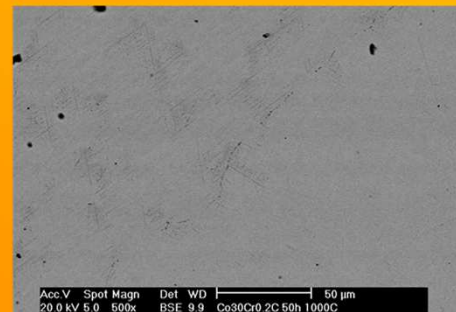
Co-30Cr-0,8C



Ni-30Cr-0,2C



Fe-30Cr-0,2C



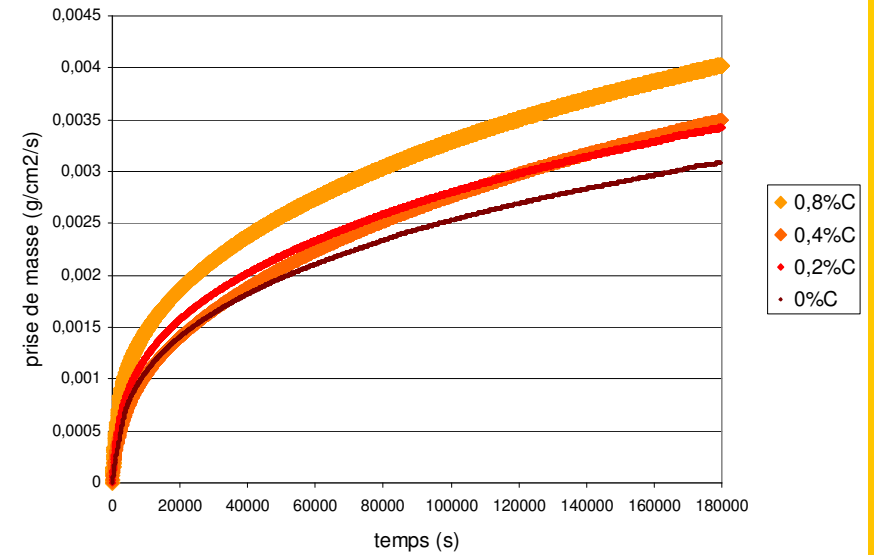
Co-30Cr-0,2C

Alliages de nickel : courbes brutes

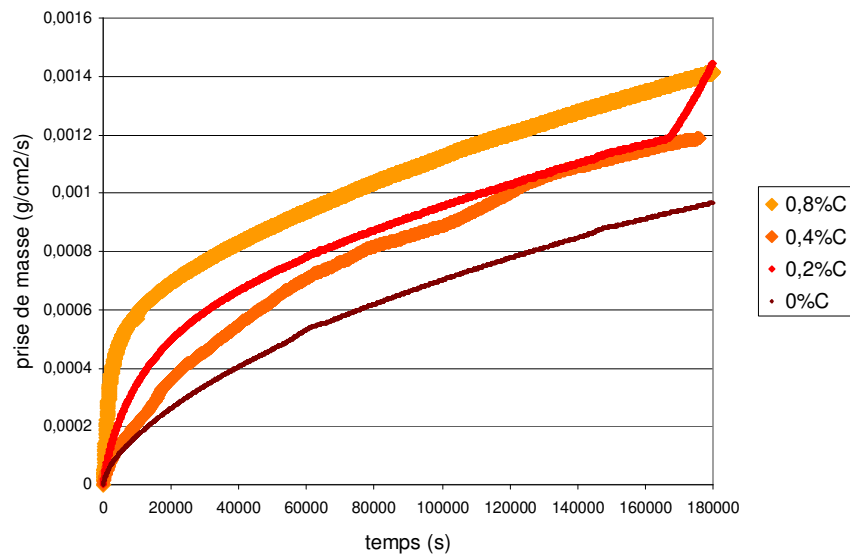
- cinétique parabolique

- vitesse de prise de masse croissant avec %C (en général)

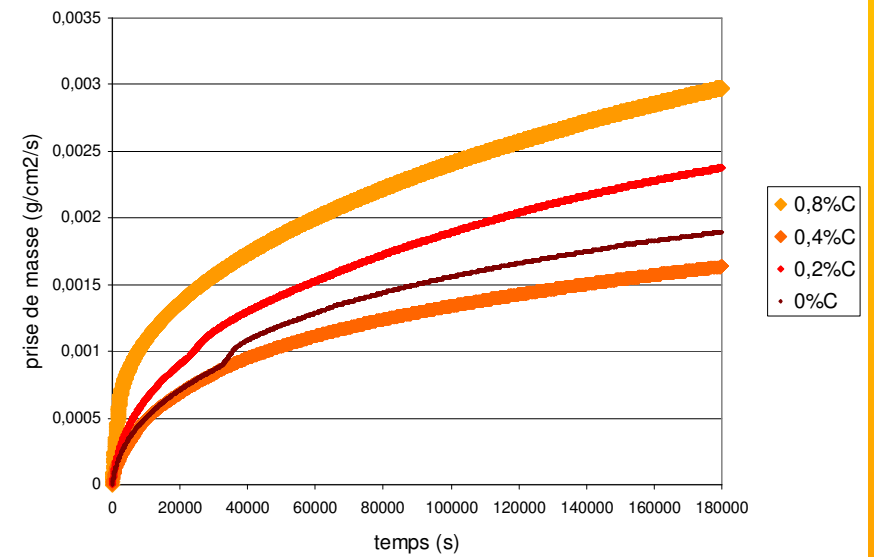
Ni-30%Cr-x%C à 1200°C



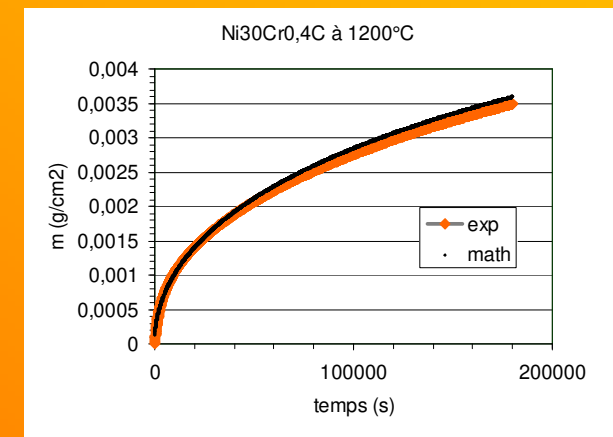
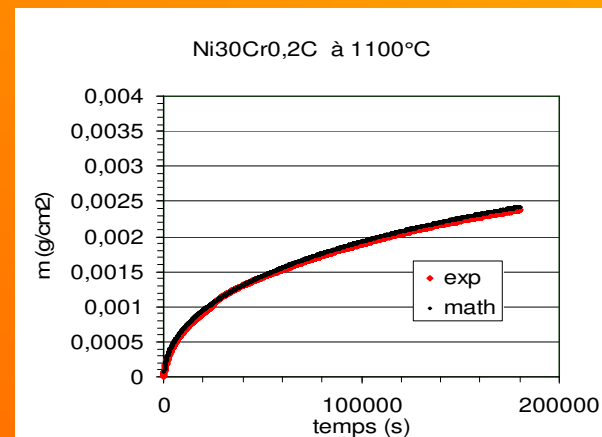
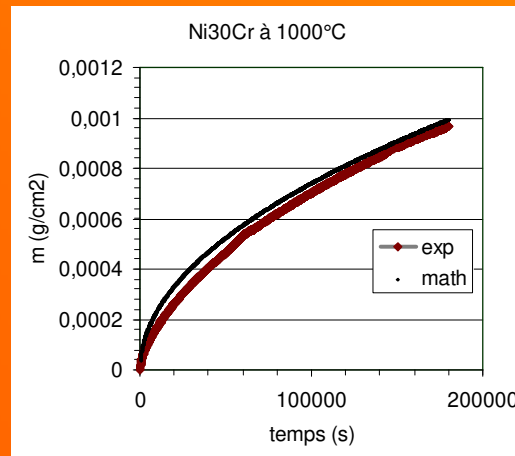
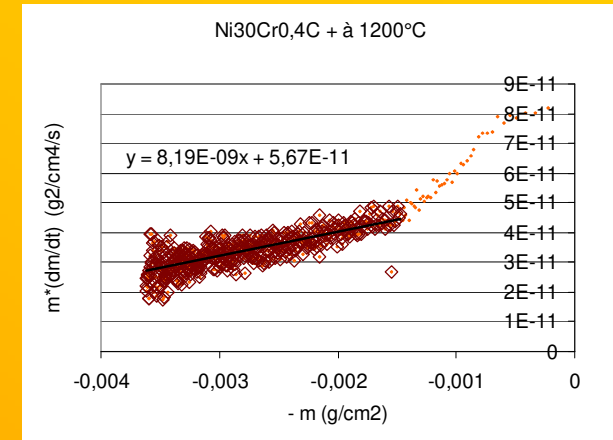
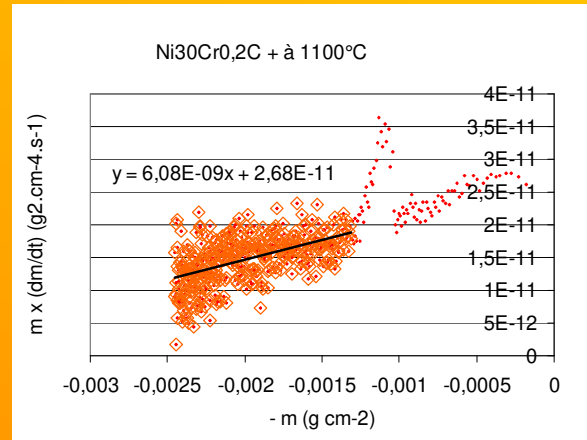
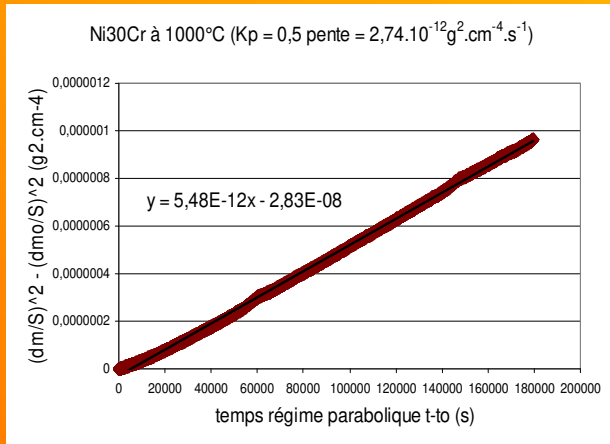
Ni-30%Cr-x%C à 1000°C



Ni-30%Cr-x%C à 1100°C



Alliages de nickel : détermination des constantes cinétiques



Alliages de nickel : résultats cinétiques et métallographiques

Ni-30%Cr -x %C 1200°C	K _p simple corrigé m ₀ x10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹	K _p x10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹	K _v x10 ⁻¹⁰ g.cm ⁻² .s ⁻¹
0,8	67	95	147
0,4	63	57	82
0,2	33	68	127
0	30	64	134

Ni-30%Cr -x %C 1100°C	K _p simple corrigé m ₀ x10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹	K _p x10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹	K _v x10 ⁻¹⁰ g.cm ⁻² .s ⁻¹
0,8	33	46	87
0,4	12	16	66
0,2	24	27	61
0	14	22	83

Ni-30%Cr -x %C 1000°C	K _p simple corrigé m ₀ x10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹	K _p x10 ⁻¹² g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹	K _v x10 ⁻¹⁰ g.cm ⁻² .s ⁻¹
0,8	6,7	6,9	14
0,4	4,4	5,4	15
0,2	7,1	5,7	19
0	2,7	2,8	0,72

- Toutes courbes

dépouillables en K_pK_v

- K_p ds $m = (2.K_p.t)^{1/2}$
augmente avec T et %C

- K_p ds $m \cdot \frac{dm}{dt} = K_p - K_v.m$

augmente avec T

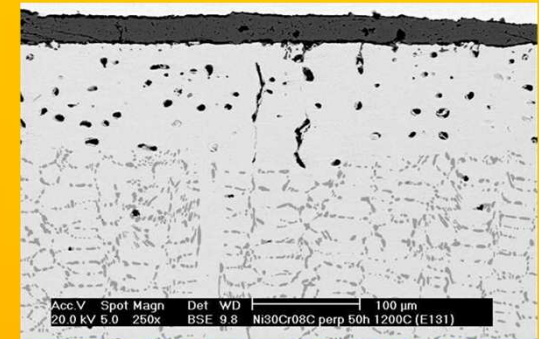
et global¹ ↑ quand %C ↑

- K_v ds $m \cdot \frac{dm}{dt} = K_p - K_v.m$

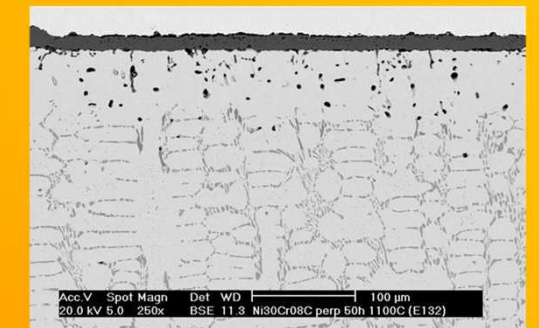
augmente avec T

et varie avec %C (minimal
vers 0,2-0,4 à T > 1000°C)

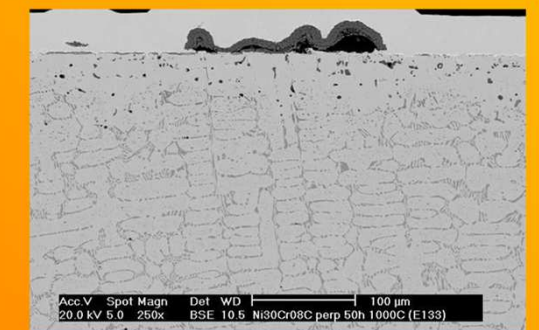
comportement
Cr₂O₃ - formeur



Ni-30Cr-0,8C après 50h à 1200°C



Ni-30Cr-0,8C après 50h à 1100°C

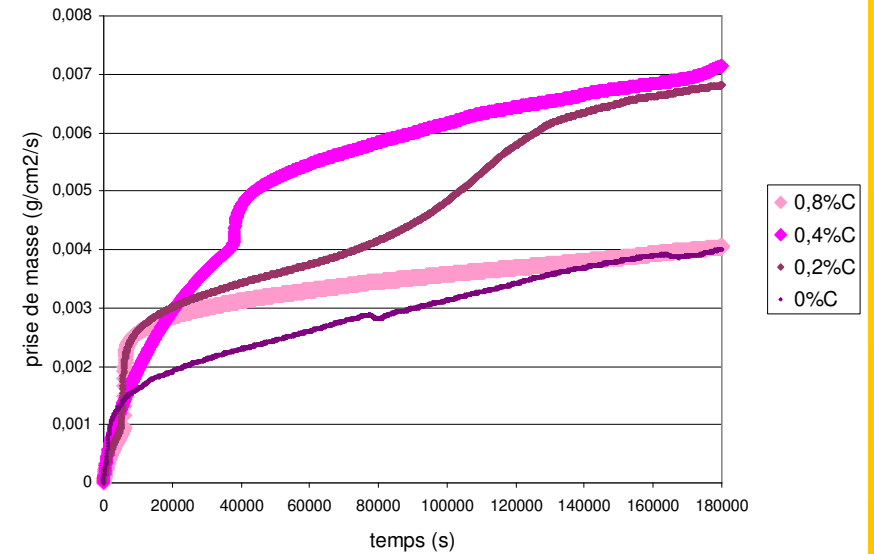


Ni-30Cr-0,8C après 50h à 1000°C

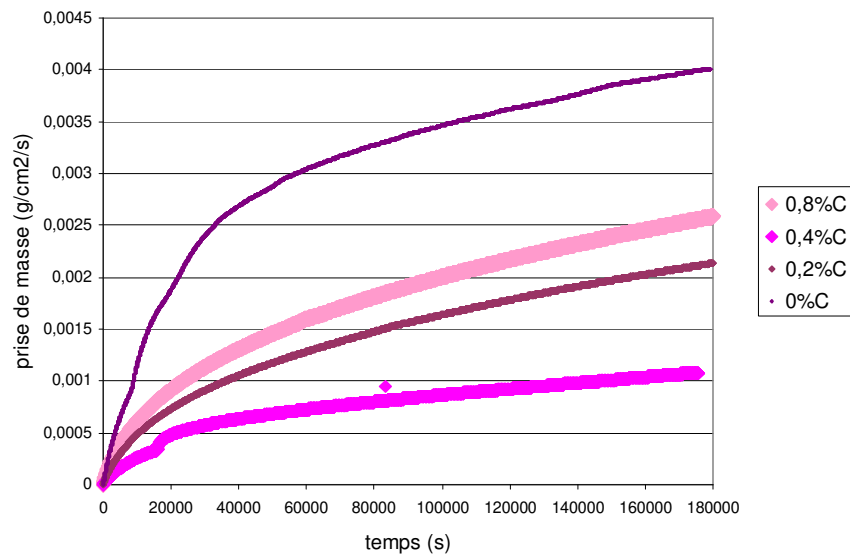
Alliages de fer : courbes brutes

- cinétique à tendance parabolique
- nombreux décollements de l'oxyde extérieur
- tendance à une oxydation plus rapide des bas %C par rapport aux hauts %C

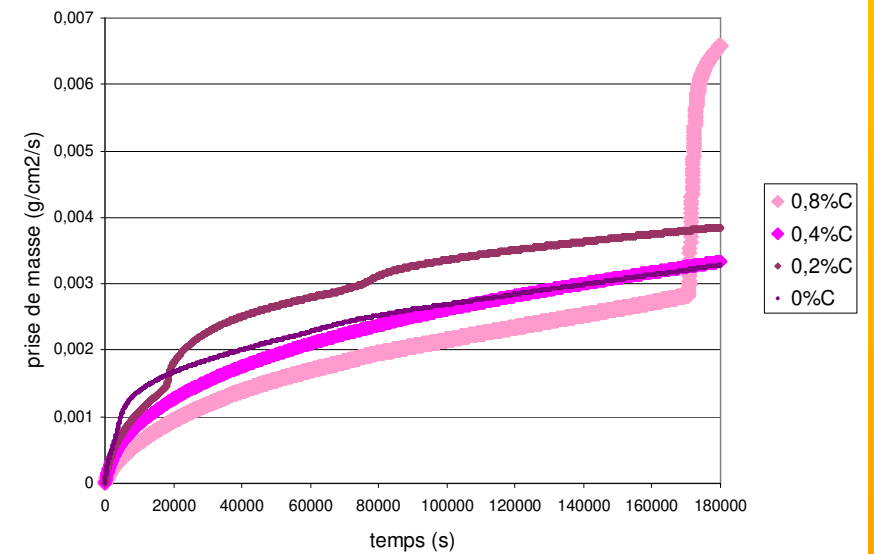
Fe-30%Cr-x%C à 1200°C sdc



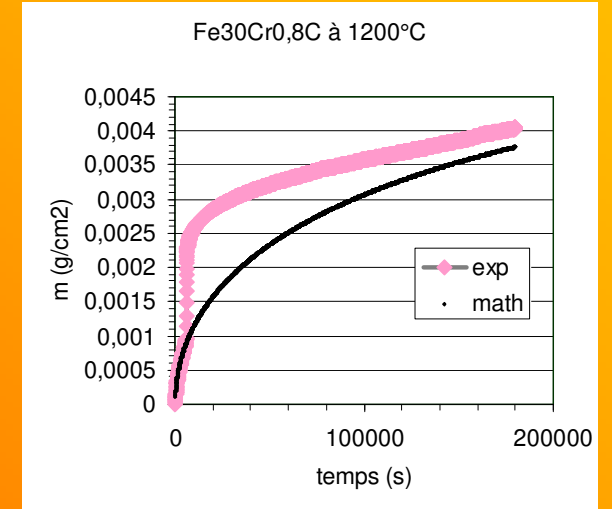
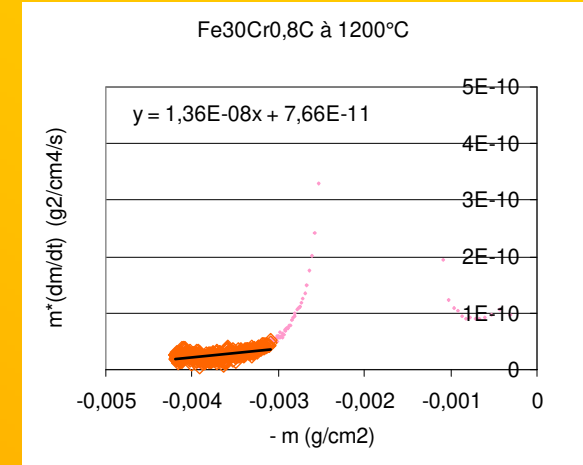
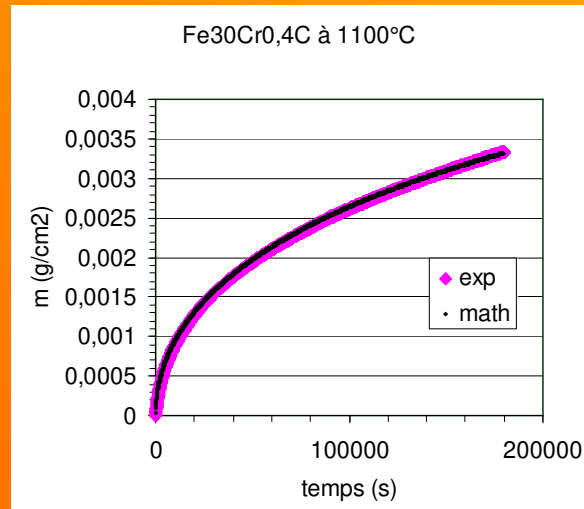
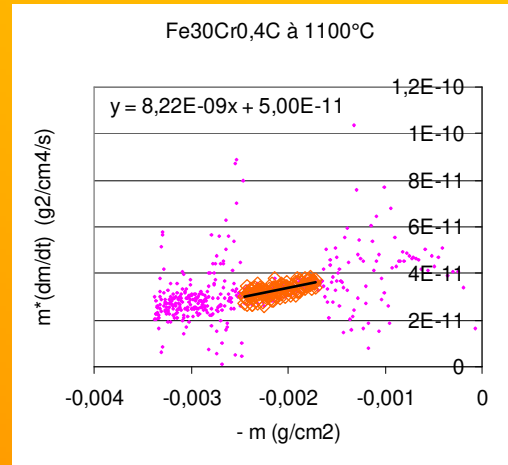
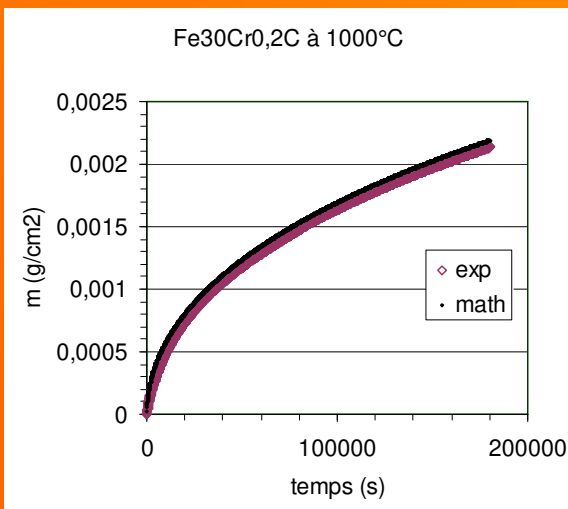
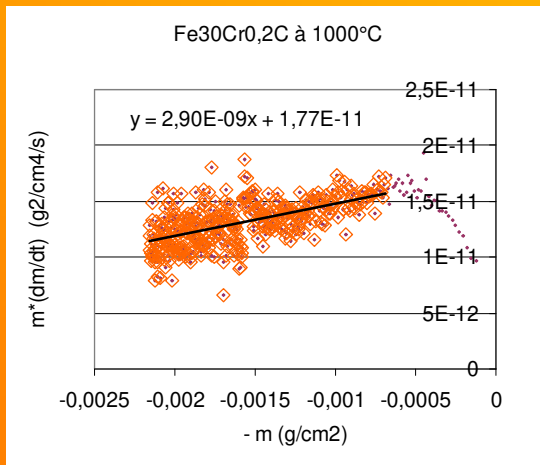
Fe-30%Cr-x%C à 1000°C



Fe-30%Cr-x%C à 1100°C



Alliages de fer : détermination des constantes cinétiques



Alliages de fer : résultats cinétiques et métallographiques

Fe-30% Cr -x % C 1200°C	K_p $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_p Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	K_v $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_v Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
0,8	77	95	136	147
0,4*	373	57	440	82
0,2	170	68	472	127
0	72	64	76	134

Fe-30% Cr -x % C 1100°C	K_p $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_p Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	K_v $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_v Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
0,8	25	46	4,3	87
0,4*	50	16	82	66
0,2	88	27	195	61
0	44	22	66	83

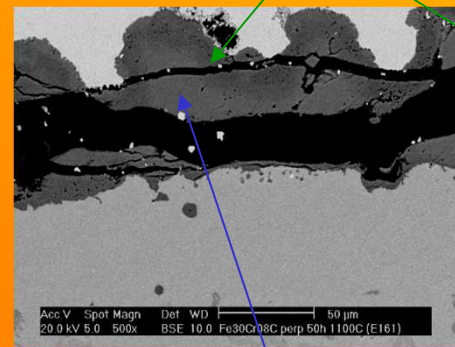
Fe-30% Cr -x % C 1000°C	K_p $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_p Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	K_v $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_v Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
0,8	27	6,9	42	14
0,4*	4,4	5,4	14	15
0,2	18	5,7	29	19
0	128	2,8	258	0,7

Toutes courbes a priori
dépouillables en $K_p K_v$

≠ lié à la nature de
l'oxyde extérieur
formé ?

cas par exemple de
Fe30Cr0,8C :

oxyde de **Cr (maj.)** et Fe

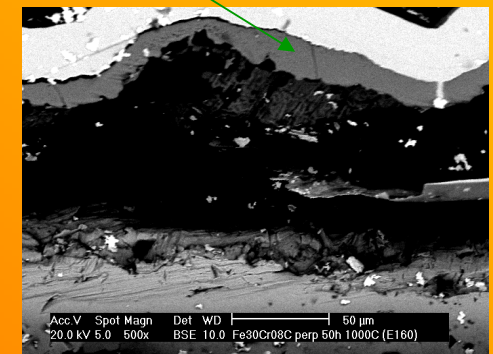
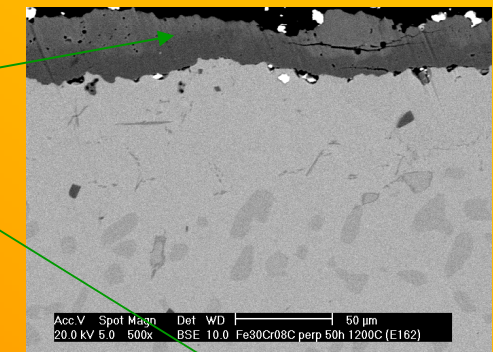


+ oxyde de **Fe (maj.)** et Cr

- soit volatilisation très
forte (/ aux base Ni)

- soit volatilisation très
faible (/ aux base Ni)

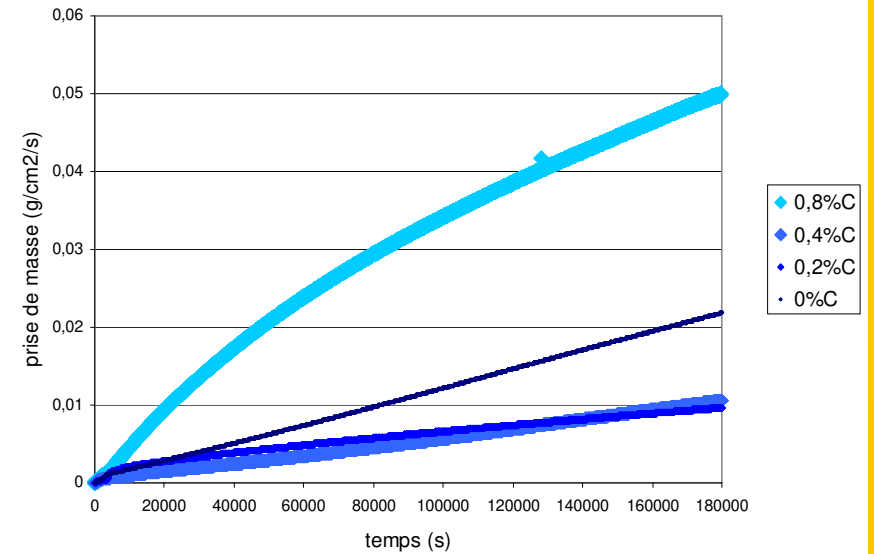
- soit volatilisation
similaire aux base Ni



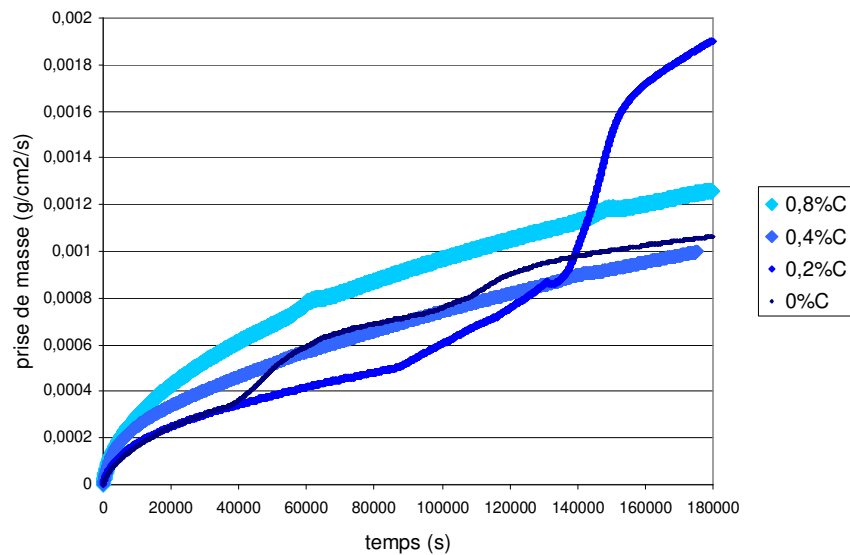
Alliages de cobalt : courbes brutes

- cinétique à tendance parabolique
- nbx décoll^{és} d'oxyde, parfois oxyd. linéaire
- vitesse de prise de masse semblant croître avec %C

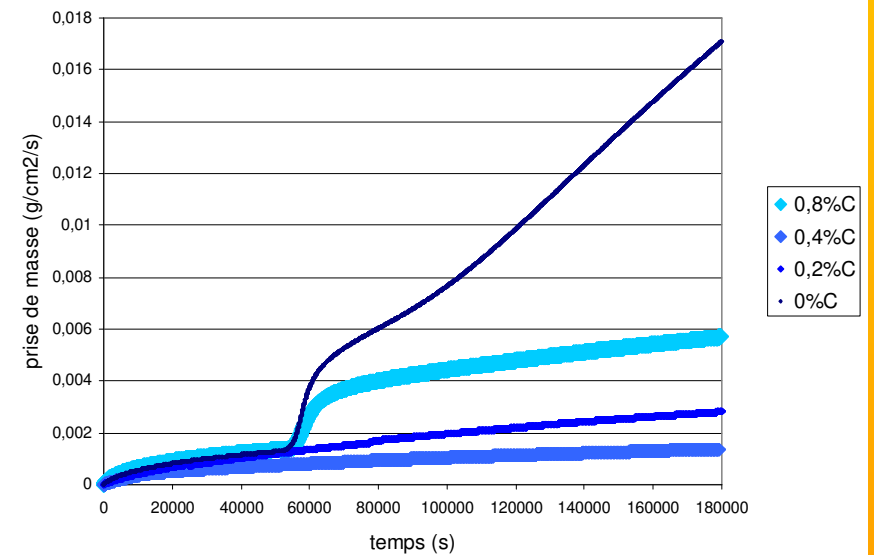
Co-30%Cr-x%C à 1200°C



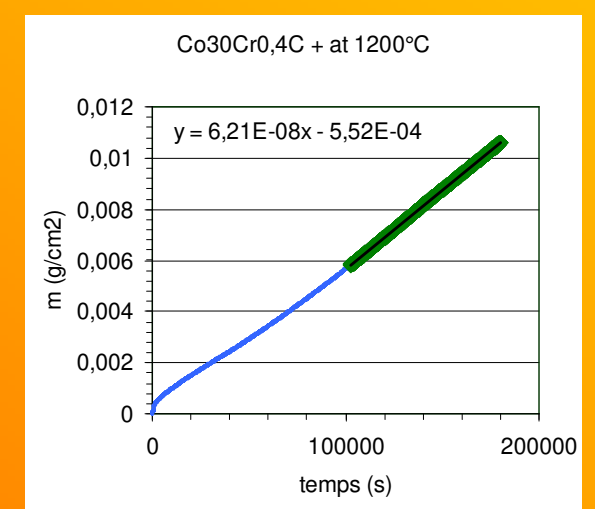
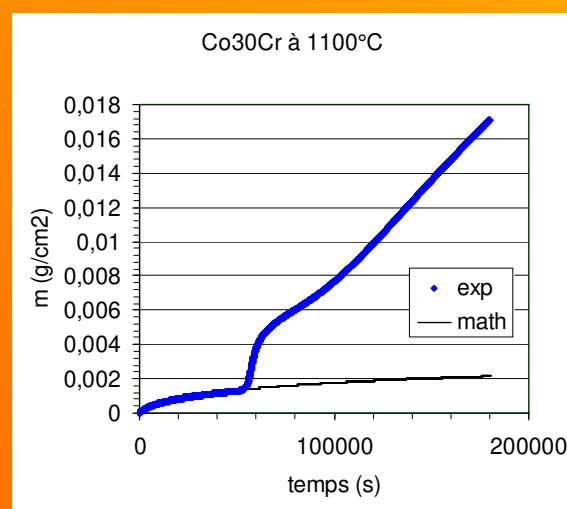
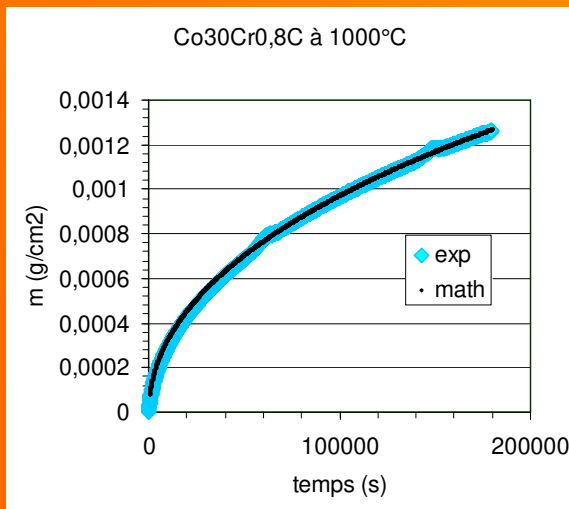
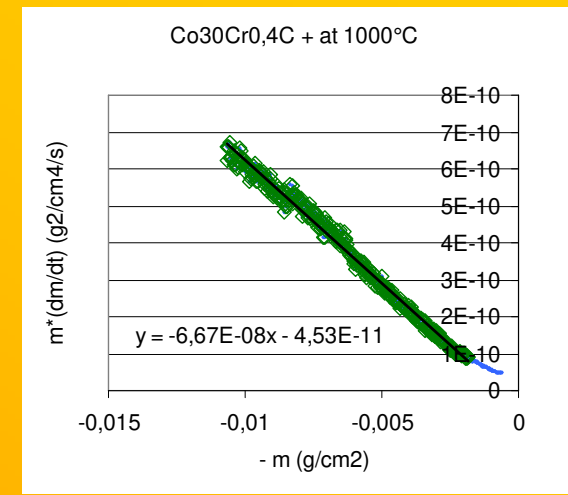
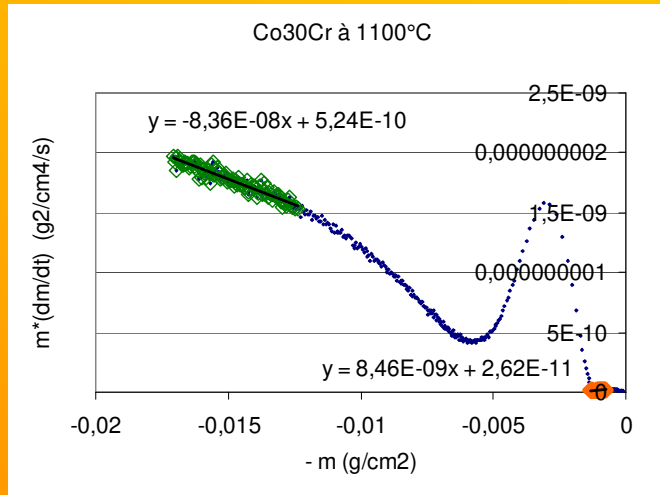
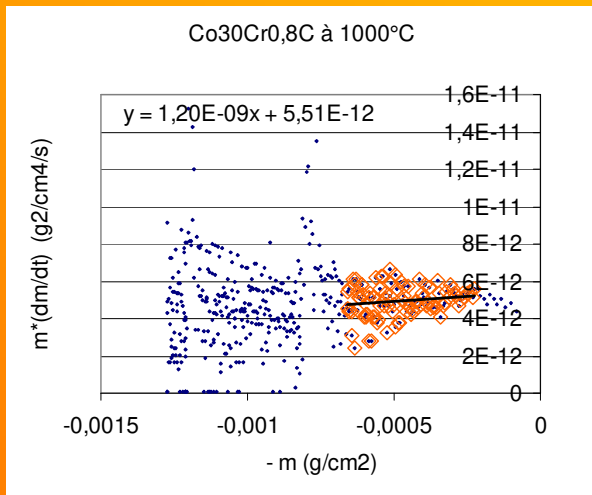
Co-30%Cr-x%C à 1000°C



Co-30%Cr-x%C à 1100°C



Alliages de cobalt : détermination des constantes cinétiques



Alliages de cobalt : résultats cinétiques et métallographiques

Co-30% Cr -x % C 1200°C	K_p $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	K_v $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	K_l $\times 10^{-8} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (durée (h))	K_l (c. $K_p K_v$) $\times 10^{-8} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (durée (h))
0,8	linéaire	linéaire	19,3 (32h-50h)	6,6
0,4	linéaire	linéaire	6,21 (29h-50h)	6,7
0,2	linéaire	linéaire	3,82 (27h-50h)	2,55
0	linéaire	linéaire	12,0 (5h - 50h)	12,1 (en $K_p K_v$)

Co-30% Cr -x % C 1100°C	K_p $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_p Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	K_v $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_v Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
0,8	32 (0h à 16h)	46	117 (0h à 16h)	87
0,4	8,2	16	29	66
0,2	30	27	15	61
0	26 (0h à 15h)	22	85 (0h à 15h)	83

Co-30% Cr -x % C 1000°C	K_p $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_p Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	K_v $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Rappel K_v Ni-30Cr-x%C $\times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
0,8	5,5	6,9	12	14
0,4	3,5	5,4	6,4	15
0,2	1,5	5,7	-0,42	19
0	2,0	2,8	16	0,7

Toutes courbes $T < 1200^\circ\text{C}$

dépouillables en $K_p K_v$

- soit oxydation linéaire
($T = 1200^\circ\text{C}$)

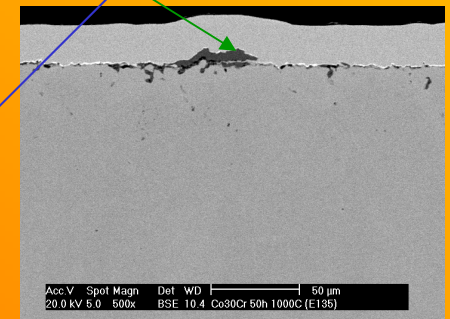
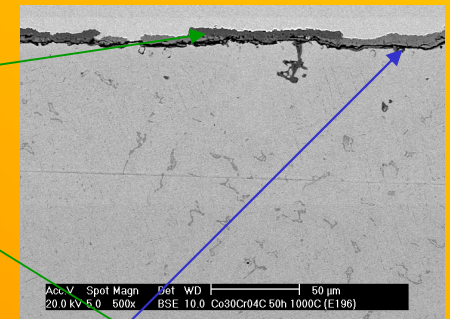
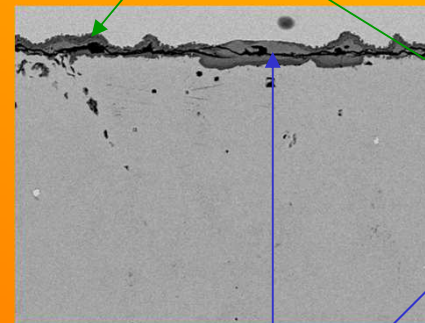
\neq lié à la nature de
l'oxyde extérieur ?

- soit volatilisation plus
faible que les base Ni

cas des alliages Co-
30Cr0-0,4C à 1000°C :

- soit volatilisation
similaire aux base Ni

oxyde Cr_2O_3



+ oxydes Cr_2O_3 et CoO

Conclusions

Alliages de nickel :

Couche d'oxyde Cr_2O_3

K_p augmente avec T et %C

K_v dépend surtout de T (et conforme aux valeurs de la littérature :Hagel, Stearns, ...)

Alliages de fer :

Oxydation parabolique +/- accidentée

Prise de masse + rapide pour les bas %C

Fortes variations de K_v (K_v doit être mesurée) ; protection par ox. de Fe ?

Alliages de cobalt :

Caractère Cr_2O_3 -formeur plus restrictif (oxydation linéaire à 1200°C)

Fortes variations de K_v (K_v doit être mesurée) ; protection par ox. de Co ?

Pertinence de la méthode utilisée lorsque plusieurs oxydes peuvent se former ?

Méthode utilisée pour obtenir simultanément K_p et K_v

Loi suivie par la masse d'oxygène :

$$dm_O = \frac{K_{pO}}{m_O} \cdot dt - K_{vO} \cdot dt \quad \longrightarrow \quad dm = \frac{K_{pO}}{m_O} \cdot dt - K_v \cdot dt$$

(puisque $K_v = K_{vCr} + K_{vO}$ et $K_{vO} = \frac{3M_O}{M_{Cr_2O_3}} \cdot K_{vCr} = 0.316 K_v$)

$m_O > m$ (mesurée) puisque $dm = dm_O - K_{vCr} \cdot dt$

mais $m = m_O - \varepsilon(t)$

(avec $\varepsilon(t) \ll m_O(t)$ après le début d'oxydation)

$$m \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{m}{m_O} \cdot K_{pO} - K_v \cdot m \quad \longrightarrow \quad m \cdot \frac{dm}{dt} = \left(1 - \frac{\varepsilon}{m_O}\right) \cdot K_{pO} - K_v \cdot m \quad \text{soit :} \quad m \cdot \frac{dm}{dt} = K_p - K_v \cdot m$$

en posant $K_p = \left(1 - \frac{\varepsilon}{m_O}\right) \cdot K_{pO}$

Tracer $m \cdot \frac{dm}{dt}$ en fonction de $-m$

\longrightarrow segment rectiligne si t assez grand pour que $m_O(t) \gg K_{vCr} \cdot t$